



UNIVERSITAT JAUME I

Departament de Química Física i Analítica

Àrea de Química Física

*Materiales moleculares basados en calcogenuros clúster de metales
del grupo 6 con especies electroactivas*

Tesis Doctoral:

Sonia V. Triguero Bascuñán

Directora:

Dra. Rosa M. Llusar Barelles

Castellón de la Plana, 16 de abril de 2008



ROSA M. LLUSAR BARELLES, PROFESORA TITULAR DEL ÁREA DE QUÍMICA FÍSICA DE LA UNIVERSITAT JAUME I DE CASTELLÓN

CERTIFICA: Que Sonia V. Triguero Bascuñán, Licenciada 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 “*Materiales moleculares basados en calcogenuros clúster de metales del grupo 6 con especies electroactivas*” y que constituye su memoria de tesis doctoral para optar al grado de Doctora en Ciencias Químicas.

Y para que conste a los efectos oportunos, firmo el presente certificado en Castellón a 16 de abril de 2008.

Dra. Rosa M. Llusar Barelles
Prof. Titular de Química Física

Departament de Química Física i Analítica
Telf. 964728067 / Fax 964728066
Campus Riu Sec s/n
12071 Castelló

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría hacer llegar mi agradecimiento a todas aquellas personas que me han ayudado en la realización del presente trabajo. Mi mayor agradecimiento a la persona que ha dirigido este proyecto, Rosa, por haberme ofrecido la oportunidad de realizarlo, trabajar bajo su dirección y formarme tanto en los aspectos químicos como personales. Adicionalmente, quiero agradecer a todas las personas que se han involucrado en mi trabajo aportando sus conocimientos, compartiendo artículos, discusiones, análisis de resultados y mucha paciencia por su parte. Como podréis observar, no voy a utilizar ningún nombre propio, ya que enumerarlos uno a uno resultaría una larga y ardua tarea.

Para continuar, quiero agradecer a mis compañeros de laboratorio el tiempo compartido con ellos ya que me he sentido muy a gusto y querida, y he podido compartir muchos momentos con ellos, buenos y malos. Estos últimos han sido los menos, pero... qué difícil hubiese sido continuar sin vuestros ánimos cuando no salían bien las cosas! Muchas gracias por todo. También quisiera extender este agradecimiento a las personas con las que he compartido mi estancia en el extranjero, (en Rennes) que aunque ha sido menos tiempo, también les tengo un gran afecto.

Agradezco a la gente del departamento de QFA. Con ellos he compartido charlas sobre temas más o menos intrascendentes en el café de las mañanas; comidas, cenas y celebraciones. Gracias por vuestra compañía y por brindarme vuestra ayuda siempre que la he necesitado. Por supuesto, no me olvido de la excepcional labor realizada desde la secretaría del departamento, en especial conmigo. También agradezco al personal de Servicios Centrales, así como a todos los miembros de esta Universidad que en algún momento se han preocupado por el desarrollo de mi tesis.

Agradezco el apoyo de todas aquellas personas que han estado a mi lado fuera del laboratorio, mis amigos, y sobre todo mi familia y muy especialmente a mis padres, que me han apoyado en todas las decisiones que he ido tomando a lo largo de mi vida y me han ayudado siempre que lo he necesitado.

Finalmente y no por ello menos importante sino todo lo contrario, gracias a Samuel, por estar siempre a mi lado, por ayudarme en todo, en nuestra vida en común y en el trabajo también si lo he necesitado. Gracias por animarme (y mimarme) y por tu paciencia, sin ti no lo hubiese conseguido.

Esta tesis doctoral y todo el trabajo que representa lo dedico a mis padres, a Samuel y con especial cariño a la memoria de mi hermana Conchín.

PRÓLOGO

La multifuncionalidad es una tendencia general hoy en día en la Ciencia de los Materiales. En este contexto, la química molecular ofrece una gran versatilidad en cuanto al diseño de los materiales se refiere. Concretamente, los compuestos clúster están adquiriendo relevancia en este campo debido a su utilización como bloques moleculares. En este sentido, la presente tesis doctoral versa sobre el estudio de la química de calcogenuros clúster de metales de transición del grupo 6 con especies electroquímicamente activas.

Esta tesis abarca la preparación de este tipo de compuestos y la investigación de sus propiedades físico-químicas así como su estructura electrónica. Esta memoria doctoral constituye un trabajo “clásico” desde el punto de vista de estructura de contenidos, los cuales se distribuyen a lo largo de 8 capítulos. En el primer capítulo se exponen las consideraciones generales de la química de los calcogenuro clúster, su clasificación estructural y rutas sintéticas, así como una visión general de la química de ditiolenos como especies electroactivas. A continuación, el segundo capítulo plantea, de forma resumida, los objetivos del presente trabajo de investigación centrados en el estudio de clústeres con especies electroactivas. En general, los capítulos siguientes constan de una breve introducción, seguida de una discusión de los resultados obtenidos. El capítulo tercero se centra en el estudio de calcogenuros clúster trinucleares coordinados a ligandos electroquímicamente activos y sus propiedades físico-químicas, así como en el estudio teórico de sus estructuras electrónicas. El capítulo cuarto se basa en el estudio de la reactividad de los compuestos trinucleares preparados en el capítulo anterior para dar complejos de menor y de mayor nuclearidad. En el capítulo cinco hemos explorado la utilización de clústeres trinucleares para la preparación de materiales híbridos con propiedades eléctricas y magnéticas. A continuación, el capítulo seis detalla la síntesis y caracterización de los compuestos objeto de estudio y el séptimo resume las conclusiones. El último capítulo incluye los artículos publicados, aceptados o enviados relacionados con esta memoria.

RESUMEN

Esta tesis presenta el uso de nuevos complejos $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}_3]^{2-}$, en el que L es un ligando electroquímicamente activo (ditioleno, diselenoleno o dioxoleno), como precursores para la preparación de semiconductores multifuncionales unimoleculares basados en unidades clúster magnéticas. Se han investigado las propiedades redox de estos clústeres dianiónicos y se han determinado sus estructuras cristalinas mediante difracción de rayos x en monocristal, así como calculado sus estructuras electrónicas utilizando métodos DFT. La abstracción de azufre de $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}_3]^{2-}$ resulta en clústeres con unidad Mo_3S_4 que presentan una estructura de cubo incompleto. Todos los clústeres dianiónicos con ligandos ditioleno o diselenoleno poseen un orbital HOMO con simetría “ e_1 ” que se encuentra deslocalizado sobre los ligandos y la unidad clúster. La fragmentación de los compuestos con unidad M_3Q_7 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) da lugar a especies dinucleares $\text{M}_2\text{O}_2(\mu\text{-Q})_2$, mientras que el autoensamblaje de la unidad Mo_3S_7 conduce a un nanoclúster de fórmula $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}^{3-}$ con estructura tipo adamantano. La electrooxidación de moléculas orgánicas dadoras como ET o I₂-EDT-TTF en presencia de aniones Mo_3Q_7 conlleva a la formación de nuevas sales de ión radical con empaquetamientos peculiares de las moléculas dadoras y con propiedades semiconductoras o metálicas.

SUMMARY

This thesis presents the use of new $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}_3]^{2-}$ complexes with L being a electroactive ligand, namely dithiolene, diselenolene or dioxolene, as precursors for the preparation of multifunctional single component molecular semiconductors based on magnetic cluster units. The redox properties of these cluster dianions have been investigated, their molecular structures determined by x-ray diffraction techniques and their electronic structures calculated using DFT methods. Sulfur abstraction from $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}_3]^{2-}$ affords Mo_3S_4 cluster complexes with incomplete cubane-type structures. All dithiolate and diselenolate Mo_3S_7 and Mo_3S_4 cluster dianions possess an “ e_1 ” symmetry HOMO orbital strongly delocalized over the ligands and cluster core. Fragmentation of these M_3Q_7 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ and $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) compounds affords dinuclear $\text{M}(\mu\text{-Q})_2\text{M}$ oxo species while selfassembly of these units provides a nanocluster of formula $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}^{3-}$ with an adamantanoid structure. Electrooxidation of organic donor molecules such as ET or I₂-EDT-TTF in the presence of Mo_3Q_7 molecular anions affords new ion radical salts with singular packing for the organic sublattices and semiconducting or metallic properties.

ABREVIATURAS

bdt	Ligando 1,2-bencenoditiolato
bpy	bipiridina
<i>ca.</i>	<i>Circa</i> (aproximadamente)
CID	Disociación por colisión inducida
dmbit	Ligando 5,6-ditio-benzo[d]-1,3-ditiol-2-tiona
DFT	<i>Density functional theory</i>
DMF	N,N-Dimetilformamida
dmid	Ligando 2-oxo-1,3-ditiol-4,5-ditiolato
dmit	Ligando 4,5-dimercapto-1,3-ditiol-2-tiona
dppe	1,2-bis-(difenilfosfina)etano
dsit	Ligando 2-tioxo-1,3-ditiol-4,5-diselenolato
EM	Espectro de masas
en	etildiamina
ESI	Ionización electrospray
ET	Bis-(etilenditio)tetratiafulvaleno
<i>et al.</i>	<i>Et alii</i> (y otros autores)
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
I ₂ -EDT-TTF	4,5-diiodo-4',5'-(etilenditio)tetratiafulvaleno
IR	Infrarrojo
Lit.	Literatura
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
[M] ⁺	Pico molecular
mnt	Ligando maleonitrilo ditiolato
m/z	Relación masa-carga
NHE	Electrodo normal de Hidrógeno
PhCN	Benzonitrilo
Rdto.	Rendimiento
RMN	Resonancia magnética nuclear
tdas	Ligando 1,2,5-tiadiazol-3,4-ditiolato

tcc	Ligando tetraclorocatecolato
tfd	Ligando 1,2-bis-(trifluorometil)etilen-1,2-ditiolato
TTF	Tetratiafulvaleno
u.m.a.	Unidad de masa atómica

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1	Aspectos generales	3
1.2	Referencias bibliográficas	15
2	OBJETIVOS	19
3	CLÚSTERES Mo_3S_7 Y Mo_3S_4 CON LIGANDOS DITIOLENO Y OTROS LIGANDOS ELECTROACTIVOS	23
3.1	Introducción	25
3.2	Complejos triangulares coordinados a ligandos ditioleno	29
3.2.1	Clústeres con unidad Mo_3S_7	30
3.2.1.1	Síntesis y caracterización	30
3.2.1.2	Estructura molecular	35
3.2.1.3	Estudios teóricos sobre geometría y estructura electrónica	43
3.2.2	Clústeres con unidad Mo_3S_4	49
3.2.2.1	Síntesis y caracterización	49
3.2.2.2	Estructura molecular	51
3.2.2.3	Estudios teóricos sobre geometría y estructura electrónicas	54
3.3	Propiedades redox	58
3.4	Oxidación y obtención de los complejos neutros	64
3.5	Referencias bibliográficas	74
4	REACTIVIDAD DE CLÚSTERES TRINUCLEARES	79
4.1	Introducción	81
4.2	Complejos dinucleares $\text{M}_2\text{O}_2(\mu\text{-Q})_2$ mediante fragmentación de clústeres de mayor nuclearidad	88
4.2.1	Síntesis y caracterización	
4.2.2	Estructura molecular	96
4.2.3	Reactividad en fase gas	100

4.2.3.1	Disociación unimolecular en fase gas y diagnóstico estructural de ligandos ditioleno	103
4.2.3.2	Paralelismo entre reactividad en fase gas vs disolución	107
4.3	Autoensamblaje de clústeres con unidad Mo ₃ S ₇	109
4.3.1	Síntesis de una nanocápsula con 4 unidades clúster Mo ₃ S ₇	109
4.3.2	Estructura molecular de (PPh ₄) ₃ {[Mo ₃ S ₇ I ₃] ₄ (μ-I) ₆ I} · Me ₂ CO	114
4.4	Referencias bibliográficas	118
5	SALES DE IÓN RADICAL BASADAS EN LA UNIDAD CLÚSTER Mo ₃ S ₇	123
5.1	Introducción	125
5.2	Síntesis de sales de ión radical basadas en unidades clúster Mo ₃ Q ₇	130
5.3	Estructura molecular	131
5.4	Caracterización espectroscópica	147
5.4.1	Espectroscopia Raman	147
5.4.2	Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica	150
5.5	Propiedades de transporte	155
5.6	Referencias bibliográficas	159
6	SECCIÓN EXPERIMENTAL	163
6.1	Síntesis y caracterización	166
6.1.1	Técnicas generales	166
6.1.2	Síntesis de precursores	168
6.1.3	Síntesis de clústeres con unidad central Mo ₃ S ₇	174
6.1.4	Síntesis de clústeres con unidad central Mo ₃ S ₄	178
6.1.5	Síntesis de clústeres (n-Bu ₄ N) ₂ [M ₂ O ₂ Q ₂ (ditioleno) ₂]	180
6.1.6	Síntesis electroquímica de sales de transferencia de carga con dadores orgánicos	183
6.1.7	Síntesis del nanoclúster [Mo ₃ S ₇] ₄	185
6.2	Determinación estructural	186
6.2.1	Generalidades de la toma de datos y resolución	186
6.2.2	Estructura de los complejos con unidad central Mo ₃ S ₇	187
6.2.2.1	(PPh ₄) ₂ [Mo ₃ S ₇ (dmid) ₃] · (CH ₃ CH ₂) ₂ O	187
6.2.2.2	(n-Bu ₄ N) ₂ [Mo ₃ S ₇ (tdas) ₃] · 0.5 H ₂ O	193

6.2.2.3	(n-Bu ₄ N) ₂ [Mo ₃ S ₇ (bdt) ₃]	199
6.2.2.4	(n-Bu ₄ N) ₂ [Mo ₃ S ₇ (dsit) ₃] · 0.5 CH ₂ Cl ₂	205
6.2.2.5	(n-Bu ₄ N) ₂ [Mo ₃ S ₇ (tfd) ₃]	211
6.2.2.6	(PPh ₄) ₂ [Mo ₃ S ₇ (tcc) ₃] · CH ₂ Cl ₂	217
6.2.3	Estructura de los complejos con unidad central Mo ₃ S ₄	223
6.2.3.1	(n-Bu ₄ N) ₂ [Mo ₃ S ₄ (dmit) ₃]	223
6.2.3.2	(n-Bu ₄ N) ₂ [Mo ₃ S ₄ (dmid) ₃] · 0.5 CH ₂ Cl ₂	228
6.2.3.3	(PPh ₄) ₂ [Mo ₃ S ₄ (bdt) ₃]	233
6.2.4	Estructura de los compuestos M ₂ O ₂ Q ₂	238
6.2.4.1	(PPh ₄) ₂ [Mo ₂ O ₂ S ₂ (dmit) ₂]	238
6.2.4.2	(n-Bu ₄ N) ₂ [W ₂ O ₂ S ₂ (dmit) ₂]	242
6.2.4.3	(PPh ₄) ₂ [W ₂ O ₂ Se ₂ (dmit) ₂]	245
6.2.4.4	(n-Bu ₄ N) ₂ [Mo ₂ O ₂ S ₂ (dmid) ₂]	249
6.2.5	Estructura de sales de transferencia de carga con dadores orgánicos	252
6.2.5.1	(ET) ₂ [Mo ₃ S ₇ (tdas) ₃]	252
6.2.5.2	(ET)(n-Bu ₄ N)[Mo ₃ S ₄ Se ₃ Br ₆]	259
6.2.5.3	(ET) ₂ [Mo ₃ S ₇ Cl ₆] ₂ · CH ₃ CN	265
6.2.5.4	(ET) ₈ [Mo ₃ S ₇ Cl ₆] ₂ Cl · CH ₃ CN	271
6.2.5.5	(I ₂ -EDT-TTF) ₄ [Mo ₃ S ₇ Cl ₆] · CH ₃ CN	279
6.2.6	Estructura del nanoclúster [Mo ₃ S ₇] ₄ y compuestos relacionados	287
6.2.6.1	(PPh ₄) ₃ {[Mo ₃ (μ-S) ₃ (μ ₃ -S)I ₃] ₄ (μ-I) ₆ I} · 2(CH ₃) ₂ CO	287
6.2.6.2	(PPh ₄) ₂ [Mo ₃ S ₇ Br ₆]	291
6.2.6.3	(PPh ₄) ₂ [Mo ₃ S ₇ I ₆]	296
6.3	Referencias bibliográficas	301
7	CONCLUSIONES	303
8	PUBLICACIONES	311
•	“A Family of Oxo-Chalcogenide Molybdenum and Tungsten Complexes, (n-Bu ₄ N) ₂ [M ₂ O ₂ (μ-Q) ₂ (1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate) ₂] (M = Mo, W; Q = S, Se): New Synthetic Entries, Structure, and Gas-Phase Behavior”. R. Llusar, S.	

Triguero, C. Vicent, M. N. Sokolov, B. Domercq and M. Fourmigue. *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 8937-8946.

- “Structural diversity in charge transfer salts based on Mo_3S_7 and $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3$ clusters complexes and bis(ethylenedithio)tetrathiafulvalene (ET)”. A. Alberola, R. Llusar, S. Triguero, C. Vicent, M. N. Sokolov and C. Gómez-García. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3440-3450.
- “Halogen halogen interactions with the $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$ cluster anion in the mixed valence salt $[\text{EDT-TTFI}_2]_4[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ ”. A. Alberola, M. Fourmigué, C. J. Gómez-García, R. Llusar and S. Triguero. *N. J. Chem.*, accepted.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Aspectos generales

1.2 Referencias bibliográficas

“Para mí no hay emoción o satisfacción comparable a la que produce la actividad creadora, tanto en ciencia como en el arte, literatura u otras ocupaciones del intelecto humano. Mi mensaje, dirigido sobre todo a la juventud, es que si sienten inclinación por la ciencia, la sigan, pues no dejará de proporcionarles satisfacciones inigualables.”

Severo Ochoa

1.1 ASPECTOS GENERALES

La química de los complejos metálicos con ligandos ditioleno se viene desarrollando de manera ininterrumpida desde hace 40 años. Aunque el uso de ditiolenos para la determinación analítica de metales data de los años 30, los primeros complejos con este tipo de ligandos no se logran caracterizar estructuralmente hasta tres décadas después. El interés inicial en este tipo de compuestos radica en sus excepcionales propiedades redox, caracterizadas por la reversibilidad de sus procesos y la variedad de sus estructuras. En este tipo de complejos, los electrones están deslocalizados entre el metal y los ditiolenos, exhibiendo un cierto grado de aromaticidad. Este hecho se refleja en la estructura electrónica de estos sistemas, que se puede representar como varias estructuras resonantes. Por ejemplo, la estructura de un complejo mononuclear bisditioleno se considera como un híbrido de resonancia de las estructuras representadas en la figura 1.1, donde el estado de oxidación del metal entre los casos extremos varía en cuatro unidades.

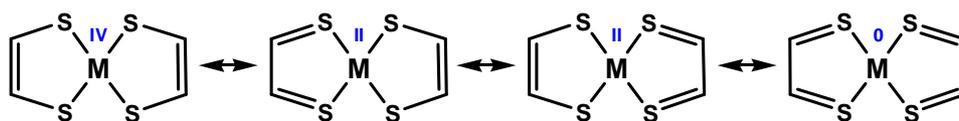


Figura 1.1

Diferentes estados de oxidación para un complejo bisditioleno.

Después de esta fase inicial, la química de los ditiolenos experimenta un relanzamiento en el desarrollo de los materiales moleculares. En 1986, Cassoux *et al.* logran sintetizar el primer superconductor molecular inorgánico, formado por un dador de densidad electrónica, como es el tetratíafulvaleno (TTF) y un aceptor electrónico formado por un complejo de níquel con ligandos ditioleno.^[1] Este tipo de sistemas se conocen como conductores moleculares de dos componentes y su característica principal reside en una transferencia de carga parcial entre el complejo ditioleno y otras moléculas orgánicas dadoras. Desde entonces, han sido muchos los materiales preparados mediante la modificación tanto de la parte orgánica como de la parte inorgánica, algunos de ellos con propiedades eléctricas y magnéticas poco habituales.

Quince años después, Kobayashi caracteriza estructuralmente el primer conductor unimolecular que presenta un carácter metálico con una conductividad a temperatura ambiente de 400 S/cm y que se representa en la figura 1.2. Este compuesto se obtiene mediante la oxidación electroquímica del dianión correspondiente.^[2]

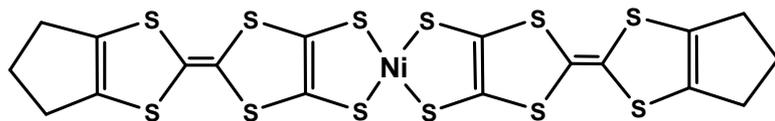


Figura 1.2

Estructura del conductor metálico unimolecular [Ni(tmdt)₂].

La obtención de conductores unimoleculares por varios grupos de investigación pone de manifiesto que la generación de portadores de carga puede llevarse a cabo en un material con un solo componente, situación similar a la encontrada en los metales típicos inorgánicos como el sodio o el cobre.^[2,3] Esto es posible gracias a la existencia de transferencia de carga entre los orbitales HOMO y LUMO de una misma molécula. Para que se produzca esta situación, el compuesto debe presentar una diferencia de energía pequeña entre el HOMO y el LUMO. Además, la presencia de interacciones intermoleculares en la estructura tridimensional es otro factor clave en las propiedades de transporte de estos sistemas.

