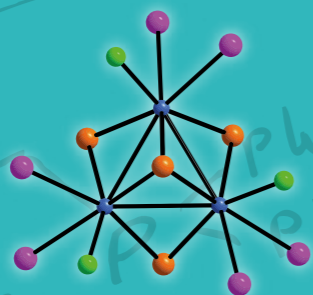


TESIS DOCTORAL:
Tomás Fco. Beltrán Álvarez



CASTELLÓN DE LA PLANA, SEPTIEMBRE DE 2013

Tesis Doctoral · Tomás Fco. Beltrán Álvarez · 2013



**Clústeres Sulfuro Trimetálicos de Molibdeno y Wolframio
Funcionalizados con Ligandos Difosfina o Aminofosfina
y sus Aplicaciones en Catálisis Orgánica**

TESIS DOCTORAL: Tomás Fco. Beltrán Álvarez · DIRECTORA: Dra. Rosa M^a Llusar Barelles

CASTELLÓN DE LA PLANA, SEPTIEMBRE DE 2013





UNIVERSITAT JAUME I

DEPARTAMENT DE QUÍMICA FÍSICA I ANALÍTICA

ÀREA DE QUÍMICA FÍSICA

**CLÚSTERES SULFURO TRIMETÁLICOS DE MOLIBDENO Y
WOLFRAMIO FUNCIONALIZADOS CON LIGANDOS DIFOSFINA O
AMINOFOSFINA Y SUS APLICACIONES EN CATÁLISIS ORGÁNICA**

TESIS DOCTORAL:

TOMÁS FCO BELTRÁN ÁLVAREZ

DIRECTORA:

DRA. ROSA M^a LLUSAR BARELLES

CASTELLÓN DE LA PLANA, 27 DE SEPTIEMBRE DE 2013



ROSA M^a LLUSAR BARELLES, CATEDRÁTICA DEL ÁREA DE QUÍMICA FÍSICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I.

CERTIFICA: Que D. Tomás Francisco Beltrán Álvarez, licenciado en Ciencias Químicas por la Universitat Jaume I, ha realizado bajo su dirección, en el área de Química Física de esta universidad, el trabajo titulado “*Clústeres Sulfuro Trimetálicos de Molibdeno y Wolframio Funcionalizados con Ligandos Difosfina o Aminofosfina y sus Aplicaciones en Catálisis Orgánica*” y que constituye su memoria de Tesis Doctoral para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Y para que conste a los efectos oportunos, firmo el presente certificado en Castellón a 25 de Julio de 2013.

Dra. Rosa Llusar Barelles

Departamento de Química Física y Analítica
Telf. 964727280 Fax 964728066
Campus Riu Sec s/n
12071 Castelló

AGRADECIMIENTOS

La realización de la presente Tesis Doctoral no hubiera sido posible sin la valiosa participación, directa o indirecta, de una serie de personas que me han acompañado durante la fructífera experiencia del doctorado. Por ello, me gustaría que estas líneas sirvieran para hacer llegar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han estado involucradas de algún modo en el presente trabajo, ya bien haya sido opinando, compartiendo artículos, discusiones, corrigiéndome, animándome en los momentos de crisis o celebrando los momentos de felicidad.

En primer lugar, mi mayor agradecimiento, es para mi directora Rosa, por haberme brindado la oportunidad de realizar este trabajo bajo su dirección y de continuar mi formación científica a su lado. A ella le debo gran parte del aprendizaje alcanzado tanto en aspectos químicos como personales. Rosa, gracias por el apoyo y la confianza que me has mostrado durante estos años.

A Sixte por su participación activa en mi trabajo y por haberme enseñado un trocito del maravilloso mundo de la Química Computacional y, muy especialmente, a Marta por el interés, respeto y apoyo que ha mostrado hacía la química desarrollada en esta tesis. Gracias por haber formado este equipo de trabajo tan eficiente con el que he disfrutado enormemente. A Jose Mata por su participación como tutor en el proyecto de investigación que me permitió obtener el Diploma de Estudios Avanzados y por su disponibilidad a la hora de ayudarme a resolver dudas en el ámbito de la catálisis.

Para continuar, quiero agradecer a mis compañeros y compañeras de laboratorio Eva, Iván, Carmina, David, Elena y Marta toda la ayuda que me han prestado a diario. Os agradezco los buenos momentos que hemos pasado juntos dentro del laboratorio y también fuera de él, en nuestras celebraciones y eventos tan “espectaculares”. Gracias por haberme dado la oportunidad de conocerlos y por la confianza que me habéis mostrado durante estos años. También quiero agradecer

la ayuda prestada a las personas que formaban parte de este grupo de investigación cuando inicié el doctorado: Toni y con especial cariño a Sonia (e.p.d). Siempre te recordaré.

Al resto de compañeros y compañeras del Área de Química Física, especialmente a Mónica, Armando, Moli, Juan, Raquel, Silvia, Pamela, Lourdes, Natal, Maite, Javi, Pato, Nacho, Sergio, Conchín, Isabel, Kemel, Felipe y Erica por los buenos momentos que hemos pasado durante los almuerzos, comidas y celebraciones. Muchas gracias por la disposición que siempre me habéis mostrado cuando he necesitado vuestra ayuda, sobre todo en mi época “friki” (con mucho cariño y respeto) en la que ocupaba un ordenador del laboratorio de Química Computacional cuando lanzaba cálculos teóricos sobre mis sistemas de estudio.

A Carlos y especialmente, a Ana, miembros del grupo de Química Cuántica. Ana, gracias por brindarme tu amistad y ser mi gran “compañera de batalla”. Desde los inicios, en la licenciatura, hasta el final del doctorado hemos seguido los mismos pasos, superando momentos difíciles y compartiendo muchas alegrías. Gracias por tu apoyo incondicional.

A todos aquellos que han pasado temporalmente por el departamento y que han de regresar, o ya lo han hecho, a sus respectivos países: Carolina, Karla, Noelia, Diogo, Artem, Maxim, Sasha, Sebas, Kaplan y muy especialmente a mis compañeros y amigos Ederley y Julián por los buenos momentos compartidos durante vuestra estancia en Castellón.

Al resto de compañeros y compañeras de otros departamentos, Jenifer, Vicent, Prashant, Armando, Amparo, Marian y Víctor.

A todos mis compañeros del programa de Doctorado por el maravilloso tiempo que pasé junto a ellos en Girona y Huelva.

Al personal de Servicios Centrales por su labor desarrollada en lo que a este trabajo de investigación se refiere.

Quiero hacer una mención especial a la secretaria del departamento, Merche, sin tu ayuda todo hubiese sido mucho más complicado. Gracias por tu gran disponibilidad.

A Isabel Miralles por la ayuda que me ha prestado en el diseño de la portada de esta tesis. Gracias por tu generosidad y amabilidad.

Finalmente, quiero dedicar unas líneas de agradecimiento a las personas más importantes de mi vida, que han estado a mi lado fuera del laboratorio, mis amigos, y sobre todo a mi familia. A mi tía Ana por su interés constante, por su cariño incondicional y por tenerme presente en sus oraciones. A Yolanda, Alberto y sus niños por la complicidad y el apoyo que me demostráis. A Manolo, Amparo y a mi primo Pablo que está iniciando su carrera en la química. A Noelia y Jaime por la confianza que me han demostrado al proponerme como padrino de su hijo Adrián. A mis abuelos y con mucho cariño a mi abuela Rosario (e.p.d). A mis hermanas Rosa y Marisol. Sois dos pilares de mi vida. Gracias por protegerme, cuidar de mí y ayudarme siempre que lo he necesitado. Finalmente, a mis padres por creer y confiar en mí a lo largo de mi vida. Siempre habéis estado conmigo, impulsándome en los momentos más difíciles. Estoy orgulloso de pertenecer a esta familia y lo que soy ahora os lo debo a vosotros. ¡Os quiero mucho!

*Esta Tesis Doctoral y todo el esfuerzo que representa se los dedico a mis padres, hermanas
y con mucho cariño a la memoria de mi abuela Rosario*

RESUMEN

El trabajo de investigación que se describe en esta Tesis Doctoral presenta la síntesis, caracterización y propiedades de una nueva familia de clústeres sulfuro trimetálicos de molibdeno y wolframio con unidad $M_3(\mu_3-S)(\mu_2-S)_3$. La unidad clúster se ha funcionalizado mediante incorporación de ligandos quelato de diferente naturaleza, tales como difosfinas y aminofosfinas heterodentadas, con el propósito de conferir a estos complejos unas propiedades determinadas como son la solubilidad en agua y la actividad catalítica. Concretamente, se han coordinado a la unidad M_3S_4 difosfinas solubles en agua y aminofosfinas con la finalidad de evaluar las aplicaciones potenciales de estos nuevos derivados en catálisis bifásica y catálisis orgánica homogénea, respectivamente.

En el primer capítulo de la tesis se describen los aspectos generales de la química de los clústeres trinucleares de molibdeno y wolframio junto con sus aplicaciones más novedosas. El segundo capítulo muestra los objetivos generales de este proyecto de investigación.

La preparación y caracterización de los nuevos clústeres solubles en agua de fórmula $[M_3S_4X_3(\text{hidroxialquildifosfina})_3]^+$ ($M=Mo, W$; $X=Cl, Br$; hidroxialquildifosfina = dhprpe, dhbupe) se aborda en el capítulo 3 junto con un estudio detallado de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ y espectrometría de masas con ionización electrospray que trata la especiación de estos clústeres solubles en agua, en función del pH.

En el capítulo 4 se muestra la síntesis y caracterización de los clústeres trimetálicos funcionalizados con ligandos hidroxilo $[Mo_3S_4(dmpe)_3(OH)_3]^+$ e hidrosulfuro $[Mo_3S_4(dmpe)_3(SH)_3]^+$. Además, se presenta un estudio comparativo entre molibdeno y wolframio sobre la generación de aldehído, en fase gas, a partir

de complejos etoxo M_3S_4 en el que se combinan experimentos de disociación inducida por colisión con cálculos teóricos basados en la metodología DFT.

En el capítulo 5, se evalúa la actividad catalítica de los hidruros clúster de fórmula $[M_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$ ($M= Mo, W$) en el proceso de hidrodefluoración catalítica de pentafluoropiridina y se propone un mecanismo de reacción en base a resultados experimentales y cálculos teóricos DFT. Adicionalmente se describe la síntesis y caracterización de los complejos fluorados de molibdeno y wolframio de fórmula $[M_3S_4F_3(dmpe)_3]^+$.

En el capítulo 6, se describe la síntesis y caracterización de los nuevos clústeres trimetálicos funcionalizados con ligandos aminofosfina $[M_3S_4X_3(edpp)_3]^+$ ($M= Mo, W$) y se investiga la actividad de los derivados de molibdeno en el proceso catalítico de hidrogenación de nitroarenos. Adicionalmente se estudia la reactividad del catión $[W_3S_4Br_3(edpp)_3]^+$ frente a alcoholes, bases y sales de haluro combinando técnicas espectrométricas y espectroscópicas. Finalmente los complejos halogenados de molibdeno y wolframio se hacen reaccionar con alcoholes lo que conduce a una nueva familia de clústeres trinucleares con ligandos alcoxo.

En el capítulo 7 se detallan los procesos de síntesis junto con la caracterización experimental y teórica. Finalmente, el capítulo 8 recoge las principales conclusiones que se extraen de la presente Tesis Doctoral.

SUMMARY

The research work described in this thesis presents the synthesis, characterization and properties of a new family of trimetallic $M_3(\mu_3-S)(\mu_2-S)_3$ molybdenum and tungsten sulfide clusters. Functionalization of the cluster unit has been done by incorporating different chelating ligands such as diphosphines and heterodentate aminophosphines in order to confer specific physicochemical properties such as water solubility or catalytic activity. In particular, water soluble diphosphines and aminophosphines have been coordinated to the M_3S_4 unit in order to evaluate the potential applications of these new derivatives in environmentally friendly biphasic catalysis and homogenous organic catalysis, respectively.

The first chapter of the thesis describes the background, relevance and importance of the chemistry of transition metal clusters. General aspects on the chemistry of molybdenum and tungsten trinuclear clusters are shown together with their last novel applications. The second chapter shows the main objectives of this research project.

The preparation and characterization of novel water soluble cluster compounds of formula $[M_3S_4X_3(\text{hydroxyalkyldiphosphine})_3]^+$ ($M=Mo, W$; $X=Cl, Br$; hydroxyalkyldiphosphine = dhprpe, dhbupe) is described in chapter 3. Detailed studies based on $^{31}P\{^1H\}$ NMR and electrospray ionization mass spectrometry techniques have been carried out in order to understand the complex pH dependent aqueous speciation of these water soluble clusters.

In chapter 4, the synthesis of molybdenum (IV) hydroxo $[Mo_3S_4(dmpe)_3(OH)_3]^+$ and hydrosulfido $[Mo_3S_4(dmpe)_3(SH)_3]^+$ trimetallic cuboidal cluster complexes is presented. A comparative study between molybdenum and tungsten of the gas-phase aldehyde production from the M_3S_4 ethoxo complexes

combining collision induced dissociation experiments with computational DFT calculations is also discussed.

In chapter 5, the catalytic activity of molybdenum and tungsten (IV) cluster hydrides of formula $[M_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$ (M=Mo, W) in the regioselective hydrodefluorination of pentafluoropyridine at the 4-position has been evaluated. A mechanism for the catalytic reaction has been proposed based on experimental results and DFT calculations. Additionally, the fluorinated $[M_3S_4F_3(dmpe)_3]^+$ complexes have been fully characterized.

In chapter 6, an aminophosphine ligand, (2-aminoethyl)diphenylphosphine (edpp), containing a NH_2 protonic function has been coordinated to the molybdenum and tungsten $M_3(\mu_3-S)(\mu-S)_3$ cluster unit to afford for the first time trimetallic aminophosphine complexes. The activity of the molybdenum $[Mo_3S_4X_3(edpp)_3]^+$ (X=Cl, Br) clusters in the catalytic transfer hydrogenation of nitroarenes has been investigated. Cluster catalysis is demonstrated from reaction monitoring using a pressurized sample infusion (PSI) ESI mass spectrometric technique. The reactivity of the tungsten $[Mo_3S_4Br_3(edpp)_3]^+$ cation towards alcohols, bases and halides salts has been investigated using a combination of spectrometric and spectroscopic techniques. Molybdenum and tungsten $[M_3S_4X_3(edpp)_3]^+$ (X=Cl, Br) complexes have been derivatized to afford a novel family of trinuclear clusters bearing alkoxo terminal ligands.

In Chapter 7, details of the synthetic procedures together with the experimental and theoretical characterization are shown. Finally, chapter 8 shows the main conclusions of this Ph. D. thesis.

ABREVIATURAS

BPh ₄ ⁻	Anión tetrafenilborato
<i>ca.</i>	<i>Circa</i> (aproximadamente)
CID	<i>Collision Induced Dissociation</i>
cod	Ciclooctadieno
Cp	Ciclopentadienilo
Cp'	Metilciclopentadienilo
Cp*	Pentametilciclopentadienilo
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
dba	Dibencilbenzoato
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
dhprpe	1,2-bis(bis(hidroxipropil)fosfino)etano
dhbupe	1,2-bis(bis(hidroxibutil)fosfino)etano
dmpe	1,2-bis-(dimetilfosfino)etano
dppe	1,2-bis-(difenilfosfino)etano
edpp	2-(aminoetil)difenilfosfina
EM-ESI	Espectrometría de masas con ionización electrospray
Et	Etilo
Et ₂ O	Diethyl éter
<i>et al.</i>	<i>Et alii</i> (y otros autores)
Et ₃ N	Trietilamina
HDF	Hidrodefluoración
HDS	Hidrodesulfuración
Hnta	ácido nitrilotriacético
HOMO	<i>High Occupied Molecular Orbital</i>
CG	Cromatografía de Gases
IR	Infrarrojo

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
L	Ligando
LUMO	<i>Low Unoccupied Molecular Orbital</i>
[M ⁺]	Pico molecular
nta ⁻	Anión nitrilotriacetato
Me	Metilo
m/z	Relación masa-carga
OM	Orbital/es molecular/es
ORTEP	<i>Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot</i>
PEt	Grupo estifosfina
Ph	Fenilo
PPh ₃	Trifenilfosfina
PSI	<i>Pressurized Sample Infusion</i>
QM/MM	<i>Quantum Mechanics / Molecular Mechanics</i>
Rdto.	Rendimiento
RMN	Resonancia magnética nuclear
THF	Tetrahidrofurano
TS	<i>Transition State</i>
TRISPHAT ⁻	(Tris(tetraclorobencenodiolato)fosfato(V))
TTHA	ácido etilendiaminotetraacético
u.m.a	Unidad de masa atómica
UV-Vis	Ultravioleta-Visible

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. ASPECTOS GENERALES	3
1.2. CALCOGENUROS CLÚSTER TRIMETÁLICOS DE MOLIBDENO Y WOLFRAMIO ...	4
1.3. APLICACIONES	11
1.3 BIBLIOGRAFÍA	16
2. OBJETIVOS.....	19
3. CLÚSTERES FUNCIONALIZADOS CON HIDROXIALQUILDIFOSFINAS	23
3.1. INTRODUCCIÓN.....	25
3.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	30
3.3. EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE EN DISOLUCIÓN ACUOSA.....	45
3.4. BIBLIOGRAFÍA	59
4. CLÚSTERES HIDROXO E HIDROSULFURO CON DIFOSFINAS Y SU ACTIVIDAD EN FASE GAS	63
4.1. INTRODUCCIÓN.....	65
4.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	72
4.3. ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE OXIDACIÓN DE ALCOHOLES Y TIOLES EN FASE GAS.....	82
4.4. BIBLIOGRAFÍA	104

5. CLÚSTERES HIDRURO Y SU ACTIVIDAD EN LA HIDRODEFUORACIÓN CATALÍTICA DE PENTAFLUOROPIRIDINA	109
5.1. INTRODUCCIÓN	111
5.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	118
5.3. ESTUDIOS DE REACTIVIDAD Y CATÁLISIS DE HDF DE PENTAFLUOROPIRIDINA	129
5.4. ESTUDIOS MECANÍSTICOS	134
5.4. BIBLIOGRAFÍA.....	141
6. CLÚSTERES TRINUCLEARES FUNCIONALIZADOS CON LIGANDOS AMINOFOSFINA	145
6.1. INTRODUCCIÓN	147
6.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CLÚSTERES HALOGENADOS.....	150
6.3. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REDUCCIÓN DE NITROARENOS.....	160
6.4. ESTUDIO DE REACTIVIDAD FRENTE A BASES Y SALES DE HALURO.	172
6.5. CLÚSTERES CON LIGANDOS TERMINALES ALCOXO.....	183
6.6. BIBLIOGRAFÍA.....	190
7. SECCIÓN EXPERIMENTAL	195
7.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.....	199
7.1.1. TÉCNICAS GENERALES	199
7.1.2. SÍNTESIS DE PRECURSORES	201
7.1.3. SÍNTESIS DE CLÚSTERES FUNCIONALIZADOS CON HIDROXIALQUILDIFOSFINAS	209
7.1.4. SÍNTESIS DE CLÚSTERES HIDROXO E HIDROSULFURO CON DIFOSFINAS	211

7.1.5. SÍNTESIS DE CLÚSTERES FLUORADOS CON DIFOSFINAS. ENSAYOS DE REACTIVIDAD Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE HDF	213
7.1.6. SÍNTESIS DE CLÚSTERES FUNCIONALIZADOS CON AMINOFOSFINAS	217
7.2. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL.....	226
7.2.1. GENERALIDADES EN LA TOMA DE DATOS Y RESOLUCIÓN	226
7.2.2. ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER FUNCIONALIZADOS CON MONOFOSFINAS	228
7.2.2.1. ESTRUCTURA DE $W_3S_4Br_4(PPh_3)_3(H_2O)_2$	228
7.2.3. ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER FUNCIONALIZADOS CON HIDROXIALQUILDIFOSFINAS.....	233
7.2.3.1. ESTRUCTURA DE $[W_3S_4(dhprpe-H)_3](PF_6)$	233
7.2.3.2. ESTRUCTURA DE $(H_3O)_4[Mo_3S_4Cl_3(dhbupe)_3]_2(Mo_6Cl_{14})_3$	239
7.2.4. ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER FUNCIONALIZADOS CON DIFOSFINAS.....	245
7.2.4.1 ESTRUCTURA DE $[Mo_3S_4(OH)_3(dmpe)_3](BPh_4)$	245
7.2.4.2 ESTRUCTURA DE $[Mo_3S_4(SH)_3(dmpe)_3](PF_6)$	250
7.2.4.3 ESTRUCTURA DE $[Mo_3S_4F_3(dmpe)_3](PF_6)$	254
7.2.4.4 ESTRUCTURA DE $[W_3S_4F_3(dmpe)_3](BPh_4)$	259

7.2.5. ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER FUNCIONALIZADOS CON AMINOFOSFINAS	264
7.2.5.1. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$	264
7.2.5.2. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$	269
7.2.5.3. ESTRUCTURA DE $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$	274
7.2.5.4. ESTRUCTURA DE $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$	280
7.2.5.5. ESTRUCTURA DE $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_{0.2}(\text{OH})_{2.8}(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$	285
7.2.5.6. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$	290
7.2.5.7. ESTRUCTURA DE $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$	295
7.3. METODOLOGÍA DE CÁLCULO	300
7.4. BIBLIOGRAFÍA	301
8. CONCLUSIONES	305
9. PUBLICACIONES.....	315
“Influence of the Ligand Alkyl Chain Length on the Solubility, Aqueous Speciation and Kinetics of Substitution Reactions of Water Soluble M_3S_4 (M= Mo, W) Clusters Bearing Hydroxyalkyl Diphosphines”. Tomás F. Beltrán, Rosa Llusar, Maxim Sokolov , Manuel G. Basallote, M. Jesús Fernández-Trujillo and Jose Ángel Pino-Chamorro, <i>Inorganic Chemistry</i> , 2013 , DOI: 10.1021 ic400897y	317
“Mechanism of the Catalytic Gas-Phase Aldehyde Production from Trinuclear W_3S_4 Complexes Bearing W-OEt groups”. Tomás F. Beltrán, Marta Feliz, Rosa Llusar, Vicent S. Safont and Cristian Vicent, <i>Catalysis Today</i> , 2011 , 177, 72-78.	227

“Synthesis, structure, gas phase reactivity and catalytic relevance of trinuclear Mo_3S_4 clusters bearing terminal hydroxo and hydrosulfido groups”. Tomás F. Beltrán, Marta Feliz, Rosa Llusar, Vicent S. Safont and Cristian Vicent, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, Submitted.335

“Mechanism of the Catalytic Hydrodefluorination of Pentafluoropyridine by Group Six Triangular Cluster Hydrides containing Phosphines: A Combined Experimental and Theoretical Study”. Tomás F. Beltrán, Marta Feliz, Rosa Llusar, Jose A. Mata and Vicent S. Safont., *Organometallics*, **2011**, 30, 290-297.343

“Synthesis and Structure of Trinuclear Mo_3S_4 Clusters Bearing Heterodentate Aminophosphine Ligands and their Activity in the Catalytic Transfer Hydrogenation of Nitroarenes.”. Tomás F. Beltrán, Rosa Llusar, *Dalton Transactions*, **2013**, Submitted.....351

1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. ASPECTOS GENERALES	3
1.2. CALCOGENUROS CLÚSTER TRIMETÁLICOS DE MOLIBDENO Y WOLFRAMIO ..	4
1.3. APLICACIONES.....	11
1.3 BIBLIOGRAFÍA.....	16

1.1. ASPECTOS GENERALES

La química es uno de los pilares que sustenta la ciencia y, a su vez, la síntesis constituye uno de los ejes centrales de la química. La comprensión de las estructuras y las características de las sustancias a nivel molecular constituye uno de los objetivos fundamentales de la química que posibilita la creación de nuevos compuestos con unas propiedades determinadas. En la actualidad, esta ciencia se encuentra con múltiples retos entre los que destacan la sustitución de reacciones estequiométricas por procesos catalíticos o la conversión de moléculas energéticamente pobres por moléculas ricas en energía utilizando la luz del sol. En estos ámbitos, se requieren catalizadores baratos y más eficientes que los actuales, mayoritariamente basados en metales preciosos, escasos y de elevado coste.^{1,2} Por ello, hoy en día la investigación se dirige hacia la búsqueda de catalizadores alternativos como son los óxidos y sulfuros de metales de bajo coste entre los que destacan los del grupo seis. En el caso concreto de los sulfuros de molibdeno y wolframio existen numerosos ejemplos de unidades clúster en los que las energías relativas y la disposición espacial de los orbitales “d” del metal y los “p” del átomo de azufre encuentran una situación óptima para la formación de complejos clúster con enlaces metal-metal estabilizados por la presencia de sulfuros puente.³

El término clúster fue introducido por Cotton en la década de los sesenta y se utiliza para designar a los compuestos formados por dos o más metales con interacción directa entre ellos aunque posteriormente algunos autores amplían esta clasificación e incluyen a los complejos dimetálicos^{4,5} Una de las características que diferencia a los calcogenuros clúster de otro tipo de complejos polimetálicos su gran robustez debida a la presencia de calcogenuros puente que mantienen unidos los átomos metálicos. Esta particularidad permite modificar el entorno de coordinación de la unidad clúster con la finalidad de conferir a estos complejos una determinada propiedad como puede ser la quiralidad, solubilidad en agua o actividad redox. Este hecho constituye la hipótesis de partida de esta tesis doctoral que se centra en la

funcionalización química de clústeres sulfuro trimetálicos con ligandos difosfina y aminofosfina con el fin de modular la solubilidad en agua de los nuevos complejos clúster o dotarlos de propiedades catalíticas. A continuación se muestra una descripción general de los complejos M_3S_4 que abarca aspectos sintéticos, estructurales y electrónicos así como una visión general sobre sus aplicaciones como agentes de contraste en medicina y como catalizadores de procesos orgánicos.

1.2. CALCOGENUROS CLÚSTER TRIMETÁLICOS DE MOLIBDENO Y WOLFRAMIO

La química de los complejos clúster de molibdeno y wolframio viene gobernada por la formación de entidades trinucleares de fórmula general M_3Q_4 y M_3Q_7 ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$). Estos sistemas trimetálicos, representados en la figura 1.1, poseen una unidad triangular con tres enlaces simples metal-metal y un calcógeno apuntado (μ_3-Q) a los tres centros metálicos. La diferencia entre ambas entidades reside en la naturaleza de los tres ligandos puente unidos a dos centros metálicos, que son monoatómicos (μ_2-Q) en el caso de los clústeres de unidad central M_3Q_4 mientras que la unidad M_3Q_7 posee ligandos puente diatómicos (μ_2-Q_2).³ Cabe señalar que los clústeres triangulares de molibdeno y wolframio con unidad central M_3Q_4 constituyen un buen punto de partida para la síntesis de clústeres heterobimetálicos de unidad $M_3M'Q_4$ con geometría cuboidal mediante el procedimiento de construcción por bloques, comúnmente denominado [3+1].

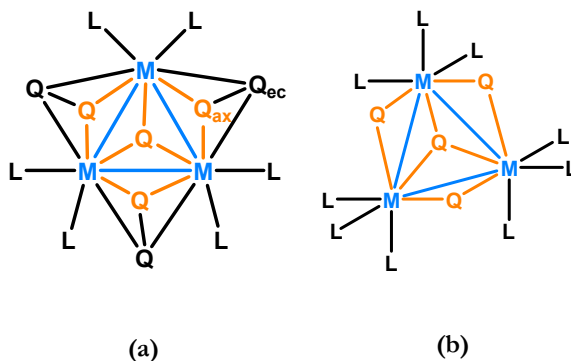


Figura 1.1. Estructuras de los clústeres con unidad (a) M_3Q_7 (b) M_3Q_4

Las unidades M_3Q_4 y M_3Q_7 poseen un eje de rotación C_3 que pasa a través del calcógeno apuntado (μ_3 -Q). Por ello, ambas unidades presentan una simetría C_{3v} o C_3 dependiendo de la presencia o ausencia de planos de simetría que contengan al eje ternario. Sin tener en cuenta los enlaces metal-metal, cada uno de los centros metálicos de la unidad M_3Q_4 presenta un entorno de coordinación octaédrico, mientras que en la unidad clúster M_3Q_7 se presentan en un entorno heptacoordinado. Si se analiza la disposición espacial de los ligandos puente en la unidad M_3Q_7 , se observa que uno de los calcógenos del ligando puente dicalcogenuro (μ_2 - Q_2), se sitúa en posición ecuatorial (coplanar al plano metálico) y el otro en posición axial o trans respecto al calcógeno apuntado (μ_3 -Q). La característica más importante de este tipo de complejos es el carácter electrofílico de los calcógenos situados en posición axial (fuera del plano que definen los metales), que confiere la capacidad para formar agregados supramoleculares. La mayor labilidad del de los calcógenos ecuatoriales hace posible la conversión de los clústeres con unidad central M_3Q_7 a M_3Q_4 mediante la reducción de los puentes dicalcogenuro al utilizar agentes desulfurizantes adecuados, tales como cianuro, H_3PO_2 o fosfinas.^{6,7}

Atendiendo a la cronología del origen y evolución de los clústeres calcogenuro de metales del grupo seis, el primer complejo molecular M_3Q_4 de fórmula $[Mo_3S_4Cp_3]^+$ fue aislado y caracterizado por Dahl y colaboradores en 1971 como resultado de un proceso de autoorganización del complejo mononuclear $Mo(Cp)(CO)_3Cl$ en presencia de $[Sn(CH_3)_3]_2S$.⁸ El uso de este mecanismo sintético de autoensamblaje a partir de entidades de menor nuclearidad permitió la preparación y caracterización del complejo molecular $(NH_4)_2[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-S_2)_3(S_2)_3]$ que constituye el primer clúster con unidad Mo_3S_7 .⁹ Actualmente, este complejo es el precursor más adecuado y utilizado para la obtención de complejos moleculares dianiónicos halogenados $[Mo_3S_7Cl_6]^{2-}$ tras su tratamiento con ácidos hidrácidos (HX).¹⁰

Tras el descubrimiento de estos dos complejos clúster descritos en el párrafo anterior, la química de los calcogenuros clúster trimetálicos quedó inexplorada durante décadas debido a la escasa racionalidad inherente a los procesos de autoorganización y la falta de eficiencia de este tipo de rutas sintéticas a la hora de obtener complejos M_3Q_4 en elevados rendimientos. En este sentido uno de los avances que ayudó a superar, en gran medida, la ausencia de investigación en este campo, fue el descubrimiento de la serie de polímeros inorgánicos de fórmula $\{M_3Q_7X_4\}_n$ cuya estructura se muestra en la figura 1.2 y el hecho de que pudiesen ser empleados como precursores muy eficientes para acceder a la unidad M_3Q_4 .¹¹⁻¹⁵

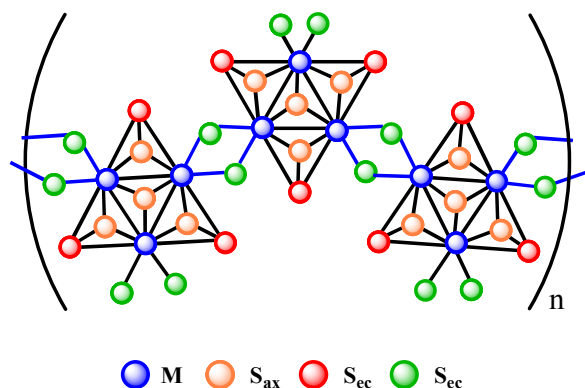


Figura 1.2. Representación estructural de la fase polimérica $\{M_3S_7X_4\}_n$ ($M = Mo, W$; $X = Cl, Br$)

Estas fases poliméricas consisten en una red unidimensional de clústeres trinucleares M_3Q_7 interconectados por cuatro puentes halogenuro dispuestos en forma de zig-zag. La preparación de las primeras fases poliméricas fue descrita para $\{MoS_7X_4\}_n$ ($X = Cl, Br$) en 1968 por reacción a elevadas temperaturas de molibdeno, azufre, S_2Cl_2 ($X = Cl$) o Br_2 ($X = Br$). Las fases poliméricas de wolframio $\{W_3Q_7X_4\}_n$ ($Q = S, Se$; $X = Cl, Br$) se desarrollaron en la década de los 90 aplicando una metodología de síntesis similar a través de la reacción de los elementos a elevada temperatura.^{13,14,16,17}

La obtención de la unidad M_3Q_4 mediante la reducción de las fases poliméricas requiere la ruptura de los enlaces covalentes de los puentes halogenuro junto con la reducción de los puentes dicalcogenuro (μ_2-Q_2) a calcogenuro (μ_2-Q). En este sentido, las reacciones de escisión constituyen una vía eficiente para obtener clústeres M_3Q_4 en un solo paso de reacción donde la fuerza motriz que desencadena la reacción se asocia a la reducción de los puentes dicalcogenuro, hecho que permite la disolución de las fases inorgánicas. Con esta finalidad, es necesario utilizar agentes químicos que sean capaces de reducir los puentes dicalcogenuro tales como SCN^- , CN^- , S_x^{2-} y/o fosfinas. En 1985, Fedin y colaboradores describen la primera escisión de fases sólidas de molibdeno con monofosfinas (PPh_3), para dar lugar al compuesto $[Mo_3S_4Cl_4(PPh_3)(H_2O)]^{18}$ Esta

primera evidencia, sumada a los avances de F. A. Cotton en lo que a la escisión de fases sólidas con difosfinas básicas se refiere, ha constituido una vía de síntesis racional para la obtención de clústeres $[M_3S_4X_4(\text{difosfina})_3]^+$ que ha sido mejorada y optimizada gradualmente.

Así pues, cuando la escisión de fases poliméricas se realiza en presencia de ligandos bidentados como la difosfina dmpe o dppe, se obtienen clústeres moleculares de fórmula $[M_3S_4X_4(\text{difosfina})_3]^+$ que poseen simetría C_3 , donde la difosfina actúa como ligando quelato, situando un átomo de fósforo en posición trans al calcógeno apuntado (μ_3 -S) y el otro átomo de fósforo en posición trans al calcógeno puente (μ_2 -S).¹⁹ Este modo particular de coordinación del ligando quelato, es responsable de que en el proceso de síntesis se generen dos enantiómeros ya que la coordinación de uno de los átomos de fósforo en posición *trans* respecto al ligando azufre apuntado (μ_3 -S) permite que el átomo de fósforo restante pueda coordinarse con dos orientaciones diferentes y por tanto rendir diferentes enantiómeros. El sentido de giro que mantienen los ligandos X alrededor de centro metálico permite diferenciar de forma sencilla ambos enantiómeros. De acuerdo con la figura 1.3, cuando este giro se produce en sentido horario, se designa al enantiómero con la letra P, mientras que en el enantiómero M este giro se da en sentido antihorario.

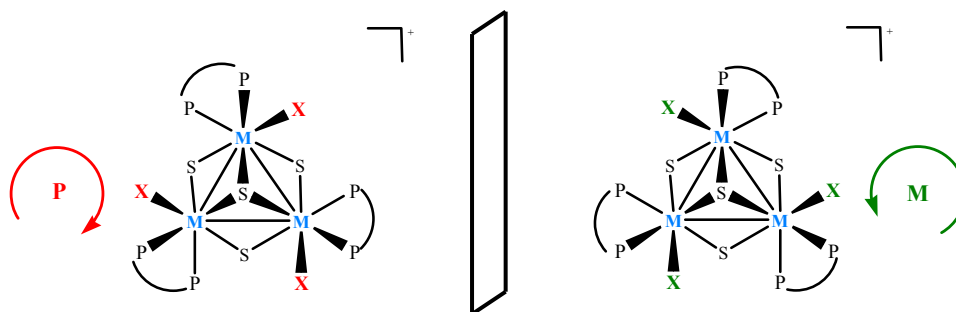


Figura 1.3. Representación de los enantiómeros *P* y *M* que se forman en la síntesis de los clústeres de fórmula general $[M_3S_4X_4(\text{difosfina})_3]^+$.

Si en el medio de reacción no existe ninguna fuente de quiralidad, el proceso de síntesis rinde una mezcla racémica de productos de reacción representada en la figura 1.3.¹⁹ No obstante, cuando estas unidades clúster se combinan con ligandos difosfina o aniones quirales, se obtiene únicamente uno de los dos enantiómeros puro o una mezcla de dos sales diastereoisoméricas. El grupo de investigación de Materiales Moleculares de la Universitat Jaume I dirigido por R. Llusar, ha descrito recientemente el proceso de escisión de las fases poliméricas $\{M_3Q_7X_4\}$ ($M=Mo, W$; $Q=S, Se$; $X=Cl, Br$) en presencia de difosfinas quirales para dar lugar a los clústeres trimetálicos de molibdeno y wolframio de fórmula $[M_3S_4X_3((R,R)\text{-Me-BPE})_3]^+$ y $[M_3S_4X_3((S,S)\text{-Me-BPE})_3]^+$ ($\text{Me-BPE} = (1,2\text{-bis}(2,5\text{-dimetilfosfolano)etano})$) que además han sido derivatizados para generar clústeres hidruro quirales.^{20,21} Adicionalmente, R. Llusar y colaboradores han estudiado la asociación del clúster $[Mo_3S_4Cl_3(\text{dppe})_3]^+$ ($\text{dppe} = 1,2\text{-bis}(\text{difenilfosfino)etano}$) con el anión quiral $[\Delta\text{-TRISPHAT}]$ (tris(tetraclorobencenodiolato)fosfato(V)) cuya relación diastereoisomérica varía en función de la temperatura.²²

Desde el punto de vista electrónico, los clústeres pueden clasificarse en electrónicamente ricos o electrónicamente pobres. Los clústeres electrónicamente ricos están constituidos por los elementos de la parte derecha del bloque d del sistema periódico, en bajos estados de oxidación y con ligandos π -aceptores. Este es

el caso de los clústeres $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ y $[\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}]$. En cuanto a los clústeres clasificados como electrónicamente pobres, éstos están constituidos por átomos metálicos en altos estados de oxidación y están coordinados a ligandos con un mayor carácter dador σ . Desde esta perspectiva, nuestro trabajo se centra en clústeres pertenecientes a éste último grupo, en los que el número de electrones de valencia es aproximadamente el necesario para formar enlaces sencillos entre pares de átomos metálicos adyacentes. De esta forma, un clúster trinuclear electrónicamente pobre debe contener entre 5 y 8 electrones de valencia para poder formar los enlaces metal-metal correspondientes.

Con la finalidad de comprender la relación entre la estructura electrónica y molecular de estos compuestos, se han desarrollado diversos diagramas de orbitales moleculares cualitativos. En este sentido, el esquema de enlace más utilizado para los complejos trinucleares M_3Q_4 fue desarrollado por Cotton y Haas en 1964 a partir de la combinación de orbitales atómicos considerando la simetría de la molécula y cálculos semiempíricos de energías orbitales. La figura 1.4 muestra el orden de energía de los orbitales moleculares involucrados en el enlace metal-metal.^{4,23,24} Atendiendo a este diagrama, estos clústeres trinucleares pueden acomodar 6 electrones asociados al enlace intermetálico con la configuración $(1a_1)^2(1e)^4$. Además, uno o dos electrones pueden ocupar el orbital $2a_1$ que tiene carácter fundamentalmente no enlazante.

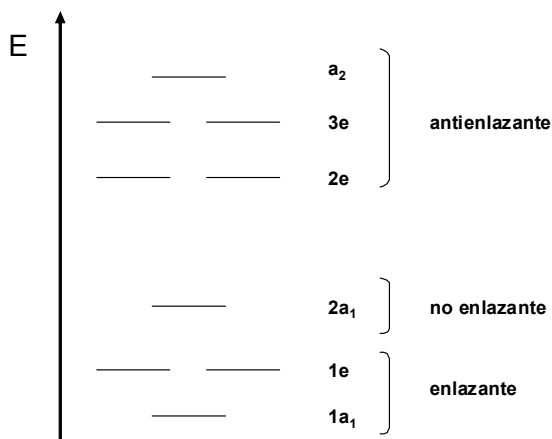


Figura 1.4. Diagrama energético simplificado de los orbitales de carácter metálico para el sistema M_3X_4

La mayoría de los clústeres descritos hasta el momento con unidades M_3S_4 son electrónicamente precisos, es decir, contienen seis electrones asociados a la unidad trimetálica y un estado de oxidación formal para cada metal de (IV). Las únicas excepciones conocidas hasta el momento incluyen los compuestos $Mo_3S_4(dppe)_2(PEt_3)Cl_3$ y $Mo_3S_4(dppe)_3Br_3$ que contienen siete electrones de valencia y $Mo_3S_4Cp^*_3$ con ocho electrones de valencia.²⁵⁻²⁷

1.3. APLICACIONES

En este apartado se muestra una visión general de las aplicaciones más relevantes de los clústeres calcogenuro de molibdeno y wolframio con estructura cuboidal en diferentes ámbitos que guardan una relación estrecha con la química desarrollada en esta tesis doctoral. Concretamente, los clústeres metálicos encuentran aplicaciones en dos áreas; como agentes de contraste en medicina o como catalizadores de procesos homogéneos, heterogéneos y bifásicos. La primera y la última de las aplicaciones requieren que los compuestos sean solubles en agua.

Desde la década de los 50 hasta la actualidad los compuestos hidrosolubles aptos para usarse como agentes de contraste de rayos X están basados en el modelo de triyodobenceno e incluyen moléculas como iohexol o iodixanol.^{28,29} Sin embargo, en los últimos años se ha estudiado el potencial de los complejos clúster como nueva generación de agentes de contraste en base a la atenuación significativa de rayos X que presentan con un volumen molar relativamente bajo en relación a los compuestos de yodo.^{30,31} El wolframio se caracteriza por un coeficiente de absorción de los rayos X mayor que el del yodo, especialmente en el rango de voltajes utilizados habitualmente en las técnicas actuales de agentes de contraste. Ello se traduce en dosis inferiores para el paciente que va a ser sometido a una de estas pruebas. A finales de los noventa, y principios de este siglo, aparecen varios artículos dirigidos hacia el uso de clústeres metálicos en general y clústeres de wolframio en particular, como agentes de contraste. Concretamente, los clústeres con unidad central W_3S_4 y W_3SO_3 funcionalizados con ligandos poliaminopolicarboxilato, tales como Hnta (ácido nitrilotriacético) (ver figura 1.5) y TTHA (ácido etilendiaminotetraacético) constituyen punto de partida excelente para el desarrollo de agentes de contraste de rayos X.³¹⁻³³ En especial, A. D. Watson y colaboradores han confirmado la eficacia como sondas moleculares mediante experimentos “in vitro” e “in vivo”.^{31,33} En la actualidad, los avances en este campo se publican a modo de patentes, por ejemplo, una de las más recientes contempla un clúster de wolframio de unidad W_3O_2 como sonda molecular de rayos X.³⁴

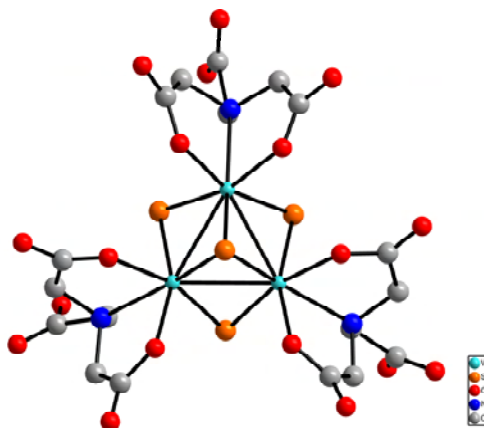


Figura 1.5. Estructura del complejo aniónico $[W_3S_4(Hnta)_3]^{2-}$

Los sulfuros clúster de metales del grupo seis con unidad M_3S_4 ($M = Mo, W$) actúan como metaloligandos frente a un segundo metal de transición para formar compuestos $M_3M'S_4$ ($M' = \text{heterometal}$) con estructura tipo cubano que guardan una estrecha relación con algunos centros activos de naturaleza biológica.³⁵ Por ejemplo, el cofactor de Fe-Mo de la enzima nitrogenasa que participa en la fijación de nitrógeno en las plantas y su posterior transformación en amoníaco, presenta una subunidad cuboidal Mo_3FeS_4 .^{36,23}

En el ámbito de la catálisis destaca la versatilidad de los complejos clúster con unidad $M_3M'S_4$ en un amplio abanico de reacciones catalíticas en las que la actividad está centrada en el heteroátomo.³⁷ Por ejemplo, los clústeres heterobimetálicos con estructura tipo cubano de unidad central Mo_3Cu funcionalizados con las difosfinas quirales ((R,R)-Me-BPE) y ((S,S)-Me-BPE) actúan como catalizadores enantioselectivos en la reacción intra- e intermolecular de ciclopropanación de olefinas, rindiendo un ligero exceso enantiomérico del 25% que se justifica en base a la lejanía del centro activo (Cu) y el precursor de la quiralidad (difosfinas).^{20,38} Adicionalmente, los clústeres Mo_3PdS_4 constituyen un ejemplo de catalizadores activos en las reacciones de adición de alcoholes, aminas

primarias y ácidos carboxílicos a alquinos.³⁹ Los complejos homólogos con unidad central Mo_3NiS_4 resultaron ser menos activos en esta última reacción de adición intramolecular para generar enol lactonas, pero en todos los casos la actividad fue superior a que la observada para los complejos mononucleares de paladio.⁴⁰ Los clústeres de unidad Mo_3RuS_4 catalizan la polimerización de metimetacrilato (MMA) y la descomposición de hidracina para dar lugar a amoníaco y nitrógeno.^{37,41}

En la mayoría de los ejemplos que se encuentran en la literatura, la unidad M_3S_4 juega un papel de co-catalizador y el responsable de la actividad catalítica es el heterometal. Sin embargo, recientemente se han investigado las aplicaciones catalíticas de la unidad M_3S_4 en diversos procesos catalíticos de naturaleza homogénea o heterogénea. Así pues, M. Beller, R. Llusar y colaboradores han demostrado recientemente la actividad que presenta el hidruro trinuclear de molibdeno funcionalizado con ligandos dmpe $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ como especie catalíticamente activa del proceso de reducción de nitroderivados para generar las anilinas correspondientes en elevados rendimientos cuando se emplea una mezcla de ácido fórmico y trietilamina como fuente reductora del proceso. En este estudio demuestran que el hidruro trimetálico se mantiene intacto durante el proceso catalítico y no experimenta fragmentación alguna en base a la monitorización de la reacción mediante espectrometría de masas EM-ESI en combinación con la técnica de infusión de muestra presurizada (PSI, Pressurized Sample Infusion).⁴²

Por otra parte, los clústeres trinucleares con unidad $\text{Mo}_3\text{S}_4^{4+}$ funcionalizados con ligandos acuo presentan una elevada actividad electrocatalítica hacia la generación de hidrógeno, cuando se soportan sobre grafito pirolítico altamente orientado.^{2,43} Esta unidad trimetálica también cataliza la generación de hidrógeno cuando se soporta sobre un semiconductor de silicio de tipo p capaz de captar fotones.^{44,45} Además, la actividad fotocatalítica del compuesto NaTiO_3 se ha mejorado significativamente cuando se emplean complejos moleculares con unidad Mo_3S_4 como co-catalizadores.

Tal y como se ha mostrado, existe un interés creciente en la búsqueda de nuevas aplicaciones de la unidad M_3S_4 en catálisis homogénea, heterogénea y bifásica, en el caso de que los clústeres sean solubles en agua. Este hecho justifica la realización de los estudios presentados en esta tesis doctoral que abarca desde la síntesis de nuevos clústeres trinucleares de molibdeno y wolframio hasta el estudio de sus aplicaciones como modelos de catalizadores homo- y heterogéneos en diversos procesos orgánicos de diferente naturaleza. Para lograr una mayor comprensión de los mecanismos de estas transformaciones se han complementado las medidas experimentales con cálculos teóricos. Este enfoque nos proporciona una información completa de las especies presentes en el transcurso de estas reacciones, lo que nos ha permitido realizar propuestas mecanísticas con bases sólidas.

1.4. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Jaramillo, T. F.; Jorgensen, K. P.; Bonde, J.; Nielsen, J. H.; Horch, S.; Chorkendorff, I. *Science* **2007**, *317*, 100.
- (2) Jaramillo, T. F.; Bonde, J.; Zhang, J.; Ooi, B.-L.; Andersson, K.; Ulstrup, J.; Chorkendorff, I. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 17492.
- (3) Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A., Bochmann, M. *In Advanced Inorganic Chemistry (chapter 18)*, ed. J. Wiley & Sons, New York, (U.S.A.) 1999; 6 ed., **1999**.
- (4) Cotton, F. A. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1217.
- (5) Braunstein, P.; Oro, L.; Raithby, P. *Metal Clusters in Chemistry* Weinheim (Germany), **1999**; Vol. II.
- (6) Fedin, V. P.; Kolesov, B. A.; Mironov, Y. V.; Fedorov, V. Y. *Polyhedron* **1989**, *8*, 2419.
- (7) Saito, T.; Kajitani, Y.; Yamagata, T.; Imoto, H. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2951.
- (8) Vergamin, P.; Vahrenka, H.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6327.
- (9) Muller, A.; Sarkar, S.; Bhattacharyya, R. G.; Pohl, S.; Dartmann, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 535.
- (10) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Mironov, Y. V.; Kolesov, B. A.; Tkachev, S. V.; Fedorov, V. Y. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 39.
- (11) Cotton, F. A.; Kibala, P. A.; Matusz, M.; McCaleb, C. S.; Sandor, R. B. W. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2623.
- (12) Saito, T.; Yoshikawa, A.; Yamagata, T.; Imoto, H.; Unoura, K. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3588.
- (13) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Gerasko, O. A.; Kolesov, B. A.; Fedorov, V. Y.; Mironov, A. V.; Yufit, D. S.; Slovohtov, Y. L.; Struchkov, Y. T. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *175*, 217.
- (14) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Myakishev, K. G.; Gerasko, O. A.; Fedorov, V. Y.; Macicek, J. *Polyhedron* **1991**, *10*, 1311.

-
- (15) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Fedorov, V. Y.; Yufit, D. S.; Struchkov, Y. T. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *179*, 35.
- (16) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Virovets, A. V.; Podberezskaya, N. V.; Fedorov, V. Y. *Polyhedron* **1992**, *11*, 2973.
- (17) Hernandez-Molina, R.; Sokolov, M. N.; Sykes, A. G. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 223.
- (18) Fedorov, V. E.; Mishchenko, A. V.; Fedin, V. P. *Usp. Khim.* **1985**, *54*, 694.
- (19) Estevan, F.; Feliz, M.; Llusar, R.; Mata, J. A.; Uriel, S. *Polyhedron* **2001**, *20*, 527.
- (20) Guillamon, E.; Llusar, R.; Perez-Prieto, J.; Stiriba, S.-E. *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1723.
- (21) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Feliz, M.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Sorribes, I.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5935.
- (22) Frantz, R.; Guillamon, E.; Lacour, J.; Llusar, R.; Polo, V.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10717.
- (23) Muller, A.; Jostes, R.; Cotton, F. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 875.
- (24) Cotton, F. A.; Haas, T. E. *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 10.
- (25) Mizutani, J. *J. Cluster Science* **1995**, *6*, 523.
- (26) Cramer, R. E.; Yamada, K.; Kawaguchi, H.; Tatsumi, K. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1743.
- (27) Petrov, P. A.; Naumov, D. Y.; Llusar, R.; Gomez-Garcia, C. J.; Polo, V.; Konchenko, S. N. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14031.
- (28) Grainger, R. G. *British Journal of Radiology* **1982**, *55*, 1.
- (29) Almen, T. *Investigative Radiology* **1994**, *29*, S37.
- (30) Yu, S. B.; Watson, A. D. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2353.
- (31) Yu, S. B.; Droege, M.; Segal, B.; Kim, S. H.; Sanderson, T.; Watson, A. D. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1325.
- (32) Shibahara, T.; Yamasaki, M.; Sakane, G.; Minami, K.; Yabuki, T.; Ichimura, A. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 640.

- (33) Yu, S. B.; Droege, M.; Downey, S.; Segal, B.; Newcomb, W.; Sanderson, T.; Crofts, S.; Suravajjala, S.; Bacon, E.; Earley, W.; Delecki, D.; Watson, A. D. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1576.
- (34) WO 2013/000970, Bayer Intellectual Property GmbH, Berlin (Germany) **2013**.
- (35) Llusar, R.; Uriel, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1271.
- (36) Lee, S. C.; Holm, R. H. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1135.
- (37) Seino, H.; Hidai, M. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 847.
- (38) Feliz, M.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Vicent, C.; Stiriba, S. E.; Perez-Prieto, J.; Barberis, M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1486.
- (39) Murata, T.; Mizobe, Y.; Gao, H.; Ishii, Y.; Wakabayashi, T.; Nakano, F.; Tanase, T.; Yano, S.; Hidai, M.; Echizen, I.; Nanikawa, H.; Motomura, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3389.
- (40) Takei, I.; Wakebe, Y.; Suzuki, K.; Enta, Y.; Suzuki, T.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Organometallics* **2003**, *22*, 4639.
- (41) Takei, L.; Dohki, K.; Kobayashi, K.; Suzuki, T.; Hidai, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3768.
- (42) Sorribes, I.; Wienhoefer, G.; Vicent, C.; Junge, K.; Llusar, R.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7794.
- (43) Merki, D.; Hu, X. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 3878.
- (44) Hou, Y.; Abrams, B. L.; Vesborg, P. C. K.; Bjorketun, M. E.; Herbst, K.; Bech, L.; Setti, A. M.; Damsgaard, C. D.; Pedersen, T.; Hansen, O.; Rossmeisl, J.; Dahl, S.; Norskov, J. K.; Chorkendorff, I. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 434.
- (45) Hou, Y.; Abrams, B. L.; Vesborg, P. C. K.; Bjorketun, M. E.; Herbst, K.; Bech, L.; Seger, B.; Pedersen, T.; Hansen, O.; Rossmeisl, J.; Dahl, S.; Norskov, J. K.; Chorkendorff, I. *J. Photonics Energy* **2012**, *2*.

2

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS 19

El estudio de los complejos clúster de metales de transición es un campo multidisciplinar que ha recibido, en los últimos años, gran interés por parte de la comunidad científica debido a la versatilidad y diversidad que presentan desde el punto de vista químico, estructural y electrónico. El diseño de nuevos complejos clúster a través diversas estrategias de funcionalización permite modular sus propiedades físico-químicas de forma racional con la finalidad de ampliar su campo de aplicación. En ese sentido, la presente tesis doctoral se ha centrado en el desarrollo de nuevos clústeres trimetálicos de unidad central M_3S_4 ($M=Mo, W$) con diversas funcionalidades químicas y la posterior evaluación de sus aplicaciones como modelos de catalizadores homo- y heterogéneos en procesos de interés industrial.

En base a lo expuesto, los objetivos concretos de esta tesis doctoral son los siguientes:

- (i) Desarrollo y optimización de nuevas vías de síntesis para la obtención clústeres de molibdeno y wolframio con unidad M_3S_4 funcionalizados con difosfinas solubles en agua y estudio de su especiación química en disolución.
- (ii) Obtención de clústeres trimetálicos funcionalizados con ligandos hidroxilo e hidrosulfuro y estudio teórico-experimental del mecanismo de activación de pequeñas moléculas en fase gas.
- (iii) Estudio combinado teórico-experimental del proceso catalítico de hidrodefluoración de pentafluoropiridina catalizada por hidruros clúster trinucleares de molibdeno y wolframio y obtención de clústeres de fórmula general $[M_3S_4F_3(dmpe)_3]^+$ ($M=Mo, W$).
- (iv) Funcionalización química de la unidad M_3S_4 con ligandos heterodentados aminofosfina y estudio detallado de su actividad catalítica en la reducción de nitroarenos para dar lugar a las correspondientes anilinas funcionalizadas.
- (v) Análisis de la reactividad de los clústeres M_3S_4 con aminofosfina frente a sales de haluro, bases y alcoholes.



**CLÚSTERES FUNCIONALIZADOS CON
HIDROXIALQUILDIFOSFINAS**

3. CLÚSTERES FUNCIONALIZADOS CON HIDROXIALQUILDIFOSFINAS	23
3.1. INTRODUCCIÓN.....	25
3.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	30
3.3. EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE EN DISOLUCIÓN ACUOSA.....	45
3.4. BIBLIOGRAFÍA.....	59

3.1. INTRODUCCIÓN

La síntesis de complejos de metales de transición solubles en agua que contienen fosfinas es un reto actual de la química de coordinación debido las aplicaciones potenciales que presentan en procesos de catálisis bifásica y biomedicina.¹⁻⁴ La catálisis bifásica resuelve el inconveniente principal de la catálisis homogénea, esto es, la recuperación del catalizador para su posterior utilización salvaguardándose de esta forma el medio ambiente. De entre las distintas familias de ligandos disponibles para preparar complejos de metales de transición solubles en agua, las fosfinas funcionalizadas resultan ser muy atractivas debido a su gran versatilidad en química de coordinación. En particular, las fosfinas funcionalizadas con grupos alcohol o sulfonato destacan entre la gran variedad de ligandos hidrosolubles disponibles.⁴⁻⁶ De hecho, en la bibliografía se pueden encontrar numerosos ejemplos de complejos mononucleares de metales de transición coordinados a monofosfinas solubles en agua tales como la tris(hidroximetil)fosfina ($P(CH_2OH)_3$) así como a hidroxialquildifosfinas, concretamente los complejos de Fe⁷, Ru^{8,9}, Rh,⁹⁻¹¹ Ir,¹⁰ Ni,⁹ Pd,^{12,13} Pt,¹⁴⁻¹⁶ y Au¹⁷.

Las hidroxialquildifosfinas combinan las propiedades químicas de ligandos dadores organofosforados con las de alcoholes hidrofílicos y adquieren especial relevancia en 1995 cuando V. S. Reddy y colaboradores diseñan una síntesis racional de difosfosfinas quelantes solubles en agua mediante la inserción de formaldehído en el enlace P-H de fosfinas primarias y secundarias.¹⁴ Posteriormente, D. R. Tyler y colaboradores consiguen aumentar la longitud de la cadena hidroxialquímica de las difosfinas solubles en agua utilizando una metodología de síntesis similiar basada de nuevo en la activación del enlace P-H de fosfinas primarias, esta vez a través de reacciones que presentan una iniciación radicalaria.^{9,11}

El número de complejos que contienen tanto mono- como difosfinas hidrosolubles se ve muy reducido al aumentar la nuclearidad, destacando los complejos dinucleares de Cu¹⁸ y Au¹⁷ junto con un complejo trinuclear de Ni¹⁹ que

contiene derivados de dhmpe. La escasez de complejos cluster coordinados a este tipo de ligandos constituye un reto atractivo que justifica la preparación de los sistemas trinucleares que se estudian en la presente tesis doctoral. Además, el aumento de la nuclearidad de los complejos de metales de transición solubles constituye un factor de gran interés en cuanto a las aplicaciones potenciales que presentan en catálisis y en medicina, como agentes de contraste.

La química acuosa de los clústeres sulfuro trinucleares y tetranucleares de tipo cubano de molibdeno y wolframio se inicia con la preparación de los complejos acuo hidrosolubles de fórmula $[M_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ y $[M_3M'S_4(H_2O)_9]^{4+}$ ($M = Mo, W$; $M' =$ metal de transición). Sin embargo, la estabilidad de estos compuestos está limitada a medios muy ácidos, a $pH < 1$, hecho que restringe enormemente sus aplicaciones tanto en catálisis como medicina.²⁰ La coordinación de ciertos ligandos, por ejemplo oxalato²¹ o poliaminopolicarboxilato, amplía el rango de estabilidad de estos compuestos y concretamente los derivados de nitriloacetato (NTA) se vislumbran como potenciales agentes de contraste en medicina.²²

Los ligando fosfina también han jugado un papel crucial en la estabilización de este tipo de clústeres cuboidales, aunque la mayoría de los complejos de fórmula $[M_3S_4X_3(\text{difosfina})_3]^+$ sintetizados, son solubles únicamente en medio orgánico. La presencia de estos ligandos fosfina que combinan la capacidad σ -dadora con la π -aceptora confiere una estabilidad adicional a estos clústeres frente a los ligandos oxígeno dadores de manera que estos complejos se convierten en candidatos óptimos con vistas a sus aplicaciones en catálisis.

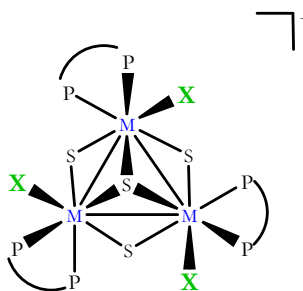


Figura 3.1. Representación simplificada de los clústeres trinucleares catiónicos de fórmula $[M_3S_4X_3(\text{difosfina})_3]^+$

Con el fin de desarrollar clústeres cuboidales M_3Q_4 solubles en agua funcionalizados con difosfinas, el grupo de Materiales Moleculares de la Universitat Jaume I que dirige la profesora R. Llusar, ha desarrollado dos vías sintéticas. La primera de ellas consiste en la sustitución de ligandos haluro terminales por grupos hidroxilo. Mediante esta ruta sintética se han aislado los clústeres de fórmula $[W_3Q_4(OH)_3(\text{dmpe})_3]^+$ ($Q=S, Se$), los cuales son estables en un rango amplio de pH pero muestran una baja solubilidad en agua ca. 0.08 mM a pH 7.^{23,24} La segunda ruta consiste en la coordinación de fosfinas solubles en agua a la unidad M_3Q_4 . A través de esta estrategia sintética, R. Llusar y colaboradores han aislado clústeres trinucleares de molibdeno de fórmula $[Mo_3S_4Cl_3(\text{difosfina})_3]^+$ que contienen las hidroxialquildifosfinas 1,2-bis(bis(hidroxiometil)fosfino)etano (dhmpe)²⁵ y 1,2-bis(bis(hidroxiopropil)fosfino)etano (dhppe),²⁶ las cuales difieren en la longitud de la cadena hidroxialquílica tal y como se muestra en la figura 3.2.

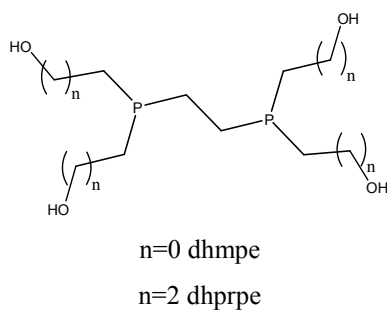


Figura 3.2. Representación de las difosfinas 1,2-bis(bis(hidroxicimetil)fosfino)etano ($n=1$) y 1,2-bis(bis(hidroxiopropil)fosfino)etano ($n=2$).

En estas investigaciones R. Llusar y colaboradores lograron preparar y caracterizar completamente mediante técnicas espectroscópicas y de difracción de rayos X en monocristal. los clústeres de fórmula $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhmpe})_3]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhprpe})_3]^+$. Los estudios de especiación de esos compuestos en función del pH se resumen en la figura 3.3. Adicionalmente, se han llevado a cabo estudios cinético-mecanísticos que ahondan en el mecanismo de estos equilibrios de sustitución.^{25,26}

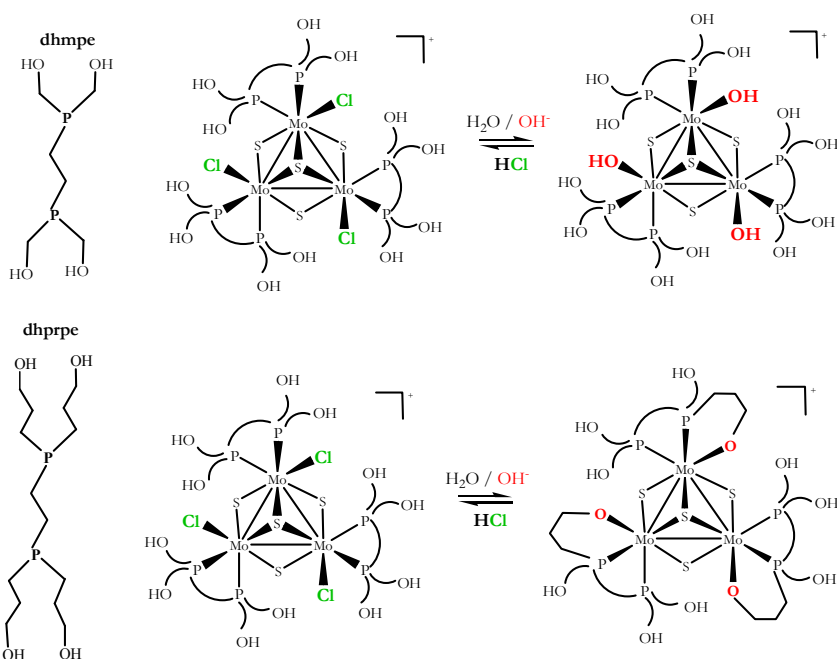


Figura 3.3. Equilibrios en disolución acuosa de los clústeres $[Mo_3S_4Cl_3(dhmpe)_3]^+$ (arriba) y $[Mo_3S_4Cl_3(dhprpe)_3]^+$ (abajo).

La reacción entre el clúster $[Mo_3S_4Cl_3(dhmpe)_3]^+$ frente a una base, en medio acuoso, conduce a una sustitución formal de ligandos cloro por ligandos hidroxilo mientras que en el caso del clúster $[Mo_3S_4Cl_3(dhprpe)_3]^+$, el tratamiento con una base resulta en una reacción intramolecular en la que el átomo de oxígeno de tres de las cadenas hidroxialquílicas atacan al metal como resultado de la desprotonación del grupo alcohol lo que resulta en una sustitución formal de un ligando cloro por un ligando alcoxilo. Por lo tanto al aumentar la longitud de la cadena hidroxialquílica, la difosfina es capaz de comportarse como un ligando tridentado dando lugar a la nueva especie trinuclear con ligandos alcoxilo, cuya formación se atribuye a la elevada estabilidad termodinámica del anillo de seis miembros generado.

El trabajo presentado en esta sección se ha centrado en extender la química de los clústeres trinucleares coordinados a hidroxialquildifosfinas. En primer lugar, se evalúa la influencia del metal al sustituir molibdeno por wolframio en los derivados de dhprpe. En segundo lugar, se estudia la influencia de la longitud de la cadena hidroxialquílica mediante la coordinación de la difosfina 1,2-bis(bis(hidroxi-butil)fosfino)etano (dhbupe), cuya representación se muestra en la figura 3.4, al core M_3S_4 de molibdeno y wolframio. En el caso de los sistemas con dhbupe, se realiza un estudio de especiación en medio acuoso. Los resultados de este estudio se analizan en combinación con los resultados cinético-mecanísticos obtenidos en el grupo del profesor M. G. Basallote sobre estos sistemas.

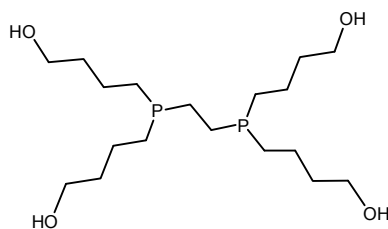
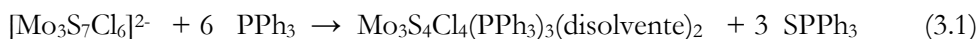


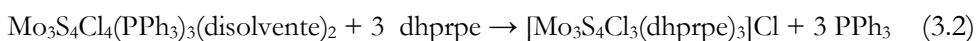
Figura 3.4. Representación de las difosfinas 1,2-bis(bis(hidroxi-butil)fosfino)etano.

3.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Las fases poliméricas $\{M_3Q_7X_{4/2}X_2\}_n$ constituyen un buen punto de partida para la obtención de clústeres cuboidales incompletos de molibdeno y wolframio que contienen difosfinas, con muy pocas excepciones.²⁷ Una de ellas, la constituyen los clústeres que contienen fosfinas hidrosolubles funcionalizadas con grupos alcohol ya que son incapaces de escindir estos polímeros inorgánicos. Esta limitación se ha subsanado utilizando como precursor un complejo que presenta la unidad Mo_3S_4 preformada, concretamente las especies moleculares $Mo_3S_4Cl_4(PPh_3)_3(\text{disolvente})_2$ cuya preparación se realiza *in situ* mediante la reducción de los puentes disulfuro del complejo $[Mo_3S_7Cl_6]^{2-}$ con la fosfina monodentada trifenilfosfina de acuerdo con la ecuación 3.1.



Estas especies moleculares precursoras reaccionan en presencia de un ligero exceso de las difosfina hidrosoluble, dhprpe, generando el complejo deseado de acuerdo con la ecuación 3.2.



Con el propósito de investigar la generalidad de este proceso de síntesis hemos extendido la vía sintética desarrollada para los derivados de molibdeno, a los clústeres wolframio. Para ello, se ha sintetizado la especie precursora de wolframio que contiene ligandos trifenilfosfina, $\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_3(\text{disolvente})_2$, mediante reducción dimensional del polímero inorgánico $\{\text{W}_3\text{S}_7\text{Br}_4\}_n$ en presencia de trifenilfosfina que es un agente capaz de reducir los puentes disulfuro. Esta es la primera vez que esta especie molecular de wolframio se emplea como precursor para la preparación de clústeres cuboidales W_3S_4 .

El complejo precursor $\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ se ha caracterizado mediante difracción de rayos X cuya representación ORTEP se muestra en la figura 3.5 junto con las distancias de enlace más relevantes. El complejo $\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2$ cristaliza en el grupo espacial triclinico P-1 y la estructura consiste en un triángulo prácticamente equilátero con un átomo de azufre apuntado ($\mu_3\text{-S}$) y tres azufres puente ($\mu_2\text{-S}$), situados en planos opuestos al plano generado por los tres átomos metálicos. Los tres de los átomos de wolframio presentan un ligando trifenilfosfina situado en posición trans al azufre apuntado ($\mu_3\text{-S}$). Sin embargo, uno de ellos completa su esfera de coordinación con dos ligandos bromo mientras que los dos centros metálicos restantes la completan con un ligando bromo y un ligando acuo situados en posición trans a los azufres puente ($\mu_2\text{-S}$).

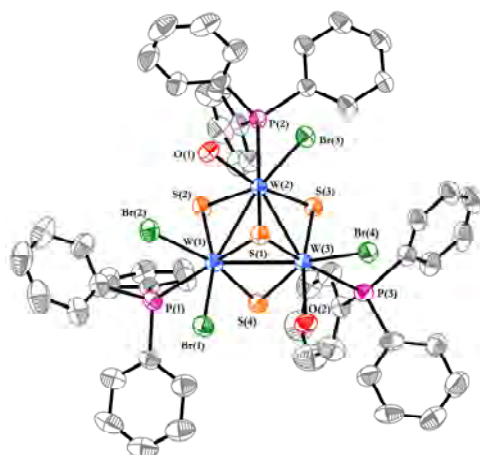
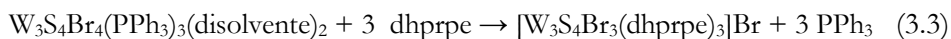


Figura 3.5. Representación ORTEP (elipsoides al 50% de probabilidad) del catclúster $W_3S_4Br_4(PPH_3)_3(H_2O)_2$ y las distancias de enlace (Å) más relevantes (Å): $W-W$ 2.7562[6], $W-(\mu_3-S(1))$ 2.361[2], $W-(\mu-S)$ trans O 2.290[2], $W-(\mu-S)$ trans Br 2.307[2], $W-P$ 2.619[2], $W-Br$ 2.6355[11], $W-O$ 2.260[6].

La distancia de enlace W-O es consistente con la presencia de un ligando acuo y es comparable a la observada para el enlace $M-OH_2$ presente en los complejos de fórmula $M_3S_4Cl_4(PPH_3)_3(H_2O)_2$ ($M=Mo, W$) cuyos valores son 2.27 y 2.25 Å para molibdeno y wolframio respectivamente.^{28,29}

La adición de un exceso de dhprpe sobre una disolución azulada del precursor molecular de wolframio $W_3S_4Br_4(PPH_3)_3(\text{disolvente})_2$ en acetonitrilo seco, produce la precipitación paulatina de un sólido de color azul que se ha identificado como $[W_3S_4Br_3(\text{dhprpe})_3](Br)$ (**1(Br)**), de acuerdo con la ecuación 3.3, que se obtiene analíticamente puro tras lavarlo repetidamente con acetonitrilo con un rendimiento del 82 %.



Tal y como se ha indicado en el apartado de introducción, la química de este tipo de complejos en disolución acuosa es dependiente del pH y se producen

equilibrios químicos entre diversas especies en disolución. Por ello y con la finalidad de asegurar la especie bromada en disolución, el espectro de (RMN) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto **1**(Br) se ha registrado disuelto en HBr 0.05 M. El espectro representado en la figura 3.6 muestra dos señales de igual intensidad, con multiplicidad singlete, asociadas a los dos núcleos de fósforo no equivalentes situados por encima y por debajo del plano metálico que a parecen a un desplazamiento químico de 10.75 y 12.59 ppm. Este hecho está de acuerdo con la simetría C_3 característica de este tipo de clústeres trinucleares cuya representación se ilustra de forma general en la figura 3.1 del apartado de introducción.

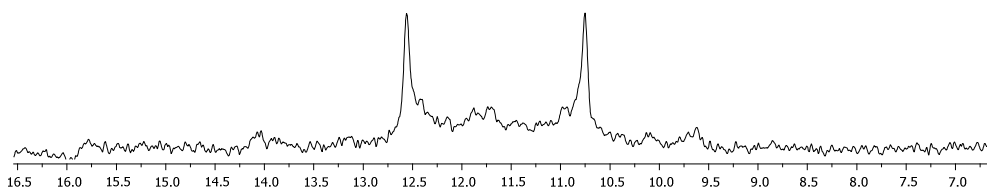


Figura 3.6. RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en medio HBr 0.05M del compuesto **1**(Br)

El clúster **1**(Br) en disolución acuosa muestra un espectro complejo constituido por diversas señales de fósforo que aparecen en un rango de desplazamiento químico entre -5.00 y 21.00 ppm. Este tipo de comportamiento es análogo al observado para su homólogo de molibdeno y deja de manifiesto el carácter no inocente de la difosfina. Al basificar la disolución, la difosfina dhprpe participar en un proceso de sustitución intramolecular en donde el átomo de oxígeno de tres cadenas hidroxialquílicas ataca al centro metálico provocando así la sustitución del ligando terminal bromo de forma que la difosfina actúa como un ligando tridentado. Este proceso implica la formación de un anillo de seis miembros W-O-C-C-C-P que genera el clúster $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dhprpe-H})_3]^+$ (**2**⁺) y se ve reflejado, tal y como se observa en la figura 3.7, por la formación de dos señales de igual intensidad, con multiplicidad singlete, asociadas a los dos núcleos de fósforo no

equivalentes situados por encima y por debajo del plano metálico que a parecen a un desplazamiento químico de -4.85 y 18.70 ppm. Este hecho indica la recuperación de la simetría C_3 característica de este tipo de compuestos. El complejo $2(PF_6)$ se puede preparar y aislar mediante la adición de una base como la piridina a una disolución de $1(Br)$ en metanol, observándose un cambio de color desde azul a rojo. Tras la adición de KPF_6 se produce la precipitación paulatina de un sólido que se aísla de forma analíticamente pura en forma de cristales rojos con un rendimiento del 65 %. Con la finalidad de garantizar la presencia de la especie tris-quelato en disolución, el compuesto $2(PF_6)$ se ha caracterizado mediante RMN de $^{31}P\{^1H\}$ en medio básico (NaOH 0.05 M) y también mediante difracción de rayos X en monocristal.

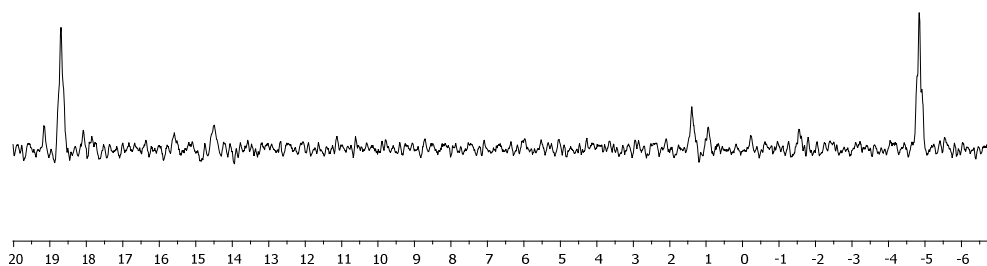


Figura 3.7. RMN de $^{31}P\{^1H\}$ en medio básico NaOH 0.05M del compuesto $2(PF_6)$.

En la figura 3.8 se muestra una representación del catión 2^+ . El complejo $2(PF_6) \cdot (H_2O)_5$ cristaliza en el grupo espacial monoclinico C2 y la estructura consiste en un triángulo prácticamente equilátero con un átomo de azufre apuntado (μ_3-S) y tres azufres puente (μ_2-S), situados en planos opuestos al plano generado por los tres átomos metálicos. Cada uno de los átomos de molibdeno está coordinado a un ligando difosfina y a un ligando terminal alcoxo resultado del ataque del oxígeno del grupo hidroxilo de una de las cadenas hidroxialquílicas, de forma que cada metal presenta, sin considerar los enlaces metal-metal, un entorno de coordinación octaédrico ligeramente distorsionado.

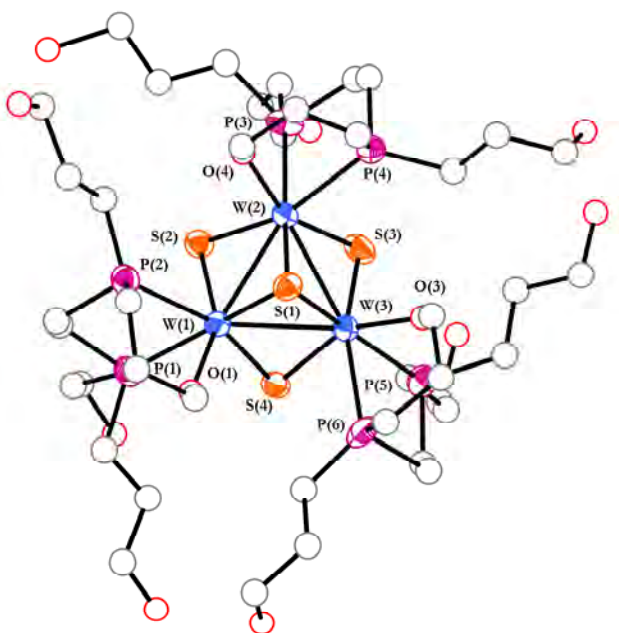


Figura 3.8. Representación ORTEP (elipsoides al 50% de probabilidad) del catión $[W_3S_4(dhprpe-H)_3]^+$ (2^+).

En la tabla 3.2 se listan las distancias de enlace más relevantes para los compuestos $2(PF_6) \cdot 5 H_2O$, $(H_3O)_4[3]_2(Mo_6Cl_{14})_3$, $[Mo_3S_4Cl_3(dhprpe)_3]_2(Mo_6Cl_{14})$ y $[Mo_3S_4(dhprpe-H)_3](PF_6)$ con fines comparativos. De modo general, la distancia metal-metal, es consistente con la existencia de un enlace sencillo entre los átomos de molibdeno adyacentes y con estado de oxidación (IV) para cada metal. La distancia W-(μ_3 -S) considerablemente más larga que las distancias W-(μ_2 -S), tal y como cabe esperar al comparar ligandos apuntados a tres metales frente a ligandos puente coordinados únicamente a dos de éstos.

Las diferencias en las distancias de los enlaces W-(μ_2 -S) no es tan significativa como en el caso de los complejos halogenados, y la distancia *trans* al átomo de fósforo es similar a la distancia *trans* al ligando alcoxo debido a que todos los ligandos ejercen una influencia *trans* semejante. En referencia a los enlaces W-P,

también existen dos tipos de distancias siendo la más corta la distancia W-P *trans* al enlace W-(μ_3 -S) que la *trans* al enlace W-(μ_2 -S).

La presencia de desorden en complejos con ligandos que contienen cadenas alquílicas de longitud considerable, es habitual ya que éstas pueden rotar con facilidad y a menudo las moléculas se empaquetan en el cristal con diferentes orientaciones. En el caso del compuesto **2**(PF₆) uno de los átomos de oxígeno se encuentra desordenado en dos posiciones (O(6) y O(6A)) tal y como se observa en la figura 3.9 donde se muestra en detalle la cadena hidroxialquílica que presenta el átomo de oxígeno desordenado en dos posiciones.

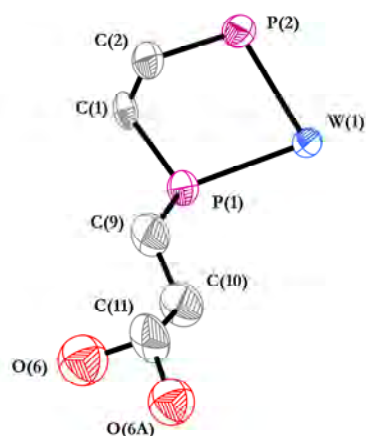
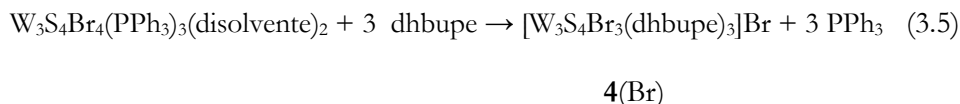
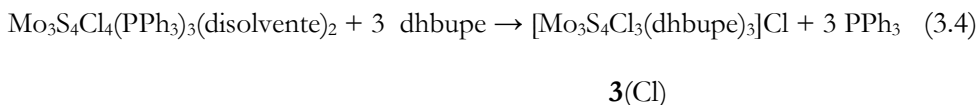


Figura 3.9. Representación ORTEP (elipsoides al 50% de probabilidad) detallada de la cadena hidroxialquílica que presenta un átomo de oxígeno desordenado en dos posiciones del catión $[W_3S_4(dhprpe-H)_3]^+$ (**2**⁺).

Una vez demostrado que el compuesto $M_3S_4X_4(PPh_3)(disolvente)_2$ es un precursor de los derivados $[M_3S_4X_3(dhprpe)_3]^+$ tanto de molibdeno como wolframio, decidimos investigar su reactividad frente a otras hidroxialquildifosfinas, concretamente a la 1,2-bis(bis(hidroxibutil)fosfino)etano (dhbupe). La reacción entre el complejo $M_3S_4X_4(PPh_3)(disolvente)_2$ y la difosfina dhbupe transcurre con

la formación del compuesto catiónico $[M_3S_4X_3(dhbupe)_3]^+$ tal y como se indica en las ecuaciones 3.4 y 3.5 para molibdeno y wolframio, respectivamente.



La adición de un ligero exceso de dhbupe sobre una disolución verdosa del precursor molecular de molibdeno $Mo_3S_4Cl_4(PPh_3)_3(\text{disolvente})_2$ en acetonitrilo seco, origina la precipitación de un sólido verde que se corresponde con **3(Cl)**. En el caso del wolframio, la adición de la difosfina dhbupe sobre una disolución azulada del complejo precursor de wolframio $W_3S_4Br_4(PPh_3)_3(\text{disolvente})_2$ origina la precipitación de un sólido azul caracterizado como **4(Br)**. En ambos casos, los productos deseados se obtienen de forma analíticamente pura, tras lavar con acetonitrilo seco para eliminar el exceso de difosfina y de PPh_3 liberada, en rendimientos que giran en torno al 85 %.

Los compuestos descritos hasta el momento se han caracterizado mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de $^{31}P\{^1H\}$. Los derivados de dhbupe, de forma similar a sus antecesores, presentan equilibrios complejos en disolución acuosa que se explicarán en el apartado 3.3 de este capítulo. Por ello, con la finalidad de asegurar la especie halogenada en disolución, los compuestos **3(Cl)** y **4(Br)** se han caracterizado mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de $^{31}P\{^1H\}$ disueltos en disoluciones de HCl o de HBr 0.05 M.

En la tabla 3.1 se recogen los desplazamientos de las señales de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en HBr 0.05 M para los complejos 1(Br), 3(Cl), 4(Br) y también se incluyen los desplazamientos del compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dhprpe})_3]\text{Cl}$ de con fines comparativos.

Tabla 3.1 Desplazamientos químicos de los átomos de fósforo de los clústeres 1(Br), 3(Cl) y 4(Br) en medio HCl o HBr 0.05 M y las constantes de acoplamiento.

Compuesto	δ (ppm)
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhprpe})_3]\text{Cl}^{26}$	32.90 (3P, c) 41.65(3P, c)
$[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dhprpe})_3]\text{Br}$ 1(Br)	10.75 (3P, s) 12.56 (3P, s)
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhbupe})_3]\text{Cl}$ 3(Cl)	34.70 (3P, c) 42.20 (3P, c)
$[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dhbupe})_3]\text{Br}$ 4(Br)	11.58 (3P, s) 11.91 (3P, s)

El espectro de RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en medio ácido de los compuestos 3(Cl) y 4(Br) presenta dos señales de igual intensidad, asociadas a los dos núcleos de fósforo no equivalentes situados por encima y por debajo del plano metálico al igual que ocurría con el derivado de wolframio con dhprpe. Este hecho está de acuerdo con la simetría C_3 característica de este tipo de clústeres.

Las señales de fósforo en el clúster de molibdeno resuenan a frecuencias más altas que en los derivados de wolframio. La multiplicidad de las señales asignadas a los núcleos de fósforo pertenecientes a los compuestos clúster depende tanto del metal como de la difosfina, de modo que se observan singletes para el clúster de wolframio hidrosolubles 4(Br) y cuádrupletes para el clúster de molibdeno 3(Cl). La interpretación de esta multiplicidad no es trivial, ya que cabe esperar que además del acoplamiento entre átomos de fósforo situados en posición geminal (P-Mo-P), existan también acoplamientos escalares entre átomos de fósforo de diferentes difosfinas (P-Mo-Mo-P) ($^3J_{\text{P-P}}$). Esta multiplicidad no se ha considerado como un doble doblete debido a que no se cumple la relación simétrica de intensidades esperada. Por lo tanto, en el caso de 3(Cl) la multiplicidad no puede interpretarse en

base a un tratamiento de primer orden ya que presenta un sistema de spin de tipo AA'A''BB'B'' con dos grupos de tres núcleos de fósforo química pero no magnéticamente equivalentes.

En la figura 3.10 se muestra el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en medio ácido para los complejos **3**(Cl) y **4**(Br). Estos dos derivados de molibdeno y wolframio, de forma similar a sus antecesores coordinados a dhmpc y dhprpc, muestran un comportamiento complejo en disolución en función del pH, de manera que las disoluciones de los complejos **3**(Cl) y **4**(Br) cambian de color a medida que aumenta la basicidad del medio. Las disoluciones del complejo de molibdeno **3**(Cl) vira de color verde en medio ácido a color marrón a medida que aumenta la basicidad, mientras que el complejo azulado de wolframio **4**(Br) adquieren una tonalidad rojiza al aumentar el pH. Este hecho, evidencia la existencia de equilibrios complejos en disolución acuosa cuyo estudio requiere el uso conjunto de diversas técnicas de caracterización, tales como, técnicas espectroscópicas de resonancia magnética nuclear (RMN) y espectrométricas como espectrometría de masas.

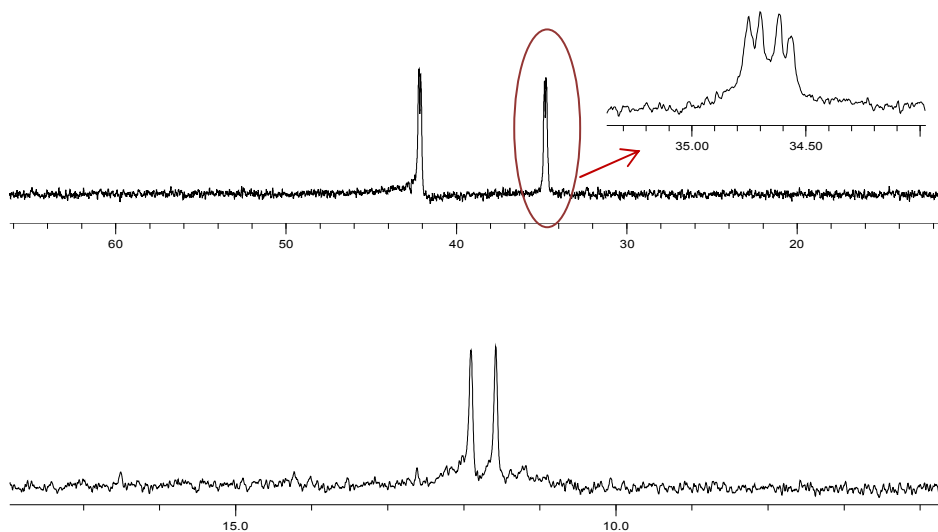


Figura 3.10. RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en medio ácido (HX ($X=\text{Cl}$, Br) 0.05 M) para los compuestos **3**(Cl) (arriba) y **4**(Br) (abajo).

La estructura del catión 3^+ ha sido determinada por difracción de rayos X en monocristal. La cristalización de este clúster catiónico, ha requerido del uso de un anión voluminoso como el anión $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ ya que en presencia de aniones menos voluminosos como Cl^- , PF_6^- se obtenían aceites, invariablemente. Todos los intentos por cristalizar los complejos halogenados derivados de wolframio han resultado infructuosos. Así pues, la obtención de cristales de calidad adecuada del complejo catiónico de molibdeno 3^+ se ha conseguido por evaporación lenta de una disolución concentrada del complejo $3(\text{Cl})$ en metanol acidificada con HCl y en presencia de un clúster aniónico de molibdeno que actúa como contraión $(\text{H}_7\text{O}_3)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$.

El complejo $(\text{H}_3\text{O})_4[3]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]_3$ cristaliza en el grupo espacial P-1 que pese a no presentar ningún elemento de simetría impuesto por cristalografía y debido a las pequeñas desviaciones existentes entre las distancias Mo-Mo, se puede considerar que el clúster presenta una simetría efectiva C_3 tal y como se observa en la figura 3.11.

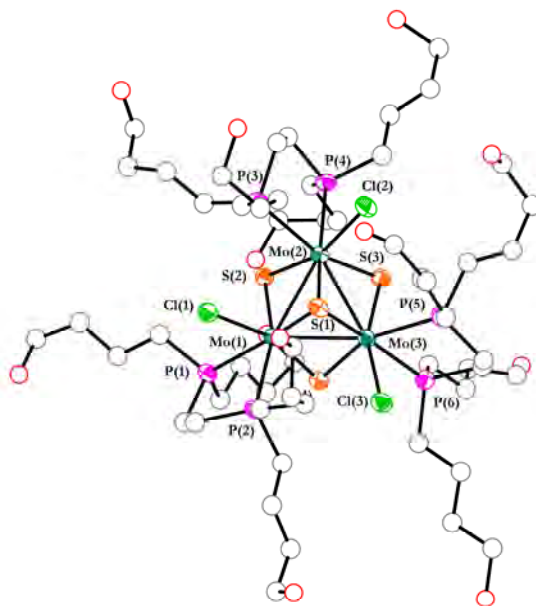


Figura 3.11. Representación ORTEP (elipsoides al 50% de probabilidad) del catión $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhbup})_3]^+$ (2^+).

La estructura de **3**⁺ consiste en un triángulo metálico prácticamente equilátero con un átomo de azufre apuntado (μ_3 -S) y tres azufres puente (μ_2 -S), situados en planos opuestos al plano generado por los tres átomos metálicos. Cada uno de los átomos de molibdeno está coordinado a un ligando difosfina y a un ligando terminal cloro de forma que cada metal presenta, sin considerar los enlaces metal-metal, un entorno de coordinación octaédrico ligeramente distorsionado.

En la tabla 3.2 se listan las distancias de enlace más relevantes para los compuestos $(\text{H}_3\text{O})_4[\mathbf{3}]_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_{14})_3$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhprpe})_3]_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_{14})$ con fines comparativos. De modo general, la distancia intermetálica, es consistente con la existencia de un enlace sencillo entre los átomos de molibdeno adyacentes y con estado de oxidación (IV) para cada metal. La distancia Mo-(μ_3 -S) considerablemente más larga que las distancias Mo-(μ_2 -S), tal y como cabe esperar al comparar ligandos apuntados a tres metales frente a ligandos puente coordinados únicamente a dos de éstos, al igual que ocurre en el complejo de wolframio **2**(PF₆). Además, también existe una diferencia significativa en la distancia de los enlaces Mo-(μ_2 -S), debido a la mayor influencia *trans* del átomo de fósforo frente a los ligandos cloro, que provoca que la distancia *trans* al átomo de fósforo sea aproximadamente 0.04 Å mayor que la distancia *trans* al ligando cloro. Este hecho difiere de lo observado para el complejo de wolframio **2**(PF₆) cuyas distancias W-(μ_2 -S) son muy semejantes debido a que todos los ligandos presentan un efecto *trans* similar.

Tabla 3.2 Distancias de enlace (*A*) más relevantes para los compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhprpe})_3]_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhprpe}-\text{H})_3](\text{PF}_6)_5\text{H}_2\text{O}$, $2(\text{PF}_6) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{H}_3\text{O})_4[\text{3}]_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_{14})_3$.

Dist. (<i>A</i>)	$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhprpe})_3]_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{26}$	$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhprpe}-\text{H})_3](\text{PF}_6)_5\text{H}_2\text{O}^{26}$	$2(\text{PF}_6) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$(\text{H}_3\text{O})_4[\text{3}]_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_{14})_3$
M-M	2.7950(8)	2.8038[8]	2.7938[10]	2.7836(11)
M-(μ_3 -S)	2.3606(18)	2.3809[18]	2.396[4]	2.363(3)
M-(μ_2 -S) ^a	2.2800(15)	2.3316[19]	2.334[5]	2.278(2)
M-(μ_2 -S) ^b	2.3202(15)	2.3329[19]	2.342[5]	2.327(3)
M-P ^c	2.5616(16)	2.5197[19]	2.524[5]	2.546(3)
M-P ^d	2.6299(17)	2.580[2]	2.572[5]	2.608(3)
M-X	2.4910(15)	2.017[5]	2.031[12]	2.494(2)

^aDistancia *trans* al enlace M-X (M=Mo,W; X=O, Cl, Br) ^bDistancia *trans* al enlace M-P () Desviación estándar de la media

^cDistancia *trans* al enlace M-(μ_3 -S) ^dDistancia *trans* al enlace M-(μ_2 -S) [] Desviación estándar del valor promedio

La inspección detallada de la celda unidad permite observar el buen empaquetamiento que ha proporcionado el uso del el clúster aniónico de molibdeno $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$. En la figura 3.12 ilustra la celda unidad de la estructura $(\text{H}_3\text{O})_4[\mathbf{3}]_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_{14})_3$ donde se observa que contiene tres unidades $[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$ por cada dos unidades trinucleares del cúster $\mathbf{3}^+$. Con la finalidad de asegurar la electroneutralidad y la estequiometría del compuesto, se han asignado cuatro picos de densidad residual elevada a cuatro átomos de oxígeno de cuatro cationes hidronio, que se han localizado en el último mapa de Fourier.

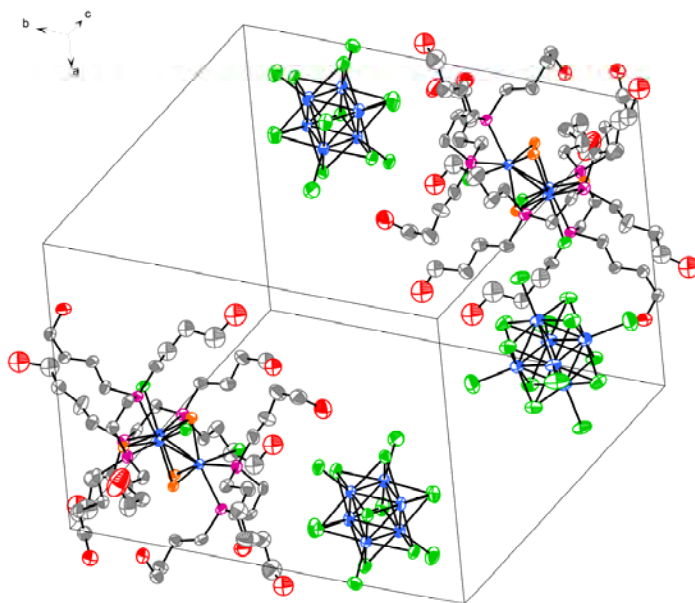


Figura 3.12. Representación de la celda unidad de la estructura $[\mathbf{2}]_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_{14})_3 \cdot (\text{H}_3\text{O})_4$.

La mayor longitud de las cadenas alquílicas provoca una mayor movilidad de las mismas, la cual sumada a las interacciones polares que los grupos hidroxilo pueden establecer con el disolvente aumentan la probabilidad de encontrar partes de la molécula desordenadas. Tres de las doce cadenas hidroxialquílicas presentes en el compuesto $(\text{H}_3\text{O})_4[\mathbf{3}]_2(\text{Mo}_6\text{Cl}_{14})_3$ se encuentran desordenadas en dos

posiciones (C(53) C(53A) C(54) y C(54A)) tal y como se detalla en el apartado 4.2 de la sección experimental. En la figura 3.13 se muestra en detalle la cadena hidroxialquílica desordenada en dos posiciones.

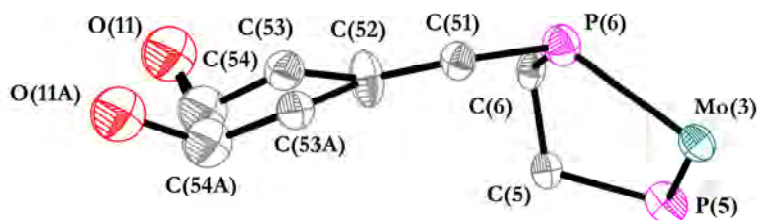


Figura 3.13. Representación ORTEP (elipsoides al 50% de probabilidad) detallada de la cadena hidroxialquílica desordenada en dos posiciones del catión $[Mo_3S_4Cl_3(dhbupe)_3]^+$ (3^+).

Los clústeres trinucleares de molibdeno y wolframio con dhbupe presentan una especiación compleja en función del pH de forma similar a la observada para los derivados de dhmpe y dhrpe, de manera que a pH elevados se observa una única especie en disolución. Todos los intentos por aislar y cristalizar las nuevas especies trinucleares que han sido caracterizadas como hidroxocomplejos de fórmula $[M_3S_4(OH)_3(dhbupe)_3]^+$ resultaron infructuosos observándose en todos los casos la formación de productos aceitosos. En el siguiente apartado nos centramos en los equilibrios de especiación en función del pH y describiremos la caracterización de cada una de las especies combinando técnicas espectroscópicas y espectrométricas.

3.3. EQUILIBRIOS ÁCIDO-BASE EN DISOLUCIÓN ACUOSA

La solubilidad en agua de los sistemas M_3Q_4 funcionalizados con hidroxialquildifosfinas varía en función de la longitud de la cadena alquílica de manera que la solubilidad disminuye al aumentar la longitud de la cadena. El sistema de wolframio coordinado a dhprpe presenta una solubilidad del orden de 0.1 M, que es muy similar a la de sus homólogos de molibdeno, de manera que el cambio de metal no influye significativamente por lo que a solubilidad en agua se refiere. Sin embargo, la longitud de la cadena hidroxialquílica sí que constituye un factor determinante, de manera que los sistemas de molibdeno y wolframio coordinados a la difosfina dhbupe presentan una solubilidad del orden de $5 \cdot 10^{-3}$ M. Esta disminución de la solubilidad se explica por el aumento del carácter apolar del clúster al aumentar, en un átomo de carbono, la longitud de la cadena alquílica. Cabe señalar que los derivados de dhmpe son los que presentan una menor solubilidad, del orden de 10^{-3} M, debido a su tendencia a la descomposición y a la formación de oligómeros insolubles.²⁵

Tal y como se apuntó en los apartados anteriores, los complejos trinucleares coordinados a hidroxialquildifosfinas presentan una especiación compleja en función del pH. Con el fin de determinar la naturaleza de las distintas especies presentes disoluciones acuosas de $[M_3S_4X_3(dhbup)_3]^+$ ($M=Mo, W$; $X=Cl, Br$) se ha llevado a cabo un estudio sobre su especiación en función del pH, combinando técnicas de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ y espectrometría de masas.

En las figuras 3.14 y 3.15 se muestra el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ en medio ácido, neutro y básico para los complejos $[Mo_3S_4Cl_3(dhbup)_3](Cl)$ (**3(Cl)**) y $[W_3S_4Br_3(dhbup)_3](Br)$ (**4(Br)**), respectivamente.

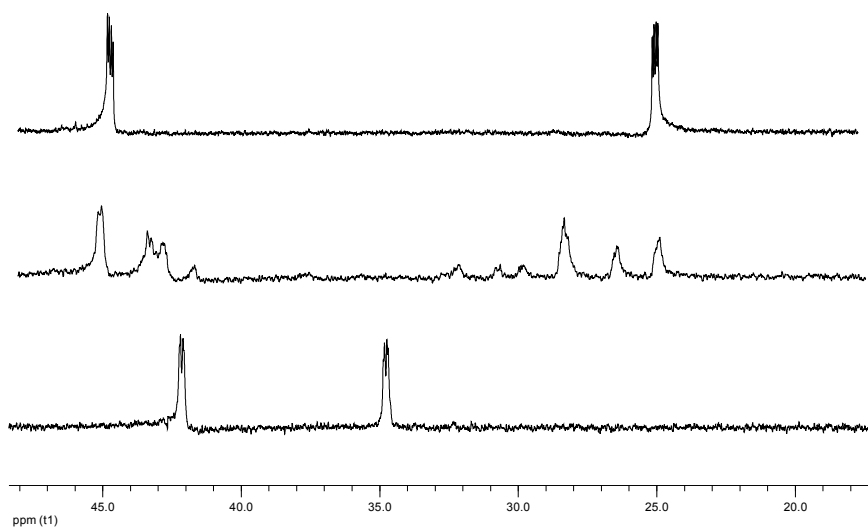


Figura 3.14. RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en medio HCl 0.05 M (abajo), agua neutra (centro) y medio NaOH 0.05 M (arriba) para el compuesto **3(Cl)**.

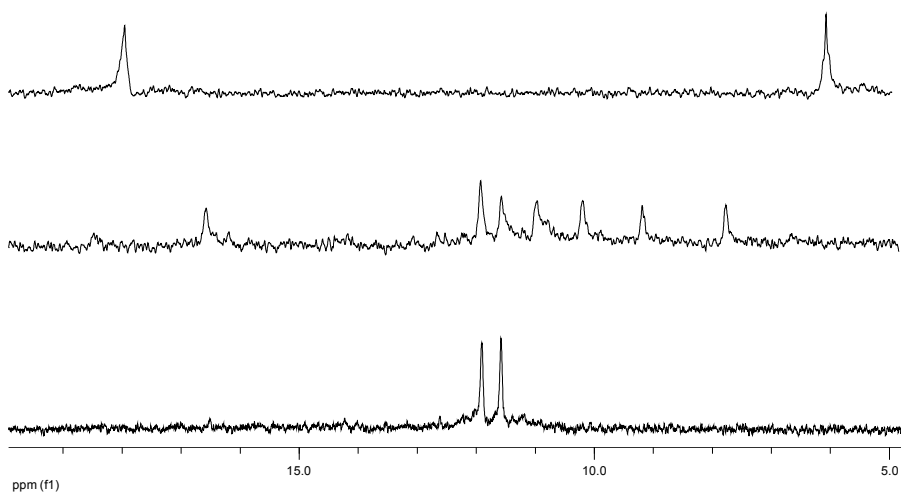


Figura 3.15. RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en medio HBr 0.05 M (abajo), agua neutra (centro) y medio NaOH 0.05 M (arriba) para el compuesto **4(Br)**.

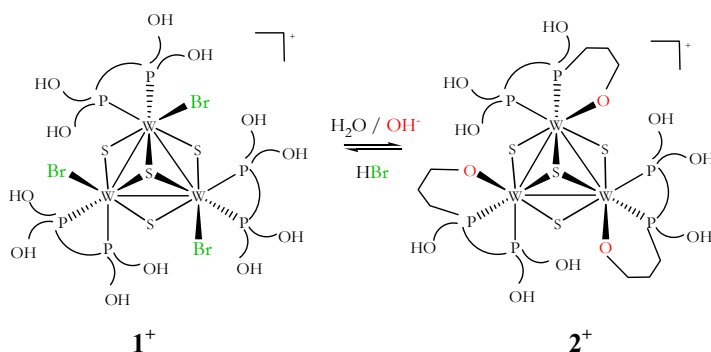
Los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ los compuestos **1**(Br), **3**(Cl) y **4**(Br) adquiridos en presencia de HCl o HBr muestran dos únicas señales correspondientes a las especies halogenadas de molibdeno y wolframio $[\text{M}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhbupe})_3]^+$, las cuales poseen simetría C_3 y presentan tres difosfinas equivalentes de acuerdo con la estructura observada para el compuesto **3**⁺. Sin embargo, el espectro de fósforo de estos complejos en agua neutra muestran diversas señales que se corresponden con la pérdida de la simetría C_3 del clúster trinuclear halogenado de partida, a simetría C_1 para generar una mezcla compleja de especies en disolución debidas a la sustitución de uno o dos ligandos halógeno. Este hecho es indicativo de la no equivalencia química en los tres centros metálicos y se atribuye tal y como se ha anunciado con anterioridad, a la pérdida de simetría como consecuencia directa de las diferencias en la esfera de coordinación de cada uno de los tres metales.^{23,25,26,30-32} La adición de una base como hidróxido de sodio sobre disoluciones acuosas de estos tres complejos, permite registrar un espectro RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ que muestra dos únicas señales de fósforo pero a desplazamientos diferentes a los observados en medio ácido, hecho que indica la existencia de una nueva especie en disolución con simetría C_3 y que por tanto presenta tres difosfinas químicamente equivalentes.

En la tabla 3.3 se muestran los desplazamientos químicos de las especies generadas en medio básico NaOH 0.05 M para los compuestos **2**⁺, **3OH**⁺, **4OH**⁺ y se incluyen los desplazamientos de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhprpe-H})_3]^+$ con fines comparativos.

Tabla 3.3 Desplazamientos químicos de los átomos de fósforo de los clústeres $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhprpe}-\text{H})_3]^+$, 2^+ , 3OH^+ , 4OH^+ en medio NaOH 0.05 M y las constantes de acoplamiento.

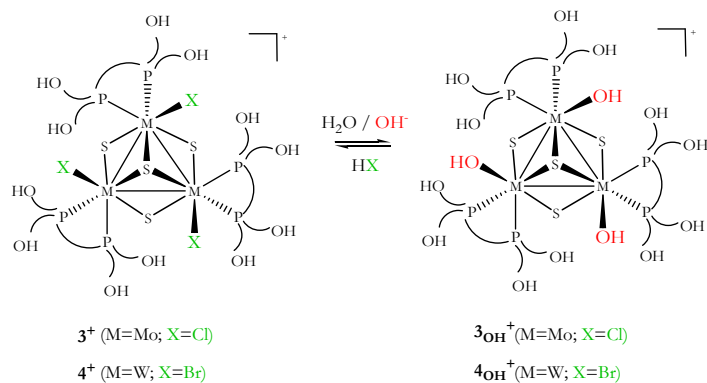
Especie	δ (ppm)
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhprpe}-\text{H})_3]^{+26}$	16.30 (3P, c) 45.10 (3P, c)
$[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dhprpe}-\text{H})_3]^+ (2^+)$	18.70 (3P, s) -4.85 (3P, s)
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dhbupe})_3]^+ (3\text{OH}^+)$	44.80 (3P, c) 25.20 (3P, c)
$[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dhbupe})_3]^+ (4\text{OH}^+)$	17.98 (3P, s) 6.00 (3P, s)

El derivado de wolframio 2^+ que contiene dhprpe, generado en medio básico se ha aislado y caracterizado cristalográficamente como $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dhprpe}-\text{H})_3]\text{PF}_6$ ($2(\text{PF}_6)$) y responde al equilibrio reversible que representado en el esquema 3.1.



Esquema 3.1. Equilibrio reversible en disolución acuosa del clúster $1(\text{Br})$

La adición de una base como NaOH a las disoluciones de los complejos halogenados de molibdeno y wolframio que contienen dhbupe da lugar a una sustitución de los ligandos haluro por hidroxilo para generar los nuevos complejos en disolución 3OH^+ y 4OH^+ de fórmula $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dhbupe})_3]^+$ de acuerdo con el esquema 3.2. Se emplea el subíndice OH para nombrar a las especies que se generan en medio básico y cuyo aislamiento en estado sólido ha sido infructuoso.



Esquema 3.2. *Equilibrio reversible en disolución acuosa de los clústeres 3(Cl) y 4(Br)*

La difosfina cuya cadena hidroxialquímica presenta tres átomos de carbono, esto es la dhprpe, es capaz de participar en un proceso de sustitución intramolecular y actúa como un ligando tridentado en medio básico que sustituye el ligando haluro terminal por el ligando aloxo. Este proceso implica la formación de un anillo de seis miembros W-O-C-C-C-P que genera el clúster $[W_3S_4Br_3(dhprpe-H)_3]^+(2^+)$. En cambio, cuando las cadenas hidroxialquímicas de la difosfina presentan un átomo de carbono más, como es el caso de la dhbupe, no se observa un comportamiento de ligando tridentado en medio básico de manera que se obtienen los productos de sustitución de ligandos haluro por ligandos hidroxilo $Mo_3S_4(OH)_3(dhbupe)_3]^+(3OH^+)$ y $[W_3S_4(OH)_3(dhbupe)_3]^+(4OH^+)$ como resultado de la reacción frente a NaOH. Este cambio en la reactividad de la difosfina, es atribuible, sin duda alguna a la menor estabilidad termodinámica del anillo de siete miembros que se generaría en el supuesto de que la dhbupe actuase como un ligando tridentado mientras que la dhprpe es capaz de generar anillos de seis miembros que están termodinámicamente más favorecidos.