En el año 2004 se publicó un número especial sobre materiales moleculares en la revista *Chemical Reviews*, en el que al menos 10 artículos están relacionados con ditiolenos de metales de transición.^[4] Dentro de este número, Kobayashi *et al.* publican un artículo sobre conductores moleculares basados en un único componente formados por complejos mononucleares neutros de metales de transición y ligandos ditioleno. Así mismo, R. Kato revisa las propiedades electrónicas y estructurales de este tipo de complejos. Hoy en día, este campo de investigación sigue estando de actualidad y avanza en paralelo con la química de los materiales orgánicos moleculares.

La química de coordinación de los ditiolenos acapara también la atención al descubrirse, en los años 90, numerosas enzimas de molibdeno y wolframio con centros activos en los que el metal se encuentra coordinado a ligandos ditioleno. La primera evidencia de que un ditioleno forma parte de enzimas se publica en 1987, aunque su identificación estructural tuvo que esperar ocho años. A pesar del reciente descubrimiento del papel crucial de estos ligandos en biología, los ditiolenos constituyen uno de los grupos más antiguos diseñados por la naturaleza. Su capacidad para estabilizar diferentes estados de oxidación de los metales y la deslocalización de carga existente en estos compuestos, son clave en multitud de transformaciones bioquímicas. Concretamente, en el caso de las enzimas de molibdeno y wolframio encontramos tres familias diferentes que contienen al metal coordinado a grupos ditioleno denominadas xantina oxidasa (XO), sulfito oxidasa (SO) y dimetil sulfóxido reductasa (DMSOR). Por ejemplo, en el centro activo de la enzima perteneciente a la familia DMSOR, el metal (wolframio) está coordinado a un grupo oxo y dos ligandos ditioleno tal como se representa en la figura 1.3 a.

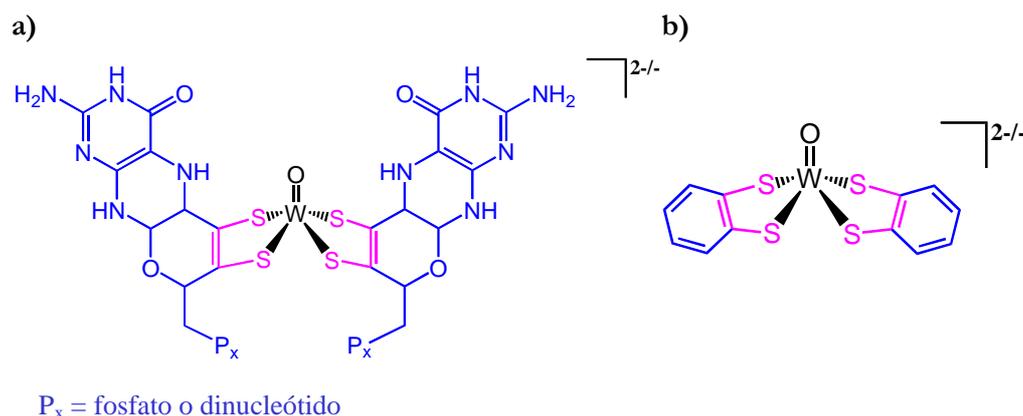


Figura 1.3

Representación estructural de a) centro activo de una enzima de la familia DMSOR y b) oxocomplejo con ligandos ditioleno sintetizado químicamente.

En un intento por imitar la naturaleza, los químicos han sintetizado compuestos análogos a estos centros activos, con el fin de comprender el mecanismo por el que actúan. Uno de los primeros complejos que se sintetizaron tratando de reproducir el centro activo de una enzima de la familia DMSOR fue el oxocomplejo

de wolframio coordinado a dos ligandos ditioleno que se representa en la figura 1.3 b. La similitud entre ambos compuestos es evidente, aunque este último todavía está muy lejos de presentar una actividad catalítica equiparable a la de los centros activos de las metaloenzimas.^[5]

En general, los complejos de ditioleno son especies estables, una circunstancia que se asocia a la gran estabilidad del anillo $MS_2C_2R_2$. Esta unidad está presente en numerosos compuestos mononucleares, donde encontramos complejos con índices de coordinación que varían entre 2 y 6, así como una gran variedad estructural. Existen más de cuatrocientos complejos mononucleares con metales de transición y ligandos ditioleno. El metal de transición que predomina en estos compuestos es el Ni, aunque también son comunes los complejos de Cu, Pd, Pt, Au y Zn. Menos comunes son los compuestos con Fe, Co, Cr, Mn, Ag, Cd y Hg. Las estructuras más habituales en estos complejos mononucleares con dos ligandos ditioleno son cuadrado plana y tetraédrica distorsionada, tal como se representa en la figura 1.4, aunque también existen algunos ejemplos con geometría piramidal de base cuadrada debido a interacciones intermoleculares. Los complejos mononucleares con tres ligandos ditioleno presentan geometrías de prisma trigonal y octaédrica, siendo los metales de transición más comunes en este tipo de compuestos V, Mo y W.^[6]



Figura 1.4

Representación general de las geometrías cuadrado plana y tetraédrica que presentan los compuestos de fórmula general $M(\text{ditioleno})_2$.

La química de los complejos dinucleares con ditioleno está mucho más restringida que la de sus homólogos mononucleares. Algunos ejemplos representativos se muestran en la figura 1.5. Los compuestos $[\text{Re}_2(\text{dmit})_5]^{2-}$ y $[\text{Ni}_2(\text{dmit})_3]^{2-}$ presentan estructuras en las que uno de los azufres de los ligandos ditioleno participan en la formación de puentes entre los átomos metálicos.^[7,8] La

característica más destacable del clúster $[\text{Re}_2\text{S}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S}_2\text{C}_2(\text{SiMe}_3)_2)]^{2-}$ es su potencial como precursor para la síntesis de compuestos trinucleares y tetranucleares de tipo cubano siguiendo la metodología de construcción por bloques.^[9]

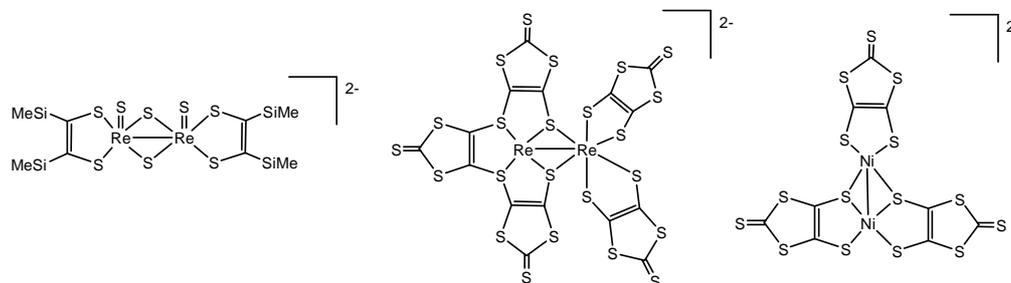


Figura 1.5

Complejos dinucleares con ligandos ditioleno.

Finalmente, los complejos de mayor nuclearidad coordinados a ditiolenos se limitan a unos pocos ejemplos. El primer compuesto de este tipo data del año 1981 y está formado por una unidad clúster con estructura tipo cubano Fe_4S_4 y un ligando ditioleno coordinado a cada uno de los átomos metálicos. El análisis de su estructura cristalina ha permitido establecer una correlación entre su geometría y su configuración electrónica.^[10] En 1993, Shibahara *et al.* sintetizan clústeres trinucleares de molibdeno de fórmula $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-X})(\mu_3\text{-S}_2\text{C}_2\text{H}_2)(\text{H}_2\text{O}_9)]^{4+}$ ($\text{X} = \text{S}, \text{O}$) que se forman mediante la adición de acetileno al compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, tal como se muestra en la figura 1.6.^[11] La obtención de compuestos metálicos con ligandos ditioleno mediante reacción de alquinos con complejos que contienen ligandos polisulfuro ó sulfuro terminales, es una forma de síntesis utilizada por diversos autores.^[12]

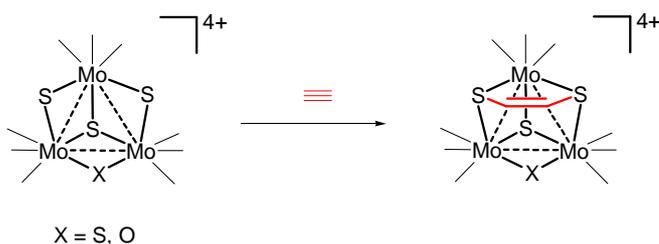


Figura 1.6

Representación esquemática de la reacción entre un complejo metálico y acetileno.

En la presente tesis doctoral, nuestro estudio se ha centrado en complejos calcogenuro clúster, concretamente en compuestos clúster trimetálicos y las especies que resultan de su fragmentación así como de su ensamblaje. El término clúster en el contexto de esta tesis se utiliza para designar especies que contienen dos o más átomos metálicos enlazados entre sí, según la definición introducida por F. A. Cotton a principios de los 60.^[13]

Los complejos clúster trinucleares pueden clasificarse desde una perspectiva electrónica en ricos y pobres. Los primeros están formados por los elementos de la parte derecha del bloque *d* del sistema periódico, en bajos estados de oxidación y con ligandos aceptores- π , como ocurre en los clústeres $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ y $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$. Los clústeres electrónicamente pobres tienen los átomos metálicos en estados de oxidación altos y están coordinados a ligandos con un mayor carácter dador- σ . Nuestro trabajo se ha centrado en los clústeres pertenecientes a este 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.

Desde un punto de vista estructural, los clústeres trinucleares de Mo y W se clasifican en tres grandes grupos: aquellos que no contienen ligandos apuntados o enlazados a los tres átomos metálicos (μ_3), denominados de *tipo estructural A*; los que poseen un ligando apuntado (μ_3), *tipo estructural B*; y los que contienen dos ligandos apuntados (μ_3), *tipo estructural C*. Los clústeres trinucleares objeto de estudio pertenecen al tipo estructural B, representados en la figura 1.7, ya que únicamente poseen un ligando apuntado (μ_3).

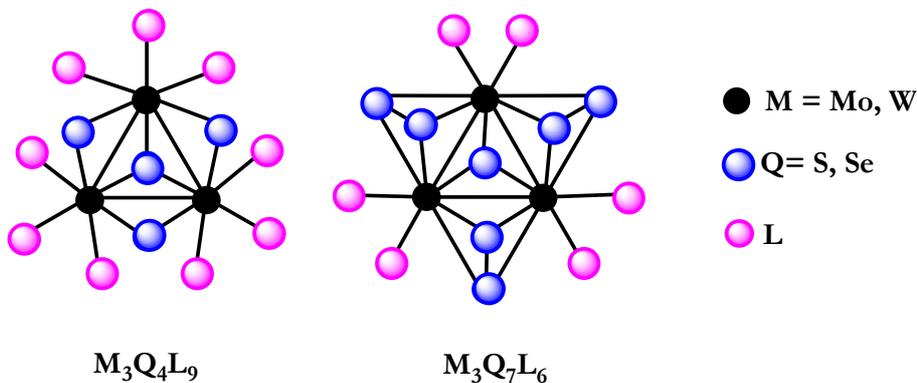


Figura 1.7

Representación estructural de los clústeres trinucleares de tipo B₁ (izquierda) y de tipo B₂ (derecha).

Las estructuras pertenecientes al tipo B se subdividen en dos clases, B₁ y B₂, diferenciándose entre sí en que la primera posee ligandos puente (μ -Q) monoatómicos, mientras que en la segunda estos ligandos son diatómicos (μ -Q₂). Los clústeres triangulares con unidad central M₃Q₄ pueden considerarse topológicamente como una unidad cuboidal incompleta, en cuya estructura los átomos metálicos y los calcógenos ocupan respectivamente los vértices alternos de un cubo con una vacante metálica. Si no se consideran los enlaces metal-metal, este tipo de clústeres muestran una coordinación octaédrica ligeramente distorsionada alrededor de cada átomo metálico. Los estudios de reactividad llevados a cabo sobre la unidad trinuclear [M₃(μ ₃-Q)(μ -Q)₃] (Q = S, Se), han demostrado que dicha unidad es susceptible de incorporar un átomo metálico de naturaleza variable en la posición vacante antes mencionada, generando una estructura donde los átomos metálicos junto con los calcógenos puente definen un cubo completo. La figura 1.8 muestra este tipo estructural B₁ junto con el tipo estructural cuboidal.

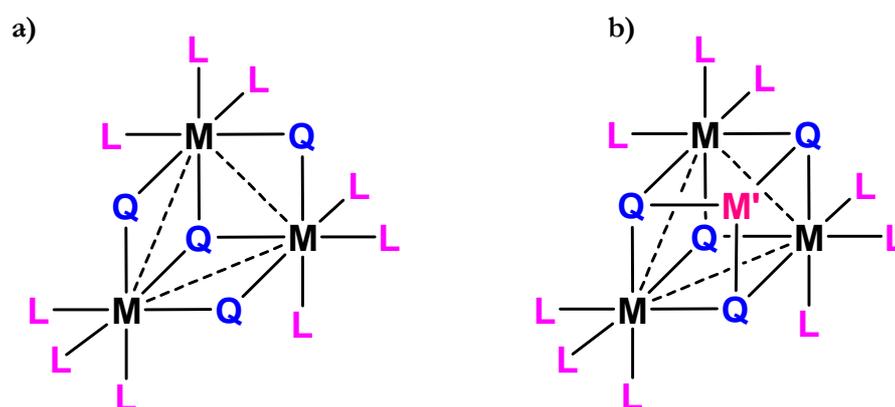


Figura 1.8

a) Tipo estructural B₁ para el clúster de fórmula general [M₃(μ ₃-Q)(μ -Q)₃L₉] y b) tipo estructural cuboidal para el clúster de fórmula general [M₃M'(μ ₃-Q)(μ -Q)₃L₉].

Los clústeres M₃Q₇ de tipo B₂ se expresan de forma general como [M₃(μ ₃-Q)(μ -Q₂)₃L₆] y si no tenemos en cuenta los enlaces metal-metal, cada átomo metálico se encuentra heptacoordinado. Estos clústeres presentan ligandos puente dicalcogenuro, donde uno de los calcógenos se sitúa en el plano formado por los tres átomos metálicos, es decir, en posición ecuatorial y el otro se dispone en posición

axial o *trans* respecto al calcógeno apuntado. La figura 1.9 muestra una perspectiva de la estructura de los clústeres de este tipo que resulta muy ilustrativa a la hora de visualizar las posiciones de los calcógenos.

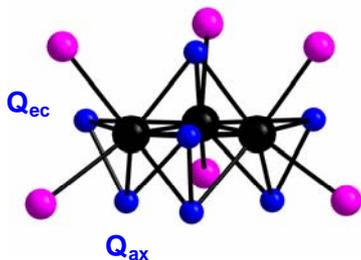


Figura 1.9

Tipo estructural B₂ para el clúster de fórmula general [M₃(μ₃-Q)(μ-Q)₂]₃L₆].

Los compuestos de tipo estructural B₂ más representativos son el anión [Mo₃(μ₃-S)(μ-S₂)₃(S₂)₃]²⁻^[14] y las fases poliméricas de fórmula {M₃(μ₃-Q)(μ-Q)₂X₂X_{4/2}}_n (M = Mo, W; Q = S, Se; X = Cl, Br, I).^[15,16] A partir de estos compuestos se preparan los clústeres moleculares de fórmula [M₃(μ₃-Q)(μ-Q)₂X₆]²⁻ (M = Mo, W; Q = S, Se; X = Cl, Br, I) que son los productos de partida más ampliamente utilizados en el presente estudio.^[17,18]

Una de las características más destacables de los calcogenuros clúster es que la integridad estructural de la unidad central, habitualmente, se mantiene en las condiciones de una reacción química, mientras que sus propiedades físicas y su estructura electrónica pueden modificarse de forma sustancial. El complejo clúster [Mo₃S₇Br₆]²⁻ con unidad estructural de tipo B₂ presenta una gran versatilidad química gracias a la fácil sustitución de los ligandos halogenuro. Adicionalmente, este compuesto trinuclear presenta otras zonas de reactividad, incrementando así dicha versatilidad química, que han sido investigadas con detalle por diversos autores y que se muestran en la figura 1.10. La combinación de estudios de reactividad junto con una adecuada elección de los ligandos permite modular la carga del compuesto molecular e introducir en la unidad clúster nuevas propiedades físico-químicas.

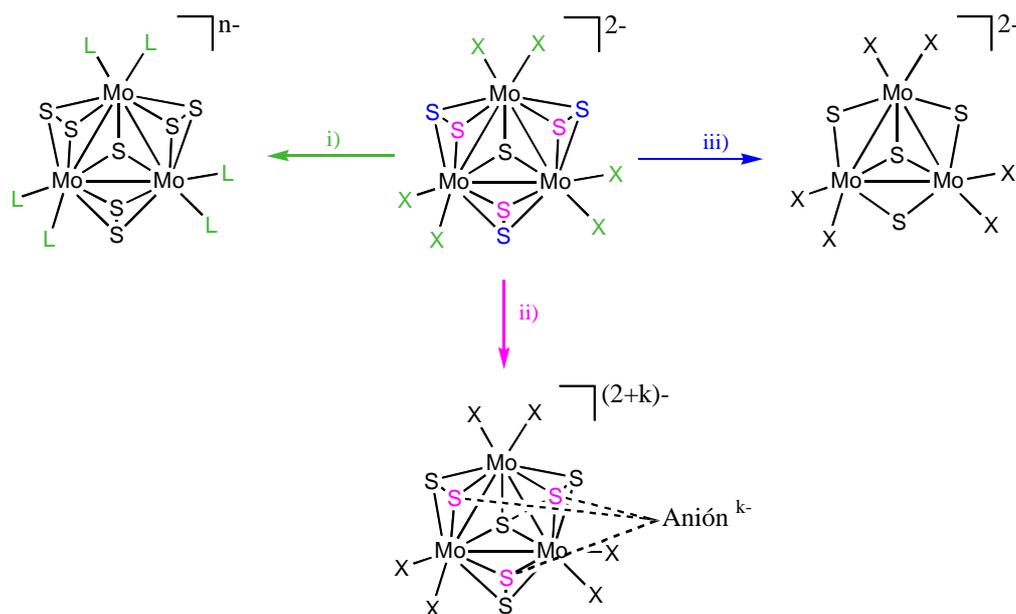


Figura 1.10

Esquema general de las tres zonas de reactividad del clúster de fórmula general $[Mo_3S_7X_6]^{2-}$ ($X = Cl, Br, I$).

A continuación detallaremos los diferentes aspectos de la reactividad de los compuestos $[Mo_3S_7X_6]^{2-}$ que se especifican en la figura 1.10. Éstos son:

i) El ataque nucleofílico sobre los átomos de molibdeno que resulta en la sustitución de los ligandos haluro por otro tipo de ligandos, como por ejemplo, ligandos bidentados con N, O o S.^[19-22] Esta reactividad se explora en el capítulo 3 con vistas a la obtención de diversos compuestos Mo_3S_7 coordinados a ligandos electroactivos (ditiolenos, diselenolenos y dioxolenos). Un inconveniente asociado a la preparación de compuestos clúster con ligandos ditioleno, radica en la habilidad de estos ligandos para coordinarse de diferentes e inesperadas formas (ditioleno bidentado o puente), lo que resulta en productos difícilmente predecibles. Un ejemplo son los compuestos $[Re_2(dmit)_5]^{2-}$ y $[Ni_2(dmit)_3]^{2-}$ presentados anteriormente (ver figura 1.5).^[7,8]

ii) La interacción de los tres átomos de azufre situados fuera del plano que definen los metales (azufres axiales) por distintos nucleófilos.^[23,24] Por ejemplo, en la figura 1.11 se representa la interacción entre el complejo $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$ y un ión haluro.

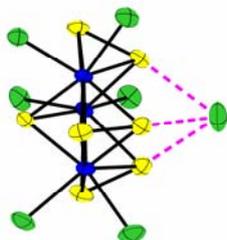


Figura 1.11

Estructura del agregado aniónico $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]\text{Br}\}^{3-}$.

Esta capacidad para interactuar con otros iones a través de los azufres axiales abre la puerta a la obtención de nuevos agregados supramoleculares, como son las sales de transferencia de carga, aspecto investigado en la presente tesis y cuyos resultados se recogen en el capítulo 5. Obviamente, el carácter electrófilo de los calcógenos en posición axial resulta en características estructurales comunes en este tipo de compuestos.

iii) La abstracción de azufre de los puentes disulfuro que se reducen a puentes sulfuro mediante agentes reductores como la trifenilfosfina o el cianuro, con un cambio de tipo estructural B_2 a B_1 .^[13,25] Este tipo de reactividad se explora en el capítulo 3 de esta tesis con vistas a la formación de unidades Mo_3S_4 a partir de unidades Mo_3S_7 . La inestabilidad de las especies Mo_3S_4 frente al aire resulta en la fragmentación de las mismas, lo que conduce a complejos de menor nuclearidad.