Este carácter no inocente de la difosfinas hidrosolubles ya había sido observado con anterioridad para los complejos clúster de molibdeno análogos,

coordinados a dhprpe, tal y como se había apuntado en el apartado de la introducción.²⁶ Cabe destacar que este comportamiento de las difosfinas también ha sido observado por D. R. Tyler y colaboradores, quienes estudiaron la química de coordinación a hierro(II) de diferentes hidroxialquildifosfinas, comprobando que la naturaleza y la estereoquímica del producto final dependía del disolvente, el contraíón y la longitud de la cadena hidroxialquímica. Concretamente, el complejo octaédrico $\text{cis-}[\text{Fe}(\text{dhprpe})_2]^{2+}$ presenta dos posiciones ocupadas por dos átomos de oxígeno del grupo hidroxilo de la difosfina. Sin embargo, otras hidroxialquildifosfinas de cadena más corta, como la dhmpe, son incapaces de coordinar el oxígeno al átomo metálico de Fe(II), hecho que se atribuye, de nuevo, a la baja estabilidad del anillo resultante.⁷

Teniendo en cuenta el comportamiento peculiar de estas difosfinas y puesto que pueden coexistir en disolución una gran variedad de especies cuya identificación por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ puede resultar muy complicada, se han llevado a cabo un estudio de identificación mediante espectrometría de masas con la finalidad de confirmar la naturaleza de los intermedios de reacción así como los clústeres 3OH^+ y 4OH^+ generados en medio básico. Adicionalmente se estudia la especiación del clúster $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dhprpe})_3]\text{Br}$ en agua con vistas a comparar el comportamiento en disolución de ambas difosfinas, dhprpe y dhbupe.

Así pues, el espectro de EM-ESI para el clúster $1(\text{Br})$ muestra un pico base a una relación masa /carga de 828.1 uma que se corresponde con la especie dicargada libre de bromo $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dhprpe})(\text{dhprpe-H})_2]^{2+}$ que ya ha sido observado con anterioridad para los derivados de molibdeno con dhprpe y dhmpe.^{25,26} La interpretación más razonable para explicar la aparición de este pico implica la sustitución de los tres átomos de bromo del clúster $1(\text{Br})$ por una molécula de agua que se disocia en las condiciones experimentales del espectrómetro y dos grupos alcoxo, resultantes de la desprotonación de dos grupos hidroxilo de dos de las cadenas hidroxialquímicas. Por tanto en disolución existiría la especie hidratada cuya presencia explicaría la aparición de múltiples señales en el espectro de fósforo. La

adición de un exceso de ácido no provocó cambios en el espectro de masas mientras que la adición un exceso de hidróxido de sodio generó la formación del pico molecular a m/z 1655.3 correspondiente a la especie tris-quelato $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dhprpe-H})_3]^+$ (2^+) junto con un el pico base localizado a m/z 839.2 correspondiente al aducto de sodio $[\mathbf{2}+\text{Na}]^{2+}$. La concordancia entre los resultados observados por RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y espectrometría de masas permiten demostrar que el catión 1^+ sufre un ataque de las cadenas hidroxialquílicas en medio básico que generan el catión 2^+ que adicionalmente se ha podido aislar y caracterizar en estado sólido como una sal de PF_6^- tal y como se anunciaba con anterioridad.

Como ya se ha indicado a lo largo del texto, todos los intentos por cristalizar las especies básicas generadas a partir de los derivados de dhbupe 3OH^+ y 4OH^+ han sido infructuosos, por ello resulta de gran utilidad el uso combinado de las técnicas analíticas de RNM de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y espectrometría de masas para elucidar la naturaleza de las especies generadas en disolución acuosa.

Así pues, el espectro de EM-ESI para el clúster $3(\text{Cl})$ en agua neutra, muestra un pico base centrado en m/z 779.8 que puede ser atribuido al dicatión libre de cloro $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhbupe})(\text{dhbupe-H})_2]^{2+}$ en base la relación masa carga y el patrón isotópico característico. Tras la acidificación de la muestra con HCl, se puede observar la señal esperada para el complejo 2^+ a m/z 1668.3 junto con un pico centrado en m/z 834.7 correspondiente a la especie protonada doblemente cargada $[\mathbf{3}+\text{H}]^+$. También se detectan dos picos adicionales a m/z 817.4 y 797.7 que se corresponden con la descoordinación parcial de cloro $[\mathbf{3}-\text{Cl}]^{2+}$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}(\text{dhbupe})_2(\text{dhbupe-H})]^{2+}$ respectivamente.

Para el complejo de wolframio 4^+ , el pico identificativo de la especie $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dhbupe})(\text{dhbupe-H})_2]^{2+}$ a m/z 912.4 se constituye la señal más intensa a pH neutro de manera que la adición de HBr a la disolución acuosa de $4(\text{Br})$ no cambia significativamente el espectro de masas siendo dominado por la señal anteriormente comentada. Este resultado evidencia las diferencias observadas entre la técnicas de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y espectrometría de masas debido a los diferentes

rangos de concentración requeridos en cada una de ellas. No obstante, ambas técnicas son coincidentes en el hecho de que las disoluciones acuosas de **3**(Cl) y **4**(Br) contienen esencialmente especies libre de halógeno de fórmula $[M_3S_4(dhbupe)(dhbupe-H)_2(H_2O)]^{2+}$ (M=Mo, W) que provienen de la sustitución de tres ligandos haluro por una molécula de agua y dos ligandos alcoxo resultado de la desprotonación de dos grupos hidroxilo de dos ligandos dhbupe diferentes. La molécula de agua disocia bajo condiciones de EM-ESI y por ello el pico observado se corresponde con la especie que presenta una vacante de coordinación de fórmula $[M_3S_4(dhbupe)(dhbupe-H)_2]^{2+}$ (M=Mo, W). Este hecho ha sido observado con anterioridad en otros clústeres Mo_3S_4 que contienen hidroxialquildifosfinas.^{25,26}

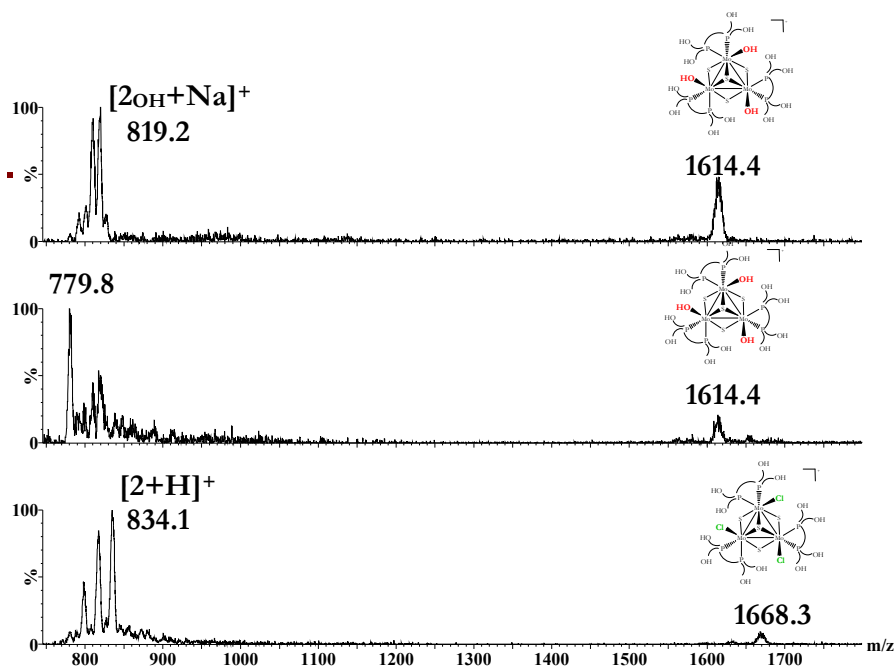


Figura 3.16. Espectro de EM-ESI 2 de las disoluciones 2×10^{-5} M del compuesto **3**(Cl) a $U_c = 10$ V en H_2O (centro) y en presencia de HCl 0.001 M (debajo) y $NaOH$ 0.001 M (arriba). En estos experimentos la cantidad añadida de ácido y base fue limitada debido a los efectos de inhibición de la ionización.

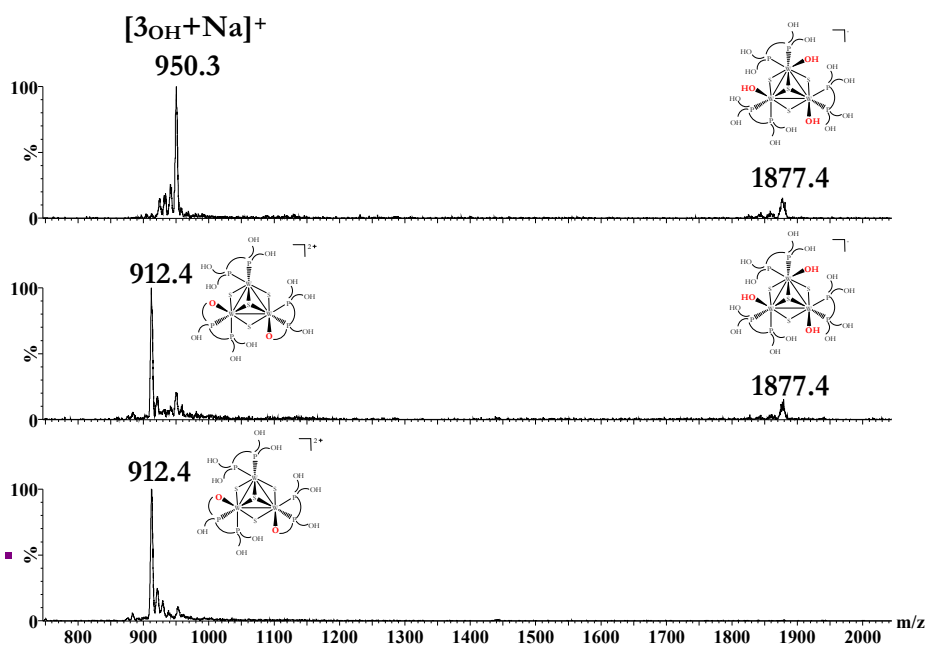


Figura 3.17. Espectro de EM-ESI de las disoluciones 2×10^{-5} M del compuesto **4(Br)** a $U_c = 10$ V en H_2O (centro) y en presencia de HBr 0.001 M (debajo) y $NaOH$ 0.001 M (arriba). En estos experimentos la cantidad añadida de ácido y base fue limitada debido a los efectos de inhibición de la ionización.

La adición de una base como $NaOH$ a la disolución de **3(Cl)** generan un cambio significativo en el espectro de masas de forma que predominan los picos correspondientes a especies mono y dicargadas a m/z 819.2 y m/z 1614.4 que son coincidentes con los cationes $[Mo_3S_4(OH)_3(dhbupe)_3+Na]^{2+}$ ($[3OH+Na]^{2+}$) y $[Mo_3S_4(OH)_3(dhbupe)_3]^+$ ($3OH^+$) respectivamente. Esta formulación está de acuerdo con las dos señales observadas en el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ y la recuperación de la simetría C_3 tras la adición de una base a la disolución acuosa del complejo catiónico 3^+ . Este hecho evidencia de forma inequívoca la estructura en disolución de un nuevo clúster trinuclear que contiene ligandos terminales hidroxilo en medio básico. Se han obtenido resultados similares para el complejo de wolframio coordinado a $dhbue$ de manera que al basificar una disolución acuosa

de 4^+ con NaOH, se observa un espectro de masas dominado por un pico coincidente con la especie monocargada $[W_3S_4(OH)_3(dhbupe)_3]^+$ (4_{OH^+}) a m/z 1877.4 junto con el aducto dicatiónico de sodio a m/z 950.3. ($[4_{OH^+}Na]^{2+}$)

La formación de complejos con ligandos hidroxilo terminales para los derivados de dhbupe en pH básicos es similar a los resultados obtenidos con anterioridad para el cluster $[Mo_3S_4Cl_3(dhmpe)_3](Cl)^{25}$ y contrasta con el comportamiento observado para los clústeres $[Mo_3S_4Cl_3(dhprpe)_3](Cl)^{26}$ y $[W_3S_4Br_3(dhprpe)_3](Br)$ ($1(Br)$) donde la adición de una base genera la formación de un anillo de seis miembros M-O-C-C-C-P obteniéndose como resultado el catión $[M_3S_4(dhprpe-H)_3]^+$. Esta coordinación del oxígeno perteneciente al grupo hidroxilo de los ligandos no tiene lugar en los sistemas $[M_3S_4X_3(dhbupe)_3]^+$ (M=Mo,W; X=Cl, Br), hecho que se debe, con mucha probabilidad, a la baja estabilidad termodinámica asociada a la formación de un anillo de siete miembros de forma que la estructura en la que la difosfina actúa como ligando tridentado no está favorecida y por ello se obtiene la coordinación de ligandos hidroxilo. Tal y como se apuntó anteriormente, esta situación ha sido observada por D. R. Tyler y colaboradores en complejos monometálicos de hierro(II) aunque la coordinación de las cadenas hidroxialquílicas no implica su desprotonación.⁷

A la vista de los equilibrios estudiados en el apartado anterior, se ha llevado a cabo, en colaboración con el profesor M. G. Basallote de la Universidad de Cádiz, una investigación cinético-mecanística mediante la técnica de stopped-flow.

En primer lugar se ha estudiado la reacción de los complejos $3(Cl)$ y $4(Br)$ frente a la base KOH para generar los respectivos hidroxilo complejos. Así pues, se observa que para el complejo $3(Cl)$ la reacción de sustitución obedece a la expresión de la ecuación 3.6, donde k_{obs} muestra una dependencia lineal con la concentración de base siendo $b = 22 \pm 3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

$$k_{obs} = b [OH^-] \quad (3.6)$$

Se resuelve una única etapa cinética para las tres sustituciones consecutivas de manera que para el complejo **3**(Cl), la reacción transcurre en los tres centros metálicos con control estadístico, hecho que ya ha sido observado con anterioridad en estudios cinético-mecánicos de otras entidades clúster.^{20,23,33-35} y que se demuestra porque los cambios espectrales coinciden con lo esperado, esto es, la conversión del complejo triclora a trihidroxo. En cambio, la reacción de **4**(Br) frente a la base, muestra requiere un modelo con tres exponenciales consecutivos y aunque la evolución espectral evidencia que los centros metálicos se comportan como cromóforos independientes, se observan desviaciones de la cinética estadística de manera que se obtienen tres constantes de velocidad correspondientes a las tres etapas $k_1 = 27 \pm 8 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0.7 \pm 0.1 \text{ s}^{-1}$ y $k_3 = 0.13 \pm 0.02 \text{ s}^{-1}$ estos valores indican que la relación $k_1:k_2:k_3$ es de 208:5.4:1 que está suficientemente aleja de la relación estadística 3:2:1. Las razones que llevan a la existencia de estas desviaciones no están claras aunque cabe señalar que en un trabajo reciente se ha demostrado que las diferencias en los espectros electrónicos de las especies intermedias respecto al comportamiento como cromóforos independientes pueden compensar las desviaciones de las constantes de velocidad respecto de la previsión estadística, de manera que los cambios espectrales se simplificarían a un modelo con una sola etapa aparente, con más razón, cuando a ello se añaden los inevitables errores experimentales y de ajuste.³⁵

A continuación se ha estudiado la reacción inversa, es decir, la sustitución de ligandos hidroxilo por ligandos halógeno para los complejos **3**(Cl) y **4**(Br). Para ello se ha evaluado la reacción de sustitución al hacer reaccionar los clústeres con ligandos hidroxilo en disolución frente a las sales halogenadas de tetrabutilamonio TBACl y TBABr pero no se observa reacción alguna. De hecho se demuestra que la presencia de protones es imprescindible, siendo efectivo el proceso de sustitución cuando se emplea como fuente de halógeno, HCl y HBr. Así pues, la reacción del complejo en disolución **3OH**⁺ frente a HCl, ocurre en los tres centros metálicos, de forma secuencial con constantes de velocidad que muestran desviaciones

significativas con respecto a la predicción estadística. Los valores de estas constantes para las dos primeras sustituciones no se han podido calcular debido a que ocurren durante el proceso de mezcla de la técnica stopped-flow y por tanto solo se ha obtenido información de la tercera sustitución. Este hecho implica que la constante calculada se formule como k_{3obs} , la cual muestra una dependencia de primer orden respecto a la concentración de ácido tal y como indica la ecuación 3.7 donde $c = 8 \pm 2 \text{ s}^{-1}$ y $d = 95 \pm 6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

$$k_{obs} = c + d [HX]_0 \quad (3.7)$$

La reacción del complejo catiónico en disolución 4OH^+ frente a HBr, muestra una cinética más compleja pero aun así el análisis de los datos sugiere la existencia de etapas demasiado rápidas para ser detectadas mediante la técnica de stopped-flow, de forma que la información cinética solamente puede ser obtenida para la sustitución del tercer centro metálico. De la misma forma que para el complejo de molibdeno, el complejo análogo de wolframio en medio básico 4OH^+ muestra un comportamiento frente a la sustitución de ligandos hidroxilo por ligandos bromo, que se aleja de la predicción estadística de manera que la constante de velocidad se ajusta a la ecuación 3.7 siendo $c = 4 \pm 1 \text{ s}^{-1}$ y $d = 43 \pm 3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Puesto que no existen moléculas de HCl o HBr en disolución acuosa, se han llevado a cabo experimentos adicionales con la finalidad de separar el efecto de los protones y de los aniones haluro en la cinética de la reacción. En estos experimentos, la concentración de protones se ha mantenido constante mientras que la concentración de cloruro o bromuro se ha ido variando de forma sistemática. Así pues, para una concentración de protones de 0.475 M se obtienen unos resultados similares a la reacción frente a ácidos de manera que las primeras sustituciones ocurren durante el tiempo de mezcla de la técnica stopped-flow y por tanto la información cinética se deriva únicamente de la sustitución del tercer centro

metálico. En este caso, los valores de k_{obs} muestran una dependencia que se ajusta a la ecuación 3.8.

$$k_{obs} = c + d [X^-] \quad (3.8)$$

Como resultado de este estudio cinético, se concluye que los tres centros metálicos para ambos clústeres se comportan de manera independiente y que las desviaciones surgen debido a que las relación de las constantes de velocidad observadas no siguen la predicción estadística 3:2:1, guardando una relación 208:5:1 para el clúster 4(Br).

En general, las leyes de las constantes de velocidad presentan dos términos, uno de ellos dependiente del ligando entrante y el otro independiente de él. Así, la cinética de sustitución de ligandos hidroxilo por ligandos haluro, sigue la ecuación 3.8 donde c y d se corresponden con los términos independientes y dependientes respecto a la concentración de haluro, respectivamente.

Para la reacción inversa, la situación no es tan evidente dado que el clúster de molibdeno presenta una cinética dependiente de la concentración de OH^- mientras que el clúster análogo de wolframio solamente muestra un término con una dependencia de primer orden respecto a la concentración de OH^- . Sin embargo, se puede considerar que ambas leyes de velocidad surgen de diferentes simplificaciones comunes, realizadas sobre la ecuación 3.9.

$$k_{obs} = a + b [OH^-] \quad (3.9)$$

Con toda esta información cinética se pueden proponer los dos mecanismos de reacción paralelos que se representan en la figura 3.13 para un único centro metálico.

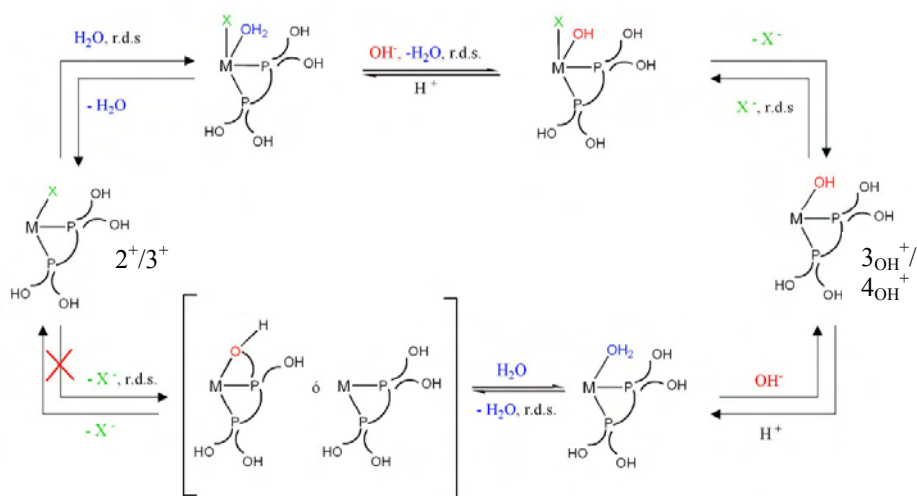


Figura 3.18. Mecanismo de reacción para la sustitución reversible de ligandos haluro por ligandos hidroxilo en medio acuoso.

El mecanismo reversible de reacción representado en la parte superior de la figura es fundamentalmente asociativo y presenta el ataque de una molécula de agua al metal como etapa controlante para la obtención del complejo con ligandos hidroxilo, mientras que en el proceso reversible, el ataque del haluro constituye la etapa lenta.

El mecanismo reversible representado en la parte inferior de la figura, presenta un carácter disociativo o de intercambio en el que la etapa controlante en el sentido de la sustitución del hidroxilo coordinado, puede corresponder a la disociación de agua o al ataque de un grupo alcohol de la cadena hidroxialquílica de la difosfina para formar un anillo quelato. Por lo que hace al sentido inverso del mecanismo, no ha sido posible obtener información cinética suficiente, hecho que probablemente se debe a la lentitud de la reacción en el sentido de la sustitución del haluro siendo la etapa controlante, presumiblemente, la disociación del haluro (con o sin coordinación de una molécula de agua).

3.4. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, *32*, 1524.
- (2) Dilworth, J. R.; Parrott, S. J. *Chemical Society Reviews* **1998**, *27*, 43.
- (3) Blower, P. J. *Transition Met. Chem.* **1998**, *23*, 109.
- (4) Kothari, K. K.; Raghuraman, K.; Pillarsetty, N. K.; Hoffman, T. J.; Owen, N. K.; Katti, K. V.; Volkert, W. A. *Appl. Radiat. Isot.* **2003**, *58*, 543.
- (5) Katti, K. V.; Gali, H.; Smith, C. J.; Berning, D. E. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 9.
- (6) James, B. R.; Lorenzini, F. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 420.
- (7) Miller, W. K.; Gilbertson, J. D.; Leiva-Paredes, C.; Bernatis, P. R.; Weakley, T. J. R.; Lyon, D. K.; Tyler, D. R. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5453.
- (8) Driessen-Holscher, B.; Heinen, J. J. *Organomet. Chem.* **1998**, *570*, 141.
- (9) Baxley, G. T.; Miller, W. K.; Lyon, D. K.; Miller, B. E.; Nieckarz, G. F.; Weakley, T. J. R.; Tyler, D. R. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6688.
- (10) Fukuoka, A.; Kosugi, W.; Morishita, F.; Hirano, M.; McCaffrey, L.; Henderson, W.; Komiya, S. *Chem. Commun.* **1999**, 489.
- (11) Baxley, G. T.; Weakley, T. J. R.; Miller, W. K.; Lyon, D. K.; Tyler, D. R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *116*, 191.
- (12) Chatt, J.; Leigh, G. J.; Slade, R. M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2021.
- (13) Ellis, J. W.; Harrison, K. N.; Hoyer, P. A. T.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G.; Smith, M. B. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3026.
- (14) Reddy, V. S.; Katti, K. V.; Barnes, C. L. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 367.
- (15) Reddy, V. S.; Katti, K. V.; Barnes, C. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1301.
- (16) Reddy, V. S.; Berning, D. E.; Katti, K. V.; Barnes, C. L.; Volkert, W. A.; Ketring, A. R. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1753.
- (17) Berning, D. E.; Katti, K. V.; Barnes, C. L.; Volkert, W. A.; Ketring, A. R. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2765.
- (18) Nell, B. P.; Swor, C. D.; Zakharov, L. N.; Tyler, D. R. *Polyhedron* **2012**, *45*, 30.

- (19) Anyushin, A. V.; Abramov, P. A.; Kompankov, N. B.; Sokolov, M. N.; Fedin, V. P. *Russ. J. Coord. Chem.* **2013**, *39*, 77.
- (20) Hernandez-Molina, R.; Sokolov, M. N.; Sykes, A. G. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 223.
- (21) Sokolov, M. N.; Gushchin, A. L.; Naumov, D. Y.; Gerasko, O. A.; Fedin, V. P. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2431.
- (22) Akashi, H.; Shibahara, T. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*, 572.
- (23) Algarra, A. S. G.; Basallote, M. G.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5774.
- (24) Vicent, C.; Feliz, M.; Llusar, R. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12550.
- (25) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Segarra, M. D.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7668.
- (26) Basallote, M. G.; Jesus Fernandez-Trujillo, M.; Angel Pino-Charnorro, J.; Beltran, T. F.; Corao, C.; Llusar, R.; Sokolov, M.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6794.
- (27) Llusar, R.; Uriel, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1271.
- (28) Cotton, F. A.; Kibala, P. A.; Matusz, M.; McCaleb, C. S.; Sandor, R. B. W. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2623.
- (29) Sasaki, M.; Sakane, G.; Ouchi, T.; Shibahara, T. *Journal of Cluster Science* **1998**, *9*, 25.
- (30) Basallote, M. G.; Estevan, F.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Hoyos, D. A.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C. *Dalton Trans.* **2004**, 530.
- (31) Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Uriel, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1463.
- (32) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Castillo, C. E.; Corao, C.; Llusar, R.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Vicent, C. *Dalton Trans.* **2006**, 5725.
- (33) Hernandez-Molina, R.; Sykes, A. G. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *187*, 291.
- (34) Algarra, A. G.; Feliz, M.; Fernández-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Vicent, C.; Basallote, M. G. *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 4582.

- (35) Algarra, A. G.; Fernández-Trujillo, M. J.; Basallote, M. G. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5036.

4

CLÚSTERES HIDROXO E HIDROSULFURO CON DIFOSFINAS Y SU ACTIVIDAD EN FASE GAS

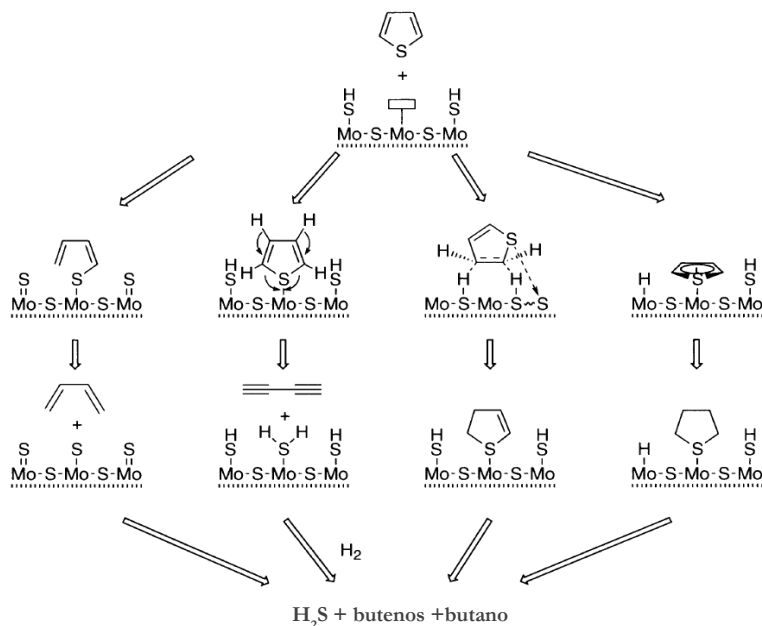
4. CLÚSTERES HIDROXO E HIDROSULFURO CON DIFOSFINAS Y SU ACTIVIDAD EN FASE GAS	63
4.1. INTRODUCCIÓN	65
4.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	72
4.3. ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE OXIDACIÓN DE ALCOHOLES Y TIOLES EN FASE GAS	82
4.4. BIBLIOGRAFÍA.....	104

4.1. INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas, la preparación de complejos de metales de transición que contienen ligandos hidroxilo¹⁻³ e hidrosulfuro^{4,5} ha constituido un reto en química de coordinación debido a sus potenciales aplicaciones en catálisis industrial y enzimática.^{3,5}

Los complejos de coordinación de metales de transición funcionalizados con ligandos hidrosulfuro (SH) presentan gran interés debido a la flexibilidad de coordinación de este ligando que se clasifica como dador de azufre. La química de los complejos con este tipo de ligando, ha sido revisada en la literatura y sorprendentemente es mucho menos extensa⁶⁻⁹ que la de otros ligandos dadores de azufre, tales como el ligando sulfuro (S^{2-}),¹⁰⁻¹⁴ polisulfuro (S_n^{2-})^{7,15} tiolato(SR^-)^{16,17} y tioéster (SR_2)^{18,19}. De hecho, la existencia de compuestos con ligandos terminales SH se limita a unos pocos ejemplos de molibdeno y wolframio^{5,20} que generalmente contienen ligandos ciclopentadienilo, monofosfinas, fosfinas multidentadas, fenantrolinas, o tioligandos macrocíclicos en su esfera de coordinación.

Los ligandos hidrosulfuro, pueden actuar como ligandos terminales dadores de un electrón o pueden actuar como ligandos puente donando tres o cinco electrones. Esta función química, cuando se une a superficies metálicas, se postula como la especie activa en los procesos catalíticos de hidrodesulfuración (HDS). En el esquema 4.1 se muestra el mecanismo típico de reacción propuesto para el proceso de HDS de tiofeno²¹ catalizado por sulfuro de molibdeno donde los grupos SH ceden átomos de hidrogeno que provocan la activación del enlace C-S de la molécula orgánica.

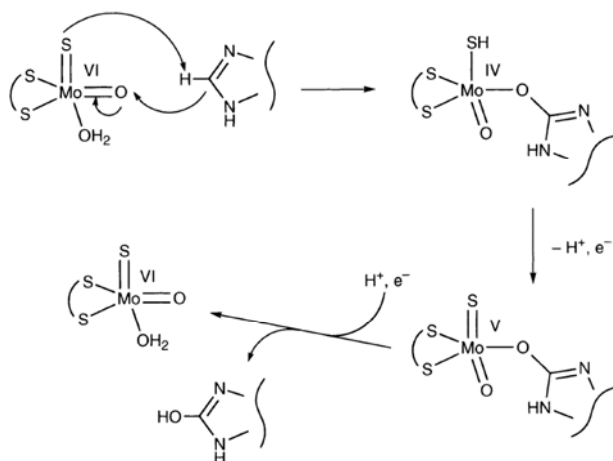


Esquema 4.1. Mecanismo de reacción propuesto para el proceso de Hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno catalizado por sulfuro de molibdeno.

El papel de los grupos SH terminales es clave, tanto en catálisis heterogénea, tal es el caso de los catalizadores de sulfuro de molibdeno soportados sobre óxido de aluminio,^{22,23} como en catálisis homogénea, por ejemplo en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno catalizada por complejos de iridio,^{24,25} viene apoyado por estudios espectroscópicos de infrarrojo. En ambos casos, se fórmulan las complejos con ligandos SH terminales como especies activas en este proceso de reducción.

Los grupos SH pueden funcionalizar fácilmente lo que da lugar a una química muy versátil que resulta crucial en catálisis enzimática. Por ejemplo, en el mecanismo propuesto para la enzima xantina oxidasa, un complejo mononuclear de molibdeno participa en el proceso catalítico de hidroxilación oxidativa de heterociclos aromáticos donde el enlace M-SH se forma como resultado de una

transferencia protónica a un ligando terminal sulfuro, tal y como se observa en el esquema 4.2



Esquema 4.2. Mecanismo de reacción propuesto para el proceso hidroxilación oxidativa de heterociclos aromáticos catalizado por la enzima xantina oxidasa.

Los complejos de metales de transición coordinados funcionalizados con ligandos hidroxilo, se postulan con frecuencia como especies intermedias activas en procesos catalíticos tales como la reacción de oxidación de Wacker¹, la reacción de *water gas shift* (WGS)^{26,27}, la reacción de hidrocarbonilación de olefinas²⁸ y la reacción de deshidrogenación de alcoholes,¹ procesos que en muchas ocasiones involucran la participación de moléculas de agua. Sin embargo, el aislamiento y caracterización completa de este tipo de hidroxocomplejos constituye un gran reto debido a la tendencia que presentan hacia a la descomposición y la oligomerización²⁹ como consecuencia de la elevada reactividad del enlace M-OH. Los centros metálicos, normalmente en bajo estado de oxidación, se comportan como ácidos débiles frente a los ligandos OH que actúan como bases fuertes. Esta desigualdad de interacciones base fuerte/ácido débil resulta en un enlace M-OH bastante débil que por consiguiente, presenta una amplia reactividad.

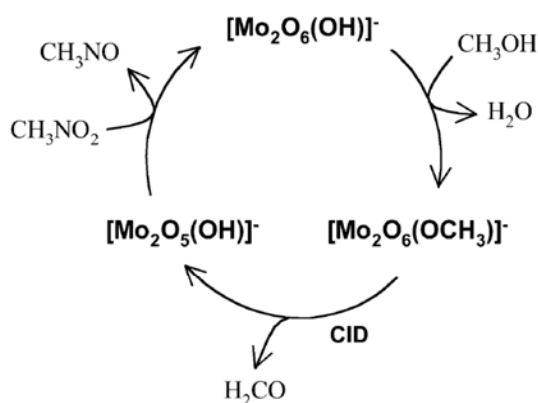
Los óxidos metálicos, especialmente los constituidos por metales del grupo 6, juegan un papel crucial en el campo de la catálisis heterogénea y participan en la producción de compuestos químicos a escala industrial presentando una gran actividad y selectividad.³⁰⁻³³ Las aplicaciones más relevantes incluyen reacciones de deshidrogenación de alcoholes para generar aldehídos o la deshidrogenación e isomerización de alcanos. En estos procesos de activación de enlaces C-H y O-H, el grupo funcional M-OH junto con los grupos funcionales metal-oxo (M=O) y metal-alcoxo (M-OR) se han formulado como especies intermedias clave generadas en la superficie del catalizador heterogéneo.³⁴⁻³⁶ Sin embargo, la elucidación del mecanismo de reacción por el cual transcurre el proceso catalítico heterogéneo es de gran complejidad debido a la composición irregular que presenta la superficie bajo las condiciones de reacción. Por ello cualquier intento de estudiar y comprender la estructura compleja de esta superficie es fundamental con vistas a mejorar su actividad y selectividad.

La superficie de estos catalizadores heterogéneos puede considerarse como un ensamblaje de especies polinucleares de fórmula M_nO_x de diferente tamaño (n) y estequiometría (n/x), que sirven de modelos simples para el estudio de la interacción entre los centros activos de un óxido y las moléculas orgánicas.³⁷⁻³⁹ Una manera eficiente de abordar el estudio de este modelo polinuclear M_nO_x consiste en su transferencia a fase gas en un entorno controlado. En este contexto, la técnica de espectrometría de masas en tándem surge como una aproximación excelente para obtener información fundamental sobre la estructura y reactividad intrínseca de las especies M_nO_x .⁴⁰⁻⁴⁵

H. Schwarz y colaboradores han demostrado que las especies de fórmula MX_2 (M=Fe, Co, Ni ; X=Br, I) obtenidas en fase gas mediante técnicas espectrométricas, son capaces de activar la molécula de metanol. La activación selectiva del enlace C-H frente al enlace O-H depende de la naturaleza del metal de transición, de manera que los complejos de hierro exhiben la activación del grupo alcohol que se explica por la formación del ion en fase gas $[Fe-OCH_3]^+$ mientras

que los complejos de níquel muestran la activación eficiente del enlace C-H que se observa por la formación del catión $[\text{Ni-CH}_2\text{OH}]^+$ en fase gas. Los complejos de cobalto muestran una selectividad menor hacia la naturaleza del enlace y como resultado se observa la formación de ambas especies $[\text{Co-OCH}_3]^+$ y $[\text{Co-CH}_2\text{OH}]^+$ como resultado de la activación del enlace O-H y C-H, respectivamente.⁴⁶

Los clústeres de metales de transición con estructura bien definida constituyen modelos excelentes para llevar a cabo estudios catalíticos donde los efectos de tamaño y nuclearidad parecen ser cruciales para la determinación de su reactividad. O'Hair y colaboradores, demostraron por primera vez que el dímero aniónico $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OH})]^-$ cataliza de forma eficiente la transformación de metanol a formaldehído en fase gas (ver esquema 4.3), mientras que su congénere mononuclear $[\text{MoO}_3(\text{OH})]^-$ no presenta esta reactividad.⁴⁷ En este sentido, H. Schwarz, D. Schröder y colaboradores también han estudiado, recientemente, la influencia del tamaño o nuclearidad de los clústeres catiónicos de vanadio V_n^+ ($n=1-7$) cuando catalizan la reacción de oxidación de metanol en fase gas y concluyen que únicamente las especies generadas en fase gas con $n \geq 3$ son capaces de deshidrogenar este sustrato.⁴⁸



Esquema 4.3. Mecanismo de reacción propuesto por O'Hair y colaboradores para el proceso catalítico de oxidación de metanol a formaldehído.⁴⁷

En el caso de catalizadores heterogéneos de metales de transición del grupo seis, los trímeros formulados como $M_3(\mu-O)_3O_6$ ($M=Mo, W$) se postulan como modelos de superficie los óxidos MO_3 ($M=Mo, W$) utilizados habitualmente para la oxidación de alcoholes y la transformación de otras moléculas pequeñas.⁴⁹⁻⁵¹ Esta estructura, que se representa de forma esquemática en la figura 4.1, guarda una gran relación topológica con la estructura de los calcogenuro clúster trinucleares $M_3(\mu_3-S)(\mu_2-S)_3$ ($M=Mo, W$) que se estudian en el presente trabajo.

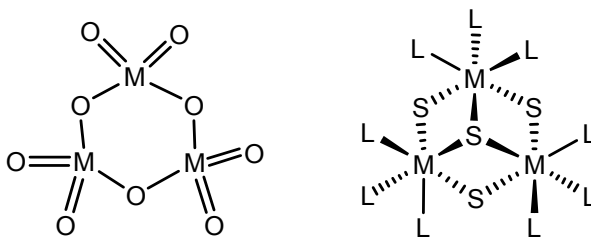
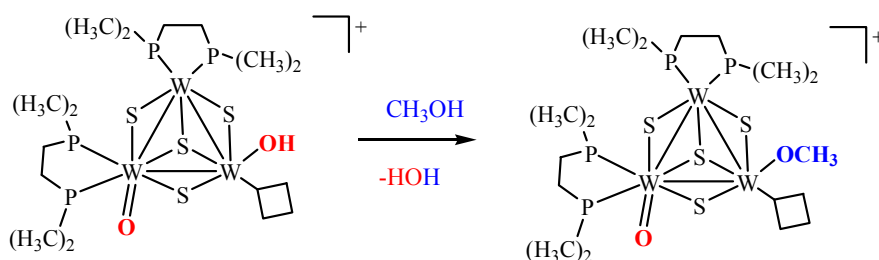


Figura 4.1. Estructura propuesta para el modelo de catalizador heterogéneo M_3O_9 (izquierda) y la estructura del clúster cuboidal $M_3S_4L_9$ (derecha).

Estas similitudes estructurales motivaron el estudio de la reactividad de los complejos clúster $W_3(\mu_3-S)(\mu_2-S)_3$ generados en fase gas, que contienen ligandos hidroxilo y oxo. Así, en 2008, el grupo de Materiales Moleculares de la Universitat Jaume I que dirige la profesora R. Llusar demostró la excelente capacidad de la técnica de espectrometría de masas con ionización electrospray a la hora de generar especies clúster de fórmula $[W_3S_4(dmpc)_2(OH)O]^+$ y estudiar su reactividad frente a metanol a través de la formación de complejos metoxo tal y como se muestra en el esquema 4.4.⁵²



Esquema 4.4. *Reacción de activación de metanol por especies clúster trinucleares $[W_3S_4(dmpe)_2(OH)O]^+$ en fase gas.*

En este trabajo se llevaron a cabo experimentos de marcaje isotópico junto con estudios computacionales que permitieron concluir que la especie clúster que contiene ligandos oxo e hidroxilo $[W_3S_4(dmpe)_2(OH)O]^+$ es capaz de activar el enlace O-H de la molécula de metanol, la cual reacciona con el ligando hidroxilo del clúster para generar una molécula de agua, obteniéndose como resultado la especie clúster, en fase gas, con el ligando metoxo $[W_3S_4(dmpe)_2(OCH_3)O]^+$. Los resultados experimentales en fase gas en combinación con los resultados del estudio teórico permitieron proponer un mecanismo de reacción que involucra un estado de transición de cuatro centros y cuatro electrones para la activación de la molécula de metanol, similar al formulado en el proceso de activación de la molécula de metano mediado por óxidos del grupo seis.⁵³ Este trabajo que constituye un antecedente para la química que se desarrolla en este capítulo, demuestra que la especie clúster $[W_3S_4(dmpe)_2(OCH_3)O]^+$ también puede ser generada en fase gas en la región de la fuente del espectrómetro de masas al inyectar una disolución metanólica del clúster catiónico precursor $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3]^+$. Esta especie generada en la fuente de ionización puede ser sometida a experimentos de disociación inducida por colisión que resultan en la fragmentación del clúster con el ligando metoxo para generar formaldehído como resultado de una transferencia de hidrógeno.⁵²

Estos resultados ponen de manifiesto la idoneidad de las entidades clúster trinucleares del grupo seis que se tratan en la presente tesis, como modelos de superficies de catalizadores heterogéneos susceptibles de ser estudiados en fase gas

y constituyen la hipótesis de partida del estudio que se describe en el presente capítulo.

Para ello, se ha evaluado capacidad del complejo $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dmpe})_3]^+$ como precursor de especies activas en fase gas capaces de activar la molécula de etanol con objeto de extender los resultados obtenidos para la transformación de metanol a formaldehído, descritos en párrafos anteriores. Paralelamente, se ha investigado la influencia del metal sustituyendo wolframio por molibdeno en el clúster trimetálico de partida. Con el fin de demostrar el factor clave de los grupos hidroxilo a la hora de generar especies activas para la oxidación de alcoholes hemos sustituido estos grupos por ligandos hidrosulfuro y estudiado la fragmentación en fase gas de estos complejos. La elucidación de los mecanismos involucrados se lleva a cabo mediante un estudio teórico basado en métodos del funcional de densidad.

4.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

La metodología sintética empleada para la preparación de clústeres de unidad central Mo_3S_4 coordinados a ligandos hidroxilo e hidrosulfuro se basa en la sustitución de ligandos terminales a partir del clúster precursor clorado $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$. La idoneidad de este clúster como precursor en este tipo de reacciones de sustitución de ligandos se explica por dos motivos diferentes: i) la elevada robustez de la unidad central Mo_3S_4 impide la fragmentación o reordenamiento para dar lugar a especies de menor nuclearidad durante las condiciones de reacción; ii) las posiciones externas del entorno de coordinación octaédrico de los átomos de molibdeno están ocupadas por ligandos difosfina ($\text{dmpe} = 1,2\text{-bis(dimetilfosfino)etano}$) que aportan cristalinidad a la especie clúster y presentan una elevada inercia frente a la sustitución de ligandos, hecho que permite bloquear estas posiciones de coordinación lo que resulta en la sustitución selectiva del ligando cloro, preservando de este modo la simetría C_3 característica de estas entidades clúster.

La ruta sintética general seguida para obtener los dos nuevos complejos clúster de molibdeno, se basa en la reacción del precursor $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ con un exceso de la sal sódica del ligando a incorporar. En la figura 4.2 se muestra un esquema de la metodología de síntesis general mediante la cual se han incorporado los ligandos hidroxilo e hidrosulfuro.

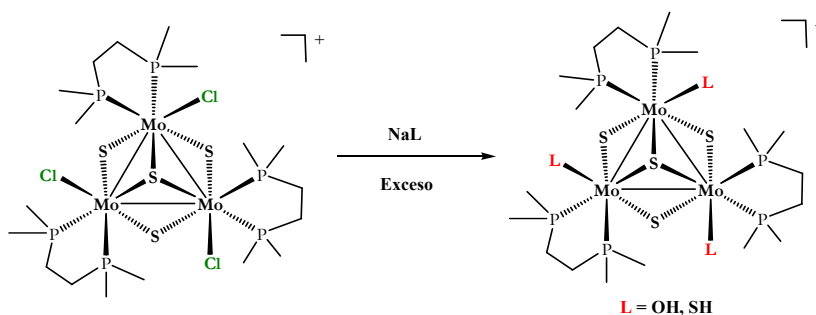


Figura 4.2. Representación esquemática de la metodología de síntesis de los clústeres 5^+ y 6^+ .

Para la obtención del clúster $5(\text{PF}_6)$, el clúster precursor halogenado se disuelve en una mezcla de acetonitrilo:agua (2:1) y se hace reaccionar con un exceso de NaOH en disolución acuosa durante cinco horas. El transcurso de la reacción conlleva un cambio de coloración progresivo de verde a marrón-rojizo. El avance de la reacción se ha determinado mediante espectrometría de masas (ESI) y RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. El compuesto $5(\text{PF}_6)$ se ha obtenido en forma analíticamente pura con un rendimiento del 93% tras un proceso de extracción el clúster en diclorometano y lavado con agua para eliminar las sales reactantes y formadas (NaCl), posterior secado de la fase orgánica con MgSO_4 anhidro, filtración y evaporación del disolvente a vacío.

El compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ $5(\text{PF}_6)$ se ha caracterizado mediante espectrometría de masas utilizando la técnica de electrospray como fuente de ionización (EM-ESI) y RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. En el espectro de masas del complejo $5(\text{PF}_6)$ en acetonitrilo, a un voltaje de cono de 3 V, el pico base a 918 u.m.a., se asigna al ion pseudomolecular de fórmula $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dmpe})_3]^+$.

También se detecta un pico correspondiente a una especie dicargada que se asocia a la pérdida de 18 u.m.a. de la molécula neutra de H₂O, hecho que ya ha sido observado con anterioridad para el clúster homólogo de wolframio.⁵⁴ En la figura 4.3 se muestra el espectro de masas del compuesto **5**(PF₆), donde se identifica el pico correspondiente a la especie **5**⁺, junto con la distribución isotópica simulada.

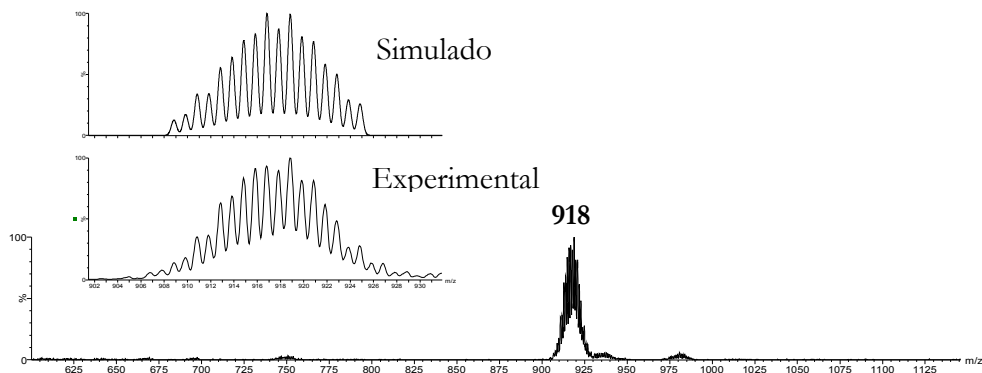


Figura 4.3 Espectro de masas experimental y simulado del clúster catiónico $[Mo_3S_4(OH)_3(dmpe)_3] (5^+)$.

En la figura 4.4 se muestra el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ del complejo **5**(PF₆) donde se observan dos señales de igual intensidad, cuya multiplicidad cuadruplete se explica por la existencia de acoplamientos escalares entre átomos de fósforo de diferentes fosfinas (P-Mo-Mo-P) ($^3J_{P-P}$) junto con el acoplamiento entre átomos de fósforo situados en posición geminal (P-Mo-P) de manera que el sistema no se puede interpretar en base a un tratamiento de primer orden y presenta un sistema de spin del tipo AA'A''BB'B'' con dos grupos de tres núcleos de fósforo química pero no magnéticamente equivalentes. Este hecho ya se ha tratado en el capítulo 3 para el clúster hidrosoluble **3**(Cl) y está de acuerdo con otros ejemplos que se encuentran en la literatura.⁵⁵

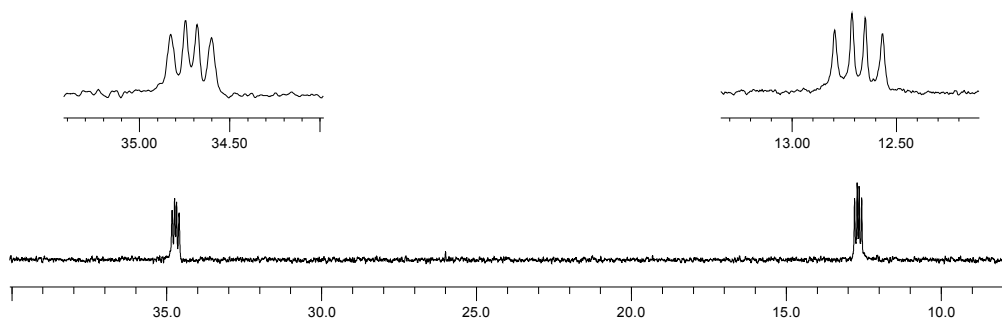


Figura 4.4. RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**5**(PF_6)).

La obtención del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{SH})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**6**(PF_6)) en elevados rendimientos (89%) se ha llevado a través de la misma estrategia sintética de sustitución de ligandos terminales empleada para el complejo (**5**(PF_6)). La síntesis del complejo **6**(PF_6) se ha llevado a cabo haciendo reaccionar, durante 3 horas y a 45 °C, el clúster precursor clorado disuelto en THF anhidro con un exceso de NaSH que se añade disuelto en una pequeña cantidad de metanol. El progreso de la reacción conlleva un cambio de coloración progresivo de la suspensión desde verde a marrón-rojizo. Esta síntesis se ha realizado a 45 °C con la finalidad de incrementar la solubilidad del clúster precursor en la mezcla de disolventes de reacción favoreciendo de esta manera el intercambio de ligandos cloro por ligandos hidrosulfuro. El avance de la reacción se ha determinado principalmente mediante espectrometría de masas (ESI) y RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. El compuesto **6**(PF_6) se ha obtenido en forma analíticamente pura tras la eliminación del disolvente a vacío seguida de la redisolución del sólido en diclorometano, posterior filtrado para eliminar el exceso de sales reactantes y las formadas (NaCl), evaporación del disolvente a vacío y lavado secuencial del sólido resultante con agua, isopropanol frío y dietil éter.

De igual forma que para el compuesto análogo con ligandos hidroxilo, **5**(PF_6), el compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{SH})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ **5**(PF_6) se ha caracterizado principalmente mediante espectrometría de masas utilizando la técnica de electrospray como

fuelle de ionización (EM-ESI) y RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. En el espectro de masas del complejo $\mathbf{6}(\text{PF}_6)$ en acetonitrilo, a un voltaje de cono de 20 V, el pico base a 966 u.m.a., se asigna al ion pseudomolecular de fórmula $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{SH})_3(\text{dmpe})_3]^+$.

En la figura 4.5 se muestra el espectro de masas del compuesto $\mathbf{6}(\text{PF}_6)$, donde se identifica el pico correspondiente a la especie $\mathbf{6}^+$, junto con la distribución isotópica simulada.

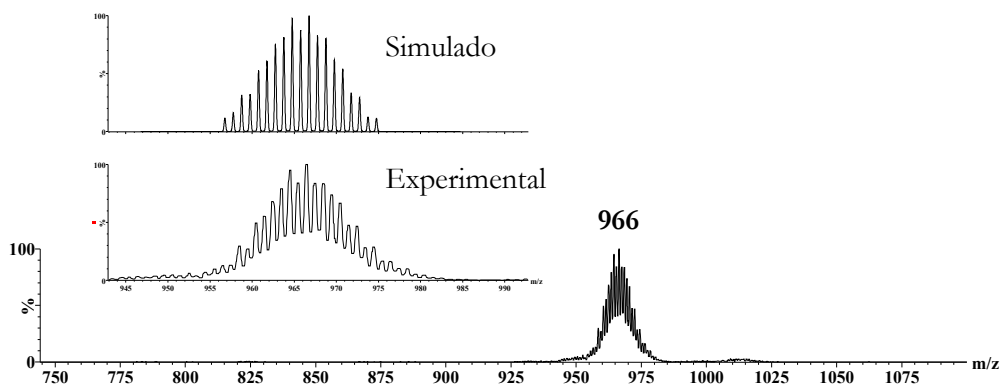


Figura 4.5. Espectro de masas experimental y simulado del clúster catiónico $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{SH})_3(\text{dmpe})_3]^+$ ($\mathbf{6}^+$).

En la figura 4.6 se muestra el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $\mathbf{6}(\text{PF}_6)$ donde se observan dos señales de igual intensidad, cuya multiplicidad doblete es debida al acoplamiento entre los distintos átomos de fósforo de la misma difosfina (P-Mo-P), situados en posición geminal ($^2J_{\text{P-P}}$) por encima y por debajo del plano formado por los tres átomos metálicos. La aparición de dos únicas señales de fósforo está de acuerdo con la simetría C_3 característica de este tipo de sistemas y evidencia la equivalencia química de las tres difosfinas.

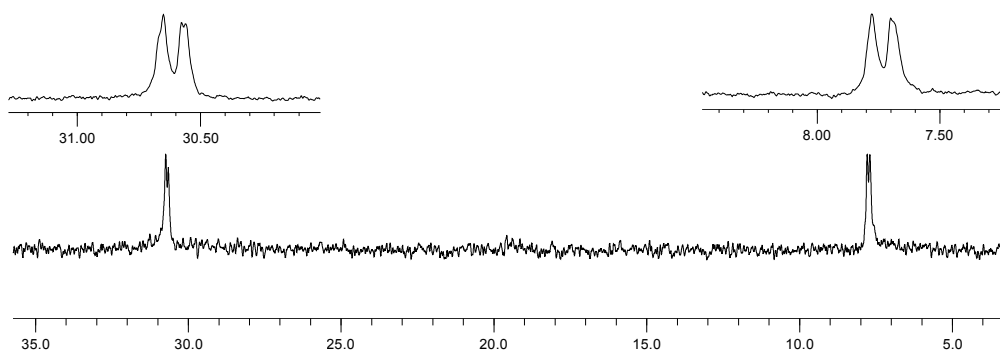


Figura 4.6. RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{SH})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**6**(PF_6)).

La caracterización de los compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**5**(PF_6)) y $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{SH})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**6**(PF_6)) mediante espectroscopia de IR se ha realizado básicamente a modo de huella dactilar. En ambos casos, se observan bandas por encima de 1000 cm^{-1} que se corresponden con las vibraciones de los enlaces P-C, C-H y C-C del ligando difosfina y las señales correspondientes al anión PF_6^- .^{56,57}

El espectro de UV-Vis permite identificar bandas a elevada energía (por debajo de 360 nm), bandas de menor energía comprendidas en el intervalo $370\text{-}410\text{ nm}$ y bandas de energía más débil en el intervalo $570\text{-}610\text{ nm}$. Las bandas de absorción situadas en el rango del visible se asocian a transiciones entre orbitales moleculares metálicos ($1e \rightarrow 2a_1$) para la unidad Mo_3S_4 , mientras que las transiciones de mayor energía se asocian a transiciones metal-ligando.⁵⁸

La caracterización de los compuestos **5**(PF_6) y **6**(PF_6) se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X en monocristal. El complejo catiónico 7^+ cristaliza como sal de tetrafenilborato (**5**(BPh_4)) tras un cambio de contraíón, en el grupo espacial P-1, el cual no impone ninguna restricción por simetría. En cambio el compuesto **6**(PF_6), cristaliza en el grupo espacial I23 que impone por cristalografía una simetría C_3 .

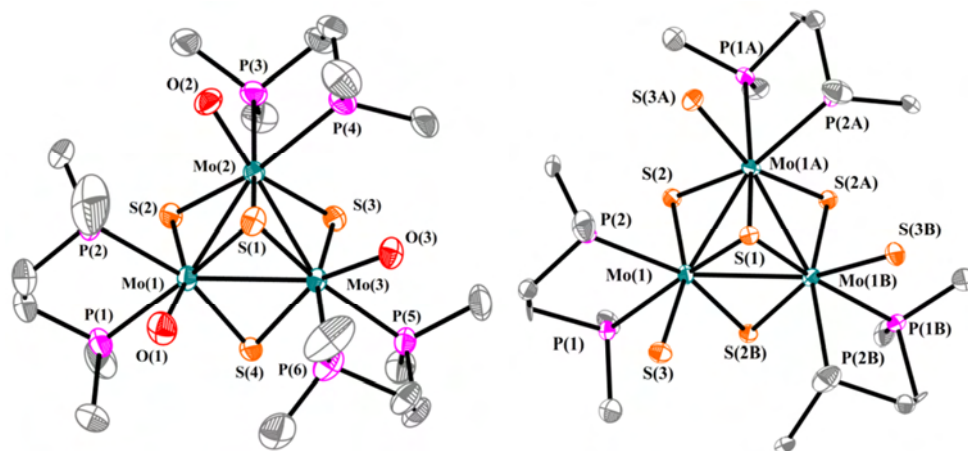


Figura 4.7. Representación ORTEP (elipsoides al 50% de probabilidad) de los cationes (de izquierda a derecha) $[Mo_3S_4(OH)_3(dmpe)_3]^+$ (**5**⁺) y $[Mo_3S_4(SH)_3(dmpe)_3]^+$ (**6**⁺).

Ambos compuestos trinucleares, **5**(BPh₄) y **6**(PF₆), conservan la misma organización molecular que el clúster precursor $[Mo_3S_4Cl_3(dmpe)_3](PF_6)$. Tal y como se evidencia en la figura 4.7, la estructura muestra un triángulo prácticamente equilátero formado por los átomos metálicos con un átomo de azufre apuntado (μ_3 -S) y tres átomos de azufre puente (μ_2 -S), situados en lados opuestos del plano constituido por los tres átomos de molibdeno. Además cada átomo metálico, presenta un entorno de coordinación octaédrico ligeramente distorsionado, sin tener en cuenta los encajes metal-metal, como resultado de la coordinación de un ligando difosfina y un ligando X (X=OH, SH).

En la tabla 4.1 se listan, con fines comparativos, las distancias de enlace más relevantes para los nuevos compuestos **5**(BPh₄), **6**(PF₆), el clúster precursor $[Mo_3S_4Cl_3(dmpe)_3](PF_6)$ y el hidroxilo clúster precedente de wolframio, $[W_3S_4(OH)_3(dmpe)_3](BPh_4)$.

Tabla 3.5 Distancias de enlace (Å) más relevantes para los clústeres $[Mo_3S_4Cl_3(dmpe)_3](PF_6)$, $[W_3S_4(OH)_3(dmpe)_3](BPh_4)$, **5**(*BPh*₄) y **6**(*BPh*₄).

Dist. (Å)	$[Mo_3S_4Cl_3(dmpe)_3](PF_6)^{59}$	$[W_3S_4(OH)_3(dmpe)_3](BPh_4)^{54}$	5 (<i>BPh</i> ₄)	6 (<i>PF</i> ₆)
M-M	2.766(4)	2.769[10]	2.7662[10]	2.7791(16)
M-(μ ₃ -S)	2.360(9)	2.385[11]	2.3596[15]	2.371(3)
M-(μ ₂ -S) ^a	2.290(7)	2.331[4]	2.3173[15]	2.300(3)
M-(μ ₂ -S) ^b	2.336(7)	2.343[10]	2.3211[15]	2.325(3)
M-P ^c	2.534(8)	2.513[18]	2.5037[16]	2.506(3)
M-P ^d	2.605(8)	2.589[12]	2.5400[16]	2.606(3)
M-X	2.473(7)	2.100[6]	2.032[3]	2.492(3)

^a Distancia *trans* al enlace M-X (M=Mo,W; X=Cl, OH, SH) ^b Distancia *trans* al enlace M-P ^d () Desviación estándar de la media

^c Distancia *trans* al enlace M-(μ₃-S) ^d [] Desviación estándar del valor promedio

De forma general, las distancias metal-metal de todos los compuestos son consistentes con la existencia de un enlace sencillo entre los átomos metálicos adyacentes y con estado de oxidación (IV) para cada metal. La distancia Mo-(μ_3 -S) es considerablemente más larga que las distancias Mo-(μ_2 -S), tal y como cabe esperar al comparar ligandos apuntados a tres metales frente a ligandos puente coordinados únicamente a dos de éstos.

Además, el caso del compuesto **6**(PF₆), existe una diferencia significativa en la distancia de los enlaces Mo-(μ_2 -S), debido a la mayor influencia *trans* del átomo de fósforo frente a los ligandos hidrosulfuro, que provoca que la distancia *trans* al átomo de fósforo sea aproximadamente 0.03 Å mayor que la distancia *trans* al ligando hidrosulfuro. En cambio, para el complejo **5**(BPh₄), la diferencia en la distancia de los enlaces Mo-(μ_2 -S) no es tan significativa, siendo ambas distancia similares debido a que los ligandos ejercen una influencia *trans* semejante.

La distancia del enlace Mo-O para el complejo **5**(BPh₄) es consistente con la presencia de un ligando hidroxilo y es comparable a las distancias Mo-O presentes en los clústeres hidrosolubles coordinados a hidroxialquildifosfinas de molibdeno y wolframio presentados en el capítulo 3 y con el clúster trinuclear [Mo₃S₄(tdci)₃]⁴⁺ (tdci=1,3,5-Tridesoxy-1,3,5-tris(dimetilamino)-cis-inositol para el que la distancia promedio del enlace Mo-O presenta un valor de 2.087 Å. La distancia del enlace Mo-S para el ligando terminal hidrosulfuro es consistente con la presencia de un enlace sencillo metal-azufre y concuerda con las distancias de enlace observadas para otros complejos de molibdeno con ligandos hidrosulfuro⁶⁰⁻⁶² publicados en la bibliografía como por ejemplo Mo₂S(SH)(PMe₃)₄(SEt)₃ que presenta una distancia de enlace Mo-S para el ligando hidrosulfuro de 2.428 Å.⁶³

Con el fin de conocer la especiación de los complejos **5**(BPh₄) y **6**(PF₆) en fase gas, se han llevado a cabo experimentos de disociación inducida por colisión (CID) empleando como disolvente acetonitrilo. Así pues, el espectro de masas EM-ESI para los clústeres hidroxilo e hidrosulfuro **5**(PF₆) y **6**(PF₆) obtenidos a voltajes de cono bajo ($U_c=3-20$ V) nos permite identificar los iones pseudomoleculares **5**⁺ y **6**⁺, respectivamente. Tras seleccionar los cationes **5**⁺ y **6**⁺, en el primer analizador del espectrómetro de masas, se hace interaccionar con argón en la celda de colisión con la finalidad de inducir su fragmentación y finalmente se detectan los productos de reacción en el tercer analizador. Así pues, la disociación en fase gas del hidroxilo complejo **5**⁺ es similar a la descrita previamente para el complejo análogo de wolframio.⁵² El canal de fragmentación principal de **5**⁺ consiste en la pérdida inicial de una molécula de agua para generar la especie insaturada $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{O}(\text{OH})]^+$ a 900 u.m.a. a energías de colisión por debajo de 20 eV. La eliminación secuencial de un ligando difosfina y una molécula de agua para obtener la especie $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{OH})]^+$ a 750 u.m.a. y la especie tridentada de tipo carbeno $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})(\text{dmpe-H})(\text{O})]^+$ a 732 u.m.a. tiene lugar cuando se aumenta la energía de colisión a un valor de 30 eV. Adicionalmente se observa un canal de fragmentación minoritario a bajas energías de colisión que consiste en la pérdida de dos moléculas de agua para $[\text{5-2H}_2\text{O}]^+$ para generar el catión $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2(\text{dmpe-H})\text{O}]^+$ a 882 u.m.a.. Es importante señalar que las condiciones de disociación inducida por colisión (CID) son más suaves ($E_{\text{lab}} = 20$ eV) si se comparan con las empleadas para el complejo congénere de wolframio ($E_{\text{lab}} = 40$ eV).

El experimento de disociación inducida por colisión (CID) muestra dos caminos de fragmentación para el complejo con **6**⁺. El primero de ellos consiste en la pérdida de dos moléculas de H₂S que conduce a la formación de un pico a 898 u.m.a. a una energía de colisión de 25 eV. Este pico puede asociarse a dos isómeros moleculares de fórmula $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})(\text{dmpe-H})_2(\text{SH})]^+$ o $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2(\text{dmpe-H})(\text{S})]^+$. Los cálculos teóricos DFT llevados a cabo para evaluar la estabilidad relativa de estas especies muestran que la estructura más favorable se corresponde

con el catión $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2(\text{dmpe-H})(\text{S})]^+$ que es 16.9 kcal/mol más que su isómero. El segundo camino de fragmentación está asociado a la pérdida secuencial de una molécula de H_2S y un ligando difosfina para generar la especie $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{S}(\text{SH})]^+$ a 781 u.m.a. que también muestra mayor estabilidad que la especie $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})(\text{dmpe-H})(\text{SH})_2]^+$ en base a los cálculos DFT. Finalmente, cuando se aumenta la energía de colisión a 40 eV se produce la pérdida de una molécula de H_2S y se obtiene la especie $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})(\text{dmpe-H})\text{S}]^+$ asociada al pico que aparece a 747 u.m.a.. Es importante señalar que el catión 6^+ requiere condiciones energéticas de fragmentación más severas que el hidroxilo complejo 5^+ .

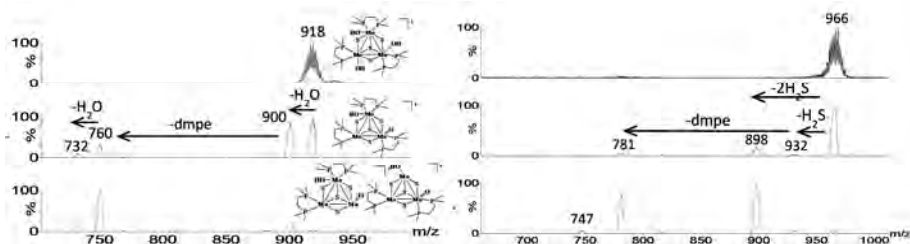


Figura 4.8. Espectros de masas de los experimentos de fragmentación CID para los complejos 5^+ (izquierda) y 6^+ (derecha).

4.3. ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA OXIDACIÓN DE ALCOHOLES Y TIOLES EN FASE GAS

Tal y como se ha destacado en el apartado de introducción, los óxidos metálicos constituidos por metales del grupo 6, juegan un papel muy importante en la producción de compuestos químicos a escala industrial³⁰⁻³³ donde destacan las reacciones de deshidrogenación de alcoholes para generar aldehídos o la deshidrogenación e isomerización de alcanos. Se trata de procesos de activación de enlaces C-H y O-H que implica la formación de especies intermedias que presentan el grupo funcional M-OH junto con los grupos funcionales metal-oxo ($\text{M}=\text{O}$) y metal-alcoxo ($\text{M}-\text{OR}$).³⁴⁻³⁶

La unidad cuboidal $M_3(\mu_3-S)(\mu_2-S)_3$ (M=Mo, W) presente todos los compuestos que se estudian en esta tesis doctoral, guarda gran similitud (ver figura 4.1) con los trímeros cuya estructura se postula como $M_3(\mu-O)_3O_6$ (M=Mo, W), los cuales constituyen un modelo de superficie de catalizador heterogéneo para la oxidación de alcoholes y la transformación de otras moléculas pequeñas en fase gas.⁴⁹⁻⁵¹

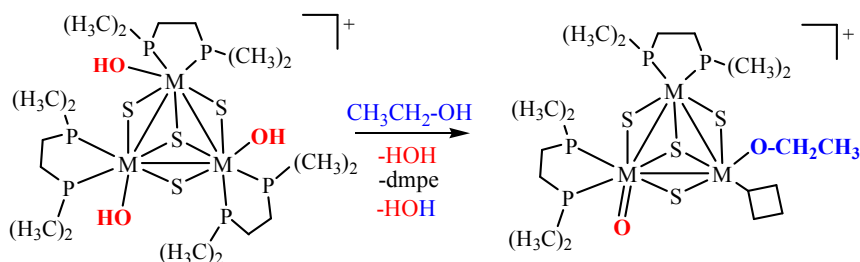
La hipótesis de que los clústeres $M_3(\mu_3-S)(\mu_2-S)_3$ son candidatos idóneos para su estudio como modelo molecular de las superficies de los catalizadores heterogéneos ha sido validada en el estudio realizado por R. Llusar y colaboradores al estudiar la reactividad frente a metanol del complejo catiónico $[W_3S_4(OH)_3(dmpe)_3]^+$ en fase gas. Tal y como se ha expuesto con anterioridad, las investigaciones previas sobre la reactividad del clúster catiónico $[W_3S_4(OH)_3(dmpe)_3]^+$ muestran que las especies activas con ligandos metoxo $[W_3S_4(dmpe)_2(OCH_3)O]^+$ pueden ser generadas en la región de la fuente del espectrómetro de masas mediante la inyección de una del clúster precursor $[W_3S_4(OH)_3(dmpe)_3]^+$ en metanol. Estas especies generadas en la región de la fuente pueden ser consecuentemente fragmentadas por impacto de un gas inerte como el gas noble argón, en experimentos denominados de disociación por colisión inducida, para generar formaldehído.

Este antecedente, constituye el punto de partida para el estudio que se describe en esta sección. En el apartado 4.3, se aborda la extensión de la química observada para el clúster catiónico $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3]^+$ al evaluar su actividad en fase gas frente a una molécula más compleja como es la molécula de etanol, que presenta dos átomos de carbono susceptibles de experimentar transferencia de hidrógeno y también se evalúa la actividad frente a un sustrato de diferente naturaleza, concretamente 1-pentanotiol. Además se evalúa también la influencia del metal con la extensión de esta química a los nuevos clústeres catiónicos de molibdeno $[Mo_3S_4(OH)_3(dmpe)_3]^+$ y $[Mo_3S_4(SH)_3(dmpe)_3]^+$. Finalmente, se discute

el mecanismo de reacción apoyándonos en cálculos teóricos que complementan las observaciones experimentales.

Los experimentos de especiación en fase gas y disociación inducida por colisión constan de dos etapas; la primera de ellas, tal y como se ha apuntado con anterioridad, consiste en la generación de especies alcoxo en fase gas a partir de la inyección directa de las disoluciones alcohólicas del clúster a estudiar. La segunda etapa consiste en la fragmentación de las especies alcoxo generadas, mediante la colisión con un gas inerte. Para ello, se requiere una configuración de tres analizadores en el espectrómetro de masas, de modo que en primer lugar se selecciona el catión determinado en el primer analizador, se hace interaccionar con argón en la celda de colisión con la finalidad de inducir su fragmentación y finalmente se detectan los productos de reacción en el tercer analizador.

Para evaluar la actividad en fase gas los clústeres de unidad M_3S_4 descritos en este capítulo frente a etanol, se ha operado haciendo uso de la metodología descrita, inyectando en cada caso, una disolución del clúster catiónico $[M_3S_4(OH)_3(dmpe)_3]^+$ en etanol con la consecuente generación de los correspondientes iones $[M_3S_4(dmpe)_2(OCH_2CH_3)O]^+$ bajo las condiciones de ionización siguiendo el esquema de reacción 4.5.



Esquema 4.5 Reacción de activación de metanol por especies clúster trinucleares $[M_3S_4(dmpe)_2(OH)O]^+$ ($M=Mo, W$) en fase gas.

En la figura 4.9 se muestra el espectro de masas (ESI) de la disolución de etanólica del complejo $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3](PF_6)$ cuando se emplea un voltaje

elevado. En este espectro se observa claramente la formación de diversas especies en fase gas, de entre las cuales, se puede identificar un pico a 1013 u.m.a. correspondiente al clúster catiónico con ligandos hidroxilo de partida, junto con dos picos a 1041 u.m.a. y 1059 u.m.a. correspondientes a especies con ligandos etoxo terminales.

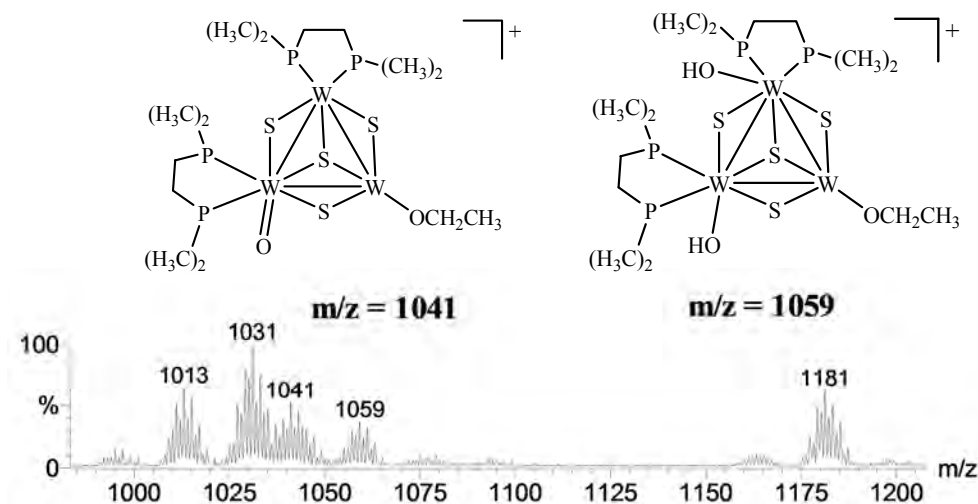
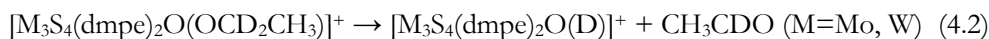
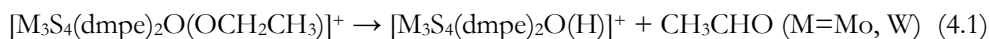


Figura 4.9. Espectro de masas (ESI) del clúster $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3](PF_6)$ en etanol a $U_c = 100$ V.

Tras seleccionar cada una de las especies observadas en el espectro y hacerlas interaccionar con argón en la celda de colisión del espectrómetro de masas a energía variable, ($E_{lab}=0-30$ eV) para producir su fragmentación, se observa que únicamente la especie que presenta ligandos oxo $[W_3S_4(dmpe)_2O(OCH_2CH_3)]^+$ cuyo pico aparece a 1041 u.m.a. es capaz de desprender acetaldehído. Tal y como se muestra en la figura 4.9, los experimentos de disociación por colisión inducida muestran una pérdida de 44 Da, asociada a la eliminación de acetaldehído neutro para generar $[W_3S_4(dmpe)_2O(H)]^+$ tal y como indica la ecuación 4.1.



Este hecho, implica una transferencia de un átomo de hidrógeno desde la posición alfa del grupo alcoxo a la unidad clúster seguida de la eliminación de acetaldehído. Para confirmar esta hipótesis se han llevado a cabo experimentos de marcaje isotópico, empleando etanol deuterado únicamente en el átomo de carbono en posición α . En este caso, tal y como se observa en la figura 4.10 tras la selección de la especie $[W_3S_4(dmpe)_2O(OCD_2CH_3)]^+$ y su posterior fragmentación mediante experimentos de disociación inducida por colisión produce la liberación de la molécula de acetaldehído deuterado que se manifiesta por la pérdida de masa de 45 Da, cumpliéndose de esta forma la ecuación 4.2.

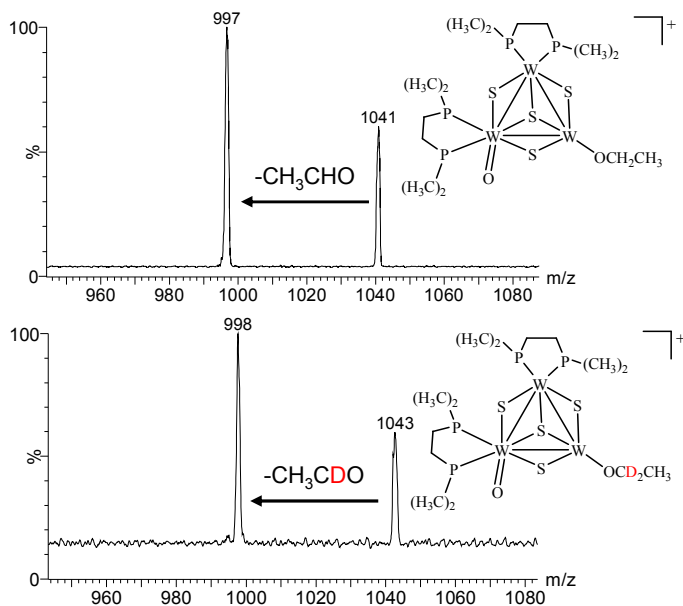


Figura 4.10. Experimentos de disociación inducida por colisión (CID) de las especies catiónicas seleccionadas $[W_3S_4(dmpe)_2O(OCH_2CH_3)]^+$ (arriba) y $[W_3S_4(dmpe)_2O(OCD_2CH_3)]^+$ a una energía de $E_{lab}=15$ eV.

En la figura 4.11 se muestra el espectro de masas (ESI) de la disolución de etanólica del complejo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpc})_3(\text{OH})_3](\text{PF}_6)$ cuando se emplea un voltaje de 70 V. El clúster de molibdeno reproduce la química en fase gas observada para el complejo análogo de wolframio expuesto con anterioridad, de manera que, el compuesto **5**(PF_6) muestra un espectro de masas complejo, donde se puede identificar el pico de interés a 776.7 u.m.a. correspondiente al complejo con ligandos etoxo terminales $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpc})_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ junto con otro pico mayoritario a 732.7 u.m.a. que se asigna a la especie $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpc})_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$, generada tras la eliminación de acetaldehído neutro como resultado de una transferencia de hidrógeno desde el fragmento etoxo a la unidad clúster.

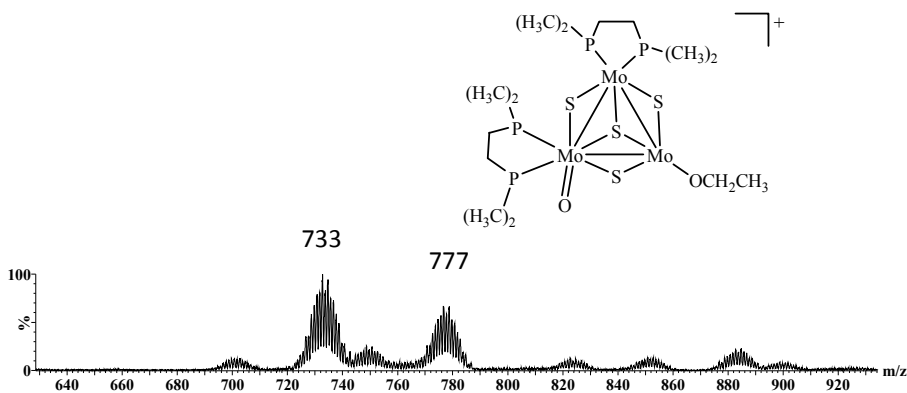


Figura 4.11. Espectro de masas (ESI) del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpc})_3(\text{OH})_3](\text{PF}_6)$ en etanol a $U_c = 70$ V.

Tras seleccionar cada una de las especies observadas en el espectro y hacerlas interaccionar con argón en la celda de colisión del espectrómetro de masas a energía variable, ($E_{\text{lab}}=0\text{-}30$ eV) con la finalidad de inducir su fragmentación, se observa que únicamente la especie que presenta ligandos oxo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpc})_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ cuyo pico aparece a 777 u.m.a. es capaz de desprender acetaldehído. Tal y como se muestra en la figura 4.12, los experimentos de disociación por colisión inducida muestran, de forma análoga al complejo de

wolframio, una pérdida de 44 Da, asociada a la eliminación de acetaldehído neutro para generar $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmppe})_2\text{O}(\text{H})]^+$ de acuerdo con la ecuación 4.1. Tal y como se ha apuntado con anterioridad, este hecho implica una transferencia de un átomo de hidrogeno desde la posición alfa del grupo alcoxo a la unidad clúster seguida de la eliminación de acetaldehído. Para confirmar esta hipótesis se han llevado a cabo experimentos de marcaje isotópico, empleando etanol deuterado. En este caso, tal y como se observa en la figura 4.12, tras la selección de la especie $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmppe})_2\text{O}(\text{OCD}_2\text{CH}_3)]^+$ y su posterior fragmentación mediante experimentos de disociación inducida por colisión produce la liberación de la molécula de acetaldehído deuterado que se demuestra por la pérdida de masa de 45 Da, cumpliéndose de esta forma la ecuación 4.2.

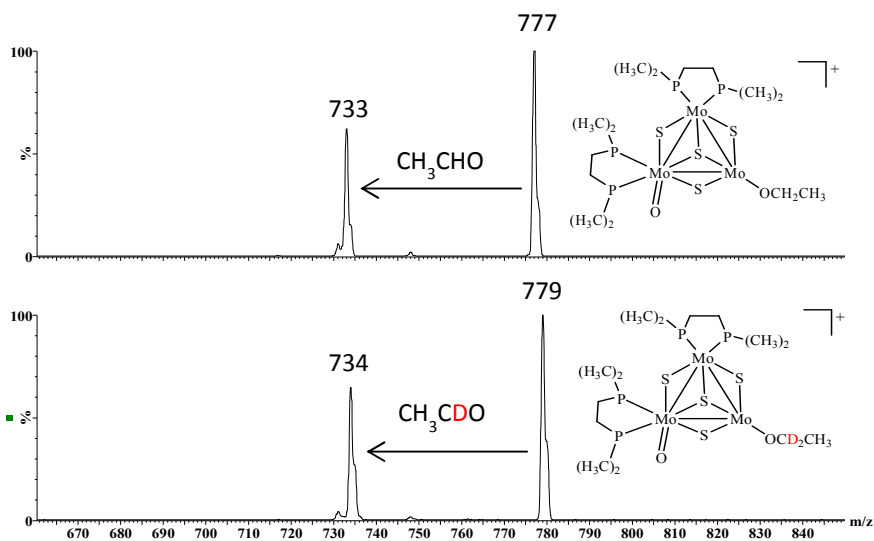
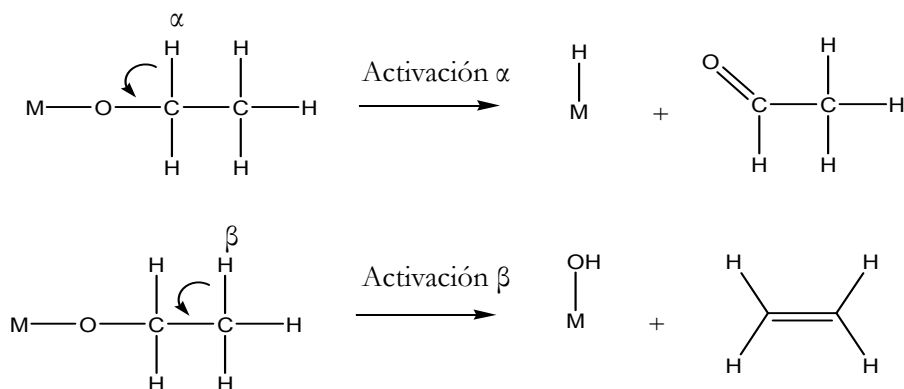


Figura 4.12. Experimentos de disociación inducida por colisión (CID) de las especies catiónicas seleccionadas $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmppe})_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ (arriba) y $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmppe})_2\text{O}(\text{OCD}_2\text{CH}_3)]^+$ a una energía de $E_{\text{lab}}=15$ eV.

O'Hair y colaboradores han observado que el dímero aniónico $[\text{W}_2\text{O}_6(\text{OBu})]^-$ es incapaz de generar butanal, en su lugar la reacción transcurre a través de la eliminación del alqueno. En cambio, la activación por colisión de complejos diméricos de molibdeno con ligandos alcoxo como $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^-$ resulta en un proceso de eliminación del fragmento etoxo como aldehído neutro a través de un mecanismo de transferencia de hidrógeno desde la posición α del fragmento etoxo. Los autores atribuyen este comportamiento contrastado al menor poder oxidante del complejo de wolframio en comparación con el complejo dinuclear de molibdeno. Solamente en el caso del complejo dinuclear aniónico $[\text{W}_2\text{O}_6(\text{OCH}_3)]^-$, para el cual la eliminación de alqueno es imposible debido a la ausencia de hidrógenos en la posición β del grupo alcoxo, es posible observar la eliminación de formaldehído. No obstante, la eliminación de aldehído se consigue al cambiar el poder oxidante del metal. Así, el complejo heterobimetálico aniónico $[\text{CrW}_2\text{O}_6(\text{OBu})]^-$, es capaz de producir aldehído debido a la presencia del átomo de cromo que presenta un poder oxidante elevado.⁴⁷ Esta tendencia hacia la eliminación de aldehído también se observa para los complejos trisoxo mononucleares de cromo, molibdeno y wolframio (VI) con ligandos alcoxo y es consistente con el poder oxidante de los respectivos centros metálicos ($\text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$).⁶⁴

En el esquema 4.6 se presentan las reacciones de transferencia de hidrógeno simplificadas para la producción de aldehídos o alquenos partir de fragmentos alcoxo coordinados al centro metálico.



Esquema 4.6. *Reacción de activación de la posición α del fragmento alcoxo para generar acetaldehído (arriba) y reacción de activación de la posición β del fragmento alcoxo para generar eteno (abajo).*

De forma análoga a lo expuesto con anterioridad para los complejos $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) se ha llevado a cabo un estudio de especiación en fase gas (ESI) sobre el complejo catiónico $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{SH})_3(\text{dmpe})_3]^+$ (6^+) con el fin de comparar su especiación en fase gas con los clústeres hidroxilo análogos. En la figura 4.13 se muestra el espectro de masas (ESI) de la disolución de etanólica del complejo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{SH})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ cuando se emplea un voltaje elevado (70 V). El espectro de masas EM-ESI de 6^+ registrado a un voltaje de cono idéntico al del complejo hidroxilo homólogo 5^+ muestra un pico base a 966 u.m.a. que se asocia al ion pseudomolecular esperado $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{SH})_3(\text{dmpe})_3]^+$. A estas condiciones, se observa también un pico a 898 u.m.a. como resultado de una pérdida de masa de 69 Da, que se asigna a la formación de una especie trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe}-\text{H})_2(\text{SH})]^+$ en la que la difosfina actúa como ligando tridentado tipo carbeno que ya ha sido observada con anterioridad para clústeres trinucleares de wolframio.⁵² Las especies $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{SH})_3]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe}-\text{H})_2(\text{SH})]^+$ no muestran reactividad frente al etanol tal como sucede con los clústeres trinucleares halogenados $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{dmpe})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$).⁵² En este sentido el grupo SH se comporta como un pseudohalógeno en las condiciones experimentales de la

frente de ionización frente al comportamiento claramente diferenciado de los hidroxocomplejos 5^+ y $[W_3S_4(OH)_3(dmpe)_3]^+$.

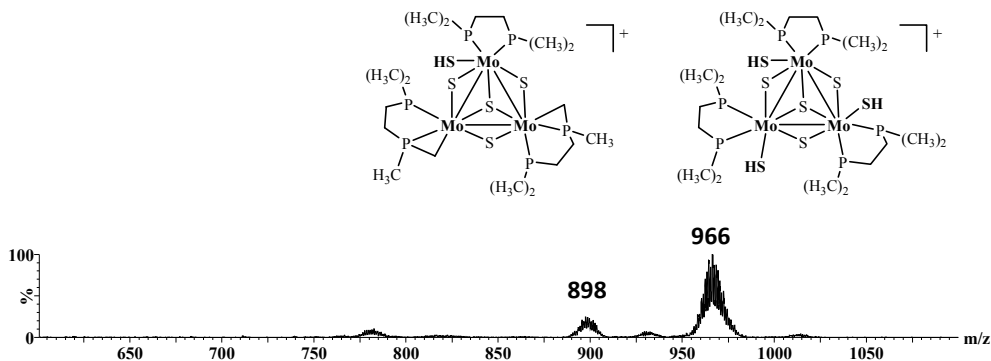
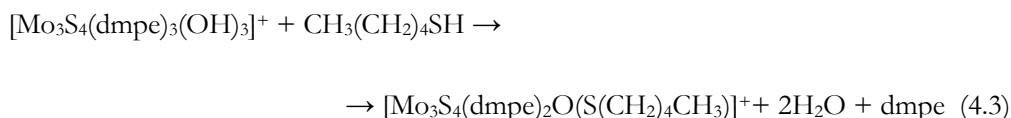


Figura 4.13. Espectro de masas (ESI) del clúster $[Mo_3S_4(SH)_3(dmpe)_3](PF_6)$ en etanol a $U_c = 70$ V.

Nuestros resultados, indican claramente que aunque el poder oxidante del centro metálico ligado al grupo alcoxo es importante a la hora de determinar su selectividad hacia la eliminación de aldehído frente a alqueno, la nuclearidad del modelo empleado juega un papel determinante. Así pues, se ha demostrado que los complejos catiónicos trimetalicos de molibdeno y wolframio (IV) con ligandos alcoxo $[Mo_3S_4(dmpe)_2O(OCH_2CH_3)]^+$, son capaces de generar selectivamente aldehídos a pesar de que el poder oxidante del M (IV) (M=Mo, W) es menor que el de M (VI) (M=Mo, W). Además se deduce que la etapa determinante en el proceso de activación de alcoholes es la eliminación del aldehído ya que se necesitan condiciones de disociación inducida por colisión para obtener el aldehído neutro.

Adicionalmente, se ha estudiado la reactividad de los complejos en fase gas 5^+ y 6^+ frente un sustrato de diferente naturaleza como es el 1-pentanotiol. Los experimentos se han realizado sobre disoluciones de los complejos 5^+ y 6^+ en acetonitrilo y en presencia de un exceso de 1-pentanotiol. Así pues, el espectro de masas para el hidroxocomplejo muestra la formación de la especie insaturada con ligandos tiolato terminales de fórmula $[Mo_3S_4(dmpe)_2O(SCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3)]^+$ a 835 u.m.a. de acuerdo con la ecuación 4.3.



En este caso, tal y como se observa en la figura 4.14 tras la selección de la especie $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)]^+$ y su posterior fragmentación mediante experimentos de disociación inducida por colisión produce la liberación de la molécula del tioaldehído correspondiente que se manifiesta por la pérdida de masa de 102 Da para dar un pico a 733 u.m.a. correspondiente al catión $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{H})]^+$. Cabe señalar que el complejo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{SH})_3]^+$ no muestra actividad alguna en fase gas frente a este sustrato y en ningún momento se detectan especies de fórmula $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{S}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)]^+$ incluso cuando se emplean voltajes de cono elevados.

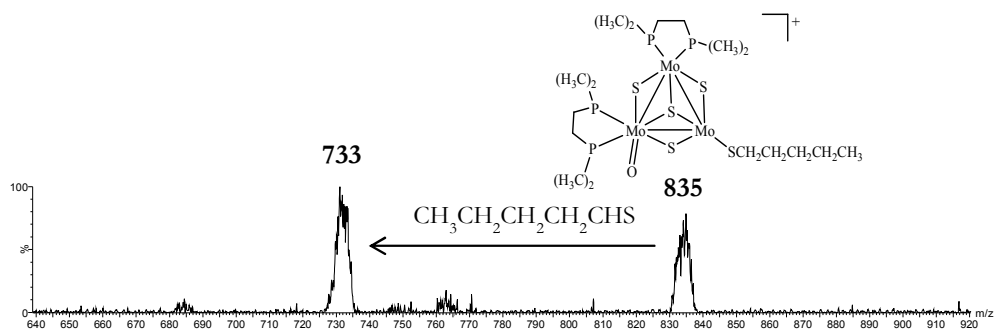


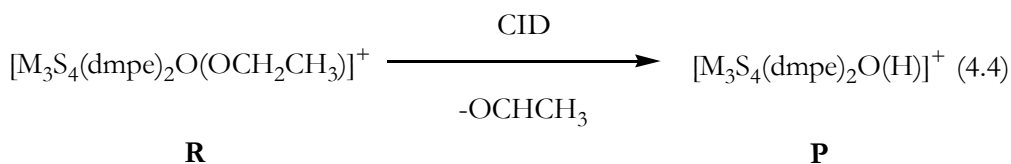
Figura 4.14. Espectro de masas CID del ión seleccionado $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)]^+$ en acetonitrilo a $E_{\text{lab}} = 25 \text{ eV}$.

O'Hair y colaboradores postularon dos mecanismos de reacción compatibles con los resultados teórico-experimentales para la generación de acetaldehído a partir del dimolibdato aniónico $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OCH}_2\text{R}_2)]^-$: (1) la transferencia de hidrógeno desde la posición α respecto al grupo oxo unida a la reducción bielectrónica del centro dinuclear; (2) transferencia de hidruro directa al centro metálico desde la posición α del fragmento alcoxo. Los cálculos DFT indican que se pueden obtener al menos dos isómeros tras la eliminación de aldehído. El primero de ellos,

$[\text{Mo}_2^{\text{VO}}_5(\text{OH})]^-$ es el resultado de la protonación de un grupo oxo que se explica mediante el mecanismo 1, mientras que el segundo, $[\text{HMo}_2^{\text{VI}} \text{O}_6]^-$ se corresponde con la formación de un hidruro metálico a través del mecanismo 2. El hecho de que el catalizador pueda ser regenerado tras la oxidación con nitrometano, refuerza el primer mecanismo ya que el centro metálico en la especie intermedia $[\text{HMo}_2^{\text{VI}} \text{O}_6]^-$ está en su máximo estado de oxidación hecho que imposibilita este proceso redox. Por el contrario, cuando se trata de wolframio, la falta de reactividad frente a nitrometano refuerza un mecanismo de transferencia de hidruro (mecanismo 2) y la especie hidruro $[\text{HMo}_2^{\text{VI}} \text{O}_6]^-$ se postula exclusivamente como intermedio de reacción.⁴⁷

Con el propósito de elucidar el mecanismo reacción en fase gas, hemos realizado cálculos teóricos mediante la metodología del funcional de densidad (DFT) sobre el modelo de clúster $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ (M=Mo,W) donde los ligandos quelato difosfina ha sido reemplazados por monofosfinas PH_3 más sencillas. Esta simplificación es común para este tipo de sistemas y disminuye el coste computacional.^{54,65}

Los resultados experimentales expuestos en el apartado anterior muestran que el catión $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ (M=Mo,W) es capaz de eliminar selectivamente acetaldehído neutro tras los experimentos de disociación inducida por colisión. (CID) siguiendo la ecuación 4.4



Con el fin de obtener información sobre la estructura de las especies precursoras trinucleares con ligandos etoxo $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ (M=Mo, W), se han calculado las geometrías optimizadas para los dos isómeros encontrados R y R'. Los isómeros difieren en la posición del grupo oxo, el cual, en R está

conectado al centro metálico situado en la parte superior respecto al grupo alcoxo y en R' se encuentra unido al centro metálico situado en la parte derecha, tal y como se muestra en la figura 4.15. Dado que no se aprecian cambios significativos en las estructuras optimizadas para los dos metales, molibdeno y wolframio, la representación de las estructuras se hace conjuntamente aunque se destacan las diferencias energéticas entre ambos metales. Con objeto de diferenciar el metal, se utiliza el subíndice Mo/W como elemento diferenciador.

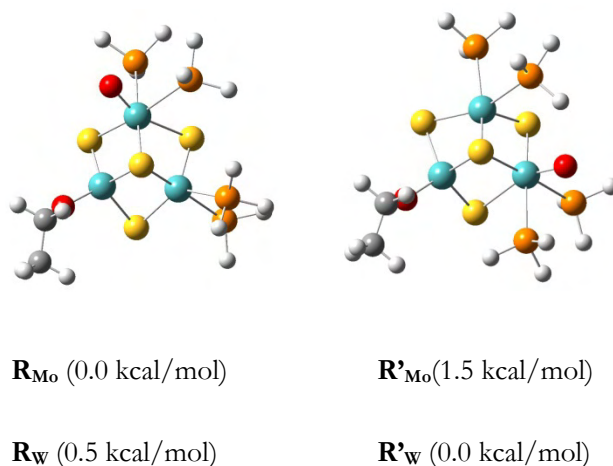
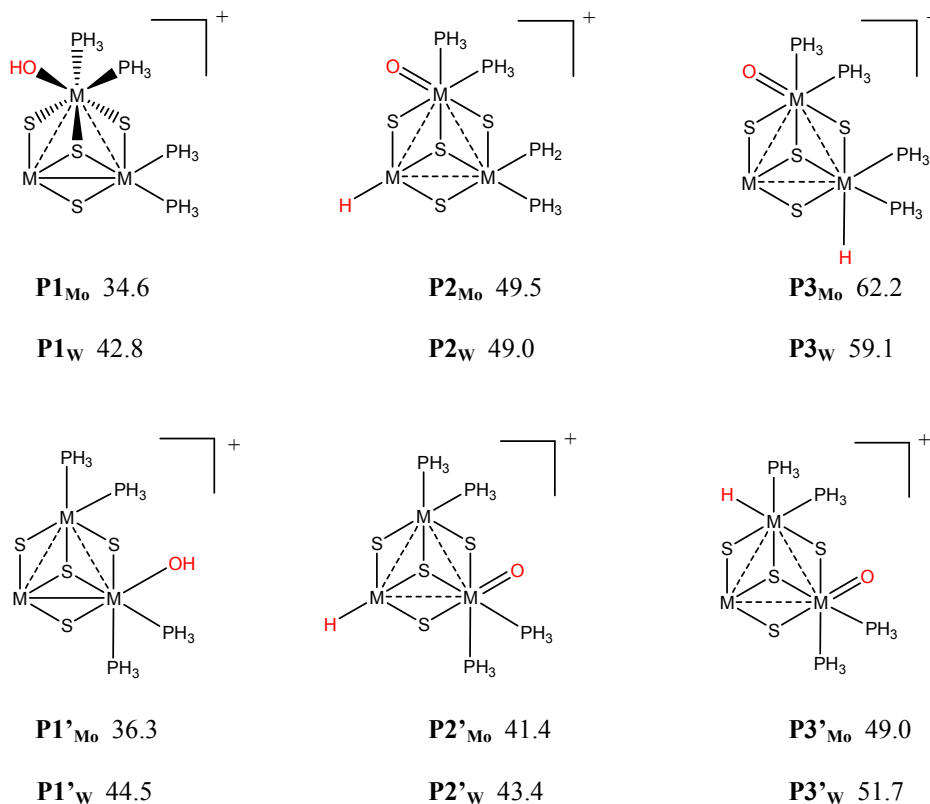


Figura 4.15. Geometrías optimizadas y energía libre de Gibbs relativa para los dos isómeros más estables de fórmula $[M_3S_4(dmpc)_2O(OCH_2CH_3)]^+$ ($M=Mo, W$).

Las diferencias entre las energías libre de Gibbs para ambos sistemas R y R', son pequeñas. Concretamente 1.5 kcal/mol en el caso del cúster catiónico de molibdeno y 0.5 kcal/mol cuando se trata de wolframio.

La especie clúster **P** que resulta tras la eliminación de acetaldehído cuya fórmula experimental es $[M_3S_4(dmpc)_2O(H)]^+$ (ver ecuación 4.4) es compatible con estructuras diferentes. El esquema 4.7 muestra las seis estructuras más estables para estos isómeros de fórmula $[M_3S_4(PH_3)_4O(H)]^+$ tanto para molibdeno como para wolframio, que se etiquetan con la letra **P** seguida por un número. El símbolo

prima se emplea para designar los productos clúster que provienen del reactivo **R'**. Las estructuras más estables corresponden a estados fundamentales singlete.



Esquema 4.7 Geometrías simplificadas y energías libres de Gibbs relativas (kcal mol^{-1}), de los productos tras la emilación de acetaldehído desde R (arriba) y R' (abajo). El oxígeno y los átomos de hidrógeno claves se han señalado en rojo. En la estructura P1 se muestra la estereoquímica del centro metálico.

Las geometrías optimizadas para **P1** y **P1'** presentan, para ambos metales, una distorsión marcada del triángulo equilátero que definen los centros metálicos con dos distancias metal-metal entre 2.700 y 2.800 Å y una tercera a 2.400 Å. Los tres átomos metálicos de las especies **P2**, **P2'**, **P3** y **P3'** muestran un triángulo

menos distorsionado con un rango de distancias de enlace metal-metal presenta valores entre 2.600 y 2.990 Å, para molibdeno y wolframio. Las distancias más largas en las geometrías de los productos se indican en el esquema 4.7 en línea discontinua. Las distancias metal oxígeno para **P1_{Mo}** y **P1'_{Mo}** presentan valores de 1.939 y 1.936 Å, respectivamente. Cuando se trata de los complejos de wolframio, las distancias metal-oxígeno para **P1_w** y **P1'_w** son 1.949 y 1.936 Å, respectivamente, de forma que se observa una gran similitud con las distancias de enlace obtenidas mediante difracción de rayos X en monocristal, para los clústeres hidroxido de molibdeno y wolframio, que se listan en la tabla 4.1. Los valores de las distancias M=O en **P2**, **P2'**, **P3** y **P3'**, para ambos metales, oscilan entre 1.70 y 1.75 Å, de acuerdo con el carácter de doble enlace. Las diferencias M-μ-S presentan mayores desviaciones que el resto de distancias equivalentes dentro del clúster cuyos valores oscilan entre 2.300 y 2.600 Å para todas las estructuras de molibdeno y wolframio.

Las estructuras **P1** y **P1'** son compatibles con un mecanismo de transferencia protónica, donde el átomo de hidrógeno se transfiere desde el átomo de carbono del grupo etoxo situado en posición α al grupo oxo obteniéndose así una especie con un ligando hidroxido. El resto de estructuras mostradas en el esquema 4.7 responden a un mecanismo de transferencia de hidruro, donde el átomo de hidrógeno se coordina como ligando hidruro a un centro metálico que puede estar situado en posición geminal o vecinal al fragmento etoxo inicial. Tal y como se apuntó con anterioridad, estos mecanismos guardan un estrecho paralelismo con los publicados por O'Hair y colaboradores para la liberación de aldehído a partir de especies dinucleares de molibdeno con ligandos alcoxo.⁴⁷

En la figura 4.16 se muestran los perfiles energéticos correspondientes a la transformación de los reactivos (**R** o **R'**) a los productos clúster (**P** y **P'**) y acetaldehído, para los compuestos trinucleares de molibdeno (figura 4.15 (a)) y wolframio (figura 4.15 (b)) En la tabla 4.2 se listan los valores numéricos de las energías de Gibbs relativas a **R**, las energías de reacción y de activación para el

proceso de producción de acetaldehído a partir de los clústeres trinucleares de molibdeno (tabla 4.2, (a)) y wolframio (tabla 4.20, (b)) con ligandos etoxo.

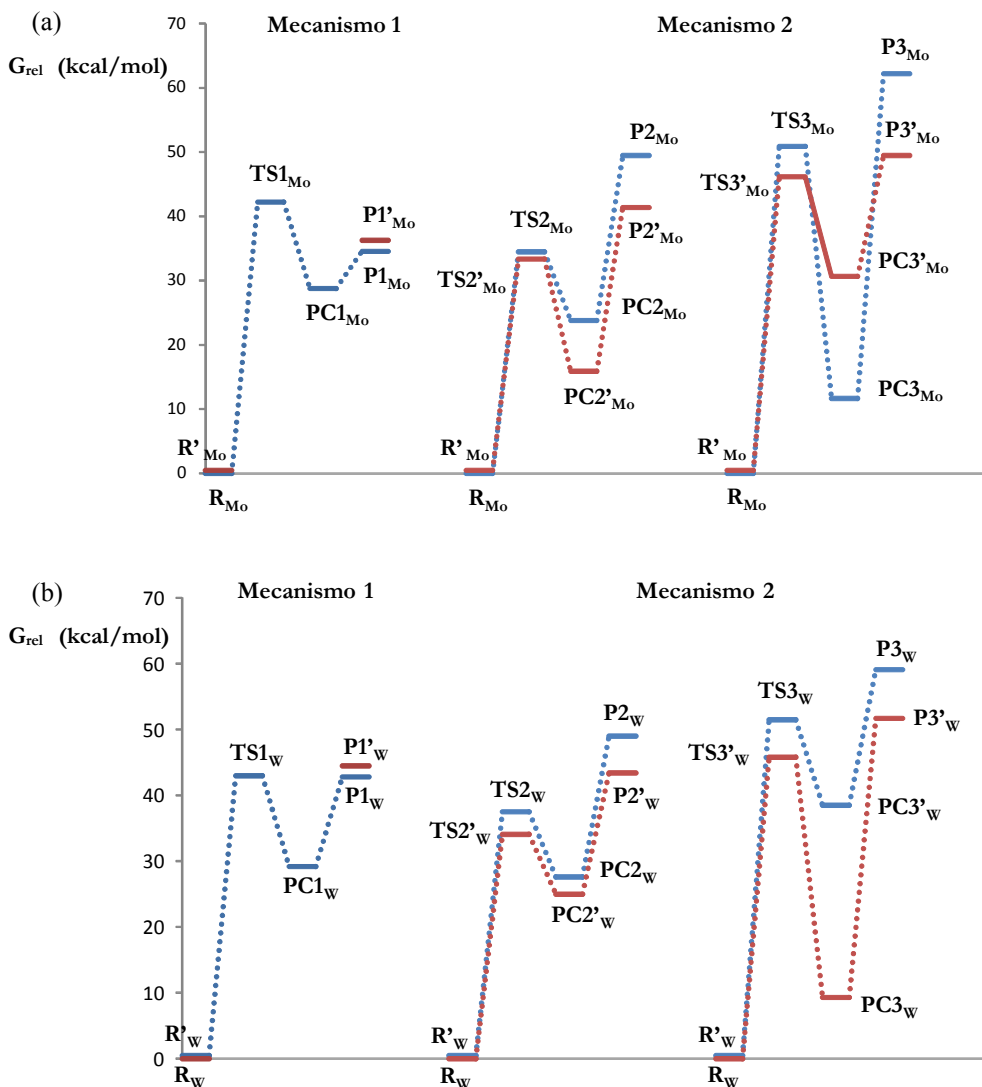


Figura 4.16. Perfiles de energía de los mecanismos 1 y 2 propuestos para la eliminación de acetaldehído a partir de los clústeres trinucleares de molibdeno (a) y wolframio (b) con ligandos etoxo.

Tabla 4.2 Valores numéricos de las energías de Gibbs relativas a R, las energías de reacción y de activación en kcal·mol⁻¹ para el proceso de producción de acetaldehído a partir de los clústeres trinucleares de molibdeno (a) y wolframio (b) con ligandos etoxo.

(a)

<i>Especies</i>	<i>G</i>	<i>G_R</i>	ΔG^\ddagger	<i>Especies</i>	<i>G</i>	<i>G_R</i>	ΔG^\ddagger
R_{Mo}	0.0			R'_{Mo}	1.5		
TS1_{Mo}	42.3		42.3	TS1'_{Mo}	-		
PC1_{Mo}	28.8			PC1'_{Mo}	-		
P1_{Mo}	34.6	34.6		P1'_{Mo}	36.3	34.8	
TS2_{Mo}	34.5		34.5	TS2'_{Mo}	33.4		31.9
PC2_{Mo}	23.8	23.8		PC2'_{Mo}	15.9	14.4	
P2_{Mo}	49.5	49.5		P2'_{Mo}	41.4	39.9	
TS3_{Mo}	50.9		50.9	TS3'_{Mo}	46.2		44.7
PC3_{Mo}	11.7	11.7		PC3'_{Mo}	30.7	29.2	
P3_{Mo}	62.2	62.2		P3'_{Mo}	49.0	47.5	

(b)

<i>Especies</i>	<i>G</i>	<i>G_R</i>	ΔG^\ddagger	<i>Especies</i>	<i>G</i>	<i>G_R</i>	ΔG^\ddagger
R_w	0.5			R'_w	0.0		
TS1_w	43.0		42.5	TS1'_w	-		
PC1_w	29.2	28.7		PC1'_w	-		
P1_w	42.8	42.3		P1'_w	44.5	44.5	
TS2_w	37.5		37.0	TS2'_w	34.1		34.1
PC2_w	27.6	27.1		PC2'_w	25.0	25.0	
P2_w	49.0	48.5		P2'_w	43.4	43.4	
TS3_w	51.5		51.0	TS3'_w	45.8		45.8
PC3_w	38.5	38.0		PC3'_w	9.3	9.3	
P3_w	59.1	58.6		P3'_w	51.7	51.7	

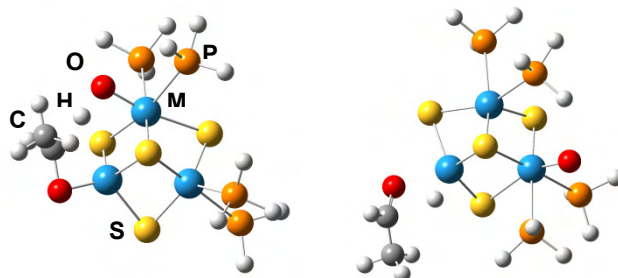
Se han calculado todas las estructuras correspondientes a los estados de transición (etiquetados como TS) que conectan **R** y **R'** con sus respectivos productos excepto para el producto **P1**. En este caso, la esteoquímica de **R** no permite la formación del estado de transición correspondiente para el mecanismo de transferencia de hidrógeno debido que la distancia que separa al hidrógeno localizado en posición α del fragmento etoxo y el grupo oxo aceptor es muy elevada. Si nos centramos en la termodinámica de la reacción, se puede observar que ambos mecanismos de transferencia de hidrógeno constituyen procesos endotérmicos.

La termodinámica de la reacción es más favorable para el clúster de molibdeno, ya que las barreras energéticas son entre un 7% y un 19% más bajas que para el sistema con wolframio tal y como se observa en la figura 4.15. Estos resultados teóricos, concuerdan con las evidencias experimentales obtenidas a partir de los experimentos de especiación mediante espectrometría de masas (ESI) que muestran que la eliminación de acetaldehído desde clúster de wolframio con ligandos etoxo $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ requiere una energía mucho más elevada (100 V) que la requerida por el clúster de molibdeno (60 V).

En el caso del mecanismo 2, para el clúster de molibdeno, las energías correspondientes a la formación de los hidruros **P2'**_{Mo} y **P3'**_{Mo} son 5.1 y 2.7 kcal·mol⁻¹, respectivamente, más elevadas que la energía de reacción requerida para la formación de **P1'**_{Mo}. En el caso del complejo de wolframio, las energías necesarias para la obtención de **P2'**_W y **P3'**_W son 1.1 kcal·mol⁻¹ más baja y 7.2 kcal·mol⁻¹ más elevada que la energía correspondiente a la formación de **P1'**_W, respectivamente. Estos resultados muestran que los procesos termodinámicamente más favorables están asociados a la formación de **P1**, **P1'** y **P2'** tanto para molibdeno como para wolframio. Cómo se ha apuntado con anterioridad, las condiciones experimentales en la celda de colisión son lo suficientemente severas para justificar la viabilidad de la reacción a pesar de su carácter endotérmico.

Todas las estructuras de transición (TS) están unidas a los productos clúster **P** y **P'** a través de aductos intermedios (PC) tal y como se observa en la tabla 4.2. En general, la estructura de estos intermedios, el oxígeno perteneciente al grupo carbonilo del aldehído que se va a eliminar interacciona con el átomo metálico al cual estaba coordinado el grupo estoxo inicial. La siguiente etapa a lo largo de la coordenada de reacción, implica el desprendimiento del aldehído, hecho que origina un aumento de la energía libre. Aunque la formación del aldehído provoca un incremento de la entropía, y este hecho debería de causar una disminución de la energía libre de Gibbs, el término entálpico domina el proceso de manera que el resultado de los estudios computacionales muestran un aumento de la misma para las etapas de generación de acetaldehído.

En relación al estudio de los mecanismos de transferencia intramolecular de hidrógeno, solamente se ha encontrado una única estructura de transición para cada una de las reacciones descritas. En la figura 4.17 se muestran las geometrías optimizadas para estados de transición **TS1** y **TS2'** optimizados para las reacciones más favorecidas termodinámicamente. Tal y como se señaló con anterioridad, el hipotético estado de transición asociado a la transferencia de hidrógeno desde **R'** hasta **P1'** no se ha podido encontrar debido a la gran distancia interatómica existente entre los centros de reacción.



TS1_{Mo} (42.3 kcal mol⁻¹)

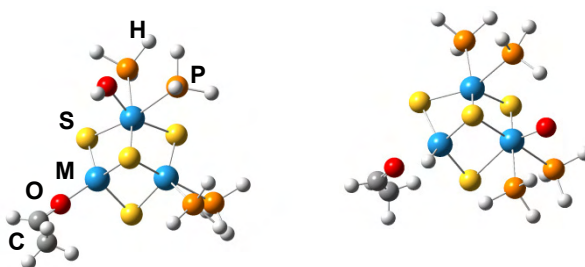
TS2'_{Mo} (33.4 kcal mol⁻¹)

TS1_W (42.5 kcal mol⁻¹)

TS2'_W (34.1 kcal mol⁻¹)

Figura 4.17. Geometrías optimizadas y energía libre de Gibbs relativa para las estructuras de transición TS1 y TS2' de los clústeres de molibdeno y wolframio.

El **TS1** está asociado a la transferencia hidrógeno desde la posición α del fragmento etoxo a oxígeno del grupo oxo del enlace M=O para dar lugar al aducto **PC1**. Este tipo de abstracciones de hidrógeno desde la posición α del ligando alcoxo a los centros M=O situados en posición vecinal, ya han sido descritos para otros complejos de molibdeno.^{47,66,67}



PC1_{Mo} (28.8 kcal mol⁻¹)

PC2'_{Mo} (15.9 kcal mol⁻¹)

PC1_W (28.7 kcal mol⁻¹)

PC2'_W (25.0 kcal mol⁻¹)

Figura 4.18. Geometrías optimizadas y energía libre de Gibbs relativa para las estructuras de los aductos PC1 y PC2' de los clústeres de molibdeno y wolframio.

Por otra parte, el estado de transición **TS2'** implica una transferencia de hidrógeno desde la posición α del ligando etoxo al átomo metálico situado en posición geminal con la consecuente formación del aducto **PC2'**. L. J. Gregoriades y colaboradores han propuesto un mecanismo similar para la oxidación de metanol a formaldehído en modelos mononucleares de molibdeno soportados sobre sílice.⁶⁷ Las energías libres de **TS1** y **TS2'** muestran que la transferencia del hidrógeno α al átomo metálico situado en posición geminal está favorecida. Sin embargo, la termodinámica de la reacción muestra una tendencia opuesta; es decir, la formación de **P1** es más favorable que la formación de **P2'** para ambos metales.

El análisis detallado de las estructuras de transición muestra que el vector de valores propios de **TS1** representa una transferencia de hidrógeno al grupo M=O vecinal con una frecuencia imaginaria de $1517i \text{ cm}^{-1}$ para **TS1_{Mo}** y 1495 cm^{-1} para **TS1_W**. La inspección de la geometría de **TS1** muestra una estructura de transición de siete miembros similar a la reportada por Goddard III en el estudio de la reacción de abstracción de hidrógeno α sobre el complejo $\text{Mo}_3\text{O}_8(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2)$.⁶⁶ La distancia O-H del nuevo enlace en formación, es de 1.238 \AA para el complejo del molibdeno y 1.244 \AA para el clúster de wolframio mientras que la distancia del enlace C-H en posición α se incrementa desde 1.096 \AA en **R_{Mo}** a 1.472 \AA y desde 1.095 \AA a 1.483 \AA en **R_W**. La distancia C-O crece ligeramente aproximadamente 0.03 \AA para ambos metales de manera que se mantiene la naturaleza sp^3 del enlace C-O del ligando alcoxo. Este hecho indica que la abstracción de hidrógeno es casi completa en **TS1**. Además, la distancia M-O se incrementa *ca.* 0.03 \AA durante la formación del aldehído mientras que la distancia M=O aumenta *ca.* 0.100 \AA , hechos que son consistentes con la transformación del enlace σ M-O en el aducto $\text{O} \rightarrow \text{M}$ y del enlace π Mo-O en el enlace σ M-O, respectivamente.

En el caso de **TS2'**, el vector de valores propios representa una transferencia de hidrógeno al centro metálico situado en posición geminal a través de una estructura de cuatro centros definida por el metal, el oxígeno el carbono y el hidrógeno del ligando etoxo y lleva asociada a una frecuencia imaginaria de $96.7 i$

cm^{-1} para **TS2'**_{M_o} y 97.3 para **TS2'**_w. El análisis de las distancias interatómicas muestra que la distancia del enlace C-H α del fragmento etoxo se elonga *ca.* 1.1 Å y la distancia de enlace M-O se incrementa en 0.3 Å aproximadamente. La distancia M-H se acorta alrededor de 1.7 Å durante la formación del aldehído con la consiguiente formación de la especie hidruro. Es importante señalar que en este caso la distancia del enlace C-O decrece en *ca.* 0.2 Å de acuerdo con el desarrollo del carácter sp^2 del enlace C-O del aldehído. Respecto a las distancias intermetálicas no se observan cambios sustanciales.

La inspección de las especies aducto **PC1** y **PC2'** muestra que la distancia del enlace C=O es característica de los compuestos aldehído y es del orden de 1.25 Å para ambos aductos y ambos metales. La distancia M-H presenta un valor alrededor de 1.7 Å el cual es usual para los enlaces hidruro-metal optimizados mediante cálculos DFT para otros clústeres del grupo seis.^{54,65,68} En relación a las distancias intermetálicas, no se observan cambios sustanciales respecto a las correspondientes estructuras de transición.

De estos resultados, se puede concluir que existen dos procesos competitivos; el primero de ellos está asociado a una transferencia protónica desde el ligando etoxo al grupo M=O a través del estado de transición **TS1** que finalmente se fragmenta en el producto **P1** y acetaldehído. El segundo mecanismo paralelo, consiste en una transferencia de hidruro al centro metálico situado en posición geminal a través del estado de transición **TS2'** que evoluciona en **P2'** y acetaldehído. Además, tal y como se ha apuntado con anterioridad, de acuerdo con los datos teóricos y experimentales, estos mecanismos están termodinámicamente más favorecidos para el clúster de molibdeno.

4.4. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Bryndza, H. E.; Tam, W. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1163.
- (2) Fulton, J. R.; Holland, A. W.; Fox, D. J.; Bergman, R. G. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 137.
- (3) Roesky, H. W.; Singh, S.; Yusuff, K. K. M.; Maguire, J. A.; Hosmane, N. S. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3813.
- (4) Hidai, M.; Kuwata, S.; Mizobe, Y. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 46.
- (5) Kuwata, S.; Hidai, M. *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *213*, 211.
- (6) Kuehn, C. G.; Isied, S. S. *Prog. Inorg. Chem.* *27 (1980) 153*.
- (7) Muller, A.; Diemann, E. in : G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry, vol.2*, Pergamon, Oxford **1987**, 515.
- (8) Linford, L.; Raubenheimer, H. G. *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 1.
- (9) Schröder, M. in: R. B. King (Ed.), *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, vol 7*, Wiley, Chinchester **1994**, 3577.
- (10) Saito, T. in : M.H. Chisholm (Ed.), *Early Transition Metal Clusters with π -Donor Ligands*, VCH, New York, 1995 (Chapter 3).
- (11) Holm, R. H. *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *38*, 1.
- (12) Shibahara, T. *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *123*, 73.
- (13) Dance, I.; Fisher, K. *Prog. Inorg. Chem.* *41 (1994) 637* **1994**.
- (14) Hernandez-Molina, R.; Sykes, A. G. *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1999**, 3137.
- (15) Coucouvanis, D. *Adv. Inorg. Chem, Vol 45* **1998**, *45*, 1.
- (16) Blower, P. J.; Dilworth, J. R. *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *76*, 121.
- (17) Stephan, D. W.; Nadasdi, T. T. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 147.
- (18) Murray, S. G.; Hartley, F. R. *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 365.
- (19) Muller, A.; Diemann, E. in : G. Wilkinson, R.D. Gillard, J.A. McCleverty (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry, vol.2*, Pergamon, Oxford, 1987, pp. 551-558.
- (20) Ruiz, J.; Rodriguez, V.; Vicente, C.; Marti, J. M.; Lopez, G.; Perez, J. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5354.

- (21) Sanchezdelgado, R. A. *J. Mol. Catal.* **1994**, *86*, 287.
- (22) Topsoe, N. Y.; Topsoe, H. *J. Catal.* **1993**, *139*, 631.
- (23) Topsoe, N. Y.; Topsoe, H. *J. Catal.* **1993**, *139*, 641.
- (24) Bianchini, C.; Jimenez, M. V.; Meli, A.; Moneti, S.; Vizza, F.; Herrera, V.; Sanchezdelgado, R. A. *Organometallics* **1995**, *14*, 2342.
- (25) Bianchini, C.; Meli, A. *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1996**, 801.
- (26) Choudhury, D.; Colehamilton, D. J. *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1982**, 1885.
- (27) Yoshida, T.; Ueda, Y.; Otsuka, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3941.
- (28) Zudin, V. N.; Chinakov, V. D.; Nekipelov, V. M.; Rogov, V. A.; Likholobov, V. A.; Yermakov, Y. I. *J. Mol. Catal.* **1989**, *52*, 27.
- (29) Gilje, J. W.; Roesky, H. W. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 895.
- (30) Gazzoli, D.; Valigi, M.; Dragone, R.; Marucci, A.; Mattei, G. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 11129.
- (31) Bigey, C.; Hilaire, L.; Maire, G. *J. Catal.* **2001**, *198*, 208.
- (32) Ji, S. F.; Xiao, T. C.; Li, S. B.; Xu, C. Z.; Hou, R. L.; Coleman, K. S.; Green, M. L. H. *Appl. Catal., A* **2002**, *225*, 271.
- (33) Mamede, A. S.; Payen, E.; Grange, P.; Poncelet, G.; Ion, A.; Alifanti, M.; Parvulescu, V. I. *J. Catal.* **2004**, *223*, 1.
- (34) Ono, Y. *Catal. Today* **2003**, *81*, 3.
- (35) Soares, A. P. V.; Portela, M. F. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2005**, *47*, 125.
- (36) Fu, G.; Xu, X.; Lu, X.; Wan, H. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3989.
- (37) Muetterties, E. L. *Science* **1977**, *196*, 839.
- (38) Muetterties, E. L.; Rhodin, T. N.; Band, E.; Brucker, C. F.; Pretzer, W. R. *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 91.
- (39) Johnson, G. E.; Mitric, R.; Bonacic-Koutecky, V.; Castleman, A. W. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *475*, 1.
- (40) Gronert, S. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 329.
- (41) Zemski, K. A.; Justes, D. R.; Castleman, A. W. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6136.

- (42) Armentrout, P. B. *Eur. J. Mass Spectrom.* **2003**, *9*, 531.
- (43) Roithova, J.; Schroder, D.; Schwarz, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3092.
- (44) O'Hair, R. A. J. *Chem. Commun.* **2006**, 1469.
- (45) Roithova, J.; Schroder, D. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 666.
- (46) Schlangen, M.; Schwarz, H. *ChemCatChem* **2010**, *2*, 799.
- (47) Waters, T.; O'Hair, R. A. J.; Wedd, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3384.
- (48) Feyel, S.; Schroder, D.; Schwarz, H. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5625.
- (49) Fialko, E. F.; Kikhtenko, A. V.; Goncharov, V. B.; Zamaraev, K. I. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8607.
- (50) Fialko, E. F.; Kikhtenko, A. V.; Goncharov, V. B. *Organometallics* **1998**, *17*, 25.
- (51) Kim, Y. K.; Rousseau, R.; Kay, B. D.; White, J. M.; Dohnalek, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5059.
- (52) Vicent, C.; Feliz, M.; Llusar, R. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12550.
- (53) Fu, G.; Xu, X.; Wan, H. L. *Catal. Today* **2006**, *117*, 133.
- (54) Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Uriel, S. *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 1463.
- (55) Estevan, F.; Feliz, M.; Llusar, R.; Mata, J. A.; Uriel, S. *Polyhedron* **2001**, *20*, 527.
- (56) Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W. *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos, Vol. 44, Alhambra, Madrid 1980.*
- (57) Nakamoto, N. *Infrared and Raman Spectra for Inorganic and Coordination Compounds, Vol. Part B, New York 1997.*
- (58) Muller, A.; Fedin, V. P.; Diemann, E.; Bogge, H.; Krickemeyer, E.; Solter, D.; Giuliani, A. M.; Barbieri, R.; Adler, P. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2243.
- (59) Cotton, F. A.; Llusar, R. *Polyhedron* **1987**, *6*, 1741.
- (60) Tsuge, K.; Imoto, H.; Saito, T. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4715.
- (61) Gerbino, D. C.; Hevia, E.; Morales, D.; Clemente, M. E. N.; Perez, J.; Riera, L.; Riera, V.; Miguel, D. *Chem. Commun.* **2003**, 328.
- (62) Smith, S. J.; Whaley, C. M.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 679.

- (63) Schwarz, D. E.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2410.
- (64) Feyel, S.; Waters, T.; O'Hair, R. A. J.; Wedd, A. G. *Dalton Trans.* **2004**, 4010.
- (65) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S. *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 1413.
- (66) Pudar, S.; Oxgaard, J.; Chenoweth, K.; van Duin, A. C. T.; Goddard, W. A. J. *Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 16405.
- (67) Gregoriades, L. J.; Dobler, J.; Sauer, J. J. *Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2967.
- (68) Algarra, A. S. G.; Basallote, M. G.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5774.

5

**CLÚSTERES HIDRURO CON
DIFOSFINAS Y SU ACTIVIDAD
CATALÍTICA EN LA
HIDRODEFLUORACIÓN DE
PENTAFLUOROPIRIDINA**

5. CLÚSTERES HIDRURO Y SU ACTIVIDAD EN LA HIDRODEFUORACIÓN CATALÍTICA DE PENTAFLUOROPIRIDINA.....	109
5.1. INTRODUCCIÓN.....	111
5.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.....	118
5.3. ESTUDIOS DE REACTIVIDAD Y CATÁLISIS DE HDF DE PENTAFLUOROPIRIDINA.....	129
5.4. ESTUDIOS MECANÍSTICOS.....	134
5.4. BIBLIOGRAFÍA.....	141

5.1. INTRODUCCIÓN

El flúor es un elemento muy común en nuestra vida cotidiana, prácticamente todos estamos en contacto, cada día, con un amplio abanico de sustancias fluoradas. Tal es el caso del teflón o los dentífricos, quizás los más conocidos. No obstante, la presencia de los derivados fluorados no se limita a estos dos ejemplos; podemos encontrarlos en campos de aplicación muy dispares que comprenden desde los gases refrigerantes de nevera, cintas adhesivas, papeles especiales hasta amplias gamas de medicamentos o anestésicos. Las propiedades de los compuestos organofluorados son tan variadas y en ocasiones tan especiales que la síntesis y estudio de nuevas sustancias así como la modificación o funcionalización del enlace C-F constituye una corriente importante de investigación científica.¹⁻³

Este elemento presenta unas propiedades muy particulares; es el elemento más electronegativo de la tabla periódica, muy poco polarizable, presenta un pequeño radio covalente y forma con el átomo de carbono el enlace sencillo de mayor energía que se presenta con este elemento (132 Kcal/mol para moléculas biatómicas). El origen de las altas energías del enlace carbono-flúor reside en el carácter σ -aceptor y π dador que muestra el átomo de flúor. El carácter π dador se explica por la disposición que presenta el átomo de flúor para donar pares de electrones libres a los orbitales π de los átomos de carbono adyacentes debido a que existe un solapamiento efectivo entre orbitales π de ambos átomos. Este hecho sumado a la alta electronegatividad del átomo de flúor provoca un efecto sinérgico, de forma que el flúor actúa como aceptor σ y desplaza hacia sí parte de la densidad electrónica del átomo de carbono.^{4,5} De este modo, el enlace formado presenta una gran fortaleza. La modificación de los compuestos organofluorados y su funcionalización selectiva a través de procesos catalíticos constituye un gran reto en el campo de la química sintética. El proceso de hidrodefluoración catalítica general se representa en la figura 5.1 y consiste en la sustitución formal de átomos de flúor

por átomos de hidrógeno en sustratos organofluorados llevada a cabo en presencia de un catalizador metálico y una fuente de hidrógeno.

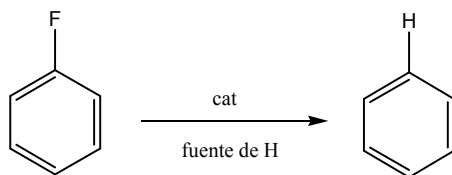


Figura 5.1. *Reacción de HDF catalítica general para el fluorobenceno.*

En este sentido, la mayoría de los catalizadores están basados en metales de transición situados en la parte derecha del sistema periódico. Sin embargo, en los últimos años catalizadores basados en complejos de metales de transición de la parte izquierda del sistema periódico junto a especies ácidas de Lewis de carácter no metálico están ganando terreno en este campo.⁶ La naturaleza del metal influye de modo significativo en la activación del enlace C-F en lo que a la actividad, quimio y regioselectividad del proceso se refiere.³ Por tanto, es de fundamental interés, tener un conocimiento profundo sobre el mecanismo de reacción de la transformación catalítica del enlace C-F con la finalidad de diseñar nuevos complejos que proporcionen una selectividad mayor así como descubrir nuevas vías de derivatización de compuestos organofluorados.

En el caso de compuestos fluoro aromáticos y fluoroheteroaromáticos, los metales del grupo 10 demuestran ser eficientes activando el enlace C-F de manera que el proceso dominante involucra la adición oxidante de este enlace para generar enlaces metal-flúor y metal-carbono.^{7,8} Se han propuesto distintas vías que explican las diferencias en la reactividad de los complejos metálicos y la regioselectividad de la activación del enlace C-F destacando los mecanismos de adición oxidante, transferencia electrónica desde el metal electrónicamente rico y sustitución nucleofílica aromática.⁶ En el caso de complejos de níquel con ligandos fosfina, estudios recientes demuestran que estos ligandos pueden participar como aceptores

del átomo de flúor proporcionando una activación alternativa del enlace C-F, asistida por el ligando fosfina a través de un estado de transición de cuatro centros donde está favorecida la sustitución en la posición 2 de la pentafluoropiridina (ver figura 5.2).⁹

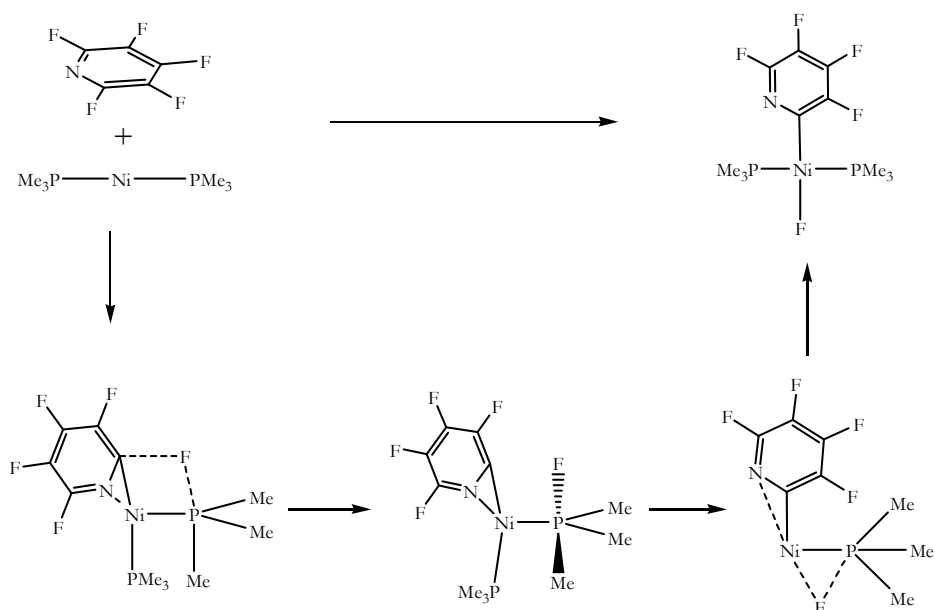


Figura 5.2. Mecanismo de activación del enlace C-F asistida por el ligando fosfina.

La activación del enlace C-F no se restringe únicamente a metales electrónicamente ricos sino que se extiende a complejos de metales de transición electrónicamente pobres tales como complejos de titanio y zirconio, que presentan buenos rendimientos en el proceso de hidrodefluoración (HDF) de sustratos organofluorados.^{10,11} U. Rosenthal y colaboradores han demostrado que complejos hidruro de zirconio con ligandos ciclopentadienilo exhiben una actividad significativamente más elevada para la hidrodefluoración de la pentafluoropiridina en comparación con complejos hidruro de rodio que requieren condiciones de reacción más exigentes como es una elevada presión de hidrógeno molecular (ver figura 5.3).¹²

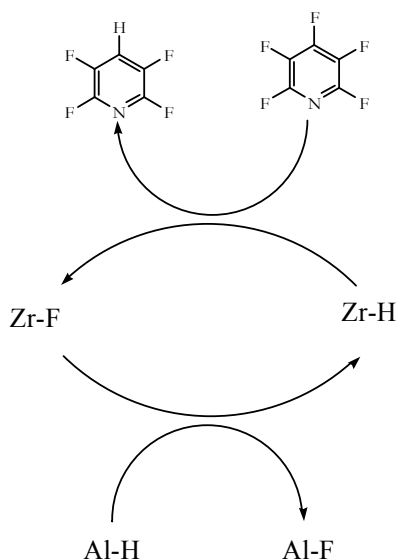


Figura 5.3. *Ciclo catalítico de HDF propuesto por Rosenthal et al. para complejos de circonio.*

D. Lentz y colaboradores también muestran que complejos de titanio con ligandos haluro son capaces de hidrodefluorar catalíticamente fluoroalquenos en presencia de silanos a través de un mecanismo que implica la formación de hidruros de titanio además de una inserción de olefina seguida por la β -eliminación de un ligando flúor (ver figura 5.4).¹⁰

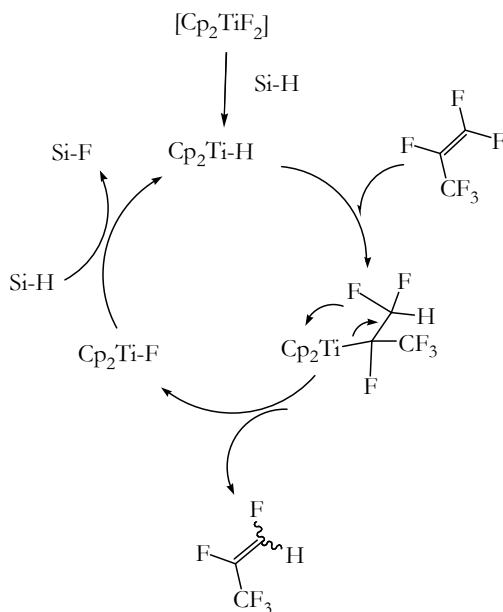


Figura 5.4. *Ciclo catalítico de HDF propuesto por Lentz et al. para complejos de titanio.*

En un estudio reciente, M. R. Crimmin y colaboradores han demostrado que los complejos de circonio Cp_2ZrCl_2 son capaces de activar catalíticamente y de forma selectiva, el enlace $C_{sp^2}-F$ de un elevado número de sustratos organofluorados en presencia dihidruros de aluminio como especie reductora de sacrificio del proceso catalítico cuyo uso mejora los resultados obtenidos para los ejemplos de circonio y titanio mostrados con anterioridad en presencia de silanos o monohidruros de aluminio.¹³

Tal y como se representa en la figura 5.5 la HDF de fluorovinilo ha sido descrita para el complejo Cp^*ScH , donde la ausencia de intermedios cinéticamente estables durante la activación del enlace C-F permite proponer dos mecanismos de reacción posibles: un primer mecanismo consistente en una inserción migratoria seguida por una β -eliminación de flúor (mecanismo A) o un segundo mecanismo basado en un ataque nucleofílico concertado de un hidruro al sustrato orgánico mediante una metátesis de enlace σ (mecanismo B).¹⁴ Estas evidencias, muestran que los complejos de metales de transición electrónicamente pobres son altamente

atractivos y tienen un elevado potencial para participar en procesos catalíticos de activación del enlace C-F.

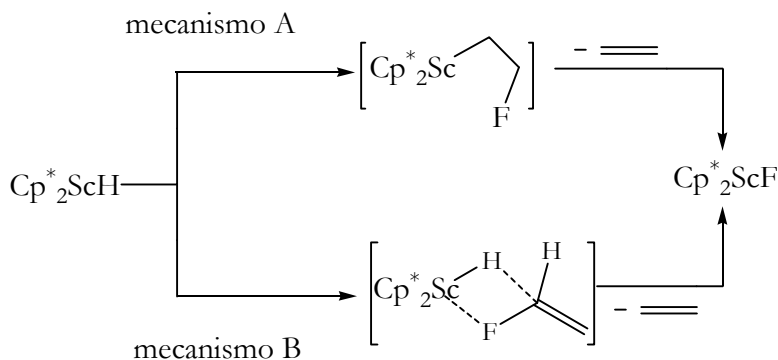


Figura 5.5. Mecanismos de reacción simplificados para la HDF de fluorovinilo catalizada por $[\text{Cp}^*_2\text{ScH}]$.

Estos ejemplos indican que los hidruros metálicos juegan un papel crucial en la hidrodefluoración catalítica de sustratos fluorados promovida por metales de la parte izquierda del sistema periódico donde la activación tiene lugar sobre el hidruro para generar una especie metálica fluorada.¹⁵ En la figura 5.6 se muestra un esquema del ciclo catalítico de HDF de Holland, uno de los más aceptados. Este ciclo implica la generación de especies hidruro, catalíticamente activas, a partir de fluoruros metálicos mediante el uso de reactivos de sacrificio que actúan como fuentes de hidruro como es el caso de los silanos. La fuerza motriz de esta reacción es la formación del fuerte enlace Si-F.¹⁶

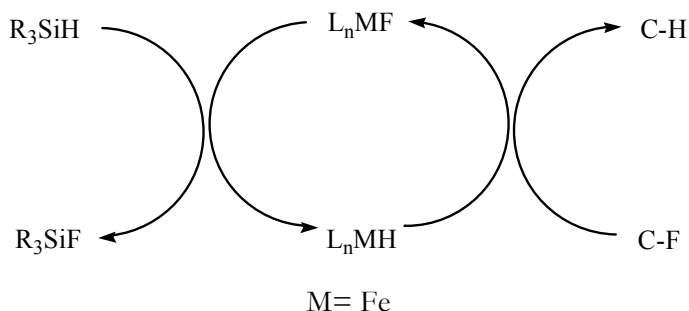


Figura 5.6. *Ciclo catalítico de Holland.*

Si nos centramos en metales del grupo 6, se encuentran muy pocos ejemplos sobre activación del enlace C-F. Este es el caso de la activación intramolecular que alcanza un sistema carbonílico mononuclear de W(0), que es capaz de experimentar una adición oxidante asistida por el efecto quelato de un ligando aromático fluorado, tal y como se muestra en la figura 5.7.¹⁷

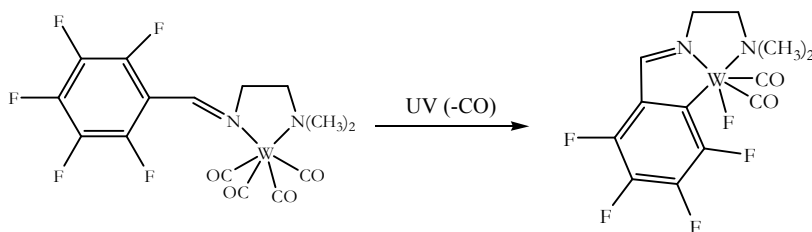


Figura 5.7. *Activación del enlace C-F intramolecular llevada a cabo por el complejo carbonílico de W(0).*

Este capítulo se centra en el estudio de los clústeres calcogenuro trinucleares de molibdeno y wolframio con unidad M_3Q_4 y su potencial actividad para llevar a cabo la hidrodefluoración catalítica de pentafluoropiridina en presencia de silanos. El aislamiento de los complejos clúster fluorados y la identificación de los productos de hidrodefluoración combinados con cálculos teóricos DFT sobre las vías de reacción posibles, ha permitido proponer un mecanismo de reacción que

es capaz de explicar la regioselectividad de la reacción así como las diferencias observadas entre molibdeno y wolframio.

5.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Los cubos incompletos $M_3(\mu_3-S)(\mu-S)_3$ de metales del grupo 6 con ligandos hidruro de fórmula $[M_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$ ($M=Mo,W$) reaccionan con ácidos HX ($X=Cl, Br$) bajo condiciones suaves en una gran variedad de disolventes dando como resultado una sustitución formal del ligando hidruro por los ligandos coordinantes cloro o bromo respectivamente. En esta reacción los protones juegan un papel muy importante, hecho que ha sido objeto de estudios mecanísticos que apoyan la formación de especies de dihidrógeno como intermedios o estados de transición.¹⁸

Los estudios iniciales de R. Llusar y colaboradores sobre esta misma reacción frente a ácidos no coordinantes como el HBF_4 ha permitido identificar como intermedios de reacción, especies solvatadas de fórmula $[M_3S_4(sol)_3(dmpe)_3]^{4+}$. Sin embargo, la identificación de estos intermedios se vio de algún modo dificultada por la lenta formación de especies fluoradas de sustitución $[M_3S_4H_{3-x}F_x(dmpe)_3]^+$ como resultado de un proceso de abstracción de átomos de flúor del anión tetrafluoroborato. La existencia de clústeres fluorados es escasa comparada con los cloruros o bromuros análogos. De hecho, el único ejemplo de tioclúster fluorado trinuclear del grupo 6 publicado hasta la fecha es un anión de fórmula $[Mo_3S_4F_7(FHF)_2]^{5-}$ que fue obtenido como sal potásica.¹⁹ La escasa o nula solubilidad de esta sal en todos los disolventes comunes ha impedido la derivatización de este anión con otros ligandos, por ejemplo, con ligandos difosfina. Este hecho pone de manifiesto el interés creado en la investigación de nuevos clústeres fluorados. En este sentido, estamos en una posición privilegiada puesto que los complejos de fórmula $[M_3S_4F_3(dmpe)_3]^+$ pueden ser preparados convenientemente haciendo reaccionar los hidruros precursores con aniones fluorados en presencia de ácidos.

La idoneidad del clúster $[M_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$ como precursor para la obtención de especies fluoradas se ha considerado en base a la reactividad expuesta con anterioridad y se justifica por la elevada robustez de la unidad central M_3S_4 y la reactividad selectiva que presenta el grupo funcional M-H frente a la sustitución respecto a la inercia existente en las posiciones de coordinación ocupadas por la difosfina dmpe, de manera que se preserva de este modo la simetría C_3 característica de estas entidades clúster.

La ruta sintética general seguida para obtener los dos nuevos complejos clúster de molibdeno y wolframio, se basa en la reacción del precursor catiónico $[M_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$ con un exceso ácido hexafluorofosfórico. En la figura 5.8 se muestra un esquema de la metodología de síntesis general mediante la cual se han incorporado los ligandos flúor a las especies trinucleares de molibdeno y wolframio.

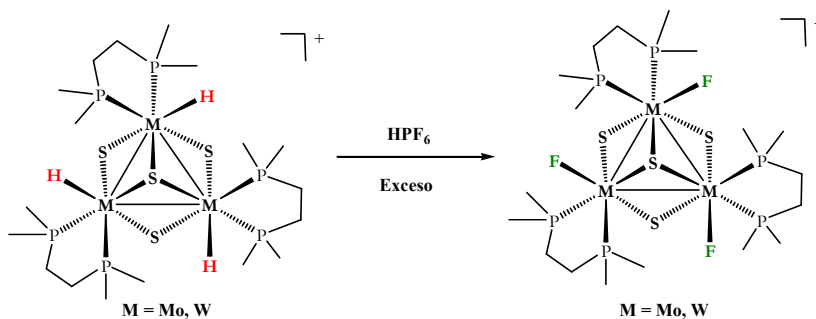


Figura 5.8. Representación esquemática de la metodología de síntesis de los clústeres **7⁺** y **8⁺**.

Para la obtención de los clústeres **7(PF₆)** y **8(PF₆)** en elevados rendimientos (67% y 90%, respectivamente), la reacción de síntesis se ha abordado haciendo reaccionar a temperatura ambiente y durante 4 horas, los clústeres hidruro precursores de molibdeno y wolframio, disueltos en una mezcla de acetonitrilo : agua (2:1) con un exceso de HPF₆ que se añade en disolución acuosa. El progreso de la reacción conlleva el desprendimiento de gas hidrógeno junto con un cambio de coloración progresivo de la disolución desde marrón-rojizo a verde para el caso

del clúster de molibdeno y desde fucsia a violeta para el compuesto análogo de wolframio. El avance de la reacción se ha determinado mediante espectrometría de masas (ESI) y RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Los compuestos **7**(PF₆) y **8**(PF₆) se han obtenido en forma analíticamente pura tras un proceso de extracción el clúster en diclorometano y lavado con agua para eliminar el exceso de ácido reactante y las sales formadas formadas(PF₅), posterior secado de la fase orgánica con MgSO₄ anhidro, filtración y evaporación del disolvente a vacío.

Los compuestos [Mo₃S₄F₃(dmpe)₃](PF₆) **7**(PF₆) y [W₃S₄F₃(dmpe)₃](PF₆) **8**(PF₆) se han caracterizado principalmente mediante espectrometría de masas utilizando la técnica de eselectrospray como fuente de ionización (EM-ESI), RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y RMN de ^{19}F . En la figura 5.9 se muestra el espectro de masas de los compuestos **7**(PF₆) y **8**(PF₆) registrados utilizando acetonitrilo como disolvente y un volatje de cono de 20 V. En ambos casos se observa que el pico base se corresponde con el ión pseudomolecular de fórmula [M₃S₄F₃(dmpe)₃]⁺ (M=Mo, W), de manera que el pico 923 u.m.a., se asigna complejo catiónico **7**⁺ y el pico a 1187 u.m.a. a **8**⁺.

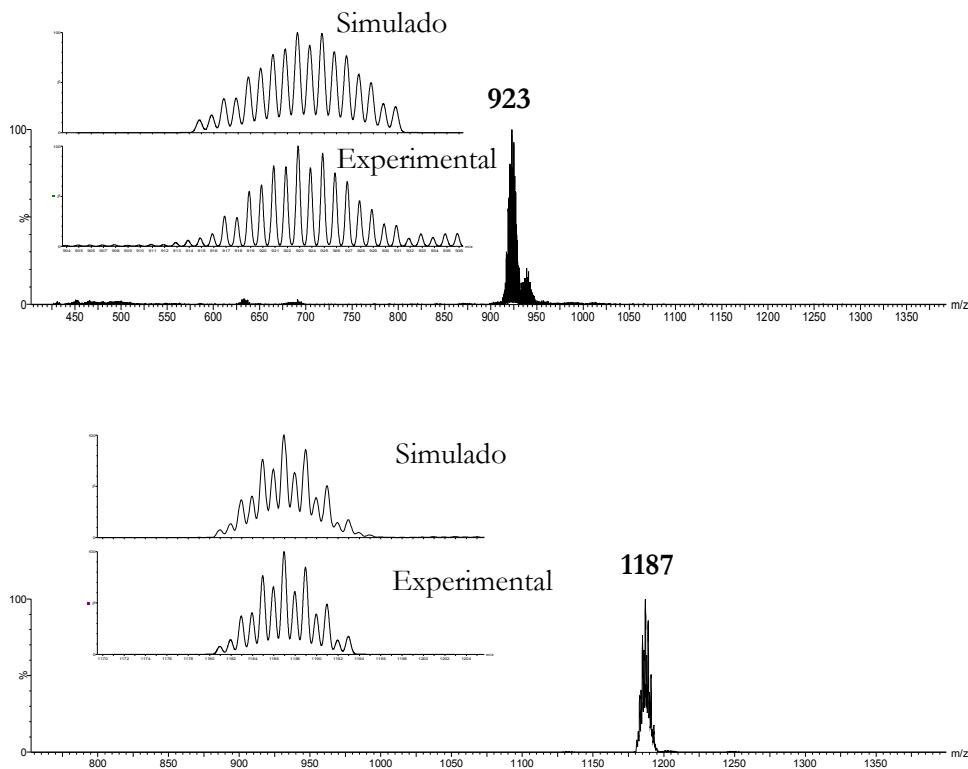


Figura 5.9 Espectro de masas experimental y simulado de los clústeres $[Mo_3S_4F_3(dmpe)_3](PF_6)$ (**7**(PF_6)) (arriba) y $[W_3S_4F_3(dmpe)_3](PF_6)$ (**8**(PF_6)) (abajo).

En la figura 5.10 se muestra el espectro de RMN de fósforo de los clústeres **7**(PF_6) y **8**(PF_6) donde se observan, para cada complejo, dos señales de igual intensidad, asociadas a los dos núcleos de fósforo no equivalentes situados por encima y por debajo del plano metálico. Este hecho está de acuerdo con la simetría C_3 característica de este tipo de clústeres. Las señales de fósforo pertenecientes al clúster de molibdeno resuenan a frecuencias más altas que en los derivados de wolframio. La multiplicidad de las señales asignadas a los núcleos de fósforo, es en ambos casos, doblete y se explica por la existencia de acoplamiento escalares entre los átomos de fósforo de las difosfinas y el núcleo activo ^{19}F del ligando terminal (P-Mo-F) ($2J_{P-F}$). El espectro RMN de fósforo del complejo de wolframio

muestra adicionalmente, las señales satélite debido al acoplamiento con los núcleos activos del isótopo ^{183}W (figura 5.10, abajo). En la tabla 5.1 se recogen los desplazamientos de las señales de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ para los complejos **7**(PF₆) y **8**(PF₆).

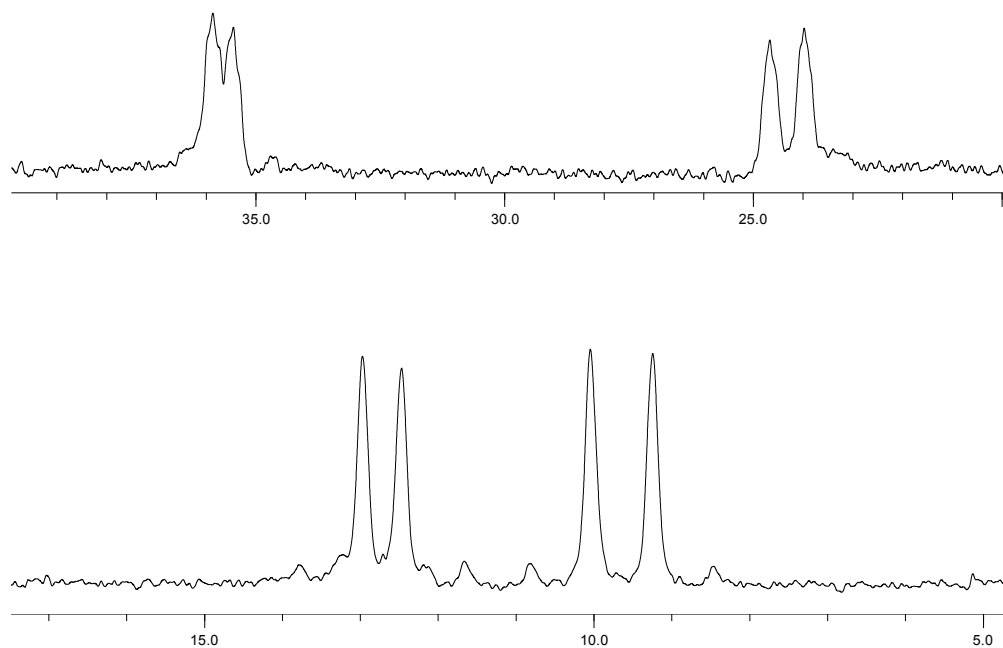


Figura 5.10. RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**7**(PF₆)) (arriba) y $[\text{W}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**8**(PF₆)) (abajo).

Tabla 5.1. Desplazamientos químicos de los átomos de fósforo de los **7**(PF₆) y **8**(PF₆) y las constantes de acoplamiento.

Compuesto	δ (ppm)		$^2J_{P-F}$ (Hz)
$[Mo_3S_4F_3(dmpe)_3](PF_6)$ (7 (PF ₆))	24.30 (3P, d)	35.63 (3P, s)	83.6 y 49.8
$[W_3S_4F_3(dmpe)_3](PF_6)$ (8 (PF ₆))	9.69 (3P, d)	12.77 (3P, d)	101.9 y 61.5

En la figura 5.11 se muestra el espectro de RMN de ¹⁹F de los complejos **7**(PF₆) y **8**(PF₆) donde se observan, para cada complejo, una señal asociada a los tres núcleos de flúor equivalentes coordinados a los átomos metálicos. Este hecho corrobora la existencia de la simetría C₃ en este tipo de clústeres. La multiplicidad de las señales asignadas a los núcleos de flúor, es en ambos casos, doble doblete como consecuencia del acoplamiento entre los ligandos flúor y los dos átomos de fósforo no equivalentes unidos a un mismo centro metálico. En la tabla 5.2 se recogen los desplazamientos de las señales de RMN de ¹⁹F para los complejos **7**(PF₆) y **8**(PF₆).

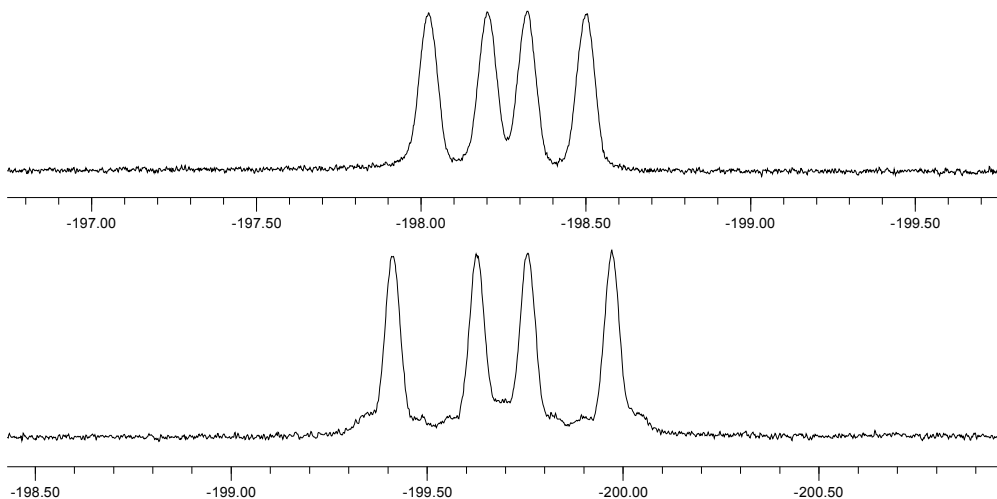


Figura 5.11. RMN de ¹⁹F de los compuestos $[Mo_3S_4F_3(dmpe)_3](PF_6)$ (**7**(PF₆)) (arriba) y $[W_3S_4F_3(dmpe)_3](PF_6)$ (**8**(PF₆)) (abajo).

Tabla 5.2. Desplazamientos químicos de los átomos de flúor de los **7**(PF₆) y **8**(PF₆) y las constantes de acoplamiento.

Compuesto	δ (ppm)	$^2J_{F-P}$ (Hz)
$[Mo_3S_4F_3(dmpc)_3](PF_6)$ (7 (PF ₆))	-198.2 (3F, dd)	85.1 y 50.3
$[W_3S_4F_3(dmpc)_3](PF_6)$ (8 (PF ₆))	-199.7 (3F, dd)	101.9 y 61.5

La caracterización de los compuestos **7**(PF₆) y **8**(PF₆) mediante espectroscopia de IR se ha realizado, como para el resto de compuestos presentados en esta tesis, a modo de huella dactilar. En ambos casos, se observan bandas por encima de 1000 cm⁻¹ que se corresponden con las vibraciones de los enlaces P-C, C-H y C-C del ligando difosfina y las señales correspondientes al anión PF₆⁻.^{20,21}

El espectro de UV-Vis permite identificar bandas a elevada energía (por debajo de 305 nm), bandas de menor energía comprendidas en el intervalo 342-382 nm y bandas de energía más débil en el intervalo 548-610 nm. Las bandas de absorción situadas en el rango del visible se asocian a transiciones entre orbitales moleculares metálicos (1e → 2a₁) para la unidad M₃S₄, mientras que las transiciones de mayor energía se asocian a transiciones metal-ligando.²²

La caracterización de los compuestos **7**(PF₆) y **8**(PF₆) se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X en monocristal. El complejo catiónico **7**(PF₆) cristaliza en el grupo espacial I2/a y complejo catiónico **8**⁺, cristaliza como sal de tetrafenilborato (**8**(BPh₄)) tras un cambio de contracción, en el grupo espacial P-1 el cual no impone ninguna simetría cristalográfica.

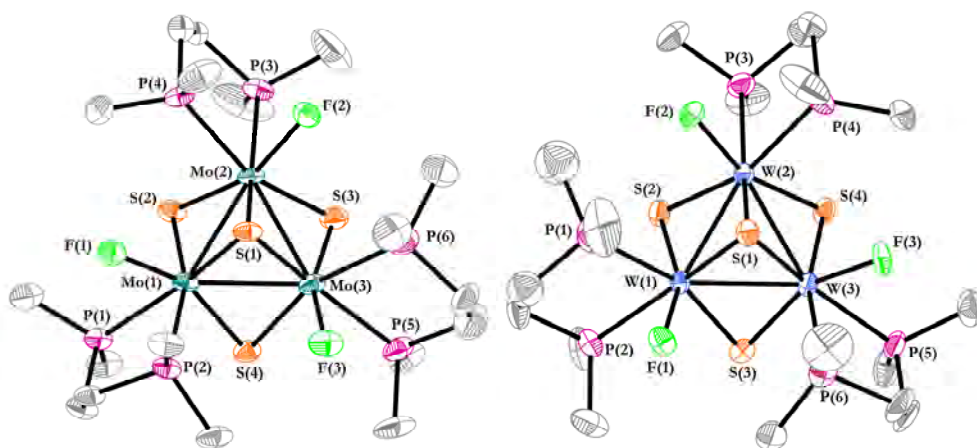


Figura 5.12. Representación ORTEP (elipsoides al 50% de probabilidad) de los cationes (de izquierda a derecha) $[Mo_3S_4F_3(dmpe)_3]^{7+}$ y $[W_3S_4F_3(dmpe)_3]^{8+}$.

Ambos compuestos trinucleares, **7**(BPh₄) y **8**(PF₆), conservan la misma organización molecular que el clúster hidruro precursor $[M_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$ (M=Mo,W). Al igual que el resto de clústeres presentados a lo largo de esta tesis doctoral, se encuentran dos tipos de átomos de azufre situados en lados opuestos del plano constituido por los tres centros metálicos, un átomo de azufre apuntado (μ_3 -S) y tres átomos de azufre puente (μ_2 -S). Se observa que los átomos metálicos y los átomos de azufre ocupan vértices adyacentes en un cubo, con una posición metálica vacante que resulta en una estructura tipo cubano incompleta. El entorno de coordinación en forma de octaedro distorsionado de cada átomo metálico es completado por dos átomos de fósforo pertenecientes a la difosfina, situados uno en posición *trans* respecto al azufre apuntado (μ_3 -S) y el otro en posición *trans* respecto al azufre puente (μ_2 -S). La vacante de coordinación que queda en la posición *trans* al otro azufre puente pertenece al ligando flúor.

En la tabla 5.3 se listan, con fines comparativos, las distancias de enlace más relevantes para los nuevos compuestos **7**(BPh₄), **8**(PF₆) junto con las de los

clústeres hidruro precursores de molibdeno y wolframio, $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ y $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$.

Tabla 5.3. Distancias de enlace (\AA) más relevantes para los clústeres $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$, $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$, $7(\text{PF}_6)$ y $8(\text{BPh}_4)$.

Dist. (\AA)	$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)^{23}$	$[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)^{24}$	7(PF_6)	8(BPh_4)
M-M	2.744[5]	2.751[4]	2.7497[17]	2.750[12]
M-(μ_3 -S)	2.346[4]	2.354[2]]	2.351[4]	2.367[6]
M-(μ_2 -S) ^a	2.324[2]	2.341[4]	2.283[4]	2.306[3]
M-(μ_2 -S) ^b	2.329[4]	2.329[6]	2.343[4]	2.343[5]
M-P ^c	2.467[12]	2.476[9]	2.504[4]	2.517[9]
M-P ^d	2.524[9]	2.516[5]	2.567[4]	2.558[2]
M-X	-	-	2.046[8]	2.001[6]

^a Distancia *trans* al enlace M-X (M=Mo,W; X=H,F) ^b Distancia *trans* al enlace M-P () Desviación estándar de la media

^c Distancia *trans* al enlace M-(μ_3 -S) ^d Distancia *trans* al enlace M-(μ_2 -S) [] Desviación estándar del valor promedio

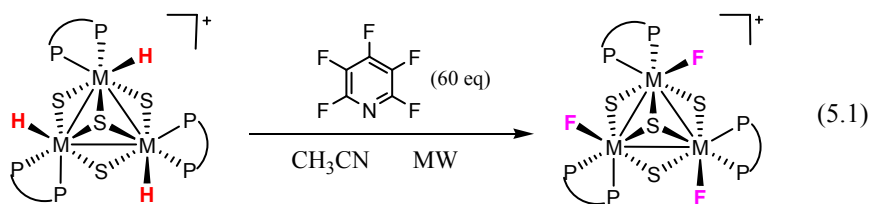
La distancia metal-metal y metal azufre del core M_3S_4 sigue la tendencia observada para otras especies trinucleares M_3Q_4 . De forma general, para los compuestos **7**(PF₆) y **8**(BPh₄), las distancias metal-metal son consistentes con la existencia de un enlace sencillo entre los átomos metálicos adyacentes y con estado de oxidación (IV) para cada metal. La distancia M-(μ_3 -S) es aproximadamente 0.04 Å más larga que el promedio de las distancias M-(μ_2 -S), tal y como cabe esperar al comparar ligandos apuntados a tres metales frente a ligandos puente coordinados únicamente a dos de éstos.

La sustitución de un ligando hidruro en el precursor $[M_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$ por flúor queda reflejada en la distancia M-(μ -S) *trans* a esta posición ya que decrece en 0.040 Å aproximadamente en ambos clústeres fluorados debido a la menor influencia *trans* del flúor respecto al ligando hidruro. En cuanto a la distancia de enlace M-F, está de acuerdo con la distancia encontrada en el anión $[Mo_3S_4F_7(FHF)_2]^{5-}$ (2.043-2.140 Å).¹⁹

En cuanto a las distancias M-P, éstas sufren una elongación significativa de hasta 0.04 Å respecto a los hidruros precursores que se puede atribuir al incremento de la congestión estérica provocada por el mayor tamaño del ligando flúor respecto al ligando hidruro.

5.3. ESTUDIOS DE REACTIVIDAD Y CATÁLISIS DE HDF DE PENTAFLUOROPIRIDINA.

La reactividad de los hidruros clúster trinucleares de molibdeno y wolframio $[M_3S_4H_3(dmppe)_3]^+$ con compuestos fluorados no se restringe únicamente a medio ácido. Bajo condiciones de reacción más severas, estos hidruros metálicos reaccionan con un exceso de pentafluoropiridina, bajo irradiación de microondas (MW) a 180 °C, para generar el complejo metálico fluorado de acuerdo con la ecuación 5.1.



Con objeto de elucidar las especies clúster se forman durante el transcurso de la reacción se ha llevado una monitorización secuencial de la reacción mediante espectrometría de masas (ESI) y mediante técnicas espectroscópicas, concretamente RMN de 1H , $^{31}P\{^1H\}$ y ^{19}F para la reacción de los hidruros catiónicos $[M_3S_4H_3(dmppe)_3]^+$ (M=Mo, W) frente a pentafluoropiridina.

En la figura 5.13 se muestran los espectros de masas obtenidos mediante la monitorización de esta reacción para el complejo de wolframio.

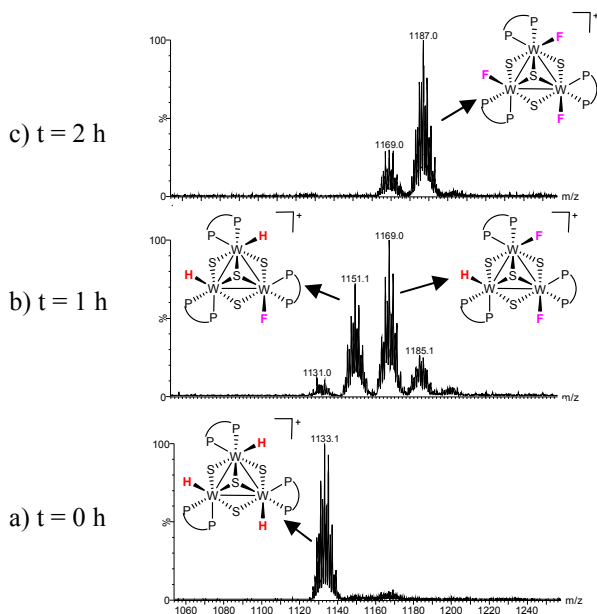


Figura 5.13. Seguimiento de la reacción por EM-ESI. a) Tiempo inicial, b) Tras 1 h bajo radiación MW y c) Tras 2 h bajo radiación MW

Como resultado, se observa una sustitución secuencial de ligandos hidruro por ligandos flúor que se demuestra por la aparición de los picos correspondientes a las especies monosustituídas, disustituídas y trisustituídas a m/z : 1151 u.m.a. $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_2\text{F}(\text{dmpe})_3]^+$, 1169 u.m.a. $[\text{W}_3\text{S}_4\text{HF}_2(\text{dmpe})_3]^+$ y 1187 u.m.a. $[\text{W}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dmpe})_3]^+$ para el clúster de wolframio y m/z : 887 u.m.a. $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_2\text{F}(\text{dmpe})_3]^+$, 905 u.m.a. $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{HF}_2(\text{dmpe})_3]^+$ y 923 u.m.a. $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dmpe})_3]^+$ para el clúster de molibdeno. Tal y como se muestra en la figura 5.13., en el inicio de la reacción únicamente se observa el pico correspondiente al hidruro de partida, a medida que avanza la reacción se van sustituyendo los ligandos hidruro de forma progresiva hasta que la transformación

completa se alcanza en dos horas para el clúster de molibdeno y tres horas para el clúster de wolframio.

Se ha realizado el mismo seguimiento a través de RMN de ^1H y de ^{19}F . En el caso de de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ se observan solapamientos de las señales correspondientes a las diferentes especies hecho que provoca que esta técnica no sea apropiada para el seguimiento de esta reacción. Así pues, la especie hidruro $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ presenta una única señal de ^1H que presenta una multiplicidad de doble doblete centrada a un desplazamiento químico de -0.80 ppm. Tras una hora de reacción se observa la desaparición de esta señal para formar dos nuevas señales que aparecen a campos más bajos a -0.48 ppm y -0.08 ppm correspondientes a las especies mono y disustituídas $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_2\text{F}(\text{dmpe})_3]^+$ y $[\text{W}_3\text{S}_4\text{HF}_2(\text{dmpe})_3]^+$, respectivamente. El seguimiento por RMN de ^{19}F muestra, tras una hora de reacción, la formación del complejo trifluorado $[\text{W}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dmpe})_3]^+$ con un patrón complejo de señales correspondiente a las especies mono y disustituídas que evoluciona a una única señal a -199.7 ppm correspondiente a la especie $[\text{W}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dmpe})_3]^+$ tras tres horas de reacción. La monitorización de la reacción para la conversión del hidruro $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ en el complejo fluorado $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dmpe})_3]^+$ muestra unos resultados similares.

Para ambos metales, la reacción requiere condiciones energéticas (180 °C) a pesar de ser una reacción exotérmica. Por tanto, se espera que el proceso tenga lugar a través de una estructura de transición con una barrera de activación muy alta, de forma que los productos sean más estables que los reactivos de partida. Los cálculos DFT llevados a cabo para modelizar el proceso de HDF en un único centro metálico muestran que las energías de activación y de reacción (unas 40 y -45 Kcal/mol respectivamente), están de acuerdo con el experimento tal y como se mostrará más adelante en el apartado 5.4 de este capítulo.

En cuanto al producto orgánico de hidrodefluoración, este se ha identificado como 2,3,5,6-Tetrafluoropiridina por cromatografía de gases y se ha confirmado su naturaleza por RMN de ^{19}F debido a la aparición de dos señales a $\delta=-140.1$ ppm y

$\delta = -92.2$ ppm que se corresponden con los dos tipos de núcleos de flúor que presenta esta molécula, por comparación con un patrón comercial de alta pureza.

Una vez demostrada la capacidad que presentan estos hidruros trinucleares para activar el enlace C-F de la pentafluoropiridina de forma regioselectiva a través de ensayos de reactividad, se ha intentado conseguir que esta activación del enlace C-F transcurra de forma catalítica. Los fluoruros $[M_3S_4F_3(dmpe)_3]^+$, pueden ser potencialmente regenerados al correspondiente hidruro en presencia de silanos, hecho que se observa en otros haluros metálicos, de esta forma el proceso representado en la ecuación 5.1 se vuelve catalítico. Con la finalidad de explorar esta posibilidad, se ha llevado a cabo la hidrodefluoración de pentafluoropiridina en presencia de dimetilfenilsilano bajo radiación microondas usando como catalizadores los distintos hidruros y fluoruros clúster. Los resultados de estos ensayos se resumen en la Tabla 5.4. El seguimiento de la reacción por CG y ^{19}F RMN nos ha permitido confirmar la formación de la piridina hidrodefluorada en la posición 4 así como la consecuente formación del co-producto silano fluorado. Estos compuestos han sido bien caracterizados por CG y RMN de flúor, por comparación con patrones comerciales, observándose dos señales a $\delta = -140.1$ ppm and $\delta = -92.2$ ppm para la 2,3,5,6-Tetrafluoropiridina y una señal a $\delta = -159.5$ ppm para Me_2PhSiF . Todos los clústeres muestran actividad bajo las condiciones de reacción (CH_3CN , MW y 1% catalizador). El complejo $[W_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$ muestra ser el catalizador más eficiente presentado un 90 % de rendimiento en el producto de hidrodefluoración y un TON de 90 (tabla 5.4, entrada 2). En general, las especies hidruro trinucleares presentan una actividad más elevada que los fluoruros análogos (tabla 5.4, entradas 2, 4, 6 y 7). El hecho de que no se observe reacción directa entre a piridina fluorada y el silano en ausencia de los clústeres metálicos demuestra el papel catalítico de los mismos. En cuanto a los productos de hidrodefluoración, es importante resaltar la elevada selectividad observada ya que la 2,3,5,6-tetrafluoropiridina es el único producto de hidrodefluoración detectado. De

hecho, el isómero de sustitución en posición *meta* o un producto resultado de una doble hidrodefluoración no se han obtenido en ninguno de los experimentos.

Tabla 5.4. *Hidrodefluoración catalítica de pentafluoropiridina*^[a].

Entrada	Catalizador	Tiempo de reacción (h)	Silano	Rendimiento (%) ^[b]	TON ^[c]
1	--	3	HSiMe ₂ Ph	0	0
2	[W ₃ S ₄ H ₃ (dmpe) ₃] ⁺	3	HSiMe ₂ Ph	90	90
3	[W ₃ S ₄ H ₃ (dmpe) ₃] ⁺	16	Ph ₂ SiH ₂	29	29
4	[W ₃ S ₄ F ₃ (dmpe) ₃] ⁺	3	HSiMe ₂ Ph	31	31
5	[W ₃ S ₄ F ₃ (dmpe) ₃] ⁺	12	Ph ₂ SiH ₂	25	25
6	[Mo ₃ S ₄ H ₃ (dmpe) ₃] ⁺	2	HSiMe ₂ Ph	60	60
7	[Mo ₃ S ₄ F ₃ (dmpe) ₃] ⁺	2	HSiMe ₂ Ph	51	51

^[a] Condiciones de reacción: 1 % cat , 0,38 mmol fluoroareno, 1,9 mmol silano, 1 mL CH₃CN.

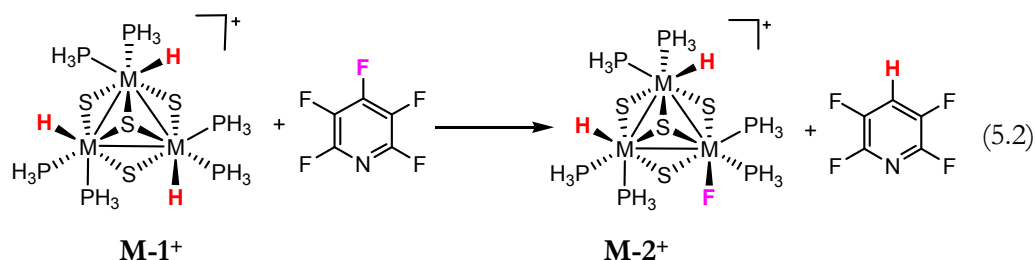
^[b] Rendimiento basado en ¹⁹FRMN usando fluorobenceno como estándar interno. ^[c] TON (moles de producto de HDF/ moles de catalizador.).

El hecho de que el proceso de hidrodefluoración sea catalítico cuando se usan hidruros o fluoruros metálicos como catalizadores es consistente con el mecanismo postulado por Holland (ver figura 5.6) para los complejos de hierro (II) de baja coordinación, aunque, en el caso del sistema de hierro, no se ha podido elucidar el mecanismo totalmente debido a la falta de actividad catalítica observada para el hidruro de hierro en ausencia de silanos.¹⁶ En nuestro caso, los intentos por detectar la formación de especies hidruro en cantidades apreciables a partir de la reacción entre los clústeres fluorados **7**⁺ y **8**⁺ y el silano, han sido infructuosos, y la única evidencia proviene de la detección del silano fluorado FSiMe₂Ph mediante RMN de ¹⁹F como coproducto de la reacción. Esta ineficiencia de los silanos para

generar especies hidruro puede explicar las bajas actividades catalíticas encontradas para los complejos fluorados en comparación con los complejos hidruros análogos.

5.4. ESTUDIOS MECANÍSTICOS

Se ha llevado a cabo un estudio mecanístico teórico del proceso de hidrodefluoración catalítica de pentafluoropiridina en la posición 4 promovido por hidruros clúster de metales del grupo 6 con ligandos fosfina (ver ecuación 5.2), así como la regeneración del clúster por acción del silano HSiMe₂Ph (ver ecuación 5.3) haciendo uso de la metodología de cálculo DFT. Este estudio mecanístico se ha realizado sobre un único centro metálico M-H del modelo de clúster catalizador en fase gas [M₃S₄H₃(PH₃)₆]⁺ (M = W, **W-1**⁺; M = Mo, **Mo-1**⁺) que ya se ha empleado en el capítulo anterior para el estudio mecanístico de oxidación de alcoholes.



En primer lugar se ha considerado la reacción de HDF representada en la ecuación 5.2 como un mecanismo de un solo paso que involucra un intercambio F/H directo. Sin embargo, todos los intentos por encontrar el correspondiente estado de transición han acabado con la disociación del ligando fosfina en posición *trans* al azufre puente (μ -S). De esta forma, se ha encontrado únicamente un intermedio coordinativamente insaturado [M₃S₄H₃(PH₃)₅]⁺, **W-1I**⁺ para M = W y **Mo-1I**⁺ para M = Mo característico de un mecanismo disociativo. La etapa de disociación desde los reactivos (R) hasta el intermedio **M-1I**⁺ es endotérmica (16.7 y 14.9 Kcal/mol para M=W y Mo respectivamente); atendiendo a la estructura real

del clúster, la descoordinación parcial de la difosfina en el clúster catiónico $[M_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$ sería energéticamente accesible mediante calentamiento por microondas, hecho que estaría de acuerdo con las observaciones experimentales. En este sentido, cálculos previos realizados al nivel de cálculo QM/MM para el proceso de descoordinación de uno de los fósforos del ligando difosfina en el estereoisómero $P-[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_3]^+$ (dppe= difenilphosphinoetano) muestran una barrera de activación de 24.4 kcal mol⁻¹.²⁵ Este dato se ha empleado para poder explicar la racemización observada al calentar a reflujo en acetonitrilo el estereoisómero anteriormente citado, a través de un mecanismo que implica la formación de un intermedio insaturado generado por descoordinación parcial del ligando difosfina. Atendiendo a esto, nuestro análisis de la reacción de hidrodefluoración (ecuación 5.2) se describe de mejor forma como un proceso que consta de tres etapas (ver líneas rojas en la figura 5.14) donde el primer y tercer paso se corresponden con la descoordinación y posterior coordinación de un ligando fosfina en el complejo modelo $[M_3S_4H_3(PH_3)_6]^+$.

En una segunda etapa de la reacción de HDF (ecuación 5.3), el intermedio **M-1I**⁺ reacciona con un equivalente de pentafluoropiridina a través de un mecanismo de metátesis de enlace σ entre los enlaces M-H y C-F donde el estado de transición **M-1TS**⁺ puede ser descrito como una estructura de cuatro centros que inmediatamente lleva al compuesto fluorado con una vacante de coordinación sobre el metal que finalmente resulta en el intermedio $[M_3S_4FH_2(PH_3)_5]^+$ (**M-2I**⁺). Este es el primer ejemplo de mecanismo de metátesis de enlace σ para una reacción de intercambio F/H promovida por complejos metálicos del grupo 6 y uno de los pocos ejemplos de este mecanismo publicados en la literatura para la activación del enlace C-F.²⁶ Recientemente, M. K. Whittlesey y colaboradores han propuesto un estado de transición resultado de un mecanismo de metátesis de enlace σ para la activación de compuestos aromáticos fluorados mediante un complejo carbeno N-heterocíclico de Ru(II) insaturado, generado por disociación sencilla de un ligando PPh₃.²⁷

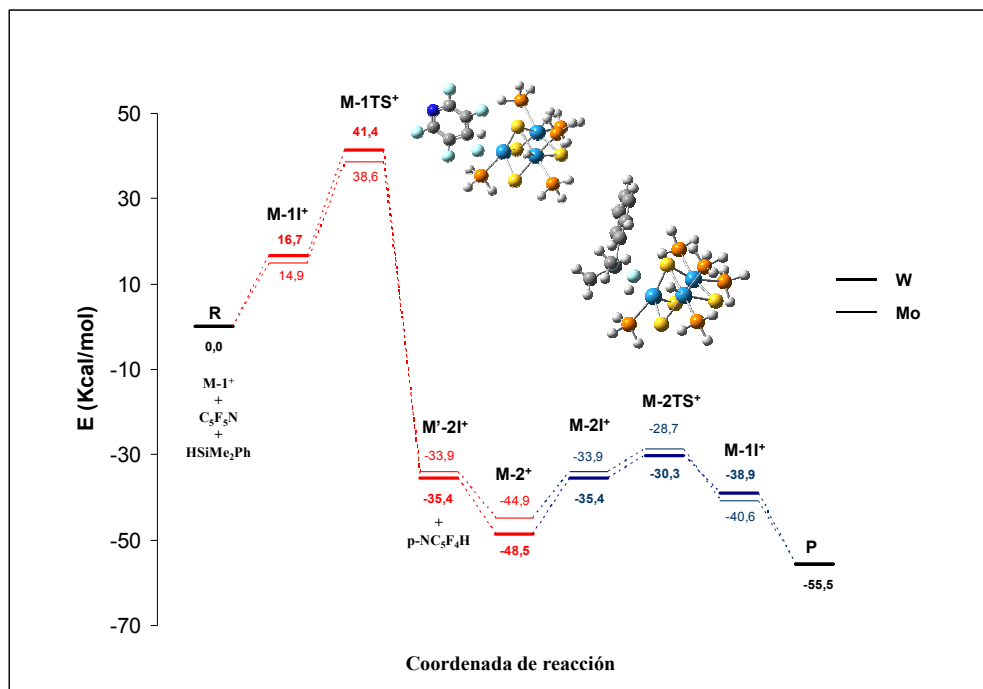


Figura 5.14. Perfil energético de la reacción de HDF catalítica de pentafluoropiridina.

Las energías de **M-1TS⁺** se encuentran a 41.4 y 38.6 kcal mol⁻¹ por encima de los reactivos para W y Mo, respectivamente. Estos valores constituyen el punto máximo para ambos perfiles de reacción, lo que indica la naturaleza limitante de esta etapa en el proceso de HDF. Aunque no existe una diferencia energética muy significativa (1.1 kcal mol⁻¹ entre las barreras de activación (24.8 kcal mol⁻¹ para **W-1TS⁺** and 23.7 kcal mol⁻¹ para **Mo-1TS⁺**), la mayor estabilidad de **Mo-1TS⁺** sobre **W-1TS⁺** (2.8 kcal mol⁻¹) explica que la conversión observada experimentalmente cuando se usa el clúster de molibdeno como catalizador sea más rápida. El producto 2,3,5,6-tetrafluoropiridina junto con los intermedios coordinativamente insaturados, **M-2I⁺** se obtienen a lo largo de la coordenada de reacción como procesos termodinámicamente favorables, con una liberación de energía de 76.8 kcal mol⁻¹ para **W-2I⁺** y 72.5 kcal mol⁻¹ para **Mo-2I⁺**. Es interesante señalar que la

formación de **W-2I⁺** es ligeramente más favorable (1.5 kcal mol⁻¹) que la de **Mo-2I⁺**, lo que indica una inversión relativa de las estabilidades entre los intermedios **M-2I⁺** de molibdeno y wolframio y sus correspondientes estructuras de transición **M-1TS⁺**.

En la tercera etapa, la coordinación de la fosfina a **M-2I⁺** da como resultado $[\text{M}_3\text{S}_4\text{FH}_2(\text{PH}_3)_6]^+$ como el producto fluorado más estable. Esta estabilización se confirma por el aislamiento de las distintas sales de los cationes $[\text{M}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dmpe})_3]^+$ (**M-2⁺**). Además, el hecho que **W-2⁺** sea unas 4 kcal mol⁻¹ más estable que **Mo-2⁺** explicaría el alto rendimiento obtenido al emplear el clúster de wolframio como catalizador.

La inspección del centro reactivo de **M-1I⁺** muestra que el ligando hidruro se sitúa en el plano definido por un átomo de fósforo del ligando fosfina, el metal y el azufre apuntado tal y como se muestra en la figura 5.15 para **W-1I⁺**. La unidad M_3 se encuentra ligeramente distorsionada y muestra distancias intermetálicas más cortas que el precursor (2.772 para **W-1⁺** y 2.755 para **Mo-1⁺**) con desviaciones menores que 0.05 Å.

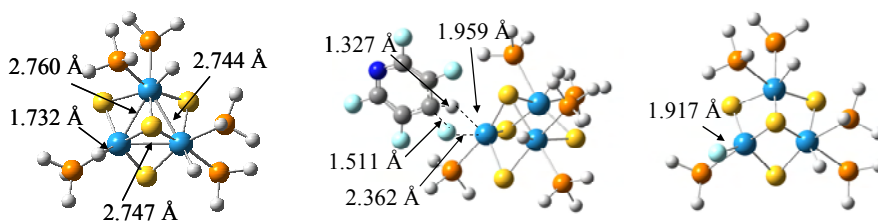
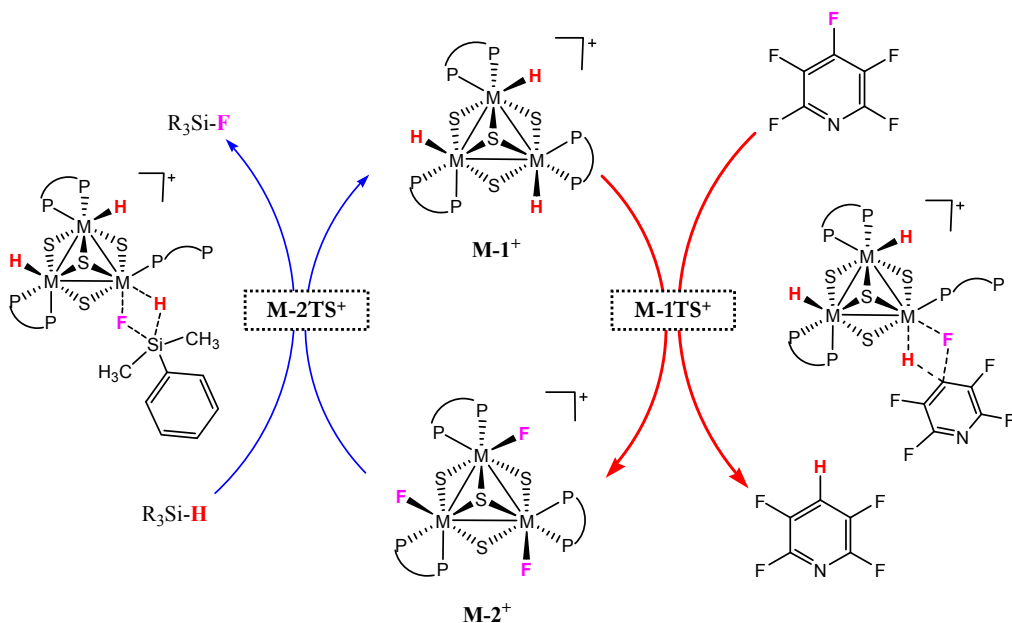


Figura 5.15. Geometrías optimizadas y algunas distancias características relevantes de **W-1I⁺** (izquierda), **W-1TS⁺** (centro) y **W-2I⁺** (derecha).

Un análisis detallado de la estructura de transición **M-1TS⁺** nos ha permitido identificar un plano de cuatro centros definido por el metal, un hidrógeno, un flúor y uno de los átomos de carbono de la tetrafluoropiridina, este plano se ha marcado

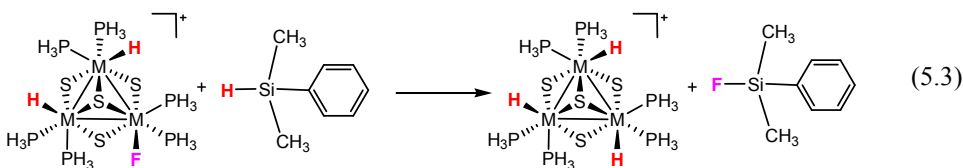
con líneas discontinuas en la Figura 5.15. Los átomos de flúor e hidrogeno ocupan las posiciones *trans* a los azufres puente y el anillo aromático se mantiene perpendicular al plano de cuatro centros. Un análisis de las distancias muestra una elongación del enlace $M\cdots H$ de unos 0.2 Å para **M-1TS**⁺ con respecto al intermedio **M-1I**⁺. Las distancias $M\cdots H$ y $M\cdots F$ son características de una estructura de transición (1.96 y 2.36 Å, respectivamente). La distancia $C\cdots F$ de la fracción orgánica se ha elongado unos 0.2 Å en relación con la pentafluoropiridina, y las distancias C-C cercanas al carbono reactivo experimentan una ligera elongación (unos 0.04 Å), hecho que está de acuerdo con la pérdida del carácter sp^2 del átomo de carbono reactivo. Finalmente, la estructura del intermedio **M-2I**⁺ muestra similitudes con **M-1I**⁺ tal y como se muestra en la figura 5.15.

El esquema 5.1 resume el ciclo catalítico al mismo tiempo que enfatiza la estructura de los estados de transición.



Esquema 5.1. ciclo catalítico propuesto para la HDF de pentafluoropiridina con los correspondientes estados de transición.

El clúster catalizador puede ser regenerado por adición del silano HSiMe₂Ph a la mezcla de reacción. La reacción de regeneración estudiada teóricamente está referida a un único centro metálico y consiste en la transformación del fluoruro en hidruro tal y como se representa en la ecuación 5.3.



De acuerdo con nuestro análisis computacional, la regeneración tiene lugar en tres etapas, resaltadas en azul en la figura 5.14 y el esquema 5.1. El complejo

fluorado **M-2⁺** disocia un ligando fosfina para formar el intermedio insaturado **M-2I⁺** con un incremento de energía de 11-13 Kcal mol⁻¹. En la segunda etapa el organosilano reacciona con **M-2I⁺** a través de un mecanismo de metátesis de enlace σ donde el TS está asociado a un intercambio F/H entre el silano y el clúster fluorado **M-2TS⁺** para generar el clúster hidruro insaturado [M₃S₄H₃(PH₃)₅]⁺ (**M-1I⁺**). La energía de activación muestra que el intercambio F/H es un proceso cinéticamente favorable con una barrera de energía de unas 5 kcal mol⁻¹ tanto para W como Mo. El estado de transición **M-2TS⁺** genera como productos FSiMe₂Ph y el intermedio **M-1I⁺** en un proceso termodinámicamente favorable con un desprendimiento de energía de 8.6 y 11.9 kcal mol⁻¹ para W y Mo, respectivamente. En la última etapa de de la reacción, la coordinación de la fosfina al clúster insaturado **M-1I⁺** proporciona el hidruro clúster **M-1⁺** cerrando así el ciclo catalítico con una liberación de energía de 16.6 y 14.9 kcal mol⁻¹ para W y Mo, respectivamente.

Un análisis de la geometría del estado de transición **M-2TS⁺** muestra que el organosilano interacciona con el centro M-H definiendo una zona de cuatro centros con los orbitales π del grupo arílico apuntando a los átomos de hidrógeno de un ligando fosfina tal y como se muestra para **W-2TS⁺** en la figura 5.16.

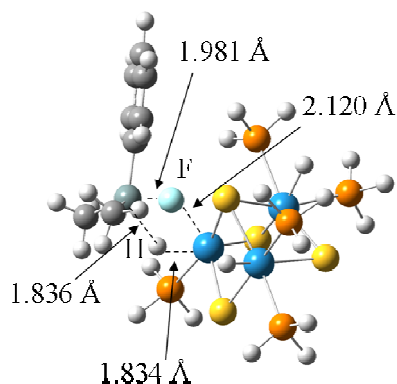


Figura 5.16. Geometría optimizada para **W-2TS⁺**.

Un análisis de las distancias interatómicas muestra una elongación del enlace $M\cdots F$ de unos 0.2 Å para **M-2TS**⁺ respecto a **M-2I**⁺. Las distancias $M\cdots H$ y $M\cdots F$ son características de una estructura de transición (1.82 and 2.12 Å, respectivamente). La distancia $Si\cdots H$ de la parte orgánica muestra una elongación de unos 0.3 Å respecto al dimetil fenil silano.

Los estados de transición, **M-1TS**⁺ y **M-2TS**⁺ que se representan en el esquema 5.1 no se alcanzan a través de un mecanismo de adición oxidante, que es muy improbable para metales con configuración d^2 . En su lugar, la descoordinación de un ligando fosfina genera una vacante en la esfera de coordinación del metal vecina a las posiciones del hidruro y fluoruro que permite la interacción con las moléculas de pentafluoropiridina o el silano activando como resultado el enlace C-F o Si-H, respectivamente.

5.5. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Smart, B. E. *J. Fluorine Chem.* **2001**, *109*, 3.
- (2) Muller, K.; Faeh, C.; Diederich, F. *Science* **2007**, *317*, 1881.
- (3) Purser, S.; Moore, P. R.; Swallow, S.; Gouverneur, V. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 320.
- (4) Holtz, D. *Chem. Rev.* **1971**, *71*, 139.
- (5) Olah, G. A.; Liang, G.; Mo, Y. K. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2394.
- (6) Amii, H.; Uneyama, K. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 2119.
- (7) Reinhold, M.; McGrady, J. E.; Perutz, R. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5268.
- (8) Nova, A.; Erhardt, S.; Jasim, N. A.; Perutz, R. N.; Macgregor, S. A.; McGrady, J. E.; Whitwood, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15499.
- (9) Nova, A.; Reinhold, M.; Perutz, R. N.; Macgregor, S. A.; McGrady, J. E. *Organometallics* **2010**, *29*, 1824.
- (10) Kuhnle, M. F.; Lentz, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2933.

- (11) Meier, G.; Braun, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1546.
- (12) Jager-Fiedler, U.; Klahn, M.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Burlakov, V. V.; Rosenthal, U. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *261*, 184.
- (13) Yow, S.; Gates, S. J.; White, A. J. P.; Crimmin, M. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12559.
- (14) Fout, A. R.; Scott, J.; Miller, D. L.; Bailey, B. C.; Pink, M.; Mindiola, D. J. *Organometallics* **2009**, *28*, 331.
- (15) Braun, T.; Noveski, D.; Ahijado, M.; Wehmeier, F. *Dalton Trans.* **2007**, 3820.
- (16) Vela, J.; Smith, J. M.; Yu, Y.; Ketterer, N. A.; Flaschenriem, C. J.; Lachicotte, R. J.; Holland, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7857.
- (17) Asplund, M. C.; Johnson, A. M.; Jakeman, J. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20.
- (18) Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Uriel, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1463.
- (19) Mironov, Y. V.; Yarovoi, S. S.; Solodovnikov, S. F.; Fedorov, V. E. *J. Mol. Struct.* **2003**, *656*, 195.
- (20) Nakamoto, N. *Infrared and Raman Spectra for Inorganic and Coordination Compounds, Vol. Part B, New York 1997.*
- (21) Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W. *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos, Vol. 44, Alhambra, Madrid 1980.*
- (22) Muller, A.; Fedin, V. P.; Diemann, E.; Bogge, H.; Krickemeyer, E.; Solter, D.; Giuliani, A. M.; Barbieri, R.; Adler, P. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2243.
- (23) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Feliz, M.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Sorribes, I.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5935.
- (24) Cotton, F. A.; Llusar, R.; Eagle, C. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4332.
- (25) Andres, J.; Feliz, M.; Fraxedas, J.; Hernandez, V.; Lopez-Navarrete, J. T.; Llusar, R.; Sauthier, G.; Sensato, F. R.; Silvi, B.; Bo, C.; Campanera, J. M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2159.
- (26) Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578.

- (27) Reade, S. P.; Mahon, M. F.; Whittlesey, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1847.

6

CLÚSTERES FUNCIONALIZADOS CON AMINOFOSFINAS Y SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REDUCCIÓN DE NITROARENOS

6. CLÚSTERES TRINUCLEARES FUNCIONALIZADOS CON LIGANDOS

AMINOFOSFINA	145
6.1. INTRODUCCIÓN.....	147
6.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CLÚSTERES HALOGENADOS.....	150
6.3. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REDUCCIÓN DE NITROARENOS.....	160
6.4. ESTUDIO DE REACTIVIDAD FRENTE A BASES Y SALES DE HALURO.	172
6.5. CLÚSTERES CON LIGANDOS TERMINALES ALCOXO.....	183
6.6. BIBLIOGRAFÍA.....	190

6.1. INTRODUCCIÓN

Los complejos metálicos de tipo clúster se postulan frecuentemente como modelos de catalizadores homogéneos utilizados en el campo de la catálisis orgánica de interés industrial. De entre todas las familias de complejos clúster polinucleares, los sulfuros de tipo cubano destacan por su versatilidad y se caracterizan por la robustez de la unidad M_3S_4 .¹ Este último aspecto es crucial a la hora de llevar a cabo procesos catalíticos con este tipo de compuestos, los cuales requieren que el complejo clúster sea capaz de generar especies catalíticamente activas sin experimentar fragmentación alguna durante la reacción catalítica. En este sentido, los sulfuros cuboidales más estudiados en catálisis homogénea son los clústeres heterometálicos de molibdeno con unidad $Mo_3M'S_4$ para los que la actividad catalítica se basa en el heteroátomo ($M'=Cu, Ni, Pd, Pt$).²⁻⁷ Generalmente, en este tipo de complejos, las posiciones de coordinación externas de los tres átomos de molibdeno están ocupadas por ligandos ciclopentadienilo (Cp), los tres átomos de nitrógeno del ligando 1,4,7-triazaciclononano (tacn) o un ligando difosfina junto con un ligando haluro o hidruro. Este último grupo de complejos se preparan por inserción del heterometal M' en la unidad clúster cuboidal preformada $[Mo_3S_4X_3(\text{difosfina})_3]^+$ ($X=\text{halógeno, hidrógeno}$).

Tal y como se ha mostrado en capítulos anteriores, los clústeres hidruro trimetálicos de molibdeno de fórmula $[Mo_3S_4H_3(\text{dmpe})_3]^+$ son catalizadores eficientes en el proceso de hidrodefluoración regioselectiva de pentafluoropiridina en la posición *para* al mismo tiempo que muestran una actividad catalítica sin precedentes para la reducción selectiva de los derivados de nitrobenzoceno para generar las anilinas correspondientes con rendimientos y conversiones cuantitativos. El mecanismo postulado para el proceso de hidrodefluoración implica la descoordinación temporal de uno de los átomos de fósforo de la difosfina que genera una vacante de coordinación disponible para la activación del sustrato orgánico y requiere el uso de silanos como fuente de hidruro para regenerar la

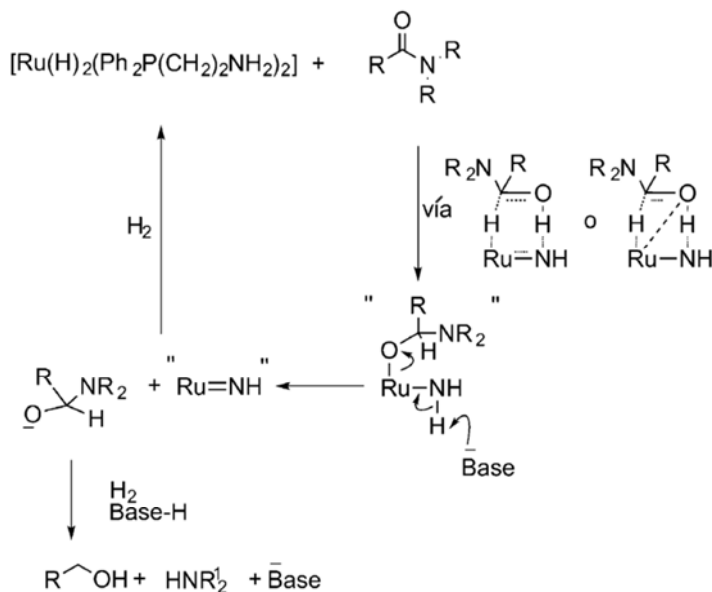
especie catalíticamente activa.^{8,9} Por el contrario, la reducción catalítica de nitrobenzono mediada por este hidruro trinuclear de molibdeno en presencia de mezclas de ácido fórmico y formiato se produce mediante un mecanismo de transferencia de hidrógeno. La reacción entre el hidruro metálico y el ácido fórmico comporta la formación de especies inestables de dihidrógeno que se transfieren al sustrato orgánico, nitrobenzono, para generar anilina junto con el derivado trinuclear de molibdeno con ligandos formiato. A continuación, el proceso de β -eliminación de hidruro acompañado del desprendimiento de CO_2 regenera el hidruro $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ que es la especie catalíticamente activa en este proceso de reducción. Es importante señalar que estos dos mecanismos expuestos son característicos de los derivados con ligandos difosfina y parece menos probable que operen en el caso de los clústeres trimetálicos que contienen ligandos Cp o tacn.

Los complejos de metales de transición que contienen fosfina o difosfinas destacan por sus aplicaciones en catálisis homogénea. Por otra parte, los ligandos heterodentados como las aminofosfinas constituyen una familia de ligandos muy versátiles puesto que combinan el carácter π -aceptor de fósforo con las propiedades σ -dadoras del nitrógeno. Esta combinación tiene un efecto directo sobre las propiedades electrónicas del metal al cual se coordinan lo que afecta directamente a la estabilización de las geometrías de los intermedios de reacción que se generan durante el ciclo catalítico.¹⁰⁻¹²

Este tipo de ligandos heterodentados también son muy interesantes debido a su naturaleza hemilábil. La mayor labilidad del enlace metal-N frente al metal-P se manifiesta mediante un comportamiento fluxional que facilita la reacción con agentes externos como moléculas de disolvente u otro tipo de ligandos.

Entre las aplicaciones catalíticas de los complejos derivados que contienen ligandos aminofosfina destacan las reacciones de alilación asimétrica, hidroaminación, hidroboraación, reacciones de acoplamiento C-C como la reacción Suzuki-Miyaura y la reacción de Sonogashira.¹¹ Además, estos complejos presentan un papel fundamental en reacciones catalíticas de hidrogenación y de transferencia

de hidrógeno.¹⁰⁻¹² Por ejemplo, el complejo de rutenio $[\text{Ru}(\text{edpp})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)](\text{BF}_4)$ que contiene ligandos 2-(aminoetil)difenilfosfina (edpp) desarrollado por S. H. Bergens y colaboradores muestra una elevada actividad en la reacción de hidrogenación de amidas para generar alcoholes y aminas.¹³ Según el mecanismo propuesto, representado en el esquema 6.1, la especie activa del proceso es el hidruro $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{edpp})_2]$ generado a partir de $[\text{Ru}(\text{edpp})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)](\text{BF}_4)$ en presencia de hidrógeno molecular y una base. Tras la generación de los co-productos orgánicos (alcohol y amina) se postula un complejo mononuclear insaturado en el que el grupo amino del ligando aminofosfina se desprotona formando un doble enlace formal $\text{Ru}=\text{N}$. Finalmente, esta especie intermedia regenera el hidruro de partida tras reaccionar de nuevo con hidrógeno molecular.

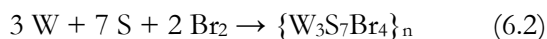
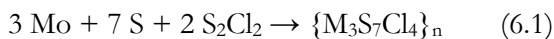


Esquema 6.1. Mecanismo de reacción propuesto para el proceso hidrogenación de amidas catalizado por el precatalizador $[\text{Ru}(\text{edpp})_2(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]\text{BF}_4$.

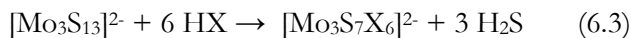
En este capítulo, se describe la coordinación del ligando 2-(aminoetil)difenilfosfina (edpp) a la unidad M_3S_4 ($M=Mo, W$) con la finalidad de obtener clústeres de fórmula $[M_3S_4X_3(edpp)_3]^+$ ($M=Mo, W; X=Cl, Br$) así como el estudio de su actividad en el proceso catalítico de reducción de nitroderivados para generar las anilinas correspondientes. A continuación se presenta un estudio sobre la reactividad de los derivados halogenados frente a agentes químicos de diversa naturaleza y describimos la derivatización de los complejos halogenados trinucleares para generar complejos alcoxido de molibdeno y wolframio.

6.2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CLÚSTERES HALOGENADOS

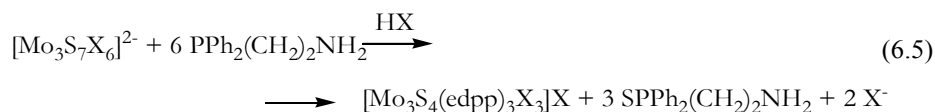
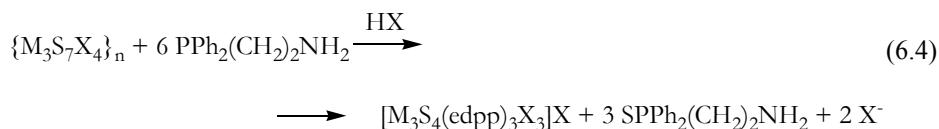
El uso de procedimientos sintéticos racionales para la preparación de calcogenuros clúster trimetálicos ha contribuido en gran medida al desarrollo de la química de los clústeres de metales de transición. Las fases poliméricas $\{M_3S_7X_4\}_n$ o los clústeres moleculares $[M_3S_7X_6]^{2-}$ constituyen un buen punto de partida para la obtención de clústeres cuboidales incompletos de molibdeno y wolframio que contienen fosfinas bidentadas de distinta naturaleza como dmpe o dppe, difosfinas solubles en agua como las hidroxialquildifosfinas y las difosfinas quirales como Me-BPE ((1,2-bis(2,5-dimethylfosfolano)etano).¹⁴⁻¹⁷ Estos sulfuros poliméricos de molibdeno y wolframio son fácilmente accesibles mediante reacciones en estado sólido a elevada temperatura de acuerdo con los procedimientos de síntesis descritos en la bibliografía y que muestran la ecuaciones 6.1 y 6.2.^{18,19}



Los precursores moleculares de molibdeno $[Mo_3S_7Cl_6]^{2-}$ se preparan fácilmente por tratamiento del clúster $[Mo_3S_{13}]^{2-}$ con ácidos hidrácidos HX ($X=halógeno$)²⁰ según la ecuación 6.3:



La incorporación del ligando heterodentado 2-(aminoetil)difenilfosfina a la unidad $\text{M}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3$ de molibdeno y wolframio puede realizarse tanto a partir de fases poliméricas $\{\text{M}_3\text{S}_7\text{X}_4\}_n$ como partiendo de complejos moleculares $[\text{M}_3\text{S}_7\text{X}_6]^{2-}$. En ambos casos, la fuerza motriz de la reacción se atribuye a la reducción de los puentes disulfuro a la vez que el ligando quelato ocupa las posiciones de coordinación externas del metal, hecho que conduce a un cambio estructural en la unidad central clúster M_3S_7 (tipo estructural B_2) a M_3S_4 (tipo estructural B_1) tal y como indican las ecuaciones 6.4 y 6.5. Cabe señalar que la reacción requiere la presencia de ácidos hidrácidos para asegurar la formación de la especie halogenada. Este hecho ya se ha observado con anterioridad en el caso de la coordinación de dhmpe a partir del precursor molecular $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$ y difiere de lo observado para otras difosfinas como dmpe y dppe que no requieren presencia de ácidos durante la reacción de síntesis.^{14,15}



La reacción entre las fases sólidas $\{\text{M}_3\text{S}_7\text{X}_4\}_n$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) con un exceso de 2-(aminoetil)difenilfosfina en acetonitrilo y en presencia de HX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), a reflujo, durante cuarenta y ocho horas, produce un cambio de color paulatino de marrón a verde para los derivados de molibdeno y a azul para los derivados de wolframio. Los compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3]\text{Cl}$ (**9**(Cl)), $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]\text{Br}$

(**10**(Br)) y $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]\text{Br}$ (**12**(Br)) se obtienen de forma analíticamente pura con rendimientos que oscilan entre el 60 y el 75 % tras filtrar la mezcla de reacción, concentrar a vacío, precipitar, filtrar y lavar el producto deseado con una mezcla etanol : éter dietílico (1:10).

Los precursores moleculares halogenados $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_6]^{2-}$ (X=Cl, Br) de molibdeno reaccionan con un exceso del ligando heterodentado, en presencia de HCl o HBr en acetonitrilo seco a 45 °C durante dos horas para dar lugar a los compuestos **9**(Cl) y **10**(Br). El progreso de la reacción conlleva la formación de una disolución de color verde que se concentra a vacío para precipitar seguidamente el producto deseado con una mezcla etanol : éter dietílico (1:10). Tras lavar con hexano caliente, agua, isopropanol y la mezcla etanol: éter dietílico (1:10) se obtienen los compuestos **9**(Cl) y **10**(Br) de forma analíticamente pura con rendimientos superiores al 90%.

La primera ruta sintética, representada en la ecuación 6.4, permite obtener los complejos deseados de molibdeno y wolframio en una sola etapa mientras que la síntesis de los compuestos de molibdeno a partir de los precursores moleculares requiere un número de pasos mayor. No obstante, cuando se aplica la segunda metodología de síntesis, representada en la ecuación 6.5, las condiciones de reacción son más suaves, se requieren tiempos de reacción mucho menores y se alcanza un rendimiento más elevado.

Tal y como se muestra más adelante, en el apartado 3.3 de este capítulo, el complejo $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]\text{Br}$ (**12**⁺) presenta una reactividad singular frente a sales orgánicas cloradas que ha permitido el aislamiento y caracterización del derivado $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3]^+$ (**11**⁺) como resultado de una reacción de intercambio de halógenos. El transcurso de la reacción del precursor bromado $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]^+$ (**12**⁺) con un exceso de Pr_4NCl en acetonitrilo seco durante 12 horas conlleva un ligero cambio de coloración progresivo de azul a azul-violeta. El avance de la reacción se ha determinado mediante espectrometría de masas (ESI) y RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. El compuesto **11**(Br) se ha obtenido en forma analíticamente pura con un

rendimiento del 85% tras concentrar a vacío, precipitar con éter dietílico, filtrar y lavar el producto deseado con agua para eliminar las sales reactantes y formadas (Pr_4NBr), una mezcla isopropanol: agua (1:1) y éter dietílico.

La caracterización de los compuestos **9**(BPh_4), **10**(BPh_4), **11**(BPh_4) y **12**(BPh_4) se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X en monocristal. Los cuatro complejos catiónicos de molibdeno y wolframio cristalizan como sales de tetrafenilborato [**9-12**](BPh_4) tras un cambio de contraíón, en el grupo espacial P-1, el cual no impone ninguna restricción por simetría. A pesar de ello, debido a las pequeñas desviaciones existentes entre las distancias metal-metal, la unidad M_3 presenta una simetría efectiva C_{3v} . En la figura 6.1 se representan los diagramas ORTEP de los cationes de molibdeno **9**⁺, **10**⁺ y del catión de wolframio **12**⁺.

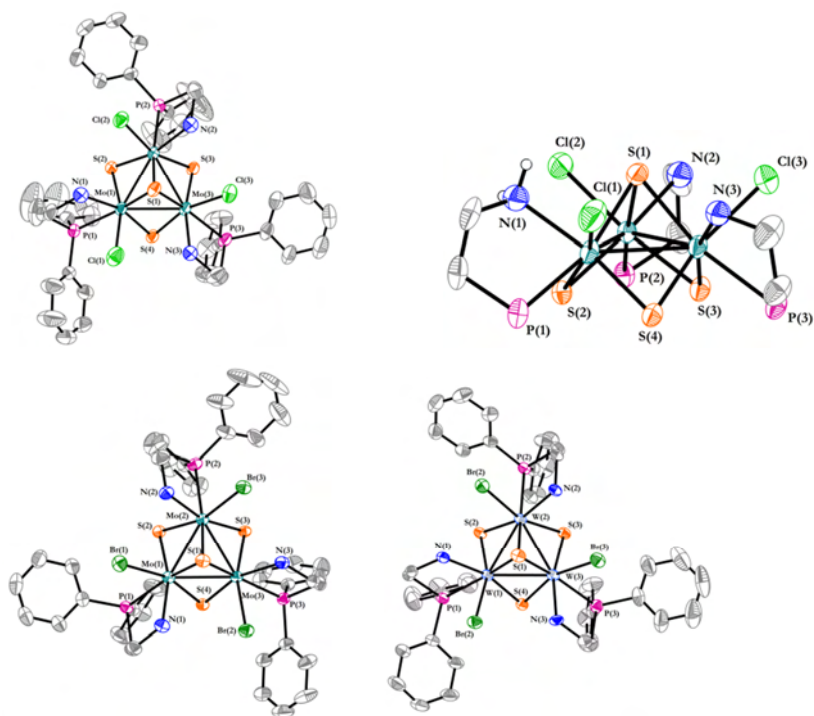


Figura 6.1. Representación ORTEP (elipsoides al 50% de probabilidad) de los cationes $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3]^+$ (**9**⁺ arriba), $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]^+$ (**10**⁺ abajo a la izquierda) y $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]^+$ (**12**⁺ abajo a la derecha).

Los cuatro nuevos compuestos trinucleares muestran la misma organización molecular que consiste en un triángulo metálico prácticamente equilátero con un átomo de azufre apuntado (μ_3 -S) y tres azufres puente (μ_2 -S), situados en planos opuestos al plano generado por los tres átomos metálicos que resulta en estructura de cubo incompleto. Cada uno de los metales presenta un entorno de coordinación pseudoocctaédrico, al igual que el resto de los clústeres M_3S_4 descritos con anterioridad. Las tres posiciones externas de coordinación están ocupadas por el átomo de fósforo del ligando aminofosfina, situado en posición *trans* al azufre apuntado a los tres átomos metálicos (μ_3 -S), el átomo de nitrógeno del grupo amino del ligando heterodentado y por el halógeno. Estos últimos, se sitúan en posición *trans* al azufre puente, tal y como se observa en la figura 6.1, de modo que los tres átomos de fósforo del ligando heterodentado se sitúan por debajo del plano generado por los tres metales mientras que los átomos de nitrógeno del grupo amino se sitúan por encima del mismo.

Es importante señalar que en las rutas sintéticas descritas para la síntesis de los clústeres catiónicos 9^+ a 12^+ únicamente se forma un isómero de todos los posibles. Este hecho es consistente con la aparición de una única señal en el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ que indica que los tres átomos de fósforo de los ligandos aminofosfina son equivalentes tal y como se discute más adelante.

En la tabla 6.1 se listan, con fines comparativos, las distancias de enlace más relevantes para los nuevos compuestos **[9-12]**(BPh₄) junto a los clústeres trinucleares halogenados homólogos funcionalizados con la difosfina dmpe, concretamente los complejos $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ y $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$.

Tabla 6.1. Distancias de enlace (Å) más relevantes para los clústeres $[Mo_3S_4Cl_3(dmpe)_3]^{2+}$, $[W_3S_4Br_3(dmpe)_3]^{2+}$ y **[9-12]**(BPh₄).

Dist. (Å)	$[Mo_3S_4Cl_3(dmpe)_3](PF_6)^{2+}$	$[W_3S_4Br_3(dmpe)_3](PF_6)^{2+}$	9 (BPh ₄)	10 (BPh ₄)	11 (BPh ₄)	12 (BPh ₄)
M-M	2.766(4)	2.759(2)	2.7463[7]	2.7568[5]	2.7495[3]	2.7520[3]
M-(μ ₃ -S)	2.360(9)	2.37(1)	2.3614[13]	2.3409[10]	2.3715[15]	2.3450[16]
M-(μ ₂ -S) ^a	2.290(7)	2.30(1)	2.2960[12]	2.2942[10]	2.3104[15]	2.3117[15]
M-(μ ₂ -S) ^b	2.336(7)	2.33(1)	2.2863[12]	2.2945[10]	2.3040[15]	2.3091[15]
M-P ^c	2.534(8)	2.51(1)	2.5414[14]	2.5470[11]	2.5408[17]	2.5306[16]
M-N	-	-	2.273[4]	2.279[3]	2.268[5]	2.286[5]
M-X	2.473(7)	2.641(4)	2.4625[15]	2.6610[5]	2.4947[16]	2.6401[7]

^a Distancia *trans* al enlace M-X (M=Mo,W; X=Cl, Br) ^b Distancia *trans* al enlace M-N ^c Distancia *trans* al enlace M-(μ₃-S)

() Desviación estándar de la media [] Desviación estándar del valor promedio

En general, las distancias metal-metal y M-(μ_3 -S) de todos los compuestos siguen las tendencias observadas para el resto de clústeres M_3S_4 descritos con anterioridad. Las distancias M-(μ_2 -S) son semejantes y no difieren significativamente, en los tres nuevos complejos de molibdeno y wolframio, debido a que todos ligandos ejercen una influencia *trans* parecida. Este hecho difiere de lo observado para los clústeres halogenados que contienen la difosfina dmpe, donde el mayor efecto *trans* del átomo de fósforo frente al halógeno provoca que la distancia Mo-(μ_2 -S) *trans* átomo de fósforo sea significativamente mayor que la distancia *trans* al átomo de halógeno.

La distancia metal-nitrógeno es consistente con la existencia un enlace sencillo M-N. Se han observado distancias similares metal-nitrógeno para los grupos amino unidos al átomo de molibdeno del clúster $[Mo_3(\mu_3-S)(\mu_2-O)(\mu_2-S)_2(dien)(dien)_2]^{3+}$ (dien = dietilentriamina), con un valor promedio de 2.276(3) Å.²³ Tal y como destacábamos anteriormente el isómero obtenido contiene los tres átomos de nitrógeno del grupo amino situados en posición *trans* a los átomos de azufre puente y tres átomos de fósforo situados en posición *trans* al azufre apuntado. Así pues, los átomos de nitrógeno y halógeno coordinados al mismo centro metálico se sitúan al mismo lado del plano generado por los metales y presentan distancias $X \cdots N$ de 3.021 y 3.131 Å para los derivados de molibdeno **9**⁺ y **10**⁺ mientras que los derivados de wolframio **11**⁺ y **12**⁺ muestran distancias $X \cdots N$ de 3.015 y 3.084 Å, respectivamente. Sin embargo, las distancias más cortas se corresponden con las interacciones $X \cdots H$ que se producen entre los átomos de halógeno y los grupos amino de metales adyacentes y toman valores en el rango de 2.436-2.995 Å para **9**⁺, 2.696-2.907 Å para **10**⁺, 2.552-3.044 Å para **11**⁺ y 2.743-2.871 Å para **12**⁺. En cuanto a las distancias metal-halógeno, éstas son consistentes con la existencia de un enlace sencillo y muestran la misma tendencia que la observada para los clústeres trinucleares de molibdeno y wolframio que contienen difosfinas.

Los compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3]\text{Cl}$ (**9**(Cl)), $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]\text{Br}$ (**10**(Br)), $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3]\text{Br}$ (**11**(Br)) y $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]\text{Br}$ (**12**(Br)) se han caracterizado mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y espectrometría de masas con ionización electrospray. En la tabla 6.2 se recogen los desplazamientos de las señales de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en acetonitrilo deuterado para los complejos **9**(Cl), **10**(Br), **11**(Br) y **12**(Br).

Tabla 6.2. Desplazamientos químicos de los átomos de fósforo de los clústeres **9**(Cl), **10**(Br), **11**(Br) y **12**(Br) las constantes de acoplamiento.

Compuesto	δ (ppm)
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3]\text{Cl}$ 9 (Cl)	40.10 (3P, s)
$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]\text{Br}$ 10 (Br)	40.45 (3P, s)
$[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3]\text{Br}$ 11 (Br)	18.10 (3P, s) $^1J_{\text{P-W}} = 92.5$ Hz
$[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]\text{Br}$ 12 (Br)	15.43 (3P, s) $^1J_{\text{P-W}} = 93.7$ Hz

En la figura 6.2 se muestran los espectros de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de los complejos **9**(Cl) (arriba), **10**(Br) (centro) y **12**(Br) (abajo). Estos espectros de fósforo adquiridos en acetonitrilo deuterado, muestran una única señal, que aparece como singlete, correspondiente a las especies halogenadas de molibdeno y wolframio $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{edpp})_3]^+$, las cuales son consistentes con la simetría C_3 del clúster y la equivalencia de las tres aminofosfinas. Por tanto, podemos concluir que la estructura sólida del clúster se mantiene en disolución.