Paralelamente, el autoensamblaje de metales o centros metálicos se ha utilizado con éxito con vistas a aumentar la dimensionalidad del sistema, lo que ha dado lugar a la formación de estructuras bi- y tridimensionales. Un ejemplo representativo de esta química es la formación espontánea de un cuadrado metálico con cuatro átomos de paladio, uno en cada vértice del cuadrado que se representa en la figura 1.12.^[26]

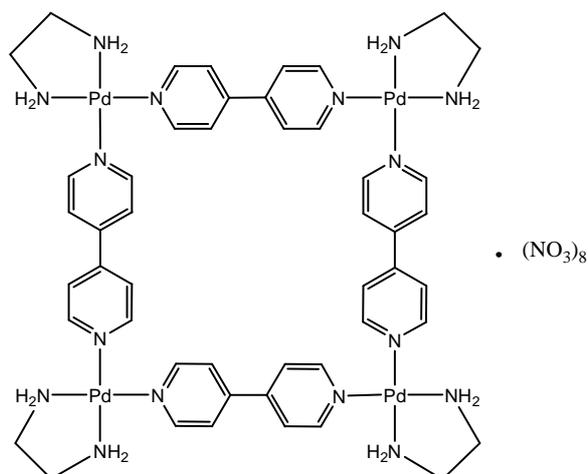


Figura 1.12

Representación esquemática de la estructura de $[(en)Pd(4,4'-bpy)]_4(NO_3)_8$.

La sustitución del ligando plano 4,4'-bpy, que actúa de unión, por ligandos con estructuras tridimensionales resulta en la formación de nanoestructuras de tipo jaula o poliedro. Cotton y Chisholm *et al.* también han investigado la construcción de agregados supramoleculares a partir de unidades dimetálicas.^[27,28] La estructura resultante en cada caso viene marcada tanto por la simetría del entorno de coordinación del metal como por las características de la molécula orgánica que actúa como unión. No existe motivo alguno que impida aumentar la nuclearidad del centro metálico y en este caso, la simetría del bloque polimetálico será también determinante de la estructura del aducto supramolecular.

Estas estructuras supramoleculares pueden acomodar diferentes moléculas “huésped”, lo que proporciona nuevas propiedades a los compuestos. Adicionalmente, se ha observado que muchos de estos complejos únicamente se obtienen con rendimientos elevados cuando el proceso de autoensamblaje se realiza en presencia de una molécula “huésped” adecuada que realiza la función de plantilla.^[29-32]

Actualmente la química teórica, a través de los métodos de la teoría de funcional de densidad (DFT) combinado con el aumento notable de la potencia de

cálculo nos permite tratar sistemas complejos, tales como los complejos clúster objeto de esta tesis doctoral.^[33,34] Bajo estas circunstancias, la química computacional se convierte en una herramienta más para apoyar el estudio de estos compuestos. Hoy en día es posible calcular con gran exactitud la geometría de las moléculas, su estabilidad y reactividad así como otros parámetros característicos de las mismas, como son las frecuencias vibracionales, las propiedades magnéticas, eléctricas, etc.^[35-38]

El trabajo de investigación de esta tesis doctoral se ha centrado en los complejos clúster con unidad M_3Q_4 y M_3Q_7 , a los cuales se han coordinado diferentes ligandos electroactivos, con el objeto de obtener materiales moleculares que presenten propiedades de transporte y magnéticas en el estado sólido. También se ha llevado a cabo un estudio de la reactividad de estas unidades clúster, investigando tanto los caminos de fragmentación como de autoensamblaje. Finalmente, se han realizado cálculos teóricos DFT para la mejor comprensión de las propiedades físicas de estos clústeres.

1.2 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bousseau, M.; Valade, L.; Legros, J. P.; Cassoux, P.; Garbaskas, M.; Interrante, L. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1908-1916.
- [2] Tanaka, H.; Okano, Y.; Kobayashi, H.; Suzuki, W.; Kobayashi, A. *Science* **2001**, *291*, 285-287.
- [3] Belo, D.; Alves, H.; Lopes, E. B.; Duarte, M. T.; Gama, V.; Henriques, R. T.; Almeida, M.; Perez-Benitez, A.; Rovira, C.; Veciana, J. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 511-519.
- [4] *Chem. Rev.* **2004**, *104*.
- [5] Ueyama, N.; Oku, H.; Nakamura, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7310-7311.
- [6] Stiefel, E. I. *Dithiolene Chemistry. Synthesis, Properties and Applications*; John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004.
- [7] Breitzer, J. G.; Rauchfuss, T. B. *Polyhedron* **2000**, *19*, 1283-1291.
- [8] Matsubayashi, G.; Maikawa, T.; Tamura, H.; Nakano, M.; Arakawa, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1539-1544.
- [9] Seino, H.; Kaneko, T.; Fujii, S.; Hidai, M.; Mizobe, Y. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4585-4596.
- [10] Lemmen, T. H.; Kocal, J. A.; Lo, F. Y. K.; Chen, M. W.; Dahl, L. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1932-1941.
- [11] Shibahara, T.; Sakane, G.; Mochida, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 10408-10409.
- [12] Rauchfuss, T. B. *Synthesis of transition metal dithiolenes. Dithiolene Chemistry, Synthesis, Properties and Applications*; John Wiley and Sons: Hoboken, NJ **2004**, *52*, 399.
- [13] Muller, A.; Jostes, R.; Cotton, F. A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 875-882.
- [14] Muller, A.; Sarkar, S.; Bhattacharyya, R. G.; Pohl, S.; Dartmann, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 535-535.
- [15] Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Myakishev, K. G.; Gerasko, O. A.; Fedorov, V. Y.; Macicek, J. *Polyhedron* **1991**, *10*, 1311-1317.
- [16] Opalovsk.Aa; Fedorov, V. E.; Khaldoya.Ka *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1968**, *182*, 1095.

- [17] Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Fedorov, V. Y.; Yufit, D. S.; Struchkov, Y. T. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *179*, 35-40.
- [18] Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Gerasko, O. A.; Virovets, A. V.; Podberezskaya, N. V.; Fedorov, V. Y. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *187*, 81-90.
- [19] Fedin, V. P.; Mironov, Y. V.; Virovets, A. V.; Podberezskaya, N. V.; Fedorov, V. Y. *Polyhedron* **1992**, *11*, 2083-2088.
- [20] Hegetschweiler, K.; Keller, T.; Baumle, M.; Rihs, G.; Schneider, W. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4342-4347.
- [21] Hegetschweiler, K.; Keller, T.; Zimmermann, H.; Schneider, W.; Schmalte, H.; Dubler, E. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *169*, 235-243.
- [22] Zimmermann, H.; Hegetschweiler, K.; Keller, T.; Gramlich, V.; Schmalte, H. W.; Petter, W.; Schneider, W. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4336-4341.
- [23] Llusar, R.; Triguero, S.; Uriel, S.; Vicent, C.; Coronado, E.; Gomez-Garcia, C. J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1563-1570.
- [24] Virovets, A. V.; Podberezskaya, N. V. *J. Struct. Chem.* **1993**, *34*, 306-322.
- [25] Cotton, F. A.; Llusar, R.; Eagle, C. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4332-4338.
- [26] Fujita, M.; Yazaki, J.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5645-5647.
- [27] Chisholm, M. H.; Macintosh, A. M. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2949-2976.
- [28] Cotton, F. A.; Lin, C.; Murillo, C. A. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 759-771.
- [29] Fujita, M. *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 417-425.
- [30] Fujita, M.; Tominaga, M.; Hori, A.; Therrien, B. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 369-378.
- [31] Holliday, B. J.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022-2043.
- [32] Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853-907.
- [33] Bartolotti, L. J.; Flurchick, K. *Rev. Comput. Chem.* Vol. 7, KB. Libkowitz, DB. Boyd, Verlag Chemie, New York, 187, 1995.
- [34] Parr, R. G.; Yang, W. *Density functional theory of atoms and molecules*; Oxford University Press, New York, 1989.
- [35] Cundari, T. R.; Benson, M. T.; Lutz, M. L.; Sommerer, S. O. *Rev. Comput. Chem.*; Vol. 8, KB. Libkowitz, DB. Boyd, Verlag Chemie, New York, 1996.
- [36] Frenking, G.; Antes, I.; Boehme, M.; Dapprich, S.; Ehlers, A. W.; Jonas, V.; Neuhaus, A.; Otto, M.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Vyboishchikov, S. F. *Rev. Comput. Chem.*; Vol. 8, KB. Libkowitz, DB. Boyd, Verlag Chemie, New York, 1996.

- [37] Koch, W.; Holthausen, M. C. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*; Second Edition, Wiley-VCH, 2001.
- [38] Ziegler, T. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651-667.

2. OBJETIVOS

"La duda es la madre del descubrimiento."

Ambrose Bierce

El estudio de materiales moleculares es un campo multidisciplinar que trata sobre la preparación de sistemas basados en moléculas, que presentan unas propiedades físico-químicas determinadas. Los materiales basados en moléculas pueden presentar la mayoría de las propiedades tradicionalmente asociadas a los materiales inorgánicos basados en átomos (ferromagnetismo, conductividad y superconductividad eléctrica, etc.) y además, aventajan claramente a los sistemas atómicos en cuanto al diseño racional de materiales.

El presente trabajo se ha centrado en el desarrollo de nuevos materiales basados en clústeres moleculares con especies electroquímicamente activas, bien mediante coordinación de ligandos ditioleno, diselenoleno o dioxoleno a estas unidades clúster, bien por combinación de las mismas con moléculas dadoras formando sales híbridas. En general, los compuestos con ditiolenos ocupan un papel único en el diseño de conductores moleculares, debido a su versatilidad redox que permite la formación de radicales y en última instancia la obtención de sistemas conductores y magnéticos. El desarrollo de materiales multifuncionales que combinen varias propiedades, especialmente si éstas se dan en una misma molécula, es hoy en día todo un reto en ciencia de los materiales.

Con esta finalidad, los objetivos concretos de esta tesis doctoral son los siguientes:

(i) Desarrollo de nuevas vías de síntesis de clústeres trinucleares de molibdeno con ligandos electroactivos de fórmula general $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}_3]^{2-}$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_3]^{2-}$ (L = ditioleno, diselenoleno y dioxoleno) y estudio de sus propiedades redox y estructura electrónica.

(ii) Oxidación de los dianiones de fórmula $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}_3]^{2-}$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_3]^{2-}$ (L = ditioleno, diselenoleno y dioxoleno) para la obtención de compuestos unimoleculares y estudio de sus propiedades físico-químicas.

(iii) Estudio de la reactividad de clústeres con unidad M_3Q_7 y M_3Q_4 (donde M = Mo, W y Q = S, Se) y diseño de diferentes vías de síntesis de complejos de menor y mayor nuclearidad mediante fragmentación o ensamblaje de estos complejos clúster.

(iv) Desarrollo y estudio de las propiedades físico-químicas de sales de transferencia de carga basadas en complejos clúster de unidad Mo_3S_7 y moléculas orgánicas dadoras que contienen esqueleto de tetratíafulvaleno.

**3. CLÚSTERES Mo_3S_7 Y Mo_3S_4 CON
LIGANDOS DITIOLENO Y OTROS
LIGANDOS ELECTROACTIVOS.**

3.1 Introducción

3.2 Complejos triangulares coordinados a ligandos ditioleno

3.2.1 Clústeres con unidad Mo_3S_7

3.2.1.1 Síntesis y caracterización

3.2.1.2 Estructura molecular

3.2.1.3 Estudios teóricos sobre geometría y estructura electrónica

3.2.2 Clústeres con unidad Mo_3S_4

3.2.2.1 Síntesis y caracterización

3.2.2.2 Estructura molecular

3.2.2.3 Estudios teóricos sobre geometría y estructura electrónica

3.3 Propiedades redox

3.4 Oxidación y obtención de los complejos neutros

3.5 Referencias bibliográficas

“Investigar es ver lo que todo el mundo ha visto, y pensar lo que nadie más ha pensado”.
Albert Szent-Györgi

3.1 INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años se han dedicado numerosos recursos al desarrollo de sistemas moleculares multifuncionales que presenten propiedades magnéticas y conductoras. La mayoría de estos trabajos de investigación se han centrado en la obtención de sales híbridas formadas por dos subredes donde cada una de ellas aporta diferentes propiedades al sólido.^[1,2] Hoy en día, uno de los mayores desafíos con los que se puede enfrentar un químico sintético en el área de los materiales moleculares es el diseño y preparación de sistemas que combinen dos o más propiedades, por ejemplo conductividad y/o magnetismo y/o óptica no lineal en una única molécula.

A diferencia de los metales típicos compuestos por un único elemento (sodio, cobre, etc.), todos los conductores moleculares con comportamiento metálico descritos hasta principios de esta década estaban formados por al menos dos componentes. Durante mucho tiempo se pensó que la formación de bandas electrónicas y la generación de portadores de carga mediante transferencia de carga entre moléculas que constituyen la banda de conducción (A) y otras especies químicas (B) eran requisitos indispensables para el diseño de conductores moleculares. Por ejemplo, en el primer superconductor orgánico $(\text{TMTSF})_2(\text{PF}_6)$, donde TMTSF = tetrametiltetraselenofulvaleno, las moléculas de TMTSF parcialmente oxidadas se apilan, lo que genera una banda de conducción. En este sistema, los electrones metálicos se generan por transferencia electrónica entre las moléculas de TMTSF y los aniones PF_6^- .^[3]

Dentro del ámbito de la química inorgánica, una parte importante en el desarrollo de los conductores moleculares se ha centrado en la serie de compuestos mononucleares aniónicos homolépticos con geometrías cuadrado-planas o tetraédricas de fórmula general $[\text{M}(\text{ditioleno})_2]^{n-}$ ($n = 1, 2$; $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Au}, \text{Cu}$ y Co). Estos complejos pueden actuar como contraiones en sales de transferencia de carga con una gran variedad de moléculas orgánicas, generando en muchos casos conductores moleculares con propiedades poco convencionales tales como ferromagnetismo o superconductividad.^[1]

Desde el descubrimiento del primer superconductor molecular de fórmula $[\text{TTF}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ por Cassoux *et al.* en 1986^[4], la química de los conductores

moleculares basados en sistemas híbridos orgánicos/inorgánicos ha experimentado un avance considerable. Sin embargo el campo de los conductores unimoleculares no se empezó a desarrollar hasta principios de este siglo, marcado siempre por el mito de que la formación de bandas de conducción en un sólido molecular requería de al menos dos componentes, tal como señalábamos en la introducción de esta tesis. Este mito se rompe en 2001 con la caracterización estructural del primer metal unimolecular en el que un átomo de níquel aparece coordinado a un ditioleno con una estructura de TTF extendido.^[5,6] En la figura 3.1 se representa la estructura de este compuesto.

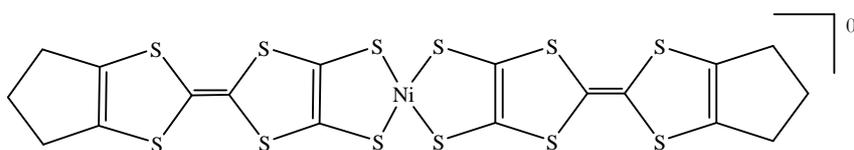


Figura 3.1

Representación del complejo $[Ni(tmdt)_2]$.

La principal dificultad al diseñar un conductor unimolecular radica en que las moléculas suelen tener un número par de electrones y en que el orbital molecular de mayor energía (HOMO) está doblemente ocupado. No obstante, existen numerosos intentos de desarrollar conductores de un único componente basados en radicales orgánicos con orbitales ocupados por un único electrón. Por ejemplo, Haddon *et al.* han preparado conductores moleculares basados en compuestos de boro con ligandos espiro-bis(1,9-disustituido fenalenil), entre los que se encuentran compuestos que presentan conductividades de hasta 0.05 S/cm combinadas con propiedades magnéticas.^[7-15] Estas moléculas orgánicas tienden a producir bandas electrónicas de poca dispersión, lo que en la mayoría de los casos resulta en sistemas aislantes. Entre los rasgos distintivos de esta serie de sólidos moleculares encontramos la falta de apilamiento en la estructura y por tanto la dificultad de identificar los caminos de conducción. Además, las propiedades de estos sólidos son muy sensibles a pequeños cambios, por ejemplo de los sustituyentes del fenalenil.

El diseño de conductores unimoleculares basados en complejos de coordinación está básicamente centrado en los compuestos $[\text{M}(\text{ditioleno})_2]$. Los caminos de conducción están asociados a i) una pequeña separación energética entre los orbitales HOMO-LUMO; ii) las interacciones intermoleculares transversales entre moléculas, que involucran los orbitales π de los átomos de azufre formando redes de contactos S-S que dan lugar a materiales tridimensionales.^[16-18] Siguiendo estos principios, se han preparado diversos conductores moleculares basados en un único componente mediante el diseño de moléculas con pequeñas diferencias de energía HOMO-LUMO utilizando complejos con metales de transición (Ni, Cu, Au, etc.) y ligandos ditioleno que presentan esqueleto TTF.^[18-21]

La predicción a nivel molecular de la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO es viable con las técnicas de cálculo que existen hoy en día a nuestra disposición, sin embargo todavía sigue siendo muy difícil controlar el empaquetamiento en estado sólido y por tanto ejercer un control efectivo sobre las propiedades en este estado de un material molecular. Otro impedimento que encontramos en la caracterización estructural de los conductores unimoleculares radica en la dificultad de obtener monocristales y que se atribuye a la elevada insolubilidad de estas especies neutras. Este hecho limita la comprensión acerca de las características electrónicas de los complejos neutros con ligandos ditioleno que resultan clave para el diseño de nuevos conductores unimoleculares.^[22-24]

Los avances más notables en el ámbito de los conductores basados en un único componente se han centrado en la coordinación de ligandos ditioleno extendidos a diferentes metales de transición, con la finalidad de optimizar las propiedades moleculares de este tipo de compuestos. En este sentido, la sustitución de metales de transición por entidades polinucleares resulta una opción atractiva y prometedora, ya que pueden conferir nuevas características electrónicas, que están íntimamente relacionadas con la energía relativa entre la unidad metálica y los ligandos ditioleno. Esta energía puede modificarse mediante cambios en el ligando ditioleno y en la unidad clúster, lo que nos permite alcanzar una deslocalización electrónica elevada alrededor de la unidad metálica y de los ligandos ditioleno periféricos.

Dentro del ámbito de las especies dinucleares, la oxidación del complejo $[\text{Re}_2(\text{dmit})_5]^{2-}$ resulta en especies sólidas amorfas con propiedades semiconductoras

cuyas conductividades oscilan entre $2 \cdot 10^{-3}$ - $4.9 \cdot 10^{-2}$ S/cm.^[25] Entre los clústeres de mayor nuclearidad destacamos los aniones tetranucleares de cobre de fórmula $[\text{Cu}_4(\text{ditioleno})_3]^{2-}$ obtenidos por Dai y por Almeida, cuya estructura se representa en la figura 3.2 para el caso concreto del complejo $[\text{Cu}_4(\text{tpdt})_3]^{2-}$ (tpdt = 3,4-tiofenoditiolato).^[24,26] La oxidación de estos compuestos conduce a precipitados amorfos con propiedades semiconductoras de baja conductividad a temperatura ambiente, entre 10^{-4} y 10^{-6} S/cm.

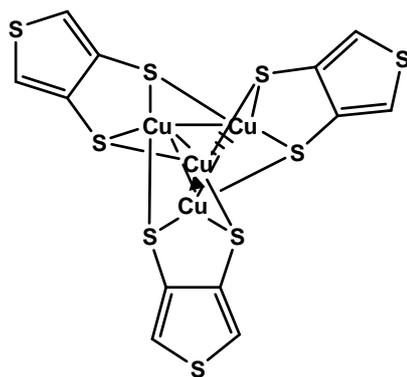


Figura 3.2

Representación del compuesto $[\text{Cu}_4(\text{tpdt})_3]^{2-}$ preparado por Almeida et al.

El único complejo de anión clúster con ditiolenos que al oxidar produce especies neutras monocristalinas es el anión $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$. El complejo neutro $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3$ presenta un comportamiento semiconductor con una conductividad a temperatura ambiente de 25 S/cm, con energías de activación de 12-22 meV. Además, este compuesto presenta interacciones de canje antiferromagnético entre los electrones desapareados de las moléculas neutras. Desde el punto de vista estructural, al no existir contracciones se favorece el apilamiento de las moléculas neutras a lo largo del eje c . Estas cadenas poliméricas aparecen conectadas entre sí a través de contactos laterales entre átomos de azufre del ditioleno resultando su empaquetamiento en una estructura hexagonal tridimensional con unidades repetitivas $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3$ con simetría C_{3v} que dejan canales internos de *ca.* 10 Å de diámetro, tal como muestra la figura 3.3.