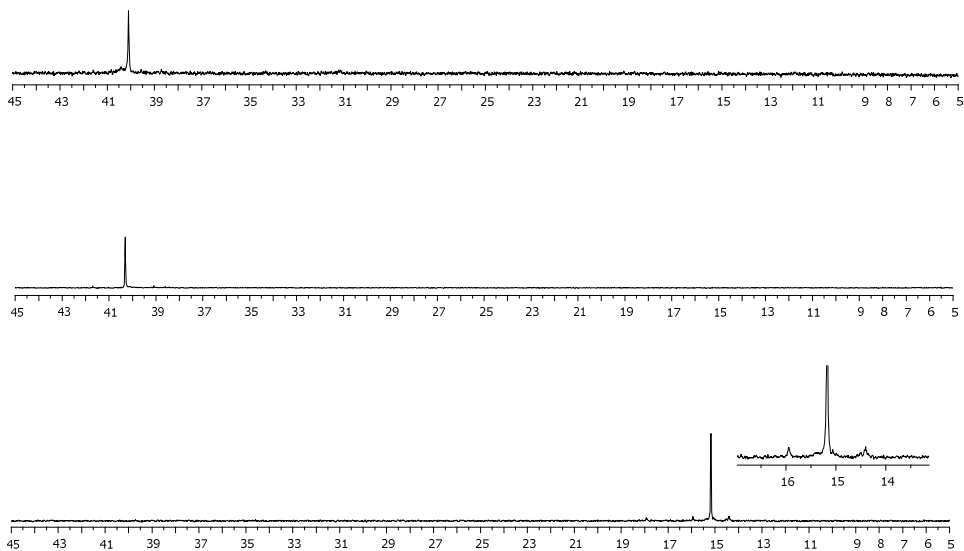


Figura 6.2. RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (de arriba a abajo) de los compuestos $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3\text{Cl}$ (**9(Cl)**), $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]\text{Br}$ (**10(Br)**) y $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]\text{Br}$ (**12(Br)**).

En la figura 6.3 se muestran los espectros de masas de los compuestos **9(Cl)**, **10(Br)** y **12(Br)** donde se identifican los picos correspondiente a las especies catiónicas halogenadas de fórmula $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{edpp})_3]^+$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) junto con la distribución isotópica simulada. En los espectros de masas de los complejos de molibdeno **9(Cl)** y **10(Br)** en acetonitrilo, a un voltaje de cono de 20 V, los picos base a 1209.7 y 1343.4 u.m.a., se asignan a los iones pseudomoleculares **9⁺** y **10⁺**, respectivamente. El espectro de masas del complejo de wolframio **11(Br)** registrado en las mismas condiciones experimentales, muestra un pico base a 1473.9 u.m.a. que se asigna al catión clorado **11⁺** mientras que el complejo **12(Br)** muestra un pico base a 1607.9 u.m.a. que se asigna al catión bromado **12⁺**.

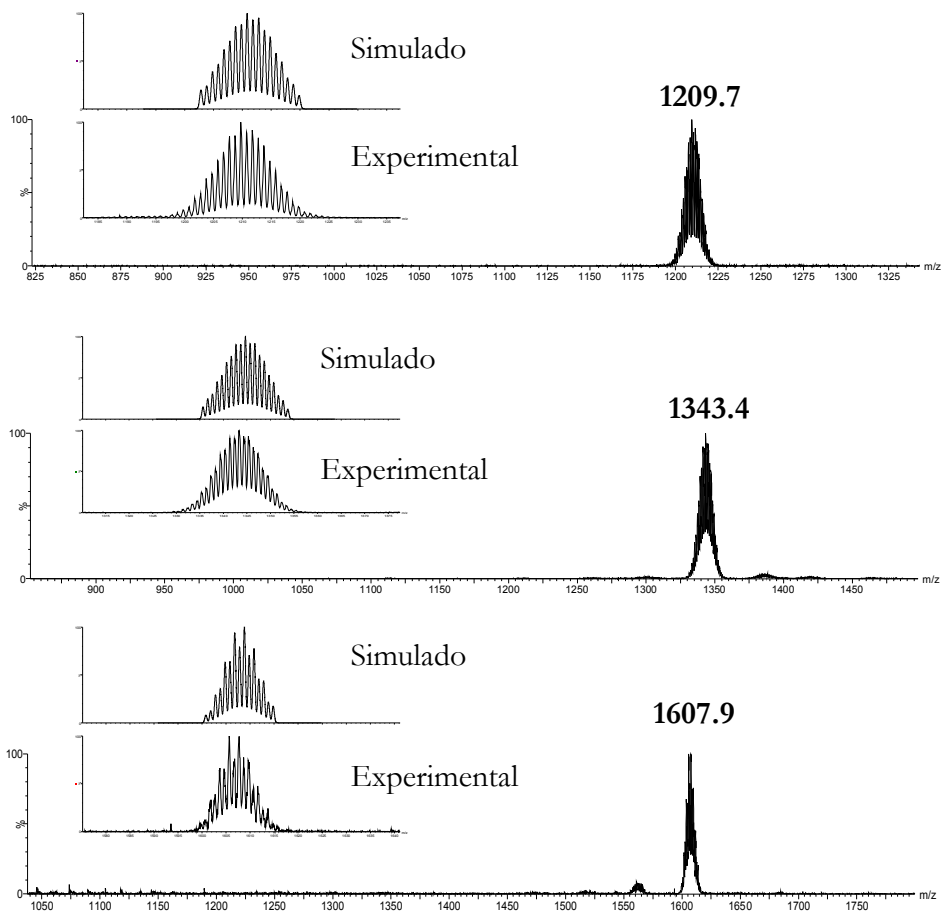


Figura 6.3. Espectros de masas experimentales y simulados de los clústeres catiónicos $Mo_3S_4Cl_3(edpp)_3]^+$ (9^+ arriba), $[Mo_3S_4Br_3(edpp)_3]^+$ (10^+ centro) y $[W_3S_4Br_3(edpp)_3]^+$ (12^+ abajo).

La caracterización de los compuestos **9**(Cl), **10**(Br), **11**(Br) y **12**(Br) mediante espectroscopia de IR se ha realizado, al igual que para el resto de compuestos presentados en esta tesis, a modo de huella dactilar. En los tres casos, se observan bandas por encima de 1000 cm^{-1} que se corresponden con las vibraciones de los enlaces P-C, C-H, C-C y N-H del ligando heterodentado.^{24,25}

El espectro de UV-Vis permite identificar bandas a elevada energía (por debajo de 350 nm), bandas de menor energía comprendidas en el intervalo 350-390 nm y bandas de energía más débil en el intervalo 570-680 nm. Las bandas de absorción situadas en el rango del visible se asocian a transiciones entre orbitales moleculares metálicos ($1e \rightarrow 2a_1$) para la unidad M_3S_4 , mientras que las transiciones de mayor energía se asocian a transiciones metal-ligando.²⁶

6.3. ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REDUCCIÓN DE NITROARENOS

La obtención de anilinas funcionalizadas a partir de la reducción selectiva de derivados del nitrobenzeno, presenta un gran interés a nivel industrial debido a la importancia de éste tipo de compuestos orgánicos en la preparación de pigmentos, productos farmacéuticos, colorantes para células solares y productos químicos para la agricultura. Además, las anilinas funcionalizadas constituyen el punto de partida para la síntesis de otros compuestos como son las iminas y los azocompuestos.²⁷⁻³²

Generalmente la reducción de nitroarenos se realiza a través de métodos estequiométricos, que son insostenibles desde el punto de vista medioambiental y además presentan un elevado coste económico. Esta metodología tradicional está siendo sustituida paulatinamente por protocolos catalíticos que utilizan catalizadores heterogéneos basados en metales de transición como el paladio, platino y níquel, soportados sobre sílice.³³ Un gran inconveniente que presentan estos catalizadores heterogéneos, es su falta quimioselectividad. Por ello, en la actualidad existe una fuerte motivación por desarrollar catalizadores más

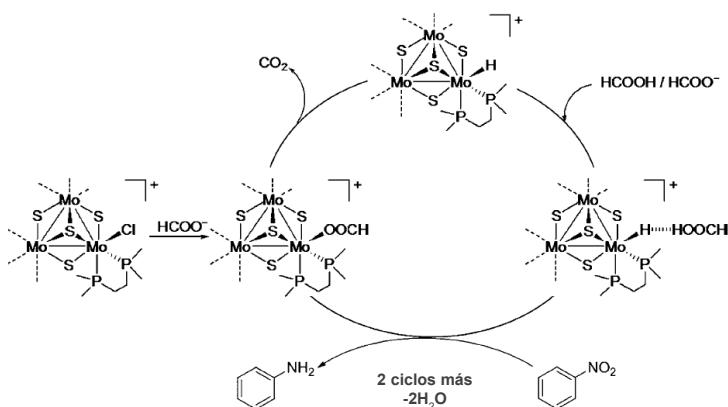
quimioselectivos basados en otros metales de transición. En este sentido destaca el papel del oro que presenta una mayor quimioselectividad para la reducción de nitrobenzeno aunque se trata de un metal precioso poco abundante y muy caro.^{34,35} Una alternativa interesante la constituye el hierro, ya que se trata de un metal muy abundante y económico. M. Beller y colaboradores han publicado un catalizador heterogéneo muy eficiente y selectivo, basado en hierro y fenantrolina depositados sobre carbón activo cuya preparación requiere temperaturas muy elevadas (800°C), hecho que constituye un gran inconveniente.³⁶ La catálisis homogénea ofrece una mayor versatilidad a la hora de modificar el catalizador lo que se refleja en una mayor quimioselectividad, por ello, se presenta como una alternativa interesante a la catálisis heterogénea.

El proceso catalítico de reducción de nitrobenzeno requiere de una fuente reductora que en muchas ocasiones la constituye el hidrógeno molecular, que es un gas que salvaguarda el medio ambiente. Sin embargo, se trata de un reactivo peligroso cuando se manipula y que requiere el uso de autoclaves a presiones y temperaturas elevadas. Por ello, existe un gran interés en la búsqueda de otras alternativas como son las reacciones de transferencia de hidrógeno.

Las fuentes de hidrógeno más utilizadas habitualmente en las reacciones de transferencia de hidrógeno son el isopropanol y los formiatos.³⁷ Por lo que hace a esta última fuente de hidrógeno, se conoce una gran variedad de catalizadores que utilizan formiatos en la reducción de nitroarenos, tales como, complejos de paladio,³⁸ rutenio,^{38,39} rodio,³⁸ cobalto,⁴⁰ cobre⁴⁰ y hierro.⁴¹ En cuanto a catalizadores de molibdeno, el primer ejemplo data de 1986 en el que M. R. DuBois y colaboradores emplean complejos dinucleares de molibdeno (IV) e hidrógeno molecular para la reducción de nitroderivados aromáticos.⁴² Existen algunos ejemplos más, como el caso de dioxocomplejos^{43,44} o carbonilos de molibdeno⁴⁵⁻⁴⁷ que utilizan hidrógeno molecular o silanos con esta misma finalidad.

En 2012, M. Beller, R. Llusar y colaboradores demuestran por primera vez que el hidruro trinuclear de molibdeno $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ presenta unas

propiedades catalíticas excelentes para la reducción de nitroarenos funcionalizados que utiliza formiato como fuente reductora.⁹ Además, proponen un mecanismo de reacción en base a los resultados experimentales que consiste en una transferencia de hidrógeno en la que el hidruro es la especie catalíticamente activa tal y como se muestra en el esquema 6.2.



Esquema 6.2. Mecanismo de reacción propuesto para el proceso hidrogenación de nitroderivados catalizado por el clúster $[Mo_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$.

Los clústeres trinucleares funcionalizados con ligandos aminofosfina resultan de gran interés debido a la participación que pueden presentar los protones del grupo amino del ligando en este tipo de procesos catalíticos, en especial cuando se combina con la función hidruro. Tal y como se mostró en el capítulo 2, los hidruros trimetálicos M_3S_4 funcionalizados con difosfinas se pueden preparar fácilmente al sustituir el ligando haluro de la primera esfera de coordinación metálica, por hidruro, tras la reacción con sales de borohidruro.^{16,48}

En el caso de los clústeres con aminofosfinas, la reacción de los nuevos complejos de fórmula $[Mo_3S_4X_3(edpp)_3]^+$ ($X=Cl$ (**9**⁺), Br (**10**⁺)) con $NaBH_4$ conlleva un cambio de coloración de verde a marrón cuando se adapta el protocolo descrito para los derivados que contienen difosfinas. Sin embargo, todos los intentos por

identificar especies hidruro mediante ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR y ^1H NMR resultaron infructuosos debido a la formación de especies paramagnéticas en la mezcla de reacción. Este hecho, indica que las sales de borohidruro actúan como un agente reductor y no ha sido posible asignar señales características atribuidas a la formación de hidruros clúster. El análisis por ESI-MS del crudo de reacción no resulta de utilidad para la caracterización de estas especies y se registra un espectro plano que no muestra señal alguna hecho que sugiere la formación de especies neutras que no se pueden interceptar mediante esta técnica espectrométrica.

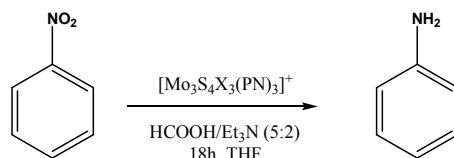
Desafortunadamente, todos los intentos por aislar de forma analíticamente pura los nuevos compuestos generados tras el tratamiento de **9⁺** y **10⁺** con la sal de borohidruro resultan infructuosos. La dificultad en el aislamiento y purificación de complejos de metales del grupo 6 con ligandos aminofosfina ya ha sido reportada con anterioridad por H. Berke y colaboradores. De acuerdo con estos autores, la reacción entre el haluro metálico funcionalizado con ligandos aminofosfina y las sales de borohidruro genera una mezcla compleja en disolución de diversas especies, tales como hidruro, dihidrógeno e imino entre otras.⁴⁹

Tal y como se ha anunciado con anterioridad, M. Beller, R. Llusar y colaboradores han demostrado que las especies hidruro $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpc})_3]^+$ son activas en el proceso catalítico de transferencia de hidrogeno a nitroderivados. Además estos autores, demuestran que estos hidruros se pueden generar *in situ* a partir del cloruro trimetálico precursor, tras la reacción con ácido fórmico. En este caso, el ligando cloro se sustituye por ligando formiato que genera el hidruro metálico tras su descomposición, por liberación de CO_2 .⁹

A la vista de estos resultados, decidimos investigar el potencial de los complejos haluro de fórmula $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{edpp})_3]^+$ ($\text{X}=\text{Cl}$ (**9⁺**), Br (**10⁺**)) como precatalizadores para la reducción de nitroarenos en presencia de ácido fórmico y trietilamina basándonos en la hipótesis de partida de que se pueden generar especies activas hidruro *in situ* tras emplear ácido fórmico como fuente de hidrógeno. Los primeros ensayos se dirigen hacia la optimización de las condiciones de reacción

concretamente la temperatura, disolvente, agente reductor, cantidad y tipo de precatalizador y tiempo de reacción utilizando como sustrato modelo el nitrobenzeno. Tal y como muestra la tabla 6.3, la temperatura de reacción resulta un factor clave ya que a temperatura ambiente no se observa reacción mientras que a 70 °C la conversión es muy elevada cuando se emplean como precatalizadores tanto el complejo de cloro **9**(Cl) como el de bromo **10**(Br). Si se compara la actividad catalítica de ambos complejos, se observa que el clúster trinuclear clorado es menos activo en las mismas condiciones de reacción que el complejo de molibdeno con ligandos bromo terminales. En estas condiciones, los compuestos análogos de wolframio **11**(Br) y **12**(Br) no presentan actividad alguna en la reducción catalítica de nitrobenzeno.

Tabla 6.3. *Influencia de la temperatura sobre el proceso catalítico de reducción de nitrobenzeno a anilina.*^[a]

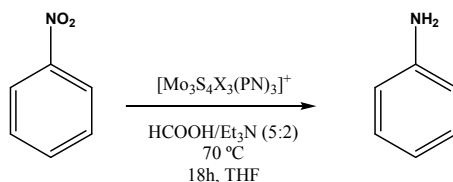


Entrada	X	Temperatura(°C)	Conversión(%) ^[b]	Rendimiento(%) ^[b]
1	Cl (9 ⁺)	25	-	-
2	Br (10 ⁺)	25	-	-
3	Cl (9 ⁺)	50	-	-
4	Br (10 ⁺)	50	9	7
5	Cl (9 ⁺)	70	97	91
6	Br (10 ⁺)	70	>99	93

[a] Condiciones de reacción : 0.1 mmol nitrobenzeno, 3.6 eq de COOH usando una mezcla HCOOH/Et₃N (5:2), 5 % precatalizador, 2mL THF, 18 h. [b] Determinado por GC usando anisol como estándar interno.

También se ha evaluado la influencia del disolvente mediante la realización ensayos en acetonitrilo y metanol empleando como condiciones de reacción las descritas en la tabla 6.3 a una temperatura de 70 °C y un 5% de los precatalizadores **9**(Cl) y **10**(Br). En ambos casos se obtienen conversiones y rendimientos de reacción menores al 15 % de manera que se concluye que el mejor disolvente para llevar a cabo la reacción es THF. A continuación se han realizado experiencias utilizando cantidades diferentes de precatalizador (ver tabla 6.4). La cantidad óptima de 5 mol% de precatalizador con respecto al sustrato se elige en base a criterios de conversión, que resulta incompleta cuando se utiliza un 3 mol%. Obviamente, en ausencia de precatalizador, no se observa conversión alguna del producto de partida.

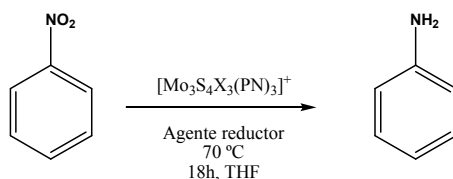
Tabla 6.4. *Influencia de la cantidad de precatalizador sobre el proceso catalítico de reducción de nitrobenzeno a anilina.*^[a]



Entrada	X	Mol%	Conversión(%) ^[b]	Rendimiento(%) ^[b]
1	Cl (9 ⁺)	-	-	-
2	Br (10 ⁺)	-	-	-
3	Cl (9 ⁺)	3	84	74
4	Br (10 ⁺)	3	98	87
5	Cl (9 ⁺)	5	97	91
6	Br (10 ⁺)	5	>99	93

[a] Condiciones de reacción : 0.1 mmol nitrobenzeno, 3.6 eq de COOH usando una mezcla HCOOH/Et₃N (5:2), 2mL THF, 18 h. [b] Determinado por GC usando anisol como estándar interno.

Para finalizar el estudio de optimización de las condiciones de reacción, se estudia el papel de otros agentes reductores como los silanos o el hidrógeno molecular y se obtienen los resultados recogidos en la tabla 6.5. El mejor resultado se obtiene cuando se utiliza una mezcla azeotrópica de HCOOH y Et₃N (5:2) mientras que cuando se emplean silanos, que son reactivos mucho más caros que generan una gran cantidad de residuos no deseados, se produce una disminución de la selectividad de la reacción y se obtiene un 70% de rendimiento hacia la formación de la anilina. La falta de reactividad cuando se emplea hidrógeno como reductor del proceso catalítico proporciona información mecanística muy importante. La que detección de trazas de anilina (1 %) en estas condiciones de reacción permite afirmar que la reacción transcurre vía transferencia de hidrógeno y se descarta la posibilidad de la hidrogenación directa por generación de hidrógeno tras la descomposición del ácido fórmico.

Tabla 6.5. Influencia del tipo de agente reductor sobre el proceso catalítico de reducción de nitrobenzeno a anilina.^[a]

Entrada	X	Agente reductor	Conversión(%) ^[b]	Rendimiento(%) ^[b]
1	Cl (9 ⁺)	HCOOH/Et ₃ N	97	91
2	Br (10 ⁺)	HCOOH/Et ₃ N	>99	93
3	Cl (9 ⁺)	PhSiH ₃	50	43
4	Br (10 ⁺)	PhSiH ₃	>99	81
5	Br (10 ⁺)	Ph ₃ SiH	82	58
6 ^[c]	Br (10 ⁺)	H ₂	2	1

[a] Condiciones de reacción : 0.1 mmol nitrobenzeno, 3.6 eq. agente reductor), 5 mol% precatalizador, 2mL THF, 18 h. [b] Determinado por GC usando anisol como estándar interno. [c] 20 bar H₂, 18 h, 80 °C.

La catálisis mediada por complejos clúster implica que la unidad multimetálica se mantenga intacta durante el proceso catalítico. Con el fin de confirmar la integridad de la especie clúster durante el transcurso de la reacción, se ha llevado a cabo una monitorización de la misma mediante espectrometría de masas combinado con una técnica de infusión de muestra presurizada (PSI, Pressurized Sample Infusion) descrita recientemente por J. Scott McIndoe y colaboradores.⁵⁰ Esta técnica permite extraer información mecanística importante a través de la monitorización continua de la mezcla de reacción en condiciones anaeróbicas y a cualquier temperatura, lo que hace posible la detección de intermedios de reacción y de posibles complejos de menor nuclearidad generados a partir de la descomposición del clúster. Dichas especies son difíciles de detectar por

técnicas espectroscópicas como RMN, debido a la baja concentración del complejo en la mezcla de reacción y a su naturaleza transitoria.

La monitorización de la reacción mediante esta técnica, se lleva a cabo en primera instancia bajo las condiciones catalíticas optimizadas. En estas condiciones de reacción, el pico base se asigna al catión Et_3NH^+ que causa la inhibición del resto de especies clúster presentes en la muestra e imposibilita su detección. Por ello, se decide duplicar la cantidad de precatalizador (10%), respecto al utilizado en las condiciones catalíticas optimizadas (5 %). En estas condiciones, la mezcla de reacción se calienta a 70 °C y se monitoriza a intervalos regulares de tiempo hasta los 120 minutos de reacción, instante en que se obtiene un 19 % de rendimiento en la formación de anilina por cromatografía de gases. Cabe señalar que en ningún momento se detectan picos correspondientes a especies que resulten de la degradación del clúster y todos los picos detectados se asignan a especies clúster trimetálicas.

En la figura 6.4 se muestran los espectros de masas obtenidos en función del tiempo, mediante la monitorización por espectrometría de masas con ionización electrospray en combinación con la técnica de infusión de muestra presurizada (PSI, Pressurized Sample Infusion). Inicialmente, a temperatura ambiente ($t = 0$ min, espectro a)), el espectro muestra una señal muy intensa centrado en m/z 1343 que se asigna al clúster bromado $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]^+$ ($\mathbf{10}^+$). Tras 20 minutos de reacción a 70 °C, el espectro revela un decrecimiento de la intensidad de la señal de $\mathbf{10}^+$ con la formación simultánea de cuatro nuevas señales en la región positiva monocargada del espectro. La intensidad relativa de los cuatro picos se mantiene constante durante los siguientes 100 minutos de monitorización hecho que indica que se ha alcanzado un estado estacionario ($t = 120$ min, espectro b)).

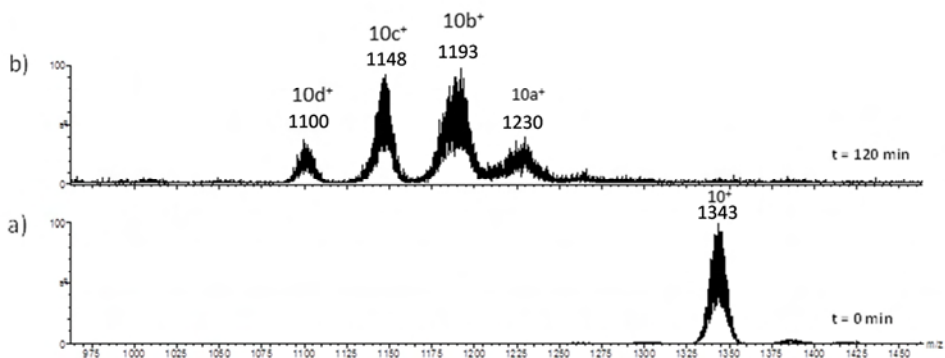


Figura 6.4. Espectros de masas obtenidos en función del tiempo mediante la monitorización de la reacción reducción de nitrobenceno cuando se emplea como precatizador el complejo $[Mo_3S_4Br_3(edpp)_3]^+$ (10^+).

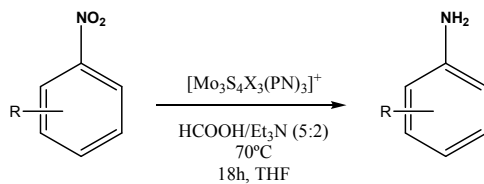
Las cuatro nuevas señales ($10a^+$, $10b^+$, $10c^+$ y $10d^+$) se asignan en base al valor de m/z y su patrón isotópico característico. Así pues, los picos $10a^+$, $10b^+$ y $10c^+$ corresponden a la sustitución parcial o total de ligandos bromo por ligandos formiato. En particular, el pico centrado a m/z 1230 es compatible con la fórmula $[Mo_3S_4Br(OOCH)(H)(edpp)_3]^+$ ($10a^+$) que podría asignarse tentativamente a una especie clúster hidruro generada en presencia de la mezcla $HCOOH/Et_3N$. El aspecto del pico $10b^+$ sugiere, claramente, un solapamiento de señales en la región de m/z 1190 en base a la amplitud y el patrón isotópico que muestra. Las fórmulas compatibles con el espectro de masas registrado son $[Mo_3S_4(OOCH)_2(edpp)_2(edpp-H)]^+$ (m/z 1193) o $[Mo_3S_4BrH_2(edpp)_3]^+$ (m/z 1185). Ambas señales son consistentes con la hipótesis de que las especies formiato e hidruro se interconvierten durante el proceso catalítico. Finalmente, los picos centrados a m/z 1148 y m/z 1100 se asignan a las especies trinucleares de fórmula $[Mo_3S_4(OOCH)(edpp)(edpp-H)_2]^+$ ($10c^+$) y $[Mo_3S_4(edpp-H)_3]^+$ ($10d^+$), respectivamente, donde el ligando aminofosfina sufre una desprotonación parcial o total que implica la formación del doble enlace formal $Mo=N(edpp)$ y la generación de una vacante de coordinación en cada uno de los centros metálicos. La formación de enlaces metal-imino ya ha sido propuesta por S. H. Bergens y colaboradores

hecho comportamiento para un complejo de rutenio funcionalizado con ligandos edpp, tal y como se apunta en el apartado de introducción del presente capítulo.¹³

A pesar de que esta monitorización por espectrometría de masas no proporciona una prueba definitiva sobre la naturaleza de las especies catalíticamente activas, sí que muestra claramente que la entidad trimetálica no se fragmenta durante el proceso catalítico a la vez que nos da una idea sobre la naturaleza de las especies formadas durante el proceso catalítico, en este caso, complejos hidruro, formiato e imino. Estas observaciones demuestran que el sistema trinuclear es el responsable de que el proceso catalítico ocurra exitosamente y constituye una evidencia para pensar que las especies activas hidruro se están regenerando a partir de los clústeres con ligandos formiato durante el ciclo catalítico sin descomposición del sistema trimetálico.

Finalmente, a la vista de los resultados obtenidos para la reducción catalítica del sustrato modelo nitrobenceno y teniendo en cuenta que el descubrimiento de catalizadores capaces de reducir selectivamente el grupo nitro en presencia de otros grupos funcionales es de vital importancia para la industria, se ha estudiado sistemáticamente la reducción catalítica de nitroarenos que contienen otros grupos funcionales. Concretamente, se han evaluado cuatro nitroarenos sustituidos en posición *para*. Tal y como se muestra en la tabla 6.6, tres de los sustratos son derivados halogenados (R=F, Cl, Br) (entradas 1-8) mientras que el cuarto contiene un grupo metilo como sustituyente. (entradas 9 y 10). Las conversiones (>99 %) y rendimientos (>98 %) más elevados se obtienen cuando se usa el precatalizador bromado **10**⁺ en la reducción selectiva de 4-fluoronitrobenceno y el precatalizador clorado **9**⁺ en la reducción de de 4-bromobenceno. Además, el precatalizador **10**⁺ consigue una conversión (>99 %) y rendimiento (91 %) elevados para la reducción selectiva de 4-nitrotolueno. Estos resultados son comparables a los obtenidos con el clúster hidruro [Mo₃S₄H₃(dmpe)₃]⁺ cuando se utiliza un protocolo de reacción análogo.⁹

Tabla 6.6. Reducción catalítica de nitroarenos funcionalizados con otros grupos funcionales.^[a]



Entrada	X	Sustrato	Conversión(%) ^[b]	Rdto.(%) ^[b]
1	Cl (9 ⁺)	R=H	97	91
2	Br (10 ⁺)	R=H	>99	93
3	Cl (9 ⁺)	R=4-F	94	94
4	Br (10 ⁺)	R=4-F	>99	98
5	Cl (9 ⁺)	R=4-Cl	21	19
6	Br (10 ⁺)	R=4-Cl	47	45
7	Cl (9 ⁺)	R=4-Br	>99	99
8	Br (10 ⁺)	R=4-Br	27	20
9	Cl (9 ⁺)	R=4-Me	18	15
10	Br (10 ⁺)	R=4-Me	>99	91

[a] Condiciones de reacción : 0.1 mmol nitroareno, 3.6 eq de COOH usando una mezcla HCOOH/Et₃N (5:2) a, 5 mol% precatalizador, 2mL THF, 18 h. [b] Determinado por GC usando anisol como estándar interno.

6.4. ESTUDIO DE REACTIVIDAD FRENTE A BASES Y SALES DE HALURO

La química de los clústeres cuboidales de molibdeno y wolframio con unidad central M_3S_4 ha avanzado de forma significativa en los últimos años. Concretamente, los compuestos acuo $[M_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ (Q=O, S, Se) se han estudiado ampliamente debido a que su preparación es sencilla y su estabilidad es moderada en disoluciones ácidas. Los estudios cinéticos revelan que el aumento del pH acelera las reacciones de sustitución de estos compuestos acuo frente a ligandos dadores- σ como tiocianatos o haluros, debido a la formación de hidroxocomplejos y sus bases conjugadas que presentan mayor labilidad frente a la sustitución.⁵¹⁻⁵³

Por otra parte, el grupo de investigación de Materiales Moleculares de la Universitat Jaume I dirigido por la profesora R. Llusar en colaboración con el profesor M. G. Basallote de la Universidad de Cádiz, ha estudiado con gran detalle la reactividad y especiación de los complejos clúster trinucleares que contienen ligandos difosfina $[M_3S_4X_3(\text{difosfina})_3]^+$ (M=Mo, W ; X= H, OH, Cl, Br ; difos = dmpe, quiral, hidrosoluble)^{16,54,55} Estos estudios muestran que el complejo hidruro $[W_3S_4H_3(\text{dmpe})_3]^+$ intercambia ligandos hidruro por ligandos hidroxilo en mezclas acetonitrilo/agua mientras que su homólogo halogenado $[W_3S_4Br_3(\text{dmpe})_3]^+$ requiere la presencia de una base como NaOH para generar el hidroxilo complejo $[W_3S_4(OH)_3(\text{dmpe})_3]^+$ correspondiente. Además se ha observado que los complejos hidruro e hidroxilo reaccionan con ácidos de naturaleza coordinante HX (X=Cl, Br) para dar lugar a los complejos halogenados, mientras que la reacción de los hidruros $[W_3S_4H_3(\text{dmpe})_3]^+$ frente a ácidos de naturaleza no coordinante como HPF_6 da lugar a los complejos fluorados $[M_3S_4F_3(\text{dmpe})_3]^+$ (M = Mo, W) tal y como se ha discutido ampliamente en el capítulo 5.

En esta sección se describe la reactividad y especiación que del clúster $[W_3S_4Br_3(\text{edpp})_3]^+$ frente a agentes químicos de diversa naturaleza tales como bases y

sales de haluro con el fin de evaluar la influencia del ligando aminofosfina heterodentado sobre la reactividad de estos complejos M_3S_4 .

La reacción del clúster $[W_3S_4Br_3(edpp)_3]^+$, disuelto en acetonitrilo, con una disolución acuosa de NaOH produce el intercambio de ligandos bromo por hidroxilo de acuerdo con la ecuación 6.6.



La monitorización de la reacción se lleva a cabo mediante RMN de $^{31}P\{^1H\}$ y espectrometría de masas. Así pues, el espectro de RMN de $^{31}P\{^1H\}$ en acetonitrilo deuterado previo a la adición de la base muestra una única señal a 15.43 ppm correspondiente a la especie $[W_3S_4Br_3(edpp)_3]^+$ que también se identifica mediante EM-ESI a través de un pico a 1608 u.m.a.. La adición de una disolución acuosa de NaOH 0.01 M provoca la sustitución secuencial de ligandos bromo por ligandos hidroxilo que se traduce en la aparición de diversas señales en el espectro de fósforo entre 13.53 y 18.6 ppm que son indicativas de la pérdida de la simetría C_3 del clúster. En la figura 6.5 se muestra un espectro de EM-ESI que permite detectar las especies correspondientes a la sustitución parcial de los ligandos bromo por ligandos hidroxilo $[W_3S_4Br_2(OH)(edpp)_3]^+$ (1544 u.m.a.) y $[W_3S_4Br(OH)_2(edpp)_3]^+$ (1480 u.m.a.). Al añadir de un exceso de base el espectro de masas muestra un único pico a 1418 u.m.a.. asociado al hidroxilo complejo $[W_3S_4(OH)_3(edpp)_3]^+$ mientras que el espectro de RMN de fósforo muestra una señal singlete a 19.60 ppm consistente con la presencia de los tres núcleos de fósforo equivalentes del clúster hidroxilo trisustituido.

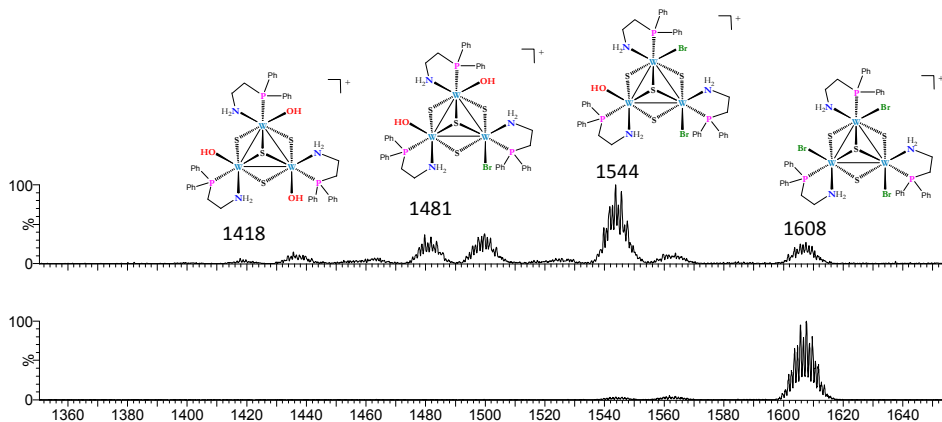
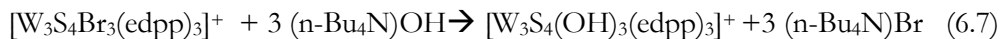


Figura 6.5. Seguimiento por EM-ESI de la reacción de $[W_3S_4Br_3(edpp)_3]^+$ frente a NaOH a tiempo inicial (abajo) y 3 minutos (arriba).

Paralelamente se ha estudiado la reactividad del clúster $[W_3S_4Br_3(edpp)_3]^+$ frente al ión hidroxilo en medio no acuoso. La adición una disolución de $(n-Bu_4N)OH$ 0.01 M, en acetonitrilo, sobre una disolución de **12**⁺ en el mismo disolvente orgánico, produce la sustitución secuencial de ligandos bromo por ligandos hidroxilo, al igual que ocurría en medio acuoso, de acuerdo con la ecuación 6.7. Esta sustitución de ligandos terminales se refleja en el RMN de fósforo mediante la aparición de la señal característica del complejo $[W_3S_4(OH)_3(edpp)_3]^+$ a 19.60 ppm y la formación del pico a 1418 u.m.a.. en el espectro de masas.



El clúster $[W_3S_4(OH)_3(edpp)_3]$ (BPh₄) **13**(BPh₄) se obtiene con un 86 % de rendimiento al hacer reaccionar a temperatura ambiente y durante 4 horas, el clúster clúster bromado precursor wolframio disuelto en una mezcla de acetonitrilo:agua (2:1) con un exceso de NaOH 0.1 M que se añade, gota a gota, en

disolución acuosa. El progreso de la reacción conlleva un cambio de coloración de la disolución desde azul a violeta. El compuesto **13**(BPh₄) se ha obtenido de forma analíticamente pura tras la evaporación de parte del disolvente, filtración de la suspensión formada, lavado con agua para eliminar el exceso de base reactante y las sales formadas (NaBr) y posterior lavado con una mezcla de isopropanol : agua (1:1) y éter.

La estructura del compuesto **13**(BPh₄) se ha determinado mediante difracción de rayos X en monocristal. El complejo **13**(BPh₄) cristaliza en el grupo espacial P2₁/n y se refina como [W₃S₄Br_{0.2}(OH)_{2.8}(edpp)₃](BPh₄). En el último mapa de Fourier aparecen dos picos de densidad electrónica elevada localizados entre 2.2 y 2.5 Å del metal que se refinaron como oxígeno y bromo obteniéndose ocupaciones del 80 % y el 20 %, respectivamente. Este resultado concuerda con una sustitución parcial de ligandos bromo por ligandos hidroxilo. En la figura 6.6. se muestra la representación ORTEP del catión **13**⁺ donde se ha omitido el átomo de bromo, para mayor claridad.

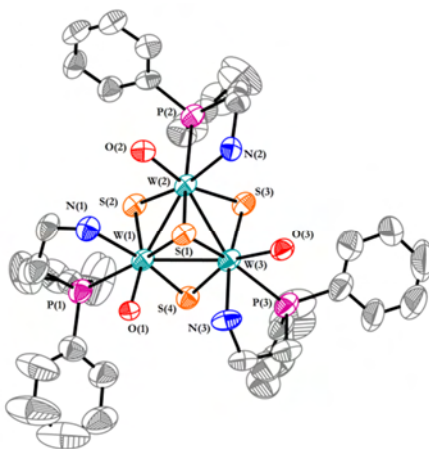


Figura 6.6. Representación ORTEP (elipsoides al 50% de probabilidad) del catión $[W_3S_4(OH)_3(edpp)_3]^+$ (**13**⁺) y las distancias de enlace (Å) más relevantes (Å): W-W 2.7532[7], W-(μ_3 -S(1)) 2.364[3], W-(μ -S) trans O 2.333[3], W-(μ -S)trans N 2.321[3], W-P 2.528[3], W-N 2.278[9], W-O 2.185[7].

La distancia de enlace W-O de 2.185[7] Å para el complejo **13**⁺ es consistente con la presencia de un enlace sencillo entre el átomo metálico y el átomo de oxígeno del grupo hidroxilo y es comparable pero ligeramente más larga que la distancia W-O de 2.100[6] Å del clúster [W₃S₄(OH)₃(dmpe)₃]⁺.⁵⁶ Esta distancia es sustancialmente más corta que la observada para el enlace M-OH₂ presente en los complejos de fórmula M₃S₄Cl₄(PPh₃)₃(H₂O)₂ (M=Mo, W) cuyos valores son 2.27 y 2.25 Å para molibdeno y wolframio respectivamente y 2.26 Å para el complejo W₃S₄Br₄(PPh₃)₃(H₂O)₂ mostrado en el capítulo 1 de la memoria. Estos hechos confirman la presencia del grupo hidroxilo en la estructura del complejo **13**(BPh₄).^{18,57}

Para completar los estudios de reactividad del compuesto bromado **12**⁺, frente a bases, se investigó la reacción entre una disolución de este clúster en acetonitrilo y una base de naturaleza orgánica como Et₃N. La reacción transcurre con un cambio inicial de coloración hacia rojo que se corresponde con la formación de especies hidroxilo que se identifican mediante RMN de fósforo y EM-ESI como [W₃S₄Br(OH)₂(edpp)₃]⁺ y [W₃S₄(OH)₃(edpp)₃]⁺. La adición de un exceso de trietilamina produce un cambio de color progresivo a naranja y la aparición de dos señales predominantes en el espectro de fósforo a 31.86 y 17.79 ppm. El análisis por espectrometría de masas con ionización electrospray permite identificar especies insaturadas resultado de la desprotonación del grupo amino del ligando heterodentado. En la figura 6.7 se muestra un espectro de masas donde se identifican los picos correspondientes a las especies insaturadas [W₃S₄(OH)₂(edpp)₂(edpp-H)]⁺ y [W₃S₄(edpp-H)₃]⁺ a 1400 y 1364 u.m.a., respectivamente.

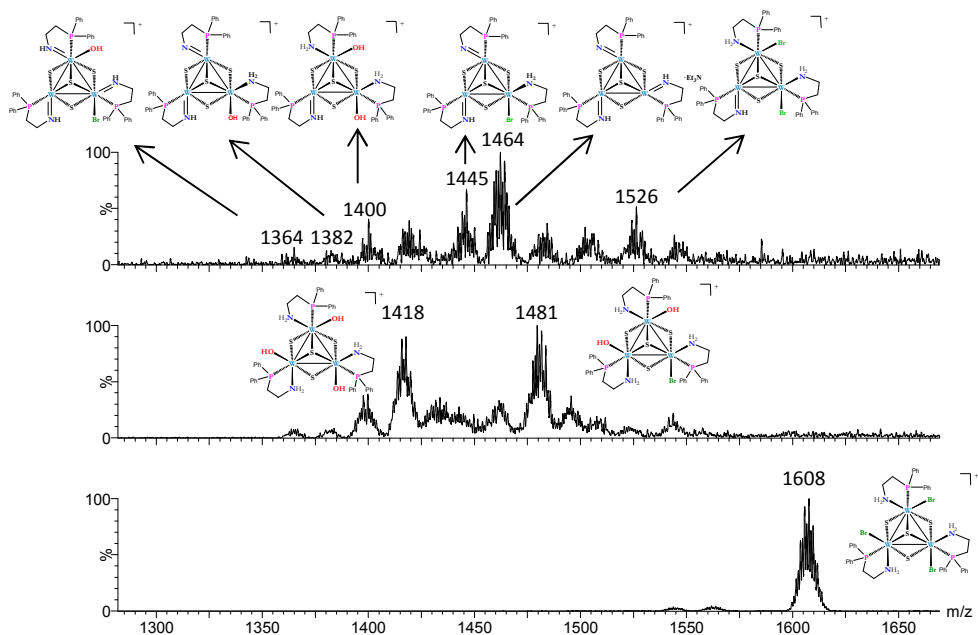
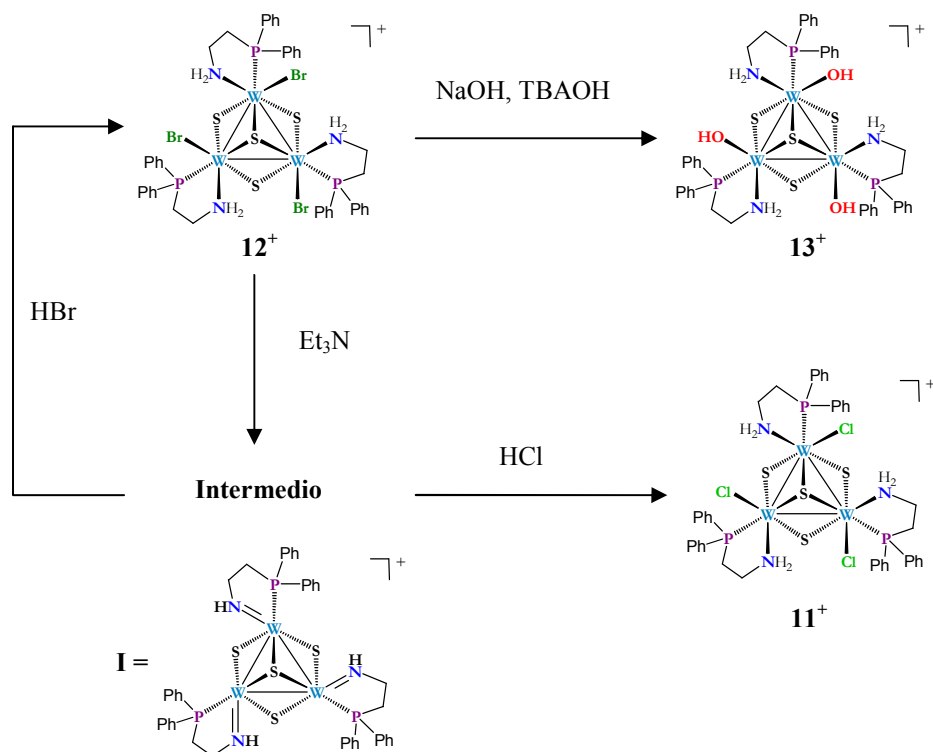


Figura 6.7. Seguimiento por EM-ESI de la reacción de $[W_3S_4Br_3(edpp)_3]^+$ frente a NaOH a tiempo inicial (abajo) y 1 minuto (centro) y 5 minutos (arriba).

Al acidificar la mezcla de reacción entre 12^+ y trietilamina con HCl y HBr 0.05 M se recupera la coloración azulada inicial. La monitorización mediante RMN de fósforo y EM-ESI revela que, tras el tratamiento con los ácidos hidrácidos, efectivamente se regeneran los complejos halogenados $[W_3S_4Cl_3(edpp)_3]^+$ y $[W_3S_4Br_3(edpp)_3]^+$, respectivamente a la vez que desaparecen progresivamente las dos señales de fósforo a 31.86 y 17.79 ppm. Esta información está en concordancia con la obtenida mediante espectrometría de masas ESI que muestra un pico a 1473.9 u.m.a. para 11^+ y 1607.9 u.m.a. para 12^+ . El esquema 6.3 resume la reactividad observada para el clúster $[W_3S_4Br_3(edpp)_3]^+(12^+)$ frente a bases y se postula la posible especie intermedia **I** que se genera tras la reacción con trietilamina resultado de la desprotonación de los grupos amino por acción de la base.

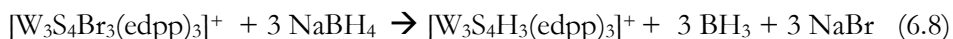


Esquema 6.3. Reactividad del clúster $[W_3S_4Br_3(edpp)_3]^+$ frente a NaOH, TBAOH, Et_3N y ácidos hidrácidos.

Todos los intentos en aislar y caracterizar las posibles especies intermedias **I** para su futura caracterización mediante difracción de rayos X en monocristal resultaron infructuosos. Con el propósito de obtener información sobre la estabilidad relativa de esta especie intermedia **I**, se llevaron a cabo estudios DFT sobre la reacción entre el clúster modelo $[W_3S_4Br_3(H_2PCH_2CH_2NH_2)_3]^+$ en el que se han sustituido los grupos fenilo del átomo de fósforo por hidrógenos y la trietilamina, utilizando como disolvente el acetonitrilo para generar la especie insaturada $[W_3S_4Br(H_2PCH_2CH_2NH_2)_2(H_2PCH_2CH_2NH)]^+$ y bromuro de trietilamonio. Los cálculos DFT se han llevado a cabo sobre unos de los centros metálicos de la unidad clúster al igual que el resto de cálculos mostrados en esta

tesis doctoral y se ha empleado el nivel de cálculo B3LYP/lanl2dz. Tras optimizar todas las geometrías de las especies implicadas, se concluye que el proceso de formación de la especie insaturada requiere una energía de reacción nula *ca.* 0.55 kcal/mol (-0.64 kcal/mol si se contempla la energía libre de Gibbs) hecho que refuerza la hipótesis de la formación de la especie insaturada **I** como intermedio de reacción.

A continuación, motivados por el interés de las especies clúster hidruro en catálisis se ha estudiado la reactividad del clúster catiónico **12⁺** frente a borohidruro, concretamente NaBH₄. Tal y como se mostraba con anterioridad, las sales de borohidruro reducían la unidad clúster del derivado de molibdeno [Mo₃S₄Cl₃(edpp)₃]⁺ (**9⁺**) y se generaban especies paramagnéticas en el medio de reacción. En cambio, la adición de un exceso controlado de NaBH₄ sobre una disolución del compuesto **12⁺** en THF seco provoca un cambio de color paulatino coloración de azul intenso a rojo tras 12 horas de reacción a temperatura ambiente. El seguimiento de la reacción mediante RMN de ³¹P{¹H} revela la desaparición progresiva de la señal a 15.43 ppm, asociada al complejo catiónico [W₃S₄Br₃(edpp)₃]⁺ y la consecuente aparición de una señal única a 30.47 ppm con multiplicidad singlete que se asocia al hidruro trinuclear [W₃S₄H₃(edpp)₃]⁺, **14⁺** de acuerdo con la ecuación 6.8. Además, en este espectro se identifican las señales satélite correspondientes al acoplamiento del núcleo de fósforo y del núcleo de ¹⁸³W.



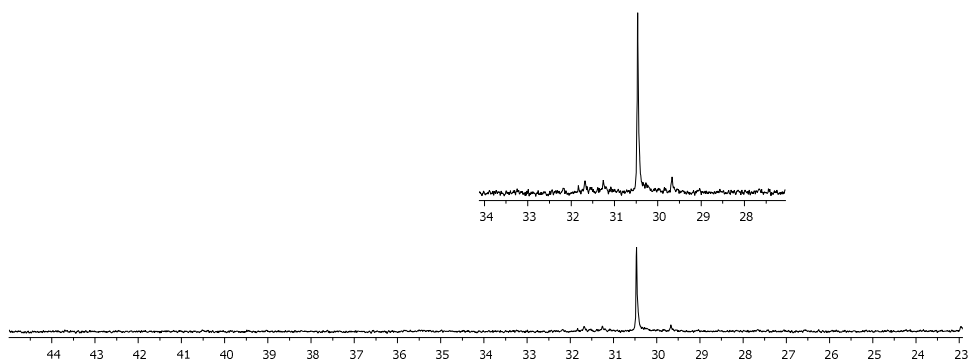


Figura 6.8. RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ del compuesto $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ (**14**(BPh_4)).

El compuesto **14**(BPh_4) se ha obtenido en forma analíticamente pura con un rendimiento del 92%. La purificación se lleva a cabo mediante la eliminación del disolvente a vacío y posterior redisolución del sólido en diclorometano que se filtra con el fin de eliminar el exceso de sales. Finalmente se evapora el disolvente a vacío y se recristaliza el complejo a partir de mezclas diclorometano/dietil éter. Tal y como se muestra en la figura 6.9, el espectro de RMN de protón muestra una señal característica del ligando hidruro a 0.08 ppm cuya multiplicidad es doblete resultado del acoplamiento entre el ligando hidruro y los átomos de fósforo equivalentes del ligando aminofosfina con una constante de acoplamiento $^2J_{\text{P-H}} = 0.9$ Hz.

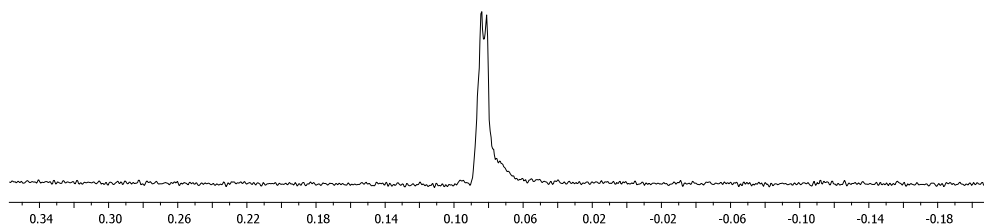


Figura 6.9. RMN de ^1H del compuesto $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ (**14**(BPh_4)).

El compuesto **14**(BPh_4) muestra una estabilidad moderada y degrada tras 24 h en disolución hecho que ha impedido la obtención de cristales adecuados para su caracterización por rayos X. En la figura 6.10 se muestra el espectro de masas

registrado en acetonitrilo a un voltaje de cono de 20 V donde se observa el pico pseudomolecular a 1370.1 u.m.a. correspondiente al hidruro catiónico trinuclear **14+**.

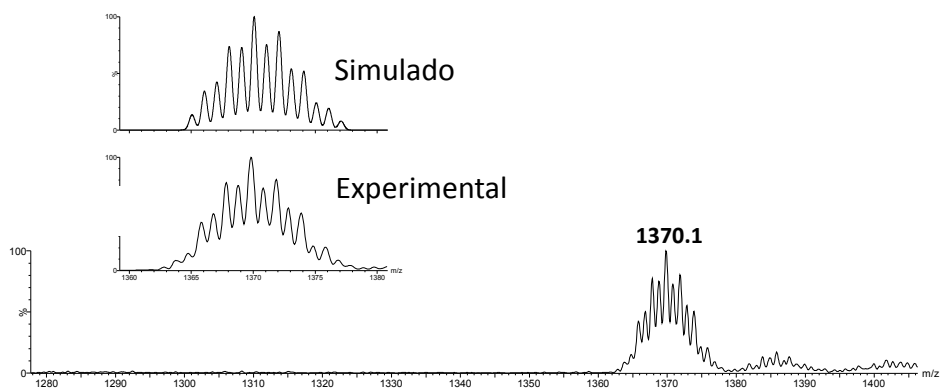


Figura 6.10. Espectros de masas experimentales y simulados de los clúster catiónico $[W_3S_4H_3(edpp)_3]^+$ (**14+**).

Finalmente, se ha evaluado la reactividad del clúster catiónico **12+** frente a una sal de haluro, concretamente Pr_4NCl , tal y como se anunciaba en apartados anteriores, la adición lenta de una disolución de Pr_4NCl 0.01 M en acetonitrilo sobre una disolución del clúster **12+** en el mismo disolvente transcurre con un cambio de coloración de azul intenso a azul violáceo que se observa durante los primeros minutos de reacción a temperatura ambiente. El seguimiento de la reacción mediante RMN de $^{31}P\{^1H\}$ revela la desaparición progresiva de la señal a 15.43 ppm, asociada al complejo catiónico $[W_3S_4Br_3(edpp)_3]^+$ y la consecuente aparición de una señal única a 18.10 ppm correspondiente al complejo $[W_3S_4Cl_3(edpp)_3]^+$ (**11+**) tras treinta minutos de reacción. El análisis por espectrometría de masas con ionización electrospray permite identificar especies clúster cloradas resultado de la sustitución formal de ligandos bromo por ligandos cloro de acuerdo con la reacción 6.9.



Cabe señalar que este resultado no tiene precedentes, los estudios cinético-mecánicos realizados hasta la fecha sobre clústeres trinucleares de molibdeno y wolframio con ligandos difosfina (dmpe, Me-BPE) muestran la inercia química de estos sistemas frente a sales de haluro, mientras que los complejos con aminofosfina reaccionan a temperatura ambiente y a tiempos de reacción muy cortos. En la figura 6.11 se muestra un espectro de masas donde se identifican los picos correspondientes a las especies $[\text{W}_3\text{S}_4\text{ClBr}_2(\text{edpp})_3]^+$, $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3]^+$ y $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_2\text{Br}(\text{edpp})_3]^+$ a 1562, 1518 y 1474 u.m.a., respectivamente, que se generan como resultado del intercambio de los ligandos terminales haluro.

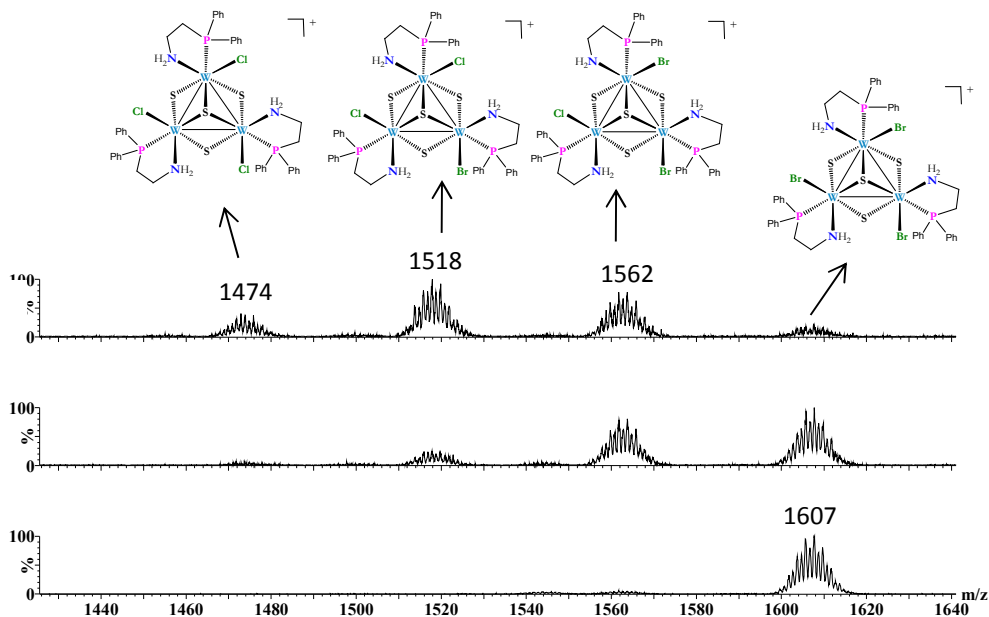


Figura 6.11. Seguimiento por EM-ESI de la reacción de $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]^+$ frente a Pr_4NCl a tiempo inicial (abajo), transcurrido 1 minuto de reacción (centro), transcurridos 3 minutos (arriba).

6.5. CLÚSTERES CON LIGANDOS TERMINALES ALCOXO

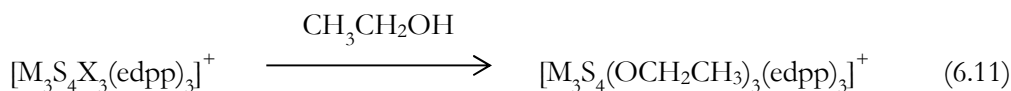
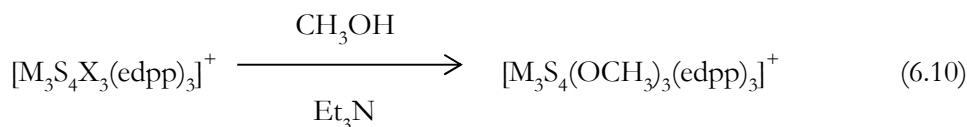
Los complejos de metales de transición que contienen ligandos alcoxo presentan un gran interés debido a sus aplicaciones en catálisis homogénea. Las especies alcoxo se postulan con frecuencia como intermedios activos en procesos catalíticos de síntesis orgánica tales como la formación del enlace C-O, la inserción de pequeñas moléculas en el enlace metal-oxígeno y la β -eliminación del ligando alcoxo para generar aldehídos o cetonas. Sin embargo, el aislamiento y caracterización completa de este tipo de complejos alcoxo constituye un gran reto debido a la tendencia que presentan hacia a la descomposición principalmente como consecuencia del proceso de β -eliminación de este tipo de ligandos.^{58,59}

En el capítulo 3 se muestran los equilibrios ácido-base que dominan la química en disolución acuosa de los clústeres trinucleares de molibdeno y wolframio que contienen hidroxialquildifosfinas. El carácter no inocente de las cadenas alcohólicas queda de manifiesto tras la formación de las especies alcoxo tris-quelato que resultan de la reacción intramolecular en la que el átomo de oxígeno de la cadena hidroxialquímica ataca al metal en presencia de bases como la trietilamina o la piridina.

Durante los estudios de reactividad de los derivados de molibdeno y wolframio con ligandos aminofosfina frente a agentes químicos de diversa naturaleza (bases y sales de haluro) se investigó la reactividad de estos sistemas en función del disolvente, concretamente el cambio que supone la sustitución del acetonitrilo por un alcohol simple como metanol y etanol. Así pues, al adicionar un exceso de base como la trietilamina a una disolución de los clústeres halogenados de fórmula $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{edpp})_3]^+$ (M=Mo, W) en metanol y etanol, a temperatura ambiente, se obtienen las especies metoxo y etoxo trinucleares.

A partir de estos resultados se desarrolló un procedimiento de síntesis racional de los alcoxo complejos $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{OR})_3(\text{edpp})_3]^+$ (M=Mo, W; R= CH₃,

CH₂CH₃). La ruta sintética se basa en la reacción de sustitución de los ligandos haluro del clúster por ligandos alcoxo generados en el seno de la reacción tras la adición de una base como la trietilamina sobre una suspensión de los clústeres halogenados en metanol o etanol de acuerdo con las ecuaciones 6.10 y 6.11.



Al añadir un exceso de trietilamina sobre una suspensión de los precursores halogenados de fórmula $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ (M=Mo, W; X=Cl, Br) en el alcohol correspondiente a 45°C durante 12 horas, se produce un cambio de color paulatino de verde a marrón verdoso para los derivados de molibdeno y de azul a violeta para los derivados de wolframio. Los compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ **[15⁺](BPh₄)**, $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ **[16⁺](BPh₄)**, $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ **[17⁺](BPh₄)** y $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ **[18⁺](BPh₄)** se obtienen de forma analíticamente pura con elevados rendimientos que oscilan entre el 86 y el 93 % tras concentrar la muestra a vacío, precipitar con éter dietílico, filtrar y lavar el producto deseado con agua, una mezcla etanol : agua (1:1) y éter dietílico.

La estructura de los clústeres trinucleares de molibdeno y wolframio **15(BPh₄)** y **17(BPh₄)** se ha determinado mediante difracción de rayos X en monocristal. Ambos complejos catiónicos cristalizan como sales de tetrafenilborato en el grupo espacial P-1, el cual no impone ninguna restricción por simetría.

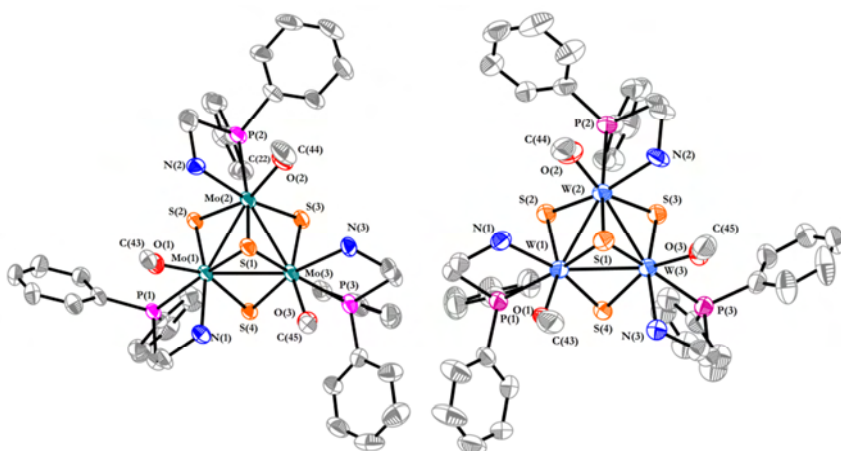


Figura 6.12. Representación ORTEP (elipsoides al 50% de probabilidad) del catión $[Mo_3S_4(OCH_3)_3(edpp)_3]^+$ (15^+ , izquierda) y $[W_3S_4(OCH_3)_3(edpp)_3]^+$ (17^+ , derecha).

Los cationes de molibdeno y wolframio 15^+ y 17^+ presentan una estructura cuboidal incompleta con las mismas características que el resto de clústeres trimetálicos presentados a lo largo de esta tesis doctoral.

La distancias del enlace M-O para los complejos 15^+ y 17^+ son consistentes con la presencia de un enlace sencillo entre el átomo metálico y el átomo de oxígeno del ligando metoxo y son comparables a las distancia M-O presentes en los clústeres hidrosolubles coordinados a hidroxialquildifosfinas de molibdeno y wolframio presentados en el capítulo 3 y con el clúster trinuclear $[Mo_3S_4(tdci)_3]^{4+}$ (tdci=1,3,5-Trideoxy-1,3,5-tris(dimetilamino)-cis-inositol) para el que la distancia promedio del enlace Mo-O presenta un valor de 2.087 Å.⁶⁰ En la tabla 6.7 se listan las distancias de enlace más relevantes para los clústeres $[Mo_3S_4(dhprpe-H)_3](PF_6) \cdot 5H_2O$, $[W_3S_4(OH)_3(dmppe)_3](BPh_4)$, $[W_3S_4(dhprpe-H)_3](PF_6)$ (**2**(PF₆)), **13**(BPh₄), **15**(BPh₄), y **17**(BPh₄),

Tabla 6.7. Distancias de enlace (\AA) más relevantes para los clústeres $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhprpe-H})_3](\text{PF}_6)$, $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$, $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dhprpe-H})_3](\text{PF}_6) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$, $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dhprpe-H})_3](\text{PF}_6)$, **2**(PF₆), **13**(BPh₄), **15**(BPh₄) y **17**(BPh₄).

Dist. (\AA)	$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhprpe-H})_3](\text{PF}_6)^{17}$	$[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)^{56}$	2 (PF ₆)	13 (BPh ₄)	15 (BPh ₄)	17 (BPh ₄)
M-M	2.8038[8]	2.769[10]	2.7938[10]	2.7532[7]	2.7711[10]	2.7576[6]
M-(μ_3 -S)	2.3809[18]	2.385[11]	2.396[4]	2.364[3]	2.374[2]	2.381[3]
M-(μ_2 -S) ^a	2.3316[19]	2.331[4]	2.334[5]	2.333[3]	2.331[2]	2.345[2]
M-(μ_2 -S) ^b	2.3329[19]	2.343[10]	2.342[5]	2.321[3]	2.302[2]	2.308[2]
M-P ^c	2.5197[19]	2.513[18]	2.524[5]	2.528[3]	2.525[2]	2.518[2]
M-N	-	-	-	2.278[9]	2.313[7]	2.304[8]
M-X	2.017[5]	2.100[6]	2.031[12]	2.185[7]	2.019[6]	1.997[7]

^a Distancia *trans* al enlace M-X (M=Mo,W; X=Cl, Br) ^b Distancia *trans* al enlace M-N ^c Distancia *trans* al enlace M-(μ_3 -S)

() Desviación estándar de la media [] Desviación estándar del valor promedio

Los compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ (**15**(BPh₄)), $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ (**16**(BPh₄)), $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ (**17**(BPh₄)) y $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ (**18**(BPh₄)) se han caracterizado mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ y espectrometría de masas con ionización electrospray (MS-ESI). En la tabla 6.8 se recogen los desplazamientos de las señales de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en acetonitrilo deuterado para los complejos **15**⁺ a **18**⁺.

Tabla 6.8. Desplazamientos químicos de los átomos de fósforo de los clústeres **15**(BPh₄) a **18**(BPh₄) y las constantes de acoplamiento.

Compuesto	δ (ppm)
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ (15 (BPh ₄))	40.32 (3P, s)
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ (16 (BPh ₄))	38.68 (3P, s)
$[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ (17 (BPh ₄))	18.45 (3P, s) $^1J_{\text{P-W}} = 93.7$ Hz
$[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ (18 (BPh ₄))	18.30 (3P, s) $^1J_{\text{P-W}} = 94.1$ Hz

Los espectros de fósforo de estos cuatro complejos clúster de molibdeno y wolframio, adquiridos en acetonitrilo deuterado, muestran una única señal correspondiente a las especies alcoxo $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{OR})_3(\text{edpp})_3]^+$. La multiplicidad de la señal asignada a los tres núcleos de fósforo equivalentes es singlete para los compuestos de molibdeno. En el caso de los complejos alcoxo de wolframio, la señal de fósforo presenta una multiplicidad singlete además de las señales satélite originadas por el acoplamiento del núcleo de fósforo y del núcleo de ^{183}W .

La ionización en fase gas de los nuevos clústeres [**15-18**](BPh₄) con ligandos alcoxo mediante EM-ESI a voltajes de cono bajos (3V) muestra un único pico que

se asigna al ión pseudomolecular $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{OR})_3(\text{eddp})_3]^+$ ($\text{M}=\text{Mo}$, W ; $\text{R}=\text{CH}_3$, CH_2CH_3). El aumento gradual del voltaje del cono provoca la pérdida de progresiva de ligandos alcoxo en fase gas. Por ejemplo, el espectro de masas en acetonitrilo del complejo catiónico de molibdeno con ligandos metoxo 15^+ , a un voltaje de cono de 3V , muestra el pico base a 1194 u.m.a. de fórmula $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3(\text{eddp})_3]^+$. Tal y como se observa en la figura 6.13, el aumento del voltaje de cono induce la pérdida de ligandos metoxo a la vez que se observa la formación de diversas especies monocargadas. Así pues el espectro de masas registrado a un voltaje de cono de 50V permite identificar dos picos mayoritarios a 1133 y 1174 u.m.a. asociados a la especie $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{eddp})(\text{eddp}-\text{H})_2]^+$ que resulta de la pérdida de dos ligandos metoxo y la desprotonación de dos grupos amino y al aducto constituido por esta especie y una molécula de acetonitrilo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)(\text{eddp})(\text{eddp}-\text{H})_2+\text{CH}_3\text{CN}]^+$, respectivamente.

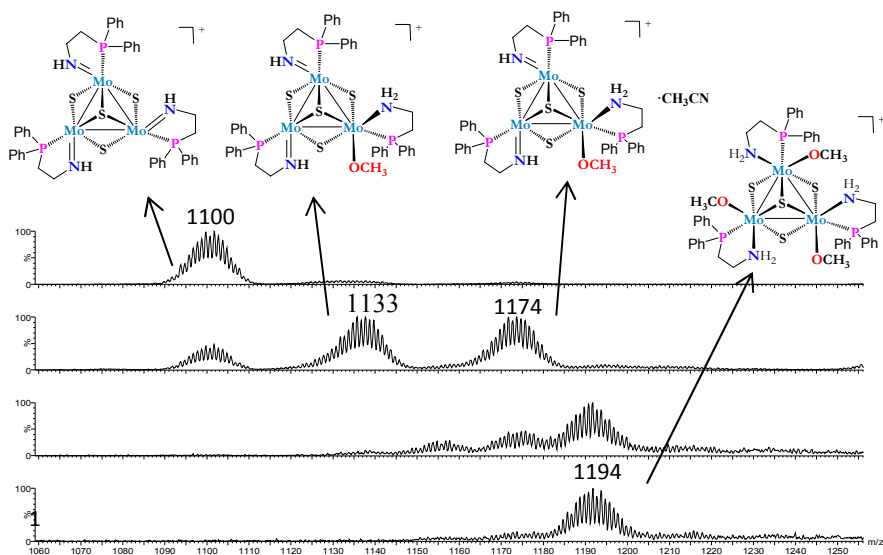


Figura 6.13. Espectro de EM-ESI en acetonitrilo del compuesto $15(\text{BPh}_4)$ a $U_c = 3\text{V}$, 20V , 50V y 80V (de abajo hacia arriba).

Adicionalmente a este voltaje de cono ($U_c=50V$) se detecta un pequeño pico a 1100 u.m.a. que se corresponde con la pérdida formal de los tres ligandos metoxo y tres protones de los tres grupos amino presentes en el ligando aminofosfina para formar la especie insaturada $[Mo_3S_4(eddp-H)_3]^+$ la cual ya se ha postulado con anterioridad en el apartado 3.3 durante el estudio de reactividad del derivado trinuclear halogenado de wolframio frente a diversos agentes químicos. Cabe señalar que esta especie insaturada domina el espectro de masas a voltajes de cono elevados ($U_c=80V$) y constituye el pico base del espectro.

El comportamiento en fase gas del derivado de wolframio con ligandos metoxo es análogo al descrito para el complejo de molibdeno. Así pues, se observa una pérdida progresiva de los ligandos metoxo a medida que aumenta el voltaje de cono de la fuente de ionización para generar finalmente la especie insaturada $[W_3S_4(eddp-H)_3]^+$ que se asocia al pico base que aparece a 1364 u.m.a. cuando se emplea un voltaje de cono de ($U_c=80V$).

El aumento de la longitud de la cadena del ligando terminal alcoxo no produce cambios significativos en el comportamiento en fase gas de este tipo de clústeres. Los compuestos de molibdeno **15**(BPh₄) y **16**(BPh₄) y los derivados de wolframio **17**(BPh₄) y **18**(BPh₄) experimentan la pérdida paulatina de ligandos etoxo al aumentar voltaje de cono empleado de manera que a voltajes elevados ($U_c=80V$) se observa la pérdida simultánea de los tres ligandos terminales etoxo junto con la desprotonación de los tres grupos amino presentes en el ligando heterodentado para generar las especies catiónicas insaturadas $[Mo_3S_4(eddp-H)_3]^+$ y $[W_3S_4(eddp-H)_3]^+$, al igual que ocurre con los metoxo derivados.

6.6. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Seino, H.; Hidai, M. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 847.
- (2) Wakabayashi, T.; Ishii, Y.; Murata, T.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5585.
- (3) Wakabayashi, T.; Ishii, Y.; Ishikawa, K.; Hidai, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2123.
- (4) Takei, I.; Wakebe, Y.; Suzuki, K.; Enta, Y.; Suzuki, T.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Organometallics* **2003**, *22*, 4639.
- (5) Takei, L.; Dohki, K.; Kobayashi, K.; Suzuki, T.; Hidai, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3768.
- (6) Feliz, M.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Vicent, C.; Stiriba, S. E.; Perez-Prieto, J.; Barberis, M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1486.
- (7) Seino, H.; Hidai, M. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 847.
- (8) Beltran, T. F.; Feliz, M.; Llusar, R.; Mata, J. A.; Safont, V. S. *Organometallics* **2011**, *30*, 290.
- (9) Sorribes, I.; Wienhoefer, G.; Vicent, C.; Junge, K.; Llusar, R.; Beller, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7794.
- (10) Guiry, P. J.; Saunders, C. P. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 497.
- (11) Gopalakrishnan, J. *Appl. Organomet. Chem.* **2009**, *23*, 291.
- (12) Stepanova, V. A.; Smoliakova, I. P. *Curr. Org. Chem.* **2012**, *16*, 2893.
- (13) John, J. M.; Bergens, S. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10377.
- (14) Estevan, F.; Feliz, M.; Llusar, R.; Mata, J. A.; Uriel, S. *Polyhedron* **2001**, *20*, 527.
- (15) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Segarra, M. D.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7668.
- (16) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Feliz, M.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Sorribes, I.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5935.

- (17) Basallote, M. G.; Jesus Fernandez-Trujillo, M.; Angel Pino-Charnorro, J.; Beltran, T. F.; Corao, C.; Llusar, R.; Sokolov, M.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6794.
- (18) Cotton, F. A.; Kibala, P. A.; Matusz, M.; McCaleb, C. S.; Sandor, R. B. W. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2623.
- (19) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Gerasko, O. A.; Kolesov, B. A.; Fedorov, V. Y.; Mironov, A. V.; Yufit, D. S.; Slovohtov, Y. L.; Struchkov, Y. T. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *175*, 217.
- (20) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Mironov, Y. V.; Kolesov, B. A.; Tkachev, S. V.; Fedorov, V. Y. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 39.
- (21) Cotton, F. A.; Llusar, R. *Polyhedron* **1987**, *6*, 1741.
- (22) Cotton, F. A.; Mandal, S. K. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *192*, 71.
- (23) Shibahara, T.; Kurimoto, N.; Kiyoda, S.; Kobayashi, Y.; Sakane, G. J. *Cluster Sci.* **2000**, *11*, 333.
- (24) Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W. *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos, Vol. 44, Alhambra, Madrid* **1980**.
- (25) Nakamoto, N. *Infrared and Raman Spectra for Inorganic and Coordination Compounds, Vol. Part B, New York* **1997**.
- (26) Muller, A.; Fedin, V. P.; Diemann, E.; Bogge, H.; Krickemeyer, E.; Solter, D.; Giuliani, A. M.; Barbieri, R.; Adler, P. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2243.
- (27) Rylander, P. N. *in Hydrogenation Methods, Academic Press, New York*, **1990**.
- (28) Downing, R. S.; Kunkeler, P. J.; vanBekkum, H. *Catalysis Today* **1997**, *37*, 121.
- (29) Ono, N. *in The Nitro Group in Organic Synthesis, Wiley-VCH, New York*, **2001**.
- (30) Grirrane, A.; Corma, A.; Garcia, H. *Science* **2008**, *322*, 1661.
- (31) Gnanaprakasam, B.; Zhang, J.; Milstein, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1468.
- (32) Zanardi, A.; Mata, J. A.; Peris, E. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10502.
- (33) Blaser, H.-U.; Steiner, H.; Studer, M. *Chemcatchem* **2009**, *1*, 210.

- (34) Corma, A.; Gonzalez-Arellano, C.; Iglesias, M.; Sanchez, F. *Appl. Catal., A* **2009**, *356*, 99.
- (35) Serna, P.; Boronat, M.; Corma, A. *Top. Catal.* **2011**, *54*, 439.
- (36) Jagadeesh, R. V.; Wienhoefer, G.; Westerhaus, F. A.; Surkus, A.-E.; Pohl, M.-M.; Junge, H.; Junge, K.; Beller, M. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10972.
- (37) Gladiali, S.; Alberico, E. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 226.
- (38) Imai, H.; Nishiguchi, T.; Fukuzumi, K. *Chem. Lett.* **1976**, 655.
- (39) Bentaleb, A.; Jenner, G. *J. Mol. Catal.* **1994**, *91*, L149.
- (40) Sharma, U.; Kumar, P.; Kumar, N.; Kumar, V.; Singh, B. *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1834.
- (41) Wienhoefer, G.; Sorribes, I.; Boddien, A.; Westerhaus, F.; Junge, K.; Junge, H.; Llusar, R.; Beller, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12875.
- (42) Casewit, C. J.; Coons, D. E.; Wright, L. L.; Miller, W. K.; Dubois, M. R. *Organometallics* **1986**, *5*, 951.
- (43) Reis, P. M.; Royo, B. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 949.
- (44) Fernandes, A. C.; Romao, C. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *253*, 96.
- (45) Iyer, S.; Kulkarni, G. M. *Synth. Commun.* **2004**, *34*, 721.
- (46) Spencer, J.; Anjum, N.; Patel, H.; Rathnam, R. P.; Verma, J. *Synlett* **2007**, 2557.
- (47) Spencer, J.; Rathnam, R. P.; Patel, H.; Anjum, N. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 10195.
- (48) Cotton, F. A.; Llusar, R.; Eagle, C. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4332.
- (49) Chen, Z.; Timokhin, I.; Schmalle, H. W.; Fox, T.; Blacque, O.; Berke, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4119.
- (50) Vikse, K. L.; Woods, M. P.; McIndoe, J. S. *Organometallics* **2010**, *29*, 6615.
- (51) Routledge, C. A.; Sykes, A. G. *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1992**, 325.
- (52) Varey, J. E.; Sykes, A. G. *J. Chem. Soc.-Dalton Trans.* **1993**, 3293.
- (53) Borman, C. D.; Fedin, V. P.; Hong, M. C.; Lamprecht, G. J.; Kwak, C. H.; Routledge, C. A.; Saysell, D. M.; Sykes, A. G. *Pure Appl. Chem.* **1995**, *67*, 305.

- (54) Basallote, M. G.; Estevan, F.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Hoyos, D. A.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C. *Dalton Trans.* **2004**, 530.
- (55) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1413.
- (56) Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Uriel, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1463.
- (57) Sasaki, M.; Sakane, G.; Ouchi, T.; Shibahara, T. *J. Cluster Sci.* **1998**, *9*, 25.
- (58) Bryndza, H. E.; Tam, W. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1163.
- (59) Kapteijn, G. M.; Spee, M. P. R.; Grove, D. M.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; vanKoten, G. *Organometallics* **1996**, *15*, 1405.
- (60) Hegetschweiler, K.; Worle, M.; Meienberger, M. D.; Nesper, R.; Schmalle, H. W.; Hancock, R. D. *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *250*, 35.



SECCIÓN EXPERIMENTAL

7. SECCIÓN EXPERIMENTAL	195
7.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.....	199
7.1.1. TÉCNICAS GENERALES	199
7.1.2. SÍNTESIS DE PRECURSORES	201
7.1.3. SÍNTESIS DE CLÚSTERES FUNCIONALIZADOS CON HIDROXIALQUILDIFOSFINAS	209
7.1.4. SÍNTESIS DE CLÚSTERES HIDROXO E HIDROSULFURO CON DIFOSFINAS	211
7.1.5. SÍNTESIS DE CLÚSTERES FLUORADOS CON DIFOSFINAS. ENSAYOS DE REACTIVIDAD Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE HDF	213
7.1.6. SÍNTESIS DE CLÚSTERES FUNCIONALIZADOS CON AMINOFOSFINAS	217
7.2. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL.....	226
7.2.1. GENERALIDADES EN LA TOMA DE DATOS Y RESOLUCIÓN	226
7.2.2. ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER FUNCIONALIZADOS CON MONOFOSFINAS	228
7.2.2.1. ESTRUCTURA DE $W_3S_4Br_4(PPh_3)_3(H_2O)_2$	228
7.2.3. ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER FUNCIONALIZADOS CON HIDROXIALQUILDIFOSFINAS	232
7.2.3.1. ESTRUCTURA DE $[W_3S_4(dhprpe-H)_3](PF_6)$	232
7.2.3.2. ESTRUCTURA DE $(H_3O)_4[Mo_3S_4Cl_3(dhbup)_3]_2(Mo_6Cl_{14})_3$	239
7.2.4. ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER FUNCIONALIZADOS CON DIFOSFINAS	245
7.2.4.1. ESTRUCTURA DE $[Mo_3S_4(OH)_3(dmpe)_3](BPh_4)$	245
7.2.4.2. ESTRUCTURA DE $[Mo_3S_4(SH)_3(dmpe)_3](PF_6)$	250
7.2.4.3. ESTRUCTURA DE $[Mo_3S_4F_3(dmpe)_3](PF_6)$	254
7.2.4.4. ESTRUCTURA DE $[W_3S_4F_3(dmpe)_3](BPh_4)$	259

7.2.5. ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER FUNCIONALIZADOS CON AMINOFOSFINAS	264
7.2.5.1. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$	264
7.2.5.2. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$	269
7.2.5.3. ESTRUCTURA DE $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$	274
7.2.5.4. ESTRUCTURA DE $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$	280
7.2.5.5. ESTRUCTURA DE $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_{0.2}(\text{OH})_{2.8}(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$	285
7.2.5.6. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$	290
7.2.5.7. ESTRUCTURA DE $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$	295
7.3. METODOLOGÍA DE CÁLCULO	300
7.4. BIBLIOGRAFÍA	301

7.1. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

7.1.1. TÉCNICAS GENERALES

Las reacciones en estado sólido se han llevado a cabo en tubos de Pírex de 18 mm de diámetro externo, 14 mm de diámetro interno y aproximadamente 20 cm de largo. Tras introducir los reactivos en el tubo, se realizan ciclos de vacío (10^{-2} Torr, aprox.) y llenado de nitrógeno. Seguidamente, con la ayuda de un soplete, se sella el tubo a vacío y se introduce en un horno tubular donde tiene lugar la reacción a la temperatura deseada.

Las reacciones en disolución se han realizado, si no se especifica lo contrario, en atmósfera inerte utilizando las técnicas estándar de Schlenk. El acetonitrilo y el tetrahidrofurano empleados se destilan bajo atmósfera de nitrógeno utilizando como agentes desecantes hidruro de calcio y sodio elemental, respectivamente. Los otros disolventes como son, diclorometano, éter dietílico y tolueno se utilizan directamente tras su extracción de un sistema M Braun SPS-800 de purificación de disolventes.

Los ensayos de reactividad y catálisis bajo radiación microondas se realizó en un equipo MW Discover Labmate (CEM corp.). Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C , ^{31}P ^{19}F se han registrado en el equipo Varian Mercury-300 y Varian Unity Inova-500 utilizando como disolvente deuterado apropiado. Los desplazamientos químicos de las señales se indican en δ (ppm) y se han tomado como referencias: TMS para los espectros de ^1H y H_3PO_4 85 % para los espectros de ^{31}P y CFCl_3 para los espectros de ^{19}F .

Los espectros de masas (ESI) se han efectuado en un equipo Quattro LC (cuadrupolo-hexapolo-cuadrupolo) y Q-TOF premier (cuadrupolo-T-wave-tiempo de vuelo) utilizando una interfase Z-electrospray (Micromass, Manchester, UK). Se utilizó nitrógeno como gas de desolvatación y nebulización a un caudal de 400 L/h y 80 L/h, respectivamente. La concentración de las muestras es del orden de 10^{-4} o

10^{-5} M y se infunden directamente con una jeringa conectada a la interfase del equipo a un flujo de $10 \mu\text{L}/\text{min.}$. La composición de los picos se asigna por comparación entre la distribución isotópica experimental y la teórica que se obtiene considerando la abundancia natural de los isótopos de los elementos constituyentes, utilizando el paquete de programas MassLynx NT.¹ Los experimentos de espectrometría de masas con disociación inducida por colisión (CID, Collision Induced Dissociation) se llevan a cabo seleccionando la especie de interés en el primer analizador que se hace reaccionar con argón en la celda de colisión a una energía variable (0-100 eV) para inducir su fragmentación, y finalmente se detectan los productos de fragmentación en el tercer analizador.

El análisis elemental se ha realizado en un analizador Eurovector modelo EuroEA 3000. Los espectros de infrarrojo (IR) se han registrado utilizando un equipo JASCO FTIR 6200, abarcando la región entre 3100 y 400 cm^{-1} . Para llevar a cabo las medidas se han preparado pastillas de KBr. Las medidas de UV-VIS se han realizado en un espectrofotómetro VARIAN, modelo CARY 500 SCAN. Los espectros de absorción se han adquirido en el rango de longitudes de onda comprendido entre 300 y 800 nm . En el caso del seguimiento de las reacciones para elucidar su cinética se ha empleado un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 19, equipado con un sistema Stopped-flow para la introducción de la muestra.

Los análisis por cromatografía de gases se llevaron a cabo en un cromatógrafo de gases Agilent, modelo 7820 A GC System, equipado con un detector de ionización en llama (FID) y una columna capilar (Agilent HP-5, $30 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 0.25 \mu\text{m}$).

La reacción de intercambio aniónico de PF_6^- por BPh_4^- en los complejos clúster catiónicos se ha realizado mediante la adición de un exceso de NaPh_4 a una suspensión/disolución de este clúster en metanol ($10 \text{ mL}/0.1 \text{ g}$ clúster). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante un mínimo de 4 h para los derivados de dmpe y aproximadamente $20\text{-}30$ minutos para los derivados de edpp obteniendo como resultado la precipitación de un sólido en el seno de una

disolución incolora o ligeramente coloreada. Seguidamente se filtra y el sólido resultante se lava con metanol y éter dietílico.²

7.1.2 SÍNTESIS DE PRECURSORES

La síntesis de los nuevos complejos clúster presentados a lo largo de esta tesis doctoral, requiere de la preparación previa de precursores. Estos compuestos, junto a aquellos que se utilizan con fines comparativos, se han preparado siguiendo los procedimientos publicados en la bibliografía o incluyendo ligeras modificaciones. A continuación se muestra una descripción detallada de los métodos de síntesis seguidos para la preparación de cada uno de estos compuestos, clasificados en función de su naturaleza.

Fases Sólidas Poliméricas

{Mo₃S₇Cl₄}_n³

En un tubo de Pírex se introduce molibdeno en polvo (1.000 g, 10.40 mmol), azufre (0.340 g, 10.40 mmol) y S₂Cl₂ (0.56 mL, 6.90 mmol). A continuación se realizan ciclos de vacío y llenado de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido y posteriormente se sella el tubo a vacío. La reacción se lleva a cabo en un horno tubular a 425 °C durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, el fundido se deja enfriar a temperatura ambiente, se lava con CH₂Cl₂ y se seca aplicando vacío, obteniéndose 1.900 g (Rdto. 84 %) de un sólido naranja microcristalino caracterizado como {Mo₃S₇Cl₄}_n.

IR (polietileno, cm⁻¹): 561 (f, S_{ax}-S_{ec}), 540 (f, S_{ax}-S_{ec}), 460 (m, Mo-μ₃-S), 395 (d, Mo-μ₂-S_{ax}), 365 (d, Mo-μ₂-S_{ec}), 342 (f, Mo-μ₂-S_{ec}).

{W₃S₇Br₄}_n⁴

En un tubo de Pírex se introduce wolframio en polvo (1.250 g, 6.80 mmol), azufre (0.508 g, 0.16 mmol) y Br₂ (0.24 mL, 4.67 mmol). A continuación se desoxigenan los reactivos a la temperatura del nitrógeno líquido y se sella el tubo a vacío. La reacción se lleva a cabo en un horno tubular a 300 °C durante 120 horas. Transcurrido este tiempo, el fundido se deja enfriar a temperatura ambiente, se lava con CH₂Cl₂ y se seca aplicando vacío, obteniéndose 2.400 g (Rdto. 97 %) de un sólido marrón caracterizado como {W₃S₇Br₄}_n.

IR (polietileno, cm⁻¹): 554 (m, S_{ax}-S_{ec}), 543 (f, S_{ax}-S_{ec}), 445 (d, W-μ₃-S), 378 (d, W-μ₂-S_{ec}), 337 (d, W-μ₂-S_{ec}), 329 (f, W-μ₂-S_{ax}), 318 (d, W-μ₂-S_{ax}).

*Clústeres Moleculares***(NH₄)₂[Mo₃S₁₃]·2H₂O**⁵

A una disolución de (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (2.500 g, 2.15 mmol) en amoníaco 3 M (40 mL) se le añade azufre elemental (2.000 g, 0.06 mol) y una disolución acuosa de sulfuro de amonio al 22 % (10 mL). La mezcla resultante se hace reaccionar en un autoclave a 200 °C y 20 atm de presión durante 3 h. Después de enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se obtiene un sólido microcristalino de color rojo intenso que se separa de las aguas madres por filtración y se lava sucesivamente con agua, etanol, disulfuro de carbono y éter dietílico, obteniéndose cristales de color rojo oscuro del producto deseado (5.500 g, Rdto. 85%).

IR (polietileno, cm⁻¹): 546 (m, S_{ax}-S_{ec}), 511 (d), 462 (d), 388 (d), 342 (d), 330 (d).

(n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇Cl₆]⁶

Una suspensión de (NH₄)₂[Mo₃S₁₃]·2H₂O (0.200 g, 0.26 mmol) en 30 mL de HCl (37%) se calienta a reflujo durante 4 horas, observándose la formación de una disolución de color naranja. Tras dejar enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se filtra para eliminar el azufre generado durante la reacción, y al filtrado

se le añade un exceso de (n-Bu₄N)Cl (0.161 g, 0.58 mmol) produciéndose la precipitación de un sólido naranja. El precipitado obtenido se lava con abundante agua, metanol y éter dietílico para obtener 0.249 g (Rdto. 80%) del producto deseado.

ESI(-)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 361 [M]²⁻.

(n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇Br₆] ⁶

Una suspensión de NH₄)₂[Mo₃S₁₃]·2H₂O (0.200 g, 0.58 mmol) en 30 mL de HBr (48%) se calienta a reflujo durante 4 horas, observándose la formación de una disolución de color naranja. Tras dejar enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, se filtra para eliminar el azufre generado durante la reacción, y al filtrado se le añade un exceso de (n-Bu₄N)Br (0.200 g, 0.58 mmol) produciéndose la precipitación de un sólido naranja. El precipitado obtenido se lava con abundante agua, metanol y éter dietílico para obtener 0.318 g (Rdto. 83%) del producto deseado.

ESI(-)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 494 [M]²⁻.

Mo₃S₄Cl₄(PPh₃)₃(disolvente)₂ ^{3,7}

A una suspensión de (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇Cl₆] (0.200 g, 0.165 mmol) en 5 mL de metanol, se le añade un exceso de trifenilfosfina (0.290 g, 1.224 mmol). La mezcla resultante se deja reaccionar a temperatura ambiente durante 20 minutos observándose la formación de un sólido verde en el seno de la reacción que se separa de las aguas madres por filtración y se lava sucesivamente con una mezcla fría de hexano-tolueno (1:1) y con hexano a ebullición con la finalidad de eliminar el coproducto de reacción generado PPh₃S obteniéndose 0.205 g del sólido verde deseado (Rdto. 90 %).

RMN ³¹P{¹H} (CD₃CN, 121 MHz) δ (ppm) = 28.17, 24.41, -4.4 (PPh₃ libre).

$W_3S_4Br_4(PPh_3)_3(\text{disolvente})_2$ ^{3,7}

A una suspensión de $\{W_3S_7Br_4\}_n$ (0.375 g, 0.342 mmol) en 25 mL de acetonitrilo seco, se le añade un exceso de trifenilfosfina (0.550, 2.10 mmol) bajo atmósfera de nitrógeno y la mezcla resultante se agita a reflujo durante 24 horas observándose la formación progresiva de una disolución azul. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se filtra y el filtrado de color azul se concentra a vacío y se adiciona éter dietílico para precipitar el compuesto deseado. Éste se filtra y se lava sucesivamente con una mezcla fría de hexano-tolueno (1:1) y hexano a ebullición con la finalidad de eliminar el coproducto de reacción generado PPh_3S obteniéndose 0.496 g (Rdto. 80 %) del sólido azul deseado (Caracterización mediante difracción de rayos X).

 $(H_7O_3)_2[Mo_6Cl_{14}]$ ⁸

Se disuelve Mo_6Cl_{12} (1.000 g, 1 mmol) en HCl 12 M (*ca.* 20 mL) y la disolución resultante se agita durante 12 h a 80 °C. A continuación se enfría la disolución observándose la formación de 0.956 g de cristales amarillos del producto deseado (Rdto. 81 %). Es importante conservar los cristales en HCl 12 M para evitar su degradación.

UV-vis (CH_3CN)/nm $\lambda = 530, 590$.

 $[Mo_3S_4Cl_3(dmpe)_3]X$ ($X=PF_6, SO_3CF_3$)⁹

A una suspensión de $\{Mo_3S_7Cl_4\}_n$ (0.100 g, 0.15 mmol) en 20 mL de acetonitrilo se le añade un exceso de difosfina dmpe (150 μ L, 0.90 mmol) bajo atmósfera inerte, y la mezcla resultante se agita a reflujo durante 48 h. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se filtra y el filtrado de color verde se lleva a sequedad a vacío. El sólido resultante se disuelve en el mínimo volumen de diclorometano y se carga en una columna cromatográfica de sílica gel. Tras lavar la columna con diclorometano y acetona sucesivamente, se eluye una fracción de color verde con

una disolución saturada de KPF_6 (o KSO_3CF_3) en acetona (10mg/ 1 mL). Esta disolución se lleva a sequedad a vacío, se redisuelve en diclorometano y se filtra para eliminar el exceso de KP_6 (o KSO_3CF_3). El filtrado se lleva a sequedad y el sólido se lava con 15 mL de una mezcla acetona/tolueno (8:2) para eliminar un subproducto identificado por EM-ESI como el complejo mononuclear catiónico $[\text{MoOCl}(\text{dmpe})_2]^+$. Finalmente, se obtienen 0.160 g (Rdto. 94 %) de un sólido verde caracterizado como $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]\text{PF}_6$ (o $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3](\text{SO}_3\text{CF}_3)$).

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN , 121 MHz) δ (ppm)= -143.87 (1P,sept, $^1J_{\text{P-F}} = 704$ Hz), 21.77 (3P, dd), 31.54 (3P, dd) (espectro de segundo orden AA'A''BB'B'')

ESI(+)-EM (CH_3CN , 20 V) m/z: 973 [M+].

$[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)^{10}$

A una disolución de $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]\text{BPh}_4$ (0.168 g, 0.130 mmol) en 20 mL de THF seco, se le añade un exceso de difosfina NaBH_4 (0.044 g, 1.164 mmol) bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente, observándose un cambio de coloración de verde a morado-rojizo en los primeros 30 min de agitación. Tras 2.5 h de reacción, la disolución se lleva a sequedad, se redisuelve en diclorometano y se filtra para eliminar el exceso de NaBH_4 y otras sales inorgánicas formadas en el transcurso de la reacción. El filtrado de color morado-rojizo se lleva a sequedad, obteniéndose 0.124 g (Rdto. 80 %) del producto deseado.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 121 MHz) δ (ppm)= -144.00 (1P,sept, $^1J_{\text{P-F}} = 710.6$ Hz), 24.00 (3P, d, $^2J_{\text{P-P}} 15.9$ Hz), 41.12 (3P, d, $^2J_{\text{P-P}} 15.9$ Hz).

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz) δ (ppm)= -2.95 (3H hidruro, dd, $^2J_{\text{P-H}} = 62.8$, $^2J_{\text{P-H}} = 36.5$ Hz), 0.40 (9H, CH_3 , d, $^2J_{\text{P-H}} = 8.5$ Hz), 2.07 (9H, CH_2 , m), 2.19 (9H, CH_3 , $^2J_{\text{P-H}} = 8.5$ Hz), 2.51 (9H, CH_2 , m), 2.60 (9H, CH_2 , m).

ESI(+)-MS (CH_3CN , 20 V) m/z: 868.9 [M]⁺.

[W₃S₄Br₃(dmpe)₃] (X=PF₆, SO₃CF₃)⁹

A una suspensión de {W₃S₇Br₄}_n (0.100 g, 0.090 mmol) en 25 mL de acetonitrilo se le añade un exceso de difosfina dmpe (100 µL, 0.58 mmol) bajo atmósfera inerte, y la mezcla resultante se agita a reflujo durante 48 h. Transcurrido este tiempo, la mezcla de reacción se filtra y el filtrado de color azul se lleva a sequedad a vacío. El sólido resultante se disuelve en el mínimo volumen de diclorometano y se carga en una columna cromatográfica de sílica gel. Tras lavar la columna con diclorometano y acetona sucesivamente, se eluye una fracción de color verde con una disolución satura de KPF₆ (o KSO₃CF₃) en acetona (10mg/ 1 mL). Esta disolución se lleva a sequedad a vacío, se redisuelve en diclorometano y se filtra para eliminar el exceso de sales inorgánicas (KPF₆ o KSO₃CF₃). El filtrado se lleva a sequedad y el sólido se lava con 15 mL de una mezcla acetona/tolueno (8:2). Finalmente, se obtienen 0.130 g (Rdto. 96 %) de un sólido azul caracterizado como [W₃S₄Br₃(dmpe)₃]PF₆ (o [W₃S₄Br₃(dmpe)₃](SO₃CF₃)).

RMN ³¹P{¹H} (CD₃CN, 121 MHz) δ (ppm)= -143.87 (1P,sept, ¹J_{P-F} = 704.0 Hz), 0.02 (3P, s, ¹J_{P-W} = 171.5 Hz), 2.03 (3P, s, ¹J_{P-W} = 170.8 Hz).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 1371 [M+].

[W₃S₄H₃(dmpe)₃](PF₆)¹¹

A una suspensión de [W₃S₄Br₃(dmpe)₃](PF₆) (0.275 g, 0.180 mmol) en 40 mL de THF seco, se le añade un exceso de LiBH₄ (0.185 g, 8.60 mmol) bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente, observándose un cambio de coloración de azul a rosa en los primeros 5 min de agitación. Tras 3 h de reacción, la suspensión se lleva a sequedad y se redisuelve el sólido en diclorometano. La disolución resultante se lava repetidamente con agua (3 x 15 mL) y la fase orgánica se seca con MgSO₄, se filtra y se evapora a sequedad, obteniéndose 0.225 g (Rdto. 97 %) de sólido color rosa del producto deseado.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_3CN_2 , 121 MHz) δ (ppm)= -144.00 (1P,sept, $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 704.0$ Hz), 24.00 (3P, d, $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 20.6$ Hz $^2\text{J}_{\text{P-W}} = 107.9$ Hz), 41.12 (3P, d, $^2\text{J}_{\text{P-P}} = 20.7$ Hz $^2\text{J}_{\text{P-W}} = 161.9$ Hz).

RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 500 MHz) δ (ppm)= -0.84 (3H hidruro, dd, $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 46.4$, $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 16.5$ Hz), 0.54 (9H, CH_3 , d, $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 9.0$ Hz), 1.72 (3H, CH_2 , m), 1.80 (9H, CH_3 , $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 9.9$ Hz), 2.15 (9H, CH_2 , m), 2.20 (9H, CH_2 , m), 2.23 (9H, CH_3 , $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 9.3$ Hz), 2.37 (9H, CH_3 , $^2\text{J}_{\text{P-H}} = 9.3$ Hz), 2.72 (9H, CH_2 , m).

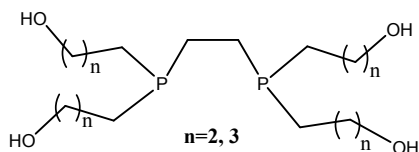
ESI(+)-MS (CH_3CN , 20 V) m/z: 1133 [M] $^+$.

$[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)^{12}$

A una disolución de $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (0.200 g, 0.130 mmol) en 120 mL de mezcla $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:1), se le añade 10 mL de NaOH 0.1 M (1.00 mmol) y se agita a temperatura ambiente durante 4 h. produciéndose un cambio de color de azul a rosa. Tras eliminar parte del disolvente a vacío (*ca.* 60 mL), se extrae el producto deseado con diclorometano. La disolución resultante se lava repetidamente con agua (3 x 15 mL) y la fase orgánica se seca con MgSO_4 , se filtra y se evapora a sequedad, obteniéndose 0.105 g (Rdto. 60 %) de sólido color rosa del producto deseado.

RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (CD_2Cl_2 , 121 MHz) δ (ppm)= -144.20 (1P,sept, $^1\text{J}_{\text{P-F}} = 704.0$ Hz), 5.62 (3P, d, $^1\text{J}_{\text{P-W}} = 169.2$ Hz), 9.47 (3P, d, $^1\text{J}_{\text{P-W}} = 204$ Hz).

ESI(+)-MS (CH_3CN , 20 V) m/z: 1181 [M] $^+$.

Hidroalquil difosfinas

A una disolución de 1,2-Bis(fosfino)etano en 30 mL de metanol (en un matraz esférico de 250 ml) se le añade el alcohol correspondiente y el iniciador radicalario VAZO-67 bajo atmósfera de nitrógeno. Seguidamente se cierra el matraz fuertemente y se agita a 60 °C durante 24 horas. Es importante no superar esta temperatura ya que se puede alcanzar una presión muy elevada dentro del matraz. Transcurrido el tiempo de reacción, se enfría la mezcla a temperatura ambiente y se elimina parte del disolvente a vacío (*ca.* 20 mL). Seguidamente, se añaden 200 mL de éter seco y se agita vigorosamente observándose la precipitación de un sólido blanco que se lava por decantación con abundante éter y se seca a vacío obteniéndose producto de color blanco deseado.

DHP_rPE¹³

Para llevar a cabo la preparación de este compuesto se parte de 1,2-Bis(fosfino)etano (1.0 g, 10.6 mmol, alcohol alílico (2.88 g, 49.5 mmol) y VAZO 67 (0.238 g, 1.25 mmol) en 30 mL de metanol seco, obteniéndose 2.80 g (Rdto. 81%) del producto de color blanco deseado.

RMN ³¹P{¹H} (CD₃OD, 121 MHz) δ (ppm)= -27.3 (s, 2P).

DHBuPE¹⁴

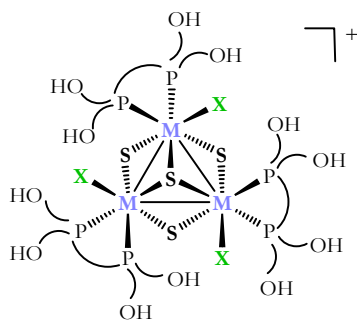
Para llevar a cabo la preparación de este compuesto se parte de 1,2-Bis(fosfino)etano (1.0 g, 10.6 mmol, 3-buten-1-ol (3.45 g, 47.8 mmol) y VAZO 67 (0.217 g, 1.14 mmol) en 30 mL de metanol seco, obteniéndose 2.47 g (Rdto. 61%) del producto de color blanco deseado.

RMN ³¹P{¹H} (CD₃OD, 121 MHz) δ (ppm)= -27.85 (s, 2P).

7.1.3 SÍNTESIS DE CLÚSTERES FUNCIONALIZADOS CON HIDROXIALQUILDIFOSFINAS

$[M_3S_4X_3(\text{hidroxialquildifosfina})_3](X)$ (M=Mo, W; hidroxialquildifosfina = dhprpe, dhbupe; X=Cl, Br)

La estrategia sintética empleada en la coordinación de las hidroxialquildifosfinas a la unidad trinuclear M_3S_4 se basa en la sustitución de los ligandos externos de los clústeres moleculares triangulares, funcionalizados con ligandos monodentados trifenilfosfina y halógenos que se emplean como material de partida. En la descripción de los procesos de síntesis de los clústeres de fórmula $[M_3S_4X_3(\text{hidroxialquildifosfina})_3](X)$ (M=Mo, W; hidroxialquildifosfina = dhprpe, dhbupe; X=Cl, Br), se presenta el procedimiento general aplicable para preparar los compuestos numerados del **1(X)** al **4(X)** (X=Cl, Br, PF_6) y a continuación se detalla la información específica correspondiente a la síntesis y caracterización de cada uno de los compuestos.



A una disolución de $M_3S_4X_4(PPh_3)_3(\text{disolvente})_2$ en acetonitrilo seco se le añade un exceso de difosfina (dhprpe o dhbupe) bajo atmósfera de nitrógeno y se agita a temperatura ambiente durante 12 h observándose la precipitación progresiva de un sólido coloreado. Transcurrido el tiempo de reacción, se elimina el disolvente por decantación y el precipitado se lava con acetonitrilo (3 x 15 mL) y

éter dietílico siguiendo la misma operación de decantación. Finalmente, el producto deseado se seca a vacío.

[W₃S₄Br₃(dhprpe)₃](Br) (1(Br))

Para llevar a cabo la preparación de este compuesto se parte de W₃S₄Br₄(PPh₃)₃(disolvente)₂ (0.100 g, 0.0549 mmol) y dhprpe (0.060 g, 0.183 mmol) en 30 mL de acetonitrilo seco, obteniéndose 0.089 g (Rdto. 82 %) de un sólido azul caracterizado como (1(Br)).

RMN ³¹P{¹H} (ca. 0.05 M HBr en H₂O/D₂O (1:1), 121 MHz) δ (ppm)= 10.75 (3P,s) 11.39 (3P, s).

Anal. Calc. para C₄₂H₉₆Br₄W₃O₁₂P₆S₄ (%): C, 25.5; H, 4.9; O, 9.7 %. Exp (%): C, 25.9; H, 5.1, O, 9.9 %.

[W₃S₄Br₃(dhprpe-H)₃](PF₆) (2(PF₆))

Se prepara una disolución de [W₃S₄Br₃(dhprpe)₃](Br) (50 mg, 0.025 mmol) en 2 mL de metanol. Seguidamente se filtra y sobre el filtrado se añade gota a gota un exceso de KPF₆ (300 mg) disueltos en 5 ml de metanol. A continuación se añaden algunas gotas (de 2 a 4 gotas) de piridina observándose un cambio de coloración de azul a rojo con la finalidad de desprotonar los grupos alcohol de las cadenas hidroxialquílicas. Se deja que la disolución se concentre por evaporación lenta hasta que se observa la formación cuantitativa de cristales de color rojo (33 mg, Rdto. 65%) caracterizados como (2(PF₆)).

RMN ³¹P{¹H} (ca. 0.05 M HBr en H₂O/D₂O (1:1), 121 MHz) δ (ppm)= 22.62 (3P,s, ¹J_{P-W} = 57 Hz), -0.96 (3P, s, ¹J_{P-W} = 91 Hz).

Anal. Calc. para C₄₂H₉₃F₆W₃O₁₂P₇S₄ (%): C, 28.0; H, 5.2; O, 10.7 %. Exp (%): C, 28.4; H, 5.6, O, 11.2 %.

[Mo₃S₄Cl₃(dhbupe)₃](Cl) (3(Cl))

Para llevar a cabo la preparación de este compuesto se parte de Mo₃S₄Cl₄(PPh₃)₃(disolvente)₂ (0.100 g, 0.072 mmol) y dhbupe (0.088 g, 0.230 mmol) en 30 mL de acetonitrilo seco, obteniéndose 0.105 g (Rdto. 85 %) de un sólido verde caracterizado como (3(Cl)).

RMN ³¹P{¹H} (ca. 0.05 M HCl en H₂O/D₂O (1:1), 121 MHz) δ (ppm)= 34.70 (3P,d, ²J_{P-P} = 10.8 Hz), 42.20 (3P, d, ²J_{P-P} = 10.8 Hz).

Anal. Calc. para C₅₄H₁₂₀Cl₄Mo₃O₁₂P₆S₄ (%): C, 38.0; H, 7.1; O, 11.3 %. Exp (%): C, 38.3; H, 7.4, O, 12.0 %.