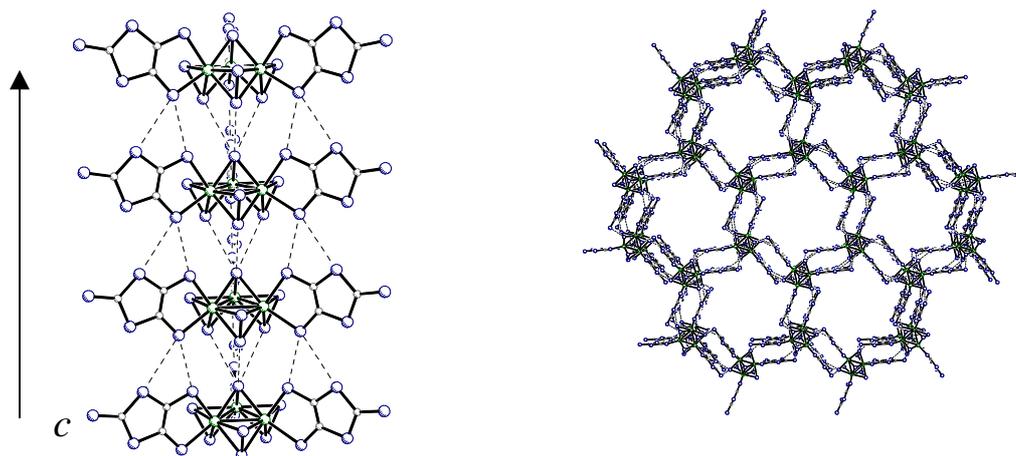


Figura 3.3

Empaquetamiento de las moléculas neutras $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3$ a lo largo del eje c (izquierda) y empaquetamiento tridimensional a lo largo de la misma dirección (derecha).

En el presente capítulo se presenta la síntesis de compuestos dianiónicos con unidad clúster Mo_3S_7 y Mo_3S_4 coordinada a ligandos electroquímicamente activos y un estudio de sus propiedades redox, para proceder de forma racional a su posterior oxidación. Las propiedades físicas de los productos de oxidación obtenidos, conductividad y magnetismo, se han determinado experimentalmente y los resultados obtenidos se han analizado apoyándonos en métodos teóricos DFT. Estos cálculos nos permiten evaluar las diferentes contribuciones electrónicas de la unidad Mo_3S_7 y de sus ligandos tanto en los compuestos dianiónicos como en los neutros, así como la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO de los compuestos neutros para anticipar la posibilidad de obtener conductores unimoleculares.

3.2 COMPLEJOS TRIANGULARES COORDINADOS A LIGANDOS DITIOLENO

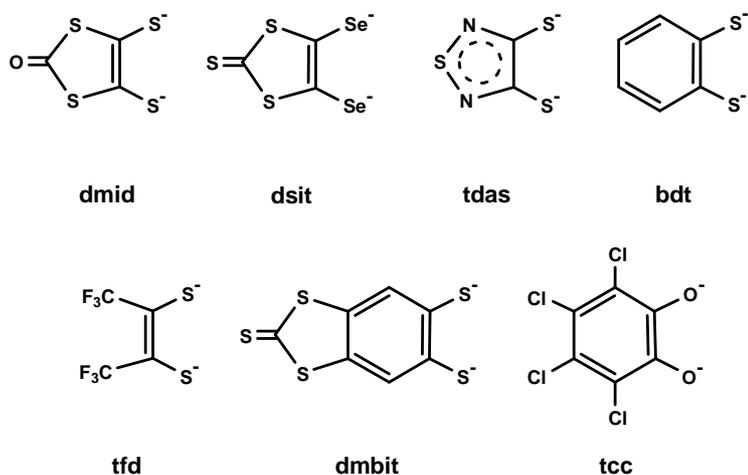
En esta sección se describe la síntesis de clústeres trinucleares del tipo estructural B_1 y B_2 de fórmula general $[\text{Mo}_3\text{S}_7(1,2\text{-ditioleno})_3]^{2-}$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4(1,2\text{-ditioleno})_3]^{2-}$. También se discute la caracterización espectroscópica y estructural de los nuevos compuestos preparados.

3.2.1 CLÚSTERES CON UNIDAD Mo_3S_7

3.2.1.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

En la bibliografía existe una extensa variedad de compuestos clúster moleculares con unidad estructural Mo_3S_7 clasificada como tipo B_2 . La gran mayoría de estos compuestos se han preparado a partir del derivado bromado $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$ descrito por Fedin *et al.* en la década de los 90.^[27] Algunos ejemplos de ligandos coordinados a través del reemplazamiento de bromos en este clúster son ión tiocianato, imidodifosfinalcogenuro, anilina, ditioposfato, catecolato, ditiocarbamato, ditiopiridina, 8-hidroxiquinoleína o mercapto succinato.^[28-32]

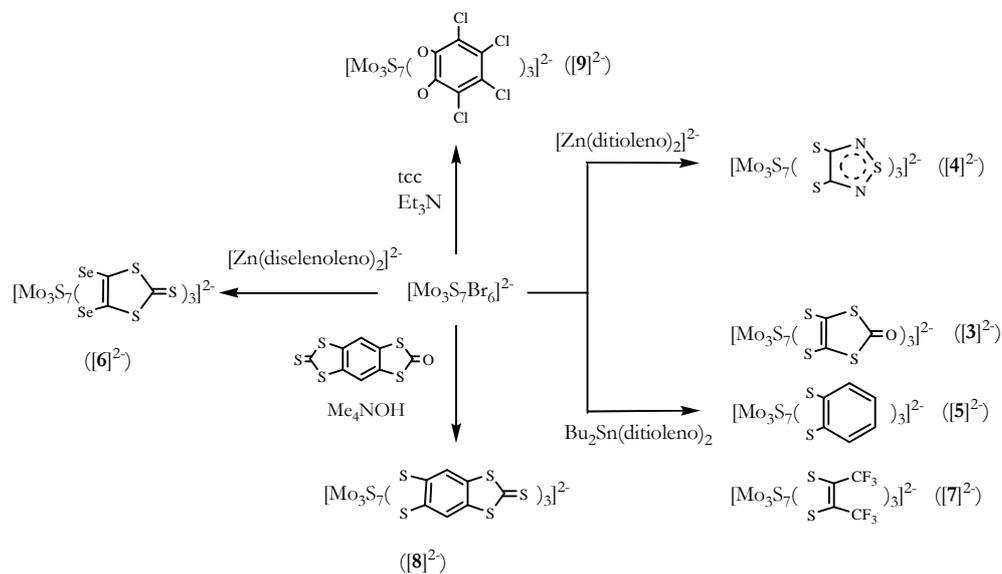
Los ligandos bromo terminales en el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$, además de ser lábiles, presentan una disposición relativa *cis*, lo que convierte a estos complejos clúster en excelentes candidatos a la hora de coordinar ligandos bidentados. Recientemente el grupo de la Prof. Llusar ha descrito la coordinación de ligandos 1,2-ditioleno a unidades clúster Mo_3S_7 , concretamente los ligandos dmit y mnt.^[33,34] En la presente sección abordamos en primer lugar un estudio sintético sobre la coordinación de ligandos ditioleno, diselenoleno y dioxoleno (representados en el esquema 3.1) a estas unidades clúster.



Esquema 3.1

En primer lugar, resulta ilustrativo analizar las metodologías sintéticas tradicionales para la coordinación de ditiolenos en complejos mononucleares y tratar de adaptarlas a los compuestos clúster. El procedimiento habitual para la coordinación de ligandos ditioleno en complejos mononucleares utiliza bis-tioésteres en presencia de una base fuerte para la generación del ditiolato, que en un paso posterior se hace reaccionar con haluros metálicos. Los complejos con ligandos ditioleno obtenidos se precipitan como sales de tetraalquilamonio.^[1,35] Sin embargo, el uso de este procedimiento general para la síntesis de complejos polinucleares se puede ver limitado debido a la escasa estabilidad de estas unidades polinucleares en medio básico, así como a la tendencia de los ligandos ditioleno a coordinarse de diferentes y a veces inesperadas formas (puente o bidentado).

En el caso particular de los clústeres Mo_3S_7 esta aproximación no resulta adecuada dado que los compuestos Mo_3S_7 se descomponen en medio básico. Así, la generación “in situ” de las sales alcalinas de ditioleno, utilizadas habitualmente en la síntesis de ditiolenos mononucleares, resulta en la degradación parcial de la unidad clúster, lo que dificulta su purificación y disminuye considerablemente el rendimiento. Concretamente, en el presente trabajo se han buscado otras estrategias de síntesis que eviten el uso de bases que destruyan la unidad clúster. El esquema 3.2 muestra un resumen de las reacciones llevadas a cabo.



Esquema 3.2

Llusar *et al.* han utilizado el compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ como fuente de ditioleno en la síntesis del complejo $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ con resultados adecuados de pureza y rendimiento.^[34] La purificación de este compuesto requiere varios lavados con metanol para eliminar el exceso de sales inorgánicas formadas en el transcurso de la reacción, por ejemplo ZnBr , así como la posterior recristalización del producto deseado con un rendimiento final de *ca.* 60 %. En el presente trabajo se ha investigado el uso del complejo de estaño $(n\text{-Bu}_2)\text{Sn}(\text{ditioleno})$ como precursor, de acuerdo con la reacción 3.1. Esta especie presenta a priori ciertas ventajas frente al uso de derivados de cinc, tal como se detalla a continuación.



La reacción de $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$ con un exceso del correspondiente complejo de estaño de fórmula general $(n\text{-Bu}_2)\text{Sn}(\text{ditioleno})$ (ditioleno = *dmid*, *bdt* y *tfd*) da lugar a los compuestos $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{3}]$), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{5}]$), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tfd})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{7}]$) junto con las sales $(n\text{-Bu}_2)\text{SnBr}_2$, que son eliminadas fácilmente mediante simple precipitación del compuesto deseado con dietiléter. Las principales ventajas que presenta esta metodología son: (i) la disponibilidad de los compuestos de estaño con una gran variedad de ligandos ditioleno y (ii) la facilidad de purificación de los clústeres sintetizados debido a la solubilidad tanto del compuesto de estaño de partida como del producto de reacción $(n\text{-Bu}_2)\text{SnBr}_2$ en dietiléter.

El rendimiento obtenido en estas reacciones con sales de estaño está próximo al 90% en todos los casos, lo que supone una mejora considerable con respecto a los métodos que emplean sales de cinc. En el caso del compuesto con ligando *tdas*, el uso de la sal de zinc o estaño dio resultados similares para la preparación $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{4}]$), mientras que el compuesto $(n\text{-Bu}_2)\text{Sn}(\text{dsit})$ no reacciona con $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$. El compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{6}]$) se obtiene con un rendimiento del 60% por reacción entre el clúster precursor con la sal $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dsit})_2]$.

En el caso del ligando dioxoleno (*tcc*), la reacción se lleva a cabo a partir de tetraclorocatecol que se desprotona con trietilamina. La posterior adición del clúster precursor da lugar al compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{9}]$) con un rendimiento superior al 80%. Finalmente, en el caso del ligando *dmbit*, se ha usado el

ligando protegido en forma de cetona, que se desprotege en presencia de una base débil y se hace reaccionar con el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$. El uso de este procedimiento, tal como se menciona anteriormente, produce la destrucción parcial de la unidad, lo que resultó en una purificación cromatográfica más tediosa y un rendimiento moderado (60%) considerablemente menor al obtenido en la síntesis de los demás clústeres dianiónicos con ditiolenos.

Todos los compuestos han sido caracterizados mediante espectrometría de masas utilizando la técnica de electrospray (ESI-EM) como fuente de ionización. Cabe destacar que, las condiciones suaves de ionización de una fuente de electrospray, dan lugar en todos los casos a un pico base que se corresponde con el ión molecular doblemente cargado de fórmula general $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]^{2-}$ ($\text{L} = \text{dmid}$, tdas , bdt , tfd , dmbit , dsit , tcc). Los diferentes picos se asignan por comparación entre la distribución isotópica teórica y experimental, obteniendo siempre una excelente concordancia. El espectro del dianión $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{3}]^{2-}$), adicionalmente, muestra la presencia de un ión a $m/z = 513$ u.m.a. asignado a la especie $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3 - (\text{CO})]^{2-}$. En la figura 3.3 se muestra el espectro correspondiente a este compuesto, junto con la simulación isotópica del dianión molecular $[\mathbf{3}]^{2-}$. La observación de las especies doblemente cargadas contrasta con los estudios realizados por Hegetschweiler *et al.* sobre compuestos clúster dianiónicos con unidad Mo_3S_7 , donde se emplea una fuente de ionización *fast atom bombardement* (FAB) y el pico base corresponde al ión monocargado de fórmula general $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]^-$ ($\text{L} =$ ligando bidentado) formado por oxidación del compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{L})_3]^{2-}$ durante la ionización.^[36,37]

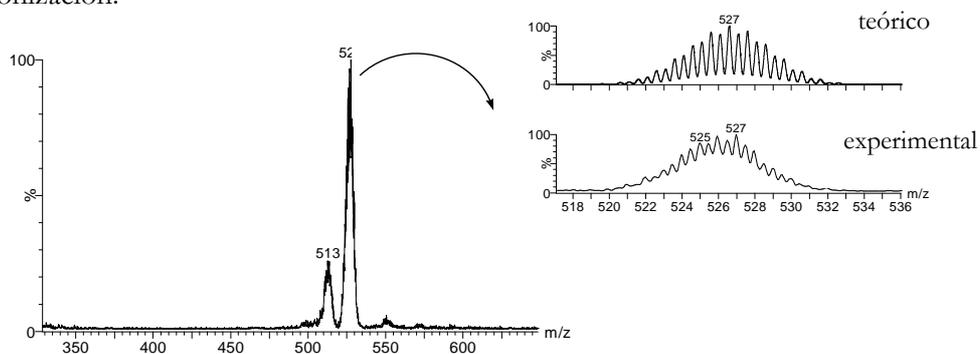


Figura 3.3

Espectro de masas teórico y experimental del anión $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{3}]^{2-}$) en acetonitrilo.

Los compuestos $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{3-9}]$, se han identificado mediante análisis elemental y espectroscopia IR. Los espectros de estos compuestos se caracterizan por la presencia de bandas poco intensas en la región de $300\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ propias del clúster, junto con aquellas características del contracción y del ligando coordinado en cada caso. La asignación de la frecuencia de vibración $\text{Mo}-(\mu_3\text{-S})$, alrededor de 460 cm^{-1} , se realiza por analogía a la descrita en la bibliografía para los clústeres de fórmula $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2)_3]^{2-}$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$, que poseen la misma unidad central Mo_3S_7 .^[27,38] En los estudios realizados por Fedin *et al.*, las frecuencias de vibración $\text{Mo}-(\mu\text{-S}_2)$ características de estas unidades clúster se encuentran entre 331 y 395 cm^{-1} en los dos compuestos mencionados antes y las vibraciones $\text{S}_{\text{ax}}\text{-S}_{\text{ec}}$ asociadas a los puentes disulfuro aparecen entre 540 y 561 cm^{-1} . En la tabla 3.1 se listan las frecuencias de vibración características de los compuestos sintetizados en esta sección junto con la de otros complejos análogos descritos en la bibliografía.

Tabla 3.1

Frecuencias de vibración (cm^{-1}) $\text{S}_{\text{ax}}\text{-S}_{\text{ec}}$, $\text{Mo}-(\mu_3\text{-S})$ y $\text{Mo}-(\mu\text{-S})$ de los compuestos sintetizados y de los compuestos $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2)_3]$, $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$ y $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ disponibles en la bibliografía.

Compuesto	ν $\text{S}_{\text{ax}}\text{-S}_{\text{eq}}$	ν $\text{Mo}-(\mu_3\text{-S})$	ν $\text{Mo}-(\mu\text{-S}_{\text{ax}})$
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{3}]^{2-}$)	537	468	336
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{4}]^{2-}$)	563	492	332
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{5}]^{2-}$)	552	449	360
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{6}]^{2-}$)	552	418	358
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmbit})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{8}]^{2-}$)	514	422	322
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{9}]^{2-}$)	528	456	334
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2)_3]^{2-}$ ref. ^[38]	546	462	388
$[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$ ref. ^[27]	560-568	461	392
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$ ref. ^[34]	557	466	366

A continuación se discuten las frecuencias características de determinados grupos funcionales presentes en los ligandos. Las frecuencias de vibración atribuibles

a los enlaces carbonilo del compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{3}]$) aparecen a 1664 y 1611 cm^{-1} . En el compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{4}]$) se observa la frecuencia de vibración del enlace $\text{C}=\text{N}$ a 1230 cm^{-1} . En todos los compuestos aparecen las señales típicas de los enlaces $\text{C}=\text{C}$ de los ligandos ditioleño centradas alrededor de 1400 cm^{-1} . En el compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{5}]$) se observan además las señales correspondientes a la vibración del enlace $\text{C}_{\text{benzeno-H}}$ a 3060 cm^{-1} . En los compuestos $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{6}]$) y $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmbit})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{8}]$) se observan las frecuencias de vibración asignadas al enlace $\text{C}=\text{S}$ que aparecen a 1050 y 1054 cm^{-1} respectivamente. Finalmente, el compuesto con el ligando dioxoleno, $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{9}]$) presenta frecuencias de vibración asignadas a los enlaces $\text{C}-\text{Cl}$ y $\text{C}-\text{O}$, propias del ligando tetraclorocatecol.

3.2.1.2 ESTRUCTURA MOLECULAR

La caracterización de los clústeres moleculares $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{3}]$), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{4}]$), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{5}]$), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{6}]$), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tfd})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{7}]$) y $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{9}]$) se ha completado con su determinación estructural mediante difracción de rayos X en monocristal. La representación ORTEP del dianión $[\mathbf{4}]^{2-}$ se muestra en la figura 3.4.

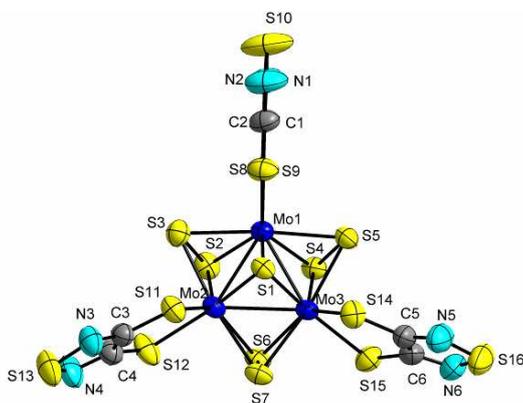


Figura 3.4

Representación ORTEP del dianión $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{4}]^{2-}$).

Las características estructurales de la unidad Mo_3S_7 son equivalentes en todos los clústeres descritos en este apartado. En estos clústeres los tres átomos de molibdeno definen un triángulo prácticamente equilátero apuntado por un sulfuro ($\mu_3\text{-S}$) y los metales adyacentes están unidos a través de puentes disulfuro ($\mu\text{-S}_2$). Tres de los azufres de los puentes disulfuro ocupan una posición ecuatorial definida por el plano metálico y los tres restantes una posición axial, fuera de este plano. La esfera de coordinación heptacoordinada sobre cada metal se completa con el ligando bidentado correspondiente (ditioleno, diselenoleno o dioxoleno), de tal modo que el plano definido por el ligando es casi perpendicular al plano metálico. En la tabla 3.2 se listan las longitudes de enlace más relevantes para los compuestos anteriormente citados, junto con las del compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ y del derivado $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dte})_3]\text{I}$ ($\text{dte} = \text{N}$, N-dietilditiocarbamato).

Las distancias Mo-Mo en todos los casos son consistentes con la existencia de un enlace sencillo entre los átomos de molibdeno adyacentes y con un estado de oxidación (IV) para cada metal y por lo tanto disponemos de seis electrones metálicos para formar tres enlaces metal-metal. Las distancias Mo-S_{ec} son *ca.* 0.1 Å más largas que las distancias Mo-S_{ax} y ésta es una característica común de todos los compuestos con unidad clúster Mo_3S_7 . Los ligandos se disponen casi perpendicularmente al plano definido por los tres metales y debido al entorno asimétrico sobre cada metal, se observan dos tipos de distancias molibdeno-ligando. La distancia Mo-L situada en *trans* al ligando ($\mu_3\text{-S}$) es *ca.* 0.06 Å más larga que la situada en *cis* a este mismo enlace. Esta situación se presenta también en los compuestos $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dte})_3]\text{I}$ descritos en la bibliografía.^[32,34]

Tabla 3.2Distancias de enlace promedio (\AA) más representativas de clústeres $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{ditioleño})_3]^{2-}$.