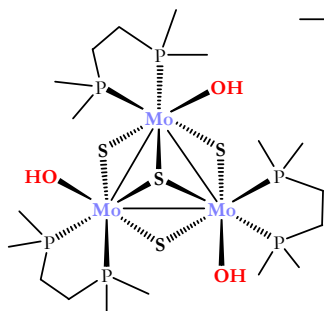
[W₃S₄Br₃(dhbupe)₃](Br) (4(Br))

Para llevar a cabo la preparación de este compuesto se parte de W₃S₄Br₄(PPh₃)₃(disolvente)₂ (0.100 g, 0.0549 mmol) y dhbupe (0.066 g, 0.173 mmol) en 30 mL de acetonitrilo seco, obteniéndose 0.105 g (Rdto. 85 %) de un sólido azul caracterizado como (4(Br)).

RMN ³¹P{¹H} (ca. 0.05 M HBr en H₂O/D₂O (1:1), 121 MHz) δ (ppm)= 11.58 (3P,s, ¹J_{P-W} = 82.6 Hz), 11.91 (3P, s, ¹J_{P-W} = 79.0 Hz).

Anal. Calc. para C₅₄H₁₂₀Br₄W₃O₁₂P₆S₄ (%): C, 30.2; H, 5.6; O, 8.9 %. Exp (%): C, 31.0; H, 5.9, O, 9.2 %.

7.1.4. SÍNTESIS DE CLÚSTERES HIDROXO E HIDROSULFURO CON DIFOSFINAS



[Mo₃S₄(OH)₃(dmpe)₃](PF₆) (5(PF₆))

A una disolución de [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) (0.100 g, 0.090 mmol) en 40 mL de mezcla CH₃CN:H₂O (2:1), se le añade, gota a gota, 15 mL de disolución acuosa de NaOH 0.1 M (1.5 mmol) y se agita a

temperatura ambiente durante 5 h. produciéndose un cambio de color de verde a verde-marrón. Tras eliminar parte del disolvente a vacío (*ca.* 30 mL), se extrae el producto deseado con diclorometano (extracción líquido-líquido). La disolución resultante se lava repetidamente con agua (3 x 15 mL) y la fase orgánica se seca con MgSO₄, se filtra y se evapora a sequedad, obteniéndose 0.089 g (Rdto. 93 %) de sólido color verde-marrón caracterizado como (**5**(PF₆)).

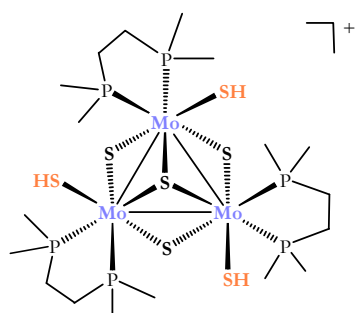
RMN³¹P {¹H} (CD₃CN) δ (ppm) = 143.4 (sept., 1P, ¹J_{P-F} = 705.8), 12.71 (3P, c), 34.76 (3P, c) (espectro de segundo orden AA'A''BB'B'').

IR (cm⁻¹, KBr): 1416 (i), 1284(m), 1135 (m), 949 (i), 897 (i), 842 (i,P-F), 650 (m), 556 (i,P-F), 483 (d, Mo-μ₃S), 459 (d, Mo-μ₃S).

UV-vis (CH₃CN)/nm λ (ε) = 234 (35342.9), 258 (24357.1), 374 (6914.3), 574 (587.1 M⁻¹ cm⁻¹).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 918.9 [M⁺]

Anal. Calc. para C₁₈H₅₁O₃F₆Mo₃P₇S₄ (%): C, 20.4; H, 4.7; O, 4.5. Exp (%): C, 20.4; H, 4.8, O, 4.5 %.



[Mo₃S₄(SH)₃(dmpe)₃](PF₆) (**6**(PF₆))

A una suspensión verde de [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆) (0.100 g, 0.090 mmol) en 30 mL de THF seco, se le añade, gota a gota, 26 mg (mmol) de NaSH anhidro disueltos en 5 mL de metanol. La mezcla de reacción se agita a 45 °C durante 3 h. produciéndose un cambio de color de verde a marrón. A continuación se lleva a sequedad a vacío, se disuelve el producto deseado en diclorometano y se filtra para eliminar las sales inorgánicas. Seguidamente se lleva a sequedad a vacío y se lava el sólido resultante con agua, isopropanol y éter dietílico. Finalmente se seca a vacío, obteniéndose 0.080 g (Rdto. 81 %) de sólido color verde-marrón caracterizado como (**6**(PF₆)).

RMN³¹P{¹H} (CD₂Cl₂) δ (ppm) = 30.65 (3P,d ²J_{P-P} = 9.7 Hz), 7.70 (3P, d, ²J_{P-P} = 9.7 Hz).

IR (cm⁻¹, KBr): 1414 (s), 1286(m), 1133 (m), 932 (s), 897 (s), 844 (i, P-F), 734 (m), 704 (s), 651(w), 611(w), 443 (w, Mo-μ₃S), 407 (w, Mo-μ₃S).

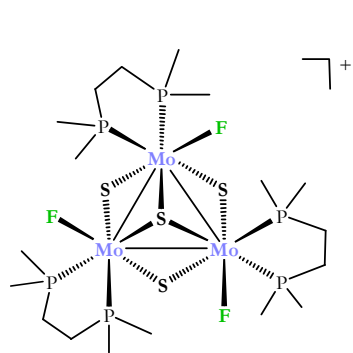
UV-vis (CH₃CN)/nm λ (ε) = 310 (10811.4), 365 (5878.4), 407 (5228.5), 473 (6774.2), 605 (1119.8 M⁻¹ cm⁻¹).

EM-ESI (CH₃CN, 20 V) m/z: 966.7 [M⁺]

Anal. Calc. Para C₁₈H₅₁F₆Mo₃P₇S₇: C, 22.39 % ; H, 5.32 % . Exp (%): C,22.42; H 5.4%.

7.1.5. SÍNTESIS DE CLÚSTERES FLUORADOS CON DIFOSFINAS.

ENSAYOS DE REACTIVIDAD Y ACTIVIDAD CATALÍTICA DE HDF



[Mo₃S₄(dmpe)₃F₃](X) (X=PF₆; SO₃CF₃) (7(X))
 X=PF₆, SO₃CF₃)

A una disolución de [Mo₃S₄(dmpe)₃H₃](PF₆) (0.100g , 0.098 mmol) en CH₃CN/H₂O (2:1, 30 mL) se le añade, gota a gota, un exceso de HPF₆ (ac.) al 15 % en peso (1.60 mL, 1.84 mmol) y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 4 horas. Seguidamente se evapora parte del disolvente (*ca.* 20 mL) a presión reducida y el producto deseado se extrae con diclorometano (30 mL) y se lava con agua (3 x 15 mL). La fase orgánica de color verde resultante se seca con MgSO₄ anhidro, se filtra y se concentra a vacío. Seguidamente se carga la disolución concentrada en una columna de gel de sílice, se lava con acetona y se eluye el producto con una disolución saturada de KPF₆ en acetona (10 mg / mL). Se observa la separación de dos bandas, una primera de color amarillo que se desecha, y una segunda de color verde que contiene el producto deseado. Esta disolución se lleva a sequedad a vacío

y el sólido se redissuelve en diclorometano, se filtra para eliminar el exceso de sales blancas inorgánicas y el filtrado se lleva a sequedad obteniéndose 70 mg (Rdto. 67 %) de un sólido verde estable al aire caracterizado como (**7**(PF₆)). El cambio de contraión de PF₆⁻ por SO₃CF₃⁻ se realiza por elución con una disolución saturada de KSO₃CF₃ en acetona tras la absorción de una disolución de (**7**(PF₆)) en diclorometano en una columna cromatográfica de gel de sílice.

RMN ³¹P{¹H} (CD₃CN, 121 MHz) δ (ppm) = -143.3 (1P, septet, ¹J_{P-F}=706.4 Hz), 24.30 (3P, d, ¹J_{P-F} = 83,6 Hz), 35.63 (3P, d, ¹J_{P-F} = 49,8 Hz).

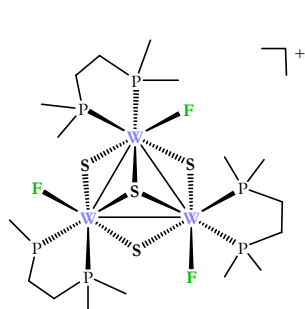
RMN ¹⁹F (CD₃CN, 282 MHz) δ = -198.2 (3F, dd, ²J_{F-P}=85.1 Hz, ³J_{F-P}=50.3 Hz), -71.2 (6F, d, ¹J_{F-P}= 707.7 Hz)

IR (cm⁻¹, KBr): 1417 (i), 1285 (i) 940 (i), 899 (i), 840 (i,P-F), 557 (i,P-F), 457 (d,Mo-μ₃S), 440 (d,Mo-μ₃S).

UV-Vis (CH₃CN): λ = 610 (280.37), 382 (2261.68), 342 (2355.14), 305 nm (3439.25 M⁻¹ cm⁻¹).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 923 [M⁺].

Anal. Calc. Mo₃F₉S₄P₇C₁₈H₄₈ (%): C, 20,23 ; H, 4.53. Exp(%): C, 20,09; H, 4.67%.



[W₃S₄ (dmpe)₃F₃](X) (X= PF₆, SO₃CF₃), (8**(X) X= PF₆, SO₃CF₃).**

A una disolución de [W₃S₄(dmpe)₃H₃](PF₆) (0.101 g, 0.079 mmol) en CH₃CN/H₂O (2:1, 30 mL) se le añade, gota a gota, un exceso de HPF₆ (aq) al 15 % en peso (1.60 mL, 1,84 mmol) y la mezcla se agita a temperatura ambiente durante 4 horas. Seguidamente se evapora parte del disolvente (*ca.* 20 mL) a presión reducida y el producto deseado se extrae con diclorometano (30 mL) y se lava con agua (3 x 15 mL). La fase orgánica de color verde resultante se seca con MgSO₄ anhidro, se filtra y se lleva a sequedad a vacío obteniéndose 95 g (Rdto. 90 %) de un sólido violeta estable al aire caracterizado como (**8**(PF₆)). El cambio de contraión de PF₆⁻ por SO₃CF₃⁻ se realiza por elución con una disolución saturada

KSO₃CF₃ en acetona tras la absorción de una disolución de (**8**(PF₆)) en diclorometano en una columna cromatográfica de gel de sílice.

RMN ³¹P{¹H} (CD₃CN, 121 MHz) δ (ppm) = -143.1 (1P, sept., ¹J_{P-F} = 706.5 Hz), 9.69 (d, 3P, ²J_{P-F}=101.9 Hz; ¹J_{P-W} = 96.8 Hz), 12.77 (3P, d, ²J_{P-F} = 61.5 Hz, ¹J_{P-W} = 98.3 Hz).

RMN ¹⁹F (CD₃CN, 282 MHz) δ = -194.3 (3F, dd, ²J_{F-P} = 96.6 Hz, ²J_{F-P} = 61.3 Hz), -71.2 (6F, d, ¹J_{F-P} = 707.7 Hz).

IR (cm⁻¹, KBr): 1417 (i), 1286 (i) 940 (i), 901 (i), 842 (i,P-F), 558 (i,P-F), 440 (d,W-μ₃S), 418 (d,W-μ₃S).

UV-vis (CH₃CN): λ (ε) = 548 (71.43), 305 (350.14), 253 nm (588.24 M⁻¹cm⁻¹).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 1187 [M⁺].

Anal. Calc. W₃F₉S₄P₇C₁₈H₄₈ (%): C, 16.2 ; H, 3.6. Exp(%): C, 16.1; H, 3.8.

Procedimiento general para los ensayos de reactividad y catálisis de hidrodefluoración (HDF) de pentafluoropiridina.

Reacción de [M₃S₄(dmpe)₃H₃](SO₃CF₃) (M=Mo, W) con pentafluoropiridina.

En un tubo de vidrio compatible con el equipo MW y apto para trabajar a altas presiones, se introduce una imán de agitación y se carga con acetonitrilo seco (1mL), pentafluoropiridina (50 μL, 0.460 mmol), anisol como referencia interna para GC (50 μL, 0.460 mmol) y 10 mg de catalizador (0.0077 mmol de [W₃S₄H₃(dmpe)₃](SO₃CF₃), 0.0098 mmol de [Mo₃S₄H₃(dmpe)₃](SO₃CF₃)). La disolución se calienta a 180 °C bajo radiación microondas durante el tiempo apropiado. La reacción se monitoriza, mediante GC y ¹⁹F RMN, tomando alícuotas en intervalos de tiempo de aproximadamente 30 minutos. La confirmación de la naturaleza de 2,3,5,6-tetrafluoropiridina se deduce por comparación con un estándar comercial y está de acuerdo con datos extraídos de la literatura.^{15,16}

Hidrodefluoración catalítica de pentafluoropiridina.

Siguiendo una metodología análoga a la empleada en los ensayos de reactividad, en un tubo de vidrio compatible con el equipo MW y apto para trabajar a altas presiones, se introduce una imán de agitación y se carga con acetonitrilo seco (1mL), pentafluoropiridina (41 μ L, 0.38 mmol), dimetilfenilsilano (305 μ L, 1,9 mmol), anisol como referencia interna para GC (41 μ L, 0.38 mmol) y el 1% de catalizador (respecto a la cantidad de pentafluoropiridina). La disolución se calienta a 180 °C bajo radiación microondas durante el tiempo apropiado. Durante la monitorización de la reacción, la identificación del producto de hidrodefluoración, el rendimiento y la conversión del proceso, se determinan en base GC y ^{19}F RMN. La confirmación de la naturaleza de 2,3,5,6-tetrafluoropiridina deduce por comparación con un estándar comercial y por comparación con datos extraídos de la literatura.^{15,16}

A continuación se muestra un patrón típico de reacción que se ha extraído del software informático implementado en el equipo MW. En la figura 7.1 se representa la evolución de la presión, temperatura y potencia durante el proceso de reacción. Este patrón se repite tanto para los ensayos de reactividad como para los ensayos catalíticos. Cabe destacar, que la temperatura (línea roja) se mantiene constante durante todo el proceso y la presión (línea azul) y potencia (línea verde) alcanzan el equilibrio esperado durante el transcurso de la reacción.

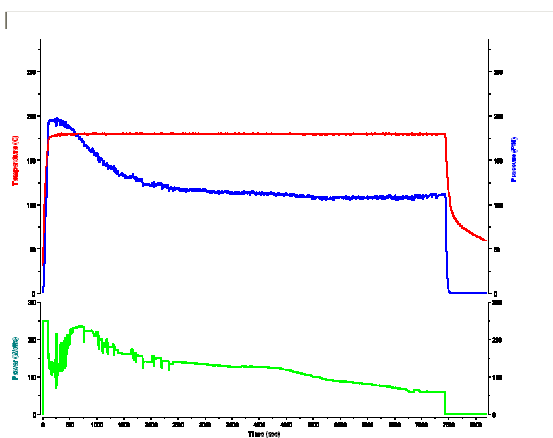
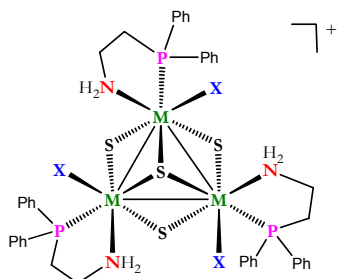


Figura 7.1. Evolución Presión, Temperatura de reacción y potencia MW durante el transcurso de la reacción.

7.1.6 SÍNTESIS DE CLÚSTERES FUNCIONALIZADOS CON AMINOFOSFINAS

$[M_3S_4X_3(edpp)_3]X$ ($M=Mo, W$; $X=Cl, Br$)

Se han encontrado dos estrategias para la coordinación del ligando heterodentado edpp a la unidad trinuclear M_3S_4 . La primera de ellas se basa en la reacción de escisión de las fases poliméricas $\{M_3S_7X_4\}_n$ ($M=Mo, W$; $X=Cl, Br$) que se emplean como precursores. En la segunda de ellas, aplicable para los complejos de molibdeno, se hace reaccionar el clúster molecular $(n-Bu_4N)_2[Mo_3S_7Cl_6]$ ($X=Cl, Br$) con el ligando aminofosfina. En ambas estrategias los puentes disulfuro del producto de partida se reducen a sulfuro. Seguidamente se presenta una descripción del procedimiento general de cada uno de los métodos aplicables para preparar los clústeres de fórmula $[M_3S_4X_3(edpp)_3](X)$ ($M = Mo, W$; $X = Cl, Br$), y a continuación se detalla, como en los casos anteriores, la información específica correspondiente a la síntesis y caracterización de cada uno de los compuestos.

Método 1

+ Una disolución de $\{M_3S_7X_4\}_n$ ($M=Mo, W$; $X=Cl, Br$) en acetonitrilo seco se acidifica con HX ($X=Cl, Br$) 0.5 M (en CH_3CN) y se le añade un exceso de ligando edpp bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agita a reflujo durante 48 h observándose la formación progresiva de una disolución coloreada

(verde para el complejo de molibdeno y azul para el complejo de wolframio). Transcurrido el tiempo de reacción, se deja que la mezcla alcance la temperatura ambiente, se filtra y se concentra a vacío (hasta *ca.* $\frac{1}{4}$ del volumen inicial). Seguidamente se precipita el producto deseado con una mezcla etanol : éter dietílico (1:10), se filtra y finalmente se lava con la misma mezcla etanol : éter dietílico (1:10).

Método 2

Una suspensión de $(n-Bu_4N)_2[Mo_3S_7X_6]$ ($X=Cl, Br$) en acetonitrilo seco se acidifica con HX ($X=Cl, Br$) 0.5 M (en CH_3CN) y se le añade un exceso de ligando edpp bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agita a 45 °C durante 2 h observándose la formación progresiva de una disolución de color verde. Transcurrido el tiempo de reacción, se deja que la mezcla alcance la temperatura ambiente, se concentra a vacío (*ca.* mitad del volumen inicial). Seguidamente se precipita el producto deseado con una mezcla etanol : éter dietílico (10:1), se filtra y finalmente se lava con hexano caliente, agua, isopropanol mezcla etanol : éter dietílico (10:1).

[Mo₃S₄Cl₃(edpp)₃]Cl (9(Cl)**)****Método 1**

Para llevar a cabo la preparación de este compuesto se parte de {Mo₃S₇Cl₄}_n (0.200 g, 0.306 mmol), HCl 0.5 M (en CH₃CN) (1.06 mL 0.530 mmol) y edpp (0.435 g, 1.90 mmol) en 80 mL de acetonitrilo seco, obteniéndose 0.270 g (Rdto. 72 %) de un sólido verde caracterizado como (**9(Cl)**).

Método 2

Para llevar a cabo la preparación de este compuesto se parte de (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇Cl₆] (0.100 g, 0.083 mmol), HCl 0.5 M (en CH₃CN) (0.320 mL 0.160 mmol) y edpp (0.117 g, 0.510 mmol) en 20 mL de acetonitrilo seco, obteniéndose 0.096 g (Rdto. 93 %) de un sólido verde caracterizado como (**9(Cl)**).

RMN ³¹P{¹H} (CD₃CN, 121 MHz) δ (ppm)= 40.10 (3P, s).

IR (cm⁻¹, KBr): 1435 (i), 1227 (i) 1099 (i), 999 (i), 952 (i), 817 (d), 740 (i), 446 (i), Mo-μ₃S).

UV-Vis (CH₃CN): λ = 342 (5665.9), 382 (46525.8), 681 (355.7 M⁻¹ cm⁻¹).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 1209.7 [M+].

Anal. Calc. Mo₃Cl₄S₄P₃N₃C₁₈H₄₈ (%): C, 40.5 ; H, 3.9. Exp(%): C, 40.7; H, 4.1%.

[Mo₃S₄Br₃(edpp)₃]Br (10(Br)**)****Método 1**

Para llevar a cabo la preparación de este compuesto se parte de {Mo₃S₇Br₄}_n (0.200 g, 0.240 mmol), HBr 0.5 M (en CH₃CN) (1.70 mL, 0.850 mmol) y edpp (0.342 g, 1.492 mmol) en 80 mL de acetonitrilo seco, obteniéndose 0.238 g (Rdto. 70 %) de un sólido verde caracterizado como (**10(Br)**).

Método 2

Para llevar a cabo la preparación de este compuesto se parte de (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇Br₆] (0.100 g, 0.068 mmol), HBr 0.5 M (en CH₃CN) (0.53 mL, 0.265 mmol) y edpp (0.100 g, 0.436 mmol) en 20 mL de acetonitrilo seco, obteniéndose 0.087 g (Rdto. 90 %) de un sólido verde caracterizado como **(10(Br))**.

RMN ³¹P{¹H} (CD₃CN, 121 MHz) δ (ppm) = 40.45 (3P, s).

IR (cm⁻¹, KBr): 1435 (i), 1099 (i) 1125 (i), 954 (m), 819 (d), 692 (i) 522 (i), 418 (d, Mo-μ₃S).

UV-Vis (CH₃CN): λ = 351 (8284.9), 393 (6784.4), 646 (457.4 M⁻¹ cm⁻¹).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 1343.4 [M+].

Anal. Calc. Mo₃Br₄S₄P₃N₃C₁₈H₄₈ (%): C, 37.6 ; H, 3.6 Exp(%): C, 37.9 ; H, 3.2%.

[W₃S₄Cl₃(edpp)₃]Br (11(Br))

A una disolución azul de [W₃S₄Br₃(edpp)₃]Br (12(Br)) (0.050 g, 0.030 mmol) en 30 mL de acetonitrilo seco, se le añade un exceso de Pr₄NCl (0.100 g, 0.451 mmol). La mezcla de reacción se agita durante 12 h. produciéndose un cambio de color de azul azul-violeta. Transcurrido el tiempo de reacción, se concentra a vacío (hasta *ca.* ¼ del volumen inicial). Seguidamente se precipita el producto deseado con éter dietílico, se filtra y finalmente se lava el sólido resultante con agua, isopropanol : agua (1:1) y éter dietílico. Finalmente se seca a vacío obteniéndose 0.080 g (Rdto. 81 %) de sólido color azul-violeta caracterizado como **(11(Br))**.

RMN ³¹P{¹H} (CD₃CN, 121 MHz) δ (ppm) = 18.10 (3P, s, ¹J_{P-W} = 93.7 Hz).

IR (cm⁻¹, KBr): 1440 (i), 1230 (i) 1128 (i), 1102 (i), 957 (m), 825 (i), 689 (i) 536 (i), 431 (d, W-μ₃S).

UV-Vis (CH₃CN): λ = 310 (9540.6), 335 (5760.7), 580 (295.4 M⁻¹ cm⁻¹).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 1473.9 [M+].

Anal. Calc. W₃Cl₃BrS₄P₃N₃C₁₈H₄₈ (%): C, 32.5 ; H, 3.1; N, 2.7 Exp(%): C, 32.7 ; H, 3.4%; N, 2.9 %.

[W₃S₄Br₃(edpp)₃]Br (12(Br))

Para llevar a cabo la preparación de este compuesto se parte de {W₃S₇Br₄}_n (0.200 g, 0.183 mmol), HBr 0.5 M (en CH₃CN) (1.3 mL, 0.650 mmol) y edpp (0.275 g, 1.20 mmol) en 80 mL de acetonitrilo seco, obteniéndose 0.190 g (Rdto. 62 %) de un sólido azul caracterizado como (12(Br)).

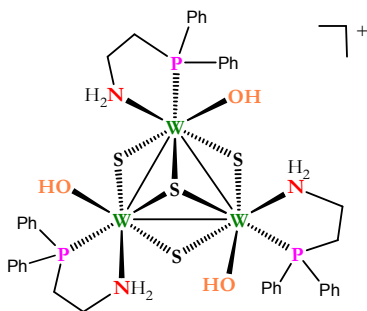
RMN ³¹P{¹H} (CD₃CN, 121 MHz) δ (ppm) = 15.43 (3P, s, ¹J_{P-W} = 93.7 Hz).

IR (cm⁻¹, KBr): 1434 (i), 1234 (i) 1125 (i), 1099 (i), 954 (m), 820 (i), 692 (i) 524 (i), 428 (d, W-μ₃S).

UV-Vis (CH₃CN): λ = 306 (9664.5), 340 (5866.8), 576 (317.1 M⁻¹ cm⁻¹).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 1607.9 [M⁺].

Anal. Calc. W₃Br₄S₄P₃N₃C₁₈H₄₈ (%): C, 31.4 ; H, 3.0 Exp(%): C, 31.6 ; H, 3.1%.

[W₃S₄(OH)₃(edpp)₃](BPh₄) (13(BPh₄))

A una disolución de [W₃S₄Br₃(edpp)₃](BPh₄) (0.050 mg, 0.026 mmol) en 30 mL de CH₃CN:H₂O (2:1), se le añade, gota a gota, 1.43 mL de disolución acuosa de NaOH 0.1 M (0.143 mmol) y se agita a temperatura ambiente durante 4 h. produciéndose un cambio de color de azul a violeta. Tras eliminar parte del disolvente a vacío

(ca. 20 mL) se observa la formación de una suspensión que se filtra y el sólido se lava repetidamente con agua, mezcla de isopropanol : agua (1:1) y dietil éter obteniéndose 0.039 g (Rdto. 86 %) de sólido de color violeta caracterizado como (13(BPh₄)).

RMN ³¹P{¹H} (CD₃CN, 121 MHz) δ (ppm) = 19.60 (3P, s).

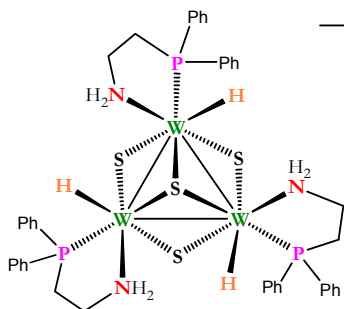
IR (cm⁻¹, KBr): 1440 (i), 1105 (i) 1137 (i), 962 (m), 825 (d), 690 (i) 525 (i), 421 (d, W-μ₃S).

UV-Vis (CH₃CN): λ = 362 (8205.8), 385 (6507.4), 632 (350.4 M⁻¹ cm⁻¹).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 1418.1 [M⁺].

Anal. Calc. $W_3O_3S_4P_3N_3C_{66}H_{71}B$ (%): C, 45.6 ; H, 4.1; N, 2.4 Exp(%): C, 45.9 ; H, 4.3; N, 2.8 %.

$[W_3S_4H_3(edpp)_3](BPh_4)$ (14(BPh₄)**)**



A una disolución de $[W_3S_4Br_3(edpp)_3](BPh_4)$ (0.030 g 0.0156 mmol) en 20 mL de THF seco, se le añade un exceso de $NaBH_4$ (0.0045 g, 0.118 mmol) bajo atmósfera inerte. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente, observándose un cambio de coloración de azul a rojo en la primera hora de agitación. Tras 12 h de

reacción, la disolución se lleva a sequedad, el sólido se redissuelve en diclorometano y se filtra para eliminar el exceso de $NaBH_4$ y otras sales inorgánicas formadas en el transcurso de la reacción. El filtrado de color morado-rojizo se lleva a sequedad, obteniéndose 0.025 g (Rdto. 92 %) del producto deseado caracterizado como (**14(BPh₄)**).

RMN $^{31}P\{^1H\}$ (CD_3CN , 121 MHz) δ (ppm) = 30.47 (3P, s).

RMN 1H (CD_3CN , 121 MHz) δ (ppm) = 0.08 (3H hidruro, d, $^2J_{P-H}$ = 0.9 Hz).

IR (cm^{-1} , KBr): 1450 (i), 1093 (i) 1120 (i), 948 (m), 814 (d), 685 (i) 525 (i), 421 (d, $W-\mu_3S$).

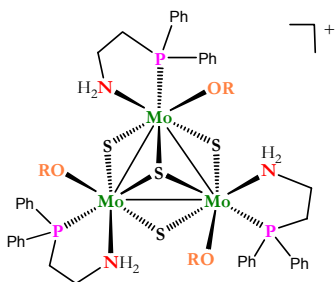
UV-Vis (CH_3CN): λ = 290 (7254.8), 385 (5484.5), 657 (315.3 $M^{-1} cm^{-1}$).

ESI(+)-EM (CH_3CN , 20 V) m/z: 1370.1 [M⁺].

Anal. Calc. $W_3S_4P_3N_3C_{66}H_{71}B$ (%): C, 46.9 ; H, 4.2; N, 2.5 Exp(%): C, 47.1 ; H, 4.5; N, 2.7 %.

[M₃S₄X₃(edpp)₃](BPh₄) (M = Mo, W; X = OCH₃, OCH₂CH₃)

La estrategia sintética empleada en la preparación de estos clústeres, se basa en la reacción de sustitución de los ligandos haluro de los clústeres [M₃S₄X₃(edpp)₃X₃](BPh₄) (M = Mo, W; X = Cl, Br) mediante reacción con un alcohol en medio básico. Al igual que en las descripciones anteriores, se presenta el procedimiento general aplicable para preparar los compuestos numerados del **15**(BPh₄) al **18**(BPh₄) y a continuación se detalla la información específica correspondiente a la síntesis y caracterización de cada uno de los compuestos.



A una suspensión de de [M₃S₄X₃(edpp)₃X₃](BPh₄) (M = Mo, W; X = Cl, Br) en el alcohol correspondiente (metanol o etanol) se le añade un exceso de trietilamina bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agita a 50 °C durante 12 h observándose la formación progresiva de una suspensión coloreada (verde oscuro para el complejo de molibdeno y violeta para el complejo de wolframio). Transcurrido el tiempo de reacción, se deja que la mezcla alcance la temperatura ambiente y se concentra a vacío (*ca.* 1/2 del volumen inicial). Seguidamente se añade éter dietílico para precipitar todo el producto deseado y se filtra. Finalmente se lava el producto sólido con agua, una mezcla etanol:agua (1:1) y éter dietílico.

[Mo₃S₄(OCH₃)₃(edpp)₃](BPh₄) (15(BPh₄))

Para llevar a cabo la preparación de este compuesto se parte de [Mo₃S₄Cl₃(edpp)₃](BPh₄) (0.050 g, 0.033 mmol), trietilamina (0.167 mL 1.20 mmol) en 20 mL de metanol seco, obteniéndose 0.043 g (Rdto. 86 %) de un sólido verde oscuro caracterizado como (15(BPh₄)).

RMN ³¹P{¹H} (CD₃CN, 121 MHz) δ (ppm) = 40.32 (3P, s).

IR (cm⁻¹, KBr): 1434 (i), 1098 (i), 955 (m), 824 (d), 689 (i) 521 (i), 445 (d, Mo-μ₃S).

UV-Vis (CH₃CN): λ = 345 (7135.9), 398 (4815.4), 656 (367.5 M⁻¹ cm⁻¹).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 1194.6 [M+].

Anal. Calc. Mo₃O₃S₄P₃N₃C₆₉H₇₇ (%): C, 45.2 ; H, 3.6; N, 3.5 Exp(%): C, 45.6 ; H, 3.5; N 3.3 %.

[Mo₃S₄(OCH₂CH₃)₃(edpp)₃](BPh₄) (16(BPh₄))

Para llevar a cabo la preparación de este compuesto se parte de [Mo₃S₄Cl₃(edpp)₃](BPh₄) (0.050 g, 0.033 mmol), trietilamina (0.167 mL, 1.20 mmol) en 20 mL de etanol, obteniéndose 0.044 g (Rdto. 87 %) de un sólido verde oscuro caracterizado como (16(BPh₄)).

RMN ³¹P{¹H} (CD₃CN, 121 MHz) δ (ppm) = 38.68 (3P, s).

IR (cm⁻¹, KBr): 1435 (i), 1096 (i), 948 (m), 827 (d), 696 (i) 524 (i), 439 (d, Mo-μ₃S).

UV-Vis (CH₃CN): λ = 332 (6144.9), 387 (4884.4), 640 (345.3 M⁻¹ cm⁻¹).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 1240.1 [M+].

Anal. Calc. Mo₃F₉S₄P₃C₁₈H₄₈ (%): C, 55.5 ; H, 5.4; N, 2.7 Exp(%): C, 55.8 ; H, 5.6; N 3.0 %.

[W₃S₄(OCH₃)₃(edpp)₃](BPh₄) (17(BPh₄))

Para llevar a cabo la preparación de este compuesto se parte de [W₃S₄Br₃(edpp)₃](BPh₄) (0.050 g, 0.026 mmol), trietilamina (0.135 mL 0.969 mmol) en 20 mL de metanol seco, obteniéndose 0.045 g (Rdto. 93 %) de un sólido violeta caracterizado como (17(BPh₄)).

RMN ³¹P{¹H} (CD₃CN, 121 MHz) δ (ppm) = 18.45 (3P, s, ¹J_{P-W} = 93.7 Hz).

IR (cm⁻¹, KBr): 1435 (i), 1100 (i) 1301 (i), 952 (m), 817 (d), 692 (i) 523 (i), 447 (d, W-μ₃S).

UV-Vis (CH₃CN): λ = 330 (8054.5), 375 (6564.2), 641 (437.4 M⁻¹ cm⁻¹).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 1460.1 [M+].

Anal. Calc. W₃O₃S₄P₃N₃C₆₉H₇₇ (%): C, 46.6 ; H, 4.4; N, 2.4 Exp(%): C, 46.9 ; H, 4.3; N, 2.6 %.

[W₃S₄(OCH₂CH₃)₃(edpp)₃](BPh₄) (18(BPh₄))

Para llevar a cabo la preparación de este compuesto se parte de [W₃S₄Br₃(edpp)₃](BPh₄) (0.050 g, 0.026 mmol), trietilamina (0.135 mL 0.969 mmol) en 20 mL de metanol seco, obteniéndose 0.044 g (Rdto. 91 %) de un sólido violeta caracterizado como (18(BPh₄)).

RMN ³¹P{¹H} (CD₃CN, 121 MHz) δ = 18.30 (3P, s, ¹J_{P-W} = 94.1 Hz).

IR (cm⁻¹, KBr): 1437 (i), 1305 (i) 1102 (i), 950 (m), 819 (d), 695 (i) 524 (i), 448 (d, W-μ₃S).

UV-Vis (CH₃CN): λ = 351 (5245.9), 393 (3594.4), 646 (297.5 M⁻¹ cm⁻¹).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 1502.7 [M+].

Anal. Calc. W₃O₃S₄P₃N₃C₇₂H₈₃ (%): C, 47.5 ; H, 4.6; N, 2.3 Exp(%): C, 47.6 ; H, 4.4; N, 2.5 %.

7.2. DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL

7.2.1 GENERALIDADES DE LA TOMA DE DATOS Y RESOLUCIÓN

La toma de datos y la resolución de las estructuras cristalinas que aparecen en esta memoria se han llevado a cabo utilizando el mismo procedimiento general. Cristales de dimensiones y calidad adecuadas se han montado sobre un *loop* con orientación aleatoria. La recogida de datos se realiza en un difractor Bruker SMART CCD equipado con un detector de área (compuestos **2**(PF₆), **5**(BPh₄), **7**(PF₆) y **8**(BPh₄)) o Agilent Supernova equipado con un detector CCD Atlas Ambos difractómetros emplean una radiación monocromática Mo-K α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) y , generada a través de un tubo de rayos X tradicional (Bruker) o mediante una microfuelle (Agilent). El equipo Agilent emplea también una radiación monocromática Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) generada a través de una microfuelle. En el caso de los datos recogidos en el equipo Bruker, la integración y la corrección de absorción se realizan con los programas SAINT 6.10. y SADABS, respectivamente.^{17,18} Para los datos recogidos en el equipo Agilent, la integración se lleva a cabo mediante el programa CRYSTALLIS¹⁹ y las intensidades se corrigen aplicando el método multibarrido.²⁰ Las estructuras se resuelven mediante métodos directos y se refinan con el método de mínimos cuadrados basados en F² utilizando el paquete de programas SHELXTL NT vs. 5.10.²¹ o con el programa SHELXL-97 utilizando OLEX2 como interfase.²² El tipo de refinamiento aplicado a cada estructura se detalla en la descripción de cada estructura. Los átomos de hidrógeno se incluyen en posiciones idealizadas de modo que en el refinamiento se consideran como átomos “jinete”, con un parámetro térmico de desplazamiento isotrópico proporcional al del átomo de carbono o en su caso al oxígeno al que se encuentran unidos. Este valor proporcional es 1.2 cuando los átomos de hidrógeno están unidos a un átomo de carbono secundario o aromático, y 1.5 cuando están unidos a un átomo de carbono primario o al átomo de oxígeno. La determinación estructural de cada uno de los complejos clúster sintetizados en esta tesis se indica en los apartados numerados del 7.2.2.1 al 7.2.5.7.

Para cada estructura se detalla el método de cristalización, los parámetros cristalográficos, las condiciones de registro y refinamiento. Adicionalmente, se lista una selección de distancias de enlace y ángulos interatómicos asociados a la primera esfera de coordinación de cada uno de los metales.

7.2.2. ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER FUNCIONALIZADOS CON MONOFOSFINAS

7.2.2.1. ESTRUCTURA DE $W_3S_4Br_4(PPh_3)_3(H_2O)_2$

La cristalización del complejo $W_3S_4Br_4(PPh_3)_3(H_2O)_2$ se ha llevado a cabo mediante difusión líquido-líquido de tolueno en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano. El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial triclinico P-1. Los átomos de la unidad clúster se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos. En el último mapa de Fourier se ha localizado una molécula de óxido de trifenilfosfina y una molécula de diclorometano que también se refinaron anisotrópicamente excepto los átomos de carbono C(57), C(58) y C(59) de uno de los anillos fenílicos del óxido de trifenilfosfina.

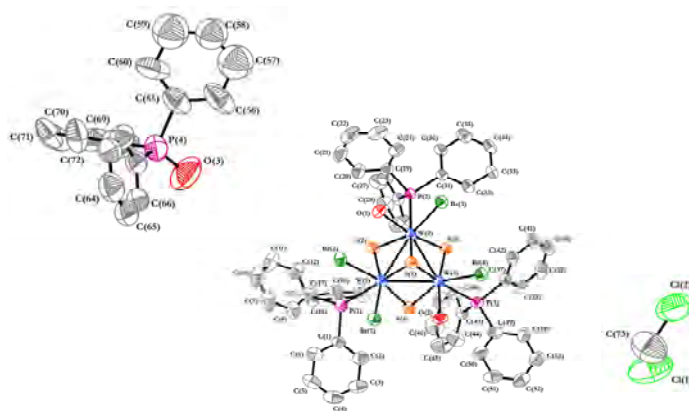


Figura 7.2. Representación ORTEP del clúster $W_3S_4Br_4(PPh_3)_3(H_2O)_2$ (elipsoides al 50 % probabilidad).

Tabla 7.1. *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	W ₃ S ₄ Br ₄ (PPh ₃) ₃ (H ₂ O) ₂ ·(OPPh ₃)·(CH ₂ Cl ₂)		
Fórmula	C ₇₃ H ₆₂ Br ₄ Cl ₂ O ₃ P ₄ S ₄ W ₃	Sistema cristalinó	Triclínico
Grupo espacial	P-1	Peso molecular	2181.44
a (Å)	12.7101(3)	α (°)	92.521(2)
b (Å)	14.8604(4)	β (°)	105.477(2)
c (Å)	20.6642(5)	γ (°)	99.664(2)
Z	2	Vol (Å³)	3691.88(16)
Color	Verde	Tamaño del cristal (mm)	0.20 × 0.13 × 0.02
d_{calc} (mg/mm³)	1.962	λ (Å)	1.5418
Coficiente de adsorción (mm⁻¹)	13.895	F (000)	2088.0
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	200.00(14)	R(int)	0.0582
Tiempo por marco (s)	3	R (σ)	0.0673
Límites θ (°)	6.06 y 146.7	Límites h, k, l (min/máx)	-15 ≤ h ≤ 15 -18 ≤ k ≤ 18 -25 ≤ l ≤ 25
N° de reflexiones registradas	53894	N° de reflexiones independientes	14503
<i>Resolución y refinó</i>			
N° de variables	823	G. O. F. en F²	1.147
N° de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.0681
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0490	wR2 (todos los datos)	0.1376
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1274	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	2.25 y -1.30		

$$R1 = \sum \|F_0\| - |F_c| / \sum F_0$$

$$wR2 = \left[\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2] \right]^{1/2}$$

Tabla 7.2. *Distancias de enlace representativas (Å)*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
W(2)-W(3)	2.7346(5)	W(3)-S(3)	2.285(2)
W(2)-W(1)	2.7605(6)	W(3)-S(4)	2.296(2)
W(2)-Br(3)	2.5914(11)	W(3)-P(3)	2.627(2)
W(2)-S(2)	2.311(2)	W(3)-O(2)	2.276(6)
W(2)-S(1)	2.357(2)	W(1)-Br(1)	2.6458(10)
W(2)-S(3)	2.295(2)	W(1)-Br(2)	2.7058(11)
W(2)-P(2)	2.598(2)	W(1)-S(2)	2.310(2)
W(2)-O(1)	2.244(6)	W(1)-S(1)	2.363(2)
W(3)-W(1)	2.7735(6)	W(1)-S(4)	2.312(2)
W(3)-Br(4)	2.5989(11)	W(1)-P(1)	2.632(3)
W(3)-S(1)	2.363(2)		

Tabla 7.3. *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
W(3)-W(2)-W(1)	60.623(14)	S(3)-W(3)-S(1)	106.46(8)
Br(3)-W(2)-W(3)	103.40(3)	S(3)-W(3)-S(4)	97.99(8)
Br(3)-W(2)-W(1)	141.00(3)	S(3)-W(3)-P(3)	77.92(7)
Br(3)-W(2)-P(2)	80.70(6)	S(4)-W(3)-W(2)	99.05(6)
S(2)-W(2)-W(3)	99.07(6)	S(4)-W(3)-W(1)	53.25(6)
S(2)-W(2)-W(1)	53.31(5)	S(4)-W(3)-Br(4)	153.04(6)
S(2)-W(2)-Br(3)	157.53(6)	S(4)-W(3)-S(1)	105.68(8)
S(2)-W(2)-S(1)	106.12(8)	S(4)-W(3)-P(3)	84.34(8)
S(2)-W(2)-P(2)	83.19(7)	P(3)-W(3)-W(2)	131.39(5)
S(1)-W(2)-W(3)	54.71(5)	P(3)-W(3)-W(1)	137.04(6)
S(1)-W(2)-W(1)	54.30(6)	O(2)-W(3)-W(2)	139.30(17)
S(1)-W(2)-Br(3)	87.02(6)	O(2)-W(3)-W(1)	90.98(17)
S(1)-W(2)-P(2)	165.21(8)	O(2)-W(3)-Br(4)	74.89(18)
S(3)-W(2)-W(3)	53.16(5)	O(2)-W(3)-S(1)	85.80(18)
S(3)-W(2)-W(1)	99.46(6)	O(2)-W(3)-S(3)	167.13(18)
S(3)-W(2)-Br(3)	95.94(6)	O(2)-W(3)-S(4)	82.02(19)
S(3)-W(2)-S(2)	97.62(8)	O(2)-W(3)-P(3)	89.30(17)
S(3)-W(2)-S(1)	106.32(7)	W(2)-W(1)-W(3)	59.227(14)
S(3)-W(2)-P(2)	83.27(7)	Br(1)-W(1)-W(2)	138.09(3)
P(2)-W(2)-W(3)	136.38(5)	Br(1)-W(1)-W(3)	98.49(3)
P(2)-W(2)-W(1)	136.47(5)	Br(1)-W(1)-Br(2)	79.97(3)
O(1)-W(2)-W(3)	139.75(17)	Br(2)-W(1)-W(2)	94.69(3)
O(1)-W(2)-W(1)	92.62(18)	Br(2)-W(1)-W(3)	138.91(3)
O(1)-W(2)-Br(3)	78.03(18)	S(2)-W(1)-W(2)	53.34(6)
O(1)-W(2)-S(2)	84.78(18)	S(2)-W(1)-W(3)	97.99(6)
O(1)-W(2)-S(1)	85.58(17)	S(2)-W(1)-Br(1)	163.52(6)
O(1)-W(2)-S(3)	166.51(18)	S(2)-W(1)-Br(2)	87.69(6)
O(1)-W(2)-P(2)	83.85(17)	S(2)-W(1)-S(1)	105.97(8)
W(2)-W(3)-W(1)	60.150(14)	S(2)-W(1)-S(4)	96.94(8)
Br(4)-W(3)-W(2)	107.50(3)	S(2)-W(1)-P(1)	83.24(8)
Br(4)-W(3)-W(1)	139.35(3)	S(1)-W(1)-W(2)	54.11(5)
Br(4)-W(3)-P(3)	81.70(6)	S(1)-W(1)-W(3)	54.08(5)
S(1)-W(3)-W(2)	54.49(5)	S(1)-W(1)-Br(1)	83.99(6)
S(1)-W(3)-W(1)	54.05(6)	S(1)-W(1)-Br(2)	85.15(6)
S(1)-W(3)-Br(4)	86.53(6)	S(1)-W(1)-P(1)	166.74(7)
S(1)-W(3)-P(3)	168.08(8)	S(4)-W(1)-W(2)	97.93(6)
S(3)-W(3)-W(2)	53.52(5)	S(4)-W(1)-W(3)	52.73(6)
S(3)-W(3)-W(1)	99.36(6)	S(4)-W(1)-Br(1)	92.92(6)
S(3)-W(3)-Br(4)	101.45(6)	S(4)-W(1)-Br(2)	166.87(6)

Tabla 7.3 (continuación). *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
S(4)-W(1)-S(1)	105.20(8)	C(25)-P(2)-W(2)	118.7(3)
S(4)-W(1)-P(1)	82.66(8)	W(3)-S(4)-W(1)	74.02(7)
P(1)-W(1)-W(2)	136.44(5)	C(37)-P(3)-W(3)	116.8(3)
P(1)-W(1)-W(3)	135.31(5)	C(49)-P(3)-W(3)	118.3(3)
P(1)-W(1)-Br(1)	84.97(6)	C(49)-P(3)-C(37)	104.7(5)
P(1)-W(1)-Br(2)	85.71(6)	C(49)-P(3)-C(43)	104.0(5)
W(1)-S(2)-W(2)	73.36(7)	C(43)-P(3)-W(3)	110.1(3)
W(2)-S(1)-W(3)	70.81(6)	C(43)-P(3)-C(37)	100.8(5)
W(2)-S(1)-W(1)	71.59(6)	C(1)-P(1)-W(1)	120.3(3)
W(1)-S(1)-W(3)	71.87(7)	C(13)-P(1)-W(1)	116.7(3)
W(3)-S(3)-W(2)	73.32(6)	C(13)-P(1)-C(1)	100.6(4)
C(19)-P(2)-W(2)	107.9(3)	C(7)-P(1)-W(1)	111.3(4)
C(19)-P(2)-C(31)	103.2(4)	C(25)-P(2)-W(2)	118.7(3)
C(19)-P(2)-C(25)	105.0(4)	W(3)-S(4)-W(1)	74.02(7)
C(31)-P(2)-W(2)	121.0(3)	C(37)-P(3)-W(3)	116.8(3)
C(31)-P(2)-C(25)	99.1(4)	C(49)-P(3)-W(3)	118.3(3)
C(49)-P(3)-C(37)	104.7(5)	C(43)-P(3)-W(3)	110.1(3)
C(49)-P(3)-C(43)	104.0(5)	C(43)-P(3)-C(37)	100.8(5)
C(1)-P(1)-W(1)	120.3(3)	C(13)-P(1)-C(1)	100.6(4)
C(13)-P(1)-W(1)	116.7(3)	C(7)-P(1)-W(1)	111.3(4)

7.2.2. ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER FUNCIONALIZADOS CON HIDROXIALQUILDIFOSFINAS

7.2.3.1. ESTRUCTURA DE $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dhprpe-H})_3]_2(\text{PF}_6)$ ($2(\text{PF}_6)$)

Los estudios de especiación del compuesto $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dhprpe})_3](\text{Br})$ ($1(\text{Br})$) revelan que en medios con contenido acuoso apreciable se produce una sustitución parcial de ligandos cloro, en función del pH, por ligandos alcoxo como resultado del carácter no inocente de las cadenas hidroxialquílicas. Por este motivo, la cristalización de este compuesto se lleva a cabo por evaporación lenta de una disolución concentrada de $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dhprpe})_3](\text{Br})$ (50 mg, 0.025 mmol) en 2 mL de metanol a la que se añade un exceso de KPF_6 en presencia de piridina. El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial monoclinico C_2 . Todos los átomos de la unidad clúster se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono u oxígeno al que están enlazados y con rotación alrededor de los mismos. Ocho de los doce átomos de oxígeno terminales de las cadenas alcohólicas se refinaron isotrópicamente, uno de ellos se encuentra desordenado en dos posiciones ($\text{O}(2)$ y $\text{O}(2A)$) de manera que se fijó el factor de ocupación a un valor de 1 para asegurar la estequiometría del complejo. No se han incluido átomos de hidrógeno en los átomos de oxígeno terminales de las cadenas alcohólicas ni en los átomos de oxígeno que constituyen las moléculas de disolvente. En el último mapa de Fourier, se localizaron cinco picos de densidad residual elevada que se asignaron a cuatro átomos de oxígeno de cinco moléculas de agua y se refinaron anisotrópicamente.

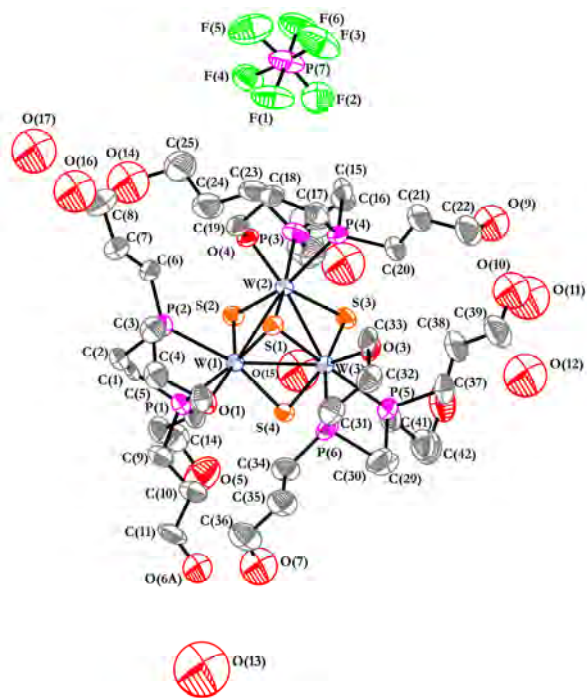


Figura 7.3. Representación ORTEP del compuesto $2(\text{PF}_6) \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$ (elipsoides al 50 % probabilidad).

Tabla 7.4 *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	[Mo ₃ S ₄ (dhprpe-H) ₃] ₂ (PF ₆)·(H ₂ O) ₅		
Fórmula	C ₁₉ H ₅₀ Cl ₆ FeMo ₃ P ₆ S ₄	Sistema cristallino	Monoclínico
Grupo espacial	C2	Peso molecular	1800.74
a (Å)	26.508(7)	α (°)	90.00
b (Å)	15.246(3)	β (°)	107.555(7)
c (Å)	18.624(4)	γ (°)	90.00
Z	4	Vol (Å³)	7176(3)
Color	Rojo	Tamaño del cristal (mm)	0.19 × 0.18 × 0.08
d_{calc} (mg/mm³)	1.667	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	5.130	F (000)	3544.0
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	213(2)	R(int)	0.0476
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.0847
Límites θ (°)	2.3 y 50	Límites h, k, l (min/máx)	-19 ≤ h ≤ 31 -18 ≤ k ≤ 18 -22 ≤ l ≤ 20
N° de reflexiones registradas	19933	N° de reflexiones independientes	12609
<i>Resolución y refinó</i>			
N° de variables	663	G. O. F. en F²	1.078
N° de restricciones	1333		
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0621	R1 (todos los datos)	0.0807
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1556	wR2 (todos los datos)	0.1692
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	2.23 y -2.42	Máx. desplazam./σ	0.001

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum F_0}$$

$$wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 7.5. *Distancias de enlace representativas (Å)*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
W(1)-W(3)	2.7879(10)	W(3)-S(3)	2.332(5)
W(1)-W(2)	2.7959(10)	W(3)-P(5)	2.520(5)
W(1)-S(1)	2.387(4)	W(3)-P(6)	2.577(5)
W(1)-S(4)	2.340(5)	W(3)-O(3)	2.021(12)
W(1)-S(2)	2.334(5)	W(2)-S(1)	2.403(4)
W(1)-P(1)	2.524(4)	W(2)-S(2)	2.354(5)
W(1)-P(2)	2.567(5)	W(2)-S(3)	2.332(5)
W(1)-O(1)	2.024(11)	W(2)-P(3)	2.527(6)
W(3)-W(2)	2.7976(10)	W(2)-P(4)	2.572(5)
W(3)-S(1)	2.399(5)	W(2)-O(4)	2.048(12)
W(3)-S(4)	2.335(5)		

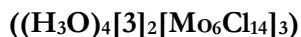
Tabla 7.6. *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
W(3)-W(1)-W(2)	60.13(3)	S(3)-W(3)-W(2)	53.15(12)
S(1)-W(1)-W(3)	54.56(11)	S(3)-W(3)-S(1)	106.19(17)
S(1)-W(1)-W(2)	54.54(11)	S(3)-W(3)-S(4)	96.47(17)
S(1)-W(1)-P(1)	166.01(14)	S(3)-W(3)-P(5)	81.87(19)
S(1)-W(1)-P(2)	91.23(17)	S(3)-W(3)-P(6)	160.22(17)
S(4)-W(1)-W(3)	53.31(12)	P(5)-W(3)-W(1)	135.35(13)
S(4)-W(1)-W(2)	98.65(11)	P(5)-W(3)-W(2)	134.93(14)
S(4)-W(1)-S(1)	106.40(17)	P(5)-W(3)-P(6)	78.72(19)
S(4)-W(1)-P(1)	82.94(17)	P(6)-W(3)-W(1)	98.03(13)
S(4)-W(1)-P(2)	161.13(16)	P(6)-W(3)-W(2)	146.35(12)
S(2)-W(1)-W(3)	98.86(12)	O(3)-W(3)-W(1)	141.6(4)
S(2)-W(1)-W(2)	53.71(12)	O(3)-W(3)-W(2)	106.7(4)
S(2)-W(1)-S(1)	106.79(17)	O(3)-W(3)-S(1)	88.2(4)
S(2)-W(1)-S(4)	96.38(15)	O(3)-W(3)-S(4)	154.5(4)
S(2)-W(1)-P(1)	81.94(17)	O(3)-W(3)-S(3)	99.6(4)
S(2)-W(1)-P(2)	84.57(18)	O(3)-W(3)-P(5)	80.9(4)
P(1)-W(1)-W(3)	136.18(12)	O(3)-W(3)-P(6)	73.6(4)
P(1)-W(1)-W(2)	135.61(12)	W(1)-W(2)-W(3)	59.79(2)
P(1)-W(1)-P(2)	78.53(16)	S(1)-W(2)-W(1)	54.04(9)
P(2)-W(1)-W(3)	145.29(11)	S(1)-W(2)-W(3)	54.29(12)
P(2)-W(1)-W(2)	97.07(12)	S(1)-W(2)-P(3)	167.49(18)
O(1)-W(1)-W(3)	107.3(3)	S(1)-W(2)-P(4)	91.45(16)
O(1)-W(1)-W(2)	143.5(4)	S(2)-W(2)-W(1)	53.06(11)
O(1)-W(1)-S(1)	89.6(4)	S(2)-W(2)-W(3)	98.12(12)
O(1)-W(1)-S(4)	98.4(4)	S(2)-W(2)-S(1)	105.67(15)
O(1)-W(1)-S(2)	153.8(3)	S(2)-W(2)-P(3)	82.74(19)
O(1)-W(1)-P(1)	78.5(4)	S(2)-W(2)-P(4)	161.17(17)
O(1)-W(1)-P(2)	74.5(4)	S(3)-W(2)-W(1)	98.22(11)
W(1)-W(3)-W(2)	60.08(3)	S(3)-W(2)-W(3)	53.15(12)
S(1)-W(3)-W(1)	54.19(9)	S(3)-W(2)-S(1)	106.06(18)
S(1)-W(3)-W(2)	54.43(12)	S(3)-W(2)-S(2)	96.28(17)
S(1)-W(3)-P(5)	167.41(17)	S(3)-W(2)-P(3)	81.73(18)
S(1)-W(3)-P(6)	92.34(18)	S(3)-W(2)-P(4)	86.18(16)
S(4)-W(3)-W(1)	53.48(11)	P(3)-W(2)-W(1)	135.67(15)
S(4)-W(3)-W(2)	98.73(12)	P(3)-W(2)-W(3)	134.79(15)
S(4)-W(3)-S(1)	106.20(15)	P(3)-W(2)-P(4)	79.1(2)
S(4)-W(3)-P(5)	81.98(17)	P(4)-W(2)-W(1)	145.18(14)
S(4)-W(3)-P(6)	84.64(18)	P(4)-W(2)-W(3)	98.26(11)
S(3)-W(3)-W(1)	98.45(12)	O(4)-W(2)-W(1)	106.6(4)

Tabla 7.6. (continuación). *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
O(4)-W(2)-W(3)	142.3(4)	C(37)-P(5)-W(3)	116.3(9)
O(4)-W(2)-S(1)	88.7(4)	C(40)-P(5)-W(3)	118.1(8)
O(4)-W(2)-S(2)	98.8(4)	C(40)-P(5)-C(37)	102.8(12)
O(4)-W(2)-S(3)	155.1(4)	C(40)-P(5)-C(29)	101.9(12)
O(4)-W(2)-P(3)	80.7(4)	C(29)-P(5)-W(3)	110.3(8)
O(4)-W(2)-P(4)	73.3(4)	C(29)-P(5)-C(37)	105.9(12)
W(1)-S(1)-W(3)	71.26(11)	C(30)-P(6)-W(3)	105.0(8)
W(1)-S(1)-W(2)	71.42(11)	C(34)-P(6)-W(3)	121.2(7)
W(3)-S(1)-W(2)	71.28(11)	C(34)-P(6)-C(30)	103.6(12)
W(3)-S(4)-W(1)	73.21(14)	C(34)-P(6)-C(31)	104.7(11)
W(1)-S(2)-W(2)	73.23(15)	C(31)-P(6)-W(3)	113.3(8)
W(3)-S(3)-W(2)	73.71(13)	C(31)-P(6)-C(30)	108.0(11)
C(9)-P(1)-W(1)	119.6(8)	C(23)-P(3)-W(2)	118.7(10)
C(9)-P(1)-C(12)	103.0(11)	C(26)-P(3)-W(2)	119.6(10)
C(9)-P(1)-C(1)	104.0(9)	C(26)-P(3)-C(23)	102.6(16)
C(12)-P(1)-W(1)	118.1(6)	C(26)-P(3)-C(16)	103.7(15)
C(1)-P(1)-W(1)	106.7(6)	C(16)-P(3)-W(2)	108.3(9)
C(1)-P(1)-C(12)	103.6(11)	C(16)-P(3)-C(23)	101.6(11)
C(2)-P(2)-W(1)	105.9(6)	C(15)-P(4)-W(2)	104.5(8)
C(2)-P(2)-C(3)	103.9(10)	C(15)-P(4)-C(20)	102.3(10)
C(6)-P(2)-W(1)	123.0(8)	C(15)-P(4)-C(17)	109.6(12)
C(6)-P(2)-C(2)	104.0(10)	C(20)-P(4)-W(2)	122.6(7)
C(6)-P(2)-C(3)	107.0(11)	C(20)-P(4)-C(17)	104.5(10)
C(3)-P(2)-W(1)	111.3(7)	C(17)-P(4)-W(2)	112.4(7)
C(37)-P(5)-W(3)	116.3(9)	C(5)-O(1)-W(1)	132.9(12)
C(40)-P(5)-W(3)	118.1(8)	C(33)-O(3)-W(3)	131.8(11)
C(3)-P(2)-W(1)	111.3(7)	C(19)-O(4)-W(2)	132.0(12)

7.2.3.2. ESTRUCTURA DE $(\text{H}_3\text{O})_4[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhbupe})_3]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]_3$



La cristalización de este compuesto se lleva a cabo por evaporación lenta de una disolución concentrada de $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhbupe})_3](\text{Cl})$ (50 mg 0.031 mmol) en 1 mL metanol a la que se añade una disolución de $(\text{H}_7\text{O}_3)_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (35 mg 0.029 mmol) en presencia de HCl (12 M). El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial triclinico P-1. Todos los átomos de la unidad clúster se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono u oxígeno al que están enlazados y con rotación alrededor de los mismos. Tal y como revela el mapa de Fourier, tres de las doce cadenas hidroxialquílicas se encuentran desordenadas de manera que los átomos de carbono implicados fueron refinados isotrópicamente en dos posiciones y se fijó el factor de ocupación a un valor de 1 para asegurar la estequiometría del compuesto. De la misma forma, cinco de los doce oxígenos terminales de las cadenas alcohólicas se refinaron isotrópicamente en dos posiciones y se fijó el factor de ocupación a un valor de 1, de nuevo, para asegurar la estequiometría del complejo. No se han incluido átomos de hidrógeno en los átomos de carbono y oxígeno desordenados. En el último mapa de Fourier, se localizaron cuatro picos de densidad residual elevada que se asignaron a cuatro átomos de oxígeno de cuatro cationes hidronio, de modo que se aseguró la electroneutralidad del complejo, y se refinaron anisotrópicamente.

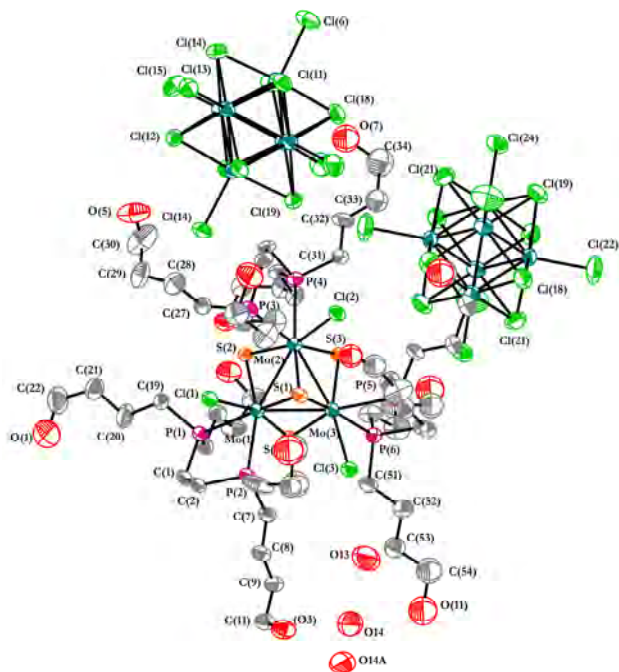


Figura 7.4. Representación ORTEP del catión $W-2^+$ (elipsoides 50 % probabilidad).

Tabla 7.7. *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (dhbupe) ₃] ₂ [Mo ₆ Cl ₁₄] ₃ •(H ₃ O) ₄		
Fórmula	C ₁₉ H ₅₀ Cl ₆ FeMo ₃ P ₆ S ₄	Sistema cristalinó	Triclínico
Grupo espacial	P-1	Peso molecular	3311.65
a (Å)	14.5081(4)	α (°)	105.456(3)
b (Å)	20.1247(7)	β (°)	103.923(2)
c (Å)	25.1681(6)	γ (°)	105.522(3)
Z	2	Vol (Å³)	6427.8(3)
Color	Verde	Tamaño del cristal (mm)	0.30 × 0.07 × 0.05
d_{calc} (mg/mm³)	1.711	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	1.805	F (000)	3248.0
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	170.00(10)	R(int)	0.0556
Tiempo por marco (s)	27	R (σ)	0.0649
Límites θ (°)	5.64 y 52	Límites h, k, l (min/máx)	-17 ≤ h ≤ 17 -24 ≤ k ≤ 24 -31 ≤ l ≤ 31
N° de reflexiones registradas	81900	N° de reflexiones independientes	25222
<i>Resolución y refinó</i>			
N° de variables	1006	G. O. F. en F²	1.058
N° de restricciones	58	R1 (todos los datos)	0.1043
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0681	wR2 (todos los datos)	0.2375
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1981	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	2.85 y -2.28		

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum F_0}$$

$$wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 7.8. *Distancias de enlace representativas (Å)*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-Mo(2)	2.7719(10)	Mo(2)-Cl(2)	2.496(2)
Mo(1)-Mo(3)	2.7830(11)	Mo(2)-S(1)	2.358(2)
Mo(1)-S(2)	2.332(2)	Mo(2)-P(3)	2.619(3)
Mo(1)-P(1)	2.550(2)	Mo(2)-P(4)	2.550(2)
Mo(1)-Cl(1)	2.484(2)	Mo(3)-S(3)	2.273(2)
Mo(1)-S(4)	2.285(2)	Mo(3)-Cl(3)	2.503(2)
Mo(1)-P(2)	2.600(3)	Mo(3)-P(6)	2.539(3)
Mo(1)-S(1)	2.356(2)	Mo(3)-S(4)	2.320(2)
Mo(2)-Mo(3)	2.7958(11)	Mo(3)-S(1)	2.376(3)
Mo(2)-S(2)	2.282(2)	Mo(3)-P(5)	2.605(3)
Mo(2)-S(3)	2.328(2)		

Tabla 7.9. *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
Mo(2)-Mo(1)-Mo(3)	60.44(3)	S(3)-Mo(2)-Mo(3)	51.70(6)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	52.25(6)	S(3)-Mo(2)-Cl(2)	94.70(9)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	97.03(6)	S(3)-Mo(2)-S(1)	104.02(9)
S(2)-Mo(1)-P(1)	84.61(8)	S(3)-Mo(2)-P(3)	159.97(8)
S(2)-Mo(1)-Cl(1)	93.70(8)	S(3)-Mo(2)-P(4)	83.39(8)
S(2)-Mo(1)-P(2)	160.83(8)	Cl(2)-Mo(2)-Mo(1)	138.91(6)
S(2)-Mo(1)-S(1)	105.21(8)	Cl(2)-Mo(2)-Mo(3)	101.42(7)
P(1)-Mo(1)-Mo(2)	136.77(7)	Cl(2)-Mo(2)-P(3)	78.27(9)
P(1)-Mo(1)-Mo(3)	139.45(7)	Cl(2)-Mo(2)-P(4)	79.46(8)
P(1)-Mo(1)-P(2)	77.28(8)	S(1)-Mo(2)-Mo(1)	53.95(6)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(2)	98.51(6)	S(1)-Mo(2)-Mo(3)	54.10(6)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(3)	140.09(6)	S(1)-Mo(2)-Cl(2)	85.14(8)
Cl(1)-Mo(1)-P(1)	79.71(8)	S(1)-Mo(2)-P(3)	94.14(9)
Cl(1)-Mo(1)-P(2)	77.06(8)	S(1)-Mo(2)-P(4)	163.45(9)
S(4)-Mo(1)-Mo(2)	99.80(6)	P(3)-Mo(2)-Mo(1)	98.92(6)
S(4)-Mo(1)-Mo(3)	53.40(6)	P(3)-Mo(2)-Mo(3)	147.81(7)
S(4)-Mo(1)-S(2)	96.49(9)	P(4)-Mo(2)-Mo(1)	140.52(7)
S(4)-Mo(1)-P(1)	86.09(8)	P(4)-Mo(2)-Mo(3)	135.09(7)
S(4)-Mo(1)-Cl(1)	161.65(8)	P(4)-Mo(2)-P(3)	76.91(8)
S(4)-Mo(1)-P(2)	88.57(9)	Mo(1)-Mo(3)-Mo(2)	59.58(3)
S(4)-Mo(1)-S(1)	106.09(9)	S(3)-Mo(3)-Mo(1)	99.65(7)
P(2)-Mo(1)-Mo(2)	145.00(7)	S(3)-Mo(3)-Mo(2)	53.49(6)
P(2)-Mo(1)-Mo(3)	100.79(6)	S(3)-Mo(3)-Cl(3)	159.24(9)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.02(6)	S(3)-Mo(3)-P(6)	84.80(9)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	54.31(6)	S(3)-Mo(3)-S(4)	99.65(9)
S(1)-Mo(1)-P(1)	163.03(9)	S(3)-Mo(3)-S(1)	105.17(9)
S(1)-Mo(1)-Cl(1)	85.78(8)	S(3)-Mo(3)-P(5)	86.86(9)
S(1)-Mo(1)-P(2)	90.99(8)	Cl(3)-Mo(3)-Mo(1)	101.09(6)
Mo(1)-Mo(2)-Mo(3)	59.98(3)	Cl(3)-Mo(3)-Mo(2)	139.92(7)
S(2)-Mo(2)-Mo(1)	53.91(6)	Cl(3)-Mo(3)-P(6)	81.91(9)
Mo(2)-Mo(1)-Mo(3)	60.44(3)	Cl(3)-Mo(3)-P(5)	74.87(8)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	52.25(6)	P(6)-Mo(3)-Mo(1)	132.67(7)
S(2)-Mo(2)-Mo(3)	97.89(6)	P(6)-Mo(3)-Mo(2)	137.71(7)
S(2)-Mo(2)-S(3)	96.94(9)	P(6)-Mo(3)-P(5)	78.14(9)
S(2)-Mo(2)-Cl(2)	160.69(9)	S(4)-Mo(3)-Mo(1)	52.24(6)
S(2)-Mo(2)-S(1)	106.78(8)	S(4)-Mo(3)-Mo(2)	98.25(7)
S(2)-Mo(2)-P(3)	85.63(9)	S(4)-Mo(3)-Cl(3)	93.80(8)
S(2)-Mo(2)-P(4)	86.63(8)	S(4)-Mo(3)-P(6)	80.47(9)
S(3)-Mo(2)-Mo(1)	98.60(6)	S(4)-Mo(3)-S(1)	104.32(8)

Tabla 7.9. (continuación). *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
S(4)-Mo(3)-P(5)	156.97(9)	Mo(1)-S(1)-Mo(3)	72.05(7)
S(1)-Mo(3)-Mo(1)	53.64(6)	Mo(2)-S(1)-Mo(3)	72.40(7)
S(1)-Mo(3)-Mo(2)	53.50(6)	C(3)-P(3)-Mo(2)	106.1(3)
S(1)-Mo(3)-Cl(3)	86.51(9)	C(3)-P(3)-C(27)	101.6(5)
S(1)-Mo(3)-P(6)	167.77(9)	C(27)-P(3)-Mo(2)	113.2(4)
S(1)-Mo(3)-P(5)	95.09(9)	C(23)-P(3)-Mo(2)	122.8(4)
P(5)-Mo(3)-Mo(1)	148.72(7)	C(23)-P(3)-C(3)	106.7(5)
P(5)-Mo(3)-Mo(2)	103.28(7)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos cristalográficamente equivalentes:

A= -X, 1-Y, 1-Z

7.2.4. ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER FUNCIONALIZADOS CON DIFOSFINAS

7.2.4.1. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (**5**(BPh_4))

La obtención de cristales adecuados para su determinación estructural se ha llevado a cabo a partir de la sal de tetrafenilborato del catión **5**⁺. La reacción de intercambio iónico se llevó a cabo disolviendo el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dmpe})_3]_2(\text{PF}_6)$ (**5**(PF_6)) en metanol y precipitándolo con un exceso de NaBPh_4 . Tras filtrar y lavar con abundante metanol, se obtiene el compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dmpe})_3]_2(\text{BPh}_4)$ (**5**(BPh_4)). La cristalización del complejo se ha llevado a cabo mediante difusión de vapor de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial triclinico P-1. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión BPh_4^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas.

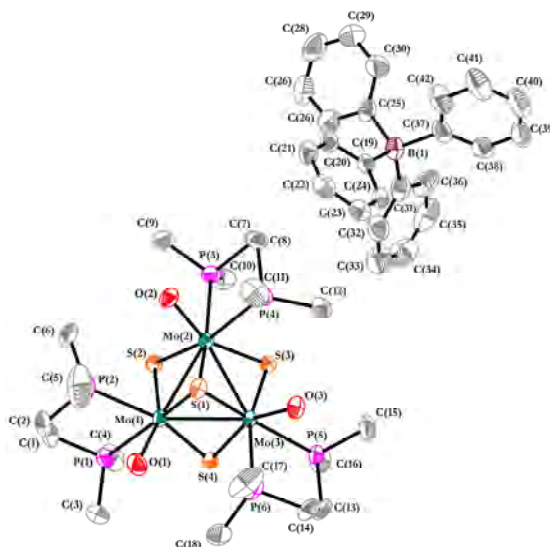


Figura 7.5. Representación ORTEP del compuesto $4(\text{PF}_6) \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$ (elipsoides al 50 % probabilidad).

Tabla 7.10. *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento*

Datos cristalinicos			
Especie	[Mo ₃ S ₄ (OH) ₃ (dmpe) ₃](BPh ₄)		
Fórmula	C ₄₂ H ₇₁ BO ₃ S ₄ Mo ₃ P ₆	Sistema cristalinico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	Peso molecular	1236.68
a (Å)	11.148(5)	α (°)	83.088(13)
b (Å)	14.930(6)	β (°)	84.495(8)
c (Å)	16.742(7)	γ (°)	88.046(10)
Z	2	Vol (Å³)	2753(2)
Color	Marrón	Tamaño del cristal (mm)	0.33 × 0.25 × 0.08
d_{calc} (mg/mm³)	1.492	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	1.033	F (000)	1264.0
Parámetros experimentales			
Temperatura (°K)	273.15	R(int)	0.0522
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.0648
Límites θ (°)	2.74 y 50	Límites h, k, l (min/máx)	-13 ≤ h ≤ 13 -17 ≤ k ≤ 17 19 ≤ l ≤ 19
Nº de reflexiones registradas	26428	Nº de reflexiones independientes	9695
Resolución y refinamiento			
Nº de variables	547	G. O. F. en F²	1.056
Nº de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.0654
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0394	wR2 (todos los datos)	0.1043
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.0919	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	0.98 y -0.70		

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum F_0}$$

$$wR2 = \frac{\left[\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] \right]^{1/2}}{\left[\sum [w(F_0^2)^2] \right]^{1/2}}$$

Tabla 7.11. *Distancias de enlace representativas (Å)*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(3)-Mo(2)	2.7598(10)	Mo(2)-S(1)	2.3648(15)
Mo(3)-Mo(1)	2.7715(10)	Mo(2)-P(4)	2.5655(16)
Mo(3)-S(3)	2.3190(14)	Mo(2)-P(3)	2.5131(16)
Mo(3)-S(4)	2.3127(15)	Mo(2)-O(2)	2.017(3)
Mo(3)-S(1)	2.3507(16)	Mo(1)-S(4)	2.3109(16)
Mo(3)-P(5)	2.4928(16)	Mo(1)-S(2)	2.3264(14)
Mo(3)-P(6)	2.5600(16)	Mo(1)-S(1)	2.3634(15)
Mo(3)-O(3)	2.057(3)	Mo(1)-P(1)	2.5052(17)
Mo(2)-Mo(1)	2.7673(10)	Mo(1)-P(2)	2.5618(17)
Mo(2)-S(3)	2.3128(15)	Mo(1)-O(1)	2.022(3)
Mo(2)-S(2)	2.3333(15)		

Tabla 7.12. *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
Mo(2)-Mo(3)-Mo(1)	60.04(2)	S(2)-Mo(2)-P(3)	84.12(4)
S(3)-Mo(3)-Mo(2)	53.32(3)	S(1)-Mo(2)-Mo(3)	53.94(4)
S(3)-Mo(3)-Mo(1)	98.86(3)	S(1)-Mo(2)-Mo(1)	54.16(4)
S(3)-Mo(3)-S(1)	106.24(4)	S(1)-Mo(2)-P(4)	89.93(5)
S(3)-Mo(3)-P(5)	83.09(4)	S(1)-Mo(2)-P(3)	163.05(5)
S(3)-Mo(3)-P(6)	161.72(5)	P(4)-Mo(2)-Mo(3)	94.04(4)
S(4)-Mo(3)-Mo(2)	97.88(4)	P(4)-Mo(2)-Mo(1)	143.24(3)
S(4)-Mo(3)-Mo(1)	53.14(4)	P(3)-Mo(2)-Mo(3)	139.04(4)
S(4)-Mo(3)-S(3)	96.10(4)	P(3)-Mo(2)-Mo(1)	137.57(4)
S(4)-Mo(3)-S(1)	106.08(5)	P(3)-Mo(2)-P(4)	79.17(5)
S(4)-Mo(3)-P(5)	86.85(5)	O(2)-Mo(2)-Mo(3)	140.63(10)
S(4)-Mo(3)-P(6)	84.80(5)	O(2)-Mo(2)-Mo(1)	105.84(10)
S(1)-Mo(3)-Mo(2)	54.41(4)	O(2)-Mo(2)-S(3)	154.94(11)
S(1)-Mo(3)-Mo(1)	54.20(4)	O(2)-Mo(2)-S(2)	98.73(10)
S(1)-Mo(3)-P(5)	162.77(4)	O(2)-Mo(2)-S(1)	87.44(10)
S(1)-Mo(3)-P(6)	90.94(5)	O(2)-Mo(2)-P(4)	76.73(11)
P(5)-Mo(3)-Mo(2)	136.40(4)	O(2)-Mo(2)-P(3)	77.50(10)
P(5)-Mo(3)-Mo(1)	139.99(3)	Mo(2)-Mo(1)-Mo(3)	59.77(2)
P(5)-Mo(3)-P(6)	78.72(5)	S(4)-Mo(1)-Mo(3)	53.20(3)
P(6)-Mo(3)-Mo(2)	144.76(4)	S(4)-Mo(1)-Mo(2)	97.72(4)
P(6)-Mo(3)-Mo(1)	96.26(4)	S(4)-Mo(1)-S(2)	96.29(5)
O(3)-Mo(3)-Mo(2)	106.00(10)	S(4)-Mo(1)-S(1)	105.72(5)
O(3)-Mo(3)-Mo(1)	140.23(10)	S(4)-Mo(1)-P(1)	83.86(5)
O(3)-Mo(3)-S(3)	99.58(10)	S(4)-Mo(1)-P(2)	161.92(5)
O(3)-Mo(3)-S(4)	156.04(10)	S(2)-Mo(1)-Mo(3)	99.14(4)
O(3)-Mo(3)-S(1)	86.80(10)	S(2)-Mo(1)-Mo(2)	53.68(4)
O(3)-Mo(3)-P(5)	77.24(10)	S(2)-Mo(1)-S(1)	106.36(5)
O(3)-Mo(3)-P(6)	74.68(10)	S(2)-Mo(1)-P(1)	85.07(5)
Mo(3)-Mo(2)-Mo(1)	60.19(2)	S(2)-Mo(1)-P(2)	84.29(5)
S(3)-Mo(2)-Mo(3)	53.53(4)	S(1)-Mo(1)-Mo(3)	53.78(4)
S(3)-Mo(2)-Mo(1)	99.13(4)	S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.20(3)
S(3)-Mo(2)-S(2)	97.69(5)	S(1)-Mo(1)-P(1)	163.79(5)
S(3)-Mo(2)-S(1)	105.98(4)	S(1)-Mo(1)-P(2)	91.34(5)
S(3)-Mo(2)-P(4)	82.12(5)	P(1)-Mo(1)-Mo(3)	137.06(4)
S(3)-Mo(2)-P(3)	85.51(5)	P(1)-Mo(1)-Mo(2)	138.72(4)
S(2)-Mo(2)-Mo(3)	99.30(3)	P(1)-Mo(1)-P(2)	78.17(6)
S(2)-Mo(2)-Mo(1)	53.45(3)	P(2)-Mo(1)-Mo(3)	144.66(4)
S(2)-Mo(2)-S(1)	106.10(5)	P(2)-Mo(1)-Mo(2)	97.14(5)
S(2)-Mo(2)-P(4)	163.25(4)	O(1)-Mo(1)-Mo(3)	104.91(11)

Tabla 7.12. (continuación). *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
O(1)-Mo(1)-Mo(2)	141.12(11)	C(7)-P(3)-Mo(2)	108.75(17)
O(1)-Mo(1)-S(4)	98.82(11)	C(10)-P(3)-Mo(2)	120.20(18)
O(1)-Mo(1)-S(2)	155.93(11)	C(14)-P(6)-Mo(3)	106.08(18)
O(1)-Mo(1)-S(1)	87.42(11)	C(17)-P(6)-Mo(3)	116.3(2)
O(1)-Mo(1)-P(1)	78.07(11)	C(18)-P(6)-Mo(3)	120.6(2)
O(1)-Mo(1)-P(2)	75.58(11)	C(4)-P(1)-Mo(1)	118.3(2)
Mo(2)-S(3)-Mo(3)	73.14(4)	C(3)-P(1)-Mo(1)	114.0(2)
Mo(1)-S(4)-Mo(3)	73.66(4)	C(1)-P(1)-Mo(1)	110.2(2)
Mo(1)-S(2)-Mo(2)	72.86(4)	C(6)-P(2)-Mo(1)	120.7(2)
Mo(3)-S(1)-Mo(2)	71.64(4)	C(2)-P(2)-Mo(1)	106.7(2)
Mo(3)-S(1)-Mo(1)	72.02(4)	C(5)-P(2)-Mo(1)	116.7(3)
Mo(1)-S(1)-Mo(2)	71.64(4)	Mo(1)-S(4)-Mo(3)	73.66(4)
C(13)-P(5)-Mo(3)	109.80(18)	Mo(1)-S(2)-Mo(2)	72.86(4)
C(15)-P(5)-Mo(3)	113.9(2)	Mo(3)-S(1)-Mo(2)	71.64(4)
C(16)-P(5)-Mo(3)	118.37(18)	Mo(3)-S(1)-Mo(1)	72.02(4)
C(12)-P(4)-Mo(2)	121.17(19)	Mo(1)-S(1)-Mo(2)	71.64(4)
C(11)-P(4)-Mo(2)	116.2(2)	C(13)-P(5)-Mo(3)	109.80(18)
C(8)-P(4)-Mo(2)	105.82(18)	C(15)-P(5)-Mo(3)	113.9(2)
C(9)-P(3)-Mo(2)	114.2(2)	C(16)-P(5)-Mo(3)	118.37(18)

7.2.4.2. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{SH})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ ($6(\text{PF}_6)$)

La cristalización del complejo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{SH})_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ ($6(\text{PF}_6)$) se ha llevado a cabo mediante difusión gaseosa de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial cúbico I23. La resolución se ha llevado a cabo teniendo en cuenta la ley de macla merohédrica (0 1 0, 1 0 0, 0 0 -1) obteniéndose un parámetro BASF de 0.42081(1). Los átomos de la unidad clúster y del anión PF_6^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo. Los átomos de hidrógeno de los ligandos SH terminales no se incluyeron en el refinado final. En el último mapa de Fourier se ha localizado un pico que se asigna a un átomo de oxígeno de una molécula de agua que se refinó anisotrópicamente. Los hidrógenos de esta molécula no se incluyeron en el refinado final.

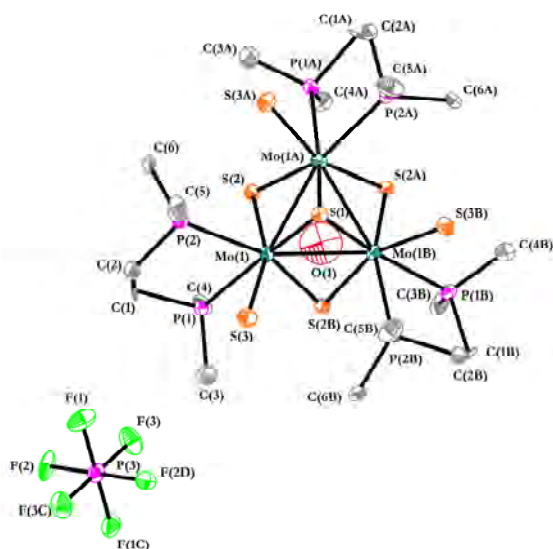


Figura 7.6. Representación ORTEP del compuesto $4(\text{PF}_6) \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$ (elipsoides al 50 % probabilidad).

Tabla 7.13. *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	[Mo ₃ S ₄ (SH) ₃ (dmpe) ₃](PF ₆)	Sistema cristalinó	Cúbico
Fórmula	C ₇₂ H ₁₉₂ F ₁₈ Mo ₁₂ P ₂₇ S ₂₈ O ₄	Peso molecular	4349.41
Grupo espacial	I23	α (°)	90.00
a (Å)	20.7247(2)	β (°)	90.00
b (Å)	20.7247(2)	γ (°)	90.00
c (Å)	20.7247(2)	Vol (Å³)	8901.50(16)
Z	2	Tamaño del cristal (mm)	0.11 × 0.11 × 0.06
Color	Marrón	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/mm³)	1.623	F (000)	4350.0
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	1.437		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	150.05(10)	R(int)	0.0360
Tiempo por marco (s)	45	R (σ)	0.0624
Límites θ (°)	6.92 y 49.94	Límites h, k, l (min/máx)	-20 ≤ h ≤ 20 -24 ≤ k ≤ 24 -24 ≤ l ≤ 24
N° de reflexiones registradas	9528	N° de reflexiones independientes	2602
<i>Resolución y refinó</i>			
N° de variables	131	G. O. F. en F²	1.196
N° de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.1294
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0442	wR2 (todos los datos)	0.1299
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1294	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	1.86 y -0.66		

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum F_0}$$

$$wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 7.14. *Distancias de enlace representativas (Å)*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-Mo(1A)	2.7791(16)	S(2)-Mo(1A)	2.324(3)
Mo(1)-Mo(1B)	2.7791(16)	S(1)-Mo(1B)	2.371(3)
Mo(1)-P(2)	2.606(3)	S(1)-Mo(1A)	2.371(3)
Mo(1)-S(1)	2.371(3)	P(1)-C(1)	1.849(11)
Mo(1)-S(2B)	2.324(3)	P(1)-C(3)	1.778(13)
Mo(1)-S(2)	2.300(3)	P(1)-C(4)	1.776(13)
Mo(1)-P(1)	2.506(3)	C(1)-C(2)	1.560(17)
Mo(1)-S(3)	2.492(3)	P(2)-C(6)	1.816(12)
S(1)-Mo(1B)	2.371(3)	P(2)-C(2)	1.824(13)
S(1)-Mo(1A)	2.371(3)	P(2)-C(5)	1.803(13)

Tabla 7.15. *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
Mo(1A)-Mo(1)-Mo(1B)	60.0	S(3)-Mo(1)-Mo(1B)	102.20(8)
P(2)-Mo(1)-Mo(1A)	99.80(8)	S(3)-Mo(1)-Mo(1A)	137.97(7)
P(2)-Mo(1)-Mo(1B)	148.07(7)	S(3)-Mo(1)-P(2)	75.72(10)
S(1)-Mo(1)-Mo(1A)	54.12(6)	S(3)-Mo(1)-P(1)	81.42(11)
S(1)-Mo(1)-Mo(1B)	54.12(6)	C(6)-P(2)-Mo(1)	119.3(4)
S(1)-Mo(1)-P(2)	94.25(9)	C(6)-P(2)-C(2)	100.9(6)
S(1)-Mo(1)-P(1)	165.04(11)	C(2)-P(2)-Mo(1)	106.9(4)
S(1)-Mo(1)-S(3)	84.21(10)	C(5)-P(2)-Mo(1)	119.3(5)
S(2)-Mo(1)-Mo(1B)	98.78(7)	C(5)-P(2)-C(6)	103.4(6)
S(2B)-Mo(1)-Mo(1B)	52.66(7)	C(5)-P(2)-C(2)	104.8(6)
S(2B)-Mo(1)-Mo(1A)	98.18(7)	Mo(1B)-S(1)-Mo(1)	71.76(12)
S(2)-Mo(1)-Mo(1A)	53.46(7)	Mo(1A)-S(1)-Mo(1)	71.75(12)
S(2)-Mo(1)-P(2)	84.98(10)	Mo(1A)-S(1)-Mo(1B)	71.76(12)
S(2B)-Mo(1)-P(2)	158.82(10)	Mo(1)-S(2)-Mo(1A)	73.88(8)
S(2B)-Mo(1)-S(1)	105.36(9)	C(1)-P(1)-Mo(1)	112.1(4)
S(2)-Mo(1)-S(1)	106.14(9)	C(3)-P(1)-Mo(1)	113.0(5)
S(2)-Mo(1)-S(2B)	96.91(14)	C(3)-P(1)-C(1)	105.5(6)
S(2)-Mo(1)-P(1)	86.25(10)	C(4)-P(1)-Mo(1)	116.8(4)
S(2B)-Mo(1)-P(1)	80.85(10)	C(4)-P(1)-C(1)	104.9(6)
S(2B)-Mo(1)-S(3)	98.03(10)	C(4)-P(1)-C(3)	103.5(7)
S(2)-Mo(1)-S(3)	158.83(11)	C(2)-C(1)-P(1)	110.8(8)
P(1)-Mo(1)-Mo(1A)	139.48(8)	C(1)-C(2)-P(2)	111.5(8)
P(1)-Mo(1)-Mo(1B)	133.51(8)	P(1)-Mo(1)-P(2)	78.22(10)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos cristalográficamente equivalentes:

A = 1-Z, 1-X, +Y; B = 1-Y, +Z, 1-X; C = -X, 2-Y, +Z; D = +X, 2-Y, 1-Z

7.2.4.3. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**7**(PF_6))

La cristalización del complejo se ha llevado a cabo mediante la difusión lenta de vapor de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial monoclinico $I2/a$. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión PF_6^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos. Tal y como revela el mapa de Fourier, dos de los átomos de carbono de una de las difosfinas (C7 y C8) se encuentran desordenados de manera que los átomos de carbono implicados fueron refinados isotrópicamente en dos posiciones y se fijó el factor de ocupación a un valor de 1 para asegurar la estequiometría del compuesto. Los átomos de fósforo que conforman el contraión se encuentran en posiciones especiales con factor de ocupación 0.5. En el último mapa de Fourier, se localizó una molécula de diclorometano que también se refinó anisotrópicamente.

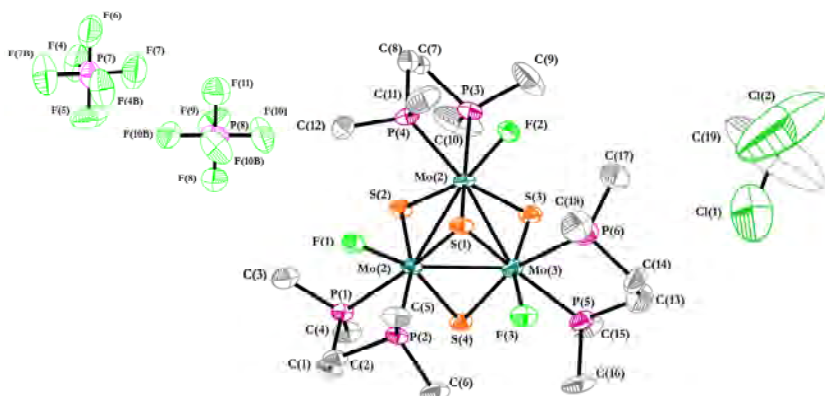


Figura 7.7. Representación ORTEP del compuesto **8**(BPh_4) (elipsoides al 50 % probabilidad).

Tabla 7.16. *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

Datos cristalinós			
Especie	[Mo ₃ S ₄ F ₃ (dmpe) ₃](PF ₆)(CH ₂ Cl ₂)		
Fórmula	C ₁₉ H ₅₀ F ₉ P ₇ S ₄ Mo ₃ Cl ₂	Sistema cristallino	Monoclinico
Grupo espacial	I2/a	Peso molecular	2294.58
a (Å)	16.684(3)	α (°)	90.00
b (Å)	20.764(3)	β (°)	107.020(3)
c (Å)	25.145(4)	γ (°)	90.00
Z	4	Vol (Å³)	8329(2)
Color	Verde	Tamaño del cristal (mm)	0.14 × 0.19 × 0.24
d_{calc} (mg/mm³)	1.830	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	1.543	F (000)	4544.0
Parámetros experimentales			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0762
Tiempo por marco (s)	30	R (σ)	0.0637
Límites θ (°)	3.22 y 47	Límites h, k, l (min/máx)	-18 ≤ h ≤ 17 -0 ≤ k ≤ 23 -0 ≤ l ≤ 28
N° de reflexiones registradas	8761	N° de reflexiones independientes	6170
Resolución y refinó			
N° de variables	411	G. O. F. en F²	1.160
N° de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.1114
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0931	wR2 (todos los datos)	0.2221
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.2083	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	4.64 y -1.45		

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum F_0}$$

$$wR2 = \frac{\left[\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] \right]}{\left[\sum [w(F_0^2)^2] \right]^{1/2}}$$

Tabla 7.17. *Distancias de enlace representativas (Å)*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-Mo(2)	2.7481(17)	Mo(2)-S(2)	2.279(4)
Mo(1)-Mo(3)	2.7519(18)	Mo(2)-P(3)	2.504(4)
Mo(1)-P(2)	2.572(4)	Mo(2)-P(4)	2.564(4)
Mo(1)-S(4)	2.285(4)	Mo(2)-F(2)	2.055(8)
Mo(1)-P(1)	2.504(4)	Mo(3)-S(4)	2.346(4)
Mo(1)-S(1)	2.357(4)	Mo(3)-S(1)	2.350(4)
Mo(1)-S(2)	2.337(4)	Mo(3)-S(3)	2.284(4)
Mo(1)-F(1)	2.055(8)	Mo(3)-P(5)	2.503(4)
Mo(2)-Mo(3)	2.7491(17)	Mo(3)-P(6)	2.565(5)
Mo(2)-S(1)	2.347(4)	Mo(3)-F(3)	2.029(8)
Mo(2)-S(3)	2.347(4)		

Tabla 7.18. *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
Mo(2)-Mo(1)-Mo(3)	59.98(4)	S(2)-Mo(2)-Mo(3)	100.83(10)
P(2)-Mo(1)-Mo(2)	142.72(10)	S(2)-Mo(2)-S(1)	106.91(13)
P(2)-Mo(1)-Mo(3)	97.38(10)	S(2)-Mo(2)-S(3)	99.66(14)
S(4)-Mo(1)-Mo(2)	99.87(11)	S(2)-Mo(2)-P(3)	85.78(13)
S(4)-Mo(1)-Mo(3)	54.58(10)	S(2)-Mo(2)-P(4)	90.01(14)
S(4)-Mo(1)-P(2)	86.82(14)	P(3)-Mo(2)-Mo(1)	140.18(11)
S(4)-Mo(1)-P(1)	85.43(13)	P(3)-Mo(2)-Mo(3)	137.49(11)
S(4)-Mo(1)-S(1)	107.13(14)	P(3)-Mo(2)-P(4)	78.62(13)
S(4)-Mo(1)-S(2)	99.09(14)	P(4)-Mo(2)-Mo(1)	100.84(10)
P(1)-Mo(1)-Mo(2)	137.72(10)	P(4)-Mo(2)-Mo(3)	142.43(10)
P(1)-Mo(1)-Mo(3)	140.00(10)	F(2)-Mo(2)-Mo(1)	141.1(2)
P(1)-Mo(1)-P(2)	79.05(12)	F(2)-Mo(2)-Mo(3)	100.5(2)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.08(9)	F(2)-Mo(2)-S(1)	86.7(3)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	54.12(10)	F(2)-Mo(2)-S(3)	92.3(3)
S(1)-Mo(1)-P(2)	88.81(12)	F(2)-Mo(2)-S(2)	158.6(3)
S(1)-Mo(1)-P(1)	162.13(14)	F(2)-Mo(2)-P(3)	77.6(3)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	52.51(9)	F(2)-Mo(2)-P(4)	73.7(3)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	99.27(11)	Mo(2)-Mo(3)-Mo(1)	59.94(4)
S(2)-Mo(1)-P(2)	162.71(14)	S(4)-Mo(3)-Mo(1)	52.53(10)
S(2)-Mo(1)-P(1)	85.21(13)	S(4)-Mo(3)-Mo(2)	98.31(10)
S(2)-Mo(1)-S(1)	104.72(13)	S(4)-Mo(3)-S(1)	105.36(14)
F(1)-Mo(1)-Mo(2)	103.0(2)	S(4)-Mo(3)-P(5)	85.89(14)
F(1)-Mo(1)-Mo(3)	139.9(2)	S(4)-Mo(3)-P(6)	162.19(14)
F(1)-Mo(1)-P(2)	74.6(2)	S(1)-Mo(3)-Mo(1)	54.34(9)
F(1)-Mo(1)-S(4)	157.1(2)	S(1)-Mo(3)-Mo(2)	54.12(9)
F(1)-Mo(1)-P(1)	78.1(2)	S(1)-Mo(3)-P(5)	160.78(14)
F(1)-Mo(1)-S(1)	86.1(2)	S(1)-Mo(3)-P(6)	87.50(14)
F(1)-Mo(1)-S(2)	95.3(2)	S(3)-Mo(3)-Mo(1)	100.23(11)
Mo(1)-Mo(2)-Mo(3)	60.08(5)	S(3)-Mo(3)-Mo(2)	54.65(10)
S(1)-Mo(2)-Mo(1)	54.42(9)	S(3)-Mo(3)-S(4)	98.12(14)
S(1)-Mo(2)-Mo(3)	54.24(10)	S(3)-Mo(3)-S(1)	107.01(14)
S(1)-Mo(2)-S(3)	105.08(14)	S(3)-Mo(3)-P(5)	86.26(15)
S(1)-Mo(2)-P(3)	161.81(13)	S(3)-Mo(3)-P(6)	89.57(16)
S(1)-Mo(2)-P(4)	88.20(13)	P(5)-Mo(3)-Mo(1)	138.36(11)
S(3)-Mo(2)-Mo(1)	98.74(10)	P(5)-Mo(3)-Mo(2)	140.91(12)
S(3)-Mo(2)-Mo(3)	52.53(10)	P(5)-Mo(3)-P(6)	78.58(14)
S(3)-Mo(2)-P(3)	84.97(14)	P(6)-Mo(3)-Mo(1)	141.83(12)
S(3)-Mo(2)-P(4)	160.30(14)	P(6)-Mo(3)-Mo(2)	99.24(11)
S(2)-Mo(2)-Mo(1)	54.44(9)	F(3)-Mo(3)-Mo(1)	100.4(3)

Tabla 7.18. (continuación). *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
F(3)-Mo(3)-Mo(2)	139.0(3)	C(18)-P(6)-Mo(3)	116.1(7)
F(3)-Mo(3)-S(4)	94.6(3)	Mo(2)-S(1)-Mo(3)	71.64(11)
F(3)-Mo(3)-S(1)	85.0(3)	Mo(3)-S(1)-Mo(1)	71.55(11)
F(3)-Mo(3)-S(3)	159.4(3)	Mo(3)-S(3)-Mo(2)	72.82(13)
F(3)-Mo(3)-P(5)	78.5(3)	Mo(2)-S(2)-Mo(1)	73.05(11)
F(3)-Mo(3)-P(6)	73.9(3)	C(10)-P(3)-Mo(2)	120.5(7)
C(2)-P(2)-Mo(1)	104.7(5)	C(9)-P(3)-Mo(2)	114.2(8)
C(5)-P(2)-Mo(1)	116.1(5)	C(7)-P(3)-Mo(2)	109.2(7)
C(6)-P(2)-Mo(1)	120.0(6)	C(12)-P(4)-Mo(2)	119.4(6)
Mo(1)-S(4)-Mo(3)	72.89(11)	C(11)-P(4)-Mo(2)	114.3(7)
C(3)-P(1)-Mo(1)	113.7(6)	C(16)-P(5)-Mo(3)	112.0(7)
C(1)-P(1)-Mo(1)	109.6(5)	C(13)-P(5)-Mo(3)	110.6(7)
C(4)-P(1)-Mo(1)	119.7(6)	C(13)-P(5)-C(16)	104.1(11)
Mo(2)-S(1)-Mo(1)	71.50(10)	C(14)-P(6)-Mo(3)	105.8(6)
C(17)-P(6)-Mo(3)	120.3(7)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos cristalográficamente equivalentes:
 A=3/2-X,+Y,-Z; B= 1/2-X,+Y,-Z

7.2.4.4. ESTRUCTURA DE $[\text{W}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (**8**(BPh_4))

La obtención de cristales adecuados para su determinación estructural se ha llevado a cabo a partir de la sal de tetrafenilborato del catión **8**⁺. La reacción de intercambio iónico se llevó a cabo disolviendo el clúster $[\text{W}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dmpe})_3](\text{PF}_6)$ (**8**(PF_6)) en metanol y precipitándolo con un exceso de NaBPh_4 . Tras filtrar y lavar con abundante metanol, se obtiene el compuesto $[\text{W}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dmpe})_3](\text{BPh}_4)$ (**8**(BPh_4)). La cristalización del complejo se ha llevado a cabo mediante la difusión lenta de vapor de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial triclinico P-1. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión BPh_4^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos.

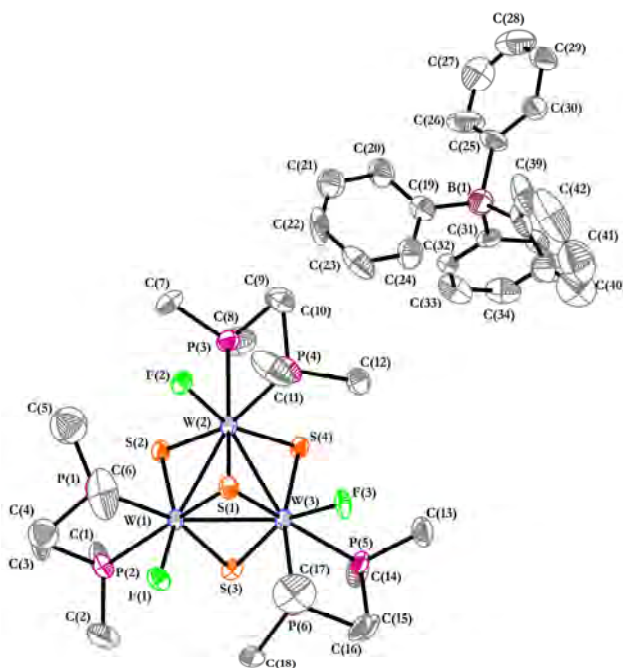


Figura 7.8. Representación ORTEP del compuesto **8**(BPh_4) (elipsoides al 50 % probabilidad).

Tabla 7.19. *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento*

Datos cristalinicos			
Especie	[W ₃ S ₄ F ₃ (dmpe) ₃](BPh ₄)	Sistema cristalinico	Triclínico
Fórmula	C ₄₂ H ₆₈ BF ₃ P ₆ S ₄ W ₃	Peso molecular	1506.38
Grupo espacial	P-1	α (°)	82.866(8)
a (Å)	11.137(4)	β (°)	81.808(7)
b (Å)	14.984(5)	γ (°)	88.481(7)
c (Å)	16.850(6)	Vol (Å³)	2761.5(16)
Z	2	Tamaño del cristal (mm)	0.20 × 0.18 × 0.10
Color	Violeta	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.812	F (000)	1456.0
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	6.596		
Parámetros experimentales			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0550
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.1439
Límites θ (°)	2.46 y 55	Límites h, k, l (min/máx)	-14 ≤ h ≤ 13 -19 ≤ k ≤ 19 -14 ≤ l ≤ 21
Nº de reflexiones registradas	13851	Nº de reflexiones independientes	10199
Resolución y refinamiento			
Nº de variables	522	G. O. F. en F²	1.040
Nº de restricciones	6	R1 (todos los datos)	0.1341
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0594	wR2 (todos los datos)	0.1009
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.0817	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	1.72 y -1.64		

$$R1 = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum F_0}$$

$$wR2 = \frac{\left[\sum [w(F_0^2 - F_c^2)]^2 \right]}{\left[\sum [w(F_0^2)]^2 \right]}^{1/2}$$

Tabla 7.20. *Distancias de enlace representativas (Å)*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
P(6)-W(3)	2.556(4)	W(1)-S(1)	2.374(3)
P(5)-W(3)	2.527(4)	W(1)-S(2)	2.304(3)
P(3)-W(2)	2.511(4)	W(2)-W(3)	2.7620(9)
F(3)-W(3)	2.002(6)	W(2)-P(4)	2.561(4)
F(1)-W(1)	2.006(7)	W(2)-S(1)	2.362(4)
F(2)-W(2)	1.994(7)	W(2)-S(2)	2.348(3)
W(1)-W(2)	2.7377(10)	W(2)-S(4)	2.309(4)
W(1)-W(3)	2.7494(10)	W(3)-S(3)	2.304(3)
W(1)-P(2)	2.512(4)	W(3)-S(1)	2.366(4)
W(1)-P(1)	2.557(4)	W(3)-S(4)	2.343(4)
W(1)-S(3)	2.338(3)		

Tabla 7.21. *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
C(16)-P(6)-W(3)	105.7(6)	S(3)-W(1)-W(3)	53.12(8)
C(18)-P(6)-C(16)	104.7(8)	S(3)-W(1)-P(2)	85.13(12)
C(18)-P(6)-C(17)	105.5(10)	S(3)-W(1)-P(1)	162.17(13)
C(18)-P(6)-W(3)	119.6(5)	S(3)-W(1)-S(1)	105.81(12)
C(17)-P(6)-C(16)	104.9(9)	S(1)-W(1)-W(2)	54.48(9)
C(17)-P(6)-W(3)	115.0(6)	S(1)-W(1)-W(3)	54.42(9)
C(15)-P(5)-C(13)	103.0(7)	S(1)-W(1)-P(2)	160.96(14)
C(15)-P(5)-W(3)	108.7(6)	S(1)-W(1)-P(1)	87.83(12)
C(14)-P(5)-C(15)	106.4(8)	S(2)-W(1)-W(2)	54.70(9)
C(14)-P(5)-C(13)	103.7(8)	S(2)-W(1)-W(3)	100.22(9)
C(14)-P(5)-W(3)	118.9(5)	S(2)-W(1)-P(2)	85.61(12)
C(13)-P(5)-W(3)	114.7(6)	S(2)-W(1)-P(1)	88.18(14)
C(15)-C(16)-P(6)	110.2(11)	S(2)-W(1)-S(3)	98.25(12)
C(16)-C(15)-P(5)	111.1(10)	S(2)-W(1)-S(1)	107.62(12)
C(9)-P(3)-W(2)	108.9(5)	P(3)-W(2)-W(1)	138.54(9)
C(7)-P(3)-C(9)	103.5(7)	P(3)-W(2)-W(3)	139.24(10)
C(7)-P(3)-W(2)	114.2(6)	P(3)-W(2)-P(4)	78.69(13)
C(8)-P(3)-C(9)	105.0(10)	F(2)-W(2)-P(3)	78.7(3)
C(8)-P(3)-C(7)	104.0(8)	F(2)-W(2)-W(1)	100.9(2)
C(8)-P(3)-W(2)	119.7(5)	F(2)-W(2)-W(3)	140.7(2)
C(4)-C(3)-P(2)	109.8(10)	F(2)-W(2)-P(4)	73.7(2)
C(3)-C(4)-P(1)	110.6(14)	F(2)-W(2)-S(1)	86.4(2)
C(1)0-C(9)-P(3)	110.8(13)	F(2)-W(2)-S(2)	93.6(2)
C(9)-C(1)0-P(4)	112.1(11)	F(2)-W(2)-S(4)	158.5(2)
F(1)-W(1)-W(2)	139.31(19)	W(1)-W(2)-W(3)	59.99(2)
F(1)-W(1)-W(3)	101.9(2)	P(4)-W(2)-W(1)	141.68(11)
F(1)-W(1)-P(2)	78.3(2)	P(4)-W(2)-W(3)	99.80(10)
F(1)-W(1)-P(2)	78.3(2)	S(1)-W(2)-P(3)	161.52(12)
F(1)-W(1)-P(1)	74.0(2)	S(1)-W(2)-W(1)	54.89(8)
F(1)-W(1)-S(3)	95.4(2)	S(1)-W(2)-W(3)	54.33(8)
F(1)-W(1)-S(1)	85.1(2)	S(1)-W(2)-P(4)	86.79(13)
F(1)-W(1)-S(2)	157.9(2)	S(2)-W(2)-P(3)	85.35(12)
W(2)-W(1)-W(3)	60.44(2)	S(2)-W(2)-W(1)	53.20(9)
P(2)-W(1)-W(2)	140.31(9)	S(2)-W(2)-W(3)	98.75(8)
P(2)-W(1)-W(3)	138.22(9)	S(2)-W(2)-P(4)	161.21(12)
P(2)-W(1)-P(1)	78.77(13)	S(2)-W(2)-S(1)	106.56(12)
P(1)-W(1)-W(2)	97.69(10)	S(4)-W(2)-P(3)	85.11(13)
P(1)-W(1)-W(3)	142.17(9)	S(4)-W(2)-W(1)	100.58(9)
S(3)-W(1)-W(2)	99.59(9)	S(4)-W(2)-W(3)	54.14(9)

Tabla 7.22. (continuación). *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
S(4)-W(2)-P(4)	89.50(14)	C(10)-P(4)-C(12)	104.0(8)
S(4)-W(2)-S(1)	106.32(12)	C(10)-P(4)-W(2)	107.7(5)
S(4)-W(2)-S(2)	99.02(12)	C(12)-P(4)-W(2)	119.7(5)
P(6)-W(3)-W(1)	96.76(11)	C(11)-P(4)-C(10)	105.5(9)
P(6)-W(3)-W(2)	141.65(11)	C(11)-P(4)-C(12)	103.6(9)
P(5)-W(3)-P(6)	78.84(14)	C(11)-P(4)-W(2)	115.0(7)
P(5)-W(3)-W(1)	139.56(9)	C(3)-P(2)-C(1)	104.5(7)
P(5)-W(3)-W(2)	139.11(10)	C(3)-P(2)-W(1)	109.1(5)
F(3)-W(3)-P(6)	75.5(2)	C(1)-P(2)-W(1)	118.6(5)
F(3)-W(3)-P(5)	77.9(2)	C(2)-P(2)-C(3)	106.3(9)
F(3)-W(3)-W(1)	140.5(2)	C(2)-P(2)-C(1)	104.1(8)
F(3)-W(3)-W(2)	103.0(2)	C(2)-P(2)-W(1)	113.3(5)
F(3)-W(3)-S(3)	157.2(2)	C(4)-P(1)-C(6)	106.4(10)
F(3)-W(3)-S(1)	86.0(2)	C(4)-P(1)-W(1)	106.1(6)
F(3)-W(3)-S(4)	94.5(2)	C(5)-P(1)-C(4)	104.1(9)
W(1)-W(3)-W(2)	59.57(2)	C(5)-P(1)-C(6)	105.5(9)
S(3)-W(3)-P(6)	86.32(13)	C(5)-P(1)-W(1)	119.1(8)
S(3)-W(3)-P(5)	85.32(12)	C(6)-P(1)-W(1)	114.5(6)
S(3)-W(3)-W(1)	54.24(9)	W(3)-S(3)-W(1)	72.64(9)
S(3)-W(3)-W(2)	99.74(8)	W(2)-S(1)-W(1)	70.63(9)
S(3)-W(3)-S(1)	107.15(13)	W(2)-S(1)-W(3)	71.49(11)
S(3)-W(3)-S(4)	99.66(12)	W(3)-S(1)-W(1)	70.91(9)
S(1)-W(3)-P(6)	87.73(13)	W(1)-S(2)-W(2)	72.10(9)
S(1)-W(3)-P(5)	161.15(12)	W(2)-S(4)-W(3)	72.84(12)
S(1)-W(3)-W(1)	54.68(8)	S(1)-W(3)-W(2)	54.19(9)
S(4)-W(3)-P(6)	163.31(13)	S(4)-W(3)-W(2)	53.01(9)
S(4)-W(3)-P(5)	86.10(13)	S(4)-W(3)-S(1)	105.10(12)
S(4)-W(3)-W(1)	99.37(8)		

7.2.5. ESTRUCTURA DE COMPLEJOS CLÚSTER FUNCIONALIZADOS CON AMINOFOSFINAS

7.2.5.1. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ (**9**(BPh_4))

La obtención de cristales adecuados para su determinación estructural se ha llevado a cabo a partir de la sal de tetrafenilborato del catión **9**⁺. La reacción de intercambio iónico se llevó a cabo disolviendo el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3](\text{Cl})$ (**9**(Cl)) en metanol y precipitándolo con un exceso de NaBPh_4 . Tras filtrar y lavar con abundante metanol, se obtiene el compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ (**9**(BPh_4)). La cristalización del complejo se ha llevado a cabo mediante la difusión de vapor de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial triclinico P-1. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión BPh_4^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. En el último mapa de Fourier, se localizó una molécula de diclorometano que también se refinó anisotrópicamente. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos.

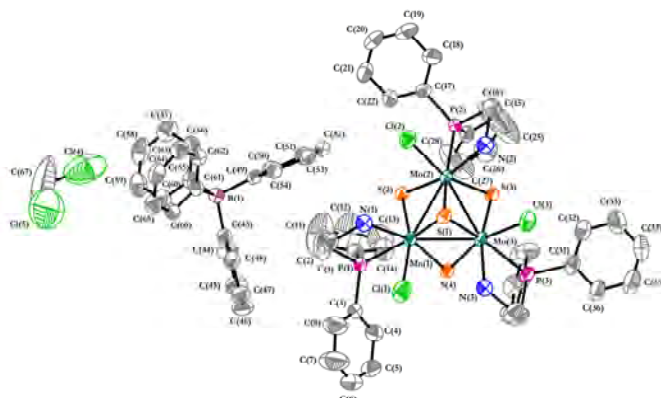


Figura 7.9. Representación ORTEP del compuesto **8**(BPh_4) (elipsoides al 50 % probabilidad).

Tabla 7.23. *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento*

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (edpp) ₃](BPh ₄)(CH ₂ Cl ₂)		
Fórmula	C ₆₇ H ₅₀ P ₃ S ₄ N ₃ Cl ₅ Mo ₃ B	Sistema cristalinico	Triclinico
Grupo espacial	P-1	Peso molecular	1594.13
a (Å)	13.573(3)	α (°)	100.638(5)
b (Å)	15.487(3)	β (°)	101.092(5)
c (Å)	18.282(3)	γ (°)	108.271(5)
Z	2	Vol (Å³)	3455.3(11)
Color	Verde	Tamaño del cristal (mm)	0.32 × 0.24 × 0.21
d_{calc} (mg/mm³)	1.532	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	0.962	F (000)	1596.0
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0314
Tiempo por marco (s)	35	R (σ)	0.0569
Límites θ (°)	3.28 y 50	Límites h, k, l (min/máx)	-16 ≤ h ≤ 16 -18 ≤ k ≤ 11 -21 ≤ l ≤ 21
N° de reflexiones registradas	19537	N° de reflexiones independientes	12163
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	760	G. O. F. en F²	1.040
N° de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.0644
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0448	wR2 (todos los datos)	0.1151
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1048	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	0.86 y -0.78		

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum F_0}$$

$$wR2 = \frac{\left[\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] \right]^{1/2}}{\left[\sum [w(F_0^2)^2] \right]^{1/2}}$$

Tabla 7.24. *Distancias de enlace representativas (Å)*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(2)-Mo(1)	2.7572(7)	Mo(1)-S(1)	2.3587(14)
Mo(2)-Mo(3)	2.7427(7)	Mo(1)-P(1)	2.5380(15)
Mo(2)-S(2)	2.2861(13)	Mo(1)-Cl(1)	2.4480(16)
Mo(2)-S(3)	2.2967(12)	Mo(1)-N(1)	2.264(4)
Mo(2)-P(2)	2.5463(13)	Mo(3)-S(3)	2.2807(12)
Mo(2)-S(1)	2.3716(13)	Mo(3)-S(4)	2.3002(13)
Mo(2)-Cl(2)	2.4719(14)	Mo(3)-S(1)	2.3530(12)
Mo(2)-N(2)	2.279(4)	Mo(3)-P(3)	2.5399(13)
Mo(1)-Mo(3)	2.7391(7)	Mo(3)-Cl(3)	2.4677(15)
Mo(1)-S(2)	2.2912(12)	Mo(3)-N(3)	2.277(4)
Mo(1)-S(4)	2.2921(12)	Mo(1)-S(1)	2.3587(14)

Tabla 7.25. *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
Mo(3)-Mo(2)-Mo(1)	59.738(15)	S(4)-Mo(1)-Cl(1)	89.03(5)
S(2)-Mo(2)-Mo(1)	53.05(3)	S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.56(3)
S(2)-Mo(2)-Mo(3)	99.63(3)	S(1)-Mo(1)-Mo(3)	54.36(3)
S(2)-Mo(2)-S(3)	99.13(5)	S(1)-Mo(1)-P(1)	162.45(5)
S(2)-Mo(2)-P(2)	87.56(4)	S(1)-Mo(1)-Cl(1)	87.64(6)
S(2)-Mo(2)-S(1)	105.18(5)	P(1)-Mo(1)-Mo(2)	134.22(4)
S(2)-Mo(2)-Cl(2)	92.81(4)	P(1)-Mo(1)-Mo(3)	141.56(4)
S(3)-Mo(2)-Mo(1)	98.32(4)	Cl(1)-Mo(1)-Mo(2)	141.98(5)
S(3)-Mo(2)-Mo(3)	52.92(3)	Cl(1)-Mo(1)-Mo(3)	96.69(4)
S(3)-Mo(2)-P(2)	77.62(4)	Cl(1)-Mo(1)-P(1)	83.16(5)
S(3)-Mo(2)-S(1)	105.61(4)	N(1)-Mo(1)-Mo(2)	100.03(11)
S(3)-Mo(2)-Cl(2)	160.19(5)	N(1)-Mo(1)-Mo(3)	140.46(11)
P(2)-Mo(2)-Mo(1)	139.65(3)	N(1)-Mo(1)-S(2)	91.04(11)
P(2)-Mo(2)-Mo(3)	130.54(3)	N(1)-Mo(1)-S(4)	162.22(11)
S(1)-Mo(2)-Mo(1)	54.13(3)	N(1)-Mo(1)-S(1)	86.11(11)
S(1)-Mo(2)-Mo(3)	54.20(3)	N(1)-Mo(1)-P(1)	77.50(11)
S(1)-Mo(2)-P(2)	165.92(5)	N(1)-Mo(1)-Cl(1)	79.04(12)
S(1)-Mo(2)-Cl(2)	86.21(5)	Mo(1)-Mo(3)-Mo(2)	60.393(17)
Cl(2)-Mo(2)-Mo(1)	101.49(4)	S(3)-Mo(3)-Mo(2)	53.46(3)
Cl(2)-Mo(2)-Mo(3)	140.31(4)	S(3)-Mo(3)-Mo(1)	99.24(3)
Cl(2)-Mo(2)-P(2)	87.22(5)	S(3)-Mo(3)-S(4)	95.44(5)
N(2)-Mo(2)-Mo(1)	142.32(11)	S(3)-Mo(3)-S(1)	106.75(5)
N(2)-Mo(2)-Mo(3)	96.26(11)	S(3)-Mo(3)-P(3)	88.13(4)
N(2)-Mo(2)-S(2)	163.20(11)	S(3)-Mo(3)-Cl(3)	93.59(5)
N(2)-Mo(2)-S(3)	86.12(11)	S(4)-Mo(3)-Mo(2)	97.70(3)
N(2)-Mo(2)-P(2)	77.94(11)	S(4)-Mo(3)-Mo(1)	53.25(3)
N(2)-Mo(2)-S(1)	88.53(11)	S(4)-Mo(3)-S(1)	106.65(5)
N(2)-Mo(2)-Cl(2)	78.22(11)	S(4)-Mo(3)-P(3)	79.90(4)
Mo(3)-Mo(1)-Mo(2)	59.869(19)	S(4)-Mo(3)-Cl(3)	162.89(5)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	52.88(3)	S(1)-Mo(3)-Mo(2)	54.83(3)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	99.61(3)	S(1)-Mo(3)-Mo(1)	54.55(3)
S(2)-Mo(1)-S(4)	97.11(4)	S(1)-Mo(3)-P(3)	162.75(4)
S(2)-Mo(1)-S(1)	105.44(5)	S(1)-Mo(3)-Cl(3)	84.51(5)
S(2)-Mo(1)-P(1)	81.36(4)	P(3)-Mo(3)-Mo(2)	141.33(3)
S(2)-Mo(1)-Cl(1)	163.12(5)	P(3)-Mo(3)-Mo(1)	132.95(4)
S(4)-Mo(1)-Mo(2)	97.49(4)	Cl(3)-Mo(3)-Mo(2)	99.36(4)
S(4)-Mo(1)-Mo(3)	53.52(3)	Cl(3)-Mo(3)-Mo(1)	139.03(4)
S(4)-Mo(1)-S(1)	106.72(4)	Cl(3)-Mo(3)-P(3)	85.91(5)
S(4)-Mo(1)-P(1)	88.10(5)	N(3)-Mo(3)-Mo(2)	141.02(10)

Tabla 7.25. (continuación). *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
N(3)-Mo(3)-Mo(1)	94.43(10)	C(3)-P(1)-C(9)	106.2(3)
N(3)-Mo(3)-S(3)	164.80(11)	C(9)-P(1)-Mo(1)	119.21(18)
N(3)-Mo(3)-S(4)	87.40(11)	C(9)-P(1)-C(2)	106.0(3)
N(3)-Mo(3)-S(1)	86.60(11)	C(29)-N(3)-Mo(3)	117.2(3)
N(3)-Mo(3)-P(3)	77.65(11)	C(15)-N(2)-Mo(2)	116.4(3)
N(3)-Mo(3)-Cl(3)	80.22(11)	C(1)-N(1)-Mo(1)	117.6(3)
Mo(2)-S(2)-Mo(1)	74.08(4)	C(1)-C(2)-P(1)	110.4(4)
Mo(3)-S(3)-Mo(2)	73.62(4)	C(16)-C(15)-N(2)	111.5(5)
Mo(1)-S(4)-Mo(3)	73.23(4)	C(36)-C(31)-P(3)	121.7(5)
C(16)-P(2)-Mo(2)	99.53(19)	C(32)-C(31)-P(3)	119.6(4)
C(16)-P(2)-C(23)	105.5(3)	C(32)-C(31)-C(36)	118.7(6)
C(23)-P(2)-Mo(2)	118.18(17)	C(15)-C(16)-P(2)	109.7(4)
C(17)-P(2)-Mo(2)	121.71(17)	N(1)-C(1)-C(2)	110.4(4)
C(17)-P(2)-C(16)	106.7(3)	C(30)-C(29)-N(3)	112.7(5)
C(17)-P(2)-C(23)	103.6(2)	C(29)-C(30)-P(3)	109.5(4)
Mo(1)-S(1)-Mo(2)	71.31(4)	C(28)-C(23)-P(2)	121.5(4)
Mo(3)-S(1)-Mo(2)	70.97(4)	C(28)-C(23)-C(24)	116.0(6)
Mo(3)-S(1)-Mo(1)	71.09(4)	C(24)-C(23)-P(2)	122.2(5)
C(3)(1)-P(3)-Mo(3)	120.35(19)	C(22)-C(17)-P(2)	119.5(4)
C(3)(1)-P(3)-C(3)0	106.5(3)	C(22)-C(17)-C(18)	117.8(5)
C(3)(1)-P(3)-C(3)(7)	103.9(2)	C(18)-C(17)-P(2)	122.7(5)
C(3)0-P(3)-Mo(3)	99.42(17)	C(42)-C(37)-P(3)	123.0(4)
C(3)(7)-P(3)-Mo(3)	118.16(16)	C(38)-C(37)-P(3)	118.4(4)
C(3)(7)-P(3)-C(3)0	107.3(3)	C(4)-C(3)-P(1)	123.2(5)
C(2)-P(1)-Mo(1)	100.84(19)	C(8)-C(3)-P(1)	119.0(5)
C(3)-P(1)-Mo(1)	116.5(2)	C(14)-C(9)-P(1)	121.4(4)
C(3)-P(1)-C(2)	106.8(2)	C(10)-C(9)-P(1)	119.2(5)

7.2.5.2. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ (**10**(BPh₄))

La obtención de cristales adecuados para su determinación estructural se ha llevado a cabo a partir de la sal de tetrafenilborato del catión **10**⁺. La reacción de intercambio iónico se llevó a cabo disolviendo el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3](\text{Br})$ (**10**(Br)) en metanol y precipitándolo con un exceso de NaBPh₄. Tras filtrar y lavar con abundante metanol, se obtiene el compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ (**10**(BPh₄)). La cristalización del complejo se ha llevado a cabo mediante la difusión de vapor de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano. El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial triclinico P-1. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión BPh₄⁻ se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. En el último mapa de Fourier, se localizaron una moléculas de diclorometano, una molécula de dietil éter y una molécula de hexano, que también se refinaron anisotrópicamente. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos y con rotación alrededor del mismo.

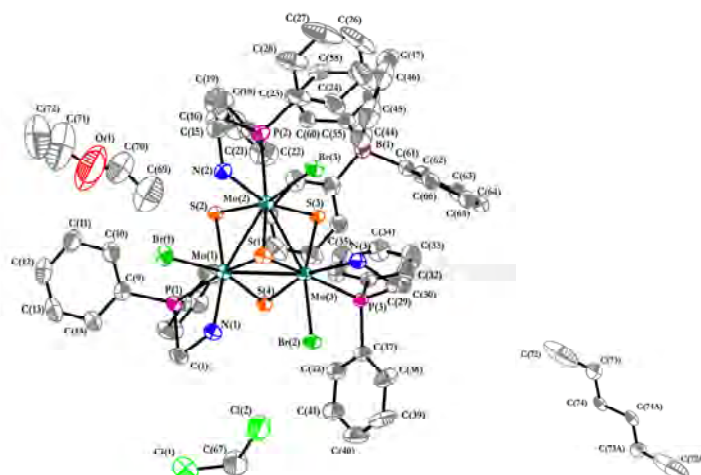


Figura 7.10. Representación ORTEP del compuesto **8**(BPh₄) (elipsoides al 50 % probabilidad).

Tabla 7.26. *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento*

Datos cristalinicos			
Especie	[Mo ₃ S ₄ Br ₃ (edpp) ₃](BPh ₄)·(CH ₂ Cl ₂)·(CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃)·0.5(CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃)		
Fórmula	C ₇₇ H ₈₀ BN ₃ P ₃ S ₄ Br ₃ Mo ₃ OCl ₂	Sistema cristalinico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	Peso molecular	1904.70
a (Å)	14.0266(3)	α (°)	108.5774(18)
b (Å)	15.4500(3)	β (°)	94.1210(17)
c (Å)	19.5444(4)	γ (°)	105.5631(18)
Z	2	Vol (Å³)	3809.75(14)
Color	Verde	Tamaño del cristal (mm)	0.32 × 0.24 × 0.21
d_{calc} (mg/m³)	2.417	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	1.660	F (000)	1908.0
Parámetros experimentales			
Temperatura (°K)	200.00(14)	R(int)	0.0351
Tiempo por marco (s)	42	R (σ)	0.0238
Límites θ (°)	5.70 y 50	Límites h, k, l (min/máx)	-16 ≤ h ≤ 16 -18 ≤ k ≤ 18 -21 ≤ l ≤ 23
Nº de reflexiones registradas	75711	Nº de reflexiones independientes	13413
Resolución y refinamiento			
Nº de variables	849	G. O. F. en F²	1.045
Nº de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.0452
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0370	wR2 (todos los datos)	0.0977
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.0916	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	2.46 y -1.51		

$$R1 = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum F_0}$$

$$wR2 = \frac{\left[\sum [w(F_0^2 - F_c^2)]^2 \right]^{1/2}}{\left[\sum [w(F_0^2)]^2 \right]^{1/2}}$$

Tabla 7.27. *Distancias de enlace representativas (Å)*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-Mo(2)	2.7630(5)	Mo(2)-S(3)	2.3028(10)
Mo(1)-Mo(3)	2.7582(5)	Mo(2)-S(1)	2.3417(10)
Mo(1)-Br(1)	2.6694(5)	Mo(2)-P(2)	2.5508(11)
Mo(1)-S(2)	2.2919(10)	Mo(2)-N(2)	2.272(3)
Mo(1)-S(4)	2.2911(10)	Mo(3)-Br(3)	2.6583(5)
Mo(1)-P(1)	2.5487(11)	Mo(3)-S(3)	2.2924(10)
Mo(1)-S(1)	2.3387(10)	Mo(3)-S(4)	2.2889(10)
Mo(1)-N(1)	2.281(3)	Mo(3)-P(3)	2.5415(11)
Mo(2)-Mo(3)	2.7493(5)	Mo(3)-S(1)	2.3423(10)
Mo(2)-Br(2)	2.6554(5)	Mo(3)-N(3)	2.284(3)
Mo(2)-S(2)	2.2992(10)		

Tabla 7.28. *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
Mo(3)-Mo(1)-Mo(2)	59.730(12)	S(3)-Mo(2)-Br(2)	90.97(3)
Br(1)-Mo(1)-Mo(2)	98.636(16)	S(3)-Mo(2)-S(1)	105.74(4)
Br(1)-Mo(1)-Mo(3)	138.351(18)	S(3)-Mo(2)-P(2)	89.23(4)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	53.12(3)	S(1)-Mo(2)-Mo(1)	53.77(3)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	99.13(3)	S(1)-Mo(2)-Mo(3)	54.07(3)
S(2)-Mo(1)-Br(1)	92.22(3)	S(1)-Mo(2)-Br(2)	86.76(3)
S(2)-Mo(1)-P(1)	88.69(4)	S(1)-Mo(2)-P(2)	163.21(4)
S(2)-Mo(1)-S(1)	105.27(4)	P(2)-Mo(2)-Mo(1)	132.56(3)
S(4)-Mo(1)-Mo(2)	99.00(3)	P(2)-Mo(2)-Mo(3)	141.99(3)
S(4)-Mo(1)-Mo(3)	52.93(3)	P(2)-Mo(2)-Br(2)	85.41(3)
S(4)-Mo(1)-Br(1)	162.33(3)	N(2)-Mo(2)-Mo(1)	97.22(9)
S(4)-Mo(1)-S(2)	99.29(4)	N(2)-Mo(2)-Mo(3)	140.47(9)
S(4)-Mo(1)-P(1)	79.26(4)	N(2)-Mo(2)-Br(2)	78.78(9)
S(4)-Mo(1)-S(1)	105.20(4)	N(2)-Mo(2)-S(2)	88.52(10)
P(1)-Mo(1)-Mo(2)	141.29(3)	N(2)-Mo(2)-S(3)	163.74(10)
P(1)-Mo(1)-Mo(3)	132.17(3)	N(2)-Mo(2)-S(1)	86.44(10)
P(1)-Mo(1)-Br(1)	87.70(3)	N(2)-Mo(2)-P(2)	77.49(9)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	53.87(3)	Mo(2)-Mo(3)-Mo(1)	60.222(12)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	53.96(3)	Br(3)-Mo(3)-Mo(1)	97.712(16)
S(1)-Mo(1)-Br(1)	84.40(3)	Br(3)-Mo(3)-Mo(2)	138.214(17)
S(1)-Mo(1)-P(1)	164.18(4)	S(3)-Mo(3)-Mo(1)	99.09(3)
N(1)-Mo(1)-Mo(2)	140.99(9)	S(3)-Mo(3)-Mo(2)	53.43(3)
N(1)-Mo(1)-Mo(3)	97.39(9)	S(3)-Mo(3)-Br(3)	163.20(3)
N(1)-Mo(1)-Br(1)	77.51(9)	S(3)-Mo(3)-P(3)	82.37(3)
N(1)-Mo(1)-S(2)	163.15(10)	S(3)-Mo(3)-S(1)	106.06(4)
N(1)-Mo(1)-S(4)	88.01(9)	S(4)-Mo(3)-Mo(1)	53.01(3)
N(1)-Mo(1)-P(1)	77.71(9)	S(4)-Mo(3)-Mo(2)	99.45(3)
N(1)-Mo(1)-S(1)	87.20(9)	S(4)-Mo(3)-Br(3)	91.44(3)
Mo(3)-Mo(2)-Mo(1)	60.048(12)	S(4)-Mo(3)-S(3)	98.46(4)
Br(2)-Mo(2)-Mo(1)	140.528(17)	S(4)-Mo(3)-P(3)	85.83(3)
Br(2)-Mo(2)-Mo(3)	98.485(16)	S(4)-Mo(3)-S(1)	105.15(4)
S(2)-Mo(2)-Mo(1)	52.88(3)	P(3)-Mo(3)-Mo(1)	138.72(3)
S(2)-Mo(2)-Mo(3)	99.20(3)	P(3)-Mo(3)-Mo(2)	135.80(3)
S(2)-Mo(2)-Br(2)	162.25(3)	P(3)-Mo(3)-Br(3)	84.86(3)
S(2)-Mo(2)-S(3)	98.41(4)	S(1)-Mo(3)-Mo(1)	53.84(3)
S(2)-Mo(2)-S(1)	104.94(4)	S(1)-Mo(3)-Mo(2)	54.05(3)
S(2)-Mo(2)-P(2)	79.72(4)	S(1)-Mo(3)-Br(3)	84.17(3)
S(3)-Mo(2)-Mo(1)	98.69(3)	S(1)-Mo(3)-P(3)	164.64(4)
S(3)-Mo(2)-Mo(3)	53.08(3)	N(3)-Mo(3)-Mo(1)	143.57(9)

Tabla 7.28. (continuación). *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
N(3)-Mo(3)-Mo(2)	98.75(9)	C(37)-P(3)-C(30)	108.6(2)
N(3)-Mo(3)-Br(3)	78.37(9)	Mo(1)-S(1)-Mo(2)	72.36(3)
N(3)-Mo(3)-S(3)	88.21(9)	Mo(1)-S(1)-Mo(3)	72.20(3)
N(3)-Mo(3)-S(4)	161.07(9)	Mo(2)-S(1)-Mo(3)	71.88(3)
N(3)-Mo(3)-P(3)	77.47(9)	C(16)-P(2)-Mo(2)	99.10(17)
N(3)-Mo(3)-S(1)	89.80(9)	C(17)-P(2)-Mo(2)	117.91(15)
Mo(1)-S(2)-Mo(2)	74.00(3)	C(17)-P(2)-C(16)	106.1(2)
Mo(3)-S(3)-Mo(2)	73.50(3)	C(23)-P(2)-Mo(2)	121.74(16)
Mo(3)-S(4)-Mo(1)	74.06(3)	C(23)-P(2)-C(16)	108.1(3)
C(2)-P(1)-Mo(1)	99.35(15)	C(23)-P(2)-C(17)	102.6(2)
C(3)-P(1)-Mo(1)	118.64(14)	C(29)-N(3)-Mo(3)	117.4(2)
C(3)-P(1)-C(2)	106.6(2)	C(1)-N(1)-Mo(1)	117.6(3)
C(9)-P(1)-Mo(1)	121.61(14)	C(36)-C(31)-P(3)	120.2(3)
C(9)-P(1)-C(2)	105.8(2)	C(32)-C(31)-P(3)	121.1(3)
C(9)-P(1)-C(3)	103.28(19)	C(32)-C(31)-C(36)	118.7(4)
C(31)-P(3)-Mo(3)	119.48(14)	C(1)-C(2)-P(1)	107.6(3)
C(31)-P(3)-C(30)	106.4(2)	C(8)-C(3)-P(1)	121.7(3)
C(30)-P(3)-Mo(3)	101.87(15)	C(4)-C(3)-P(1)	120.0(3)
C(37)-P(3)-Mo(3)	115.41(14)	C(4)-C(3)-C(8)	118.3(4)
C(37)-P(3)-C(31)	104.41(19)	N(3)-C(29)-C(30)	110.4(3)

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos cristalográficamente equivalentes:

A= -X, 1-Y, -1-Z

7.2.5.3. ESTRUCTURA DE $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ (**11**(BPh_4))

La obtención de cristales adecuados para su determinación estructural se ha llevado a cabo a partir de la sal de tetrafenilborato del catión **11**⁺. La reacción de intercambio iónico se llevó a cabo disolviendo el clúster $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3](\text{Br})$ (**11**(Br)) en metanol y precipitándolo con un exceso de NaBPh_4 . Tras filtrar y lavar con abundante metanol, se obtiene el compuesto $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ (**11**(BPh_4)). La cristalización del complejo se ha llevado a cabo mediante la difusión lenta de vapor de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial triclinico P-1. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión BPh_4^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. En el último mapa de Fourier, se localizó una molécula de diclorometano desordenada en dos posiciones que también se refinaron isotrópicamente. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos.

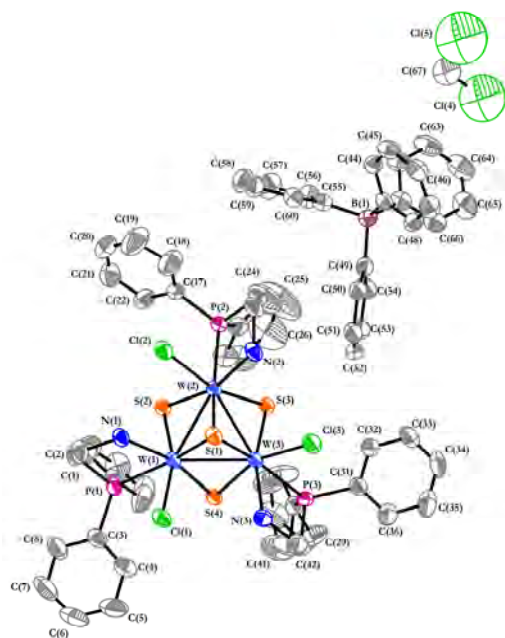


Figura 7.11. Representación ORTEP del compuesto **8**(BPh₄) (elipsoides al 50 % probabilidad).

Tabla 7.29. *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

Datos cristalinos			
Especie	[W ₃ S ₄ Cl ₃ (edpp) ₃](BPh ₄)·(CH ₂ Cl ₂)		
Fórmula	C ₆₇ H ₆₆ BCl ₅ N ₃ P ₃ S ₄ W ₃	Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1	Peso molecular	1873.99
a (Å)	13.6639(3)	α (°)	100.7043(14)
b (Å)	15.5155(3)	β (°)	100.8016(14)
c (Å)	18.3338(3)	γ (°)	108.1880(17)
Z	2	Vol (Å³)	3809.75(14)
Color	Verde	Tamaño del cristal (mm)	0.19 × 0.15 × 0.13
d_{calc} (mg/mm³)	1.778	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	5.337	F (000)	1820.0

Parámetros experimentales

Temperatura (°K)	200.00(14)	R(int)	0.0292
Tiempo por marco (s)	15	R (σ)	0.0239
Límites θ (°)	5.70 y 50	Límites h, k, l (min/máx)	-16 ≤ h ≤ 16 -18 ≤ k ≤ 18 -21 ≤ l ≤ 21
Nº de reflexiones registradas	54015	Nº de reflexiones independientes	12317

Resolución y refinó

Nº de variables	806	G. O. F. en F²	1.134
Nº de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.0399
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0343	wR2 (todos los datos)	0.0806
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.0770	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	1.54 y -1.69		

$$R1 = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum F_0}$$

$$wR2 = \frac{\left[\sum [w(F_0^2 - F_c^2)]^2 \right]}{\left[\sum [w(F_0^2)]^2 \right]}^{1/2}$$

Tabla 7.30. *Distancias de enlace representativas (Å)*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
W(3)-W(2)	2.7588(4)	W(2)-P(2)	2.5391(18)
W(3)-W(1)	2.7493(3)	W(2)-S(2)	2.3099(15)
W(3)-P(3)	2.5423(16)	W(2)-N(2)	2.255(5)
W(3)-S(1)	2.3796(15)	W(2)-S(3)	2.2989(14)
W(3)-Cl(3)	2.4944(17)	W(1)-S(1)	2.3653(15)
W(3)-N(3)	2.285(6)	W(1)-P(1)	2.5410(16)
W(3)-S(3)	2.3041(15)	W(1)-Cl(1)	2.4875(16)
W(3)-S(4)	2.3155(15)	W(1)-S(2)	2.3167(16)
W(2)-W(1)	2.7405(3)	W(1)-N(1)	2.265(5)
W(2)-Cl(2)	2.5023(16)	W(1)-S(4)	2.2979(15)
W(2)-S(1)	2.3695(16)		

Tabla 7.31. *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
W(1)-W(3)-W(2)	59.675(9)	S(2)-W(2)-W(1)	53.79(4)
P(3)-W(3)-W(2)	139.83(4)	S(2)-W(2)-Cl(2)	88.81(5)
P(3)-W(3)-W(1)	131.00(4)	S(2)-W(2)-S(1)	106.96(5)
S(1)-W(3)-W(2)	54.32(4)	S(2)-W(2)-P(2)	87.73(6)
S(1)-W(3)-W(1)	54.35(4)	N(2)-W(2)-W(3)	99.72(17)
S(1)-W(3)-P(3)	165.44(6)	N(2)-W(2)-W(1)	140.39(17)
S(1)-W(3)-Cl(3)	85.64(6)	N(2)-W(2)-Cl(2)	78.53(17)
Cl(3)-W(3)-W(2)	101.61(4)	N(2)-W(2)-S(1)	85.83(17)
Cl(3)-W(3)-W(1)	139.88(4)	N(2)-W(2)-P(2)	77.62(17)
Cl(3)-W(3)-P(3)	87.05(6)	N(2)-W(2)-S(2)	161.59(17)
N(3)-W(3)-W(2)	142.10(16)	N(2)-W(2)-S(3)	90.76(17)
N(3)-W(3)-W(1)	96.41(17)	S(3)-W(2)-W(3)	53.26(4)
N(3)-W(3)-P(3)	78.03(17)	S(3)-W(2)-W(1)	99.98(4)
N(3)-W(3)-S(1)	88.09(17)	S(3)-W(2)-Cl(2)	162.89(5)
N(3)-W(3)-Cl(3)	77.4(2)	S(3)-W(2)-S(1)	105.87(6)
N(3)-W(3)-S(3)	163.21(16)	S(3)-W(2)-P(2)	81.53(5)
N(3)-W(3)-S(4)	86.5(2)	S(3)-W(2)-S(2)	98.11(5)
S(3)-W(3)-W(2)	53.09(4)	W(2)-W(1)-W(3)	60.334(9)
S(3)-W(3)-W(1)	99.59(4)	S(1)-W(1)-W(3)	54.83(4)
S(3)-W(3)-P(3)	87.60(5)	S(1)-W(1)-W(2)	54.71(4)
S(3)-W(3)-S(1)	105.38(5)	S(1)-W(1)-P(1)	162.30(5)
S(3)-W(3)-Cl(3)	93.37(5)	S(1)-W(1)-Cl(1)	84.28(6)
S(3)-W(3)-S(4)	99.08(6)	P(1)-W(1)-W(3)	141.75(4)
S(4)-W(3)-W(2)	98.45(4)	P(1)-W(1)-W(2)	132.96(4)
S(4)-W(3)-W(1)	53.13(4)	Cl(1)-W(1)-W(3)	99.04(4)
S(4)-W(3)-P(3)	77.88(5)	Cl(1)-W(1)-W(2)	138.97(4)
S(4)-W(3)-S(1)	105.91(5)	Cl(1)-W(1)-P(1)	85.97(6)
S(4)-W(3)-Cl(3)	159.94(6)	S(2)-W(1)-W(3)	98.61(4)
W(1)-W(2)-W(3)	59.991(9)	S(2)-W(1)-W(2)	53.56(4)
Cl(2)-W(2)-W(3)	141.31(4)	S(2)-W(1)-S(1)	106.88(5)
Cl(2)-W(2)-W(1)	96.75(4)	S(2)-W(1)-P(1)	79.55(6)
Cl(2)-W(2)-P(2)	83.14(6)	S(2)-W(1)-Cl(1)	162.33(6)
S(1)-W(2)-W(3)	54.66(4)	N(1)-W(1)-W(3)	140.70(15)
S(1)-W(2)-W(1)	54.56(4)	N(1)-W(1)-W(2)	95.29(15)
S(1)-W(2)-Cl(2)	86.81(6)	N(1)-W(1)-S(1)	86.12(15)
S(1)-W(2)-P(2)	162.04(5)	N(1)-W(1)-P(1)	77.55(15)
P(2)-W(2)-W(3)	134.79(4)	N(1)-W(1)-Cl(1)	79.19(18)
P(2)-W(2)-W(1)	141.45(4)	N(1)-W(1)-S(2)	87.78(19)
S(2)-W(2)-W(3)	98.51(4)	N(1)-W(1)-S(4)	164.28(15)

Tabla 7.31. (continuación). *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
S(4)-W(1)-W(3)	53.72(4)	C(3)-P(1)-W(1)	120.5(3)
S(4)-W(1)-W(2)	99.40(4)	C(9)-P(1)-W(1)	117.9(2)
S(4)-W(1)-S(1)	106.95(6)	C(2)-P(1)-W(1)	99.7(2)
S(4)-W(1)-P(1)	88.29(5)	C(17)-P(2)-W(2)	117.5(2)
S(4)-W(1)-Cl(1)	93.19(6)	C(16)-P(2)-W(2)	101.1(3)
S(4)-W(1)-S(2)	96.43(6)	C(23)-P(2)-W(2)	118.5(2)
C(31)-P(3)-W(3)	121.5(2)	W(2)-S(2)-W(1)	72.65(5)
C(37)-P(3)-W(3)	117.9(2)	C(15)-N(2)-W(2)	118.0(5)
C(30)-P(3)-W(3)	99.8(2)	C(1)-N(1)-W(1)	118.5(4)
W(2)-S(1)-W(3)	71.03(4)	C(29)-N(3)-W(3)	116.5(4)
W(1)-S(1)-W(3)	70.82(4)	W(2)-S(3)-W(3)	73.65(4)
W(1)-S(1)-W(2)	70.73(4)	W(1)-S(4)-W(3)	73.16(4)

7.2.5.4. ESTRUCTURA DE $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ ($\mathbf{12}(\text{BPh}_4)$)

La obtención de cristales adecuados para su determinación estructural se ha llevado a cabo a partir de la sal de tetrafenilborato del catión $\mathbf{12}^+$. La reacción de intercambio iónico se llevó a cabo disolviendo el clúster $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3](\text{Br})$ ($\mathbf{12}(\text{Br})$) en metanol y precipitándolo con un exceso de NaBPh_4 . Tras filtrar y lavar con abundante metanol, se obtiene el compuesto $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ ($\mathbf{12}(\text{BPh}_4)$). La cristalización del complejo se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de vapor de éter dietílico sobre una disolución concentrada de este complejo en acetonitrilo. El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial triclínico P-1. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión BPh_4^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. En el último mapa de Fourier, se localizaron una molécula de acetonitrilo y una molécula de dietil éter que también se refinaron anisotrópicamente.

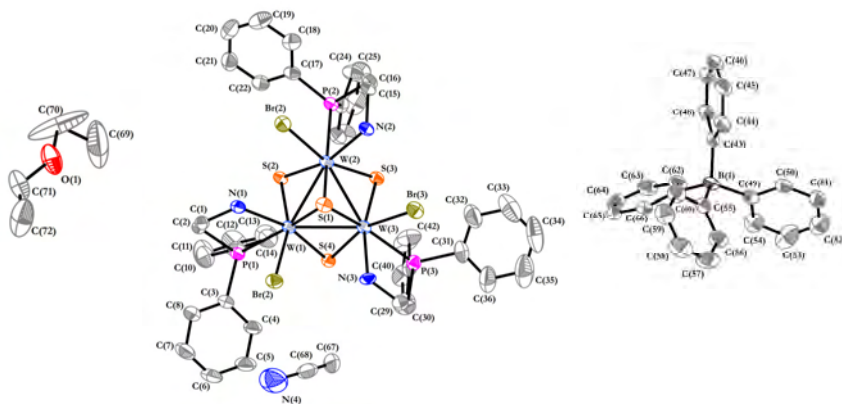


Figura 7.12. Representación ORTEP del compuesto $\mathbf{8}(\text{BPh}_4)$ (elipsoides al 50 % probabilidad).

Tabla 7.32. *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento*

Datos cristalinos			
Especie	[W ₃ S ₄ Br ₃ (edpp) ₃](BPh ₄)·(CH ₃ CN)·(CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₃)		
Fórmula	C ₇₁ H ₆₈ BN ₄ P ₃ S ₄ Br ₃ W ₃ O	Sistema cristalino	Triclínico
Grupo espacial	P-1	Peso molecular	2016.53
a (Å)	14.1815(5)	α (°)	101.274(3)
b (Å)	14.9361(5)	β (°)	105.565(3)
c (Å)	20.2894(7)	γ (°)	105.842(3)
Z	2	Vol (Å³)	3811.6(2)
Color	Verde	Tamaño del cristal (mm)	0.18 × 0.13 × 0.06
d_{calc} (mg/mm³)	1.757	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	6.304	F (000)	1942.0
Parámetros experimentales			
Temperatura (°K)	199.95(10)	R(int)	0.0452
Tiempo por marco (s)	30	R (σ)	0.0238
Límites θ (°)	5.68 y 50	Límites h, k, l (min/máx)	-16 ≤ h ≤ 16 -18 ≤ k ≤ 18 -24 ≤ l ≤ 23
Nº de reflexiones registradas	40721	Nº de reflexiones independientes	13412
Resolución y refinamiento			
Nº de variables	821	G. O. F. en F²	1.077
Nº de restricciones	0		
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0329	R1 (todos los datos)	0.0416
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.0852	wR2 (todos los datos)	0.0921
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	2.74 y -0.90	Máx. desplazam./σ	0.001

$$R1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum F_o}$$

$$wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 7.33. *Distancias de enlace representativas (Å)*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
W(1)-W(2)	2.7509(3)	W(2)-S(2)	2.3074(15)
W(1)-W(3)	2.7516(3)	W(2)-S(1)	2.3450(16)
W(1)-Br(1)	2.6311(7)	W(2)-P(2)	2.5206(16)
W(1)-S(4)	2.3079(14)	W(2)-N(2)	2.292(5)
W(1)-S(2)	2.3129(15)	W(3)-Br(3)	2.6411(7)
W(1)-P(1)	2.5288(16)	W(3)-S(4)	2.3122(15)
W(1)-S(1)	2.3495(16)	W(3)-S(3)	2.3121(15)
W(1)-N(1)	2.281(5)	W(3)-P(3)	2.5423(16)
W(2)-W(3)	2.7534(3)	W(3)-S(1)	2.3406(15)
W(2)-Br(2)	2.6481(7)	W(3)-N(3)	2.284(5)
W(2)-S(3)	2.3101(15)	W(2)-S(2)	2.3074(15)

Tabla 7.34. *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
W(2)-W(1)-W(3)	60.051(9)	S(2)-W(2)-S(3)	99.48(5)
Br(1)-W(1)-W(2)	137.971(18)	S(2)-W(2)-S(1)	106.03(5)
Br(1)-W(1)-W(3)	99.530(18)	S(2)-W(2)-P(2)	85.61(5)
S(4)-W(1)-W(2)	99.01(4)	S(1)-W(2)-W(1)	54.20(4)
S(4)-W(1)-W(3)	53.52(4)	S(1)-W(2)-W(3)	53.94(4)
S(4)-W(1)-Br(1)	94.70(4)	S(1)-W(2)-Br(2)	83.52(4)
S(4)-W(1)-S(2)	98.45(5)	S(1)-W(2)-P(2)	163.93(5)
S(4)-W(1)-P(1)	86.93(5)	P(2)-W(2)-W(1)	139.06(4)
S(4)-W(1)-S(1)	105.96(5)	P(2)-W(2)-W(3)	136.22(4)
S(2)-W(1)-W(2)	53.37(4)	P(2)-W(2)-Br(2)	84.63(4)
S(2)-W(1)-W(3)	99.65(4)	N(2)-W(2)-W(1)	142.11(13)
S(2)-W(1)-Br(1)	160.69(4)	N(2)-W(2)-W(3)	97.12(12)
S(2)-W(1)-P(1)	82.42(5)	N(2)-W(2)-Br(2)	76.66(13)
S(2)-W(1)-S(1)	105.70(5)	N(2)-W(2)-S(3)	86.46(13)
P(1)-W(1)-W(2)	135.78(4)	N(2)-W(2)-S(2)	162.38(13)
P(1)-W(1)-W(3)	140.38(4)	N(2)-W(2)-S(1)	88.05(13)
P(1)-W(1)-Br(1)	84.23(4)	N(2)-W(2)-P(2)	78.66(13)
S(1)-W(1)-W(2)	54.05(4)	W(1)-W(3)-W(2)	59.962(9)
S(1)-W(1)-W(3)	53.93(4)	Br(3)-W(3)-W(1)	137.898(18)
S(1)-W(1)-Br(1)	84.00(4)	Br(3)-W(3)-W(2)	99.853(17)
S(1)-W(1)-P(1)	163.20(5)	S(4)-W(3)-W(1)	53.37(4)
N(1)-W(1)-W(2)	96.87(11)	S(4)-W(3)-W(2)	98.84(4)
N(1)-W(1)-W(3)	142.04(13)	S(4)-W(3)-Br(3)	161.24(4)
N(1)-W(1)-Br(1)	77.29(12)	S(4)-W(3)-P(3)	80.40(5)
N(1)-W(1)-S(4)	163.00(12)	S(4)-W(3)-S(1)	106.12(5)
N(1)-W(1)-S(2)	86.21(13)	S(3)-W(3)-W(1)	99.57(4)
N(1)-W(1)-P(1)	77.45(13)	S(3)-W(3)-W(2)	53.41(4)
N(1)-W(1)-S(1)	88.28(13)	S(3)-W(3)-Br(3)	94.06(4)
W(1)-W(2)-W(3)	59.987(9)	S(3)-W(3)-S(4)	98.36(5)
Br(2)-W(2)-W(1)	99.534(16)	S(3)-W(3)-P(3)	88.34(5)
Br(2)-W(2)-W(3)	137.367(18)	S(3)-W(3)-S(1)	105.70(5)
S(3)-W(2)-W(1)	99.64(4)	P(3)-W(3)-W(1)	133.71(4)
S(3)-W(2)-W(3)	53.47(4)	P(3)-W(3)-W(2)	141.45(4)
S(3)-W(2)-Br(2)	160.62(4)	P(3)-W(3)-Br(3)	85.99(4)
S(3)-W(2)-S(1)	105.62(5)	S(1)-W(3)-W(1)	54.23(4)
S(3)-W(2)-P(2)	82.75(5)	S(1)-W(3)-W(2)	54.08(4)
S(2)-W(2)-W(1)	53.55(4)	S(1)-W(3)-Br(3)	83.77(4)
S(2)-W(2)-W(3)	99.74(4)	S(1)-W(3)-P(3)	163.13(6)
S(2)-W(2)-Br(2)	94.13(4)	N(3)-W(3)-W(1)	95.34(13)

Tabla 7.34. (continuación). *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
N(3)-W(3)-W(2)	140.33(13)	C(31)-P(3)-C(30)	105.7(3)
N(3)-W(3)-Br(3)	77.48(13)	W(2)-S(1)-W(1)	71.75(5)
N(3)-W(3)-S(4)	87.10(14)	W(3)-S(1)-W(1)	71.84(4)
N(3)-W(3)-S(3)	164.49(14)	W(3)-S(1)-W(2)	71.98(4)
N(3)-W(3)-P(3)	78.21(14)	C(23)-P(2)-W(2)	120.8(2)
N(3)-W(3)-S(1)	86.49(14)	C(23)-P(2)-C(16)	106.8(3)
W(1)-S(4)-W(3)	73.11(4)	C(17)-P(2)-W(2)	117.4(2)
W(2)-S(3)-W(3)	73.12(4)	C(17)-P(2)-C(23)	102.3(3)
W(2)-S(2)-W(1)	73.08(5)	C(17)-P(2)-C(16)	107.5(3)
C(9)-P(1)-W(1)	120.9(2)	C(16)-P(2)-W(2)	101.2(2)
C(9)-P(1)-C(2)	106.2(3)	C(29)-N(3)-W(3)	116.6(4)
C(2)-P(1)-W(1)	100.5(2)	C(15)-N(2)-W(2)	116.5(4)
C(3)-P(1)-W(1)	119.1(2)	C(1)-N(1)-W(1)	118.9(3)
C(3)-P(1)-C(9)	102.1(3)	N(1)-C(1)-C(2)	110.2(5)
C(3)-P(1)-C(2)	106.7(3)	C(29)-C(30)-P(3)	108.7(4)
C(30)-P(3)-W(3)	99.5(2)	C(28)-C(23)-P(2)	122.5(5)
C(37)-P(3)-W(3)	117.4(2)	C(28)-C(23)-C(24)	119.5(6)
C(37)-P(3)-C(30)	107.4(3)	C(24)-C(23)-P(2)	118.0(5)
C(37)-P(3)-C(31)	104.8(3)	C(22)-C(17)-P(2)	117.7(5)
C(31)-P(3)-W(3)	120.7(2)	C(18)-C(17)-P(2)	123.3(6)
C(14)-C(9)-P(1)	121.8(5)	C(17)-C(18)-C(19)	119.9(8)
C(14)-C(9)-C(10)	119.1(6)	C(46)-C(47)-C(48)	121.0(8)
C(10)-C(9)-P(1)	119.1(5)	C(19)-C(20)-C(21)	119.8(7)
N(3)-C(29)-C(30)	110.7(5)	C(8)-C(3)-P(1)	123.7(5)
C(1)-C(2)-P(1)	109.8(4)	C(8)-C(3)-C(4)	118.5(6)
C(24)-C(25)-C(26)	120.5(7)	C(4)-C(3)-P(1)	117.8(5)
C(59)-C(60)-C(55)	124.3(7)		

Transformaciones de simetría utilizadas para generar átomos cristalográficamente equivalentes:

A= 2-X, -Y, 2-Z

7.2.5.5. ESTRUCTURA DE $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OH})_{2.8}\text{Br}_{0.2}(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ (13(BPh₄))

La cristalización del complejo se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de vapor de éter dietílico en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano. El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión BPh_4^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. En el último mapa de Fourier, se localizó una molécula de diclorometano que también se refinó anisotrópicamente. Los parámetros de agitación térmica de los átomos de hidrógeno se fijaron a un valor proporcional al átomo de carbono al que están unidos.

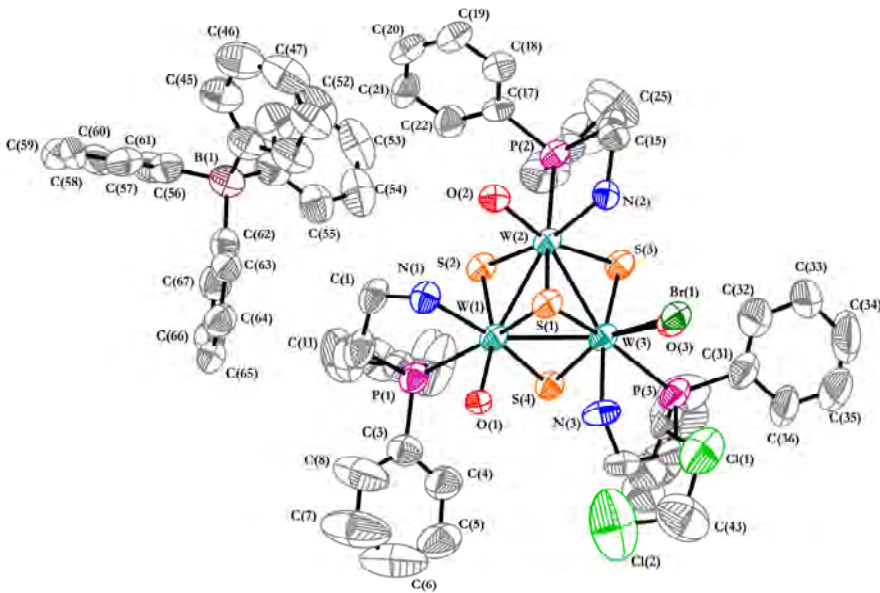


Figura 7.13. Representación ORTEP del compuesto $8(\text{BPh}_4)$ (elipsoides al 50 % probabilidad).

Tabla 7.35. *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento*

Datos cristalinicos			
Especie	[W ₃ S ₄ (OH) _{2.8} Br(edpp) ₃](BPh ₄)·(CH ₂ Cl ₂)		
Fórmula	C ₆₇ H ₇₀ BBR _{0.2} Cl ₂ N ₃ O _{2.8} P ₃ S ₄ W ₃	Sistema cristalinico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /n	Peso molecular	1832.45
a (Å)	14.3856(3)	α (°)	90.00
b (Å)	16.0827(3)	β (°)	99.8558(19)
c (Å)	29.9751(6)	γ (°)	90.00
Z	4	Vol (Å³)	6832.7(2)
Color	Violeta	Tamaño del cristal (mm)	0.11 × 0.10 × 0.06
d_{calc} (mg/mm³)	1.781	λ (Å)	1.5418
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	12.162	F (000)	3570.0
Parámetros experimentales			
Temperatura (°K)	200.00(14)	R(int)	0.0574
Tiempo por marco (s)	20	R (σ)	0.0415
Límites θ (°)	5.92 y 133.2	Límites h, k, l (min/máx)	-17 ≤ h ≤ 17 -16 ≤ k ≤ 19 -35 ≤ l ≤ 35
Nº de reflexiones registradas	58393	Nº de reflexiones independientes	12060
Resolución y refinamiento			
Nº de variables	792	G. O. F. en F²	1.134
Nº de restricciones	0		
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0582	R1 (todos los datos)	0.0885
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1341	wR2 (todos los datos)	0.1528
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	3.46 y -1.73	Máx. desplazam./σ	0.001

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum F_0} \quad wR2 = \frac{\left[\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] \right]^{1/2}}{\left[\sum w(F_0^2)^2 \right]^{1/2}}$$

Tabla 7.36. *Distancias de enlace representativas (Å)*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
W(2)-W(1)	2.7457(7)	W(1)-S(1)	2.363(3)
W(2)-W(3)	2.7693(6)	W(1)-P(1)	2.518(3)
W(2)-S(2)	2.320(3)	W(1)-O(1)	2.216(7)
W(2)-S(1)	2.363(3)	W(1)-N(1)	2.278(9)
W(2)-S(3)	2.331(3)	W(3)-S(4)	2.329(3)
W(2)-P(2)	2.519(3)	W(3)-S(1)	2.366(3)
W(2)-O(2)	2.098(7)	W(3)-S(3)	2.321(3)
W(2)-N(2)	2.275(8)	W(3)-P(3)	2.546(3)
W(1)-W(3)	2.7446(7)	W(3)-N(3)	2.280(9)
W(1)-S(2)	2.338(3)	W(3)-Br(1)	2.473(18)
W(1)-S(4)	2.322(3)	W(3)-O(3)	2.24(3)

Tabla 7.37. *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
W(1)-W(2)-W(3)	59.690(17)	S(1)-W(1)-W(3)	54.56(7)
S(2)-W(2)-W(1)	54.18(7)	S(1)-W(1)-P(1)	158.03(10)
S(2)-W(2)-W(3)	97.89(6)	P(1)-W(1)-W(2)	137.48(8)
S(2)-W(2)-S(1)	107.54(10)	P(1)-W(1)-W(3)	143.99(7)
S(2)-W(2)-S(3)	96.86(9)	O(1)-W(1)-W(2)	136.10(18)
S(2)-W(2)-P(2)	88.19(9)	O(1)-W(1)-W(3)	99.50(17)
S(1)-W(2)-W(1)	54.49(7)	O(1)-W(1)-S(2)	162.22(19)
S(1)-W(2)-W(3)	54.20(6)	O(1)-W(1)-S(4)	98.06(18)
S(1)-W(2)-P(2)	160.93(9)	O(1)-W(1)-S(1)	81.83(19)
S(3)-W(2)-W(1)	99.68(7)	O(1)-W(1)-P(1)	82.5(2)
S(3)-W(2)-W(3)	53.30(7)	O(1)-W(1)-N(1)	82.0(3)
S(3)-W(2)-S(1)	105.45(9)	N(1)-W(1)-W(2)	89.5(3)
S(3)-W(2)-P(2)	82.62(9)	N(1)-W(1)-W(3)	138.4(2)
P(2)-W(2)-W(1)	142.36(7)	N(1)-W(1)-S(2)	83.3(3)
P(2)-W(2)-W(3)	135.88(6)	N(1)-W(1)-S(4)	167.6(2)
O(2)-W(2)-W(1)	97.78(19)	N(1)-W(1)-S(1)	85.0(2)
O(2)-W(2)-W(3)	138.40(18)	N(1)-W(1)-P(1)	77.6(2)
O(2)-W(2)-S(2)	93.92(19)	W(1)-W(3)-W(2)	59.728(17)
O(2)-W(2)-S(1)	84.21(19)	S(4)-W(3)-W(2)	97.94(7)
O(2)-W(2)-S(3)	162.5(2)	S(4)-W(3)-W(1)	53.73(7)
O(2)-W(2)-P(2)	84.01(19)	S(4)-W(3)-S(1)	107.01(10)
O(2)-W(2)-N(2)	79.4(3)	S(4)-W(3)-P(3)	81.34(10)
N(2)-W(2)-W(1)	139.1(2)	S(4)-W(3)-Br(1)	160.1(4)
N(2)-W(2)-W(3)	95.6(2)	S(1)-W(3)-W(2)	54.10(6)
N(2)-W(2)-S(2)	165.5(2)	S(1)-W(3)-W(1)	54.48(7)
N(2)-W(2)-S(1)	84.8(2)	S(1)-W(3)-P(3)	158.50(10)
N(2)-W(2)-S(3)	86.9(2)	S(1)-W(3)-Br(1)	84.4(4)
N(2)-W(2)-P(2)	78.4(2)	S(3)-W(3)-W(2)	53.63(6)
W(3)-W(1)-W(2)	60.582(17)	S(3)-W(3)-W(1)	99.97(7)
S(2)-W(1)-W(2)	53.58(7)	S(3)-W(3)-S(4)	97.41(10)
S(2)-W(1)-W(3)	98.14(7)	S(3)-W(3)-S(1)	105.68(9)
S(2)-W(1)-S(1)	106.94(9)	S(3)-W(3)-P(3)	92.49(10)
S(2)-W(1)-P(1)	84.50(10)	S(3)-W(3)-Br(1)	94.9(4)
S(4)-W(1)-W(2)	98.75(7)	P(3)-W(3)-W(2)	145.92(8)
S(4)-W(1)-W(3)	53.94(7)	P(3)-W(3)-W(1)	134.38(8)
S(4)-W(1)-S(2)	94.06(9)	N(3)-W(3)-W(2)	136.2(3)
S(4)-W(1)-S(1)	107.30(9)	N(3)-W(3)-W(1)	89.2(3)
S(4)-W(1)-P(1)	90.09(10)	N(3)-W(3)-S(4)	84.4(3)
S(1)-W(1)-W(2)	54.47(7)	N(3)-W(3)-S(1)	83.2(3)

Tabla 7.37. (continuación). *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
N(3)-W(3)-S(3)	169.9(3)	W(2)-S(2)-W(1)	72.25(7)
N(3)-W(3)-P(3)	77.9(3)	W(1)-S(4)-W(3)	72.33(8)
N(3)-W(3)-Br(1)	80.9(5)	W(2)-S(1)-W(1)	71.04(7)
Br(1)-W(3)-W(2)	101.9(4)	W(2)-S(1)-W(3)	71.70(8)
Br(1)-W(3)-W(1)	138.6(4)	W(1)-S(1)-W(3)	70.96(7)
Br(1)-W(3)-P(3)	82.6(4)	W(3)-S(3)-W(2)	73.07(8)
O(3)-W(3)-W(2)	105.5(8)	C(23)-P(2)-W(2)	125.2(4)
O(3)-W(3)-W(1)	140.9(9)	C(17)-P(2)-W(2)	113.6(4)
O(3)-W(3)-S(4)	156.5(8)	C(16)-P(2)-W(2)	100.2(4)
O(3)-W(3)-S(1)	87.0(9)	C(37)-P(3)-W(3)	122.1(4)
O(3)-W(3)-S(3)	96.7(9)	C(30)-P(3)-W(3)	99.8(5)
O(3)-W(3)-P(3)	79.4(9)	C(31)-P(3)-W(3)	121.4(5)
O(3)-W(3)-N(3)	78.6(9)	C(9)-P(1)-W(1)	122.0(4)
O(3)-W(3)-Br(1)	3.6(12)	C(3)-P(1)-W(1)	117.0(5)
C(1)-N(1)-W(1)	116.1(7)	C(2)-P(1)-W(1)	100.9(5)
C(29)-N(3)-W(3)	116.6(8)	C(15)-N(2)-W(2)	118.8(6)

7.2.5.6. ESTRUCTURA DE $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ (**15**(BPh_4))

La obtención de cristales de calidad adecuada se ha llevado a cabo mediante evaporación lenta de una disolución concentrada de este complejo en metanol. El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial triclinico P-1. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión BPh_4^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. En el último mapa de Fourier, se localizaron cuatro moléculas de metanol que también se refinaron anisotrópicamente. Los hidrógenos de estas moléculas no se incluyeron en el refinado final.

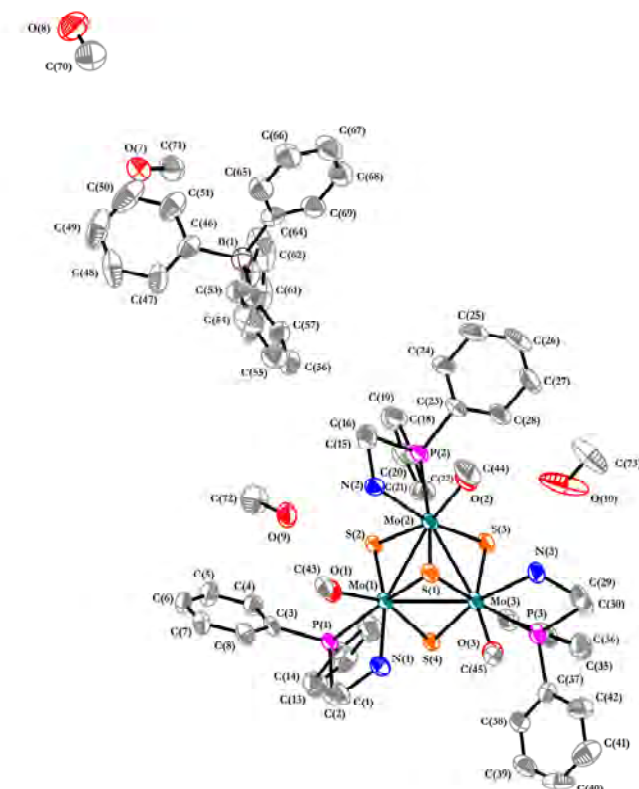


Figura 7.14. Representación ORTEP del compuesto **8**(BPh_4) (elipsoides al 50 % probabilidad).

Tabla 7.38. *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinó*

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	[Mo ₃ S ₄ (OCH ₃) ₃ (edpp) ₃](BPh ₄)·(CH ₃ OH) ₄		
Fórmula	C ₇₃ H ₉₃ B ₁ Mo ₃ N ₃ O ₇ P ₃ S ₄	Sistema cristalinó	Triclínico
Grupo espacial	P-1	Peso molecular	3099.01
a (Å)	18.3620(4)	α (°)	113.0821(16)
b (Å)	20.3453(3)	β (°)	101.2477(17)
c (Å)	21.8810(4)	γ (°)	97.2159(15)
Z	2	Vol (Å³)	7188.1(2)
Color	Marrón	Tamaño del cristal (mm)	0.18 × 0.11 × 0.06
d_{calc} (mg/mm³)	1.432	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	0.748	F (000)	3140.0
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	149.9(3)	R(int)	0.0527
Tiempo por marco (s)	200	R (σ)	0.1016
Límites θ (°)	5.58 y 45	Límites h, k, l (min/máx)	-19 ≤ h ≤ 19 -21 ≤ k ≤ 21 -23 ≤ l ≤ 22
N° de reflexiones registradas	73533	N° de reflexiones independientes	18761
<i>Resolución y refinó</i>			
N° de variables	1631	G. O. F. en F²	1.089
N° de restricciones	4	R1 (todos los datos)	0.0855
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0651	wR2 (todos los datos)	0.1985
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1824	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	1.68 y -1.12		

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum F_0}$$

$$wR2 = \frac{\left[\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] \right]}{\left[\sum [w(F_0^2)^2] \right]^{1/2}}$$

Tabla 7.39. *Distancias de enlace representativas (Å)*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-Mo(2)	2.7649(9)	Mo(2)-P(2)	2.531(2)
Mo(1)-Mo(3)	2.7723(9)	Mo(2)-S(1)	2.372(2)
Mo(1)-S(4)	2.332(2)	Mo(2)-O(2)	2.022(6)
Mo(1)-S(2)	2.295(2)	Mo(2)-N(2)	2.326(7)
Mo(1)-P(1)	2.519(2)	Mo(3)-S(4)	2.297(2)
Mo(1)-S(1)	2.383(2)	Mo(3)-S(3)	2.325(2)
Mo(1)-O(1)	1.999(6)	Mo(3)-P(3)	2.515(2)
Mo(1)-N(1)	2.303(7)	Mo(3)-S(1)	2.374(2)
Mo(2)-Mo(3)	2.7803(10)	Mo(3)-O(3)	2.020(6)
Mo(2)-S(2)	2.334(2)	Mo(3)-N(3)	2.320(6)
Mo(2)-S(3)	2.312(2)		

Tabla 7.40. *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
Mo(2)-Mo(1)-Mo(3)	60.28(2)	P(2)-Mo(2)-Mo(1)	131.86(6)
S(4)-Mo(1)-Mo(2)	98.53(5)	P(2)-Mo(2)-Mo(3)	142.57(6)
S(4)-Mo(1)-Mo(3)	52.63(5)	S(1)-Mo(2)-Mo(1)	54.63(5)
S(4)-Mo(1)-P(1)	80.00(7)	S(1)-Mo(2)-Mo(3)	54.17(6)
S(4)-Mo(1)-S(1)	105.35(7)	S(1)-Mo(2)-P(2)	162.58(8)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	53.98(5)	O(2)-Mo(2)-Mo(1)	144.6(2)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	98.88(5)	O(2)-Mo(2)-Mo(3)	105.0(2)
S(2)-Mo(1)-S(4)	96.45(8)	O(2)-Mo(2)-S(2)	157.1(2)
S(2)-Mo(1)-P(1)	85.18(7)	O(2)-Mo(2)-S(3)	95.10(19)
S(2)-Mo(1)-S(1)	106.96(8)	O(2)-Mo(2)-P(2)	80.6(2)
S(2)-Mo(1)-N(1)	164.42(18)	O(2)-Mo(2)-S(1)	90.2(2)
P(1)-Mo(1)-Mo(2)	138.92(6)	O(2)-Mo(2)-N(2)	79.9(3)
P(1)-Mo(1)-Mo(3)	132.63(6)	N(2)-Mo(2)-Mo(1)	92.35(17)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.25(5)	N(2)-Mo(2)-Mo(3)	139.35(18)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	54.19(5)	N(2)-Mo(2)-S(2)	85.11(19)
S(1)-Mo(1)-P(1)	165.77(8)	N(2)-Mo(2)-P(2)	77.96(19)
O(1)-Mo(1)-Mo(2)	106.19(17)	N(2)-Mo(2)-S(1)	85.94(19)
O(1)-Mo(1)-Mo(3)	144.60(18)	Mo(1)-Mo(3)-Mo(2)	59.73(2)
O(1)-Mo(1)-S(4)	155.21(18)	S(4)-Mo(3)-Mo(1)	53.78(5)
O(1)-Mo(1)-S(2)	96.56(18)	S(4)-Mo(3)-Mo(2)	98.95(6)
O(1)-Mo(1)-P(1)	80.19(18)	S(4)-Mo(3)-S(3)	96.52(8)
O(1)-Mo(1)-S(1)	90.84(18)	S(4)-Mo(3)-P(3)	84.81(7)
O(1)-Mo(1)-N(1)	78.6(3)	S(4)-Mo(3)-S(1)	106.78(7)
N(1)-Mo(1)-Mo(2)	141.55(17)	S(4)-Mo(3)-N(3)	162.34(19)
N(1)-Mo(1)-Mo(3)	93.28(18)	S(3)-Mo(3)-Mo(1)	97.88(6)
N(1)-Mo(1)-S(4)	83.21(19)	S(3)-Mo(3)-Mo(2)	52.94(6)
N(1)-Mo(1)-P(1)	79.41(18)	S(3)-Mo(3)-P(3)	82.33(8)
N(1)-Mo(1)-S(1)	88.05(18)	S(3)-Mo(3)-S(1)	105.60(8)
Mo(1)-Mo(2)-Mo(3)	59.99(2)	P(3)-Mo(3)-Mo(1)	138.47(6)
S(2)-Mo(2)-Mo(1)	52.67(5)	P(3)-Mo(3)-Mo(2)	135.27(6)
S(2)-Mo(2)-Mo(3)	97.69(6)	S(1)-Mo(3)-Mo(1)	54.51(5)
S(2)-Mo(2)-P(2)	79.38(7)	S(1)-Mo(3)-Mo(2)	54.10(6)
S(2)-Mo(2)-S(1)	106.05(7)	S(1)-Mo(3)-P(3)	164.74(8)
S(3)-Mo(2)-Mo(1)	98.41(6)	O(3)-Mo(3)-Mo(1)	105.12(17)
S(3)-Mo(2)-Mo(3)	53.38(6)	O(3)-Mo(3)-Mo(2)	143.33(17)
S(3)-Mo(2)-S(2)	95.74(8)	O(3)-Mo(3)-S(4)	95.61(17)
S(3)-Mo(2)-P(2)	89.53(8)	O(3)-Mo(3)-S(3)	156.94(18)
S(3)-Mo(2)-S(1)	106.09(8)	O(3)-Mo(3)-P(3)	79.32(18)
S(3)-Mo(2)-N(2)	167.10(18)	O(3)-Mo(3)-S(1)	89.49(18)

Tabla 7.40. (continuación). *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
O(3)-Mo(3)-N(3)	78.5(2)	C(24)-C(23)-P(2)	125.7(7)
N(3)-Mo(3)-Mo(1)	143.75(18)	C(28)-C(23)-P(2)	117.9(7)
N(3)-Mo(3)-Mo(2)	95.49(18)	C(15)-C(16)-P(2)	108.9(7)
N(3)-Mo(3)-S(3)	84.1(2)	C(42)-C(37)-P(3)	123.8(7)
N(3)-Mo(3)-P(3)	77.77(19)	N(2)-C(15)-C(16)	110.2(7)
N(3)-Mo(3)-S(1)	89.92(19)	C(29)-C(30)-P(3)	109.2(6)
C(43)-O(1)-Mo(1)	133.1(5)	N(1)-C(1)-C(2)	112.5(7)
C(44)-O(2)-Mo(2)	133.0(9)	N(3)-C(29)-C(30)	110.9(7)
C(45)-O(3)-Mo(3)	131.4(6)	C(17)-P(2)-C(16)	105.8(4)
C(14)-C(9)-P(1)	120.5(7)	C(37)-P(3)-C(30)	106.6(4)
C(32)-C(31)-P(3)	124.0(6)	C(31)-P(3)-C(37)	101.5(4)
C(36)-C(31)-P(3)	118.4(7)	C(31)-P(3)-C(30)	107.5(4)
C(1)-C(2)-P(1)	111.8(6)	C(9)-P(1)-C(2)	106.3(4)
C(22)-C(17)-P(2)	120.4(7)	C(9)-P(1)-C(3)	101.8(4)
C(18)-C(17)-P(2)	120.4(7)	C(3)-P(1)-C(2)	106.0(4)
C(4)-C(3)-P(1)	120.3(6)	C(8)-C(3)-P(1)	122.3(7)

4.2.2.1. ESTRUCTURA DE $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OCH}_3)_3(\text{edpp})_3](\text{BPh}_4)$ (17(BPh₄))

La obtención de cristales de calidad adecuada se ha llevado a cabo mediante evaporación lenta de una disolución concentrada de este complejo en metanol. El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial triclínico P-1. Todos los átomos de la unidad clúster y del anión BPh_4^- se refinaron anisotrópicamente, excepto los átomos de hidrógeno que fueron generados en posiciones geométricas. En el último mapa de Fourier, se localizó una molécula de metanol que también se refinó anisotrópicamente. Los hidrógenos de esta molécula no se incluyeron en el refinamiento final.

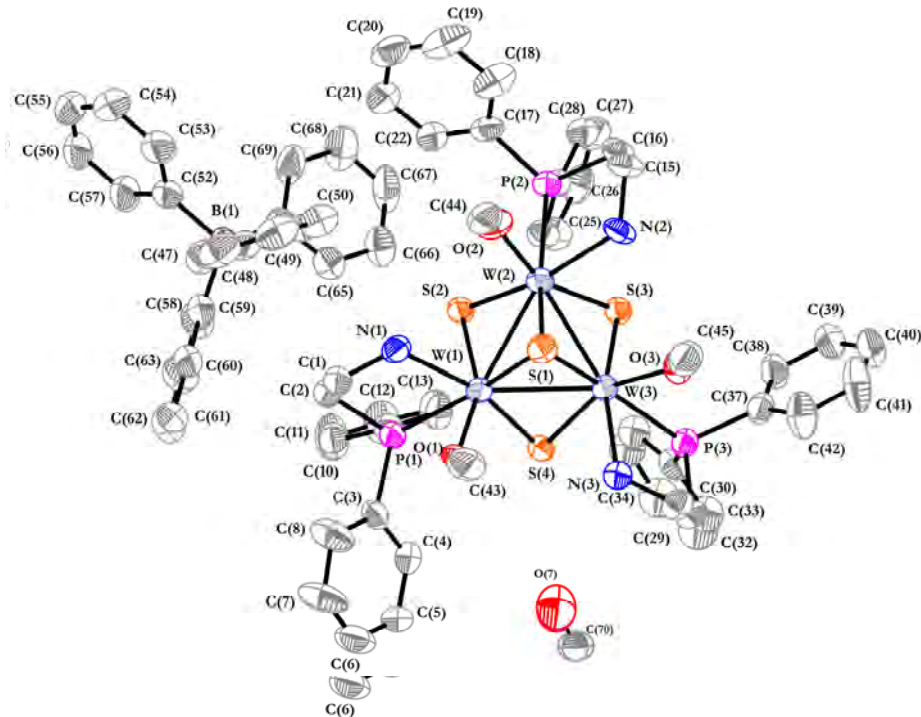


Figura 7.15. Representación ORTEP del compuesto $8(\text{BPh}_4)$ (elipsoides al 50 % probabilidad).

Tabla 7.41. *Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento*

Datos cristalinicos			
Especie	[W ₃ S ₄ (OCH ₃) ₃ (edpp) ₃](BPh ₄)·(CH ₃ OH)		
Fórmula	C ₇₀ H ₈₁ BN ₃ P ₃ S ₄ W ₃ O ₄	Sistema cristalinico	Triclínico
Grupo espacial	P-1	Peso molecular	3587.70
a (Å)	14.7148(4)	α (°)	90.8329(15)
b (Å)	19.2420(4)	β (°)	92.4448(16)
c (Å)	25.4644(4)	γ (°)	108.203(2)
Z	2	Vol (Å³)	6840.0(3)
Color	Violeta	Tamaño del cristal (mm)	0.42 × 0.08 × 0.02
d_{calc} (mg/mm³)	1.742	λ (Å)	1.5418
Coefficiente de adsorción (mm⁻¹)	11.307	F (000)	3516.0
Parámetros experimentales			
Temperatura (°K)	150.00(10)	R(int)	0.0620
Tiempo por marco (s)	19	R (σ)	0.0398
Límites θ (°)	5.88 y 146.64	Límites h, k, l (min/máx)	-16 ≤ h ≤ 18 -23 ≤ k ≤ 23 -31 ≤ l ≤ 31
Nº de reflexiones registradas	134318	Nº de reflexiones independientes	26974
Resolución y refinamiento			
Nº de variables	1514	G. O. F. en F²	1.104
Nº de restricciones	6	R1 (todos los datos)	0.0779
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0571	wR2 (todos los datos)	0.1625
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1468	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	3.55 y -1.88		

$$R1 = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum F_0}$$

$$wR2 = \frac{\left[\sum [w(F_0^2 - F_c^2)]^2 \right]}{\left[\sum [w(F_0^2)]^2 \right]}^{1/2}$$

Tabla 7.42. *Distancias de enlace representativas (Å)*

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
W(2)-W(1)	2.7638(6)	W(1)-S(4)	2.309(2)
W(2)-W(3)	2.7508(6)	W(1)-O(1)	1.997(6)
W(2)-S(2)	2.314(2)	W(1)-N(1)	2.298(7)
W(2)-S(3)	2.347(2)	W(1)-S(1)	2.389(2)
W(2)-P(2)	2.521(2)	W(3)-S(3)	2.311(2)
W(2)-N(2)	2.312(7)	W(3)-S(4)	2.342(2)
W(2)-S(1)	2.380(2)	W(3)-P(3)	2.510(2)
W(2)-O(2)	1.994(7)	W(3)-O(3)	2.011(6)
W(1)-W(3)	2.7647(6)	W(3)-S(1)	2.389(2)
W(1)-S(2)	2.355(2)	W(3)-N(3)	2.308(8)
W(1)-P(1)	2.516(2)		

Tabla 7.43. *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
W(3)-W(2)-W(1)	60.175(14)	P(1)-W(1)-W(2)	133.25(6)
S(2)-W(2)-W(1)	54.39(6)	P(1)-W(1)-W(3)	139.16(6)
S(2)-W(2)-W(3)	99.79(6)	S(4)-W(1)-W(2)	99.75(6)
S(2)-W(2)-S(3)	95.94(8)	S(4)-W(1)-W(3)	54.08(5)
S(2)-W(2)-P(2)	87.89(8)	S(4)-W(1)-S(2)	98.11(8)
S(2)-W(2)-S(1)	107.42(8)	S(4)-W(1)-P(1)	85.48(8)
S(3)-W(2)-W(1)	97.93(6)	S(4)-W(1)-S(1)	106.89(8)
S(3)-W(2)-W(3)	53.20(5)	O(1)-W(1)-W(2)	142.3(2)
S(3)-W(2)-P(2)	82.14(8)	O(1)-W(1)-W(3)	105.93(19)
S(3)-W(2)-S(1)	106.85(8)	O(1)-W(1)-S(2)	155.7(2)
P(2)-W(2)-W(1)	142.19(6)	O(1)-W(1)-P(1)	81.6(2)
P(2)-W(2)-W(3)	135.11(6)	O(1)-W(1)-S(4)	96.4(2)
N(2)-W(2)-W(1)	139.6(2)	O(1)-W(1)-N(1)	78.4(3)
N(2)-W(2)-W(3)	90.2(2)	O(1)-W(1)-S(1)	88.3(2)
N(2)-W(2)-S(2)	165.9(2)	N(1)-W(1)-W(2)	93.5(2)
N(2)-W(2)-S(3)	82.1(2)	N(1)-W(1)-W(3)	142.2(2)
N(2)-W(2)-P(2)	78.1(2)	N(1)-W(1)-S(2)	82.3(2)
N(2)-W(2)-S(1)	86.4(2)	N(1)-W(1)-P(1)	78.4(2)
S(1)-W(2)-W(1)	54.72(6)	N(1)-W(1)-S(4)	163.6(2)
S(1)-W(2)-W(3)	54.92(6)	N(1)-W(1)-S(1)	88.6(2)
S(1)-W(2)-P(2)	160.90(8)	S(1)-W(1)-W(2)	54.43(6)
O(2)-W(2)-W(1)	106.0(2)	S(1)-W(1)-W(3)	54.64(6)
O(2)-W(2)-W(3)	142.2(2)	S(1)-W(1)-P(1)	164.94(8)
O(2)-W(2)-S(2)	97.5(2)	W(2)-W(3)-W(1)	60.146(14)
O(2)-W(2)-S(3)	156.0(3)	S(3)-W(3)-W(2)	54.40(6)
O(2)-W(2)-P(2)	78.6(2)	S(3)-W(3)-W(1)	98.78(6)
O(2)-W(2)-N(2)	80.0(3)	S(3)-W(3)-S(4)	96.78(8)
O(2)-W(2)-S(1)	87.9(2)	S(3)-W(3)-P(3)	85.01(8)
C(1)-N(1)-W(1)	115.1(6)	S(3)-W(3)-S(1)	107.73(8)
C(45)-O(3)-W(3)	132.7(7)	S(4)-W(3)-W(2)	99.29(6)
C(15)-N(2)-W(2)	117.0(6)	S(4)-W(3)-W(1)	52.99(5)
W(2)-S(1)-W(1)	70.84(6)	S(4)-W(3)-P(3)	81.24(8)
W(2)-S(1)-W(3)	70.46(7)	S(4)-W(3)-S(1)	105.83(8)
W(3)-S(1)-W(1)	70.72(7)	P(3)-W(3)-W(2)	139.32(6)
W(2)-W(1)-W(3)	59.679(14)	P(3)-W(3)-W(1)	134.23(6)
S(2)-W(1)-W(2)	53.03(6)	O(3)-W(3)-W(2)	103.8(2)
S(2)-W(1)-W(3)	98.39(6)	O(3)-W(3)-W(1)	142.5(2)
S(2)-W(1)-P(1)	80.22(8)	O(3)-W(3)-S(3)	96.3(2)
S(2)-W(1)-S(1)	105.82(8)	O(3)-W(3)-S(4)	156.9(2)

Tabla 7.43. (continuación). *Ángulos de enlace representativos (°)*

Átomos	Ángulos	Átomos	Ángulos
O(3)-W(3)-P(3)	81.0(2)	C(16)-P(2)-W(2)	101.1(3)
O(3)-W(3)-S(1)	88.1(2)	C(43)-O(1)-W(1)	131.5(7)
O(3)-W(3)-N(3)	77.9(3)	C(3)-P(1)-C(2)	105.8(5)
S(1)-W(3)-W(2)	54.62(6)	C(23)-P(2)-W(2)	123.0(3)
S(1)-W(3)-W(1)	54.64(6)	C(23)-P(2)-C(17)	104.9(4)
S(1)-W(3)-P(3)	164.18(8)	C(23)-P(2)-C(16)	103.3(5)
N(3)-W(3)-W(2)	142.88(19)	C(9)-P(1)-W(1)	121.8(3)
N(3)-W(3)-W(1)	95.60(19)	C(9)-P(1)-C(2)	106.3(5)
N(3)-W(3)-S(3)	162.5(2)	C(2)-P(1)-W(1)	101.8(3)
N(3)-W(3)-S(4)	83.9(2)	W(3)-S(3)-W(2)	72.40(7)
N(3)-W(3)-P(3)	77.8(2)	W(1)-S(4)-W(3)	72.93(6)
N(3)-W(3)-S(1)	88.7(2)	C(37)-P(3)-W(3)	116.7(3)
W(2)-S(2)-W(1)	72.58(6)	C(37)-P(3)-C(31)	102.1(5)
C(3)-P(1)-W(1)	117.9(3)	C(37)-P(3)-C(30)	107.0(5)
C(3)-P(1)-C(9)	101.9(5)	C(31)-P(3)-W(3)	122.4(3)
C(17)-P(2)-W(2)	115.5(3)	C(31)-P(3)-C(30)	105.2(5)
C(17)-P(2)-C(16)	107.3(5)	C(30)-P(3)-W(3)	102.2(4)

7.3. METODOLOGÍA DE CÁLCULO

Los cálculos que se describen en los capítulos 2 y 3 de esta tesis doctoral se han llevado a cabo a través del paquete de software Gaussian 03²³ al nivel de cálculo B3PW91.^{24,25} Los átomos correspondientes a los metales de transición se han representado mediante el potencial efectivo relativista del grupo de Stuttgart (RECP) y su conjunto de bases asociado.²⁶ aumentado por una función de polarización f con $\alpha = 1.043$ para el Mo y $\alpha = 0.823$ para el W. De igual forma, los átomos de P, S y Si han sido representados mediante el potencial efectivo relativista del grupo de Stuttgart y su conjunto de bases asociado²⁷ aumentado en este caso por una función de polarización d con $\alpha = 0.387$ para el P, $\alpha = 0.503$ para el S y con $\alpha = 0.284$ para el Si. El resto de átomos, esto es, H, C, N, O, F, se han representado mediante un conjunto de funciones de base 6-31G(d,p).²⁸

La optimización de las geometrías de las distintas especies clúster se ha realizado sobre un modelo simplificado donde la difosfina se ha sustituido por dos monofosfinas más sencillas (PH₃). A modo de ejemplo, en la figura 7.16 se representa la estructura del clúster modelo $[M_3S_4H_3(PH_3)_3]^+$.

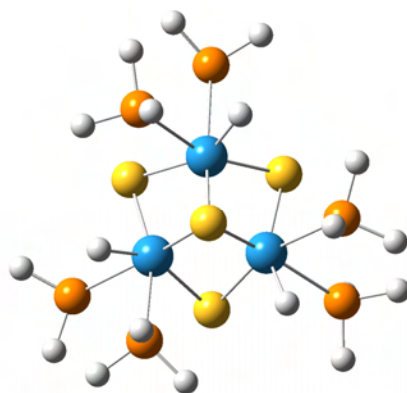


Figura 7.16. Estructura del modelo molecular $[M_3S_4H_3(dmpc)_3]^+$.

Las estructuras se han optimizado en fase gas, sin restricciones de simetría. Además se ha realizado un análisis vibracional para confirmar que los mínimos encontrados así como los estados de transición han sido alcanzados correctamente. La naturaleza de las especies conectadas por un estado de transición se ha determinado calculando el camino de reacción intrínseco (IRC) a lo largo de las dos direcciones del vector de transición y por optimización hasta el punto mínimo.

7.4. BIBLIOGRAFÍA

- (1) MASSLYNX, 4.1 ed.; Waters Ltd.: Milford, MA, **2006**.
- (2) Feliz, M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Coronado, E.; Gomez-Garcia, C. I. *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 4308.
- (3) Cotton, F. A.; Kibala, P. A.; Matusz, M.; McCaleb, C. S.; Sandor, R. B. W. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2623.
- (4) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Gerasko, O. A.; Kolesov, B. A.; Fedorov, V. Y.; Mironov, A. V.; Yufit, D. S.; Slovohotov, Y. L.; Struchkov, Y. T. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *175*, 217.
- (5) Muller, A.; Sarkar, S.; Bhattacharyya, R. G.; Pohl, S.; Dartmann, M. *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1978**, *17*, 535.
- (6) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Mironov, Y. V.; Kolesov, B. A.; Tkachev, S. V.; Fedorov, V. Y. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 39.
- (7) Sasaki, M.; Sakane, G.; Ouchi, T.; Shibahara, T. *J. Cluster Sci.* **1998**, *9*, 25.
- (8) Fedin, V. P.; Gerascko, O. A.; Fedorov, V. E.; Slovokhotov, Y. L.; Struchkov, Y. T. *Izv. Sib. Otd. An. Khim.* **1988**, 64.
- (9) Estevan, F.; Feliz, M.; Llusar, R.; Mata, J. A.; Uriel, S. *Polyhedron* **2001**, *20*, 527.
- (10) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Feliz, M.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Sorribes, I.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5935.
- (11) Cotton, F. A.; Llusar, R.; Eagle, C. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4332.
- (12) Vicent, C.; Feliz, M.; Llusar, R. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12550.

- (13) Baxley, G. T.; Weakley, T. J. R.; Miller, W. K.; Lyon, D. K.; Tyler, D. R. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1997**, *116*, 191.
- (14) Baxley, G. T.; Miller, W. K.; Lyon, D. K.; Miller, B. E.; Nieckarz, G. F.; Weakley, T. J. R.; Tyler, D. R. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6688.
- (15) Fujita, M.; Hiyama, T. *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5405.
- (16) Jager-Fiedler, U.; Klahn, M.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannenberg, A.; Burlakov, V. V.; Rosenthal, U. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2007**, *261*, 184.
- (17) Bruker Analytical X-Ray Systems: Madison, W.; 6.2 ed. **2001**.
- (18) Scheldrick, G. M. *SADABS* Göttingen, **1996**.
- (19) *CrysAlis^{Pro}* version 171.36.24; Agilent Technologies, Santa Clara, CA, **2012**
- (20) Clark, R. C.; Reid, J. S. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1995**, *51*, 887.
- (21) Sheldrick, G. M.; Bruker Analytical X-Ray Systems: Madison, W., Ed. **1997**.
- (22) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339.
- (23) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.;

- Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; A., P. J. Wallingford CT, Gaussian 03 Revision D.02, Wallingford CT, **2004**.
- (24) Perdew, J. P.; Wang, Y. *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- (25) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- (26) Andrae, D.; Haussermann, U.; Dolg, M.; Stoll, H.; Preuss, H. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123.
- (27) Bergner, A.; Dolg, M.; Kuchle, W.; Stoll, H.; Preuss, H. *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431.
- (28) Harihara.Pc; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.



CONCLUSIONES

8. CONCLUSIONES305

De los estudios experimentales y teóricos se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- (i) Las reacciones de sustitución de las fosfinas monodentadas terminales en los complejos de fórmula $M_3S_4X_4(PPh_3)_3(H_2O)_2$ ($M= Mo, W$; $X=Cl, Br$) constituye una vía de síntesis racional para la incorporación de hidroxialquildifosfinas (dhprpe y dhbupe) a la unidad M_3S_4 que conduce a la formación de una nueva familia de clústeres de fórmula $[M_3S_4X_3(\text{hidroxialquildifosfina})_3]^+$ ($M=Mo, W$; $X=Cl, Br$).
- (ii) Los clústeres de molibdeno y wolframio funcionalizados con difosfinas solubles en agua muestran una especiación compleja dependiente del pH. Las difosfinas dhprpe y dhbupe exhiben un comportamiento muy diferente en medio básico. Mientras que los complejos de dhprpe forman especies quelato de fórmula $[W_3S_4(\text{dhprpe-H})_3]^+$, los de dhbupe forman hidroxocomplejos de fórmula $[M_3S_4(OH)_3(\text{dhprpe})_3]^+$ ($M=Mo, W$) como consecuencia de las diferencias de estabilidad existentes que resultan de la formación anillos quelato de seis y siete miembros.
- (iii) La sustitución de los haluros terminales en el clúster $[Mo_3S_4Cl_3(\text{dmpe})_3]^+$ tras la reacción con sales de fórmula $NaQH$ ($Q=O, S$) conduce a la formación de nuevos clústeres de molibdeno funcionalizados con ligandos hidroxilo e hidrosulfuro.
- (iv) Los estudios de disociación EM-ESI en fase gas del clúster $[Mo_3S_4(OH)_3(\text{dmpe})_3]^+$ indican que se requieren condiciones CID más suaves para inducir la disociación en fase gas del hidroxilo clúster catiónico de molibdeno en comparación con el complejo análogo de wolframio. El complejo catiónico $[Mo_3S_4(SH)_3(\text{dmpe})_3]^+$ requiere condiciones más severas para inducir su fragmentación.
- (v) La reactividad bimolecular entre el clúster $[Mo_3S_4(OH)_3(\text{dmpe})_3]^+$ y etanol conduce a la formación de especies etoxo de fórmula

$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$. Esta especie genera aldehído bajo condiciones CID de forma similar a su congénere de wolframio. No se observa reactividad intrínseca del derivado funcionalizado con ligandos hidrosulfuro frente a etanol. El estudio teórico del mecanismo de reacción para la eliminación de aldehído a partir del complejo de molibdeno muestra una disminución general de las barreras energéticas para la transferencia de hidrogeno cuando se compara con el perfil energético del derivado de wolframio.

- (vi) Los hidruros de formula $[\text{M}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) catalizan, bajo radiación microondas, la hidrodefluoración (HDF) de pentafluoropiridina de forma regioselectiva en posición *para* para generar 2,3,5,6-tetrafluoropiridina.
- (vii) El mecanismo propuesto en base a cálculos teóricos DFT implica la descoordinación parcial de la difosfina seguida de un mecanismo de metátesis de enlace sigma M-H/C-F que ocurre a través de un estado de transición de cuatro centros. La posterior coordinación de la difosfina rinde el producto sustituido en posición *para* junto con las especies fluoradas de fórmula $[\text{M}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dmpe})_3]^+$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$).
- (viii) La reacción de los hidruros clúster $[\text{M}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) con ácidos que contienen contraiones fluorados, como el HPF_6 , constituye una vía de síntesis de los fluoruros $[\text{M}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dmpe})_3]^+$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) análogos correspondientes con altos rendimientos.
- (ix) La reducción de los puentes disulfuro existentes en las fases poliméricas de fórmula $\{\text{M}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_n$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) y en los precursores moleculares de molibdeno de fórmula $[\text{MoS}_7\text{Cl}_6]^{2-}$ en presencia del ligando aminofosfina edpp ((2-aminoetil)difenilfosfina) representa una ruta general de síntesis para preparar los clústeres de fórmula $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{edpp})_3](\text{X})$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) que no tienen precedentes. La reacción de síntesis conduce a la formación de un único isómero de entre todos los posibles que sitúa el nitrógeno del

grupo amino por encima del plano trimetálico y el átomo de fósforo por debajo del mismo.

- (x) Los complejos trimetálicos de fórmula $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{edpp})_3]^+$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) son precatalizadores excelentes para la reducción catalítica de nitroarenos a anilinas cuando se usan mezclas $\text{HCOOC}/\text{Et}_3\text{N}$ (5:2) como agente reductor.
- (xi) La reactividad hacia la sustitución que muestra el enlace $\text{W}-\text{Br}$ del clúster $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]^+$ en presencia de NaOH ha permitido la síntesis y caracterización del clúster hidróxido de fórmula $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{edpp})_3]^+$ funcionalizado con ligandos aminofosfina.
- (xii) La sustitución de los ligandos bromo terminales en el clúster $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]^+$ conduce a la formación del hidruro $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{edpp})_3]^+$ tras adaptar el procedimiento sintético descrito para los complejos análogos de molibdeno y wolframio funcionalizados con dmpe.
- (xiii) Las reacciones de sustitución de los haluros terminales en los clústeres de fórmula $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{edpp})_3]^+$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) en presencia de alcoholes y una base, constituye una ruta sintética sencilla para la formación de clústeres alcoxo de fórmula $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{OR})_3(\text{edpp})_3]^+$, ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3$).
- (xiv) Los estudios de disociación en fase gas EM-ESI realizados sobre los complejos de fórmula $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{OR})_3(\text{edpp})_3]^+$, ($\text{R}=\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3$) han permitido identificar especies desprotonadas de fórmula $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{edpp}-\text{H})_3]^+$ como resultado de una pérdida simultánea de un ligando alcoxo y un protón del ligando heterodentado aminofosfina.

From the experimental and theoretical studies presented in this thesis, the following conclusions can be extracted:

- (i) Substitution reactions of the monodentated terminal phosphines in $M_3S_4X_4(PPh_3)_3(H_2O)_2$ ($M= Mo, W$; $X=Cl, Br$) constitutes a rational synthetic route for the incorporation of hydroxyalkyldiphosphines (dhprpe and dhbupe) to the M_3S_4 core. A unique series of water soluble clusters of formula $[M_3S_4X_3(\text{hydroxyalkyldiphosphine})_3]^+$ ($M=Mo, W$; $X=Cl, Br$) have been obtained and fully characterized.
- (ii) Water soluble molybdenum and tungsten clusters bearing water soluble diphosphines show a complicated aqueous speciation depending on de pH. The nature of the water soluble cluster species formed in basic solution is very different for the dhprpe and dhbupe ligands. Whereas dhprpe forms chelated species of formula $[W_3S_4(\text{dhprpe-H})_3]^+$, dhbupe forms hydroxocomplexes of formula $[M_3S_4(OH)_3(\text{dhprpe})_3]^+$ ($M=Mo, W$) surely as a consequence of the different stability achieved with six and seven member chelate rings.
- (iii) The substitutional reactivity of Mo-Cl functional groups in $[Mo_3S_4Cl_3(\text{dmpe})_3]^+$ towards NaQH ($Q=O, S$) salts has allowed us to prepare and full characterize two new trimetallic molybdenum dmpe clusters bearing hydroxo and hydrosulphido terminal ligands.
- (iv) Gas-phase ESI-MS dissociation studies of $[Mo_3S_4(OH)_3(\text{dmpe})_3]^+$ concludes that CID conditions required to induce gas-phase dissociation of the hydroxo trinuclear molybdenum cation are softer compared to its tungsten congener. Hydrosulfido $[Mo_3S_4(SH)_3(\text{dmpe})_3]^+$ cation requires slightly heavier conditions than hydroxo ion to induce gas-phase fragmentations.
- (v) Bimolecular reactivity between the hydroxo $[Mo_3S_4(OH)_3(\text{dmpe})_3]^+$ cluster and ethanol shows a condensation reaction to give ethoxo

$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ species. This specie generates neutral aldehyde under CID conditions, similarly to hydroxo trinuclear tungsten. No intrinsic gas-phase reactivity of the hydrosulphido derivative toward ethanol has been observed. A DFT study of the reaction mechanism for the aldehyde elimination reaction shows a general decrease in the reaction energy profile for the hydrogen transfer process, if compared with the corresponding tungsten reaction profiles, in agreement with the expected higher oxidizing power of molybdenum species compared of those of tungsten.

- (vi) The catalytic hydrodefluorination (HDF) of pentafluoropyridine in the presence of arylsilanes is catalyzed by the tungsten and molybdenum (IV) cluster hydrides of formula $[\text{M}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ and the reaction proceeds regioselectively at the 4 position under microwave radiation to yield the 2,3,5,6-tetrafluoropyridine.
- (vii) A mechanism for the HDF reaction based on DFT calculations has been proposed. It involves the partial decoordination of the diphosphine followed by a M-H/C-F σ -bond metathesis mechanism involving four center transition state (TS) to give 2,3,5,6-tetrafluoropyridine. Subsequent coordination of the dangling diphosphine affords the para substituted product and the $[\text{M}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dmpe})_3]^+$ (M=Mo, W) species are generated.
- (viii) Complexes of formula $[\text{M}_3\text{S}_4\text{F}_3(\text{dmpe})_3]^+$ (M=Mo, W) have been prepared and fully characterized by reacting their hydride precursors with fluoride containing anions in the presence of acids.
- (ix) The reduction of the disulfide bridges present in the polymeric $\{\text{M}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_n$ (M=Mo, W) phases and molecular precursors $[\text{Mo}_7\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$ in the presence of the heterodentate aminophosphine edpp ((2-aminoethyl)diphenylphosphine) ligand represents a general synthetic route to prepare unprecedented trimetallic clusters of formula $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{edpp})_3](\text{X})$ (M= Mo, W; X=Cl, Br). Synthesis reaction affords only one among all possible isomers of formula $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{edpp})_3](\text{X})$ with the nitrogen atoms of the amino group and the

terminal halide atoms are located above the trimetallic plane and the phosphorous atoms are placed below it.

- (x) Trimetallic $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{edpp})_3]^+$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) have been established as excellent precatalysts for the transfer hydrogenation of functionalized nitroarenes in the presence of $\text{HCOOC}/\text{Et}_3\text{N}$ (5:2) mixtures as a reducing agent to afford the corresponding functionalized anilines in moderate or high yields.
- (xi) The substitutional reactivity of W-Br functional groups in $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]^+$ towards NaOH has allowed us to prepare and fully characterize the hydroxo tungsten derivative $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{edpp})_3]^+$ bearing aminophosphine ligands.
- (xii) The $[\text{W}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{edpp})_3]^+$ cluster hydride has been prepared by reaction adapting previously reported synthetic approaches for molybdenum and tungsten dmpe analogues. This process is based on the bromine substitution in the cluster $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{edpp})_3]^+$ by hydride ligands using NaBH_4 in THF.
- (xiii) Substitution reactions of the terminal halide ligands in $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{edpp})_3]^+$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}; \text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) in the presence of alcohols and a base constitutes an easy synthetic route for the synthesis of alcoxo trinuclear clusters bearing edpp ligands of formula $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{OR})_3(\text{edpp})_3]^+$, ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3$).
- (xiv) Gas-phase ESI-MS dissociation studies of $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{OR})_3(\text{edpp})_3]^+$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3$) has allowed us to identify deprotonated species of formula $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{edpp-H})_3]^+$ as a result of a simultaneous loss of alcoxo ligands and deprotonation of the amino group from the heterodentate chelating ligands.



PUBLICACIONES

9. PUBLICACIONES.....315

“Influence of the Ligand Alkyl Chain Length on the Solubility, Aqueous Speciation and Kinetics of Substitution Reactions of Water Soluble M_3S_4 ($M= Mo, W$) Clusters Bearing Hydroxyalkyl Diphosphines”. Tomás F. Beltrán, Rosa Llusar, Maxim Sokolov , Manuel G. Basallote, M. Jesús Fernández-Trujillo and Jose Ángel Pino-Chamorro, *Inorganic Chemistry*, **2013**, DOI: 10.1021 ic400897y317

“Mechanism of the Catalytic Gas-Phase Aldehyde Production from Trinuclear W_3S_4 Complexes Bearing W-OEt groups”. Tomás F. Beltrán, Marta Feliz, Rosa Llusar, Vicent S. Safont and Cristian Vicent, *Catalysis Today*, **2011**, 177, 72-78.227

“Synthesis, structure, gas phase reactivity and catalytic relevance of trinuclear Mo_3S_4 clusters bearing terminal hydroxo and hydrosulfido groups”. Tomás F. Beltrán, Marta Feliz, Rosa Llusar, Vicent S. Safont and Cristian Vicent, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2013**, Submitted.335

“Mechanism of the Catalytic Hydrodefluorination of Pentafluoropyridine by Group Six Triangular Cluster Hydrides containing Phosphines: A Combined Experimental and Theoretical Study”. Tomás F. Beltrán, Marta Feliz, Rosa Llusar, Jose A. Mata and Vicent S. Safont., *Organometallics*, **2011**, 30, 290-297.343

“Synthesis and Structure of Trinuclear Mo_3S_4 Clusters Bearing Heterodentate Aminophosphine Ligands and their Activity in the Catalytic Transfer Hydrogenation of Nitroarenes.”. Tomás F. Beltrán, Rosa Llusar, *Dalton Transactions*, **2013**, Submitted.351

Influence of the Ligand Alkyl Chain Length on the Solubility, Aqueous Speciation, and Kinetics of Substitution Reactions of Water-Soluble M_3S_4 ($M = Mo, W$) Clusters Bearing Hydroxyalkyl Diphosphines

Tomás F. Beltrán,[†] Rosa Llusar,^{*,†} Maxim Sokolov,^{†,‡} Manuel G. Basallote,^{*,§} M. Jesús Fernández-Trujillo,[§] and Jose Ángel Pino-Chamorro[§]

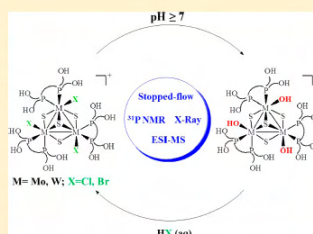
[†]Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló, Spain

[‡]Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS, Prospekt Lavrentyeva 3, 630090 Novosibirsk, Rússia

[§]Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Apartado 40, Puerto Real, 11510 Cádiz, Spain

Supporting Information

ABSTRACT: Water-soluble $[M_3S_4X_3(dhbue)_3]^+$ diphosphino complexes ($dhbue = 1,2$ -bis(bis(hydroxybutyl)phosphino)ethane), 1^+ ($M = Mo, X = Cl$) and 2^+ ($M = W; X = Br$), have been synthesized by extending the procedure used for the preparation of their hydroxypropyl analogues by reaction of the $M_3S_4(PPh_3)_3X_4(solvent)_x$ molecular clusters with the corresponding 1,2-bis(bis(hydroxyalkyl)diphosphino)ethane. The solid state structure of the $[M_3S_4X_3(dhbue)_3]^+$ cation possesses a C_3 symmetry with a cuboidal M_3S_4 unit, and the outer positions are occupied by one halogen and two phosphorus atoms of the diphosphine ligand. At a basic pH, the halide ligands are substituted by hydroxo groups to afford the corresponding $[Mo_3S_4(OH)_3(dhbue)_3]^+$ (1_{OH}^+) and $[W_3S_4(OH)_3(dhbue)_3]^+$ (2_{OH}^+) complexes. This behavior is similar to that found in 1,2-bis(bis(hydroxymethyl)phosphino)ethane (dhmpe) complexes and differs from that observed for 1,2-bis(bis(hydroxypropyl)phosphino)ethane (dhppe) derivatives. In the latter case, an alkylhydroxo group of the functionalized diphosphine replaces the chlorine ligands to afford Mo_3S_4 complexes in which the deprotonated dhppe acts in a tridentate fashion. Detailed studies based on stopped-flow, $^{31}P\{^1H\}$ NMR, and electro spray ionization mass spectrometry techniques have been carried out in order to understand the solution behavior and kinetics of interconversion between the different species formed in solution: 1 and 1_{OH}^+ or 2 and 2_{OH}^+ . On the basis of the kinetic results, a mechanism with two parallel reaction pathways involving water and OH^- attacks is proposed for the formal substitution of halides by hydroxo ligands. On the other hand, reaction of the hydroxo clusters with HX acids occurs with protonation of the OH^- ligands followed by substitution of coordinated water by X^- .



INTRODUCTION

Catalyst development aimed at constraining the metal complex to the aqueous phase of a biphasic process is mostly based on the coordination of hydrophilic ligands to an active metal center.¹ In general, chemical functionalities are introduced into the ligands of a known catalyst in order to preserve the electronic and steric properties that provide stability, activity, and selectivity to the system. In the case of phosphines, ionic functionalities are the most widely used water solubilizing hydrophilic substituents, although nonionic groups such as polyols have also been employed.^{2,3}

Cuboidal clusters containing M_3S_4 ($M = Mo, W$) units have received long-term attention due to their potential as metalloligands in front of a second transition metal M' to yield cubane-type $M_3M'S_4$ clusters that share similarities with some biological catalytic active sites.⁴ Catalytic activity based on the heteroatoms has been demonstrated.⁵ Most recently,

cuboidal molybdenum and tungsten trimetallic M_3S_4 hydride clusters containing diphosphine ligands have been shown to be efficient catalysts for the regioselective defluorination of pentafluoropyridine at the 4-position.⁶ Catalytic activity is higher for the tungsten complexes with turnover numbers close to 100, whereas reactions catalyzed by molybdenum are faster. Furthermore, the molybdenum hydride complexes have also shown an unprecedented catalytic activity for the selective reduction of nitrobenzene derivatives to anilines with almost quantitative conversions and yields.⁷ On the other hand, incomplete cubane-type $Mo_3S_4^{4+}$ aquo clusters supported on a highly oriented pyrolytic graphite possess a high electrocatalytic

Received: April 11, 2013

Revised: June 21, 2013

Accepted: July 2, 2013

activity for hydrogen evolution, which is comparable to that of MoS₂ edge surface sites.^{8,9} These trimetallic clusters also efficiently catalyze the evolution of hydrogen when coupled to a p-type Si semiconductor that harvests red photons in the solar spectrum.^{10,11} Photocatalytic activity of NaTiO₃ for water splitting into H₂ and O₂ has been significantly improved by using Mo₃S₄ molecular complexes as co-catalysts.¹² However, heterogenization of molecular clusters is often limited by leaching phenomena, a problem that can be overcome by tailor-made functionalization of the cluster complex.

The M₃S₄ cluster core is a robust entity, offering unique possibilities of cluster modification from which valuable properties result. Coordination of diphosphine ligands such as in [M₃S₄Y₃(diphosphine)₃]⁺ (Y = halogen, hydrogen) enhances the cluster stability, and proper functionalization of the ligand with hydroxo group leads to water-soluble clusters that are stable along a wide pH range, in contrast with the M₃S₄⁴⁺ (aq) species, whose stability is restricted to acidic media.¹³ The resulting water-soluble complexes are excellent candidates as catalysts under biphasic conditions or as a co-catalyst to be immobilized in solid surfaces. However, one must take into consideration that small ligand variations can have significant effects on the solubility, reactivity, and aqueous speciation of the resulting molecular clusters. This is the case with [Mo₃S₄Cl₃(hydroxyalkyldiphosphine)₃]⁺ complexes, for which reactivity, water solubility, and speciation are strongly affected by the length of the alkyl chain. For example, by increasing the length of the hydroxyalkyldiphosphine's alkyl chain from methyl to propyl, water solubility increases by a factor of one hundred.

Speciation studies have identified a complicated set of solution behaviors for these cluster complexes. Although the cluster cation [Mo₃S₄Cl₃(hydroxyalkyldiphosphine)₃]⁺ maintains its integrity in aqueous HCl solutions for both methyl and propyl ligand chain complexes, the two clusters show remarkable differences under neutral and basic conditions. At neutral pH, the predominant species after dissolving [Mo₃S₄Cl₃(dhmpe)₃]⁺ (dhmpe = 1,2-bis(bis(hydroxymethyl)phosphino)ethane) in water has been identified as [Mo₃S₄(dhmpe)(dhmpe-H)₂(H₂O)]²⁺, whereas [Mo₃S₄Cl₃(dhrpe)₃]⁺ (dhrpe = 1,2-bis(bis(hydroxypropyl)phosphino)ethane) continues to be the major species in aqueous solution with a minor contribution of the [Mo₃S₄(dhrpe)(dhrpe-H)₂(H₂O)]²⁺ dication. The hydroxyalkyldiphosphine ligand in the dicationic species acts in the tridentate chelating mode, in which ring closure occurs through the substitution of the chlorine atom bonded to the metal by an oxygen atom of the hydroxymethyl chain of the ligand. This clearly exemplifies the noninnocent character of the ligand.¹⁴ Addition of the base to [Mo₃S₄(dhmpe)(dhmpe-H)₂(H₂O)]²⁺ leads to OH⁻ coordination with the opening of the chelate rings to give the corresponding [Mo₃S₄(OH)₃(dhmpe)₃]⁺ hydroxo complex. In contrast, the [Mo₃S₄(dhrpe)(dhrpe-H)₂(H₂O)]²⁺ dication closes the chelate ring with the third ligand under basic conditions, with the formation of hydroxo complexes being precluded in this case. Here, we extend our work to other hydroxyalkyldiphosphane complexes, in particular to the dhupe derivatives (dhupe = 1,2-bis(bis(hydroxybutyl)phosphino)ethane) in order to understand such differences. We have also investigated in parallel the chemistry of the tungsten analogues in order to study the metal's influence in the aqueous speciation of this system.

EXPERIMENTAL SECTION

General Remarks. All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere with standard Schlenk techniques. The dhupe diphosphine and (Et₃N)₂[Mo₃S₄Cl₆] were prepared according to the published methods.^{2,15} The starting complexes [M₃S₄X₄(PPh₃)₃]⁺ were prepared from (Et₃N)₂[Mo₃S₄Cl₆] and PPh₃^{16,17} or by excision from polymeric {W₃S₂Br₆}_n phases following published procedures.¹⁷ (H₂O)₂[Mo₆Cl₁₄] was obtained by dissolving Mo₆Cl₁₂ in hot concentrated HCl and allowing the resulting clear yellow solution to cool, giving yellow needles of the product.^{18–20} The remaining reactants were obtained from commercial sources and used as received. Solvents for syntheses were dried and degassed by standard methods before use.