Distancia (\AA)	Mo-Mo	Mo- μ_3 -S	Mo- μ -S _{cc}	Mo- μ -S _{ax}	Mo-L _{trans} ^a	Mo-L _{cis} ^b	S _{ax} -S _{cc}
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]^{2-}$ ([3] ²⁻)	2.777[10]	2.371[5]	2.514[13]	2.414[15]	2.519[4]	2.448[4]	2.038[23]
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]^{2-}$ ([4] ²⁻)	2.756[7]	2.364[4]	2.502[6]	2.416[7]	2.521[11]	2.459[4]	2.028[2]
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]^{2-}$ ([5] ²⁻)	2.786[4]	2.364[5]	2.521[19]	2.414[7]	2.496[11]	2.436[7]	2.034[2]
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsti})_3]^{2-}$ ([6] ²⁻)	2.761[14]	2.372[3]	2.511[22]	2.417[4]	2.635[9]	2.578[16]	2.037[6]
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tfd})_3]^{2-}$ ([7] ²⁻)	2.767[4]	2.361[6]	2.507[10]	2.404[5]	2.477[10]	2.413[6]	2.022[3]
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]^{2-}$ ([9] ²⁻)	2.760[6]	2.365[3]	2.518[8]	2.408[7]	2.111[4]	2.055[3]	2.028[2]
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmitt})_3]^{2-}$ ref. ^[34]	2.765[11]	2.366[6]	2.510[2]	2.407[9]	2.509[8]	2.451[14]	2.027[10]
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{drc})_3]^{2-}$ ref. ^[32]	2.718[6]	2.373[5]	2.488[5]	2.415[4]	2.524[6]	2.468[4]	2.054[6]

^a Distancia Mo-(S, Se, O) *trans* al enlace Mo-(μ_3 -S)^b Distancia Mo-(S, Se, O) *cis* al enlace Mo-(μ_3 -S)

En la mayoría de estos compuestos se pone de manifiesto el carácter electrófilo de los átomos de azufre situados en posición axial, ya que con excepción del compuesto formado con el ligando dioxoleno tcc, se establecen contactos entre los átomos de azufre de clústeres adyacentes que dan lugar a la formación de agregados de distinta naturaleza en estado sólido. La figura 3.5 muestra las interacciones involucradas en la formación de una entidad dimérica en los compuestos $\{[5]_2\}^+$ y $\{[6]_2\}^+$ en estado sólido.

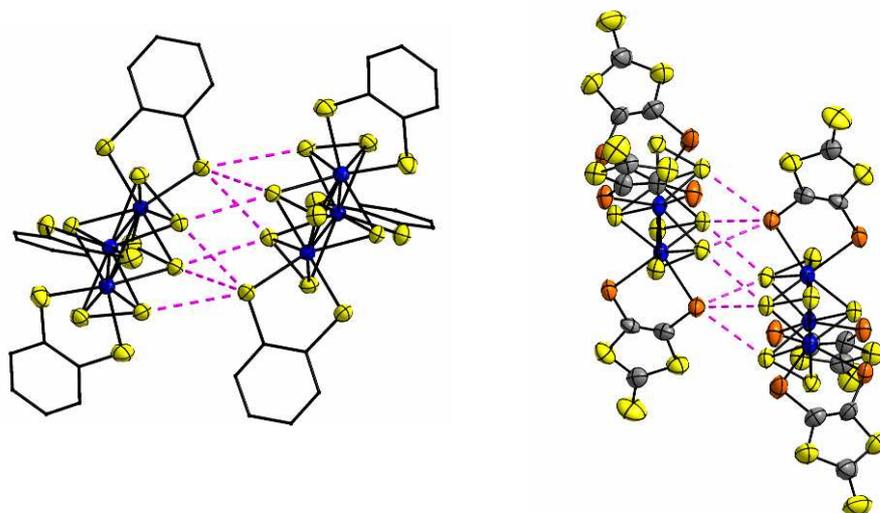


Figura 3.5

Representación de los tetraaniones $\{[Mo_3S_7(bdt)_3]_2\}^+$ ($\{[5]_2\}^+$) (izquierda) y $\{[Mo_3S_7(dsit)_3]_2\}^+$ ($\{[6]_2\}^+$) (derecha) y los contactos intermoleculares involucrados en la formación de estas entidades diméricas.

Las interacciones responsables de la formación de los dímeros tienen lugar entre uno de los átomos de azufre (o selenio) del metalacido de 5 miembros formado por el ligando ditioleno (o diselenoleno) y los átomos de azufre en posición axial de la molécula adyacente. También existen contactos entre los azufres axiales de las dos unidades clúster en todos los casos excepto en el compuesto $(Bu_4N)_2[Mo_3S_7(tdas)_3]$ ($(Bu_4N)_2[4]$) donde únicamente se observan interacciones entre un azufre del metalacido de cinco miembros del ligando ditioleno y dos de los azufres axiales de la molécula adyacente.

Junto con la formación de dímeros tetraniónicos observada en casi todos los casos, todos los compuestos excepto los derivados de bdt y tda presentan contactos adicionales que determinan el empaquetamiento molecular en estado sólido. Los compuestos $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]$ ($(\text{PPh}_4)_2[\mathbf{3}]$) y $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]$ ($(\text{Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{6}]$) presentan interacciones adicionales (entre átomos de O/S con contactos inferiores a la suma de los radios de van der Waals) entre los átomos terminales del ligando (oxígeno para el ligando dmid y azufre para dsit) que resultan en la formación de cadenas extendidas. Para una mejor descripción estructural de estos compuestos, se ha empleado la nomenclatura ligando(I) para definir el ligando que participa en la formación del dímero, ligando(II) para describir el ligando que está involucrado en la formación de cadenas y ligando(III) para el ligando que no presenta ninguna interacción en estado sólido.

La figura 3.6 muestra la cadena polimérica formada en el compuesto $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]$ ($(\text{Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{6}]$). Esta formación de cadenas ya se había observado en el compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$, donde apreciamos el mismo tipo de interacciones intermoleculares en estos dos compuestos isoestructurales.

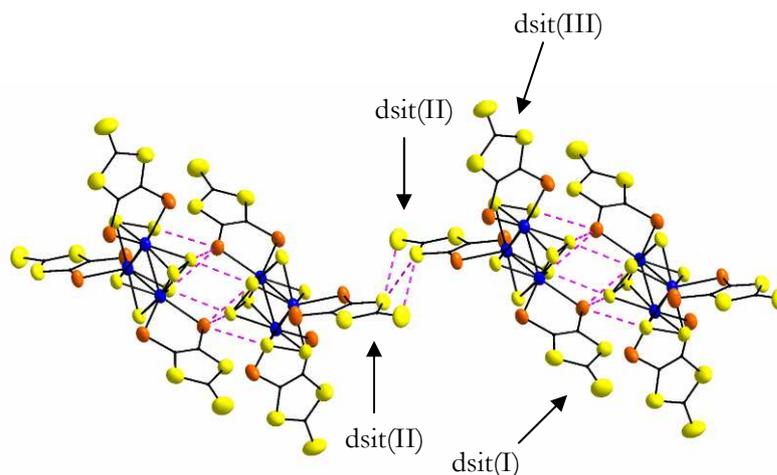


Figura 3.6

Cadena a lo largo de la dirección $[101]$ en el compuesto $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]$ ($(\text{Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{6}]$).

Adicionalmente, el compuesto $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]$ ($(\text{PPh}_4)_2[\mathbf{3}]$) presenta una interacción oxígeno-oxígeno (contactos O-O inferiores a la suma de los radios

de van der Waals) entre los ligandos denominados dmid(I) de diferentes moléculas, extendiendo la estructura también a lo largo del eje *a* y obteniendo por lo tanto una red bidimensional. En la figura 3.7 se muestra el empaquetamiento resultante en este compuesto.

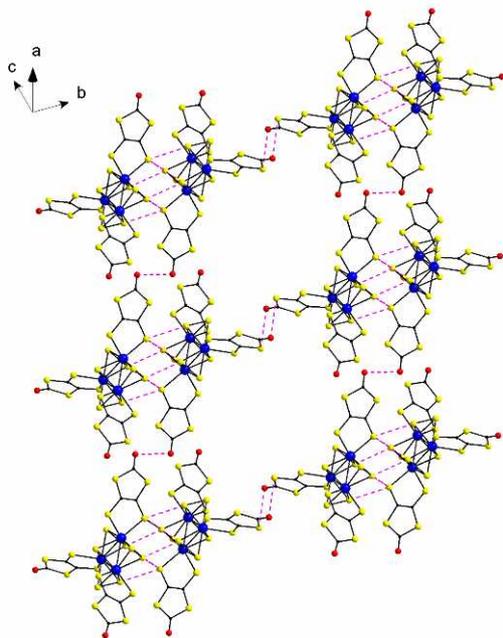


Figura 3.7

Representación del empaquetamiento cristalino del compuesto $(PPh_4)_2[Mo_3S_7(dmid)_3]$ ($(PPh_4)_2[3]$).

El compuesto $(n-Bu_4N)_2[Mo_3S_7(tfd)_3]$ ($(n-Bu_4N)_2[7]$) también forma cadenas a lo largo del eje *a*, aunque en este caso los átomos involucrados en la formación de contactos cortos entre moléculas son los átomos de flúor de dos de los ligandos tfd (distancia F-F de 2.875 Å), que unen de esta forma los dímeros formados por los contactos entre los azufres axiales y forman columnas a lo largo del eje *a*. Cabe destacar la segregación de los grupos CF_3 , que da lugar a una estructura donde la superficie externa de cada columna está esencialmente rodeada por átomos de flúor. La figura 3.8 muestra la organización estructural de este compuesto en el estado sólido.

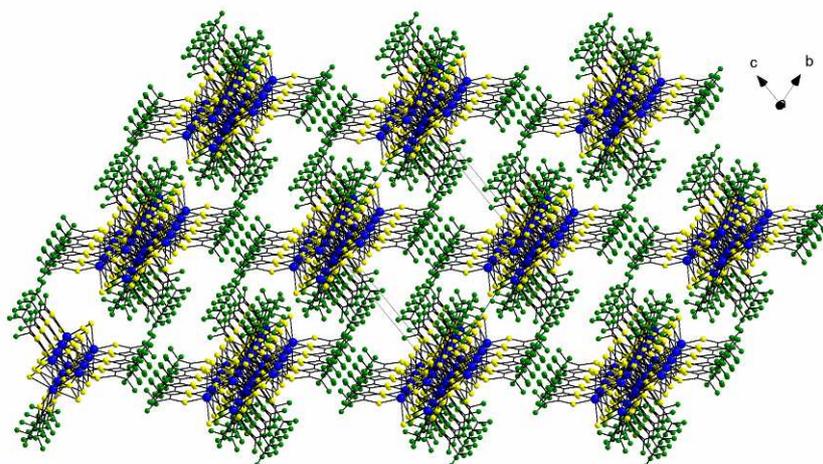


Figura 3.8

Vista a través del plano bc de la organización estructural del compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tfd})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{7}]$) que muestra la segregación de los átomos de flúor (dibujados en color verde).

Este tipo de organización estructural caracterizado por la segregación de los átomos de flúor, se observa también en varios compuestos metálicos mononucleares con ligandos ditioleno fluorados como por ejemplo $[\text{M}(\text{F}_2\text{-pdt})_2]^\cdot$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Au}$) ($\text{F}_2\text{-pdt} = 6,6\text{-difluoro-6,7-dihidro-5H-[1,4]ditiepina-2,3-ditiolato}$)^[39] $[\text{M}(\text{hfdt})_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Au}$) ($\text{hfdt} = \text{bis(trifluorometil)tetratriafulvalenditiolato}$).^[40] Análogamente, esta segregación está también presente en fases sólidas orgánicas moleculares basadas en derivados de TTF tales como $(\text{CF}_3)_2\text{-TTF}$.^[41]

Finalmente, destacaremos que los azufres axiales del compuesto $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$ ($(\text{PPh}_4)_2[\mathbf{9}]$) no intervienen en la formación de dímeros, lo que resulta bastante inusual en este tipo de clústeres con unidad Mo_3S_7 . Únicamente se conocen otros dos compuestos en los que no se observan este tipo de contactos, el clúster $(\text{PPh}_4\text{As})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2)_2]$ ^[42] y la sal mixta $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$ descrita en el capítulo 5 de la presente tesis. En este compuesto ($[\mathbf{9}]^{2-}$), a pesar de no existir contactos en los que intervengan los azufres axiales, sí que se observan interacciones entre átomos de cloro de los ligandos de moléculas adyacentes (3.49 Å), que de nuevo resultan en la formación de dímeros. La figura 3.9 muestra el diagrama

ORTEP del compuesto $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$ ($(\text{PPh}_4)_2[\mathbf{9}]$) y del dímero formado por dos clústeres adyacentes.

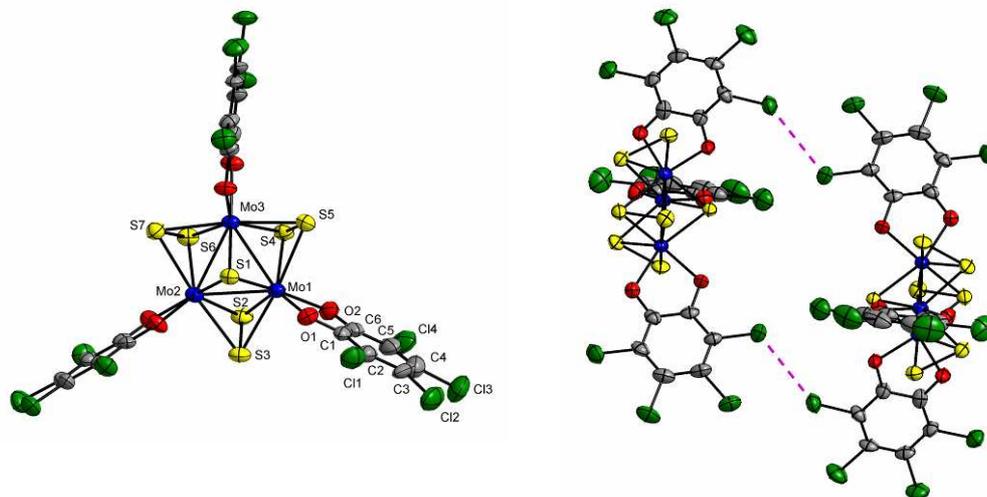


Figura 3.9

Representación ORTEP del dianión $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{9}]^{2-}$) (izquierda) y de la unidad dimérica $\{[\mathbf{9}]_2\}^{4-}$ con los contactos involucrados (derecha).

Estos resultados evidencian una rica diversidad estructural para las fases clúster moleculares basadas en clústeres Mo_3S_7 y que está asociada en gran medida al carácter electrófilo de los átomos de azufre axiales. De este modo, el espacio definido por estos tres átomos axiales suele estar ocupado en la mayoría de los casos por átomos ó iones cargados negativamente, lo que resulta en la formación de agregados moleculares tal como se ilustra en este apartado. Además este tipo de interacción es, en gran medida, responsable de la organización molecular final en estado sólido. Paralelamente, los heteroátomos presentes en los ligandos ditioleno participan también activamente en contactos adicionales que resultan determinantes para la formación de estructuras extendidas. Esta versatilidad estructural de los clústeres dianiónicos descritos sugiere que su papel estructural como componente de sales de ión radical, por ejemplo con derivados de TTF, puede ser decisiva con vistas a la obtención de empaquetamientos poco habituales de los dadores orgánicos. Esta aproximación se describe con detalle en el capítulo 5.

3.2.1.3 ESTUDIOS TEÓRICOS SOBRE GEOMETRÍA Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

Desde hace unos años, el estudio teórico de la estructura electrónica basado en los métodos y las técnicas de la mecánica cuántica se ha convertido en una herramienta poderosa para la comprensión de las propiedades electrónicas que presentan los sistemas moleculares. Aunque la utilización de métodos teóricos está limitada por el número de electrones y de grados de libertad del sistema, el desarrollo de programas de cálculo basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) junto con el gran avance en las máquinas de cálculo permite el tratamiento teórico de las estructuras objeto de esta tesis con un alto nivel de precisión.

No obstante, hay que tener en cuenta que los métodos teóricos actuales implican el uso de múltiples aproximaciones que pueden resultar inadecuadas para los sistemas estudiados aquí. Por ello, los cálculos teóricos realizados deben validarse mediante comparación con los valores experimentales. En una primera etapa de nuestro trabajo hemos optimizado la geometría de algunos de los compuestos y los resultados obtenidos se han comparado con los determinados experimentalmente mediante técnicas de difracción de rayos X.

Optimización de la geometría

La geometría optimizada para todos los clústeres descritos en este capítulo posee una simetría C_{3v} con independencia del tipo de ligando ditioleno, siempre que éste sea plano, requisito que cumplen todos los ligandos estudiados en esta tesis a excepción del ligando tfd. Las ligeras desviaciones que encontramos respecto a esta simetría en las estructuras determinadas por difracción de rayos X las atribuimos a las interacciones en el sólido entre moléculas vecinas y que tal como presentábamos en la sección anterior, se deben mayoritariamente al carácter electrófilo de los azufres que ocupan las posiciones axiales de la unidad Mo_3S_7 . Estas interacciones hacen que los ligandos ditioleno aparezcan ligeramente girados alrededor del eje bisagra que definen los átomos de azufre, con diferentes ángulos de giro en una misma estructura, que varían aproximadamente entre 2 y 20°, en función de su participación en contactos intermoleculares. Los estudios teóricos calculan una pequeña barrera

energética (ca. 5 Kcal/mol) para el giro (θ) del ligando ditioleno a lo largo del eje generado por los dos átomos de azufre y que se representa en la figura 3.10:

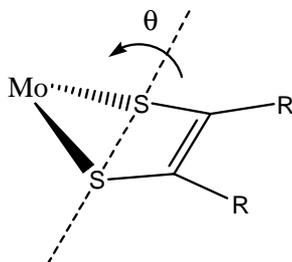


Figura 3.10

Definición del ángulo θ .

En general, los parámetros obtenidos mediante optimización de todos los grados de libertad del sistema muestran un excelente acuerdo con la geometría obtenida por métodos de difracción de rayos X. En la tabla 3.3 se listan las distancias de enlace más relevantes y se comparan con las obtenidas experimentalmente. El primer aspecto a destacar es que todas las distancias interatómicas calculadas siguen las tendencias determinadas experimentalmente. En este sentido, la distancia Mo-(μ -S_{ec}) es mayor que Mo-(μ -S_{ax}) y la longitud del enlace entre el metal y el calcógeno del ligando situado en posición *trans* al enlace Mo-(μ_3 -S), Mo-L_{trans}, es superior al enlace que se encuentra en *cis*, Mo-L_{cis}.

En todos los casos, las distancias optimizadas son superiores a las experimentales, sin que las diferencias entre ellas superen el valor de 0.09 Å. Concretamente, las distancias Mo-Mo calculadas son aproximadamente 0.07 Å superiores a las experimentales. En el caso de las distancias Mo-(μ_3 -S), la diferencia teórica-experimental entre las distancias de enlace oscila entre 0.04 y 0.06 Å. Las menores diferencias se encuentran en las longitudes de enlace S_{ax}-S_{ec}, que únicamente difieren de las experimentales en ca. 0.03 Å. A partir de estos resultados se puede concluir que la metodología utilizada (BP86/VTZP) es adecuada, ya que reproduce la estructura molecular de estos complejos clúster. En consecuencia, los cálculos de la estructura electrónica se realizaron a partir de estas geometrías optimizadas.

Tabla 3.3Distancias de enlace (Å) (teórica/experimental) de clústeres $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}_3]^{2-}$.

Distancia (Å)	$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]^{2-}$	$\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]^{2-}$	$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]^{2-}$	$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$	$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tfd})_3]^{2-}$	$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]^{2-}$	$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$
	[3] ²⁻	[4] ²⁻	[5] ²⁻	[6] ²⁻	[7] ²⁻	[9] ²⁻	
Mo-Mo	2.850/2.777	2.830/2.756	2.856/2.786	2.815/2.761	2.855/2.767	2.808/2.760	2.844/2.765
Mo- μ_3 -S	2.415/2.371	2.414/2.364	2.417/2.364	2.415/2.372	2.416/2.361	2.402/2.365	2.413/2.366
Mo- μ -S _{ec}	2.572/2.514	2.561/2.502	2.573/2.521	2.555/2.511	2.578/2.507	2.569/2.518	2.570/2.510
Mo- μ -S _{ax}	2.452/2.414	2.451/2.416	2.453/2.414	2.447/2.417	2.451/2.404	2.446/2.408	2.450/2.407
Mo-L _{trans} ^a	2.536/2.519	2.539/2.521	2.514/2.496	2.689/2.635	2.494/2.477	2.133/2.111	2.537/2.509
Mo-L _{cis} ^b	2.462/2.448	2.472/2.459	2.454/2.436	2.611/2.578	2.442/2.413	2.078/2.055	2.465/2.451
S _{ax} -S _{ec}	2.065/2.038	2.066/2.028	2.066/2.034	2.064/2.037	2.065/2.022	2.074/2.028	2.065/2.027

^a Distancia Mo-(S, Se, O) *trans* al enlace Mo-(μ_3 -S)^b Distancia Mo-(S, Se, O) *cis* al enlace Mo-(μ_3 -S)

Estructura electrónica

El análisis de la estructura electrónica a partir de la teoría de orbitales moleculares y el posterior análisis de fragmentos ha sido un aspecto clave a la hora de racionalizar las propiedades electrónicas, magnéticas y estructurales de los compuestos de coordinación. En el caso de los clústeres con unidad Mo_3S_7 con ligandos ditioleno existe un alto grado de interacción entre el fragmento Mo_3S_7 y los ligandos, consecuencia del elevado grado de solapamiento entre los orbitales de los átomos de la unidad clúster y los azufres del ligando quelato.

El diagrama energético de orbitales moleculares para todos los complejos $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{ditioleno}/\text{diselenoleno})_3]^{2-}$ investigados en esta tesis muestra un carácter “ e_1 ” para el orbital HOMO y “ a_2 ” para el orbital HOMO-1, al igual que ocurre con la mayoría de complejos M_3Q_7 y M_3Q_4 estudiados hasta la fecha.^[43] La presencia de un orbital HOMO con simetría e_1 los hace potencialmente útiles como precursores para la obtención de conductores unimoleculares con propiedades magnéticas, tal como ilustran las propiedades del sistema $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3$. La figura 3.11 muestra una representación de los orbitales HOMO y HOMO-1 para el compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{5}]^{2-}$), donde podemos apreciar el alto grado de interacción entre los orbitales de los átomos que constituyen la unidad clúster y los orbitales atómicos de los ligandos ditioleno que se traduce en un orbital HOMO con una contribución significativa tanto del metal como de los ligandos.

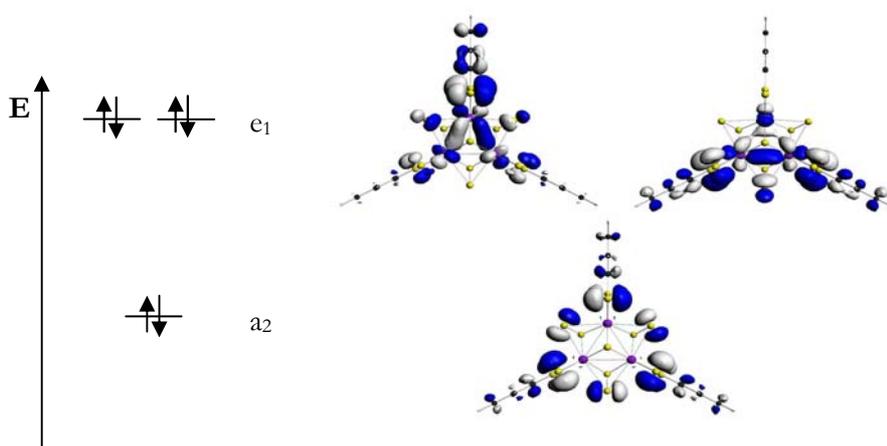


Figura 3.11

Representación de los orbitales HOMO (e_1) y HOMO-1 (a_2) del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{5}]^{2-}$).

La tabla 3.4 lista las contribuciones atómicas al HOMO (e_1) y HOMO-1 (a_2) calculadas para la serie de compuestos $[\mathbf{3}]^{2-}$, $[\mathbf{4}]^{2-}$, $[\mathbf{5}]^{2-}$, $[\mathbf{6}]^{2-}$, $[\mathbf{7}]^{2-}$, $[\mathbf{9}]^{2-}$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$. En todos los casos las contribuciones atómicas calculadas para el orbital HOMO y HOMO-1 provienen mayoritariamente de los ligandos, como puede observarse en la figura 3.11 para el dianión $[\mathbf{5}]^{2-}$. En el caso del HOMO, dichas contribuciones oscilan entre el 61.67 % y el 82.07 %. La contribución metálica al HOMO es también apreciable con valores que van del 14.33 al 29.83 %. Los clústeres con un menor carácter metálico para el orbital HOMO son los derivados de los ligandos dmit, dmid o dsit. Para el orbital HOMO-1 también se observa una contribución apreciable, entre el 10.08 y el 22.05 %, de los orbitales de los azufres que conforman la unidad clúster Mo_3S_7 .

Tabla 3.4

Composición del HOMO (e_1) y HOMO-1 (a_2) para los clústeres $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}_3]^{2-}$.

Compuesto	orbital	% ligandos	% Mo	% S-core
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{3}]$)	e_1	77.80	16.67	5.53
	a_2	80.22	5.29	14.49
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{4}]^{2-}$)	e_1	64.16	27.87	7.97
	a_2	78.98	2.98	18.04
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{5}]^{2-}$)	e_1	61.67	29.83	8.50
	a_2	75.74	4.38	19.88
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{6}]^{2-}$)	e_1	82.07	14.33	3.59
	a_2	84.16	3.38	12.46
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tfd})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{7}]^{2-}$)	e_1	65.16	27.28	7.57
	a_2	74.42	3.53	22.05
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{9}]^{2-}$)	e_1	66.57	26.60	6.83
	a_2	86.12	3.80	10.08
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$	e_1	78.77	15.92	5.31
	a_2	81.89	4.72	13.39

Dado que el HOMO en todos los compuestos $[3]^{2-}$, $[4]^{2-}$, $[5]^{2-}$, $[6]^{2-}$, $[7]^{2-}$, $[9]^{2-}$ y $[Mo_3S_7(dmit)_3]^{2-}$ tiene un carácter predominantemente de los ligandos, cabe esperar que la oxidación de estos sistemas produzca radicales en los que la densidad de espín se concentre sobre los ditiolenos. Una situación similar la encontramos en los complejos $[M(ditioleno)_2]^{2-}$ calculados por Wieghardt *et al.* donde la contribución de los ligandos es superior al 50%.^[44] Esta circunstancia marca el carácter no inocente de los ligandos ditioleno y diselenoleno en este tipo de complejos dada su participación en la química redox de estos sistemas.

Otro aspecto que resulta interesante analizar por su relevancia en la obtención de conductores unimoleculares es la diferencia energética entre los orbitales HOMO y HOMO-1 de estos complejos clúster dianiónicos. Una pequeña diferencia energética entre estos orbitales es indicativo de un pequeño gap HOMO-LUMO en los compuestos neutros $[Mo_3S_7(ditioleno/diselenoleno)_3]^0$ que resultan al oxidar estas especies dianiónicas. Cabe señalar que uno de los requisitos para la obtención de conductores unimoleculares es precisamente la presencia de pequeñas diferencias energéticas entre el HOMO y el LUMO que hacen posible la transferencia interna de carga, responsable de las propiedades conductoras en estos materiales. La tabla 3.5 lista la diferencia de energía entre el HOMO y el HOMO-1 en los complejos $[3]^{2-}$, $[4]^{2-}$, $[5]^{2-}$, $[6]^{2-}$, $[7]^{2-}$ y $[Mo_3S_7(dmit)_3]^{2-}$.

Tabla 3.5

Diferencia de energía entre los orbitales HOMO y HOMO-1 para aniones $[Mo_3S_7(ditioleno/diselenoleno)_3]^{2-}$.

Compuesto	ΔE (meV)
$[Mo_3S_7(dmtd)_3]^{2-}$ ($[3]^{2-}$)	171
$[Mo_3S_7(tdas)_3]^{2-}$ ($[4]^{2-}$)	267
$[Mo_3S_7(bdt)_3]^{2-}$ ($[5]^{2-}$)	320
$[Mo_3S_7(dsit)_3]^{2-}$ ($[6]^{2-}$)	68
$[Mo_3S_7(tfd)_3]^{2-}$ ($[7]^{2-}$)	260
$[Mo_3S_7(dmit)_3]^{2-}$	151

La diferencia de energía entre los orbitales HOMO y HOMO-1 para el complejo $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$ es de 151 meV, que es comparable con el valor calculado de 130 meV para el HOMO-LUMO en el complejo neutro. El compuesto dianiónico derivado del ligando *dmid* presenta una diferencia de energía similar, 171 meV, entre el HOMO y HOMO-1, mientras que esta diferencia es considerablemente menor (aproximadamente la mitad) para el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$. El resto de los complejos $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{ditioleno})_3]^{2-}$, con ditioleno = *tdas*, *bdt*, *tfd*, presentan diferencias de energía entre el HOMO y el HOMO-1 superiores a los 200 meV. Cabe destacar que es precisamente en estos últimos complejos donde encontramos una mayor contribución atómica del orbital HOMO por parte de los orbitales metálicos.

Los cálculos expuestos en esta sección predicen que todos los compuestos investigados son precursores potenciales para la obtención de conductores moleculares basados en unidades clúster magnéticas. En un apartado posterior analizamos las propiedades redox de estos clústeres dianiónicos y finalmente cerraremos este capítulo con una exposición de los resultados obtenidos al oxidar estos complejos, de cara a la preparación de materiales conductores de un único componente.

3.2.2 CLÚSTERES CON UNIDAD Mo_3S_4

3.2.2.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

A finales de la década de los 80, Fedin *et al.* demostraron el uso de trifenilfosfina como agente desulfurizante de clústeres Mo_3S_7 , con la consiguiente formación de complejos con unidad central Mo_3S_4 . Los estudios realizados sobre estos clústeres mediante marcaje isotópico de los diferentes azufres ($\mu\text{-S}_2$) muestran que la eliminación de estos átomos ocurre de forma selectiva, siendo los azufres eliminados los que ocupan una posición ecuatorial frente al plano definido por los tres átomos metálicos. En general, esta eliminación viene acompañada siempre de la ocupación de la vacante de coordinación asociada al entorno octaédrico alrededor de los átomos de molibdeno.^[27,38]

La reacción del compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ con trifenilfosfina resulta en un cambio de coloración inmediata de violeta a rojo intenso. El espectro de masas muestra al dianión $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]^{2-}$ (**10**)²⁻ como único producto de la

reacción, junto con $(n\text{-Bu}_4\text{N})^+$ que actúa como contraión. Este compuesto es muy sensible al aire, por lo que cualquier manipulación se ha de realizar en atmósfera inerte. Tras la exposición al aire de estos clústeres, se obtienen especies oxidadas dinucleares de fórmula $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dmit})_2]$ tal como se detalla en el capítulo 4 de la presente tesis. El compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{10}]$) se forma mediante reducción de los puentes disulfuro del precursor $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ de acuerdo con la reacción 3.2.



Esta vía de síntesis se extendió a otros precursores de fórmula general $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{ditioleno})_3]$ en los que los ligandos ditioleno fueron concretamente *dmid*, *tdas* y *bdt*, obteniéndose los clústeres $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmid})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{11}]$), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tdas})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{12}]$) y $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{bdt})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{13}]$). Los compuestos $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{10-13}]$ se han caracterizado mediante análisis elemental y espectrometría de masas ESI-EM. En el espectro de masas de todos ellos se observa la presencia del ión molecular doblemente cargado de fórmula general $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{ditioleno})_3]^{2-}$ (ditioleno = *dmit*, *dmid*, *tdas*, *bdt*). En la figura 3.12 se muestra el espectro de masas de $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmid})_3]^{2-}$ junto con su simulación teórica.

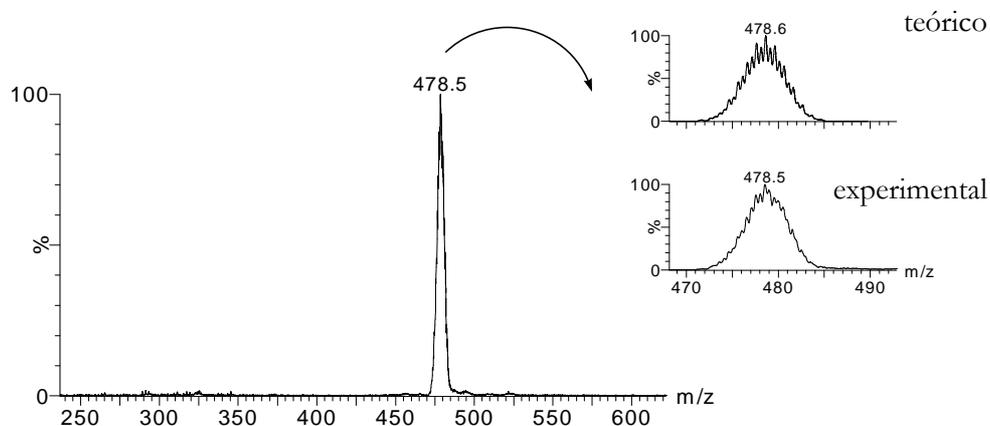


Figura 3.12

Espectro de masas teórico y experimental del anión $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmid})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{11}]^{2-}$) en acetonitrilo.

Adicionalmente, los compuestos $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{10}]$ y $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{11}]$ se han caracterizado mediante espectroscopia IR y Raman. Los espectros de dichos compuestos muestran la presencia de bandas de intensidad media en la región $224\text{-}470\text{ cm}^{-1}$ propias de la unidad clúster Mo_3S_4 que se atribuyen a las vibraciones *stretching* $\text{Mo}-(\mu\text{-S})$ y $\text{Mo}-(\mu_3\text{-S})$ así como la ausencia de las bandas en la región cercana a 550 cm^{-1} , características de los puentes disulfuro S_2^{2-} y que son propias del compuesto de partida Mo_3S_7 . En la figura 3.13 se muestra el espectro IR del compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]$ junto al del clúster $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ y en ella se observa claramente la desaparición de la banda característica de los puentes disulfuro (alrededor de 550 cm^{-1}).

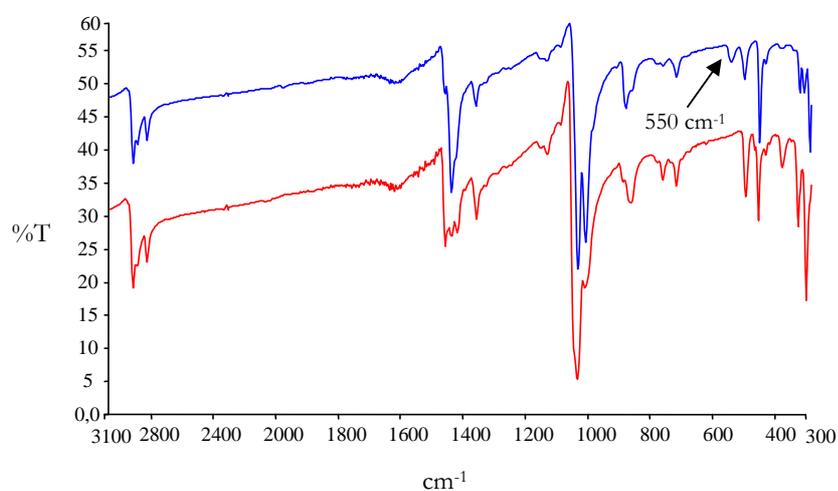


Figura 3.13

Espectro IR de los compuestos $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]$ (rojo) y $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ (azul).

3.2.2.2 ESTRUCTURA MOLECULAR

La caracterización de los compuestos $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{10}]$), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{11}]$) y $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{bdt})_3]$ ($(\text{PPh}_4)_2[\mathbf{13}]$) se ha completado con su determinación estructural mediante difracción de rayos X en monocristal. La estructura del anión $[\mathbf{10}]^{2-}$, se representa en la figura 3.14.

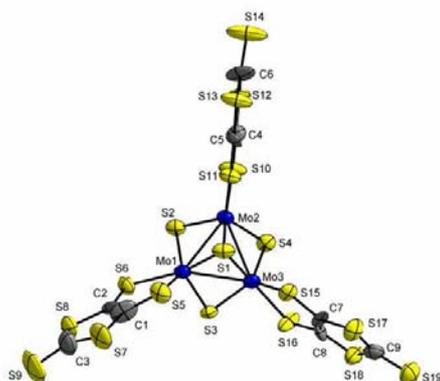


Figura 3.14

Representación ORTEP del anión $[Mo_3S_4(dmit)_3]^{2-}$ (**[10]**²⁻) junto con la numeración de los átomos.

El compuesto $(n-Bu_4N)_2[Mo_3S_4(dmit)_3]$ ($(n-Bu_4N)_2$ **[10]**) cristaliza en el grupo espacial $P2_1/c$, el compuesto $(n-Bu_4N)_2[Mo_3S_7(dmtd)_3]$ ($(n-Bu_4N)_2$ **[11]**) cristaliza en el grupo espacial $P2_1/n$ y el compuesto $(PPh_4)_2[Mo_3S_4(bdt)_3]$ ($(PPh_4)_2$ **[13]**) en el Cc , los tres pertenecientes al sistema cristalino monoclinico. Debido a su elevada reactividad frente al oxígeno, su cristalización se ha llevado a cabo con disolventes secos dentro de una caja seca.

En los tres compuestos, el clúster aniónico contiene un triángulo prácticamente equilátero definido por tres átomos de molibdeno. Todos ellos tienen en común la presencia de un ligando apuntado (μ_3-S) a los tres metales y azufres puente ($\mu-S$) que unen cada uno de los lados del triángulo metálico. Estos últimos ocupan la posición axial respecto al plano definido por los átomos metálicos. Los tres compuestos presentan distancias de enlace Mo-Mo que varían entre 2.753(19) y 2.786(15), consistentes con un enlace intermetálico sencillo y con un estado de oxidación (IV) para cada metal. La distancia del metal al azufre apuntado es mayor a la de los S puente, debido a que este átomo de azufre (μ_3-S) participa en un mayor número de enlaces. Los azufres puente presentan una disimetría en sus distancias de enlace Mo-S, que varían en 0.05 Å resultando en una unidad Mo_3S_4 con simetría C_3 .

Los átomos de molibdeno en estos compuestos se encuentran en un entorno pentacoordinado definido por tres azufres de la unidad Mo_3S_4 y los azufres del ligando ditioleno, lo que contrasta con la coordinación octaédrica más habitual en

este tipo de compuestos. El único ejemplo conocido con un índice de coordinación de cinco alrededor del metal fue publicado por Stiefel *et al.* en el año 1984, y corresponde a la fórmula $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S})_3]$.^[45] Este tipo de coordinación resulta interesante debido al papel que puede desempeñar como centros catalíticos en procesos de catálisis heterogénea basados en complejos de azufre con metales de transición.^[46]

Por último, resulta destacable la disposición de los átomos Mo_3S_4 ocupando los vértices adyacentes de un cubo al que le falta un átomo metálico. En la figura 3.15 se presenta el compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmid})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{11}]$) donde se puede observar esta estructura de cubo incompleto.

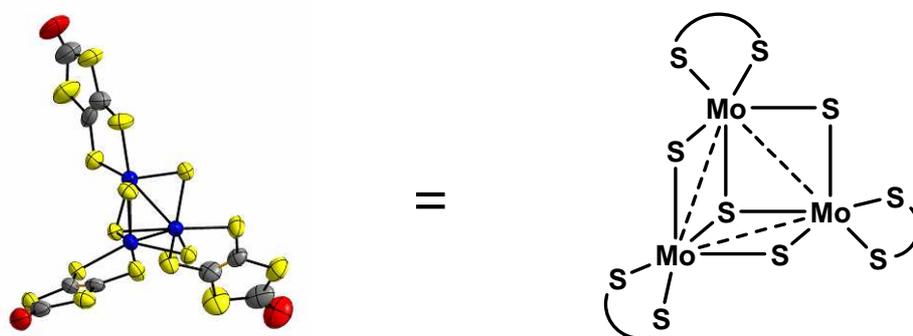


Figura 3.15

Representación ORTEP y esquemática del dianión $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmid})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{11}]^{2-}$) donde se puede observar la estructura de cubo incompleto.

Estos complejos comparten similitud estructural con otros compuestos de unidad Mo_3S_4 , tales como complejos acuo, complejos con ligandos difosfina o metilciclopentadienilo.^[47-50] Además, estos clústeres pueden actuar como metaloligandos frente a un segundo metal de transición formando complejos heterobimetálicos con unidad $\text{M}_3\text{M}'\text{S}_4$. En el caso de los clústeres $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]^{2-}$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{bdt})_3]^{2-}$, los intentos realizados para incorporar un segundo metal, concretamente cobre, mediante el uso de los precursores cianuro de cobre (I) y cloruro de cobre (I), han fracasado.

3.2.2.3 ESTUDIOS TEÓRICOS SOBRE GEOMETRÍA Y ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

En este apartado se han realizado cálculos teóricos para la mejor comprensión de la estructura electrónica de estos compuestos. De igual forma que en el apartado 3.2.1.3, se ha procedido en primer lugar a la comparación de los parámetros geométricos obtenidos mediante rayos X y optimización al nivel BP86/VTZP, de los compuestos Mo₃S₄ con ligandos ditiolato. Posteriormente, se ha realizado un estudio de la estructura electrónica de dichos compuestos.

Optimización de la geometría

La optimización de la estructura se ha llevado a cabo imponiendo una simetría C_{3v} para la unidad clúster, por lo que las distancias Mo-(μ-S) son equivalentes. Los cálculos realizados sin restricción de simetría conducen a las mismas estructuras. Sin embargo, en la estructura determinada experimentalmente existe una pequeña disimetría entre las distancias Mo-(μ-S), tal como señalábamos en la descripción estructural de estos compuestos, que hace que dichos complejos posean una simetría C₃. En la tabla 3.6 se comparan las distancias teóricas y experimentales para los clústeres [Mo₃S₄(dmit)₃]²⁻ ([**10**]²⁻), [Mo₃S₄(dmid)₃]²⁻ ([**11**]²⁻) y [Mo₃S₄(bdt)₃]²⁻ ([**13**]²⁻).

Tabla 3.6

Distancias de enlace (Å) (teórica/experimental) de clústeres [Mo₃S₄(ditioleno)₃]²⁻.