Physical Measurements. All manipulations involving free phosphine ligands were carried out under nitrogen. The complexes with phosphines, once formed, are air stable and were handled in air, showing no trace of decomposition. Elemental analyses were performed on an EA 1108 CHNS microanalyzer. ³¹P{H} NMR spectra were recorded on a Varian MERCURY 300 MHz or a Varian Inova 400 instrument. Chemical shifts are referenced to external 85% H₃PO₄. Electronic absorption spectra were obtained on a PerkinElmer Lambda-19 or a Cary 50 Bio spectrophotometer. Electrospray ionization mass spectra were recorded with a Q-TOF I (quadrupole-hexapole time-of-flight) mass spectrometer with an orthogonal Z-spray electrospray interface (Micromass, Manchester, U.K.) operating at a resolution of approximately 5000 (fwhm). The instrument was calibrated using a solution of NaI in isopropanol/water with *m/z* ranging from 100 to 1900. Sample solutions (2 × 10⁻⁵ M) in water were introduced through a fused-silica capillary to the ESI source via a syringe pump at a flow rate of 10 μL/min. The cone voltage was set to 10 V, unless otherwise stated, to control the extent of fragmentation. Nitrogen was employed as the drying and nebulizing gas. Isotope experimental patterns were compared to the theoretical patterns obtained using the MassLynx 4.0 program.

Kinetic Experiments. The kinetic experiments were carried out with an Applied Photophysics SX-17MV stopped-flow spectrometer provided with a PDA1 photodiode array (PDA) detector. All experiments were carried out at 25.0 °C by mixing an aqueous solution of [M₃S₄X₃(dhupe)₃]⁺X (M = Mo, W; X = Cl, Br) with a previous treatment (0.05–0.10 M) of HX (X = Cl, Br) or KOH with another solution containing an excess of the other reagents, HX (X = Cl, Br) or KOH. When necessary, the ionic strength was kept constant through the experiments by using the required amounts of KNO₃, KCl, or HNO₃. The solutions of the cluster were prepared at concentrations of (1.5–5.5) × 10⁻⁴ M. In all cases, the spectral changes were measured over a wide wavelength range and analyzed with the Specfit program²¹ using the kinetic models indicated in the corresponding section.

Synthesis. [Mo₃S₄Cl₃(dhupe)₃]Cl ([1]Cl). Mo₃S₄Cl₄(PPh₃)₃(H₂O)₂ (0.100 g, 0.072 mmol) and (HOCH₂CH₂CH₂CH₂)₂PCH₂CH₂P(CH₂CH₂CH₂CH₂OH)₂ (dhupe) (0.088 g, 0.230 mmol) were stirred into CH₃CN (25 mL) for 12 h under N₂. A green precipitate, together with some oil, separated. All attempts to filter the product off in air led to it turning completely into a green oil. Therefore, the precipitate was washed only by decantation with CH₃CN (3 × 15 mL) to remove all PPh₃ and then with Et₂O, without filtration, and dried in vacuo. Yield: 0.105 g (85%). NMR ³¹P{¹H} (ca. 0.05 M HCl in 1:1 H₂O/D₂O, 121 MHz), δ (ppm): 34.70, 42.20. Anal. Calcd for C₃₄H₁₂₀Cl₄Mo₃O₁₂P₆S₄: C, 38.0; H, 7.1; Cl, 11.3%. Found: C, 38.3; H, 7.4; O, 12.0%.

[W₃S₄Br₃(dhupe)₃]Br ([2]Br). W₃S₄Br₄(PPh₃)₃(H₂O)₂ (0.100 g, 0.0549 mmol) and (HOCH₂CH₂CH₂CH₂)₂PCH₂CH₂P(CH₂CH₂CH₂CH₂OH)₂ (dhupe) (0.066 g, 0.173 mmol) were stirred into CH₃CN (25 mL) for 12 h under N₂. A dark blue precipitate, together with some oil, separated. Attempts to filter the product off in air led to it turning completely into a dark blue oil. The precipitate was washed by decantation with CH₃CN (3 × 15 mL) to remove all PPh₃ and then with Et₂O, without filtration, and dried in vacuo. Yield: 0.094 g (80%). NMR ³¹P{¹H} (ca. 0.05 M HCl in 1:1

$\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$, 121 MHz), δ (ppm): 11.58, 11.91. Anal. Calcd for $\text{C}_{54}\text{H}_{120}\text{Br}_4\text{W}_3\text{O}_{12}\text{P}_6\text{S}_4$: C, 30.2; H, 5.6; O, 8.9%. Found: C, 30.5; H, 5.4; O, 8.8%.

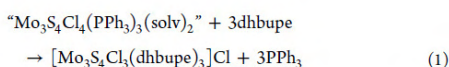
X-ray Studies for $(\text{H}_2\text{O})_4[\text{I}]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]_3$. Single crystals appropriate for diffraction studies were prepared by mixing complex $[\text{I}]\text{Cl}$ (50 mg, 0.031 mmol) dissolved in 1 mL of CH_3OH with 35 mg of $(\text{H}-\text{O})_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]$ (0.029 mmol), also dissolved in 1 mL of CH_3OH , and adding a drop of HCl to the solution. Slow evaporation in an open vial afforded a crop of green crystals suitable for X-ray analysis. Diffraction data were collected at 170 K on an Agilent Supernova diffractometer equipped with an Atlas CCD detector using $\text{Mo K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). No instrument or crystal instabilities were observed during data collection.²² Absorption corrections based on the multiscan method were applied.^{23,24} The structures were solved by direct methods in SHELXS-97 and refined by the full-matrix method based on F^2 with the program SHELXL-97 using the OLEX software package.^{25,26} Crystal data: $\text{C}_{54}\text{H}_{122}\text{Cl}_{24}\text{Mo}_{12}\text{O}_{14}\text{P}_6\text{S}_4$, $M = 3311.65$, triclinic space group $\overline{P}1$, $a = 14.5081(4) \text{ \AA}$, $b = 20.1247(7) \text{ \AA}$, $c = 25.1681(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 105.456(3)^\circ$, $\beta = 103.923(2)^\circ$, $\gamma = 105.522(3)^\circ$, $V = 6427.8(3) \text{ \AA}^3$, $T = 170 \text{ K}$, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) 1.805 \text{ mm}^{-1}$. Reflections collected/unique = 81 900/25 222 ($R_{\text{int}} = 0.0556$). Final refinement converged with $R_1 = 0.1043$ and $R_2 = 0.2375$ for all reflections, $\text{GOF} = 1.058$, max/min residual electron density $+2.84/-2.28 \text{ e/\AA}^{-3}$.

The structure was refined in the triclinic $\overline{P}1$ space group. Anisotropic displacement parameters were refined for all non-H atoms except for the disordered carbon and oxygen atoms of hydroxyalkyl chains. Carbon atom disorder was observed on 3 out of the 12 hydroxybutyl chains, which were refined over two positions. Five oxygen atoms were also refined over two positions. Disordered atoms were all refined with a constraint to the total occupancy of one. The hydrogen atoms bonded to carbon were included at their idealized positions, except for the disordered carbon, and refined as riders with isotropic displacement parameters assigned as 1.2 times the U_{eq} value of the corresponding bonding partner. The hydrogen atoms bonded to oxygen were also treated in a similar way, with isotropic displacement parameters assigned as 1.5 times the U_{eq} value of the corresponding bonding partner. We consider the inclusion of the hydrogen atoms for the disordered CH_2 and OH groups over two positions unjustified. After locating the clusters, two peaks in general positions remained in the difference Fourier map. These peaks were assigned to oxygen from the solvent H_2O molecules and refined anisotropically. The structural figures were drawn using Diamond.²⁷

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis, Solid State, and Solution Structures of the 1^+ and 2^+ Complexes and Spectroscopic Studies on Speciation in Aqueous Solution. Polymeric $\{\text{M}_3\text{Q}_2\text{X}_4/2\text{X}_2\}_n$ one-dimensional phases are the preferred starting material for entry to the chemistry of the incomplete cubane-type M_3Q_4 complexes containing diphosphines, with very few exceptions such as ligand exchange at the preformed Mo_3Q_4 core.^{4,28} One such exception is the synthesis of trinuclear molybdenum and tungsten clusters bearing hydroxyalkyl phosphine ligands. Recently we have shown that in situ-prepared molecular “ $\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_4(\text{PPh}_3)_3(\text{solv})_2$ ” species react with hydroxyalkyldiphosphines to afford the desired $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dihydroxyalkyldiphosphine})_3]^+$ cluster product both for dhmpc (1,2-bis(bis(hydroxymethyl)phosphino)ethane)) and dhprpc (1,2-bis(bis(hydroxypropyl)phosphino)ethane)).^{29,30}

In this work, we have extended the length of the alkyl substituents of the hydroxyalkyl phosphine from methyl and propyl to butyl, as represented in eq 1.



The desired $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhbupe})_3]\text{Cl}$, $[\text{I}]\text{Cl}$, product is isolated in 85% yields. The reaction can be extended to tungsten starting from $\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_4(\text{PPh}_3)_3(\text{solv})_2$ to afford $[\text{W}_3\text{S}_4\text{Br}_3(\text{dhbupe})_3]\text{Br}$ ($[\text{2}]\text{Br}$), also in excellent yields. The generality of this synthetic procedure, first applied for the coordination of TTF (tetrathiafulvalene) functionalized diphosphines to Mo_3Q_4 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), is demonstrated in this work with the isolation of the tungsten cluster analogs.³¹

The molecular structure of 1^+ in $(\text{H}_2\text{O})_4[\text{I}]_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}]_3$ is shown in Figure 1 together with a list of selected bond distances. Bond distances in complex 1^+ compare well with those observed for other diphosphino Mo_3S_4 trinuclear clusters.

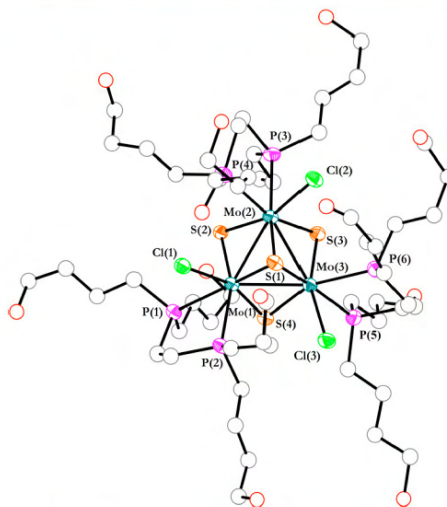


Figure 1. ORTEP representation (50% probability ellipsoids) of the cationic cluster 1^+ with the atom numbering scheme. Disordered carbon and oxygen atoms are omitted for clarity. Selected bond lengths (\AA): $\text{Mo}-\text{Mo}$, 2.7836(11); $\text{Mo}-\mu_3(\text{S}(1))$, 2.363(3); $\text{Mo}-\mu_2(\text{S}-\text{trans}-\text{P})$, 2.327(3); $\text{Mo}-\mu_2(\text{S}-\text{trans}-\text{Cl})$, 2.278(2); $\text{Mo}-\text{Cl}$, 2.494(2); $\text{Mo}-\text{P}(1)$, 2.546(3); $\text{Mo}-\text{P}(2)$, 2.608(3).

The ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum of 1^+ in aqueous HCl solution shows two signals at 42.20 and 34.70 ppm (see Figure 2a) in agreement with the solid state structure. All attempts to grow single crystals of 2^+ failed; however, like its molybdenum analogue, complex 2^+ also presents two signals in its ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum in aqueous HBr solution at 11.58 and 11.91 ppm (see Supporting Information Figure S1a), which supports a molecular structure for 2^+ equivalent to that of 1^+ . Elemental analysis of $[\text{2}]\text{Br}$ agrees with this formulation. Indirect evidence regarding the formulation of 2^+ comes from its speciation studies in aqueous solution, as we will see in the next section.

Water solubility of halogenated molybdenum and tungsten $[\text{1}]\text{Cl}$ and $[\text{2}]\text{Br}$ complexes is moderate (0.005 M) and ranges between that of its dihydroxypropyl analog (0.1 M) and the limited water solubility of the dihydroxymethyl complex (0.001 M). A decrease in water solubility upon increasing the length of the ligand alkyl chain is expected; however, there must be other reasons behind the low solubility of the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dhmpc})_3]\text{Cl}$ salt that we attribute to the formation of oligomers upon

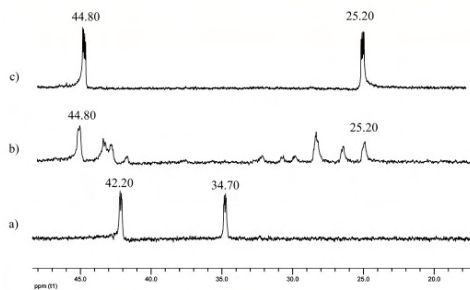


Figure 2. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of 1^+ in (a) 0.05 M HCl (aq) and (b) H_2O and of IOH^+ in (c) 0.05 M NaOH (aq).

displacement of the Cl atom of a cluster unit by the hydroxo group of the diphosphine of a neighbor cluster. As pointed out in the Introduction, the ligand hydroxo groups play a noninnocent role, and this fact conditions the behavior of these complexes in aqueous solutions and the kinetics of their substitution reactions, as we will detail in the next section.

As previously observed for clusters with the related dhmpc and dhprpc ligands,^{29,30} the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra of $[1]\text{Cl}$ or $[2]\text{Br}$ in aqueous solution (Figures 2b and Supporting Information S1b) are relatively crowded due to the partial substitution of one (or two) of the Cl ligands, which causes a lowering of symmetry from C_3 to C_1 ; consequently, up to six phosphorus resonances are observed for each species.^{32–35} Because the spectra show more than six signals, it is evident that the solutions contain a mixture of species. In contrast, solutions containing added HCl or HBr lead to spectra with only two phosphorus signals (Figures 2a and Supporting Information S1a), as expected for C_3 symmetry clusters with three equivalent diphosphines, in agreement with the 1^+ structure. Noticeably, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectra are significantly affected by the cluster concentration, which suggest the occurrence in solution of equilibria involving chloride dissociation in a way similar to that previously reported for the related dhprpc clusters.³⁰ Addition of NaOH to aqueous solutions of $[1]\text{Cl}$ or $[2]\text{Br}$ restores the C_3 symmetry of the cluster, and only two phosphorus signals are observed for both molybdenum and tungsten. The chemical shifts differ from those of the starting complexes, so new species are being generated (Figures 2c and Supporting Information S1c). Unfortunately, all attempts to isolate the products that formed in basic solution as solids failed due to formation of oils, so the characterization of these species was completed by ESI-MS techniques, which have also proved to be very useful for the characterization and reactivity studies of related M_3Q_4 complexes.^{29,30,36}

The ESI mass spectrum of aqueous 2×10^{-5} M solutions of $[1]\text{Cl}$ in Figure 3 (middle) shows a prominent peak centered at $m/z = 779.8$ that can be attributed to the chlorine-free $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhbupe})(\text{dhbupe-H})_2]^{2+}$ dication on the basis of the m/z value and its characteristic isotopic pattern.^{29,30} Because such formulation implies a vacant site in one of the metals, we cannot rule out that the signal at $m/z = 779.8$ results from dissociation of the coordinated water molecule from $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhbupe})(\text{dhbupe-H})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$. Precedents for this formulation come from our earlier investigations on the homologous dhmpc and dhprpc cluster complexes.^{29,30} Upon

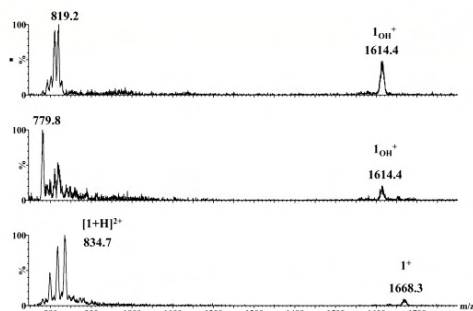


Figure 3. ESI-MS spectra of 2×10^{-5} M solutions of compound $[1]\text{Cl}$ at $U_c = 10$ V in H_2O (middle) and in the presence of aqueous 0.001 M HCl (bottom) and 0.001 NaOH (top). In these experiments, the added amount of HCl or NaOH was limited due to the ionization inhibition effects.

acidification of aqueous solutions of $[1]\text{Cl}$ with HCl, the signal expected for intact 1^+ at $m/z = 1668.3$ is observed together with a doubly charged peak at $m/z = 834.7$ associated to the protonated species $[1+\text{H}]^{2+}$ (Figure 3, bottom). Two extra peaks due to chlorine decoordination, $[1-\text{Cl}]^{2+}$ at $m/z = 817.4$ and $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}(\text{dhbupe})_2(\text{dhbupe-H})]^{2+}$ at $m/z = 797.7$, are also seen in the same region. For the tungsten cluster complex, a peak due to the $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dhbupe})(\text{dhbupe-H})_2]^{2+}$ dication ($m/z = 912.4$) is also seen as the most intense signal at neutral pH; however, in this case, addition of HBr to an aqueous solution of $[2]\text{Br}$ does not significantly change the appearance of the spectrum, and the signal at $m/z = 912.4$ remains as the only peak (see Supporting Information Figure S2).

The apparent discrepancies regarding the predominant species in solution that are inferred from $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR and ESI-MS techniques can be attributed to differences in sample concentration that strongly affect the ratio of the different species in solution. Thus, where both techniques agree that aqueous solutions of $[1]\text{Cl}$ and $[2]\text{Br}$ essentially contain halogen-free dications of formula $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dhbupe})(\text{dhbupe-H})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ or $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dhbupe})(\text{dhbupe-H})_2]^{2+}$, signals corresponding to intact 1^+ and 2^+ cations as the major product in acidic HCl or HBr solutions are only observed by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectroscopy. For the molybdenum system, ESI mass spectra on acidic HCl solutions show other peaks in addition to the ones that are due to the expected intact 1^+ cation and which result from the partial dissociation of the halide ligands. Unexpectedly, the ESI spectra of aqueous solutions of 2^+ do not significantly change upon the addition of HBr, in apparent contradiction with the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR results. Despite the inherent differences between the spectroscopic and spectrometric techniques related to the concentration intervals accessible for each technique that differ by at least 3 orders of magnitude, both techniques evidence that the speciation in $[1]\text{Cl}$ and $[2]\text{Br}$ solutions is dominated by halogen-free species as the solutions are diluted in water.

When NaOH solutions of $[1]\text{Cl}$ were investigated by ESI-MS (Figure 3, top), doubly and singly charged peaks at $m/z = 819.2$ and 1614.4 are observed due to the appearance of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dhbupe})_3+\text{Na}]^{2+}$ and $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OH})_3(\text{dhbupe})_3]^+$ (IOH^+) cations, respectively. This formulation is in agreement with the two signals observed in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$

NMR spectra and the recovery of the C_3 symmetry upon addition of a base to aqueous solutions of the 1^+ cation. This fact unequivocally evidences the solution structure of a new hydroxo trinuclear cluster formed in basic media. Similar results are obtained for the 2^+ tungsten compound, where one peak due to $[W_3S_4(OH)_3(dhbup)_3]^+ (2OH^+)$ at $m/z = 1877.4$ is observed together with a doubly charged peak that results from the doubly charged sodium-containing adduct. The formation of trihydroxo complexes found for the *dhbup* clusters under basic conditions was previously observed for $[Mo_3S_4Cl_3(dhmpe)_3]^+$, and it contrasts with the behavior found for the $[Mo_3S_4Cl_3(dhprp)_3]^+$ cluster complex where addition of a base causes the closure of three six-member $M-O-C-C-C-P$ rings to afford the $[M_3S_4(dhmpe-H)_3]^+$ cation.^{29,30} For the hydroxybutyl system, coordination of the oxygen from the ligand's hydroxo group does not take place, probably because the formation of seven-member ring structures is not favored and tris hydroxo complexes are obtained instead. Tyler et al. have found a similar situation when investigating monometallic iron complexes, but in their case, coordination of the noninnocent hydroxyl diphosphine group does not involve its deprotonation.¹⁴

The UV-vis spectra of solutions containing $[1]Cl$ and $[2]Br$ were recorded under different conditions to obtain the spectra of the different species formed. The spectra of 1^+ and 1_{OH}^+ , represented in Figure 4a, were obtained by using 0.025 M HCl

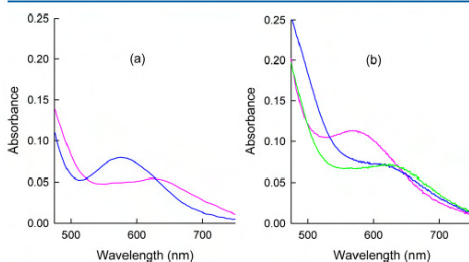


Figure 4. UV-vis spectra at 25 °C for aqueous solutions of $[1]Cl$ and $[1_{OH}]Cl$ under different conditions. (a) $[1]Cl$ in 0.025 M HCl (pink line, $\lambda_{max} = 627$ nm) and $[1_{OH}]Cl$ in 0.025 M KOH (blue line, $\lambda_{max} = 575$ nm); cluster concentration = 1.5×10^{-4} M. (b) $[1]Cl$ in 0.15 M Hpts (blue line, shoulder at ca. 600 nm), $[1]Cl$ in 0.15 M NaCl (green line, $\lambda_{max} = 627$ nm), and $[1]Cl$ in 0.15 M KOH (pink line, $\lambda_{max} = 575$ nm); cluster concentration = 2.7×10^{-4} M.

and 0.025 M KOH, respectively, and they each show one band at 627 and 575 nm, respectively. To be able to discriminate between possible separate effects of H^+ and Cl^- , additional experiments were carried out using Hpts (pts = *p*-toluenesulfonate) instead of HCl. In 0.03–0.15 M Hpts (see Figure 4b), the spectrum is clearly different from those in Figure 4a and shows a shoulder at ca. 600 nm, but it evolves to show the bands for the chloro and hydroxo species when an excess of NaCl or KOH is added. Similar spectra were obtained in additional experiments using HNO_3 instead of Hpts, which indicates that there are no coordinated nitrate or paratoluenesulfonate anions under those conditions, so that the shoulder at 600 nm must be associated with the presence of protons. Similar results were obtained for the tungsten complexes, which show bands at 556 nm for 2^+ and at 510 nm for 2_{OH}^+ (see Supporting Information Figure S3), while the

spectrum in Hpts solution shows a shoulder at ca. 525 nm. It was also observed during the experiments that $[2]Br$ decomposes in aged acidic solutions, so that the maximum of absorbance is shifted in 24 h from 555 to 570 nm (Supporting Information Figure S3) when $[H^+]_f = 0.025$ M.

With regard to the nature of the species formed in acidic solutions in the absence of coordinating anions, two possibilities based on previous results with clusters of related ligands exist: formation of aqua complexes or formation of species with a chelate ring formed with a deprotonated hydroxyl group in the substituted diphosphine. However, the latter possibility can be reasonably ruled out because formation of those species requires deprotonation and occurs in basic solutions,³⁰ whereas in the present case, the new species are formed upon addition of an acid excess. Thus, the most reasonable explanation is that when an excess of acid with a noncoordinating anion is added to a solution containing the hydroxo cluster, the OH^- ligands become protonated and an aqua cluster is formed. In an attempt to determine if the process occurs at all three of the metal centers or only at some of them, $^{31}P\{^1H\}$ NMR spectra of solutions with added Hpts were recorded. Those spectra show multiple signals and resemble those in Figure 2b, thus showing that a mixture of species exist in solution (i.e., complete conversion to the triaqua species is not achieved). This finding is not surprising when the acidity of coordinated water in M_3S_4 clusters is considered, as some of the coordinated water molecules in $M_3S_4(H_2O)_4^{4+}$ clusters ($M = Mo, W$) have been shown to deprotonate even in strongly acidic solutions.^{37,38}

Kinetic Studies Related to the Aqueous Speciation of $[1]Cl$ and $[2]Br$. To avoid the complications caused by the mixtures of species in aqueous solutions of $[1]Cl$ and $[2]Br$, kinetic studies were carried out with solutions containing added HX ($X = Cl$ or Br) or KOH at a concentration large enough (0.025 or 0.050 M) to ensure complete conversion to the trihalide or trihydroxo forms, respectively. In this way, it is expected that the kinetics of the reaction in Scheme 1 could be studied in both directions by adding an excess of the other reagent; that is, base addition to the trichloro or tribromo complexes will cause halide substitution by OH^- , whereas addition of HX to the trihydroxo complexes will lead to the trihalo complexes. The situation is quite similar to that previously found for the related *dhprp* cluster³⁰ except that no hydroxo complexes were formed in that case, and basic solutions contained chelated species with an alkoxy group coordinated at each metal center. Thus, the present *dhbup* clusters provide an excellent opportunity to complete the kinetic study of the reactions relevant to speciation of this kind of cluster in an aqueous solution, and a comparison between the kinetics associated with the OH^- coordination/dissociation (*dhbup* clusters) can be made with those of the chelate ring closure/opening (*dhprp* clusters).

Kinetics of the Substitution of Halide Ligands by Hydroxo Groups. The reactions of $[1]Cl$ and $[2]Br$ with an excess of base have been studied using KOH (0.05–0.475 M) at two concentrations of acid ($[HX] = 0.025$ and 0.050 M, $X = Cl$ and Br). In all cases, the reaction occurs in the time scale of the stopped-flow technique. Although very small spectral changes are also observed at longer times, they do not lead to any change in the position of the absorption maxima and can be attributed to secondary processes (i.e., precipitation).

The spectral changes in the reaction of $[1]Cl$ with a base to produce $[Mo_3S_4(OH)_3(dhbup)_3]^+ (1_{OH}^+)$ are illustrated in

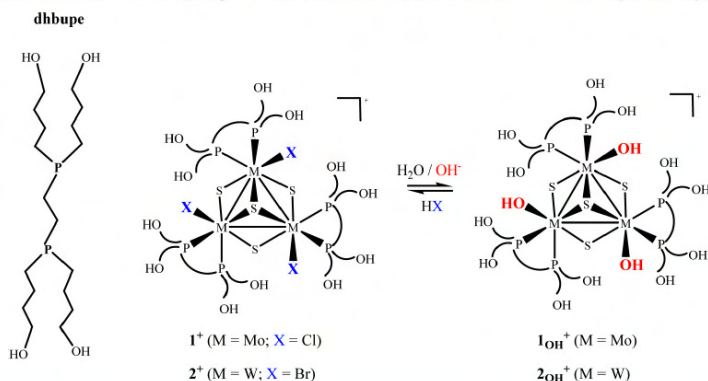
Scheme 1 Substitution Reactions of Halide Ligands by Hydroxo Groups in 1^+ and 2^+ To Afford 1_{OH}^+ and 2_{OH}^+ , and Vice Versa.

Figure 5. The reaction is completed in 1–2 s, and the changes can be satisfactorily fitted to a kinetic model with a single

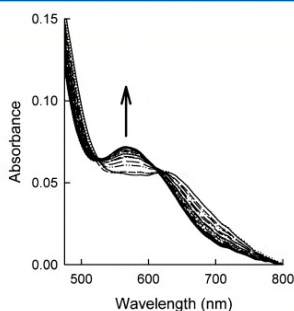


Figure 5. Typical spectral changes for the reaction of $[1]Cl$ with base, which yields $[1_{OH}]Cl$ ($T = 25.0^\circ C$, cluster concentration = 1.5×10^{-4} M, reaction carried out with a starting solution containing 0.025 M HCl).

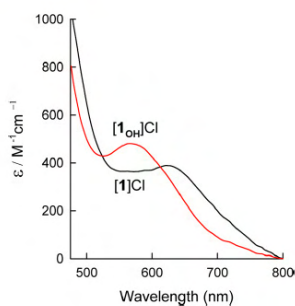


Figure 6. Electronic spectra calculated for the starting complex and the reaction product by fitting the spectral changes in Figure 5 to a single exponential.

exponential. The calculated spectra (Figure 6) show a shift of the maximum from 627 to 575 nm, which coincides with the values expected for substitution of the three chlorides by hydroxide ligands (see previous section). Because a single kinetic step is resolved for the three consecutive substitutions, the conclusion is that the reaction proceeds at the three metal centers with statistically controlled kinetics, and the numerical values of k_{obs} correspond to the rate constant for reaction at the third metal center.^{39–43} The values of k_{obs} show a linear dependence with the base concentration; as shown in Figure 7, similar results are obtained regardless of the HCl concentration, so all data were fitted together using eq 2 to afford a value of $b = 22 \pm 3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

$$k_{obs} = b[OH^-] \quad (2)$$

In contrast, the spectral changes observed for the reaction of $[2]Br$ with base to form $[2_{OH}]Br$ (see Supporting Information Figure S4) require a kinetic model with three consecutive exponentials. This analysis provides calculated spectra for all species formed at the different stages of the reaction, and they are included in Supporting Information Figure S5. In some

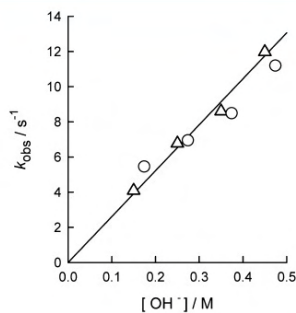


Figure 7. Plot showing the $[OH^-]$ dependence of the observed rate constant for the reaction of $[1]Cl$ with base to form $[1_{OH}]Cl$. The data correspond to two sets of experiments with starting solutions containing different concentrations of HCl (0.025 and 0.05 M as circles and triangles, respectively).

cases, additional spectral changes are also observed at longer times, but they are again very small and irreproducible, so they can be reasonably attributed to secondary processes.

The overall spectral changes show a shift of the absorbance band from approximately 555 to 509 nm, in agreement with the conversion of the tribromide to the trihydroxide cluster, and the calculated spectra in Supporting Information Figure S5 show that this conversion occurs with the formation of reaction intermediates with maxima at 542 and 516 nm, their molar absorptivity values also being intermediate between those of the starting and final products. However, although these spectra show gradual changes that suggest that the metal centers behave as independent chromophores, simplification to a single exponential is not observed because the rate constants for the three consecutive steps deviate with respect to those corresponding to the 3:2:1 ratio expected from statistics, which contrasts with the statistically controlled kinetics observed for the molybdenum system.

There is an additional important difference between the molybdenum and tungsten clusters in the order of reaction with respect to OH^- ; whereas the order is one for the single step resolved for $[1]\text{Cl}$, the values of k_{obs} for the three stages in the reaction of $[2]\text{Br}$ are independent of the base concentration and do not change significantly with the bromide concentration; the mean values for experiments at two different Br^- concentrations are $k_1 = 27 \pm 8 \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 0.7 \pm 0.1 \text{ s}^{-1}$, and $k_3 = 0.13 \pm 0.02 \text{ s}^{-1}$. Moreover, the independence of the rate constants in the presence of an excess of the leaving ligand observed for substitutions in the two clusters rules out a dissociative mechanism for the formation of the trihydroxo clusters.

Kinetics of Substitution of OH^- Groups by Halide Ligands. No spectral changes were observed after mixing the $[1_{\text{OH}}]\text{Cl}$ and $[2_{\text{OH}}]\text{Br}$ tris(hydroxide) clusters with potassium or *n*-tetrabutylammonium chloride or bromide salts. However, the conversion of $[1_{\text{OH}}]\text{Cl}$ and $[2_{\text{OH}}]\text{Br}$ into $[1]\text{Cl}$ and $[2]\text{Br}$ is easily achieved using an excess of HCl or HBr ; therefore, protons must be present for the substitution reaction to take place.

In the case of $[1_{\text{OH}}]\text{Cl}$, the spectral changes (see Supporting Information Figure S6) can be fitted with a single exponential (model $\text{A} \rightarrow \text{B}$), which yields the calculated spectra in Supporting Information Figure S7. As the maximum calculated for A (ca. 600 nm) does not match that for $[1_{\text{OH}}]\text{Cl}$ (575 nm), those experiments indicate that there are additional spectral changes that occur within the stopped-flow mixing time. However, the spectrum of A agrees well with that obtained upon addition of Hpts or HNO_3 (Figure 4b), so it can be concluded that upon addition of an acid excess the OH^- ligands are protonated to generate aqua clusters that evolve to the reaction product. As the maximum calculated for B (627 nm) agrees well with the spectrum of $[1]\text{Cl}$, the spectral changes observed correspond to coordination of three chlorides. The existence of a single resolved step suggests that the process occurs with statistically controlled kinetics. The values of k_{obs} show a first-order dependence with the acid concentration (Figure 8), and fitting the data to eq 3 gives $c = 8 \pm 2 \text{ s}^{-1}$ and $d = 95 \pm 6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

$$k_{\text{obs}} = c + d[\text{HX}]_0 \quad (3)$$

The spectral changes for the reaction of $[2_{\text{OH}}]\text{Br}$ with HBr (Supporting Information Figure S8) are even more complex, and a satisfactory fit requires a model with three consecutive

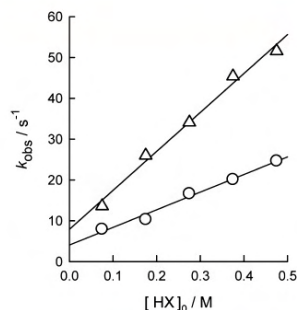


Figure 8. Plots showing the $[\text{HX}]_0$ dependence of the observed rate constant for the reaction of $[1_{\text{OH}}]\text{Cl}$ or $[2_{\text{OH}}]\text{Br}$ with acid to form $[1]\text{Cl}$ (triangles) or $[2]\text{Br}$ (circles).

steps ($\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{D}$; see calculated spectra in Supporting Information Figure S9). Again, the spectrum calculated for A (525 nm) indicates protonation of the coordinated hydroxo groups within the stopped-flow mixing time. Comparison of the spectrum for $[2]\text{Br}$ to those calculated for B, C, and D indicates that conversion to the tribromo cluster occurs in the first resolved kinetic step. The dependence of the rate constant for this step on the HBr concentration is also illustrated in Figure 8 and can also be fitted with eq 3 to give $c = 4 \pm 1 \text{ s}^{-1}$ and $d = 43 \pm 3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. On the other hand, species C and D show an absorption band at ca. 570 nm, which suggests that they are secondary products formed in the presence of an excess of acid. This interpretation agrees with NMR and UV-vis observations that show some instability of the cluster in solution, especially at longer times. Actually, NMR spectra of aged solutions show the appearance of signals for mononuclear species, and the UV-vis spectrum shows that the absorption maximum is shifted to 568–570 nm.

Additional experiments were carried out to separate the effects of the protons and halide anions on the kinetics of reaction. In those experiments, the concentration of one ion was kept constant and the other one was changed. Two series of experiments were carried out for each cluster by keeping the proton concentration constant at two different values (0.475 and 0.075 M), whereas the chloride or bromide concentration was changed within each series. Unfortunately, for both clusters, the experiments with $[\text{H}^+] = 0.075 \text{ M}$ show very small spectral changes that lead to rate constants with large errors and poor reproducibility, so only the experiments with $[\text{H}^+] = 0.475 \text{ M}$ could be analyzed. In this case, the observations were similar to those for the reaction with HX , with spectral changes that occur within the stopped-flow mixing time and k_{obs} values that show a linear dependence with the anion concentration (see Figure S10 in Supporting Information and compare with Figure 8). Actually, fitting the data with eq 4 leads to c and d values similar to those obtained in the experiments with HCl or HBr : $c = 4 \pm 3 \text{ s}^{-1}$ and $d = 94 \pm 10 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for $[1_{\text{OH}}]\text{Cl}$, and $c = 5 \pm 1 \text{ s}^{-1}$ and $d = 40 \pm 3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for $[2_{\text{OH}}]\text{Br}$. The larger discrepancies found between the c values derived for the Mo cluster are probably related to the larger errors associated with the data at the lower concentrations of acid in Figure 8. Because the values of c and d are independent of the proton concentration, it can be concluded that there is no acid-dependent term in the rate law,

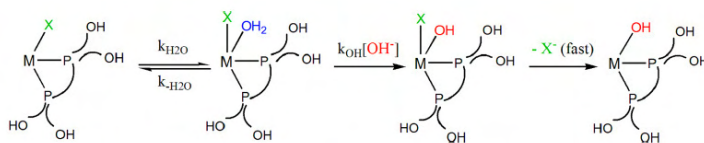
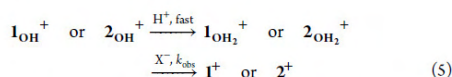


Figure 9. Reaction mechanism for the substitution of coordinated halide by OH^- , leading to the rate law in eq 7. Simplification to an OH^- -independent rate law requires consideration of the water attack as the rate-determining step, whereas simplification to first-order with respect to OH^- requires that the rate-determining step is displaced by the OH^- attack.

so the concentration dependence of the rate constant is represented by eq 4. The whole of this information thus indicates that the conversion of I_{OH}^+ or 2OH^+ to I^+ or 2^+ occurs with OH^- protonation within the stopped-flow mixing time followed by substitution of water by X^- (eq 5).

$$k_{\text{obs}} = c + d[\text{X}^-] \quad (4)$$



Mechanistic Considerations. The different rate laws observed for the reactions of the Mo and W clusters provide very useful mechanistic information that adds to that previously reported for related systems.^{29,30} One main consideration concerns relative rates of reaction at the three metal centers. Classical studies by the group of Sykes showed that substitutions in the $[\text{M}_3\text{Q}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ clusters occur in aqueous solution with statistical kinetics,^{39,41} which indicates that the expected three-phase kinetics is simplified to a single phase because the metal centers behave as independent chromophores, and the rate constants for reaction at the three centers are in the statistical 3:2:1 ratio. Some recent re-examinations using diode-array detection and global analysis of the kinetic data essentially confirm those conclusions.⁴⁴ The mathematical requirements for simplification to a single exponential have also been discussed on the basis of DFT and TD-DFT calculations, and it has been shown that simplification to a single exponential is still possible even in cases where the ratio of the successive rate constants differ from the statistical prediction.⁴³ Actually, reaction at a metal center is reasonably expected to affect the kinetics of reaction at the other centers, so deviation of the rate constants from the statistical prediction should be expected to be observed more frequently. However, previous kinetic studies on reactions of $[\text{M}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{diphosphine})_3]^+$ clusters, where the diphosphine contains hydroxyalkyl groups, have provided examples of both statistical kinetics and deviations from it.^{29,30} A similar situation arises in the present work, so that these systems are in the borderline for the simplification of the rate law to a single exponential. Although the reasons for the existence or the lack of those deviations are not clear yet, the analysis of the numerical values of the rate constants and the spectra calculated for the reaction intermediates indicates that, at least in the present cases, the three metal centers can be reasonably considered to behave as independent chromophores (Supporting Information Figure S5), and deviations arise because the ratio of the rate constants deviates significantly with respect to the 3:2:1 statistical ratio, with values of 100:10:1 for the Mo cluster with dhmpc,²⁹ or the 208:5:1 ratio in the present work for the W cluster with dhbupe.

Another important aspect of the kinetic results in the present work is that rate laws usually have two terms, one dependent on

and the other independent of the entering ligand. Thus, the kinetics of reaction of the aqua clusters with X^- obeys the rate law in eq 4, where c and d correspond to the halide-independent and -dependent terms, respectively. The relative contribution of both pathways depends on the concentration of the entering ligand, although in general the contribution of the c pathway is smaller. For the reaction in the reverse direction, the situation is not so evident because the W cluster shows kinetics independent of the OH^- concentration, whereas the Mo analogue only shows a term with a first-order dependence with respect to OH^- . However, both rate laws can be considered to arise from different simplifications of the common 2-term rate law in eq 6. In that case, the a and b terms would correspond to attacks by water or OH^- anions, respectively, and each one of the clusters would react exclusively through one of those pathways. Although there is an alternative common rate law that would also allow both simplifications (eq 7, Figure 9), we think that eq 6 is favored because simplification of eq 7 to a first-order process with respect to OH^- requires considering that the rate-determining step is displaced by the OH^- attack, which is unlikely because it is a presumably fast proton transfer process, and so it could not be rate-limiting.

$$k_{\text{obs}} = a + b[\text{OH}^-] \quad (6)$$

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{\text{OH}}k_{\text{H}_2\text{O}}[\text{OH}^-]}{k_{-\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{OH}}[\text{OH}^-]} \quad (7)$$

Two-term rate laws, such as those in eqs 4 and 6, can arise from the existence of two parallel reaction pathways or from a contribution by the rate of the reverse reaction in a reversible process. However, the latter possibility can be reasonably excluded in the present case because the absorbance changes are similar for different concentrations of the entering ligand even in the case of the reaction between $[\text{2}]^+\text{Br}$ and OH^- , where the spectral changes show complete formation of the trihydroxo complex despite the rate law only showing an OH^- -independent term. Thus, the reaction in Scheme 1 appears to occur through two parallel pathways in both directions, but in the case of the reaction with HX , the process actually occurs at the aqua cluster formed upon protonation of coordinated hydroxo groups. Direct substitution of OH^- by X^- is not observed when salts are used in the absence of acid. One of the pathways involves a rate-determining direct attack of the entering ligand, X^- or OH^- depending on the direction (b and d pathways in Figure 10). The process could go through formation of an outer-sphere complex or with formation of an intermediate containing both coordinated OH^- and X^- in a pseudoassociative pathway similar to that recently proposed for substitutions in related clusters, which according to DFT calculations is made possible because the cluster core is able to undergo a structural reorganization that allows for accom-

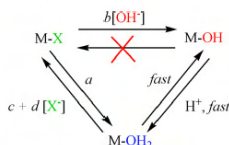


Figure 10. Reaction mechanism proposed for the interconversion between 1_{OH^+} or 2_{OH^+} and 1^+ or 2^+ . The upper pathway involves direct reaction and the lower pathway goes through an intermediate containing coordinated water.

modation of the excess of electron density.^{42,45} As we pointed out above, the c term also corresponds to a minor pathway in the formation of the halogen-containing clusters, and there is even the possibility that its appearance is simply a consequence of larger errors in the kinetic data at the lower concentrations of acid. In any case, the precise mechanistic details of this pathway cannot be established. The a pathway corresponds to the formation of the hydroxo cluster through water attack followed by deprotonation. The reasons leading to the operation of one pathway or the other are not clear with the information currently available, but the larger size of bromide would hinder an associative attack such as is probably occurring in the d pathway.

CONCLUSIONS

The present studies on water-soluble molybdenum and tungsten clusters with the dhupe diphosphine complement those previously reported for related diphosphines with shorter hydroxyalkyl substituents, so enough information is gathered regarding the synthesis and structure as well as their speciation and substitution reaction kinetics on $[M_3S_4(X,OH)_3]^{3-}$ (dihydroxyalkyldiphosphine)₃⁺ clusters. Molybdenum and tungsten $[M_3S_4X_3(dhupe)_3]^{3+}$ ($M = Mo$ and $X = Cl$ or $M = W$ and $X = Br$) complexes are prepared in good yields, and they possess a cuboidal M_3S_4 structure, with the outer positions occupied by the two phosphorus atoms and a halide ligand. The behavior of these clusters in neutral aqueous solution is very complex, with formation of a variety of species that make meaningless the NMR spectra of aqueous solutions of these clusters. NMR and ESI-MS techniques evidence that aqueous solutions of $[M_3S_4X_3(dhupe)_3]^{3+}$ are dominated by halogen-free species. Apparent discrepancies regarding the predominant species in solution using both techniques can be attributed to differences in the concentration interval, as previously found for their dhrpe analogues.

Remarkably, the nature of the species formed in a basic solution is very different for the dhrpe and dhupe ligands. Whereas dhrpe forms chelated species, dhupe forms hydroxo complexes, surely as a consequence of the different stability achieved with six- and seven-member chelate rings. The values of the rate constants measured for the different diphosphines are within the 0.01 – 50 s⁻¹ range for all the reactions studied to date with the three hydroxyalkyl-substituted diphosphines containing alkyl chains of different lengths, and the rate laws usually reveal the existence of parallel reaction pathways. One of the pathways is usually first order with respect to the entering ligand and can be accommodated with a pseudoassociative mechanism in which both the entering and leaving ligands coordinate simultaneously to the metal center, probably with structural reorganization of the cluster core to allow for the excess electron density. The other pathway is zero order

with respect to OH^- or the corresponding entering ligand, and it surely goes through the formation of aqua clusters or species with chelate rings. Chelated species can be stabilized by using the hydroxypropyl substituent that leads to the optimal size of the chelate ring, but they are formed quantitatively only in basic solution. When the size of the hydroxyalkyl chains increase, formation of the chelate ring is not favored, and basic solutions contain hydroxo clusters. At this point, it is interesting to consider what would happen for clusters with the related 1,1-bis(bis(hydroxyethyl)phosphine)ethane ligand, which would lead to 5-member chelate rings. The stability of those rings make it reasonable to expect formation of chelated species, but the complex behavior found for clusters with this kind of substituted diphosphines makes anticipating the results risky.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

CIF and listings of spectroscopic, spectrometric, and kinetic data for the 2^+ and 2_{OH^+} complexes. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*R.L.: e-mail, rosa.llusar@uji.es; fax, +34 964 728066; phone, +34 964 728086. M.G.B.: e-mail, manuel.basallote@uca.es; fax, +34 956 016288; phone, +34 956 016339.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The financial support of the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (Grants CTQ2012-37821-C02-02, CTQ2011-23157, and CTQ2009-14443-C02-01), Fundació Bancaixa-UJI (research project P1.1B2010-46) and Generalitat Valenciana (ACOMP/2011/037 and Prometeo/2009/053), and Junta de Andalucía (Grupo FQM-137, Grant P07-FQM-02734) is gratefully acknowledged. The authors also thank the Servei Central D'Instrumentació Científica (SCIC) of the Universitat Jaume I and the Servicios Centrales de Ciencia y Tecnología of the Universidad de Cádiz for providing us with the mass spectrometry, NMR, and X-ray facilities. T.B. thanks the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) for a doctoral fellowship (FPI). J.A.P.C. also acknowledges Junta de Andalucía for a doctoral fellowship.

REFERENCES

- (1) Shaughnessy, K. H. *Chem. Rev.* 2009, 109, 643.
- (2) Baxley, G. T.; Weakley, T. J. R.; Miller, W. K.; Lyon, D. K.; Tyler, D. R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997, 116, 191.
- (3) Holz, J.; Heller, D.; Sturmer, R.; Borner, A. *Tetrahedron Lett.* 1999, 40, 7059.
- (4) Llusar, R.; Uriel, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 1271.
- (5) Seino, H.; Hidai, M. *Chem. Sci.* 2011, 2, 847.
- (6) Beltran, T. F.; Feliz, M.; Llusar, R.; Mata, J. A.; Safont, V. S. *Organometallics* 2011, 30, 290.
- (7) Sorribes, I.; Wienhoefer, G.; Vicent, C.; Junge, K.; Llusar, R.; Beller, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2012, 51, 7794.
- (8) Jaramillo, T. F.; Bonde, J.; Zhang, J.; Ooi, B.-L.; Andersson, K.; Ulstrup, J.; Chorkendorff, I. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 17492.
- (9) Merki, D.; Hu, X. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 3878.
- (10) Hou, Y.; Abrams, B. L.; Vesborg, P. C. K.; Bjorketun, M. E.; Herbst, K.; Bech, L.; Seger, B.; Pedersen, T.; Hansen, O.; Rossmel, J.; Dahl, S.; Nørskov, J. K.; Chorkendorff, I. *J. Photonics Energy* 2012, 2.

- (11) Hou, Y.; Abrams, B. L.; Vesborg, P. C. K.; Bjorketun, M. E.; Herbst, K.; Bech, L.; Setti, A. M.; Damsgaard, C. D.; Pedersen, T.; Hansen, O.; Rossmel, J.; Dahl, S.; Norskov, J. K.; Chorkendorff, I. *Nat. Mater.* 2011, 10, 434.
- (12) Seo, S. W.; Park, S.; Jeong, H. Y.; Kim, S. H.; Sim, U.; Lee, C. W.; Nam, K. T.; Hong, K. S. *Chem. Commun.* 2012, 48, 10452.
- (13) Cotton, F. A.; Dori, Z.; Llusar, R.; Schwotzer, W. *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 6734.
- (14) Miller, W. K.; Gilbertson, J. D.; Leiva-Paredes, C.; Bernatis, P. R.; Weakley, T. J. R.; Lyon, D. K.; Tyler, D. R. *Inorg. Chem.* 2002, 41, 5453.
- (15) Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Mironov, Y. V.; Kolesov, B. A.; Tkachev, S. V.; Fedorov, V. Y. *Inorg. Chim. Acta* 1990, 167, 39.
- (16) Cotton, F. A.; Kibala, P. A.; Matusz, M.; McCaleb, C. S.; Sandor, R. B. W. *Inorg. Chem.* 1989, 28, 2623.
- (17) Sasaki, M.; Sakane, G.; Ouchi, T.; Shibahara, T. *J. Cluster Sci.* 1998, 9, 25.
- (18) Cotton, F. A.; Wing, R. M.; Zimmerma, Ra *Inorg. Chem.* 1967, 6, 11.
- (19) Fedin, V. P.; Gerascko, O. A.; Fedorov, V. E.; Slovokhotov, Y. L.; Struchkov, Y. T. *Izv. Sib. Otd. An. Khim.* 1988, 64.
- (20) Bublitz, D.; Preetz, W. Z. *Anorg. Allg. Chem.* 1996, 622, 1107.
- (21) Binstead, R. A.; Jung, B.; Zuberbühler, A. D. *SPECFIT-32*; Spectrum Software Associates: Chapel Hill, NC, 2000.
- (22) *CrysAlis^{Pro}*, version 171.35.11; Agilent Technologies: Santa Clara, CA, 2010.
- (23) *CrysAlis^{Pro}*, version 171.36.24; Agilent Technologies: Santa Clara, CA, 2012.
- (24) Clark, R. C.; Reid, J. S. *Acta Crystallogr., Sect. A* 1995, 51, 887.
- (25) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A* 2008, 64, 112.
- (26) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. J. *Appl. Crystallogr.* 2009, 42, 339.
- (27) Brandenburg, K.; Putz, H. *Diamond: Crystal and Molecular Structure Visualization*; Crystal Impact: Bonn, Germany, 2008.
- (28) Llusar, R.; Vicent, C. In *Inorg. Chem. In Focus III (Chapter 7)*; Meyer, G., Naumann, D., Wesermann, L., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2006.
- (29) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Segarra, M. D.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 7668.
- (30) Basallote, M. G.; Jesus Fernandez-Trujillo, M.; Angel Pino-Charnorro, J.; Beltran, T. F.; Corao, C.; Llusar, R.; Sokolov, M.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* 2012, 51, 6794.
- (31) Avarvari, N.; Kiracki, K.; Llusar, R.; Polo, V.; Sorribes, I.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* 2010, 49, 1894.
- (32) Basallote, M. G.; Estevan, F.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Hoyos, D. A.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C. *Dalton Trans.* 2004, 530.
- (33) Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Uriel, S. *Chem.—Eur. J.* 2004, 10, 1463.
- (34) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Castillo, C. E.; Corao, C.; Llusar, R.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Vicent, C. *Dalton Trans.* 2006, 5725.
- (35) Algarra, A. S. G.; Basallote, M. G.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* 2006, 45, 5774.
- (36) Feliz, M.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Stiriba, S.-E.; Pérez Prieto, J.; Barberis, M. *Chem.—Eur. J.* 2006, 2006, 1486.
- (37) Richens, D. T.; Pittet, P. A.; Merbach, A. E.; Humanes, M.; Lamprecht, G. J.; Ooi, B. L.; Sykes, A. G. c 1993, 2305.
- (38) Hernandez-Molina, R.; Sykes, A. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, 3137.
- (39) Hernandez-Molina, R.; Sokolov, M. N.; Sykes, A. G. *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 223.
- (40) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S. *Chem.—Eur. J.* 2006, 12, 1413.
- (41) Hernandez-Molina, R.; Sykes, A. G. *Coord. Chem. Rev.* 1999, 187, 291.
- (42) Algarra, A. G.; Feliz, M.; Fernández-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Vicent, C.; Basallote, M. G. *Chem.—Eur. J.* 2009, 15, 4582.
- (43) Algarra, A. G.; Fernández-Trujillo, M. J.; Basallote, M. G. *Chem.—Eur. J.* 2012, 18, 5036.
- (44) Algarra, A. G.; Sokolov, M.; González-Platas, J.; Fernández-Trujillo, M. J.; Basallote, M. G.; Hernández-Molina, R. *Inorg. Chem.* 2009, 48, 3639.
- (45) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernández-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Vicent, S. S. *Chem.—Eur. J.* 2010, 16, 1613.



Mechanism of the catalytic gas-phase aldehyde production from trinuclear W_3S_4 complexes bearing W-OEt groups

Tomás F. Beltrán^a, Marta Feliz^{a,b}, Rosa Llusar^{a,*}, Vicent S. Safont^a, Cristian Vicent^{c,**}

^a Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló de la Plana, Spain

^b Instituto de Tecnología Química, CSIC-UPV, Avda. De los Naranjos s/n, E-46022 Valencia, Spain

^c Serveis Centrals d'Instrumentació Científica, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló de la Plana, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 February 2011

Received in revised form 12 May 2011

Accepted 13 May 2011

Available online 22 July 2011

Keywords:

Tungsten clusters

Alkoxo ligands

ESI

CID

Ion-molecule reactions

DFT calculations

ABSTRACT

Collision induced dissociation experiments of the alkoxo $[W_3S_4(dmpe)_2(O)(OCH_2CH_3)]^+$ tungsten (IV) cation reveal that aldehyde elimination is the dominant reaction pathway. Complementary deuterium labelling experiments give support to a hydrogen transfer mechanism, where the hydrogen atom exclusively originates from the α -position of the alkoxo ligand. On the basis of DFT calculations, two competitive mechanisms are proposed: one of them involving a proton transfer from the α -position of the alkoxo ligand to an oxygen atom of the vicinal W=O group; the other corresponding to a hydride transfer mechanism from the α -position of the alkoxo ligand to the geminate tungsten center. The calculated energy profiles show that the former is thermodynamically favoured and the second is kinetically favoured, with small energy differences between the two reaction paths; in consequence, both mechanisms compete under our experimental conditions. The proton transfer mechanism occurs through a seven-membered transition state structure while hydride transfer takes place through a four-center structure defined by the metal and the oxygen, carbon and hydrogen atoms of the ethoxy group.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Metal oxides are widely used as heterogeneous catalysts for the production of bulk industrial chemicals and are characterized by high selectivities and activities. The basis for such a wide spectrum of applications relies on the variability of oxidation states and rich structural diversity of metal oxides where functional groups such as metal-oxo (M=O), hydroxo (M-OH) or alkoxo (M-OR) are key intermediates involved in the C-H or O-H bond activation processes of organic substrates. For example molybdenum and tungsten oxides are employed in a variety of catalytic reactions that include the selective oxidation of alcohols to aldehydes or the dehydrogenation and isomerization of alkanes [1,2]. However, the mechanistic details of many reactions occurring at the oxide surfaces are not yet fully understood in part due to their irregular composition under real catalytic conditions, so that much effort is being spent to analyse their complex structure and their activity and to subsequently tailored-design improved catalysts in terms of activity and selectivity.

There is a consensus opinion that the surface structure of bulk transition metal oxides can be viewed as an assemblage of polynuclear M_nO_x species, of different n size and n/x stoichiometries, which are considered the simplest model for the interaction of active sites on an oxide surface with organic molecules [3,4]. One way to address the study of these model M_nO_x polynuclear species relies on their transfer to the gas-phase in a controlled environment, and in this context, tandem mass spectrometric techniques have emerged as a promising approach to obtain fundamental insight into the structure and intrinsic reactivity of Mo_nO_x species [5–10].

Schwarz and co-workers reported that gas phase activation of methanol can be achieved by MX_2 (M=Fe, Co, Ni, X=Br, I) species using mass spectrometric techniques. Selective C-H vs. O-H bond activation depends on the nature of transition metal M. Iron complexes exhibit an alcohol functional group activation that is explained by the formation of the $[Fe-OCH_3]^+$ gas phase ion. In contrast, nickel complexes showed C-H bond activation by generation of the hydroxymethyl $[Ni-CH_2OH]^+$ cation. Cobalt complexes seem to be less bond selective and both $[Co-CH_2OH]^+$ and $[Co-OCH_3]^+$ are generated in gas phase [11].

Clusters with well defined structures are excellent models for catalytic studies, and size effects seem to be crucial in determining their reactivity. O'Hair's group first demonstrated that dimeric $[Mo_2O_6(OH)]^-$ anions efficiently catalyze the gas-phase

* Corresponding author. Tel.: +34 964728086; fax: +34 964728066.

** Corresponding author. Tel.: +34 964387344; fax: +34 964387309.

E-mail addresses: Rosa.Llusar@qfa.uji.es (R. Llusar), barrera@sg.uji.es (C. Vicent).

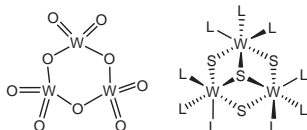
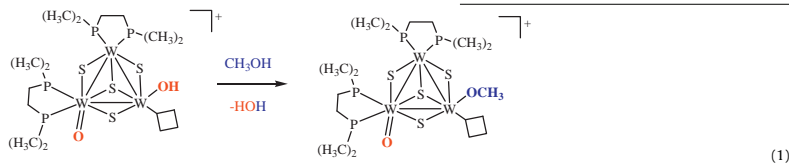


Fig. 1. Proposed structure of the W_3O_9 model catalyst unit (left) and structure of the cuboidal $W_3S_4L_9$ trinuclear cluster (right).

transformation of methanol to formaldehyde while its mononuclear $[MoO_3(OH)]^-$ congener does not [12]. Recently, Schwarz, Schröder et al. have also shown pronounced cluster size effects on the gas-phase reactivity of bare vanadium cluster cations, V_n^+ ($n=1-7$), towards methanol [13]. Gas phase tungsten (VI) oxide trimers with a proposed $W_3(\mu-O)_3O_4$ structure deposited over TiO_2 surfaces have also been investigated as models for the catalytic oxidation of alcohols [14]. In this particular case, 2-propanol is efficiently converted to propene.

During the past decade the research of our group has been focused onto the chemistry of group 6 cluster complexes containing the cuboidal $M_3(\mu_3-S)(\mu-S)_3$ core ($M=Mo, W$), which is topologically related to the $W_3(\mu-O)_3O_6$ unit, as seen in Fig. 1. These similarities lead us to investigate the activation of alcohols mediated by $W_3(\mu_3-S)(\mu-S)_3$ complexes containing terminal hydroxo and oxo groups.

In 2008 we reported the capability of the electrospray ionization (ESI) generated $[W_3S_4(dmpe)_2(OH)O]^+$ cluster species towards methanol activation through formation of methoxo complexes [15]. A combination of deuterium-labelling experiments with computational studies allow us to conclude that activation occurs at the methanol O–H bond which reacts with the hydroxo group of the cluster with the concomitant water release, as represented in Eq. (1).



According to our investigations gas-phase methanol cleavage occurs through a four-electron-four-center mechanism similar to that reported for group six oxides mediated methane activation [16]. The resulting $[W_3S_4(dmpe)_2(OCH_3)O]^+$ species can also be generated in the mass spectrometer in source region by injecting methanol solutions of the hydroxo $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3]^+$ cluster ion. These in source generated species can be subsequently subjected to collision-induced dissociation experiments to generate formaldehyde. When ethanol solutions of the $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3]^+$ cation are used instead, the corresponding ethoxo $[W_3S_4(dmpe)_2(OCH_2CH_3)O]^+$ ions are generated. To get a deeper insight on the alcohol activation by these hydroxo W_3S_4 cuboidal complexes we decide to investigate the mechanism of the aldehyde release from the ethoxo $[W_3S_4(dmpe)_2(OCH_2CH_3)O]^+$ complex combining collision induced dissociation experiments with computational studies. The results of this study are presented in this article and they clearly illustrate the potential that arises from combining experimental data with theoretical calculations.

2. Experimental

2.1. General procedures

Compound $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3]PF_6$ was prepared according to literature procedures [15]. Acetonitrile (HPLC grade, 99.8%), ethanol (HPLC grade, 99.8%), CH_3CD_2OH (98 at.% D) were obtained from Aldrich and used without further purification.

2.2. Mass spectrometry

Electrospray ionization (ESI) and tandem mass experiments were conducted on a Quattro LC (quadrupole–hexapole–quadrupole) mass spectrometer with an orthogonal Z-spray–electrospray interface (Waters, Manchester, UK). Sample solutions were infused via syringe pump directly connected to the ESI source at a flow rate of $10 \mu L/min$ and a capillary voltage of 3.5 kV was used in the positive scan mode. The desolvation gas as well as nebulization gas was nitrogen at a flow of 7.5 L/min and 1.3 L/min, respectively. The formation of an assortment of W_3S_4 cations featuring unsaturated tungsten sites as well as alkoxo groups has been previously proved by ion–molecule reactions (IMR) of the hydroxo W_3S_4 cations with alcohols [15]. In the present work, we investigated the formation of these species in the source region to subsequently investigate their characteristic gas phase reactivity via collision induced dissociation (CID) experiments. For this purpose, ESI mass spectra of ethanolic solutions of $[W_3S_4(dmpe)_3(OH)_3]PF_6$ were recorded at high cone voltages (typically U_c 70–100 V) to promote the gas-phase formation of W_3S_4 cations bearing ethoxo groups. CID spectra on the generated ethoxo cluster derivatives were performed with argon at various collision energies, ranging from $E_{lab} = 5$ to 20 eV. The collision gas pressure was maintained at approximately 6×10^{-4} mbar. The most intense precursor peak of interest was mass-selected with Q1 (isolation width 1 Da), interacted with argon in the hexapole cell while scanning Q2 to monitor the ionic fragments.

2.3. DFT calculations

The theoretical study used $[W_3S_4(PH_3)_4(O)(OCH_2CH_3)]^+$ as molecular model for $[W_3S_4(dmpe)_2O(OCH_2CH_3)]^+$. This made attainable calculation times possible without changing the cluster coordination environment where aldehyde production reaction takes place. The calculations were conducted with the Becke hybrid density functional (B3PW91) [17,18] method as implemented in the Gaussian 03 program suite [19]. Transition metal atoms were represented by the relativistic effective core potential (RECP) from the Stuttgart group and its associated basis set [20], augmented by an f polarization function (Mo: $\alpha = 1.043$; W: $\alpha = 0.823$) [21]. P and S atoms were represented by the relativistic effective core potential (RECP) from the Stuttgart group and the associated basis set [22], augmented by a d polarization function (P: $\alpha = 0.387$; S: $\alpha = 0.503$) [23]. A 6-31G(d,p) basis set was used for all the other atoms (H, C, O) [24]. The geometry optimizations were performed in gas phase without any symmetry constraint followed by analytical

frequency calculations to confirm that a minimum or a transition state had been reached. The nature of the species connected by a given transition state structure was checked by optimizing to a minima from slightly altered TS geometries along both directions of the transition state vector. We have considered only Gibbs free energies for the discussion, but we provide electronic energies in Supporting Information for all species. In all cases, we have verified that no change of mechanism results from the consideration of Gibbs free energies.

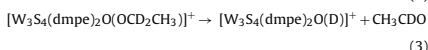
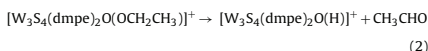
3. Results and discussion

This work is organized as follows: a discussion of the gas-phase elimination of aldehyde from cluster $[W_3S_4(dmpe)_2(O)(OCH_2CH_3)]^+$ cation upon CID conditions is followed by a description of the plausible reaction mechanisms. For this purpose, isotope-labelling experiments in conjunction with theoretical calculations are employed.

3.1. Gas-phase ESI study of acetaldehyde elimination from $[W_3S_4(dmpe)_2(O)(OCH_2CH_3)]^+$

Ethoxo $[W_3S_4(dmpe)_2(O)(OCH_2CH_3)]^+$ species can be easily obtained from ethanolic solutions of salts of the $[W_3S_4(dmpe)_2(OH)_2]^+$ hydroxo cluster under electrospray ionization conditions. Fig. 2 exemplifies the ESI mass spectrum of ethanol solutions of compound $[W_3S_4(dmpe)_2(OH)_2]PF_6$ at high cone voltages where besides the hydroxo species at $m/z = 1013$ and $m/z = 1031$, the corresponding ethoxo-terminated species, at $m/z = 1041$ and $m/z = 1059$ are clearly observed.

CID mass spectrum of mass selected of $[W_3S_4(dmpe)_2(O)(OCH_2CH_3)]^+$ (m/z 1041) resulted in a mass loss of 44 Da, associated to the elimination of neutral acetaldehyde to give $[W_3S_4(dmpe)_2(O)(H)]^+$ (see Fig. 3), as represented in Eq. (2). Isotope labelling experiments using deuterated ethanol generates $[W_3S_4(dmpe)_2(O)(OCD_2CH_3)]^+$ (m/z 1043) under electrospray condition that loses 45 Da when subjected to collision-induced dissociation in the mass spectrometer, as shown in Fig. 3. This is in agreement with a mechanism involving hydrogen transfer from the α -position followed by acetaldehyde elimination (Eq. (3)).



O'Hair et al. have observed that the ditungstate $[W_2O_6(OBu)]^-$ anion is unable to generate butanal, in contrast with its molybdenum congener, and that upon collision activation the tungsten anion undergoes non-redox elimination of alkene. The authors attribute this contrasting behaviour to the expected weaker oxidizing power of tungsten species compared to those of molybdenum [12]. Only in the case of the $[W_2O_6(OCH_3)]^-$ anion, for which alkene elimination is not possible due to the absence of a β -hydrogen, formaldehyde elimination has been observed. However, aldehyde elimination is seen for the heterobimetallic $[CrWO_6(OBu)]^-$ anion. These observations indicate that the presence of the stronger oxidant chromium in the mixed metal dinuclear species dominate the tendency of tungsten to eliminate alkene [25]. The trends towards aldehyde elimination observed for the mononuclear trisoxo alkoxo complexes of chromium, molybdenum and tungsten (VI) are also consistent with the expected oxidizing power of the respective metal centers ($Cr > Mo > W$) [26].

Our results clearly indicate that although the oxidizing power of the metal attached to the alkoxo group is important to determine its selectivity towards aldehyde vs. alkene transformation, the nuclearity of the metal model employed also plays a determining role. In particular we have found that trimetallic tungsten (IV) alkoxo complexes selectively generate aldehydes in spite that the oxidizing power of tungsten (IV) is lower than that of tungsten (VI). However, as previously mentioned in the introduction, exclusive formation of propene is observed for the catalytic dehydration of 2-propanol mediated by tungsten trioxide trimers (WO_3)₃ (represented in Fig. 1) deposited over silica. At this point it is important to remark that elimination of acetaldehyde from the mass selected gas phase generated $[W_3S_4(dmpe)_2(O)(OCH_2CH_3)]^+$ cation, requires CID conditions, which is indicative that aldehyde elimination is the rate limiting step in the alcohol activation process.

Two mechanisms are compatible with the experimental and theoretical studies obtained for the aldehyde elimination from the dimolybdate $[Mo_2O_6(OCHR_2)]^-$ anion: (1) transfer of hydrogen from the α -position to an oxo group and two electron reduction of the dimolybdate center, and (2) transfer of hydride from the α -position directly to the metal center. DFT calculations indicate that at least two isomers may result from aldehyde elimination, $[Mo_2VO_5(OH)]^-$ and $[HMo_2VO_6]^-$, resulting from mechanisms 1 and 2, respectively. The fact that the catalyst can be regenerated with nitromethane gives support to the first mechanism because no redox reaction is expected for the intermediate in its maximum oxidation state. In contrast, the hydride $[HW_2VO_6]^-$ is exclusively postulated for tungsten based on DFT calculations and its lack of reactivity towards nitromethane [12]. To get a deeper insight

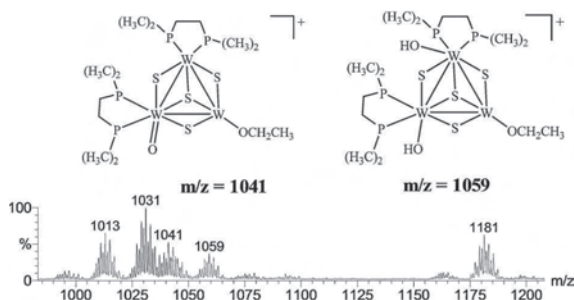


Fig. 2. ESI mass spectrum of $[W_3S_4(dmpe)_2(OH)_2]PF_6$ in ethanol at $U_c = 100$ V.

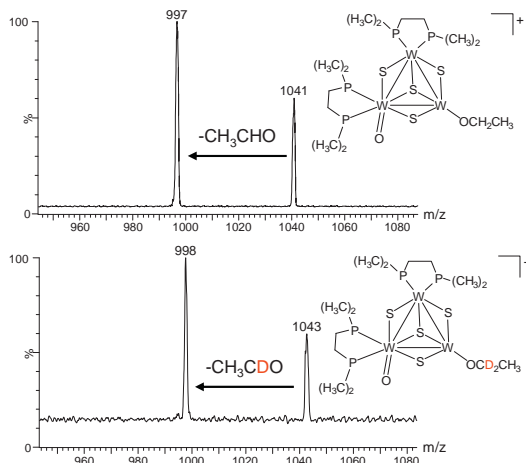


Fig. 3. CID mass spectra of mass-selected $[W_3S_4(dmpe)_2O(OCH_2CH_3)]^+$ (top) and $[W_3S_4(dmpe)_2O(OCD_2CH_3)]^+$ (bottom) recorded at $E_{00} = 15$ eV.

into the aldehyde elimination mechanism from the tungsten (IV) $[W_3S_4(dmpe)_2O(OCH_2CH_3)]^+$ cation, we have undertaken a theoretical study using DFT methodologies as detailed in the next section.

3.2. DFT mechanistic study of aldehyde elimination from $[W_3S_4(dmpe)_2O(OCH_2CH_3)]^+$

Calculations were carried out on the model complex $[W_3S_4(PH_3)_4O(OCH_2CH_3)]^+$ where the two diphosphine ligands have been replaced by four monodentate PH_3 phosphines, a common simplification in this kind of systems [27–29]. Two different isomers very close in Gibbs free energy to each other (ca. 0.5 kcal mol $^{-1}$), represented in Fig. 4, have been found. The mechanisms for the acetaldehyde elimination from both isomers are analysed in the present work.

As previously mentioned, acetaldehyde elimination from $[W_3S_4(dmpe)_2O(OCH_2CH_3)]^+$ is the only observed channel in our CID experiments. The process is represented in Eq. (4).

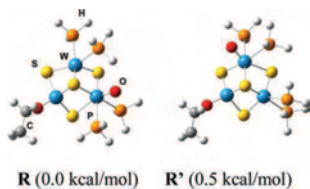
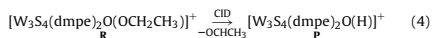
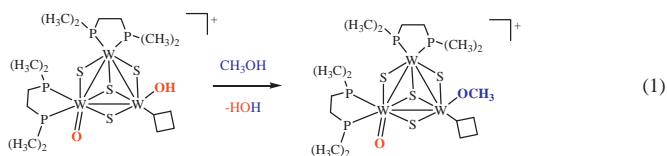


Fig. 4. B3PW91 optimized geometries and relative Gibbs free energies for the two most stable $[W_3S_4(PH_3)_4O(OCH_2CH_3)]^+$ isomers.

Different structures are compatible with the experimental $[W_3S_4(dmpe)_2O(H)]^+$ formulation. Scheme 1 shows the six more stable $[W_3S_4(PH_3)_4O(H)]^+$ isomers (labelled as P followed by a number). A prime symbol is used for the cluster products (P') arising from R'. All structures have been calculated as singlet ground states. Calculated energies for the triplet and quintuplet ground states are higher and we have focused our study on the fundamental singlet state.

Optimized structures for P1 and P1' present a marked distortion from an equilateral triangle disposition of the metal centers, with two metal–metal distances between 2.7 and 2.8 Å and a third one close to 2.4 Å. Longer distances are marked with discontinuous lines in Scheme 1. The metal–oxygen bond lengths for P1 and P1' are 1.939 and 1.949 Å, respectively, similar to those reported from X-ray data for tungsten–hydroxo cluster compounds [27]. The three metal atoms in P2, P2', P3 and P3' define a less distorted triangle with tungsten–tungsten distances ranging between 2.63 and 2.95 Å. The longer metal–metal distance is found for the bond approximately *trans* to the W=O group in the P3' structure. The equivalent bond lengths in P2, P2' and P3 are 2.83, 2.94 and 2.81 Å, respectively. The values of the W=O distances in P2, P2', P3 and P3', between 1.71 and 1.75 Å, agree with its double bond character. The higher metal–sulphur distance deviations are associated to the W– μ -S bonds, where the bond lengths vary from 2.3 to 2.6 Å for all the structures. In P1 and P1', the longest length corresponds to the W– μ -S bond linking the sulphur atom with the unsaturated W(PH_3) $_2$ group, and in P2 the longest length corresponds with the W– μ -S bond *trans* to the metal-oxo group.

Structures P1 and P1' are compatible with a proton transfer reaction mechanism, while the remaining structures correspond to a hydride transfer mechanism. These mechanisms parallel those reported by O'Hair for the aldehyde elimination by alkoxy dimolybdenum species, mentioned in the previous section [12]. Fig. 5 presents the different energetic profiles linking the reactants (R or R') with the cluster products (P and P') plus acetaldehyde. Relevant numerical values are listed in Table 1. All transition



Scheme 1. Simplified structures, and relative (to **R**) Gibbs free energies (kcal mol^{-1}), of the products of acetaldehyde elimination from **R** (top) and **R'** (bottom). The key oxygen and hydrogen atoms have been highlighted in red. The stereochemistry around one of the tungsten centers is shown for **P1**. (For interpretation of the references to colour in this scheme legend, the reader is referred to the web version of the article.)

structures (labelled as TS) connecting **R** and **R'** with their corresponding products have been calculated except for **P1**. In this case the stereochemistry of **R** made the transition state calculation unfeasible for a hydrogen transfer mechanism due to the large separation between the α -hydrogen at the ethoxo moiety with respect the oxo group. An inspection of the thermodynamics shows that conversion of **R** and **R'** into **P1** or **P1'** (mechanism 1) plus acetaldehyde are endothermic processes. In the case of mechanism 2, the energies corresponding to the formation of **P2'** and **P3'** hydrides are 6.2 and $16.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectively, higher than reaction energy for **P1'**. Similarly, the reaction energies for obtaining **P2** or **P3** hydrides are $1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ lower and $7.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ higher than the reaction energy for **P1**. These results show that in all cases the hydrogen transfer reactions are endothermic, and the most thermodynamically favourable processes are associated to the formation of the **P1'**, **P1** and **P2** cluster products. In spite of the endothermic character calculated for all reactions, the high energetic experimental conditions are sufficient to generate acetaldehyde in the collision cell.

All transition structures (TS) are linked to the cluster products **P** and **P'** through intermediate adducts (labelled as PC), as illustrated in Fig. 5. In the structure of these intermediates, the carbonylic oxygen of the leaving aldehyde interacts with the tungsten atom to which the ethoxo group was formally bound. In a following step along the reaction coordinate, the acetaldehyde leaves causing an increase in the free energy. Although the acetaldehyde departure causes an entropy increase, and this fact would reduce the Gibbs free energy, the enthalpic term dominates, and a net increase in

Gibbs free energy has been calculated for the acetaldehyde departure steps.

Regarding the study of the intramolecular hydrogen transfer mechanisms, only one transition structure has been obtained for each of the reactions described above. For the thermodynamically most favourable reactions previously described, **TS1'** and **TS2** have been optimized as transition states (see Fig. 6). As mentioned above, the putative TS associated to the hydrogen transfer from **R** to **P1** could not be found because of the high interatomic distance between the reaction centers.

TS1' is associated to the α -hydrogen transfer from alkoxy ligand to $\text{W}=\text{O}$ to give **PC1'**, where **PC1'** is the adduct between $\text{RC}=\text{O}$ and the tungsten center, as explained. Similar α -hydrogen abstraction mechanisms from an alkoxy ligand by neighboring terminal $\text{M}=\text{O}$ centers have been described by other authors for molybdenum complexes [12,30,31]. On the other hand, **TS2** corresponds to an α -hydrogen transfer from the alkoxy ligand to the tungsten atom in geminal position to give the **PC2** adduct. A similar mechanism has been reported by Gregoriades et al. for the study of methanol to formaldehyde oxidation on mononuclear models of silica-supported molybdenum [31]. Activation free energies of **TS1'** and **TS2** (see Fig. 5) show that α -hydrogen transfer to geminate tungsten atom is $8.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ lower. However, the thermodynamics of the reaction shows an opposite trend: formation of **P1'** is $1.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ more favourable than formation of **P2**. On the other hand, the energies of the product adducts, 25.0 (PC2) and $29.2 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ (PC1')}$, are close to each other.

From these results, we can conclude that the preferred processes are associated to a proton transfer from alkoxy ligand to the $\text{W}=\text{O}$ group through a **TS1'** transition state to give **P1'** and acetaldehyde, and to a hydride transfer to the geminate tungsten center via the **TS2** transition structure to give **P2** and acetaldehyde.

A more detailed description of the transition structures, shows that the transition state eigenvector of **TS1'** represents a hydrogen transfer to a vicinal $\text{W}=\text{O}$ group, with an imaginary frequency of $\nu = 14951 \text{ cm}^{-1}$. An inspection of the geometry of **TS1'** shows a seven-membered transition state structure, similar to that reported by Goddard III in the study of the α -hydrogen abstraction reaction

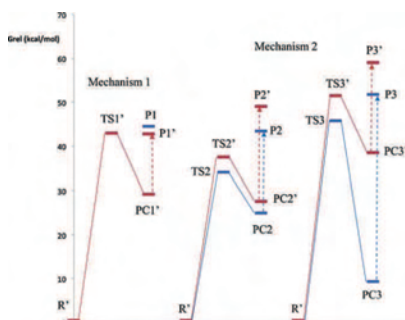


Fig. 5. Energetic profiles linking the reactants (**R** or **R'**) with the products (**P** and **P'**) plus acetaldehyde. The relative Gibbs free energies are calculated with respect to the **R** energy.

Table 1
Relative Gibbs free energies (G) to **R** (kcal mol^{-1}). Reaction energies (G_R) and activation energies (ΔG^\ddagger) are also given in kcal mol^{-1} .

Species	G	G_R	ΔG^\ddagger	Species	G	G_R	ΔG^\ddagger
R	0.0			R'	0.5		
TS1	–			TS1'	43.0		42.5
PC1	–			PC1'	29.2	28.7	
P1	44.5	44.5		P1'	42.8	42.3	
TS2	34.1		34.1	TS2'	37.5		37.0
PC2	25.0	25.0		PC2'	27.6	27.1	
P2	43.4	43.4		P2'	49.0	48.5	
TS3	45.8		45.8	TS3'	51.5		51.0
PC3	9.3	9.3		PC3'	38.5	38.0	
P3	51.7	51.7		P3'	59.1	58.6	

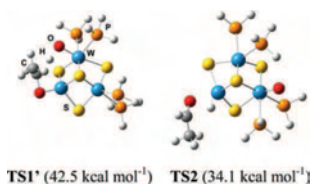


Fig. 6. Optimized geometries for TS1' and TS2, and corresponding activation free energies associated to α -hydrogen migration.

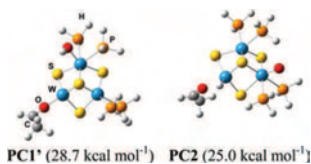


Fig. 7. Optimized geometries and reaction free energies of PC1' and PC2 intermediates.

in Mo₂O₈(OCH₂CHCH₂) [30]. The O–H distance in the forming bond is 1.244 Å, while the α -C–H distance has increased from 1.095 in **R**' to 1.483 Å. The C–O bond distance slightly increases, from 1.428 to 1.461 Å, keeping the sp² nature of the C–O alkoxo bond. These bond distances indicate that the hydrogen abstraction is almost complete in TS1'. Moreover, the W–O bond at the acetaldehyde formation site elongates from 1.836 to 1.871 Å while the W=O bond at the hydrogen accepting site elongates from 1.744 to 1.845 Å, which is consistent with the transformation of a W–O σ -bond to a O \rightarrow W coordination, and of a W–O π -bond to a W–O α -bond, respectively. Furthermore, the distance between the two reduced tungsten atoms slightly decreases from 2.794 to 2.670 Å, and the remaining intermetallic distances do not show important changes.

In the case of TS2, the eigenvector represents a hydrogen transfer to a geminate W atom (with an imaginary frequency of $\nu = 97.3i$ cm⁻¹) in a four-center structure defined by the metal, the oxygen, carbon and hydrogen atoms from the ethoxo moiety. An analysis of the interatomic distances shows that the α -C–H distances of the ethoxo group elongates from 1.097 in **R** to 2.222 Å in TS2 and the W–O bond increases from 1.843 to 2.159 Å. The W–H bond in the acetaldehyde formation reaction decreases from 3.484 to 1.756 Å. It is worth noting that in this case, the C–O bond distance decreases from 1.428 in **R** to 1.257 Å, in agreement with the development of sp² character of the reactive carbon–oxygen bond. Regarding to the intermetallic distances, no substantial changes are observed.

An inspection of the geometries of the intermediates, PC1' and PC2, illustrated in Fig. 7, shows W–O interatomic distances of 1.931 and 2.142 Å for PC1' and PC2, respectively, which are associated to a O \rightarrow M donor interaction.

The C=O bonds for PC1' and PC2 show distances of 1.270 and 1.234 Å, respectively, characteristic of aldehyde compounds. In the case of PC2, the W–H interatomic distance of 1.720 Å is usual for DFT optimized metal–hydride bonds in tungsten cluster compounds [27,28,32]. With regard to the intermetallic distances of PC1', the distance between the two reduced tungsten atoms elongates in 0.158 Å from TS1' to PC1'. This distance becomes the longest, and the remaining W–W bonds are ca. 2.78 Å. In relation to the inter-

metallic distances for PC2, no substantial changes are observed between TS2 and PC2.

4. Conclusion

The picture that is emerging from collision induced dissociation experiments of the alkoxo [W₂S₄(dmpc)₂(O)(OCH₂CH₃)]⁺ tungsten (IV) cation reveals acetaldehyde elimination is the dominant reaction pathway. This process consists in a hydrogen transfer mechanism, in which the hydrogen atom exclusively originates from the α -position of the alkoxo ligand. On the basis of DFT calculations, two competitive mechanisms are proposed: one of them involving a proton transfer from the α -position of the alkoxo ligand to an oxygen atom of the vicinal W=O group; the other corresponding to a hydride transfer mechanism from the α -position of the alkoxo ligand to the geminate tungsten center. The energy profiles point out that the former is thermodynamically favoured and the latter is kinetically favoured, with small energy differences between the two reaction paths; in consequence, both mechanisms are competitive under our experimental conditions.

Acknowledgments

The financial support of the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (research projects CTQ2008-02670 and CTQ2009-14541-C02-01), Fundació Bancaixa-UJI (P1.1B2008-37 and P1.1B2010-46), and Generalitat Valenciana (ACOMP/2011/037) and Prometeo/2009/053) is gratefully acknowledged. The authors also thank the Servei Central d'Instrumentació Científica (SCIC) and the Servei d'Informàtica of the Universitat Jaume I for providing us with spectrometric facilities, and with computing time. T.F.B. thanks the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) for a doctoral fellowship (FPI).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.cattod.2011.05.017.

References

- [1] A.P.V. Soares, M.F. Portela, Catal. Rev.: Sci. Eng. 47 (2005) 125–174.
- [2] Y. Ono, Catal. Today 81 (2003) 3–16.
- [3] G.E. Johnson, R. Mitric, V. Bonacic-Koutecky, A.W. Castleman, Chem. Phys. Lett. 475 (2009) 1–9.
- [4] E.L. Muettterties, Science 196 (1977) 839–848.
- [5] J. Roithova, D. Schroder, Coord. Chem. Rev. 253 (2009) 666–677.
- [6] R.A.J. O'Hair, Chem. Commun. (2006) 1469–1481.
- [7] J. Roithova, D. Schroder, H. Schwarz, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 3092–3096.
- [8] P.B. Armentrout, Eur. J. Mass Spectrom. 9 (2003) 531–538.
- [9] K.A. Zemski, D.R. Justes, A.W. Castleman, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 6136–6148.
- [10] S. Gronert, Chem. Rev. 101 (2001) 329–360.
- [11] M. Schlagen, H. Schwarz, ChemCatChem 2 (2010) 799–802.
- [12] T. Waters, R.A.J. O'Hair, A.G. Wedd, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 3384–3396.
- [13] S. Feyel, D. Schröder, H. Schwarz, J. Phys. Chem. A 113 (2009) 5625–5632.
- [14] Y.K. Kim, R. Rousseau, B.D. Kay, J.M. White, Z. Dohnalek, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 5059–5061.
- [15] C. Vicent, M. Feliz, R. Llugar, J. Phys. Chem. A 112 (2008) 12550–12558.
- [16] C. Fu, X. Xu, H.L. Wan, Catal. Today 117 (2006) 133–137.
- [17] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648–5652.
- [18] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244–13249.
- [19] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari,

- J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03 Revision D.02, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [20] D. Andrae, U. Haussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* 77 (1990) 123–141.
- [21] A.W. Ehlers, M. Bohme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Hollwarth, V. Jonas, K.F. Kohler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* 208 (1993) 111–114.
- [22] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* 80 (1993) 1431–1441.
- [23] A. Hollwarth, M. Bohme, S. Dapprich, A.W. Ehlers, A. Gobbi, V. Jonas, K.F. Kohler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* 208 (1993) 237–240.
- [24] Harihara P, J.A. Pople, *Theor. Chim. Acta* 28 (1973) 213–222.
- [25] T. Waters, R.A.J. O'Hair, A.G. Wedd, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 3356–3366.
- [26] S. Feyer, T. Waters, R.A.J. O'Hair, A.G. Wedd, *Dalton Trans.* (2004) 4010–4016.
- [27] M.G. Basallote, M. Feliz, M.J. Fernandez-Trujillo, R. Llusar, V.S. Safont, S. Uriel, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 1463–1471.
- [28] A.G. Algarra, M.G. Basallote, M. Feliz, M.J. Fernandez-Trujillo, R. Llusar, V.S. Safont, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 1413–1426.
- [29] T.F. Beltrán, M. Feliz, R. Llusar, J.A. Mata, V.S. Safont, *Organometallics* 30 (2011) 290–297.
- [30] S. Pudar, J. Oxaard, K. Chenoweth, A.C.T. van Duin, W.A. Goddard, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 16405–16415.
- [31] L.J. Gregoriades, J. Dobler, J. Sauer, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2967–2979.
- [32] A.S.G. Algarra, M.G. Basallote, M.J. Fernandez-Trujillo, R. Llusar, V.S. Safont, C. Vicent, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 5774–5784.

DOI: 10.1002/ejic.201

Synthesis, structure, gas phase reactivity and catalytic relevance of trinuclear Mo_3S_4 clusters bearing terminal hydroxo and hydrosulfido groups

 Tomás F. Beltrán,^[a] Marta Feliz,^{*[b]} Rosa Llugar^{*[a]}, Vicent S. Safont^[a] and Cristian Vicent^[c]

Keywords: molybdenum clusters / metal-metal interactions / hydroxo ligands / hydrosulfido ligands / alkoxo ligands / mass spectrometry / CID / gas phase reactivity / aldehyde formation / thioaldehyde formation / Density functional calculations

The molybdenum (IV) hydroxo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpc})_2(\text{OH})_3]^+$ (1^+) and hydrosulfido $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpc})_2(\text{SH})_2]^+$ (2^+) (dmpc = 1,2-bis(dimethylphosphino)ethane) trimetallic cuboidal cluster complexes have been isolated in high yields by reacting their chloride precursors with sodium hydroxide or sodium hydrosulfide, respectively. The crystal structures of [1](BPh₄) and [2](PF₆) confirm that -QH (Q = O, S) groups are coordinated to metal centres. Both hydroxo and hydrosulfido Mo_3S_4 cluster complexes are fully characterized by spectroscopic, mass spectrometric and X-ray techniques.

A comparative study of the gas phase dissociation of 1^+ and 2^+ cations using ESI tandem mass spectrometry is presented and the results compared with those already reported for the hydroxo tungsten analogue. The gas phase reactivity of 1^+ and 2^+ species towards ethanol and 1-pentanthanol have been explored. The gas phase generated $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpc})_2(\text{O})(\text{OH})]^+$ cation activates ethanol molecules through a similar mechanism to that proposed for its tungsten congener. The main differences in aldehyde elimination under CID conditions between molybdenum and tungsten cluster sulphides are discussed.

Introduction

Molybdenum oxides and sulphides are widely used heterogeneous catalyst for the production of bulk industrial chemicals. In the case of molybdenum oxides, high selectivity is achieved for the oxidation of alcohols to aldehydes.^[1] While molybdenum sulphides have been long employed for the catalytic hydrodesulfurization of organic substrates,^[2] and very recently as active centres for hydrodefluorination of pentafluoropyridine,^[3] reduction of nitroarenes to amines^[4] or water splitting processes.^[5] Terminal hydrosulfido and hydroxo functionalities have been proposed as active species in hydrodesulfurization and oxidation processes, respectively, on these molybdenum surfaces. This interest has driven efforts to prepare mono- and polynuclear molybdenum complexes bearing terminal -SH or -OH groups. However, the chemistry of these compounds is quite limited, mainly due to the difficulties encountered in their synthesis, to the facile decomposition and to their tendency to oligomerize.^[6] Most isolated terminal hydrosulfido molybdenum complexes contain phosphine ligands, as for example, $[\text{MoS}(\text{SH})(\text{dmpc})_2]^+$ ^[7] or $\text{Mo}_2(\mu\text{-S})(\mu\text{-SH})(\text{PMe}_2)_4(\text{SR})_3$ (R = tol or H)^[8] and eventually cyclic polythiaether,^[9] phenanthroline^[10] or carbene ligands.

^[11]Terminal hydroxo-molybdenum functions are usually found in polyoxomolybdates and related compounds,^[12] or in coordination complexes in combination with cyclopentadienyl or diphosphine groups.^[6a, 13] Interest of molybdenum sulphur cluster complexes with terminal hydrosulfido groups also stems from their relevance in biological transformations because of their similarities with active metalloenzymes.

During the past two decades, our group has developed a series of molybdenum and tungsten cuboidal $\text{M}_3(\mu_3\text{-Q})(\mu\text{-Q})_2$ chalcogenide clusters containing outer diphosphine ligands.^[3, 14] In the case of tungsten, hydroxo $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpc})_2(\text{OH})_3]^+$ derivatives have been prepared taking advantage of the bulky characteristics of the diphosphane ligands which prevent the hydroxo groups from oligomerization or decomposition reactions. Compound $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpc})_2(\text{OH})_3]^+$ has been used as precursor for the electrospray (ESI) gas phase generation of different W_3S_4 species. Interestingly, the ESI generated $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpc})_2(\text{O})(\text{OH})]^+$ cation activates alcohol through formation of metoxo and etoxo complexes.^[14] The in source $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpc})_2(\text{O})(\text{OR})]^+$ (R = CH₃, CH₂CH₃) generated cation release aldehyde under collision-induced dissociation conditions. Two competitive mechanisms are proposed for this reaction, one of them involves a proton transfer from the α -position of the alkoxo ligand to an oxygen atom of the vicinal W=O group and the other corresponds to a hydride transfer mechanism from the α -position of the of the alkoxo ligand to the geminate tungsten center.^[15]

In this work, we report the synthesis and structure of two molybdenum hydroxo and hydrosulfido $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpc})_2(\text{QH})_2]^+$ (Q = O or S) trimetallic cuboidal cluster complexes. A comparative study of the gas phase dissociation of the two cations using ESI tandem mass spectrometry is presented and the results compared with those already reported for the hydroxo tungsten analogue. The gas phase generated $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpc})_2(\text{O})(\text{OH})]^+$ cation activates alcohol molecules through a similar mechanism to that proposed

- [a] Departament de Química Física i Anàlisi, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló de la Plana, Spain
E-mail: rosa.llugar@uji.es
Homepage: <http://www.grupo-rlugar.uji.es>
- [b] Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC), Universitat Politècnica de València, Avda. De los Naranjos s/n, E-46022 Valencia, Spain
E-mail: mifeliz@itq.upv.es
Homepage: <http://itq.upv-csic.es/>
- [c] Servei Central d'Instrumentació Científica, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló de la Plana, Spain
Supporting information for this article is available on the WWW under <http://www.eurjic.org/> or from the author.

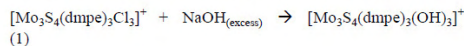
for its heavier congener.^[15] The main differences in the gas phase reactivity between tungsten and molybdenum cluster sulphides are discussed.

Results and Discussion

Synthesis and structural analysis of 1⁺ and 2⁺

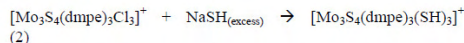
The development of transition metal cluster chemistry depends on the availability of efficient synthetic routes. Complexes with formula $[M_3S_4(\text{diphosphane})_3X_3]^+$ ($M = \text{Mo}$ or W ; $X = \text{Cl}$ or Br) are readily prepared by excision of one dimensional polymeric $\{M_3S_4X_4\}_n$ phases.^[14a] Substitution of the halide ligand by hydride and hydroxide groups was first achieved for the tungsten system by treatment of the halide precursor with LiBH_4 or NaOH , respectively.^[14b, 16] Incidentally, the hydrido complex can be converted into the hydroxo compound by refluxing it in wet acetonitrile.^[17] Poli et al have shown that oxidation of low valent molybdenum hydride complexes in a wet non coordinating solvent is a rational method for the preparation of hydroxo complexes.^[13a]

Molybdenum hydrido complexes are proved more difficult to isolate than their tungsten congeners as a result of their inherent instability.^[18] In 2010, twenty years after the isolation of the first trimetallic hydrido cluster complex, we succeeded to isolate its $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3]^+$ molybdenum analogue.^[14c] Although reaction of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{H}_3]^+$ in wet solvents affords the corresponding hydroxo species, evolution of the reaction mixture prevents its isolation in pure analytical form. Finally, we have been able to prepare the hydroxo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3]^+$ cluster cation by dropwise addition of sodium hydroxide to an acetonitrile/water solution of the halide precursor according to equation (1):



Extraction of the resulting hydroxide in dichloromethane affords the desired product in 93 % yield. This synthetic procedure is equivalent to that employed for the isolation of the tungsten hydroxo analogue.^[14b]

In a subsequent step, we decided to extend this procedure to obtain the corresponding hydrosulfido complex. Most synthetic approaches to these compounds employ either the reaction of H_2S with metal compounds containing basic ligands (including hydroxo groups) or the reaction of alkaline hydrogensulfide with metal halides.^[6b, 19] In our case substitution of the halide ligand in $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ by an hydrosulfido group occurs according to equation (2):



Complex 2⁺ was isolated in ca. 90 % yield and it is one of the few examples of molybdenum clusters with ancillary hydrosulfido groups. Other examples include the tetrametallic $\text{Mo}_4(\mu_3\text{-S})_2(\mu_2\text{-S})_4(\text{PMe}_2)_6(\text{SH})_2$ and bimetallic $\text{Mo}_2(\mu\text{S})(\mu\text{SH})(\text{PMe}_2)_4(\text{SH})_2$ cluster complexes, both prepared as minor products, less than 15 % yield, from the reaction between $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{S})_6$ and H_2S in the presence of the phosphine.

The structure of the hydroxo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3]\text{BPh}_4$ (**[1]BPh₄**) and hydrosulfido $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{SH})_3](\text{PF}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**[2](PF₆) \cdot H₂O**) complexes have been determined by single crystal X-ray diffraction methods. ORTEP drawing of the 1⁺ and 2⁺ cations are represented in Figure 1. Table 1 contains a list of the

most important averaged bond lengths for both compounds together with those reported for the cation $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^+$ for comparative purposes.^[20]

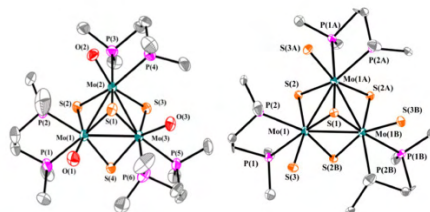


Figure 1. ORTEP representation of the 1⁺ (left) and 2⁺ (right) cations (Ellipsoids 50 % probability). Hydrogen atoms have been omitted for clarity.

The metal and sulphur atoms in 1⁺ and 2⁺ occupy adjacent vertices in a cube with a vacant metal position which results in an incomplete cubane-type structure. The three metal atoms define an approximately equilateral triangle with Mo-Mo bond distances of 2.7662 [10] Å for 1⁺ and 2.7791 (16) for 2⁺, in agreement with the presence of a single metal-metal bonds and a +4 oxidation state for the metal. The metal-metal and metal sulphur distances within the M_3S_4 cluster core are similar than those observed for other trinuclear M_3S_4 ($M = \text{Mo}, \text{W}$) species.^[20-21] There is an asymmetry in the Mo-(μ-S) distances due to trans influence differences between the phosphorus atoms of the phosphine and the other outer ligands, Cl, OH or SH. Accordingly, chlorine substitution by hydroxo or hydrosulfido groups decreases the Mo-(μS) distance differences. Complexes 1⁺ and 2⁺ shown the characteristic ³¹P NMR two signal pattern attributed to the two sets of phosphorus atoms located above and below the metal plane.

Table 1. Selected averaged bond distances (Å) for compounds **[1]BPh₄** and **[2]PF₆**, and comparison with other similar compound.

Length (Å)	$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}_3]^{+20}$	$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3]^{+1}$	$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{SH})_3]^{+2}$
Mo-Mo	2.766(4)	2.7662[10]	2.7791(16)
Mo-μ ₃ -S(1)	2.360(9)	2.3596[15]	2.371(3)
Mo-μ-S(2) ^[b]	2.290(7)	2.3173[15]	2.300(3)
Mo-μ-S(2) ^[c]	2.336(7)	2.3211[15]	2.325(3)
M-X (X=Cl, OH, SH)	2.473(7)	2.032[3]	2.492(3)
M-P(1)	2.605(8)	2.5037[16]	2.506(3)
M-P(2)	2.534(8)	2.5400[16]	2.606(3)

[a] Standard deviations for averaged values are given in square brackets. [b] Mo-μ-S distance *trans* to Mo-X bond. [c] Mo-μ-S distance *trans* to Mo-P(2) bond.

Gas phase dissociation of 1⁺ and 2⁺ and reactivity of the Mo-QH (Q = O, S) bond towards ethanol and 1-pentanethiol.

The ESI-MS spectra for the trinuclear hydroxo **[1]PF₆** and hydrosulfido **[2]PF₆** complexes obtained at low cone voltages

(typically below $U_c = 20$ V) let us to identify the expected pseudomolecular $[M]^+$ ions as base peak. The distinctive isotopic pattern displayed by these ions is characteristic of trinuclear molybdenum species via comparison between experimental and theoretical isotopic patterns. The collision induced dissociation (CID) spectra for 1^+ and 2^+ complexes are shown in Figures 2 and 3, respectively.

The gas phase dissociation of hydroxo trinuclear molybdenum cluster 1^+ is similar to the previously reported gas phase behaviour of the hydroxo trinuclear tungsten analogue.^[15a] The main fragmentation channel of 1^+ (m/z 918) consists in an initial evaporation of one molecule of water to give the unsaturated oxo-complex $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{O}(\text{OH})]^+$ (m/z 900) at collision energies (CE) below 20 eV (figure 2). A schematic representation of the molecular organization of intermediate at m/z 900 is given in figure 2 on the basis of previously reported DFT calculations for its tungsten congener. The sequential elimination of a diphosphane molecule is favoured as CE gradually increases up to 30 eV to yield $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{OH})]^+$ (m/z 750). Two possible isomers (see figure 2) can be assigned for this peak on the basis of previously described DFT calculations for the tungsten analogues, in which diphosphane elimination from the Mo center featuring M=O or Mo-OH is energetically similar and much more favourable than that from the unsaturated Mo center.^[15a] An additional product ion formulated as $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})(\text{dmpe-H})\text{O}]^+$ (m/z 732) species is also observed at the highest investigated CE formally formed by releasing of a second water molecule

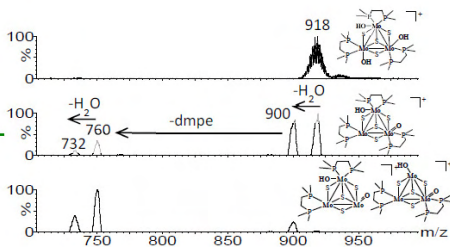


Figure 2. ESI mass spectrum at $U_c = 3$ V (top) and product ion spectra at two collision energies $E_{\text{laboratory}} = 20$ eV (middle) and $E_{\text{laboratory}} = 30$ eV (bottom) of mass selected $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})]^+$ (1^+).

Two main fragmentation channels are observed for the hydrosulfido trinuclear molybdenum cation 2^+ (see Figure 3 a). In a first fragmentation path, a simultaneous loss of two hydrogen sulphide molecules is observed (m/z 898) at similar conditions ($E_{\text{laboratory}} = 25$ eV) than its hydroxo-molybdenum analogue. This peak could be associated to i) $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})(\text{dmpe-H})_2(\text{SH})]^+$ as a result of the formation of two carbene-type diphosphane ligands (see figure 4 a) or ii) $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2(\text{dmpe-H})(\text{S})]^+$ resulting from the formation of only one carbene-type diphosphane ligands (figure 4 b). We have conducted theoretical DFT calculations that have shown that the most favourable structure for this species corresponds to the $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2(\text{dmpe-H})(\text{S})]^+$ cation depicted in figure 4 b, which is 16.9 kcal·mol⁻¹ more stable. In this case, the loss of a first hydrogen sulphide molecule according to $[2 - \text{H}_2\text{S}]^+$ ($m/z = 932$) is almost suppressed in front of the most favourable evaporation of two H_2S molecules (Figure 3). A species resulting

from a sequential evaporation of a hydrogen sulphide molecule and a diphosphane is also observed at m/z 781. Figure 4c and 4d display the most favoured molecular organization for this cation on the basis of DFT calculations. Formation of cation $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{S}(\text{SH})]^+$ (figure 4c) has also been shown to be far more favourable (ca. 20 kcal·mol⁻¹) than $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})(\text{dmpe-H})(\text{SH})_2]^+$ (figure 4d). In addition, two possible isomeric structures for cation $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{S}(\text{SH})]^+$ associated to an unsaturated Mo=S or Mo-SH sites have been compared, and we have found that the isomer depicted in figure 4c is more stable (ca. 18 kcal·mol⁻¹).

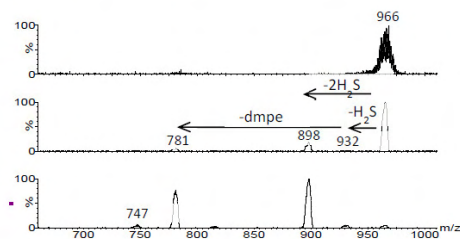


Figure 3. ESI mass spectrum at $U_c = 20$ V (top) and product ion spectra at two collision energies $E_{\text{laboratory}} = 20$ eV (middle) and $E_{\text{laboratory}} = 40$ eV (bottom) of mass selected $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{SH})_3(\text{dmpe})_3]^+$ (2^+).

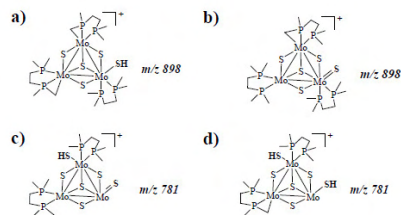


Figure 4. Plausible schematic representations for species that result from fragmentation reactions of cation 2^+ upon CID conditions.

Bimolecular reactivity of the hydroxo molybdenum cluster (1^+) has been explored by recording the ESI mass spectra of acetonitrile solutions and the substrate of interest at high cone voltages (typically U_c 70V). In this way, the gas phase formation of reactive Mo_3S_4 cations is promoted accompanied by ion molecule reactions of the substrate in the source region. The obtained results when using (1^+) in MeCN / ethanol mixtures have been shown to be similar to that of the hydroxo trinuclear tungsten cluster derivative.^[15b] Ethoxo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ species can be easily obtained from an ethanolic solution of salts of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3]^+$ under ESI conditions. This gas phase experiment is acquired at high cone voltages (70 V) and initially yields the coordinatively unsaturated $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{OH})]^+$ at m/z 749 cation (see equation 3) that subsequently reacts with ethanol to produce the alkoxy-terminated $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ cation (see equation 4) at m/z 777 as shown in Figure 5.

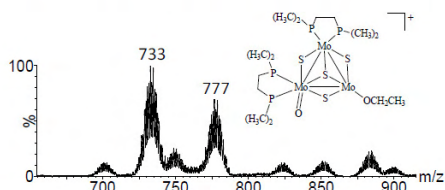
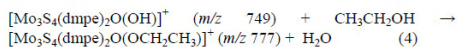
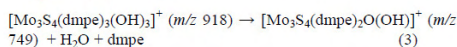


Figure 5. ESI mass spectrum of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3]^+$ (1^+) in ethanol at $U = 70$ V.

In order to investigate the influence of terminal ligands in the formation of reactive synthons, i.e. ethoxo derivatives, we have undertaken a gas phase ESI speciation study of 2^+ in ethanol. The ESI mass spectrum of ethanol solutions of compound $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{SH})_3]^+$ at high cone voltages (70 V, see Figure S1) gave the pseudomolecular $[\text{M}]^+$ ($m/z\ 966$) ion as a base peak. A minor peak at $m/z\ 898$ corresponding with the formation of tridentate carbene-type diphosphane trinuclear species, $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2(\text{dmpe-H})\text{S}]^+$ can be sensed. No intrinsic reactivity of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{SH})_3]^+$ and $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2(\text{dmpe-H})\text{S}]^+$ species toward ethanol has been observed, similarly as previously reported for gas phase reactivity of trinuclear $[\text{M}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{X}_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) complexes with methanol.^[15a]

The intrinsic gas phase reactivity of 1^+ and 2^+ towards 1-pentanethiol has also been investigated. ESI mass experiments of an acetonitrile solution of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3]^+$ (1^+) in the presence of an excess of 1-pentanethiol generates the unsaturated thiolate-terminated species $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)]^+$ ($m/z\ 835$) according to equation 5. CID experiments of this mass selected peak (see figure 6) resulted in the elimination of the corresponding neutral thioaldehyde (mass loss of 102 Da) to give the $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{H})]^+$ cation ($m/z\ 733$). In contrast, hydrosulfido 2^+ cation shows a lack of gas phase reactivity towards 1-pentanethiol and no thiolate species of formula $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{S}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)]^+$ is found even at high cone voltages.

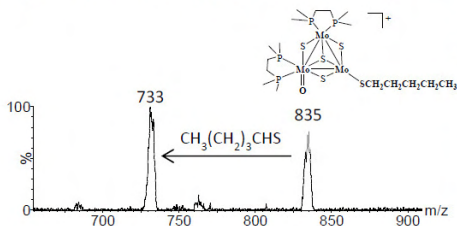
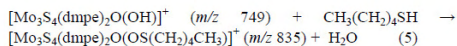


Figure 6. CID mass spectra of mass-selected $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)]^+$ ($U_c = 20$ V) recorded at $E_{\text{lab}} = 25$ eV.

Mechanism of the gas phase aldehyde production from $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$

In this section we compare the mechanism of aldehyde elimination from the gas phase generated $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ ($m/z\ 777$) cation with that of its tungsten congener. Collision Induced Dissociation (CID) experiments on $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ revealed that aldehyde elimination is the dominant reaction pathway. The same has been observed in the CID experiments carried out on the molybdenum species: the dominant process involves a mass loss of 44 Da, associated to the elimination of neutral acetaldehyde to give $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{H})]^+$ (see figure 7), as represented in equation 6. Isotope labeling experiments using ethanol-1,1- d_2 generates $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{OCD}_2\text{CH}_3)]^+$ ($m/z\ 779$) under electrospray conditions, that loses 45 Da when subjected to CID in the mass spectrometer, as shown in figure 7. This is in agreement with a mechanism involving hydrogen transfer from the α -position followed by acetaldehyde elimination (eq. 7).

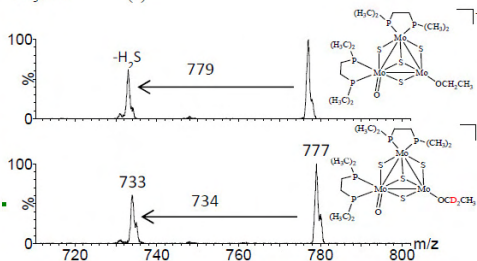
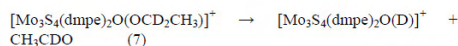
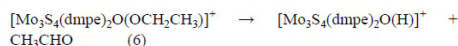


Figure 7. CID mass spectra of mass-selected $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ (top) and $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{OCD}_2\text{CH}_3)]^+$ (bottom) recorded at $E_{\text{lab}} = 15$ eV.

In some similar systems, O'Hair et al. have observed that collisional activation of dimolybdate complexes with straight chain alkoxy ligands as $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^-$ anion resulted in elimination of the ethoxo ligand as acetaldehyde involving a hydrogen transfer mechanism from the alkoxy α position.^[22] These authors also observe a very small amount of alkene loss (2% of the amount of aldehyde loss) from dimolybdate centers with straight chain alkoxy ligands, as a result of a non-redox elimination process. However, in our study, we have found that trimetallic molybdenum (IV) alkoxy complexes selectively generate aldehydes and the formation of alkene is not observed, in spite that the oxidizing power of molybdenum (IV) trimetallic cluster complexes is lower than that of molybdenum (VI) dinuclear species.