Distancia (Å)	[Mo ₃ S ₄ (dmit) ₃] ²⁻ ([10] ²⁻)	[Mo ₃ S ₄ (dmid) ₃] ²⁻ ([11] ²⁻)	[Mo ₃ S ₄ (bdt) ₃] ²⁻ ([13] ²⁻)
Mo-Mo	2.820/2.752	2.824/2.778	2.832/2.772
Mo-μ ₃ -S	2.381/2.356	2.382/2.355	2.384/2.347
Mo-μ-S _{ax}	2.319/2.308-2.260	2.321/2.330-2.250	2.322/2.310-2.278
Mo-L _{trans} ^a	2.520/2.479	2.519/2.460	2.502/2.473
Mo-L _{cis} ^b	2.395/2.369	2.393/2.362	2.387/2.354

^a Distancia Mo-S *trans* al enlace Mo-(μ₃-S)

^b Distancia Mo-S *cis* al enlace Mo-(μ₃-S)

Los datos calculados resultan estar en excelente concordancia con los determinados experimentalmente mediante difracción de rayos X, encontrando variaciones menores de 0.07 Å en las distancias interatómicas. Las mayores diferencias las encontramos en una de las distancias Mo-(μ -S) por el motivo expuesto. Al igual que ocurría con los complejos Mo_3S_7 , las distancias calculadas presentan valores mayores que los experimentales, como cabía esperar debido a que las optimizaciones se han realizado en fase gas.

Estructura electrónica

Los compuestos dianiónicos estudiados con unidad clúster Mo_3S_4 y ligandos ditioleno presentan un diagrama de orbitales análogo al de los compuestos Mo_3S_7 discutidos en el apartado anterior. Por tanto, el orbital HOMO tiene un carácter “ e_1 ” y el HOMO-1 posee una simetría “ a_2 ”. Los orbitales moleculares frontera de estos compuestos presentan contribuciones relevantes tanto de los átomos del core Mo_3S_4 como de los ligandos ditioleno, tal como ocurría en los compuestos Mo_3S_7 y como se puede apreciar en la figura 3.16.

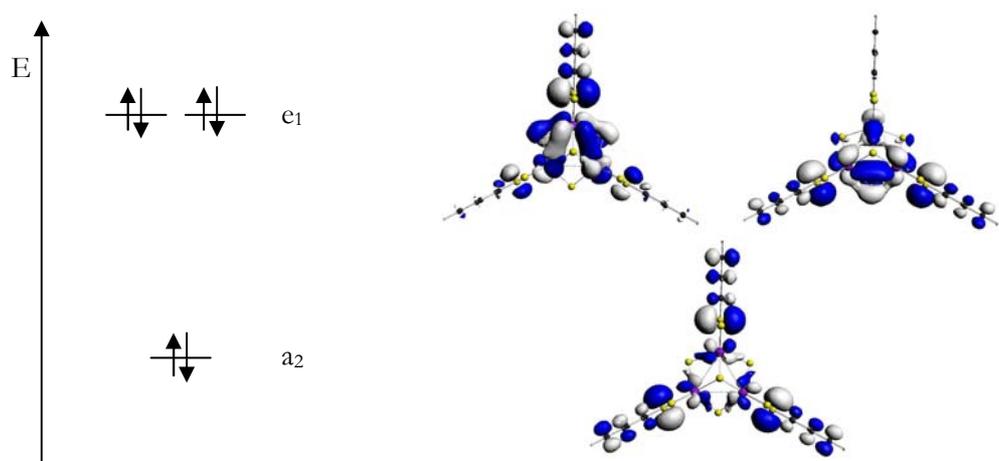


Figura 3.16

Representación de los orbitales HOMO (e_1) y HOMO-1 (a_2) del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{bdt})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{13}]^{2-}$).

La contribución de los átomos metálicos al orbital HOMO difiere entre los compuestos calculados, que resulta mayor para $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tdas})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{12}]^{2-}$) y $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{bdt})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{13}]^{2-}$) (ca. 40%) que para los compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{10}]^{2-}$) y

$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmid})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{11}]^{2-}$) (ca. 20%), tal como se muestra en la tabla 3.7. Esta misma situación ocurre en los complejos con unidad Mo_3S_7 estudiados en el apartado anterior. La contribución de los ligandos al HOMO en estos complejos $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{ditioleno})_3]^{2-}$ es inferior (entre un 4 y un 12 %) a la calculada para los clústeres Mo_3S_7 análogos, a la vez que aumenta su carácter metálico (entre un 5 y un 10 %) así como la contribución de los azufres que integran la unidad clúster (ca. 5 %).

Tabla 3.7

Composición del HOMO (e_1) y HOMO-1 (a_2) para los clústeres $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{ditioleno})_3]^{2-}$.

Compuesto	orbital	% ligandos	% Mo	% S-core
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{10}]^{2-}$)	e_1	72.07	19.96	7.97
	a_2	78.53	19.44	2.02
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmid})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{11}]^{2-}$)	e_1	70.21	21.55	8.24
	a_2	73.73	24.49	1.78
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tdas})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{12}]^{2-}$)	e_1	52.15	37.15	10.70
	a_2	82.85	14.92	2.23
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{13}]^{2-}$)	e_1	50.68	37.53	11.80
	a_2	81.25	16.66	2.09

La diferencia más relevante en lo que a la composición orbital se refiere la encontramos en la contribución de los orbitales de los azufres del core al HOMO-1 que disminuye del 12.5-19.9 % al 2 % al eliminar los azufres en posición ecuatorial en los complejos Mo_3S_7 para dar clústeres Mo_3S_4 . Por otra parte, la eliminación de estos azufres ecuatoriales aumenta de forma significativa la diferencia energética entre el HOMO y el HOMO-1 que aumenta de 171 meV en el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{3}]^{2-}$) a 320 meV en el complejo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmid})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{11}]^{2-}$). Tal como mencionábamos en el apartado anterior, esta diferencia energética es un aspecto clave a la hora de diseñar conductores unimoleculares neutros por oxidación de clústeres dianiónicos.

El diagrama de interacción de fragmentos representado en la figura 3.17 muestra los cambios energéticos que resultan de la interacción entre los orbitales moleculares del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmid})_3]^{2-}$ y los tres azufres ecuatoriales, ambos considerados como fragmentos aislados para la construcción del complejo $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]^{2-}$. La interacción más significativa tiene lugar entre el orbital “ a_2 ” de

los orbitales de grupo de los tres azufres ecuatoriales ($\text{S}_{\text{ec}})_3$ y el orbital HOMO-1, también de simetría “ a_2 ”, del complejo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmid})_3]^{2-}$ y que resulta en la combinación lineal enlazante y antienlazante de estos orbitales, éste último con una mayor energía que la de los orbitales de partida. En consecuencia, la energía del orbital HOMO-1 aumenta en los clústeres Mo_3S_7 mientras que se mantiene prácticamente constante la energía del HOMO con la consiguiente disminución de la energía entre estos dos orbitales. Por tanto los complejos $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{ditioleno}/\text{diselenoleno})_3]^{2-}$ son a priori precursores más prometedores que los clústeres análogos Mo_3S_4 con vistas a la obtención de materiales neutros conductores, ya que previsiblemente estos últimos resultan en complejos neutros con un mayor gap HOMO-LUMO.

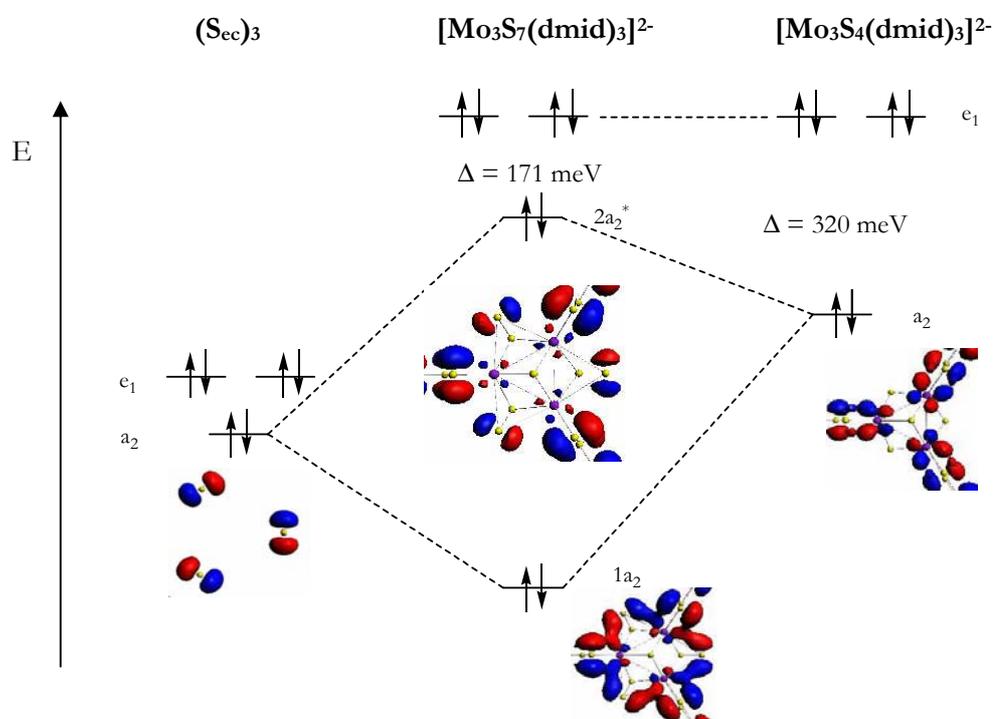


Figura 3.17

Diferencia de energía entre HOMO (e_1) y HOMO-1 (a_2) para los compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmid})_3]^{2-}$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]^{2-}$.

3.3 PROPIEDADES REDOX

Las propiedades redox de los compuestos sintetizados en los apartados anteriores se han investigado mediante voltametría cíclica utilizando como disolvente diclorometano. Los primeros estudios realizados sobre las propiedades redox de compuestos clúster de tipo estructural B₂ con unidad Mo₃S₇ se limitaban a procesos de reducción, cuyos potenciales son prácticamente independientes de la naturaleza de los ligandos terminales así como de la carga neta del clúster.^[51] Estos procesos se han atribuido a la reducción de los puentes disulfuro de la unidad Mo₃S₇ para dar lugar a complejos con unidades Mo₃S₄. Esta asignación concuerda con las observaciones experimentales relacionadas con estos sistemas de tipo estructural B₂, que pueden ser reducidos químicamente con trifenilfosfina para generar compuestos de tipo B₁, tal y como se ha explicado también en el apartado anterior. Además, cálculos teóricos confirman que el LUMO en el compuesto (NH₄)₂[Mo₃S₇(S₂)₃] está principalmente localizado sobre los puentes disulfuro y tiene un carácter antienlazante respecto de estos enlaces, de forma que la adición de electrones sobre el sistema conlleva la reducción del ligando S₂²⁻, lo que resulta en un cambio estructural de B₂ a B₁.^[52]

Todos los compuestos clúster con unidad Mo₃S₇ presentados en esta tesis doctoral muestran un comportamiento de reducción similar al descrito anteriormente, con un único proceso de reducción irreversible entre -1.2 y -1.7 V (frente Ag/AgCl). Por analogía, asignamos este proceso de reducción a la transformación de los puentes S₂²⁻ a S²⁻ con la consiguiente formación de clústeres Mo₃S₄. La tabla 3.8 lista los potenciales redox correspondientes a la reducción de estos compuestos.

La ocupación de las posiciones externas de coordinación por ligandos electroquímicamente activos cambia la naturaleza del HOMO, que en ausencia de estos ligandos carece de actividad redox en oxidación. Por ejemplo, los complejos [Mo₃S₇(mnt)₃]²⁻ y [Mo₃S₇(dmit)₃]²⁻ muestran ondas de oxidación en su voltagrama cíclico, que en el caso del compuesto con dmit se asocia a un proceso bielectrónico que resulta en la formación de especies neutras Mo₃S₇(dmit)₃.^[33,34] Este hecho sugiere un cambio radical en las contribuciones de los orbitales de los ligandos al HOMO cuando los ligandos son electroquímicamente activos, por ejemplo ditiolenos, y que queda corroborado por los cálculos teóricos realizados sobre estos

clústeres presentados anteriormente. Los potenciales redox de los procesos de oxidación observados para los complejos Mo_3S_7 descritos en este capítulo se listan en la tabla 3.8, junto a los valores publicados en la bibliografía para complejos similares.

Tabla 3.8

Potenciales electroquímicos (V) para las sales de tetrabutilamonio de $[\mathbf{3-9}]^{2-}$ en diclorometano.^a

Compuesto	oxidación			reducción
	$E_{1/2}(\Delta E)^{b,c}$	$E_{1/2}(\Delta E)^{b,c}$	$E_{1/2}(\Delta E)^{b,c}$	E_c^b
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]^{2-}$ ([3] ²⁻)	0.36(0.10) ^d			-1.27
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]^{2-}$ ([4] ²⁻)	0.72(0.08) ^d			-1.31
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]^{2-}$ ([5] ²⁻)	0.23(0.07)	0.41(0.13)		-1.26
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$ ([6] ²⁻)	0.34(0.18) ^d			-1.69
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tfd})_3]^{2-}$ ([7] ²⁻)	0.51(0.07)	0.89(0.06)	1.29(0.07)	-1.22
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmbit})_3]^{2-}$ ([8] ²⁻)	0.34(0.10) ^d			-1.09
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]^{2-}$ ([9] ²⁻)	0.60(0.07)	0.86(0.06)	1.10(0.06)	-1.23
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{mnt})_3]^{2-}$ (ref. ^[33])	0.77(0.07)	1.16(0.07)		-1.71
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$ (ref. ^[34])	0.38(0.17) ^d			-1.20

^a $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0.44 \text{ V}$ ($\Delta E = 0.06 \text{ V}$) ^b Potenciales medidos a 100 mV/s ^c $\Delta E = |E_a - E_c|$

^d Onda asimétrica

La mayoría de los compuestos muestran una única onda de oxidación tal como se observa en el voltagrama cíclico de la figura 3.18 para el compuesto $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]$. Este comportamiento ha sido observado anteriormente por Llusar *et al.* en el compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ ^[34] y por similitud, nosotros asociamos también este proceso redox a la pérdida de dos electrones que resulta en la formación de especies neutras $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{ditioleno})_3$ insolubles que se depositan en el electrodo, tal como demuestra la forma característica del pico catódico que aparece al invertir el sentido del barrido.

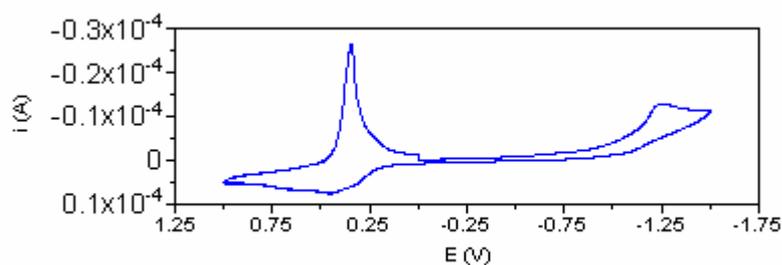


Figura 3.18

Voltagrama del compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]$ $((n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{3}])$ en diclorometano a 100 mV/s .

En el caso de los compuestos Mo_3S_7 con los ligandos tfd y tcc podemos distinguir tres ondas de oxidación mientras que el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]^{2-}$ presenta dos ondas, cuyos potenciales se listan en la tabla 3.8. Estas ondas de oxidación tienen asociadas un proceso de reducción al invertir el sentido del barrido. La separación entre los potenciales de picos anódicos (E_a) y catódicos (E_c) para estos procesos oscilan entre 0.06 y 0.13 V y las relaciones i_c/i_a se aproximan a la unidad cuando la velocidad de barrido aumenta, hecho característico de un proceso cuasi-reversible. La figura 3.19 muestra el voltagrama correspondiente a la zona de oxidación del compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$ $((n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{9}])$ en diclorometano a 100 mV/s y donde se puede apreciar las tres ondas cuasi-reversibles.

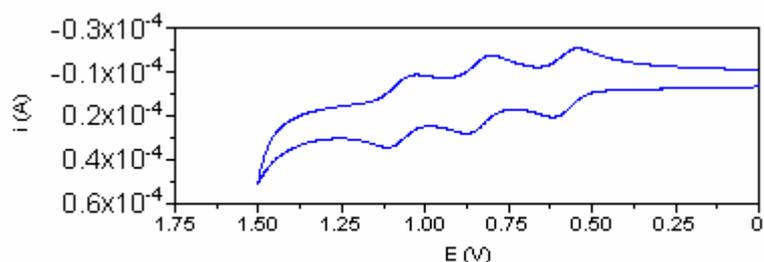
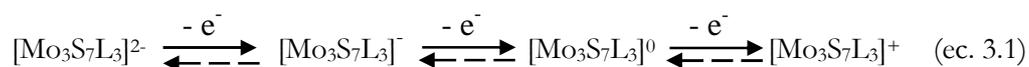


Figura 3.19

Voltagrama de la zona de oxidación del clúster $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$ $((n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{9}])$ a 100 mV/s .

La diferencia en el número de procesos observados al oxidar estos clústeres $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}_3]^{2-}$ ($\text{L} = \text{ditioleno}$) podría atribuirse a la diferente solubilidad de las especies

intermedias. Con la introducción del ligando bencenoditiol se aumenta la solubilidad del compuesto y se pueden observar claramente las dos ondas de oxidación pertenecientes cada una a la pérdida de un electrón. Finalmente, los casos que presentan tres ondas se explicarían debido a la alta solubilidad de las especies tanto monoaniónicas como neutras, que nos permitiría observar los tres procesos redox. Esta solubilidad viene dada por la presencia de halógenos en los ligandos (átomos de flúor en el caso del ligando tfd y átomos de cloro en el ligando tcc). Por tanto resulta razonable proponer un mecanismo para la oxidación con tres etapas monoeléctricas tal como se representa en la ecuación 3.1, donde en la mayoría de los compuestos, las primeras dos etapas se observan como un único proceso.



La tendencia que presentan estos compuestos para ser oxidados a potenciales fácilmente accesibles es de especial importancia para la obtención de los compuestos clúster neutros y su posible aplicación como conductores unimoleculares. En base a los resultados obtenidos, la facilidad que presentan los compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}_3]^{2-}$ para ser oxidados sigue el orden: bdt > dmbit > dmid > tfd > tdas; de forma que el compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]^{2-}$ presenta el potencial $E_{1/2}$ menor de esta serie, y es por tanto, el que presenta mayor facilidad para ser oxidado. Esta serie se puede relacionar con el carácter dador de los ligandos ditioleno. En la bibliografía se describe que cuanto mayor sea la capacidad electrón-dadora del ligando ditioleno, resulta más fácil que el complejo pueda desprenderse de un electrón.^[53,54]

El estudio de las propiedades redox de los compuestos trinucleares de tipo estructural B_1 con unidad central Mo_3S_4 resulta de especial importancia para dilucidar si existe respuesta frente a la oxidación, al igual que ocurre en los compuestos Mo_3S_7 , y por tanto, son precursores adecuados de cara a la obtención de conductores unimoleculares. Por otra parte, el estudio del comportamiento electroquímico de estas especies en la zona de reducción es clave a la hora de evaluar la posible incorporación de un segundo metal M' en complejos M_3Q_4 que nos permita generar clústeres heterodimetálicos cuboidales de unidad central $M_3M'S_4$. La capacidad del metal incorporado M' para reducir al clúster, se considera la principal fuerza motora para esta reacción.^[55]

El estudio electroquímico de los compuestos $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{10-13}]$ se ha llevado a cabo mediante voltametría cíclica disueltos en diclorometano. Al igual que los precursores Mo_3S_7 , los clústeres Mo_3S_4 presentan actividad redox tanto en la zona de reducción como en la zona de oxidación. La tabla 3.9 muestra los potenciales redox medidos para la serie de compuestos $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{10-13}]$.

Tabla 3.9

Potenciales electroquímicos (V) de los compuestos $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{10}]$ - $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{13}]$ en diclorometano.^a

Compuesto	Oxidación		Reducción
	$E_{1/2}(\Delta E)^{b,c}$	E_a^b	E_c^b
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{10}]^{2-}$)	0.57(0.4) ^d		-1.33
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmid})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{11}]^{2-}$)	0.54(0.08) ^d		-1.10
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{tdas})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{12}]^{2-}$)	0.89(0.06) ^d		-1.36
$[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{bdt})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{13}]^{2-}$)		0.47/0.65	-1.42

^a $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+) = 0.44 \text{ V}$ ($\Delta E = 0.06\text{V}$) ^b Potenciales medidos a 100 mV/s ^c $\Delta E = |E_a - E_c|$

^d Onda asimétrica

Todos los clústeres Mo_3S_4 con ligandos ditioleno presentan un único proceso de oxidación cuasi-reversible, cuyos potenciales redox son *ca.* 0.2 V más anódicos que los obtenidos para los clústeres análogos con unidad Mo_3S_7 . Únicamente en el caso del complejo $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{bdt})_3]$ se observan dos ondas de oxidación irreversibles, tal como se muestra en la figura 3.20, que contrasta con los dos procesos cuasi-reversibles descritos para el compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]$. De nuevo, el derivado con bdt que contiene la unidad Mo_3S_4 resulta más difícil de oxidar que su precursor Mo_3S_7 . La oxidación del complejo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{bdt})_3]^{2-}$ genera una nueva especie que se registra a un potencial E_c de -0.09 V.