Two mechanisms are compatible with the experimental and theoretical studies reported in the bibliography for the aldehyde elimination from the dimolybdate $[\text{Mo}_2\text{O}_6(\text{OCHR}_2)]^-$ anion: (1) transfer of hydrogen from the α -position to an oxo group and two

electron reduction of the dimolybdate center, and (2) transfer of hydride from the α -position directly to the metal center. Previously reported DFT calculations indicate that at least two isomers may result from aldehyde elimination, $[\text{Mo}^{\text{V}}_2\text{O}_5(\text{OH})]$ and $[\text{HMo}^{\text{VI}}_2\text{O}_6]$, resulting from mechanisms 1 and 2, respectively.^[22]

In our work, according to the ESI-MS experiments, the acetaldehyde elimination reaction from $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ provides the $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{H})]^+$ species as the only product, which formulation could correspond to hydroxide and hydride isomeric cluster products, as we have reported before for the tungsten analog.^[1,56] By using DFT methodologies, we have studied the energetic profile for the aldehyde elimination mechanism considering $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_4\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ as a molecular model of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ by replacing two diphosphine ligands by four monodentate PH_3 phosphines, a common simplification in this kind of systems.^[3, 15] This has made attainable calculation times possible without changing the cluster coordination environment where the reaction takes place. We have chosen the preferred reaction paths previously explored for its tungsten $[\text{W}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_4\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ analogous system.^[156] We have also considered six possible products, namely **P1**, **P2** and **P3** arising from **R**, and **P1'**, **P2'** and **P3'** arising from **R'**, being **R** and **R'** two possible isomeric $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PH}_3)_4\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ reactants (see Figure S2 and Scheme S1 in the supporting information). The hydroxide products **P1** and **P1'** are the result of a proton transfer process (mechanism 1) concomitant with the acetaldehyde elimination, whereas the remaining products correspond to hydride transfer mechanisms (mechanism 2). These mechanisms parallel those reported by O'Hair for the aldehyde elimination from alkoxo dimolybdenum species, as mentioned in the previous section.^[22] Reaction profiles linking the reactants (**R** or **R'**) with the cluster products (**P** and **P'**) plus acetaldehyde have been explored (see Figure S3 in Supp. Inf.). Conversion of **R** or **R'** into the products is always an endothermic process, either in what refers to the proton transfer mechanism or to the hydride transfer profiles. In spite of this, the energetic experimental conditions are strong enough to generate acetaldehyde in the collision cell. The Gibbs free energy values of products relative to reactants point out that the most thermodynamically stable products are the hydroxide molybdenum **P1**, **P1'** product, and to a lesser extent the hydride **P2'** product (depicted in figure S4). These results follow the trends of the mechanistic results reported for tungsten complexes,^[156] and also for the acrolein production from allylic alcohol mediated by the trinuclear Mo_3O_9 species investigated theoretically by Goddard's group.^[23] Interestingly, a general decrease (up to 10 kcal mol⁻¹) in the reaction energies is observed for these hydrogen transfer processes, if compared with the corresponding tungsten reaction profiles, in agreement with the expected higher oxidizing power of molybdenum species compared to those of tungsten.

The transition structure connecting **R'** with **P1'** (Figure S3) has not been found because the large separation between the α -hydrogen and the oxo group of the reactant **R'** (see Figure S2) makes the hydrogen transfer unfeasible. From the transition structures found, namely **TS1** and **TS2'**, optimizations along both directions of the transition vector lead on one side to the corresponding reactants, **R** or **R'**, and on the other side to intermediate adducts, labelled as **PC** in Figures 8 and S3, in which the carbonylic oxygen of the leaving aldehyde product still interacts with the molybdenum atom to which the ethoxo group was formerly bound.

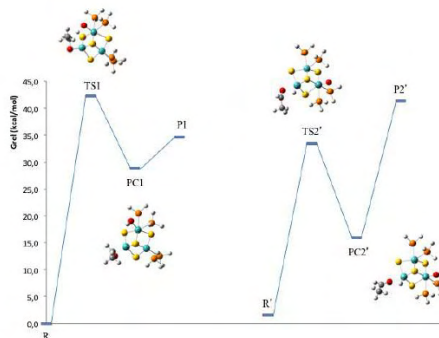


Figure 8. Energy profiles linking reactants (**R** and **R'**) with reaction products (**P1**, and **P2'** plus acetaldehyde). Optimized geometries for **TS1** and **TS2'**, as well as for **PC1** and **PC2'**, are depicted.

The acetaldehyde molecule departure can give rise to the pure products. This latter step causes a net increase in the free energy values, because an interaction is lost and, although the entropy increases, the enthalpic term dominates. The energetic and structural details and discussion of the intermediates and transition structures involved in this profile are included as Supplementary Material.

Conclusions

The cluster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}]^+$ ($\text{dmpe} = 1,2$ -bis(dimethylphosphino)ethane) reacts with an excess of NaQS ($\text{Q} = \text{O}$ or S) to lead the corresponding hydroxo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{OH})_3]^+$ (**1'**) and hydrosulfido $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3(\text{SH})_3]^+$ (**2'**) trimetallic cuboidal cluster complexes in high yields. X-ray single crystal structure determination of **[1](BPh₄)** and **[2](PF₆)** shows a characteristic incomplete cubane-type structure with metal and sulphur atoms distribution as two interpenetrated tetrahedra, which contains single metal-metal bonds and a +4 oxidation state for the metal. Both complexes bear a terminal hydroxo or hydrosulfido group attached to each molybdenum atom. An outstanding characteristic of the present work is the use of diphosphane groups as ancillary ligands to stabilize the Mo_3S_4 cluster core. On one side, it prevents dimerization or decomposition of the desired **1'** and **2'** complexes in the solution featuring terminal Mo-OH and Mo-SH functional groups, thus allowing their isolation in high yield; and on the other side, diphosphane ligands are gently removed in the gas phase,^[24] providing unsaturated or "exposed" Mo-XH ($\text{X} = \text{O}$ and S) groups that can be subsequently investigated by tandem mass spectrometric techniques. Bimolecular reactivity between the hydroxo molybdenum cluster (**1'**) and ethanol shows a condensation reaction to give ethoxo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_2\text{O}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)]^+$ species. This species generates neutral aldehyde under CID conditions, similarly to hydroxo trinuclear tungsten. A DFT study of the reaction mechanism for the aldehyde elimination reaction shows a general decrease in the reaction energy profile for the hydrogen transfer process, if compared with the corresponding tungsten reaction profiles, in

agreement with the expected higher oxidizing power of molybdenum species compared of those of tungsten. No intrinsic gas phase reactivity of 2⁺ toward ethanol has been observed. The intrinsic gas phase reactivity of 1⁺ towards 1-pentanethiol generates the unsaturated thiolate-terminated species [Mo₃S₄(dmpc)₂O(SCH₂CH₂CH₂CH₂CH₃)]⁺ which generates neutral thioaldehyde under CID conditions. Analogous reactivity study for hydrosulfide 2⁺ cation was not observed.

Experimental Section

Synthesis: NaSH, NaBPh₄, and NaOH have been obtained from commercial resources (VWR and Sigma-Aldrich). THF and methanol were dried and deoxygenated by using standard methods. [Mo₃S₄Cl₃(dmpc)₂PF₆] has been prepared following the literature procedures.^[20-21]

[Mo₃S₄(dmpc)₂(OH)₃]PF₆ ([1]PF₆): A green solution of [Mo₃S₄(dmpc)₂Cl₃]PF₆ (101 mg, 0.090 mmol) in CH₃CN/H₂O (3:1, 40 mL) was treated dropwise with an aqueous solution of 0.1 M NaOH (15 mL, 1.5 mmol) and the mixture was stirred at room temperature for 5 h. After removing part of the solvent (*ca* 30 mL) under reduced pressure, the desired product was extracted with CH₂Cl₂ (40 mL) and washed with water (15 mL x 3). The resulting dark green organic solution was dried with MgSO₄, filtered and dried under reduced pressure to yield 89 mg of an air stable dark green product identified as [1]PF₆ (93 % Yield). For crystallization tests, replacement of the PF₆⁻ by BPh₄⁻ counterion was carried out by addition of an excess of NaBPh₄ to a concentrated methanol solution of [1]PF₆, resulting in a precipitation of the desired tetraphenylborate salt of the trinuclear starting cation. ³¹P{¹H} NMR: δ (CD₃CN): 143.4 (septet, ³P, ¹J_{P-F} = 705.8), 34.76 (q, 3P), 12.71 (q, 3P). IR (cm⁻¹, KBr): 1416 (s), 1284(m), 1135 (m), 949 (s), 897 (s), 842 (s,P-F), 650 (m), 556 (s,P-F), 483 (w, Mo-μ₃S), 459 (w, Mo-μ₃S). UV-vis (CH₃CN)/nm λ (ε) = 234 (35342.9), 258 (24357.1), 374 (6914.3), 574 (587.1 M⁻¹ cm⁻¹). ESI-MS (CH₃CN, 20 V) m/z: 918.9 [M]⁺ Found: C, 20.42 %; H, 4.73 %; O, 4.48 % C₁₈H₃₁O₃F₆Mo₃P₂S₄ requires C, 20.35; H 4.84%, O 4.52%.

[Mo₃S₄(dmpc)₂(SH)₃]PF₆ ([2]PF₆): A green solution of [Mo₃S₄(dmpc)₂Cl₃]PF₆ (100 mg, 0.077 mmol) in THF (30 mL) was treated dropwise with a solution of NaSH (26 mg, 0.464 mmol) in methanol (5 mL) and the mixture was stirred at 45 °C for 3 h. After removing the solvent under reduced pressure, the desired product was extracted with CH₂Cl₂ (40 mL), filtered and dried under reduced pressure. Finally, the solid was sequentially washed with water, cold isopropanol, diethyl ether and dried in vacuo to yield 88 mg of the desired product (89 % Yield). ³¹P{¹H} NMR: δ (CD₃CN): 30.65 (d, 3P), 7.70 (d, 3P). IR (cm⁻¹, KBr): 1414 (s), 1286(m), 1133 (m), 932 (s), 897 (s), 844 (i, P-F), 734 (m), 704 (s), 651(w), 611(w), 443 (w, Mo-μ₃S), 407 (w, Mo-μ₃S). UV-vis (CH₃CN)/nm λ (ε) = 310 (10811.4), 365 (5878.4), 407 (5228.5), 605 (1119.8 M⁻¹ cm⁻¹). ESI-MS (CH₃CN, 20 V) m/z: 966.7 [M]⁺ Found: C, 20.42 %; H, 4.73 %; O, 4.48 % C₁₈H₃₁O₃F₆Mo₃P₂S₄ requires C, 20.35; H, 4.84%, O, 4.52%.

X-ray data collection and structure refinement: Suitable crystals for X-ray studies of the tetraphenylborate salts of 1⁺ were grown by slow gas-liquid diffusion of diethyl ether into a sample solution in CH₂Cl₂. Diffraction data for [1]BPh₄ was collected at on a Bruker SMART CCD diffractometer using MoK_α radiation (λ = 0.71073 Å) at T = 293(2) K. The data were collected with a frame width of 0.3° in Ω and a counting time of 25 s per frame at a crystal-detector distance of 4 cm. SAINT software was used for integration of intensity reflections and scaling and SADABS software was used for absorption correction.^[22] Diffraction data for [2]PF₆ was collected on a Agilent Supremova diffractometer equipped with an Atlas CCD detector using Mo-K_α radiation (λ = 0.71073 Å). No instrument or crystal instabilities were observed during data collection. Absorption corrections based on the multiscan method were applied.^[26] The structures

were solved by direct methods in SHELXS-97 and refined by the full-matrix method based on F² with the program SHELXL-97 using the OLEX software package^[27]. The structure of [2]PF₆ was refined considering a (0 1 0, 1 0 0, 0 0 -1) merohedral twinning law.

Crystal data for [1]BPh₄: C₄₂H₃₇BMo₃O₃P₂S₄, M = 1236.68, triclinic, space group P1, a = 11.148(5) Å, b = 14.930(6) Å, c = 16.742(7) Å, α = 83.088(13)°, β = 84.495(8)°, γ = 88.046(10)°, V = 2753(2) Å³, T = 298(2) K, Z = 2, μ(Mo-Kα) = 1.033 mm⁻¹. Reflections collected/unique = 26428 / 9695 (R_{int} = 0.0522). Final refinement converged with R₁ = 0.0654 and R₂ = 0.1043 for all reflections, GOF = 1.056, max/min residual electron density 0.98/-0.70 e Å⁻³.

Crystal data for [2]PF₆: H₂O: C₁₈H₃₁F₆Mo₃P₂S₄O, M = 4349.41, cubic, space group I23, a = 20.7247(2) Å, b = 20.7247(2) Å, c = 20.7247(2) Å, α = 90°, β = 90°, γ = 90°, V = 8901.50(16) Å³, T = 150.05(10) K, Z = 2, μ(Mo-Kα) = 1.437 mm⁻¹. Reflections collected/unique = 9528 / 2602 (R_{int} = 0.0360). Final refinement converged with R₁ = 0.0446 and R₂ = 0.1299 for all reflections, GOF = 1.196, max/min residual electron density 1.88/-0.66 e Å⁻³.

Mass Spectrometry Experiments: Acetonitrile (HPLC grade), ethanol (HPLC grade), and CH₃CD₂OH (98 atom % D) have been purchased from commercial sources (VWR and Sigma-aldrich) and used without further purification. ESI and tandem mass experiments has been conducted on a Quattro LC (quadrupole-hexapole-quadrupole) mass spectrometer with an orthogonal Z-spray electrospray interface (Waters, Manchester, UK). Sample solutions have been infused via syringe pump directly connected to the ESI source at a flow rate of 10 μL/min and a capillary voltage of 3.5 kV was used in the positive scan mode. Nitrogen has been used as the desolvation gas and nebulization gas, at a flow of 7.5 L/min and 1.3 L/min, respectively. Fragmentation reactions of clusters [Mo₃S₄(dmpc)₂(OH)₃]⁺ (1⁺) and [Mo₃S₄(dmpc)₂(SH)₃]⁺ (2⁺) in the gas phase has been initially investigated by CID experiments. A number of product ions have been identified that comprise releasing of diphosphane and H₂O (or H₂S) molecules. These product ions can be alternatively generated by 'in source' fragmentation in the source region and their intrinsic reactivity investigated by adding the substrate of interest to sample solutions. In this work, the ESI mass spectra of solutions of [Mo₃S₄(dmpc)₂(OH)₃]⁺ (1⁺) and [Mo₃S₄(dmpc)₂(SH)₃]⁺ (2⁺) in the presence of ethanol or 1-pentanethiol have been recorded at high cone voltages (typically U_c 70V) to promote the gas phase formation of Mo₃S₄ cations. CID spectra on the newly generated cluster derivatives has been performed with argon at various collision energies, ranging from E_{lab} = 5 – 20 eV. The collision gas pressure has been maintained at approximately 6 x 10⁻⁴ mbar. The most intense precursor peak of interest has been mass-selected with Q1 (isolation width 3 Da), and subsequently interacted with argon in the hexapole cell while scanning Q2 to monitor the ionic fragments.

DFT Calculations: The calculations have been conducted with the Becke hybrid density functional (B3PW91)^[28] method as implemented in the Gaussian 03 program suite.^[29] Transition metal atoms have been represented by the relativistic effective core potential (RECP) from the Stuttgart group and its associated basis set,^[30] and augmented by an f polarization function (Mo: α=1.043).^[31] P and S atoms have been represented by the RECP from the Stuttgart group and the associated basis set,^[32] augmented by a d polarization function (P: α=0.387; S: α=0.503).^[33] A 6-31G(d,p) basis set has been used for all the other atoms (H, C, O).^[34] The geometry optimizations have been performed in gas phase without any symmetry constraint followed by analytical frequency calculations to confirm that a minimum or a transition state has been reached. The nature of the species connected by a given transition state structure has been checked by optimizing to a minima from slightly altered TS geometries along both directions of the transition state vector. We have considered only Gibbs free energies for discussion, albeit we have provided electronic

energies in the Supporting Information for all species. In all cases, we have verified that the potential energy profile is not altered if electronic or Gibbs free energies have been considered.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): Figures or Schemes showing R, R' P1, P2, P3, P1', P2' and P3' structures, energy profiles for the acetaldehyde elimination linking the reactants with the products, energetic and structural details of the reaction profiles depicted in Figure 8, computed cartesian coordinates, electronic and free Gibbs energies for the optimized molecules reported in this paper.

Acknowledgments

The financial support of the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (grant CTQ2011-23157, research project MAT2011-28009), Fundació Bancaixa-UJI (research project P1.1B2010-46), Universitat Politècnica de València (PAID-06-12/SP20120740) and Generalitat Valenciana (Prometeo/2009/053 and ACOMP/2013/2013/215) is gratefully acknowledged. The authors also thank the Serveis Central d'Instrumentació Científica (SCIC) of the Universitat Jaume I for providing us with the mass spectrometry, NMR, infrared and X-ray facilities. T. B. thanks the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) for a doctoral fellowship (FPI).

- [1] a) W. H. Calkins, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1984**, *26*, 347-358; b) R. A. Sheldon, I. Arends, A. Dijkstra, *Catal. Today* **2000**, *57*, 157-166; c) Y. Okamoto, N. Oshima, Y. Kobayashi, O. Terasaki, T. Kodaira, T. Kubota, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2852-2862.
- [2] a) P. Grange, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1980**, *21*, 135-181; b) H. Topsoe, B. S. Clausen, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1984**, *26*, 395-420; c) H. Topsoe, B. S. Clausen, *Appl. Catal.* **1986**, *25*, 273-293.
- [3] T. F. Beltrán, M. Feliz, R. Llusar, J. A. Mata, V. S. Safont, *Organometallics* **2011**, *30*, 290-297.
- [4] I. Sorribes, G. Wienhoefer, C. Vicent, K. Junge, R. Llusar, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7794-7798.
- [5] Y. Hou, B. L. Abrams, P. C. K. Vesborg, M. E. Bjorketun, K. Herbst, L. Bech, A. M. Setti, C. D. Damsgaard, T. Pedersen, O. Hansen, J. Rossmeisl, S. Dahl, J. K. Nørskov, I. Chorkendorff, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 434-438.
- [6] J. C. Fettingher, H. B. Kraatz, R. Poli, E. A. Quadrelli, *Chem. Commun.* **1997**, 889-890; b) S. Kuwata, M. Hida, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *213*, 211-305; c) J. R. Fulton, A. W. Holland, D. J. Fox, R. G. Bergman, *Accounts of Chemical Research* **2002**, *35*, 44-56.
- [7] S. J. Smith, C. M. Whaley, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 679-687.
- [8] D. E. Schwarz, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2410-2417.
- [9] R. E. Desimone, M. D. Glick, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3574-3577.
- [10] D. C. Gerbino, E. Hevia, D. Morales, M. E. N. Clemente, J. Perez, L. Riera, V. Riera, D. Miguel, *Chem. Commun.* **2003**, 328-329.
- [11] X. L. Luo, G. J. Kubas, C. J. Burns, R. J. Butcher, *Organometallics* **1995**, *14*, 3370-3376.
- [12] a) A. Müller, C. Serain, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 2-10; b) J.-F. Lecomte, S. Floquet, J. Marrot, E. Cadot, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 5233-5239; c) E. Cadot, M. N. Sokolov, V. P. Fedin, C. Simonnet-Jégat, S. Floquet, F. Secheresse, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7335-7353.
- [13] a) D. Morales, B. Pleune, R. Poli, P. Richard, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 64-69; b) G. Zhu, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9637-9639.
- [14] a) R. Llusar, S. Uriel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1271-1290; b) M. G. Basallote, M. Feliz, M. J. Fernandez-Trujillo, R. Llusar, V. S. Safont, S. Uriel, *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 1463-1471; c) A. G. Algarra, M. G. Basallote, M. J. Fernandez-Trujillo, M. Feliz, E. Guillamon, R. Llusar, I. Sorribes, C. Vicent, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5935-5942; d) M. G. Basallote, M. Jesus Fernandez-Trujillo, J. Angel Pino-Chamorro, T. F. Beltran, C. Corao, R. Llusar, M. Sokolov, C. Vicent, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 6794-6802.
- [15] a) C. Vicent, M. Feliz, R. Llusar, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12550-12558; b) T. F. Beltran, M. Feliz, R. Llusar, V. S. Safont, C. Vicent, *Catal. Today* **2011**, *177*, 72-78.
- [16] F. A. Cotton, R. Llusar, C. T. Eagle, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4332-4338.
- [17] M. G. Basallote, F. Estevan, M. Feliz, M. J. Fernandez-Trujillo, D. A. Hoyos, R. Llusar, S. Uriel, C. Vicent, *Dalton Trans.* **2004**, 530-536.
- [18] M. Minato, T. Ito, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1613-1629.
- [19] a) M. Peruzzini, I. De los Rios, A. Romerosa, *Progress in Inorganic Chemistry, Vol 49* **2001**, *49*, 169-453; b) K. Iwasa, H. Seino, F. Niikura, Y. Mizobe, *Dalton Trans.* **2009**, 6134-6140.
- [20] F. A. Cotton, R. Llusar, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1741-1745.
- [21] a) F. Estevan, M. Feliz, R. Llusar, J. A. Mata, S. Uriel, *Polyhedron* **2001**, *20*, 527-535; b) R. Llusar, C. Vicent, in *Inorganic Chemistry In Inorganic Chemistry In Focus III* (chapter 7), ed. G. Meyer, D. Naumann, L. Wesermann, WILEY-VCH, Weinheim (Germany) **2006**.
- [22] T. Waters, R. A. J. O'Hair, A. G. Wedd, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3384-3396.
- [23] S. Pudar, J. Oxgaard, K. Chenoweth, A. C. T. van Duin, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 16405-16415.
- [24] E. Guillamon, R. Llusar, O. Pozo, C. Vicent, *Int. J. Mass spectrom.* **2006**, *254*, 28-36.
- [25] a) G. M. Scheldrick, *SADABS*, Göttingen, 1996; b) SAINT, version 6.2; Bruker Analytical X-ray Systems; Madison, WI, 2001.
- [26] a) Agilent Ltd (2010) CrysAllis version 171.35.11-release 16-05-2011, compiled May 16 2011. b) R. C. Clark, J. S. Reid, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1995**, *51*, 887-897.
- [27] a) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112-122; b) O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339-341.
- [28] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652; b) J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244-13249.
- [29] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. Montgomery, J. A., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, M. Morokuma, K. G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, P. J. A. Wallingford CT, **2004**.
- [30] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-141.
- [31] A. W. Ehlers, M. Bohme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Hollwarth, V. Jonas, K. F. Kohler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 111-114.
- [32] A. Bergner, M. Dolg, W. Kuchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431-1441.
- [33] A. Hollwarth, M. Bohme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, A. Gobbi, V. Jonas, K. F. Kohler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 237-240.
- [34] Harihara, P. C. J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.

Received: 0
Published online: 0

Mechanism of the Catalytic Hydrodefluorination of Pentafluoropyridine by Group Six Triangular Cluster Hydrides Containing Phosphines: A Combined Experimental and Theoretical Study

Tomás F. Beltrán,[†] Marta Feliz,[†] Rosa Llusar,^{*,†} Jose A. Mata,[‡] and Vicent S. Safont,[†]

[†]Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Avenida Sos Baynat s/n, 12071 Castelló, Spain, and [‡]Departament de Química Inorgànica i Orgànica, Universitat Jaume I, Avenida Sos Baynat s/n, 12071 Castelló, Spain

Received October 15, 2010

The catalytic hydrodefluorination (HDF) of pentafluoropyridine in the presence of arylsilanes is catalyzed by the tungsten and molybdenum(IV) cluster hydrides of formula $[M_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$, $W-1^+$ for $M = W$ and $Mo-1^+$ for $M = Mo$ ($dmpe = 1,2$ -(bis)dimethylphosphinoethane). The reaction proceeds regioselectively at the 4-position under microwave radiation to yield the 2,3,5,6-tetrafluoropyridine. Catalytic activity is higher for the tungsten complexes with turnover numbers close to 100, while reactions catalyzed by molybdenum compounds are faster. A mechanism for the HDF reaction has been proposed that explains these differences based on DFT calculations. The mechanism involves partial decoordination of the diphosphine ligand that generates an empty position in the metal coordination sphere. This position together with its neighbor $M-H$ site are used to activate the $C-F$ bond of the pentafluoropyridine through a $M-H/C-F$ σ -bond metathesis mechanism involving a four-center transition state to give 2,3,5,6-tetrafluoropyridine. Subsequent coordination of the dangling diphosphine affords the *para*-substituted product and the $[M_3S_4F_3(dmpe)_3]^+$, $W-2^+$ for $M = W$ and $Mo-2^+$ for $M = Mo$, cluster fluoride. The structure of $W-2^+$ has been determined by single-crystal X-ray diffraction experiments. In the presence of silanes the calculated mechanism for the cluster hydride regeneration also implies three steps: (i) partial decoordination of the diphosphine, (ii) $M-F/Si-H$ σ -bond metathesis, and (iii) coordination of the dangling diphosphine, to afford the cluster hydride.

Introduction

Organofluorine compounds find widespread applications in pharmaceutical, agrochemical materials, and other industries.^{1–3} High electronegativity, low polarizability, and the small covalent radius of the fluorine atom together with the great strength of the $C-F$ bond make difficult the chemical modification of organic fluoro compounds, rendering catalytic selective functionalization of carbon–fluorine bonds a major challenge in synthetic chemistry.^{4–6} The majority of the corresponding catalysts are based on late transition metals, although in recent years they are competing with early transition metal complexes and Lewis-acidic main-group species.⁷ The nature of the metal has a significant effect on the activation of $C-F$ bonds with regard to activity

and chemo- and regioselectivity.⁸ In this regard it is of fundamental interest to gain a deeper understanding of the mechanism of the catalytic $C-F$ bond transformation in order to design new transition metal complexes with a higher selectivity and discover unusual derivatization reactions.

In the case of fluoroaromatic and fluoroheteroaromatic compounds, group 10 metals have proved to be efficient in activating $C-F$ bonds, for which the dominant mechanism involves oxidative addition of this bond to generate metal fluorine and metal carbon bonds.^{9–11} Divergent behaviors are observed regarding the preference for $C-F$ cleavage of pentafluoropyridine, and different reaction mechanisms have been proposed to account for differences in regioselectivity. For example, recent studies demonstrated that phosphino ligands in nickel complexes can participate as fluorine atom acceptors, providing alternative phosphine-assisted $C-F$ activation pathways through a four-centered transition state, where the substitution at the 2-position of fluorinated pyridines

*Corresponding author. Fax: +34 964 728066. Tel: +34 964 728086. E-mail: Rosa.Llusar@qfa.uji.es.

(1) Smart, B. E. *J. Fluorine Chem.* 2001, 109, 3–11.
(2) Muller, K.; Faeh, C.; Diederich, F. *Science* 2007, 317, 1881–1886.
(3) Pürser, S.; Moore, P. R.; Swallow, S.; Gouverneur, V. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37, 320–330.
(4) Richmond, T. G. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2000, 39, 3241–3244.
(5) Albitz, P. J.; Houllis, J. F.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* 2002, 41, 2001–2003.
(6) Hughes, R. P.; Laritchev, R. B.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 2308–2309.
(7) Amii, H.; Uneyama, K. *Chem. Rev.* 2009, 109, 2119–2183.

(8) Braun, T. In *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Crabtree, R. H., Mingos, D. M. P., Eds.; Elsevier: 2007; Vol. 1, pp 725–758.

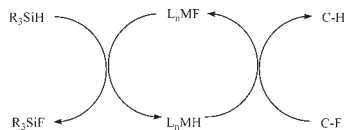
(9) Torrens, H. *Coord. Chem. Rev.* 2005, 249, 1957–1985.
(10) Nova, A.; Erhardt, S.; Jasim, N. A.; Perutz, R. N.; Macgregor, S. A.; McGrady, J. E.; Whitwood, A. C. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 15499–15511.
(11) Schaub, T.; Fischer, P.; Steffen, A.; Braun, T.; Radius, U.; Mix, A. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 9304–9317.

is favored.¹² As previously mentioned, activation of C–F bonds is not restricted to electron-rich metals; to a lesser extent, electron-poor metal compounds such as zirconocenes also exhibit good performances for the hydrodefluorination (HDF) of pentafluoropyridine. Rosenthal and co-workers reported that zirconocene hydrides exhibit a significantly better performance for the hydrodefluorination of pentafluoropyridine than rhodium hydrido complexes, for which, in addition, high hydrogen pressures are required.¹³ Lentz et al. have also shown that, in the presence of silanes, titanocene dihalides can catalytically defluorinate fluoroalkenes, leading to less fluorinated compounds through a mechanism that implies the formation of the titanocene hydride and further olefin insertion followed by β -fluoride elimination.¹⁴ All these pieces of evidence point to the potential of electronically poor transition metal complexes in the catalytic activation of C–F bonds.

Metal hydrides play a crucial role in the catalytic HDF of organic fluorides promoted by early transition metals, where activation takes place at the hydride site to yield fluoride complexes.¹⁵ In the catalytic cycle, the fluoride ligand is replaced by a hydride ligand upon reaction with silanes, e.g., in Holland's catalytic cycle, shown in Scheme 1, for the HDF of perfluoroaromatics and perfluoroalkenes promoted by β -dikeminate iron(II) fluoride species.¹⁶ The driving force for the reaction is the formation of a strong Si–F bond. Surprisingly, the iron hydride complexes obtained by reaction of iron fluoride with silanes do not show evidence for direct C–F activation in the absence of silane, preventing the complete elucidation of the reaction mechanism.

In the past years we have undertaken a full mechanistic study on the reaction of trinuclear cluster hydrides of formula $[M_3Q_2H_3(\text{diphosphine})_3]^+$ (Q = S, Se; M = Mo, W) with acids.^{17–21} These studies include aspects such as solvent effects, ion pairing, phosphine basicity, and chalcogen and metal substitution. In the course of this work we found evidence that these trinuclear metal hydrides react with fluorinated inorganic compounds activating B–F bonds and potentially C–F bonds.²² We now report that HDF of pentafluoropyridine can be carried out catalytically using incomplete cuboidal group 6 transition metal cluster

Scheme 1. Holland's HDF Catalytic Cycle



chalcogenides. The isolation of M_3S_4 phosphino fluoride complexes combined with a complete DFT investigation of the potential reaction pathways has allowed us to propose a hydrodefluorination mechanism that explains the differences in activity between molybdenum and tungsten. To our knowledge, this study constitutes the first report on catalytic organofluoride HDF by group 6 transition metal cluster complexes. Examples of C–F bond activation by group 6 transition metal complexes are scarce. Nevertheless, the first organometallic system for activating C–F bonds at room temperature was based on a tungsten(0) carbonyl complex that reacts through an intramolecular chelate-assisted oxidative addition of a fluorinated aromatic ligand.^{23,24} Richmond et al. successfully extended this chemistry to include reactions at molybdenum(0).²⁵ C–F activation of fluoroarenes has also been observed by molybdenum and tungsten cyclopentadienyl complexes.²⁶ All these examples on group 6 metals refer to electronically rich complexes, in contrast with the high-valent character of the molybdenum and tungsten cluster hydrides reported in the present work.

Results and Discussion

Synthesis and Structure of Fluorinated $[M_3S_4F_3(\text{dmpe})_3]^+$ (M = Mo, W) Cluster Cations. The incomplete cuboidal $M_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3$ group 6 hydrides of formula $[M_3S_4H_3(\text{dmpe})_3]^+$, which we refer to as $M\text{-I}^+$, react with HX (X = Cl and Br) under mild conditions in a variety of solvents, which results in a formal substitution of the hydride by the coordinating chloride or bromide ligands. In this reaction protons play an important role in the process, and mechanistic studies support the formation of dihydrogen species as intermediates or transition states.^{19,22} Reactions with noncoordinating acids such as HBF_4 were investigated and allowed us to identify the solvated $[M_3S_4(\text{sol})_3(\text{dmpe})_3]^{2+}$ species as intermediates. However, the identification of these intermediates was somehow hindered, as there was a slow formation of the fluoride substitution products $[M_3S_4H_{3-n}F_n(\text{dmpe})_3]^+$ obtained by abstraction of fluoride from the tetrafluoroborate anion. Fluoride clusters are scarce compared with their chloride and bromide analogues, the only example of a thiofluoride group 6 trinuclear cluster being the $[\text{Mo}_3S_4F_2(\text{FHF})_2]^{5-}$ anion obtained as a potassium salt.²⁷

- (12) Nova, A.; Reinhold, M.; Perutz, R. N.; Macgregor, S. A.; McGrady, J. E. *Organometallics* **2010**, *29*, 1824–1831.
 (13) Jäger-Fiedler, U.; Klahn, M.; Arndt, P.; Baumann, W.; Spannberg, A.; Buriakov, V. V.; Rosenthal, U. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *261*, 184–189.
 (14) Kuhnle, M. F.; Lentz, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 2933–2936.
 (15) Braun, T.; Noveski, D.; Ahijado, M.; Wehmeier, F. *Dalton Trans.* **2007**, 3820–3825.
 (16) Vela, J.; Smith, J. M.; Yu, Y.; Ketterer, N. A.; Flaschenriem, C. J.; Lachicotte, R. J.; Holland, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7857–7870.
 (17) Basallote, M. G.; Estevan, F.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Hoyos, D. A.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C. *Dalton Trans.* **2004**, 530–536.
 (18) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5576–5584.
 (19) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1413–1426.
 (20) Algarra, A. S. G.; Basallote, M. G.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5774–5784.
 (21) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Feliz, M.; Guillamon, E.; Llusar, R.; Sorribes, I.; Vicent, C. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 5935–5942.
 (22) Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S.; Uriel, S. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1463–1471.

- (23) Richmond, T. G.; Osterberg, C. E.; Arif, A. M. J. *Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 8091–8092.
 (24) Asplund, M. C.; Johnson, A. M.; Jakeman, J. A. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 20–24.
 (25) Kiplinger, J. L.; Richmond, T. G.; Osterberg, C. E. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 373–431.
 (26) Chernega, A. N.; Graham, A. J.; Green, M. L. H.; Haggitt, J.; Lloyd, J.; Mehnert, C. P.; Metzler, N.; Souter, J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2293–2303.
 (27) Mironov, Y. V.; Yarovoi, S. S.; Solodovnikov, S. F.; Fedorov, V. E. *J. Mol. Struct.* **2003**, *656*, 195–199.

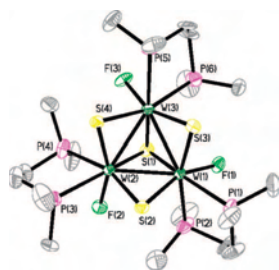


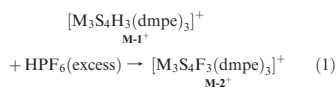
Figure 1. ORTEP representation of the $W-2^+$ cation.

Table 1. Selected Averaged Bond Distances for Compounds $[W_3S_4H_3(dmpe)_3]BPh_4$ ($[W-1]BPh_4$) and $[W_3S_4F_3(dmpe)_3]BPh_4$ ($[W-2]BPh_4$)

distance (Å) ^a	$[W-1]BPh_4$ ^b	$[W-2]BPh_4$
W–W	2.751[4]	2.750[12]
W–(μ -S)	2.354[2]	2.367[6]
W–(μ -S) ^c	2.329[6]	2.343[5]
W–(μ -S) ^d	2.341[4]	2.306[3]
W–P(1) ^e	2.476[9]	2.517[9]
W–P(2) ^f	2.516[5]	2.558[2]

^aStandard deviations for averaged values are given in brackets. ^bData taken from ref 33. ^cDistance *trans* to the Mo–P bond. ^dDistance *trans* to the W–X bond (X = H or F). ^eDistance *trans* to the W–(μ -S) bond. ^fDistance *trans* to the W–(μ -S) bond.

The lack of solubility of this salt in all common solvents has prevented the derivatization of this anion with other ligands, i.e., diphosphines. However, complexes of formula $[M_3S_4F_3(dmpe)_3]^+$, which we refer to as $M-2^+$, can be conveniently prepared by reacting their hydride precursors with fluoride-containing anions in the presence of acids. Achieving the reaction requires excess of the fluorinated anion and the presence of protons. Quantitative transformation of $[M_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$ to the fluoride-substituted product is achieved by reaction with aqueous solutions of HPF_6 in acetonitrile/water mixtures according to eq 1.



The structure of the fluoride $[W_3S_4F_3(dmpe)_3]^+$ ($W-2^+$) complex has been determined by single-crystal X-ray diffraction methods. An ORTEP drawing of the $W-2^+$ cation is represented in Figure 1.

The metal and sulfur atoms in $W-2^+$ occupy adjacent vertices in a cube with a vacant metal position, which results in an incomplete cubane-type structure. The three metal atoms define an approximately equilateral triangle with W–W bond distances of 2.750 [12] Å, in agreement with the presence of a single metal–metal bond and a +4 oxidation state for the metal. Table 1 contains a list of important bond distances and angles. The metal–metal and metal–sulfur distances within the M_3S_4 cluster core follow the trends observed for other trinuclear M_3Q_4 (M = Mo, W; Q = S, Se) species. The W–(μ -S) distance in $W-2^+$ is approximately 0.02 Å longer

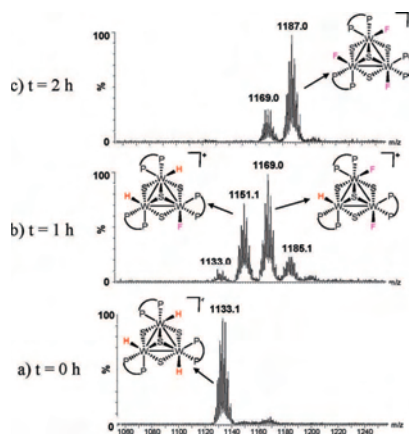
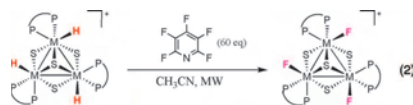


Figure 2. ESI-MS monitoring of the reaction between $W-1^+$ and pentafluoropyridine: (a) Initial time, (b) after 1 h under MW radiation, (c) after 2 h.

than the average W–(μ -S) bond lengths, and there are two kinds of W–(μ -S) distances. The substitution of a hydride ligand in the $[W_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$ starting material by fluorine is reflected in the W–(μ -S) distance *trans* to that position, which decreases by approximately 0.034 Å in the fluoride cluster due to the lower *trans* influence of the fluoride versus the hydride ligand. The W–F distances in $W-2^+$ of 2.001 [6] Å are slightly shorter than those found for the $[Mo_3S_4F_7-(FHF)_2]^{2-}$ anion (2.043–2.140 Å).²⁷ The specific coordination of the diphosphine ligand in $W-2^+$, with one phosphorus atom *trans* to the capping sulfur atom and the other *trans* to the bridging sulfur atom, results in incomplete cubane-type sulfido clusters with backbone chirality. These complexes show two signals in the ³¹P NMR spectra that correspond to the two sets of phosphorus atoms located above and below the metal plane defined by the three Mo or W atoms.

Stoichiometric and Catalytic HDF of Pentafluoropyridine with $[M_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$ (M = Mo, W). Reactivity of the molybdenum and tungsten triangular cluster hydrides of formula $[M_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$ with fluorinated compounds is not restricted to acidic media, as under more severe conditions these metal hydrides react with an excess of pentafluoropyridine upon microwave (MW) irradiation at 180 °C to afford the fluoride-substituted cluster complex according to eq 2.



The reaction was followed by ESI mass spectrometry. Sequential substitution of hydride by fluoride ligands for $W-1^+$ is observed by the appearance of peaks at m/z 1151 $[W_3S_4H_2F(dmpe)_3]^+$, 1169 $[W_3S_4HF_2(dmpe)_3]^+$, and 1187 $[W_3S_4F_3(dmpe)_3]^+$ for the tungsten cluster during the

Table 2. Catalytic Hydrodefluorination of Pentafluoropyridine^a

entry	catalyst	reaction time (h)	silane	yield (%) ^b	TON ^c
1		3	HSiMe ₂ Ph	0	0
2	W-1 ⁺	3	HSiMe ₂ Ph	90	90
3	W-1 ⁺	16	Ph ₂ SiH ₂	29	29
4	W-2 ⁺	3	HSiMe ₂ Ph	31	31
5	W-2 ⁺	12	Ph ₂ SiH ₂	25	25
6	Mo-1 ⁺	2	HSiMe ₂ Ph	60	60
7	Mo-2 ⁺	2	HSiMe ₂ Ph	51	51

^a Reaction conditions: 1% cat., 0.38 mmol of fluoroarene, 1.9 mmol of silane, 1 mL of CH₃CN. ^b Yield based on ¹⁹F NMR using fluoro-benzene as internal standard. ^c TON (mol of HDF product/mol of cat.).

ESI-MS reaction monitoring, illustrated in Figure 2. Complete transformation of the cluster hydride into the fluoride is achieved within two hours for Mo and three hours for W. The same reaction monitoring was observed by ¹H and ¹⁹F NMR. In the case of the ³¹P NMR, overlap of the resonances for the different species makes this technique inappropriate to follow the reaction. The **W-1**⁺ hydride ¹H NMR signal appears as a doublet of doublets centered at -0.80 ppm. After 1 h of reaction, this signal disappears as two new sets of signals appear downfield centered at -0.48 and -0.08 ppm due to the di- and monohydride species, respectively. The ¹⁹F resonance of the **W-2**⁺ trifluoride is also clearly observed after one hour of reaction together with a complicated pattern of signals associated with the mono- and bisubstituted fluoride derivatives. At the end of the reaction (3 h for W), the only observed signal is that of **W-2**⁺ at -199.7 ppm. A similar situation is found for the conversion of the **Mo-1**⁺ hydride into the **Mo-2**⁺ fluoride.

For both metal complexes, molybdenum and tungsten, the reaction requires energetic conditions (ca. 180 °C) in spite of its exothermicity. Hence, the process is expected to take place through a transition structure with a high activation barrier. DFT calculations have been conducted modeling the HDF process on one metallic site, and the results obtained for activation and reaction energies (ca. 40 and ca. -45 kcal/mol, respectively) nicely agree with the experiment; see below.

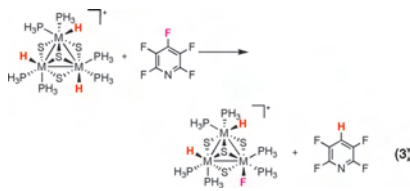
The resulting organofluoride product was identified as the 2,3,5,6-tetrafluoropyridine by GC and confirmed by ¹⁹F NMR by the appearance of two signals at $\delta = -140.1$ and -92.2 ppm, which correspond to the two sets of fluorine atoms characteristic of 2,3,5,6-tetrafluoropyridine.

Catalytic Hydrodefluorination. The fluoride complex **W-2**⁺ can be potentially regenerated to the corresponding hydride in the presence of silanes, as seen for other transition metal halides, turning the C-F activation process, represented in eq 2, catalytic. To explore this possibility, the HDF of pentafluoropyridine was carried out in the presence of dimethyl phenyl silane under microwave radiation using different hydride and fluoride cluster catalysts. The results are summarized in Table 2. The reaction was followed by GC and ¹⁹F NMR and enabled us to confirm the formation of the hydrodefluorinated pyridine at the 4-position and the subsequent formation of the fluorinated silane coproduct. The two products were well characterized by GC and ¹⁹F NMR by comparison with pure commercial standards, $\delta = -140.1$ and -92.2 ppm for 2,3,5,6-tetrafluoropyridine and $\delta = -159.5$ ppm for Me₂PhSiF. All clusters show some activity under the reaction conditions used (MeCN, MW radiation, and 1% cat. loading). Complex **W-1**⁺ proved to be the most efficient catalyst, giving 90% yield and 90 turnovers (entry 2). In general, the

hydride clusters present a higher activity than their fluorinated analogues (entries 2, 4, 6, and 7). The HDF process is better achieved with the use of dimethyl phenyl silane than diphenyl silane. The catalytic role of the metal cluster is evidenced by the absence of direct reaction between the fluorinated pyridine and the silane. The reaction is highly selective, and only the 2,3,5,6-tetrafluoropyridine is detected. Degradation of the catalysts was not observed even at the end of the process. The fact that catalytic HDF conversion is observed for both the hydride or the fluoride cluster complexes gives full support to the catalytic cycle postulated by Holland (Scheme 1) for low-coordinate iron(II) complexes that in the case of the iron system could not be fully elucidated due to the lack of C-F bond activation of the iron hydride in the absence of silanes.¹⁶ In our case we have been unable to detect by ESI-MS and NMR techniques the formation of **M-1**⁺ hydrides in appreciable amounts from the reaction between **M-2**⁺ fluorides and silanes, and the only evidence that reaction occurs comes from the detection of FSiMe₂Ph as reaction product by ¹⁹F NMR. We believe that the inefficient production of hydrides by reaction of the corresponding fluorides with silanes may be the reason for the lower catalytic activities found for the fluoride clusters in front of their hydride counterparts.

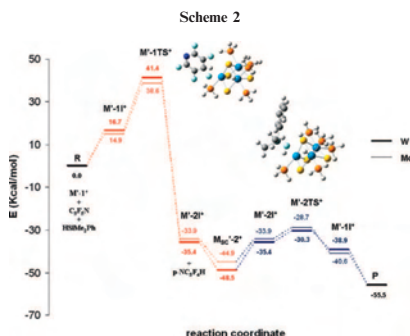
Mechanistic Studies

A theoretical study of the mechanism of hydrodefluorination of pentafluoropyridine at the 4-position promoted by group 6 trinuclear cluster hydrides containing phosphines (see eq 3) and the cluster regeneration reaction by silane HSiMe₂Ph (see eq 4) has been conducted by using DFT procedures. The mechanistic study was carried out at a single M-H site of the model cluster catalyst M₃S₄H₃(PH₃)₆⁺, **M-1**⁺ (**W-1**⁺ for M = W and **Mo-1**⁺ for M = Mo), in the gas phase. We use the prime symbol to designate the model compound used in our computational studies. In the case of M₃S₄H₂F(PH₃)₆⁺, we name this model complex **M₃S₄H₂F-2**⁺ to emphasize the fact that calculations are carried out on a single metal center. This approach has been successfully employed in other theoretical studies involving reactions with acids of the W₃S₄H₃(PH₃)₆⁺ (**W-1**⁺) cluster hydride^{19,20} or the related heterobimetallic W₃S₄PdH₃(PH₃)₆(CO)⁺ complex.²⁸



Considering the HDF reaction (eq 3), a single-step mechanism involving a direct fluorine/hydrogen exchange was first studied. However, all attempts made to find the corresponding transition state (TS) led to the dissociation of the phosphine ligand *trans* to μ -S. In this way, a coordinatively unsaturated intermediate, [M₃S₄H₃(PH₃)₃]⁺, **M-II**⁺, characteristic of a

(28) Algarra, A. G.; Basallote, M. G.; Feliz, M.; Fernandez-Trujillo, M. J.; Llusar, R.; Safont, V. S. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1613–1623.



dissociative mechanism, has been found. The dissociation step going from the reactants (R) to the intermediate $M'-II^+$ is endothermic (16.7 and 14.9 kcal mol⁻¹ for M = W and Mo, respectively); therefore, partial decoordination of the diphosphine in $M_3S_4H_3(dmppe)_3^+$ would be energetically accessible by microwave heating, in good agreement with the experiment. Previous calculations at the QM/MM level on the decoordination process of one of the phosphorus atoms of the diphosphine ligand in the $P-[Mo_3S_4Cl_3(dppe)_2]^+$ (dppe = diphenylphosphinoethane) stereoisomer reported an activation energy of 24.4 kcal mol⁻¹.²⁹ As in the present case, the calculated energy demand was used to explain the cluster racemization observed in refluxing acetonitrile through a mechanism that implies the formation of a metal unsaturated intermediate generated upon phosphine decoordination. Our analysis of the HDF reaction (eq 3) is then better described as a three-step process (red lines in Scheme 2) in which the first and third step correspond to the decoordination and further coordination of one phosphine ligand in the $[M_3S_4H_3(PH_3)_3]^+$ model complex.

In a second step of the HDF reaction (eq 3), the intermediate $M'-II^+$ reacts with one equivalent of pentafluoropyridine between M–H and C–F bonds through a σ -bond metathesis mechanism, where the transition state $M'-ITS^+$ can be described as a four-center structure that brings together the fluorinated compound with the metal-vacant site, to finally afford the $M_3S_4FH_2(PH_3)_2^+$ ($M'-2I^+$) cluster intermediate. This is the first example of a σ -bond metathesis mechanism for a F/H exchange reaction promoted by group 6 metal complexes and one of the few examples of this mechanism reported in the literature for C–F activation.³⁰ Recently, Whittlesey et al. have proposed a σ -bond metathesis transition state for the C–F aromatic fluorocarbon activation by a coordinatively unsaturated N-heterocyclic carbene Ru(II) complex, generated by facile dissociation of PPh_3 .³¹ A four-membered transition state has also been calculated in the case of the boryl-assisted mechanism for the activation of the C–F bond in pentafluoropyridine at the 2-position by

mononuclear boryl phosphino rhodium complexes.³² This transition state involves direct fluorine transfer onto the boron center and is stabilized by short Rh...N contacts.

The energies of $M'-ITS^+$ lie at 41.4 and 38.6 kcal mol⁻¹ above the reactants for W and Mo, respectively. These values are the maxima of both reaction profiles, stressing the rate-limiting-step nature of the HDF process. Although there is not a significant energetic difference (1.1 kcal mol⁻¹) between the activation barriers (24.8 kcal mol⁻¹ for $W'-ITS^+$ and 23.7 kcal mol⁻¹ for $Mo'-ITS^+$), the higher stability of $Mo'-ITS^+$ over $W'-ITS^+$ (2.8 kcal mol⁻¹) explains the faster conversion observed experimentally when using the molybdenum cluster as catalyst. The 2,3,5,6-tetrafluoropyridine product and the coordinatively unsaturated reaction intermediates, $M'-2I^+$, are obtained along the reaction coordinate as thermodynamically favorable processes, with an energy release of 76.8 kcal mol⁻¹ for $W'-2I^+$ and 72.5 kcal mol⁻¹ for $Mo'-2I^+$. It is interesting to point out that formation of $W'-2I^+$ is slightly more favorable (1.5 kcal mol⁻¹) than $Mo'-2I^+$, pointing out that there is an inversion of relative stabilities between the Mo and W intermediates $M'-2I^+$ and their corresponding $M'-ITS^+$ transition structures.

In the third reaction step, coordination of phosphine to $M'-2I^+$ gives $[M_3S_4H_2F(PH_3)_3]^+$ (which we name $M_{sc}'-2^+$, stressing the fact that a single metallic center is considered in our model) as the most stable fluorinated product. This stabilization is also confirmed by the isolation of various salts of the $[M_3S_4F_3(dmppe)_2]^+$ ($M'-2^+$) cations. In addition, higher stabilization of $W_{sc}'-2^+$ over $Mo_{sc}'-2^+$ by ca. 4 kcal mol⁻¹ would explain the highest yields obtained by using the tungsten cluster as catalyst.

An inspection of the reactive site of $M'-II^+$ shows that hydride ligand lies in the plane defined by one phosphorus atom of the phosphine ligand, the metal, and the tricapped sulfur atom as shown in Figure 3 for $W'-II^+$. The M_3 subunit is slightly distorted, showing shorter intermetallic distances than its precursor (2.772 Å for $W'-I^+$ and 2.755 Å for $Mo'-I^+$) with deviations less than 0.05 Å.

A closer analysis of the $M'-ITS^+$ transition structure allows us to identify a four-center plane defined by the metal, one hydrogen, one fluorine, and one of the carbon atoms of the fluorinated organic substrate; the plane is marked in dashed lines in Figure 3. The fluorine and hydrogen atoms occupy *trans* positions to the bridging sulfur atoms, and the aromatic ring lies perpendicular to the four-center plane defined above. An analysis of the interatomic distances shows a $M \cdots H$ bond elongation of ca. 0.2 Å for $M'-ITS^+$ with regard to the $M'-II^+$ intermediate. The $M \cdots H$ and $M \cdots F$ distances are characteristic of a transient structure (1.96 and 2.36 Å, respectively). The $C \cdots F$ distance of the organic moiety is elongated by ca. 0.2 Å in relation to that of the pentafluoropyridine, and the C–C bonds close to the reactive carbon experience a slight elongation (ca. 0.04 Å), in agreement with the loss of the sp^2 character of the reactive carbon atom. Finally the structure of the $M'-2I^+$ intermediate shows close similarities to that of $M'-II^+$, as shown in Figure 3. Scheme 3 summarizes the catalytic cycle at the same time that emphasizes the structure of the transition states referred to a single metal center.

Our experimental evidence suggests that the cluster catalyst can be regenerated by adding the silane $HSiMe_2Ph$ to the

(29) Andres, J.; Feliz, M.; Fraxedas, J.; Hernandez, V.; Lopez-Navarrete, J. T.; Llusar, R.; Sauthier, G.; Sensato, F. R.; Silvi, B.; Bo, C.; Campanera, J. M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2159–2166.

(30) Perutz, R. N.; Sabo-Etienne, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 2578–2592.

(31) Reade, S. P.; Mahon, M. F.; Whittlesey, M. K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1847–1861.

(32) Telteuskoi, M.; Panetier, J. A.; Macgregor, S. A.; Braun, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3947–3951.

(33) Lide, D. R. *Handbook of Chemistry and Physics*, 80th ed.; CRC Press LLC: Boca Raton, FL, 2003.

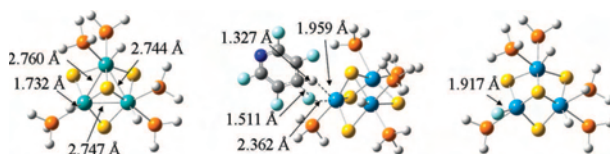
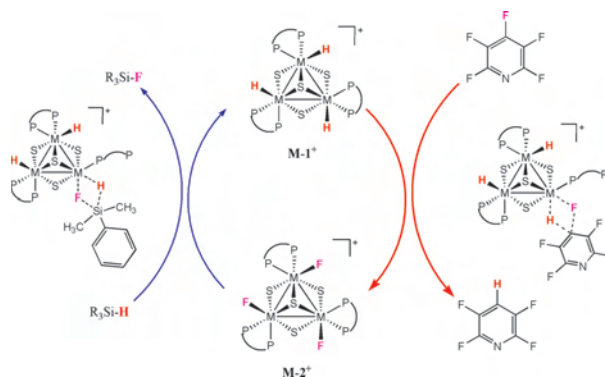
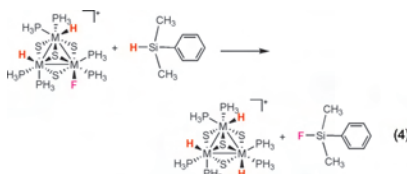


Figure 3. Optimized geometries and some relevant characteristic distances of $W'-1I^+$ (left), $W'-1TS^+$ (center), and $W'-2I^+$ (right).

Scheme 3



reaction mixture. The computed regeneration reaction, referred to a single metal center, converting the fluoride into the hydride is represented in eq 4.



According to our computational analysis, regeneration takes place in three steps, highlighted in blue in Schemes 2 and 3. The monofluorinated $M_{ac}-2^+$ complex dissociates one phosphine ligand and gives the unsaturated $M'-2I^+$ intermediate with an energy increase of 11–13 kcal mol⁻¹. In the second step, the organosilane reacts with $M'-2I^+$ through a σ -bond metathesis mechanism, where the TS is associated to a F/H exchange between the silane and the fluorinated cluster, namely, $M'-2TS^+$, to give the unsaturated hydride cluster $[M_3S_4H_3(PH_3)_3]^+$ ($M'-1I^+$). The activation energy for $M'-2TS^+$ shows that F/H exchange is a kinetically favorable process, with an energy barrier of ca. 5 kcal mol⁻¹ for both the molybdenum and tungsten profiles. The $M'-2TS^+$ transition state renders the F/SiMe₂Ph product and the $M'-1I^+$ intermediate in a thermodynamically favorable process, with an energy release of 8.6 and 11.9 kcal mol⁻¹ for W and Mo,

respectively. In the last reaction step, coordination of the phosphine to the unsaturated $M-1I^+$ cluster affords the $M-1^+$ cluster hydride, closing the catalytic cycle, with an energy release of 16.6 and 14.9 kcal mol⁻¹ for W and Mo, respectively.

Analysis of the geometry of the $M'-2TS^+$ transition-state structure shows that the organosilane interacts with the M–H site, defining a four-center moiety with the π -orbitals of the aryl group pointing toward the hydrogen atoms of one phosphine ligand, as depicted for $W'-2TS^+$ in Figure 4.

The interatomic $M \cdots F$ distance in $M'-2TS^+$ shows bond elongation of ca. 0.2 Å with regard to the $M'-2I^+$ intermediate. The $M \cdots H$ and $M \cdots F$ bond lengths are characteristic of a transient structure (1.81 and 2.12 Å, respectively). The $Si \cdots H$ distance in $M'-2TS^+$ is elongated by ca. 0.3 Å in relation to that of the dimethyl phenyl silane.

The transition states, $M'-1TS^+$ and $M'-2TS^+$, schematically represented in Scheme 3, are not reached through an oxidative addition mechanism, on the other hand, very unlikely for a d^2 metal configuration; instead, decoordination of one phosphine opens an empty site in the metal coordination sphere. This empty site next to the hydride or fluoride positions allows the interaction with the pentafluoropyridine or the silane molecules activating the C–F or the Si–H bonds, respectively.

Conclusions

In summary, addition of silane HSiMe₂Ph to the reactant mixture, NC₅F₅ and catalytic amounts of the $[M_3S_4H_3(dmpes)_3]^+$ ($M = W, Mo$) complex, produces exclusively

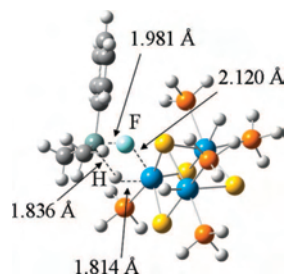


Figure 4. Optimized geometry for $W-2TS^+$.

the *para*-substituted NC_5F_4H product and $FSiMe_2Ph$, at the same time recovering the metal cluster, turning the process catalytic. The reaction occurs through coordinatively unsaturated intermediates and a σ -bond metathesis mechanism that results in four-center transition states, as shown in Scheme 3. The reaction is highly exothermic, and the driving force of the reaction can be associated with the lower bond disruption enthalpy of the Si–H bond (ca. 72 kcal/mol) in comparison with that of the Si–F bond (ca. 132 kcal/mol).³³ The reaction profile for tungsten is more energy demanding than for molybdenum, which explains the faster conversion observed experimentally when using the molybdenum cluster as catalyst. The higher stability of the fluorinated $W_{sc}^+-2^+$ cluster in contrast with their analogous $Mo_{sc}^+-2^+$ complex supports the highest yields obtained by using the tungsten cluster as catalyst.

Experimental Section

General Remarks. Electrospray mass spectra were recorded with a Quattro LC (quadrupole-hexapole-quadrupole) mass spectrometer with an orthogonal Z-spray electrospray interface (Micromass, Manchester, UK). The cone voltage was set at 20 V unless otherwise stated using CH_3CN as the mobile phase solvent. Nitrogen was employed as drying and nebulizing gas. Isotope experimental patterns were compared with theoretical patterns obtained using the MassLynx 4.0 program.³⁴ 1H , ^{19}F , and ^{31}P NMR spectra were recorded on a Varian Innova 300 and 500 MHz, using CD_3CN as solvents and referenced to TMS, $CFCl_3$, and 85% H_3PO_4 . Electronic absorption spectra were obtained on a Perkin-Elmer Lambda-19 spectrophotometer in CH_2Cl_2 . Elemental analyses were carried out on a EuroEA3000 Eurovector analyzer. Gas chromatography analyses were performed on a Agilent 7820A GC system equipped with a FID and an Agilent capillary column (HP-5, 30 m \times 0.32 mm \times 0.25 μm). MW-promoted reactions were carried out in a Discover Labmate (CEM Corp.) apparatus. Solvents were dried and degassed by standard methods before use.

Synthesis. Compounds $[W_3S_4(dmpc)_3]X$ ($X = PF_6^-$, $SO_3CF_3^-$, [W-1]X) and $[Mo_3S_4(dmpc)_3H_3](SO_3CF_3)$, [Mo-1] (SO_3CF_3) were prepared by following literature procedures for PF_6^- or BPh_4^- salt analogues.^{21,35}

Preparation of $[W_3S_4(dmpc)_3F_3]X$, [W-2]X ($X = PF_6^-$, $SO_3CF_3^-$). A 15% wt aqueous solution of HPF_6 (1.40 mL, 1.61 mmol) was added dropwise to a pink solution of $[W_3S_4(dmpc)_3H_3]PF_6$ (100.6 mg, 0.079 mmol) in CH_3CN/H_2O (2:1, 30 mL), and the mixture was stirred at room temperature for 4 h.

The solvent was partially removed (ca. 20 mL) under reduced pressure, and the desired product was extracted with CH_2Cl_2 (30 mL) and washed with water (3×15 mL). The resulting violet organic phase was dried over anhydrous $MgSO_4$, filtered, and dried under vacuum to afford $[W_3S_4(dmpc)_3F_3](PF_6^-)$ as an air-stable violet solid (yield: 95 mg, 90%). Anion exchange, PF_6^- for $SO_3CF_3^-$, was achieved by elution with a KSO_3CF_3 solution in acetone after absorption of a CH_2Cl_2 solution of [W-2] (PF_6^-) solution in a silica gel column.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_3CN , 121 MHz): δ –143.1 (septet, 1P, $^1J(^{31}P, ^{19}F) = 706.5$ Hz), 9.69 (d, 3P, $^2J(^{31}P, ^{19}F) = 61.5$ Hz, $^1J(^{31}P, ^{183}W) = 96.8$ Hz), 12.77 (d, 3P, $^2J(^{31}P, ^{19}F) = 61.5$ Hz, $^1J(^{31}P, ^{183}W) = 98.3$ Hz). ^{19}F NMR (CD_3CN , 282 MHz): δ –199.7 (dd, 3F, $^2J(^{19}F, ^{31}P) = 96.6$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{31}P) = 61.3$ Hz), –71.2 (d, 6F, $^1J(^{19}F, ^{31}P) = 707.7$ Hz). IR (cm^{-1} , KBr): 1417 (s), 1286 (s), 940 (s), 901 (s), 842 (s, P–F), 558 (s, P–F), 440 (w, W– μ_3 S), 418 (w, W– μ_3 S). UV–vis (CH_2Cl_2): λ (T) 548 (71.4), 305 (350.1), 253 nm ($588.2 M^{-1} cm^{-1}$). ESI-MS (CH_2CN , 20 V): m/z 1187 [M+]. Anal. Calcd for $W_3F_3S_4P_3C_{18}H_{48}$: C, 16.23; H, 3.63. Found: C, 16.06; H, 3.80.

Preparation of $[Mo_3S_4(dmpc)_3F_3]X$, [Mo-2]X ($X = PF_6^-$, $SO_3CF_3^-$). This compound was prepared following the procedure described for [W-2] (PF_6^-) except that $[Mo_3S_4H_3(dmpc)_3](SO_3CF_3)$ (0.100 g, 0.098 mmol) and HPF_6 (15 wt %, 1.60 mL, 1.84 mmol) were used as starting materials. The resulting green solid was redissolved in an acetone/ CH_2Cl_2 (2:1) mixture and loaded in a silica gel column. Two bands separated in the column after elution with a KPF_6 (10 mg/L) solution in acetone. The first yellow band was rejected, and the second band (green) containing the desired product was collected and taken to dryness. The green solid was redissolved in CH_2Cl_2 , filtered, and dried under vacuum to afford $[Mo_3S_4(dmpc)_3F_3](PF_6^-)$ as an air-stable green solid (0.070 mg, 67%). Anion exchange, PF_6^- for $SO_3CF_3^-$, was achieved by elution with a KSO_3CF_3 solution in a (2:1) acetone/ CH_2Cl_2 mixture after absorption of a (2:1) acetone/ CH_2Cl_2 solution of [Mo-2] (PF_6^-) in a silica gel column.

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (CD_3CN , 121 MHz): δ –143.3 (septet, 1P, $^1J(^{31}P, ^{19}F) = 706.4$ Hz), 24.30 (d, 3P, $^2J(^{31}P, ^{19}F) = 83.6$ Hz, 35.63 (d, 3P, $^2J(^{31}P, ^{19}F) = 49.8$ Hz). ^{19}F NMR (CD_3CN , 282 MHz): δ –198.2 (dd, 3F, $^2J(^{19}F, ^{31}P) = 85.1$ Hz, $^2J(^{19}F, ^{31}P) = 50.3$ Hz), –71.2 (d, 6F, $^1J(^{19}F, ^{31}P) = 707.7$ Hz). IR (cm^{-1} , KBr): 1417 (s), 1285 (s), 940 (s), 899 (s), 840 (s, P–F), 557 (s, P–F), 440 (w, Mo– μ_3 S), 457 (w, Mo– μ_3 S). UV–vis (CH_2CN): λ 610 (280.4), 382 (2261.7), 342 (2355.1), 305 nm ($3439.3 M^{-1} cm^{-1}$). ESI-MS (CH_2CN , 20 V): m/z 923 [M+]. Anal. Calcd for $Mo_3F_3S_4P_3C_{18}H_{48}$: C, 20.23; H, 4.53. Found: C, 20.09; H, 4.67.

HDF of Pentafluoropyridine with [M-1] (SO_3CF_3) ($M = Mo, W$). A 10 mL capped high-pressure vessel containing a stirrer bar was charged with pentafluoropyridine (0.46 mmol), anisole as internal reference (0.46 mmol), 10 mg of catalyst (0.0077 mmol for [W-1] (SO_3CF_3) and 0.0098 mmol for [Mo-1] (SO_3CF_3)), and 1 mL of acetonitrile. The solution was heated to 180 °C under MW irradiation for the appropriate time. Reaction monitoring was achieved by ESI-MS spectrometry and $^{31}P\{^1H\}$ and ^{19}F NMR for the inorganic species and GC chromatography and ^{19}F NMR for the organic compounds. The inertness of the triflate anion as fluorinating agent under the present HDF conditions was confirmed by the lack of reaction between the anion and the $M-1^+$ cations.

X-ray Data Collection and Structure Refinement. Suitable crystals for X-ray studies of the tetraphenylborate salts of $W-2^+$ were grown by slow diffusion of diethyl ether into a sample solution in CH_2Cl_2 . Replacement of the PF_6^- ion was carried out by addition of an excess of $Na(BPh_4)$ to methanol solutions of [W-2] (PF_6^-), resulting in precipitation of the desired tetraphenylborate salts of the trinuclear cation $W-2^+$. The crystals are air-stable and were mounted on the tip of a glass fiber with the use of epoxy cement. X-ray diffraction experiments were carried out on a Bruker SMART CCD diffractometer using $Mo K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) at $T = 293(2)$ K. The data were

(34) MASSLYNX, 4.0 ed.; Waters Ltd.: Milford, MA, 2005.

(35) Cotton, F. A.; Llusar, R.; Eagle, C. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4332–4338.

Synthesis and Structure of Trinuclear Mo_3S_4 Clusters
Bearing Heterodentate Aminophosphine Ligands and
their Activity in the Catalytic Transfer Hydrogenation of
Nitroarenes.

Tomás F. Beltrán^a and Rosa Llusar^{a,}*

^a Departament de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló, Spain

AUTHOR EMAIL ADDRESS: * author for correspondence: rosa.llusar@uji.es

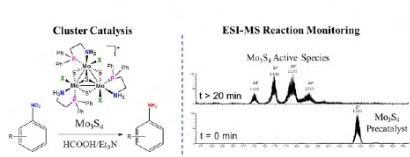
TITLE RUNNING HEAD:

CORRESPONDING AUTHOR FOOTNOTE

^a Dept. de Química Física i Analítica, Universitat Jaume I, Av. Sos Baynat s/n, 12071 Castelló, Spain;
E-mail: rosa.llusar@uji.es; Tel: +34 964728086; Fax: +34 964728066; Homepage: <http://www.grupo-llusar.uji.es>

Table of contents

Cuboidal Mo_3S_4 cluster halides functionalized with proton containing aminophosphines have been isolated in high yields. These clusters are excellent precatalyst for the selective reduction of nitroarenes in the presence of formic acid and a base.



Abstract

An aminophosphine ligand, (2-aminoethyl)diphenylphosphine (edpp), containing a NH_2 protonic function has been coordinated to the $\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_3$ cluster unit to afford trimetallic $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{edpp})_3]^+$ complexes, $\mathbf{1}^+$ ($\text{X}=\text{Cl}$) and $\mathbf{2}^+$ ($\text{X}=\text{Br}$), in one step synthesis and almost quantitative yields. The structure of complexes $\mathbf{1}^+$ and $\mathbf{2}^+$ contain an Mo_3S_4 incomplete cubane-type cluster unit and only one isomer is formed with the nitrogen atoms of the amino group located *trans* to the bridging sulphur atoms and the phosphorous atoms *trans* to the capping sulphurs. The third outer position on each metal is occupied by a halogen atom in such way that halogens and amino groups lie on the same side of the triangle defined by the metals. Complexes $\mathbf{1}^+$ and $\mathbf{2}^+$ are excellent precatalyst for the transfer hydrogenation of nitroarenes in the presence of formic acid and a base. Reaction monitoring using electrospray mass spectrometry demonstrates that the cluster unit is preserved during the catalytic process and provides some indication regarding the nature of the active species (hydride, formate or imino complexes) formed during the catalytic cycle.

Introduction

Polynuclear transition metal clusters provide new families of catalyst that exhibit novel catalytic capabilities and specificities. Among them cubane-type sulfido complexes, with their unique morphology and thermodynamic stability, have proved to be active for multi-step redox and coordination change at the metal site while preserving the robust M_4S_4 cluster core.¹ This aspect is crucial in cluster catalysis because in order to achieve a catalytic reaction with a cluster compound, vacant coordination sites have to be present without fragmentation of the cluster. Most catalytically active molybdenum cuboidal sulfides are heterometallic $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$ complexes in which the activity is based on the heteroatom ($\text{M}' = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$).²⁻⁷ The outer positions of the three molybdenum atoms in these $\text{Mo}_3\text{M}'\text{S}_4$ complexes are bound to cyclopentadienyl (Cp^*) groups, to three nitrogen atoms of the 1,

4, 7-triazacyclononane (tacn) ligand or to one diphosphine and one halide or hydride ligand. This last group of complexes are obtained by inserting the M' heterometal into a preformed cuboidal $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Y}_3(\text{diphosphine})_3]^+$ (Y= halogen, hydrogen) cluster complex.

Interestingly, the trimetallic 1,2-bisdiphosphino diphosphino cluster hydride $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ (dmpe= (1,2-bis(dimethylphosphino)ethane)) is an efficient catalyst for the regioselective hydrodefluorination of pyridine at the 4- position at the same time that shows an unprecedented catalytic activity for the selective reduction of nitrobenzene derivatives to aniline with almost quantitative conversions and yields.^{8, 9} The mechanism invoked for the hydrodefluorination process implies the decoordination of one phosphorous atom of the dihposphine ligand leaving an empty site for substrate activation. Regeneration of the cluster hydride requires the use of silanes. In contrast, the catalytic reduction of nitrobenzene mediated by this cluster hydride in the presence of formic acid/formate mixtures occurs by transfer hydrogenation. Unstable dihydrogen metal bonded species are generated by reaction between formic acid and the metal hydride, which is then transferred to nitrobenzene to afford nitroaniline and the formate-substituted cluster complex. Subsequent β -hydride elimination accompanied by CO_2 release regenerates the cluster hydride. Both mechanisms are characteristic of diphosphino compounds and less likely to operate in the case of the trimetallic Mo_3S_4 derivatives bound to Cp or tacn ligands.

Transition metal complexes containing phosphines play a major role in homogeneous catalysis. Nowadays aminophosphines have emerged as versatile ligands because they combine the π -acceptor character of the phosphorous atom with the σ -donor properties of the nitrogen atom and the metal electronic properties, which result from this combination, can help to stabilize intermediate geometries formed during the catalytic cycle¹⁰⁻¹² Interest on these ligands also comes from their hemilabile coordination properties. Of special relevance to our research is the good catalytic performance of aminophosphino complexes in hydrogenation and transfer hydrogenation reactions.¹³⁻²⁰

Herein, we present the coordination of the aminophosphine ligand (2-aminoethyl)diphenylphosphine (edpp) to the Mo_3S_4 cluster unit to afford complexes of formula $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{edpp})_3]^+$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$), closely related to the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{diphosphine})_3]^+$ compounds widely investigated in our group.²¹⁻²⁴ We have chosen a proton containing aminophosphine because of the potential role of the amino protons in transfer hydrogenation in particular when combined with a hydridic function. The catalytic activity of these complexes for the selective reduction of nitroarenes to the corresponding anilines is also shown and compared with the highly selective reduction that we found using the analogous Mo_3S_4 complexes functionalized with diphosphines. Attempts to extend this chemistry to other reducible organic substrates are in progress.

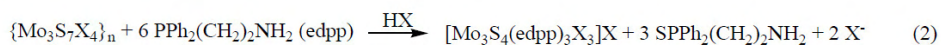
Results and Discussion

Synthesis and molecular structure

The use of rational synthetic procedures for the preparation of trinuclear metal chalcogenides has contributed enormously to the development of the chemistry of transition metal clusters. Polymeric $\{\text{M}_3\text{Q}_7\text{X}_{4/2}\text{X}_2\}_n$ one-dimensional phases are the preferred starting material to enter the chemistry of incomplete cubane-type M_3Q_4 clusters containing bidentated phosphines, *i.e.* dmpe (1,2-bis(dimethylphosphino)ethane) or dppe (1,2-bis(diphenylphosphino)ethane), as well as optically pure chiral diphosphines such as Me-BPE (1,2-bis[2,5-(dimethylphospholan-1-yl)] ethane).^{6, 23, 25} In the last case the synthesis came out to be enantioselective to afford optically pure cluster complexes in almost quantitative yields. However, coordination of hydroxyalkyldiphosphines or tetrathiafulvalene redox active diphosphines starting from 1-D $\{\text{M}_3\text{Q}_7\text{X}_{4/2}\text{X}_2\}_n$ polymers failed and molecular precursors, namely $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_6]^{2-}$ or $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_4(\text{PPh}_3)_3(\text{solv})_2$, had to be used instead.^{22, 24, 26} In this work we have extended the chemistry of the well know $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{diphosphine})_3]^+$ ($\text{X}=\text{halide}$) complexes, develop in our group along the last years, by replacing the diphosphine by an hemilabile heterodentate aminophosphine ligand.²¹ In particular we have chosen (2-aminoethyl)diphenylphosphine (edpp),

bearing a protonic NH_2 function, because most proton transfer reactions are known to occur in the second coordination sphere of the metal and we are interested in investigating the role of the amino protons in the reduction of organic substrates by transfer hydrogenation.

Reaction of the tetrabutylammonium salt of the $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$ cluster anion with an excess of (2-aminoethyl)diphenylphosphine (edpp), $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, in acetonitrile in the presence of acid (see eq. 1) affords only one among all possible isomers of formula $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{X}_3(\text{edpp})_3]^+$, $\mathbf{1}^+$ ($\text{X}=\text{Cl}$) and $\mathbf{2}^+$ ($\text{X}=\text{Br}$), in one step synthesis and almost quantitative yields. Alternatively, complexes $\mathbf{1}(\text{Cl})$ and $\mathbf{2}(\text{Br})$ can be obtained by direct excision of polymeric $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_4\}_n$ phases, as shown in eq. 2 with the corresponding aminophosphine although isolated yields are appreciably lower, *ca.* 70 %.



The structures of cations $\mathbf{1}^+$ and $\mathbf{2}^+$ have been determined by single crystal x-ray diffraction as their tetraphenylborate salts and they share identical structural features. Both cations contain the incomplete cuboidal Mo_3S_4 cluster unit which results from the reduction of the disulfide bridges present in the starting material to sulfides. In this unit molybdenum and sulphur atoms occupy adjacent vertices in a cube with a metal position missing, which results in an incomplete cubane-type structure. Figure 1 shows two ORTEP views of the $\mathbf{1}^+$ cation. Table 1 contains a list of the most important averaged bond lengths for the $\mathbf{1}^+$ and $\mathbf{2}^+$ cations together with those reported for the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$ cation for comparative purposes. The three metal atoms define an approximately equilateral triangle with Mo-Mo bond distances of 2.7463 [7] Å for $\mathbf{1}^+$ and 2.7568[5] for $\mathbf{2}^+$, in agreement with the presence of a single metal-metal bond and a +4 oxidation state for the metal. The nature of $\text{Mo}(\mu_3\text{-S})(\mu_3\text{-S})_3$ is such that the bridging and capping sulphur atoms occupy a set of facial positions around the pseudo octahedrally coordinated metal atoms leaving the three outer facial sites available for the phosphorous and nitrogen atoms of the aminophosphine and a site occupied by the halide ligand. Substitution of a diphosphine by

an aminophosphine causes a significant shortening of the Mo-Cl distance by ca. 0.01 Å. Remarkably, as previously mentioned, only one isomer is formed with all three nitrogen atoms of the amino groups located *trans* to the bridging sulphur atoms and three phosphorous atoms *trans* to the capping sulphur atom. Therefore, nitrogen and halogen atoms coordinated to the same metal center are found on the same side of the trimetallic plane, as shown in Figure 1 (right) with X...N distances of 3.021 Å for 1^+ and 3.131 Å for 2^+ . However, the shorter X...H(-N) distances correspond to X...H interactions between halogen atoms and amino groups on adjacent metals with values ranging from 2.436 to 2.995 Å for 1^+ and 2.696 to 2.907 Å for 2^+ .

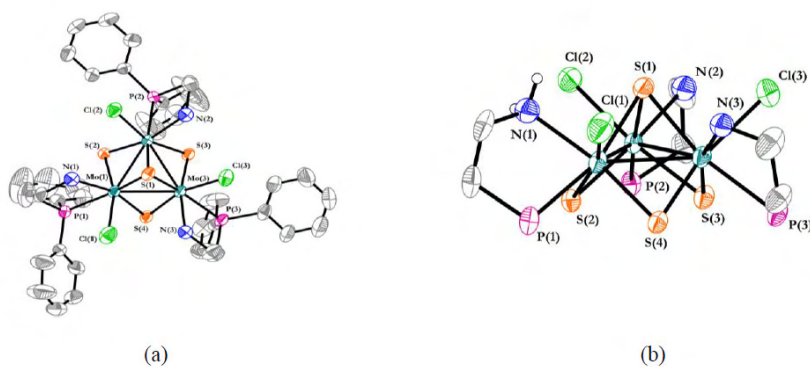


Figure 1. ORTEP representations of two different views of the 1^+ cation (ellipsoids 50 % probability). (a) Hydrogen atoms have been omitted for clarity (b) Phenyl rings and hydrogen atoms (except those directly bonded to N(1) have been also omitted to emphasize the halogen and H₂-N orientations.

Table 1. Selected averaged bond distances (Å) for **1**(BPh₄), **2**(BPh₄) and [Mo₃S₄Cl₃(dmpe)₃](PF₆).

Length (Å) ^[a]	[Mo ₃ S ₄ Cl ₃ (dmpe) ₃](PF ₆) ²⁷	1 (BPh ₄)	2 (BPh ₄)
Mo-Mo	2.766(4)	2.7463[7]	2.7569[4]
Mo-μ ₃ -S(1)	2.360(9)	2.3611[13]	2.3405[8]
Mo-μ-S(2) ^[b]	2.290(7)	2.2960[12]	2.2940[8]

Mo- μ -S(2) ^[c]	2.336(7)	2.2863[12]	2.2946[8]
M-P(1) ^[d]	2.534(8)	2.5414[14]	2.5470[9]
M-N	-	2.273[4]	2.278[3]
M-X (X=Cl, Br)	2.473(7)	2.4625[15]	2.6610[4]

[a] Standard deviations for averaged values are given in square brackets. [b] Mo- μ -S distance *trans* to Mo-X bond. [c] Mo- μ -S distance *trans* to Mo-P ($[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cl}_3(\text{dmpe})_3]^+$) or M-N (**1**(BPh₄) and **2**(BPh₄)) bond.[d] Distance *trans* to the M-(μ_3 -S) bond.

The solid state structure of complexes **1**⁺ and **2**⁺ is preserved in solution as evidenced by their ³¹P{¹H} NMR spectra registered in CD₃CN which shows a single signal at 40.10 ppm for for **1**⁺ and at 40.45 ppm for **2**⁺, in agreement with the presence of three equivalent phosphorous nuclei. The ESI mass spectra (see Figure 2) of both aminophosphine complexes shows one peak centered at 1209.7 m/z for **1**⁺ and at 1343.4 for **2**⁺ attributed to the pseudomolecular cations on the basis of the m/z value and its characteristic isotopic pattern. As for the family of ($[\text{M}_3\text{Q}_4\text{Y}_3(\text{diphosphine})_3]^+$) (M=Mo, W; Q= S,Se and Y=F, Cl, Br and H) complexes, this spectrometric technique has been very useful for the characterization of the new aminophosphine complexes.

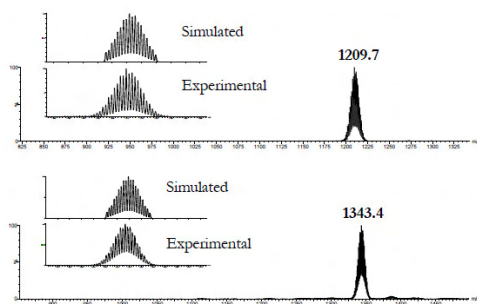


Figure 2. ESI mass spectrum of 1^+ (top) and 2^+ (bottom) complexes in acetonitrile at $U_c = 20$ V.

In this context, we became interested in combining the protonic function of the ligand with the hydridic function of the cluster by replacing the halogen atom on the first coordination sphere of the metal by hydrogen. Trimetallic Mo_3S_4 clusters hydrides functionalized with diphosphine ligands are easily prepared by treatment of the corresponding halide $[Mo_3S_4X_3(diphosphine)_3]^+$ complexes with borohydride and as already mentioned, these hydrido clusters are excellent catalyst for the highly selective reduction of nitroarenes to the corresponding anilines. Reaction of 1^+ and 2^+ with an excess of $NaBH_4$ in THF at room temperature, following the protocol employed for preparation of the diphosphino Mo_3S_4 hydrides, causes also a color change from green to brown. However, ^{31}P $\{^1H\}$ NMR and 1H NMR of the reaction mixture reveal that paramagnetic species are produced during the treatment of 1^+ and 2^+ with borohydride, which presumably acts as reducing agent, and no characteristic signals attributed to the formation cluster hydrides could be detected. ESI-MS spectroscopy has not been useful either for the characterization of species in the reaction mixture with a basically flat mass spectra which suggests the formation of neutral species unable to be intercepted by using this spectrometric technique. Unfortunately, all attempts to isolate pure compounds from the reaction mixture which results from borohydride treatment of 1^+ and 2^+ failed. Difficulties in the isolation of aminophosphine metal hydrido complexes containing N-H functionalities, have been already reported by Berke et al.²⁸ According to these authors reaction of aminophosphine metal halides with borohydride lead to a complicated equilibrium mixture in solution that involves several hydrido, dihydrogen and amido species, among others.

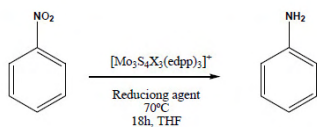
At this point, we decided to proceed by investigating the potential of the chloride and bromide $[Mo_3S_4X_3(edpp)_3]^+$ complexes as precatalyst for the reduction of nitroarenes in the presence of formic acid and triethylamine. We have recently shown that active hydrido $[Mo_3S_4H_3(dmpe)_3]^+$ species for the catalytic transfer hydrogenation of nitroarenes can be generated starting from its chloride precursor upon

reaction with formic acid. In this last case, the chlorine atom is replaced by formate to afford the corresponding hydride active cluster through CO₂ release.⁹

Catalytic reduction of nitroarenes

Catalytic experiments were carried out with nitrobenzene as a model substrate. Reaction conditions were optimized to allow for full conversion and up to 99 % yield of aniline. In order to assess the best reaction conditions, temperature, catalyst and reducing agent loads and hydrogen sources, were investigated in tetrahydrofurane. The temperature resulted to be critical because full conversion (>99%) is only achieved at 70 °C, whereas no reaction was observed at room temperature. Obviously, there is no appreciable reaction in the absence of catalyst at the reaction temperature (Table 2, entries 1-2). Optimal quantities of the reducing agent were found by increasing from 3 to 5 equivalents the amount of cluster precatalyst (Table 2, entries 3-6). The reaction selectivity decreased when silanes such as phenylsilane are employed. Higher conversions are obtained by using phenyl silane instead of triphenyl silane (Table 2, entries 7-9). Relevant mechanistic information can be obtained from the lack of reactivity, only traces of aniline (approx. 1%) are detected, observed when the reaction is carried out under H₂ pressure (Table 1, entry 10). This result clearly indicates that Mo₃S₄-mediated nitro reduction catalysis occurs via a transfer hydrogenation discarding the possibility of a direct hydrogenation from hydrogen generated from the formic acid decomposition.

Table 2. Testing of different reductants for the reduction of nitrobenzene catalysed by molybdenum clusters.^[a]



Entry	X	Mol%	Reducing agent	Conversion(%) ^[b]	Yield (%) ^[b]
-------	---	------	----------------	------------------------------	--------------------------

1	Cl	-	HCOOH/Et ₃ N	-	-
2	Br	-	HCOOH/Et ₃ N	-	-
3	Cl	3	HCOOH/Et ₃ N	-	-
4	Br	3	HCOOH/Et ₃ N	9	7
5	Cl	5	HCOOH/Et ₃ N	97	91
6	Br	5	HCOOH/Et ₃ N	>99	93
7	Cl	5	PhSiH ₃	50	43
8	Br	5	PhSiH ₃	>99	81
9	Br	5	Ph ₃ SiH	82	58
10 ^[c]	Br	5	H ₂	2	1

[a] Reaction conditions : 0.1 mmol nitrobenzene, reducing agent (3.6 equiv), THF (2 mL), 18 h.

[b] Determined by GC analysis using anisole as an internal standard. [c] 20 bar H₂, 18 h, 80°C.

An important issue in cluster catalysis is to prove that the cluster unit remains intact during the catalytic cycle, that is, catalysis is not due to lower nuclearity fragments produced from cluster decomposition. For that purpose, the reaction was monitored over time by electrospray ionization mass spectrometry using the pressurized sample infusion (“PSI”) technique.²⁹ For the ESI-MS experiment higher cluster loading (10 mol%) was needed to unravel the cluster species present during the reaction, because under catalytic conditions the base peak corresponds to Et₃NH⁺ (m/z = 102.4) inhibiting ionization of the metallic species present in solution. The reaction mixture was re-examined over time from 0 to 120 minutes where 19% yield of aniline had been obtained (see Figure 3). No species due to cluster degradation have been detected and the only changes in all spectra were assigned to trinuclear cluster species. Initially (t=0 min), *i. e.* before heating, the only observed signal corresponds to the starting [Mo₃S₄Br₃(edpp)₃]⁺ (2⁺) tribromide precursor (m/z = 1343). After 20 min of reaction at 70 °C, the spectrum revealed a decrease of the intensity of the 1⁺ cation peak concomitant with the formation of

11

four new signals in the positively monocharged region, as shown in Figure 3. The relative intensities of the four peaks remain unchanged for the next 100 minutes of reaction monitoring indicating that a stationary state has been achieved. All four signals (**2a**⁺, **2b**⁺, **2c**⁺ and **2d**⁺) have been assigned on the basis of the *m/z* value and its characteristic isotopic pattern. Peaks **2a**⁺, **2b**⁺, **2c**⁺ correspond to the partial or total substitution of bromine in **2**⁺ by formate ligand. In particular the peak centered at *m/z* = 1230 matches the formula $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Br}(\text{OOCH})(\text{H})(\text{edpp})_3]^+$ (**2a**⁺) which could be tentatively assigned to a hydride cluster generated in the HCOOH/NEt₃ mixture. The shape of the **2b**⁺ peak clearly suggest an overlap of signals in the *m/z* = 1190 region, possible formulas consistent with the registered mass spectrum are $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OOCH})_2(\text{edpp})_2(\text{edpp-H})]^+$ (*m/z* = 1193) or $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{BrH}_2(\text{edpp})_2]^+$ (*m/z* = 1185). Finally, peaks centered at *m/z* 1148 and *m/z* 1100 can be assigned to trinuclear species of formula $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{OOCH})(\text{edpp})(\text{edpp-H})_2]^+$ (**2c**⁺) and $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{edpp-H})_3]^+$ (**2d**⁺), respectively, where the aminophosphine ligands have been partially or totally deprotonated, which would imply the formation of a Mo=N(edpp-H) double bond and the generation of a vacant coordination site on the metal. Bergens et al. have also proposed a ruthenium/amide Ru=NH intermediate for the hydrogenation of amides that adds hydrogen to regenerate the catalytically active $[\text{Ru}(\text{H})_2(\text{edpp})_2]$ species.³⁰ Although mass spectra reaction monitoring does not provide any definite prove regarding the nature of the catalytically active species in the transfer hydrogenation of nitroarenes mediated by aminophosphine Mo₃S₄ complexes, it clearly shows that the active species are in fact trimetallic molybdenum clusters at the same time that provides some indications on the nature of the species, i.e. hydrides, formates, amido etc. formed during the catalytic cycle. However, the possibility that some of the observed cations, **2a**⁺, **2b**⁺, **2c**⁺ and **2d**⁺, could be generated upon ionization in the gas phase can not be ruled out. Further investigations, out of the scope of this work, that combine theory and experiment are needed to get a deeper inside into the details of the mechanism and the exact nature of the intermediates.

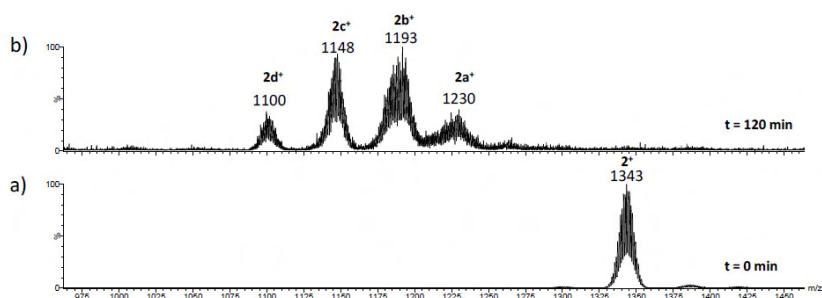
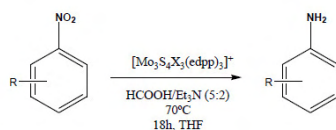


Figure 3. ESI mass spectra from monitoring of the nitrobenzene reduction at $t = 0$ min and $t = 120$ min.

Finally, we became interested in investigating the functional group tolerance of our molybdenum cluster precatalysts. Hence, three different halogenated nitroarenes (Table 3, entries 1-6) and one methyl-substituted nitroarenes (Table 3, entries 7-8) were tested. Higher conversions (> 99 %) and yields (> 98 %) are obtained using 2^+ as precatalyst for the selective reduction of the 4-fluoronitrobenzene and employing 1^+ as precatalyst for the selective reduction of 4-bromonitrobenzene. As for the selective reduction of 4-methyl-nitrobenzene, high conversion (>99 %) as and yield (91 %) is achieved using 2^+ as precatalyst. These results are comparable to those obtained with the $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{H}_3(\text{dmpe})_3]^+$ cluster hydride as catalyst following an analogous protocol although in this last case reaction yields are higher (>95 %) in general.⁹

Table 3. Reduction of nitroarenes catalysed by molybdenum clusters in the presence of several functional groups.^[a]



Entry	X	Substrate	Conversion(%) ^[b]	Yield(%) ^[b]
1	Cl	R=4-F	94	94

2	Br	R=4-F	>99	98
3	Cl	R=4-Cl	21	19
4	Br	R=4-Cl	47	45
5	Cl	R=4-Br	>99	99
6	Br	R=4-Br	27	20
7	Cl	R=4-Me	18	15
8	Br	R=4-Me	>99	91

[a] Reaction conditions : 0.1 mmol nitrobenzene, formic acid (3.6 equiv) as HCOOH/Et₃N (5:2) mixture, precatalyst (5 mol%), THF (2 mL), 18 h. [b] Determined by GC analysis using anisole as an internal standard.

Experimental Section

General Remarks. Elemental analyses were carried out on a EuroEA3000 Eurovector Analyser. Electrospray mass spectra were recorded with a Quattro LC (quadrupole-hexapole-quadrupole) mass spectrometer with an orthogonal Z-spray electrospray interface (Micromass, Manchester, UK). The cone voltage was set at 20 V unless otherwise stated using CH₃CN as the mobile phase solvent. Sample solutions have been infused via syringe pump directly connected to the ESI source at a flow rate of 10 µL/min and a capillary voltage of 3.5 kV was used in the positive scan mode. Nitrogen was employed as drying and nebulising gas. Isotope experimental patterns were compared with theoretical patterns obtained using the MassLynx 4.0 program³¹. ³¹P{¹H} NMR spectra were recorded on a Varian Innova 300 MHz using CD₃CN as solvents and referenced to 85% H₃PO₄. IR spectra were recorded in the 400-3500 cm⁻¹ range on a Perkin-Elmer System 2000 FT-IR using KBr pellets. Electronic absorption spectra were obtained on a Perkin Elmer Lambda-19 spectrophotometer in CH₃CN. Gas chromatography analyses were performed on a Agilent 7820A GC System equipped with a FID and a capillary column Agilent (HP-5, 30m x 0.32mm x 0.25 µm).

Synthesis

All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere using standard Schlenk techniques. The solid phases $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_4\}_n$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) and molecular complexes $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{X}_6]^{2-}$ ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) were obtained according to literature methods.³²⁻³⁴ Two synthetic routes have been investigated; both of them are based on the reduction of disulphide bridges of polymeric phases (method 1) or molecular complexes (method 2). Solvents were dried and degassed by standard methods before use. The remaining reactants were obtained from commercial sources and used as received.

$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{edpp})_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ (1(Cl)**)**

Method 1 To a suspension of $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4\}_n$ (0.200 g, 0.306 mmol) in CH_3CN (80 mL) was sequentially added HCl 0.5 M (in CH_3CN) (1.06 mL, 0.530 mmol) and edpp (0.435 g, 1.900 mmol) under nitrogen and the reaction mixture was refluxed for 48 h. The reaction occurs with a color change from brown to green. After the mixture was cooled to r.t., the suspension was filtrated and the green solution was concentrated under reduced pressure. Then the desired product was precipitated by adding a mixture of ethanol : diethyl ether (1:10). Finally, the green solid was separated by filtration and washed with ethanol : diethyl ether (1:10) to yield 0.270 g (72 % yield) of an air stable product characterized as **1(Cl)**.

Method 2 To a suspension of $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$ (0.100 g, 0.083 mmol) in CH_3CN (20 mL) was sequentially added HCl 0.5 M (in CH_3CN) (0.32 mL, 0.160 mmol) and edpp (0.117 g, 0.510 mmol) under nitrogen and the reaction mixture was stirred at 45 °C for 2 h. The reaction occurs with a color change from brown to green. After the mixture was cooled to r.t., the green solution was concentrated under reduced pressure and the desired product was precipitated by adding a mixture of ethanol : diethyl ether (1:10). Finally, the green solid was separated by filtration and washed with warm hexane, water, cold isopropanol and ethanol : diethyl ether (1:10) to yield 0.096 g (93 % yield) of an air stable product characterized as **1(Cl)**.

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 121 MHz) $\delta = 40.10$ (s, 3P). IR (cm^{-1} , KBr): 1435 (i), 1227 (i) 1099 (i), 999 (i), 952 (i), 817 (d), 740 (i), 446 (i, Mo- $\mu_3\text{S}$). UV-vis (CH_3CN): λ (ϵ) = 342 (5665.9), 382 (46525.8),

681 ($355.7 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). ESI-MS (CH_3CN , 20 V) m/z : 1209.7 [M^+]. Anal. Calc. $\text{Mo}_3\text{Cl}_4\text{S}_4\text{N}_3\text{P}_3\text{C}_{42}\text{H}_{48}$: C, 40.50; H, 3.88; N, 3.37. Found: C, 40.70; H, 3.92; N, 3.55 %.

$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{edpp})_3\text{Br}_3]\text{Br}$ (2(Br)**)**

Method 1 This compound was prepared following the general procedure described for **1(Cl)** except that $\{\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_4\}_n$ (0.200 g, 0.240 mmol), HBr 0.5 M (in CH_3CN) (1.70 mL, 0.850 mmol) were used and reacted with edpp (0.342 g, 1.492 mmol). The air stable green product (0.238 g, 70 % yield) was characterized as **2(Br)**.

Method 2 This compound was prepared following the general procedure described for **1(Cl)** except that $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$ (0.100 g, 0.068 mmol), HBr 0.5 M (in CH_3CN) (0.53 mL, 0.265 mmol) were used and reacted with edpp (0.100 g, 0.436 mmol). The air stable green product (0.087 g, 90 % yield) was characterized as **2(Br)**.

^{31}P $\{^1\text{H}\}$ NMR (CD_3CN , 121 MHz) δ = 40.45 (s, 3P). IR (cm^{-1} , KBr): 1435 (i), 1099 (i) 1125 (i), 954 (m), 819 (d), 692 (i) 522 (i), 418 (d, Mo- $\mu_3\text{S}$). UV-vis (CH_3CN): λ (ϵ) = 351 (8284.9), 393 (6784.4), 646 ($457.4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). ESI-MS (CH_3CN , 20 V) m/z : 1343.4 [M^+]. Anal. Calc. $\text{Mo}_3\text{Br}_4\text{S}_4\text{N}_3\text{P}_3\text{C}_{42}\text{H}_{48}$: C, 35.44; H, 3.40; N, 2.95. Found: C, 35.60; H, 3.55; N, 3.10 %.

General procedure for the reduction of nitrobenzene

Under an nitrogen atmosphere, dry nitrobenzene (10 μL , 0.097 mmol), dry anisol (20 μL , 0.180 mmol), and HCOOH (3.6 equiv.), as 5:2 mixture of HCOOH/ Et_3N (30.0 mg), were added to a green solution of **1(Cl)** (6.23 mg, 0.0050 mmol) or **2(Br)** (7.16 mg, 0.0050 mmol) in dry THF (2 mL). The reaction mixture was heated to 70 $^\circ\text{C}$ for 18 h. Then the mixture was cooled down and a sample was taken from the resulting green solution. All catalytic reactions were performed at least twice to ensure reproducibility.

X-ray data collection and structure refinement Suitable crystals for X-ray studies of the tetraphenylborate salts of **1⁺** and **2⁺** were grown by slow gas diffusion of diethyl ether into a sample

solution in CH_2Cl_2 . Replacement of the X^- ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) ion was carried out by addition of an excess of $\text{Na}(\text{BPh}_4)$ to methanol solutions of **1**(Cl) and **2**(Br), resulting in precipitation of the desired tetraphenylborate salts of the trinuclear cation **1**⁺ and **2**⁺. X-ray diffraction experiments were carried out on a Agilent Supernova diffractometer equipped with an Atlas CCD detector using Mo-K α radiation ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). No instrument or crystal instabilities were observed during data collection³⁵ Absorption corrections based on the multiscan method were applied.^{36, 37} The structures were solved by direct methods in SHELXS-97 and refined by the full-matrix method based on F^2 with the program SHELXL-97 using the OLEX software package^{38, 39} The structural figures were drawn using Diamond.⁴⁰

Crystal data for **1**(BPh₄)·(CH₂Cl₂) : $\text{C}_{67}\text{H}_{70}\text{P}_3\text{S}_4\text{N}_3\text{Cl}_5\text{Mo}_3\text{B}$, $M = 1614.29$, triclinic, space group $\bar{P}1$, $a = 13.573(3) \text{ \AA}$, $b = 15.487(3) \text{ \AA}$, $c = 18.282(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 100.638(5)^\circ$, $\beta = 101.092(5)^\circ$, $\gamma = 108.271(5)^\circ$, $V = 3455.3(11) \text{ \AA}^3$, $T = 200(2) \text{ K}$, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.033 \text{ mm}^{-1}$. Reflections collected/unique = 19537 / 12163 ($R_{\text{int}} = 0.0314$). Final refinement converged with $R_1 = 0.0651$ and $R_2 = 0.1163$ for all reflections, GOF = 1.032, max/min residual electron density 0.86/-0.76 $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

Crystal data for **2**(BPh₄)·(CH₂Cl₂)·(CH₃CH₂OCH₂CH₃)·0.5(CH₃(CH₂)₄CH₃): $\text{C}_{74}\text{H}_{70}\text{BBr}_3\text{Cl}_2\text{Mo}_3\text{N}_3\text{OP}_3\text{S}_4$, $M = 1847.74$, triclinic, space group $\bar{P}1$, $a = 14.0266(3) \text{ \AA}$, $b = 15.4500(3) \text{ \AA}$, $c = 19.5444(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 108.5774(18)^\circ$, $\beta = 94.1210(17)^\circ$, $\gamma = 105.5631(18)^\circ$, $V = 3809.75(14) \text{ \AA}^3$, $T = 200.00(14) \text{ K}$, $Z = 2$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 1.033 \text{ mm}^{-1}$. Reflections collected/unique = 75711 / 13413 ($R_{\text{int}} = 0.0351$). Final refinement converged with $R_1 = 0.0388$ and $R_2 = 0.0780$ for all reflections, GOF = 1.049, max/min residual electron density 0.78/-0.55 $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$.

Conclusions

In conclusion, trinuclear incomplete cubane-type Mo_3S_4 molybdenum clusters bearing aminophosphine ligands have been synthesized for the first time by reacting easily available Mo_3S_7 precursors with the corresponding ligand. Interestingly, only one of the possible isomer is formed in almost quantitative

yields. In the structure, the nitrogen atoms of the amino group and the terminal halide atoms are located above the trimetallic plane and the phosphorous atoms are placed below it. These complexes extend the family of the phosphine cuboidal Mo_3S_4 clusters by including an amino group with a protonic function that may have a definite role on the transfer hydrogenation of organic substrates. In fact, complexes $\mathbf{1}^+$ and $\mathbf{2}^+$, as their analogous diphosphine clusters, are active precatalysts for the chemoselective reduction of functionalized nitroarenes using formic acid as reducing agent in presence of a base. The corresponding functionalized anilines are obtained in moderate or high yields. Reaction monitoring by using pressurized sample infusion (PSI) ESI-MS technique indicates that cluster catalysis is actually taking place without fragmentation of the trimetallic catalytically active molybdenum species. Potential catalytically active species could be hydrides, formates and imino trinuclear clusters although further investigations are needed to confirm the exact nature of the catalytic cycle intermediates.

Supporting Information (see footnote on the first page of this article): CCDC reference numbers 945954 ($\mathbf{1}(\text{BPh}_4) \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$) and 945955 ($\mathbf{2}(\text{BPh}_4) \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2) \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3) \cdot 0.5(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3)$).

Acknowledgments

The financial support of the Spanish Ministerio de Economía y Competitividad (grants CTQ2011-23157), Fundació Bancaixa-UJI (research project P1.1B2010-46) and Generalitat Valenciana (Prometeo/2009/053) is gratefully acknowledged. The authors also thank the Serveis Central d'Instrumentació Científica (SCIC) of the Universitat Jaume I for providing us with the mass spectrometry, NMR, infrared and X-ray facilities. T. B. thanks the Spanish Ministerio de Ciencia e Innovación (MICINN) for a doctoral fellowship (FPI).

References

1. H. Seino and M. Hidai, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 847-857.
2. T. Wakabayashi, Y. Ishii, T. Murata, Y. Mizobe and M. Hidai, *Tetrahedron Lett.*, 1995, **36**, 5585-5588.
3. T. Wakabayashi, Y. Ishii, K. Ishikawa and M. Hidai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1996, **35**, 2123-2124.
4. I. Takei, Y. Wakebe, K. Suzuki, Y. Enta, T. Suzuki, Y. Mizobe and M. Hidai, *Organometallics*, 2003, **22**, 4639-4641.
5. L. Takei, K. Dohki, K. Kobayashi, T. Suzuki and M. Hidai, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 3768-3770.
6. M. Feliz, E. Guillamon, R. Llusar, C. Vicent, S. E. Stiriba, J. Perez-Prieto and M. Barberis, *Chem. Eur. J.*, 2006, **12**, 1486-1492.
7. H. Seino and M. Hidai, *Chem. Sci.*, 2011, **2**, 847-857.
8. T. F. Beltran, M. Feliz, R. Llusar, J. A. Mata and V. S. Safont, *Organometallics*, 2011, **30**, 290-297.
9. I. Sorribes, G. Wienhoefer, C. Vicent, K. Junge, R. Llusar and M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 7794-7798.
10. P. J. Guiry and C. P. Saunders, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 497-537.
11. J. Gopalakrishnan, *Appl. Organomet. Chem.*, 2009, **23**, 291-318.
12. V. A. Stepanova and I. P. Smoliakova, *Curr. Org. Chem.*, 2012, **16**, 2893-2920.
13. G. R. Dobson, I. Bernal, G. M. Reisner, C. B. Dobson and S. E. Mansour, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 525-532.
14. P. Braunstein, C. Graiff, F. Naud, A. Pfaltz and A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 4468-4475.
15. C. Standfest-Hauser, C. Slugovc, K. Mereiter, R. Schmid, K. Kirchner, L. Xiao and W. Weissensteiner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001, 2989-2995.
16. R. W. Guo, R. H. Morris and D. Song, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 516-517.
17. A. Bacchi, M. Balordi, R. Cammi, L. Elviri, C. Pelizzi, F. Picchioni, V. Verdolino, K. Goubitz, R. Peschar and P. Pelagatti, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2008, 4462-4473.
18. W. Jia, X. Chen, R. Guo, C. Sui-Seng, D. Amoroso, A. J. Lough and K. Abdur-Rashid, *Dalton Trans.*, 2009, 8301-8307.
19. Z. E. Clarke, P. T. Maragh, T. P. Dasgupta, D. G. Gusev, A. J. Lough and K. Abdur-Rashid, *Organometallics*, 2006, **25**, 4113-4117.
20. L. J. Hounjel, M. Bierenstiel, M. J. Ferguson, R. McDonald and M. Cowie, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 4288-4300.
21. Llusar, R.; Vicent, C. In *Inorganic Chemistry In Focus III* (chapter 7), ed. G. Meyer, D. Naumann, L. Wesermann; WILEY-VCH, Weinheim (Germany) 2006.
22. A. G. Algarra, M. G. Basallote, M. J. Fernandez-Trujillo, E. Guillamon, R. Llusar, M. D. Segarra and C. Vicent, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 7668-7677.
23. A. G. Algarra, M. G. Basallote, M. J. Fernandez-Trujillo, M. Feliz, E. Guillamon, R. Llusar, I. Sorribes and C. Vicent, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 5935-5942.
24. M. G. Basallote, M. Jesus Fernandez-Trujillo, J. Angel Pino-Chamorro, T. F. Beltran, C. Corao, R. Llusar, M. Sokolov and C. Vicent, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 6794-6802.
25. F. Estevan, M. Feliz, R. Llusar, J. A. Mata and S. Uriel, *Polyhedron*, 2001, **20**, 527-535.
26. N. Avarvari, K. Kiracki, R. Llusar, V. Polo, I. Sorribes and C. Vicent, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 1894-1904.
27. F. A. Cotton and R. Llusar, *Polyhedron*, 1987, **6**, 1741.
28. Z. Chen, I. Timokhin, H. W. Schmalle, T. Fox, O. Blacque and H. Berke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009, 4119-4133.

29. K. L. Vikse, M. P. Woods and J. S. McIndoe, *Organometallics*, 2010, **29**, 6615-6618.
30. J. M. John and S. H. Bergens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 10377-10380.
31. MASSLYNX, 4.1 ed.; Waters Ltd.: Milford, MA, 2006.
32. F. A. Cotton, P. A. Kibala, M. Matusz, C. S. McCaleb and R. B. W. Sandor, *Inorg. Chem.*, 1989, **28**, 2623-2630.
33. V. P. Fedin, M. N. Sokolov, O. A. Gerasko, B. A. Kolesov, V. Y. Fedorov, A. V. Mironov, D. S. Yufit, Y. L. Slovohtov and Y. T. Struchkov, *Inorg. Chim. Acta*, 1990, **175**, 217-229.
34. V. P. Fedin, M. N. Sokolov, Y. V. Mironov, B. A. Kolesov, S. V. Tkachev and V. Y. Fedorov, *Inorg. Chim. Acta*, 1990, **167**, 39-45.
35. Agilent Ltd (2010) CrysAllis version 171.35.11-release 16-05-2011, compiled May 16 2011.
36. Agilent Ltd (2010) CrysAllis version 171.35.11.
37. R. C. Clark and J. S. Reid, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1995, **51**, 887-897.
38. G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 2008, **64**, 112-122.
39. O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339-341.
40. Cystal Impact Diamond-Crystal and Molecular Structure Visualization (2008) Crystal Impact – Brandenburg K and Putz H GbR, Postfach 1251, D-53002 Bonn.