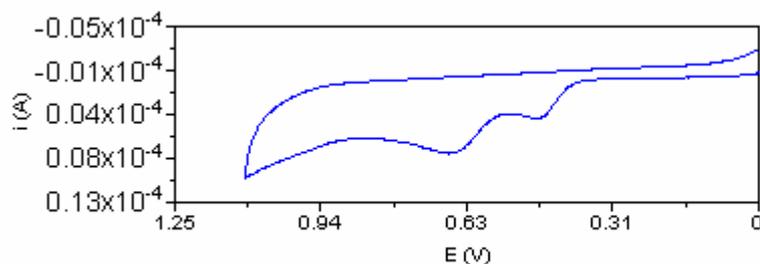


Figura 3.20

Voltograma del compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{bdt})_3]$ $((n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{13}])$ en diclorometano a 100 mV/s

Por lo que respecta a la actividad de estos compuestos Mo_3S_4 en la zona de reducción, todos ellos muestran un único proceso a potenciales superiores a -1 V. En la bibliografía se han descrito estudios electroquímicos, llevados a cabo también mediante la técnica de voltametría cíclica, de varios clústeres trinucleares, concretamente los compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{acac})_3(\text{py})_3]^+$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Cp}'_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).^[47,56,57] El comportamiento electroquímico de estos clústeres se atribuye a la reducción del núcleo metálico M_3S_4 a través de procesos de transferencia monoeléctronica, tal como se expresa en la ecuación 3.2.



Llusar *et al.* han publicado estudios electroquímicos de clústeres con ligandos difosfina de fórmula $[\text{M}_3\text{S}_7(\text{difosfina})_3\text{X}_3]^+$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; difosfina = dmpe, dppe)^[58] en los que se observa una coalescencia de los dos primeros procesos de reducción que resulta en una única onda, seguida de una segunda onda a potenciales más catódicos. En el caso de los clústeres $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{ditioleno})_3]^{2-}$ estudiados en este apartado, se observa en todos los casos un único proceso de reducción irreversible, a partir del cual, en ausencia de información adicional resulta imposible afirmar si se trata de una transferencia mono- o bielectrónica. Asimismo, no se observan otros procesos debido a las limitaciones impuestas por el propio disolvente, al igual que sucede en algunos de los ejemplos citados anteriormente.

Los potenciales de reducción de los compuestos $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{10-13}]$ presentan valores muy elevados que se justifican por la alta carga negativa de estos clústeres en

comparación con los clústeres mencionados anteriormente que presentan carga positiva, como por ejemplo $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmpe})_3\text{Cl}]^+$ que presenta dos ondas de reducción a -0.64 y -0.85 V.^[59] Por ejemplo, el complejo aniónico $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{CN})_9]^{5-}$ presenta una onda de reducción a -1.70 V *vs.* Ag/AgCl,^[60,61] valor similar al registrado para nuestros compuestos. La dificultad que presentan los compuestos $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{10-13}]$ para ser reducidos podría justificar nuestros intentos fallidos a la hora de incorporar un segundo metal en la posición vacante del cubo incompleto Mo_3S_4 .

3.4 OXIDACIÓN Y OBTENCIÓN DE LOS COMPLEJOS NEUTROS

El estudio de las propiedades redox de los complejos clúster de fórmula general $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}_3]^{2-}$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{L}_3]^{2-}$ (L = ditioleno, diselenoleno, dioxoleno) presentado en el apartado anterior evidencia la tendencia de estos complejos a ser oxidados a potenciales fácilmente accesibles. En general, existe una dependencia entre potencial redox y la capacidad dadora del ligando ditioleno ya que a medida que aumenta el poder dador del ligando, su potencial redox experimenta un desplazamiento catódico, lo que resulta en complejos más fácilmente oxidables. Por otra parte el cambio de la unidad central Mo_3S_7 por Mo_3S_4 , que resulta de eliminar los azufres en posición ecuatorial, produce un desplazamiento anódico en el potencial redox y en consecuencia, los complejos Mo_3S_7 son más fáciles de oxidar que sus clústeres análogos con unidades Mo_3S_4 .

Los estudios llevados a cabo sobre la oxidación tanto química como electroquímica del clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$ conducen al complejo neutro $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3$ con dos electrones desapareados, lo que concuerda con un carácter “e” para el orbital HOMO, que se hallaría completamente ocupado en el clúster dianiónico. La organización de las unidades magnéticas $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3$ en estado sólido resulta en un material semiconductor con una baja energía de activación. El empaquetamiento en el cristal muestra interacciones en las tres direcciones del espacio aunque los cálculos teóricos apuntan hacia un conductor monodimensional con la máxima dispersión a lo largo del eje c y con un pequeño gap energético en el nivel de Fermi (*ca.* 100 meV) en concordancia con las bajas energías de activación (12-22 meV) determinadas experimentalmente para este sistema. Además el estudio de sus propiedades magnéticas muestra la presencia de un acoplamiento

antiferromagnético al disminuir la temperatura que se explica mediante la existencia de interacciones a lo largo del eje *c* entre átomos de azufre de los ligandos ditiolenos. Por otra parte, el análisis de la densidad de estado proyectada en la región del nivel de Fermi muestra que la contribución de los ligandos dmit domina en esta región en concordancia con las observaciones experimentales. Recordemos que la presencia de estos ligandos es necesaria para que los clústeres Mo_3S_7 muestren actividad redox en la zona de oxidación y por tanto puedan producir radicales que al ordenarse en estado sólido produzcan una deslocalización de la carga llegando a formar materiales conductores unimoleculares.

La caracterización estructural del primer conductor unimolecular de fórmula $\text{Ni}(\text{tmdt})_2$ sentó las bases sobre el mecanismo de conducción en estos sistemas: (i) una pequeña diferencia energética entre los orbitales HOMO y LUMO y (ii) la presencia de contactos $\text{S}\cdots\text{S}$ transversales en la tres dimensiones que favorezcan la transferencia interna entre el HOMO y el LUMO. En la actualidad, tal como apuntábamos en la introducción de este capítulo, una gran parte del trabajo sobre conductores unimoleculares está centrada en los complejos mononucleares de metales de transición de Ni, Co, Au, etc. coordinados a ligandos ditioleno con estructuras de TTF extendidas, siguiendo las directrices anteriormente mencionadas.^[18-21]

La sustitución de un metal por una entidad polinuclear en los complejos con ditiolenos, en los que los orbitales de la unidad clúster se mezclan con los de los ligandos ditioleno, abre nuevas perspectivas en el desarrollo de estos conductores neutros ya que podemos modular las energías relativas entre la unidad central y los ligandos y cambiar de ese modo el grado de deslocalización de los electrones más externos. Este hecho queda perfectamente ilustrado en el apartado anterior en el que hemos visto cómo la sustitución del ditioleno coordinado a la unidad Mo_3S_7 afecta a la contribución de estos ligandos a los orbitales frontera. Además la simetría C_{3v} de estos compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{ditioleno}/\text{diselenoleno}/\text{dioxoleno})_3]^{2-}$ resulta en un carácter “e” para el orbital HOMO que al oxidar puede generar especies paramagnéticas con uno o dos electrones desapareados. Por otra parte, dada la pequeña diferencia energética entre los orbitales HOMO y HOMO-1 en estos complejos cabe esperar pequeñas diferencias energéticas entre el HOMO y el LUMO para los productos de oxidación, requisito necesario a la hora de obtener conductores

unimoleculares. Una situación similar la encontramos en los clústeres Mo_3S_4 coordinados a ligandos ditioleno.

Con todos estos antecedentes, decidimos investigar el potencial de los complejos $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{ditioleno}/\text{diselenoleno})_3]^{2-}$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{ditioleno})_3]^{2-}$ como precursores para la obtención de conductores unimoleculares basados en unidades $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{ditioleno})_3$ o $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{ditioleno})_3$ magnéticas. En consecuencia, procedimos a la oxidación sistemática de los clústeres $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{3}]$), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{4}]$), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{5}]$), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{6}]$), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmbit})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{8}]$) y $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{9}]$) sintetizados y caracterizados en este capítulo. Todos ellos pueden oxidarse a potenciales accesibles tanto por vía química como electroquímica y en algunos casos la forma de la onda de oxidación al invertir el sentido del barrido sugiere la deposición de material conductor en el electrodo, como sucede con las sales de tetrabutilamonio de los aniones $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{3}]^{2-}$), $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{4}]^{2-}$) y $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$ ($[\mathbf{6}]^{2-}$). A continuación detallaremos los distintos procedimientos utilizados para llevar a cabo la oxidación de estos clústeres dianiónicos, concretamente la electrooxidación y la oxidación química.

Electrocristalización.

Esta técnica se basa en la oxidación de moléculas electroactivas en presencia de un electrolito soporte mediante la aplicación de corriente eléctrica a través de electrodos de platino. El uso de una fuente de corriente estable y constante permite controlar en cierta medida el crecimiento cristalino de las especies oxidadas en el ánodo. En la figura 3.21 se muestra la celda utilizada en un experimento típico de electrocristalización.

En nuestro caso, se añade en ambos compartimentos 20 mg de la sal del clúster dianiónico disueltos en un disolvente orgánico, normalmente acetonitrilo, sin necesidad de añadir ningún electrolito soporte. Al aplicar una corriente constante de $0.4 \mu\text{A}$ a disoluciones de $[\mathbf{3}]^{2-}$, $[\mathbf{4}]^{2-}$, $[\mathbf{5}]^{2-}$, $[\mathbf{6}]^{2-}$, $[\mathbf{8}]^{2-}$ y $[\mathbf{9}]^{2-}$, el electrodo aparece recubierto de un material amorfo cuya caracterización ha resultado inviable en la mayoría de los casos.

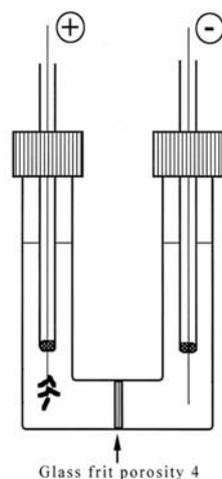


Figura 3.21

Celda para la realización de un experimento de electrocristalización.

Con objeto de aumentar la cristalinidad del material depositado en el ánodo, se han realizado numerosos experimentos cambiando la naturaleza del disolvente, utilizando por ejemplo diclorometano, tetrahidrofurano y mezclas acetonitrilo/diclorometano, acetonitrilo/dimetilformamida, sin que se observen cambios apreciables en el aspecto del sólido depositado respecto al obtenido en acetonitrilo. Únicamente en el caso del compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]^{2-}$, se han obtenido cristales en forma de aguja mediante electrocristalización cuando partimos de disoluciones de acetonitrilo. El análisis elemental de estos cristales son consistentes con la formulación $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3$. Desafortunadamente los cristales han resultado ser demasiado pequeños y por tanto no aptos para su determinación estructural mediante difracción de rayos X en monocristal, por lo que se procedió a su caracterización mediante difracción de rayos X en polvo. Ante el espectro obtenido, predecimos que el producto de la electrocristalización ($\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3$) es isoestructural con el compuesto $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3$ publicado, por comparación de los espectros de ambos complejos, y por tanto cabe esperar un comportamiento conductor y magnético similar.

Oxidación química

Este proceso se realiza mediante difusión lenta entre una disolución que contiene al agente oxidante y otra disolución de los compuestos que se pretende oxidar. Este

procedimiento es análogo al publicado para la preparación del conductor unimolecular $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3$ a partir del dianión utilizando yodo como agente oxidante. La difusión lenta de una disolución de yodo en acetona sobre una disolución en diclorometano de los compuestos $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]$ ($(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{3}]$), $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$ ($(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{4}]$), $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]$ ($(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{5}]$), $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]$ ($(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{6}]$), $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmbit})_3]$ ($(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{8}]$), $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$ ($(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{9}]$) y $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]$ ($(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{10}]$) da lugar a la precipitación de un sólido amorfo que únicamente presentan un aspecto microcristalino en el caso del dmid y del tcc . Los productos de oxidación de los clústeres $[\mathbf{3}]^{2-}$ y $[\mathbf{6}]^{2-}$ se han caracterizado como los correspondientes compuestos neutros mediante análisis elemental y espectroscopia IR. El espectro IR de los clústeres $\mathbf{3}$ y $\mathbf{6}$ muestran las mismas bandas que observábamos en los clústeres dianiónicos análogos, sin que se detecten las señales correspondientes a las sales de tetrabutilamonio que actúan como contraión.

La oxidación de los aniones $[\mathbf{4}]^{2-}$, $[\mathbf{5}]^{2-}$, $[\mathbf{8}]^{2-}$, $[\mathbf{9}]^{2-}$ y $[\mathbf{10}]^{2-}$ resulta en sólidos cuyos análisis elementales difieren de manera significativa de los calculados para las especies neutras $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3$, $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3$, $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmbit})_3$, $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3$ y $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3$. Este resultado se atribuye a la incorporación de yodo en el producto final de oxidación, tal como sucede en los complejos mononucleares obtenidos por Matsubayashi, en los que la incorporación de yodo al compuesto oxidado se identifica mediante espectroscopia Raman. En nuestro caso, la caracterización por esta técnica es inviable ya que nuestros compuestos muestran señales muy anchas sobre 1000 cm^{-1} debido al sobrecalentamiento de las muestras que resulta en su descomposición. De hecho, la oxidación con yodo del clúster trinuclear con tcc resulta en un compuesto inesperado en el que participa este elemento y que presentaremos en el capítulo 4.

Alternativamente, en el caso de los clústeres dianiónicos $[\mathbf{3-5}]^{2-}$ se ha llevado a cabo la oxidación con otros agentes como PF_6Fc , $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, PF_6NO y KMnO_4 , también mediante difusión lenta de disoluciones en disolventes orgánicos. Los sólidos resultantes de la oxidación resultaron ser amorfos de nuevo, lo que impide tener acceso a información estructural sobre el sistema.

Todos estos resultados ponen de manifiesto que además de la dificultad inherente a la obtención de materiales conductores unimoleculares, ya que la mayoría de las moléculas neutras tienen un número par de electrones con el orbital de mayor

energía doblemente ocupado, la preparación de estos materiales como sólidos cristalinos resulta una tarea extremadamente ardua donde las posibilidades de éxito son escasas. En nuestro caso, la primera dificultad ha quedado subsanada gracias a la simetría C_3 del sistema que resulta en orbitales HOMO con simetría “e” doblemente ocupados para los dianiones y por tanto con dos electrones desapareados en las especies neutras. A pesar del potencial de los sistemas $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{ditioleno}/\text{diselenoleno})_3]^{2-}$ como precursores de conductores unimoleculares, solo los complejos derivados de los ligandos dmid y dsit, además del ya publicado $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$ han mostrado ser productos de partida válidos para la obtención de materiales moleculares conductores de un único componente. En el siguiente apartado se discuten las propiedades magnéticas y de transporte de estos sólidos de fórmula $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3$ (**3**) y $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3$ (**6**).

La segunda dificultad a la que hacíamos referencia anteriormente a la hora de abordar el estudio de los conductores unimoleculares radica en las limitaciones para obtener sólidos cristalinos y por consiguiente, conocer la estructura tridimensional del sólido con el fin de poder relacionarlas con su estructura electrónica y finalmente con sus propiedades conductoras y magnéticas.^[6,19,20] Una de las características de los conductores unimoleculares es que tienden a formar bandas estrechas, lo que resulta en materiales con baja conductividad. Con la finalidad de subsanar esta deficiencia resulta imprescindible obtener información sobre la organización de las moléculas neutras en el sólido y las interacciones que resultan clave con vistas a la obtención de metales unimoleculares. A pesar de este interés y el enorme esfuerzo realizado, la preparación de monocristales sigue siendo un reto, tal como evidencia el trabajo de los grupos de Kobayashi y de Almeida así como nuestra propia experiencia.^[21,24,62]

Propiedades conductoras y magnéticas

En este último apartado describimos las propiedades conductoras y magnéticas de los compuestos $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3$ (**3**) y $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3$ (**6**). El primero de ellos es isoestructural con el ya publicado conductor unimolecular de fórmula $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3$. Las medidas de conductividad y magnetismo se realizaron en colaboración con el

grupo del Profesor E. Coronado, sobre las muestras policristalinas obtenidas por oxidación química, en forma de pastilla prensada.

En los compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]$ (**3**) y $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]$ (**6**), la resistividad aumenta gradualmente al disminuir la temperatura indicando un comportamiento semiconductor. La figura 3.23 muestra la gráfica de conductividad frente temperatura para el compuesto $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3$ (**3**) donde claramente se aprecia su carácter semiconductor.

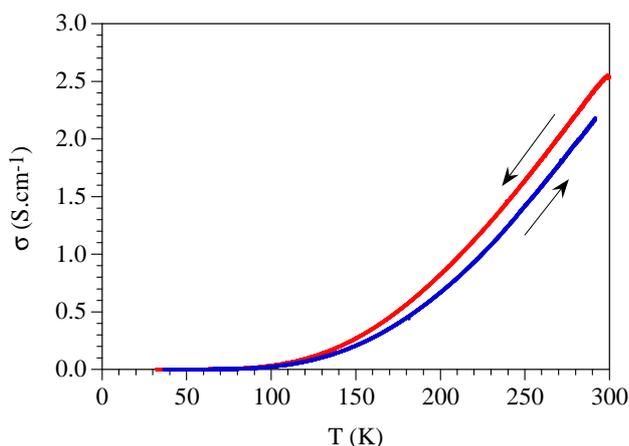


Figura 3.23

*Dependencia de la conductividad eléctrica frente a la temperatura para el compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmīd})_3]$ (**3**) medida sobre pastilla prensada.*

El compuesto $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmīd})_3$ (**3**) presenta una conductividad a temperatura ambiente de 2.5 S/cm con una pequeña energía de activación de 58 meV, comparable con la obtenida en las mismas condiciones para el compuesto $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3$ ($\sigma_{\text{rt}} = 1\text{-}2$ S/cm, $E_a = 33\text{-}35$ meV). Por otra parte, el clúster neutro $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3$ (**6**) presenta una conductividad a temperatura ambiente considerablemente inferior y una mayor energía de activación ($\sigma_{\text{rt}} = 9 \cdot 10^{-2}$ S/cm, $E_a = 220$ meV). En ausencia de información estructural sobre este último compuesto, resulta imposible hacer hipótesis sobre el origen de estas diferencias. Cabe señalar que aunque a priori cabría esperar un menor gap HOMO-LUMO para el conductor $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3$ (**6**), ya que la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y HOMO-1 es menor en el clúster dianiónico Mo_3S_7 derivado con dsit, esto no se traduce en una mayor conductividad que debe venir marcada por la organización estructural en el sólido.

En la tabla 3.9 se listan los resultados de conductividad y susceptibilidad magnética por temperatura para estos compuestos a temperatura ambiente. Las medidas de susceptibilidad magnética (χ) fueron llevadas a cabo sobre muestras policristalinas y presentan un descenso continuo del producto χT al disminuir la temperatura, tal como se representa en la figura 3.24, donde se comparan los resultados de los compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]$ (**3**), $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]$ (**6**) y $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ observándose el mismo comportamiento para los tres compuestos. A temperatura ambiente el valor de χT es aproximadamente $1 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ lo que correspondería al valor esperado para un estado magnético fundamental con espín $S = 1$.

Tabla 3.9

Conductividad a temperatura ambiente (rt), energía de activación y susceptibilidad magnética por temperatura de los compuestos **3**, **6** y $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ medidos en pastilla prensada.

Compuesto	σ_{rt} (S/cm)	E_a (meV)	χT ($\text{emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$) (300 K)
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]$ (3)	2.5	58	0.98
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]$ (6)	$9\cdot 10^{-2}$	220	0.85
$[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ (ref. ^[34])	1-2	33-35	0.89

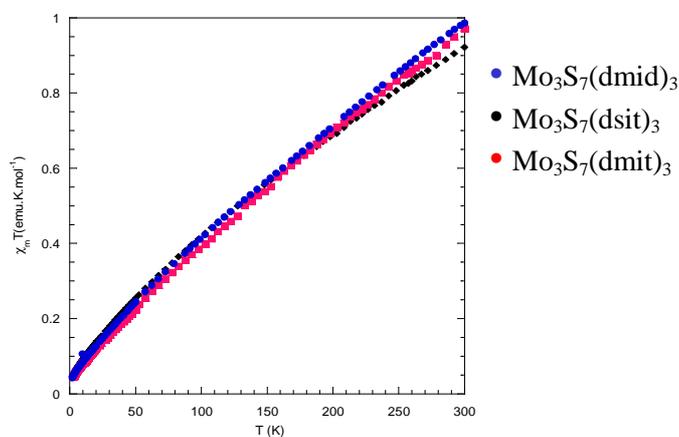


Figura 3.24

Representación de χT vs T para los compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]$ (**3**), $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]$ (**6**) y $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$.

El comportamiento magnético observado al variar la temperatura para las clústeres $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3$ (**3**) y $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3$ (**6**), al igual que ocurría con el ya publicado $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3$, es indicativo de la presencia de interacciones antiferromagnéticas entre los electrones desapareados de las moléculas neutras **3** y **6**. Con el propósito de obtener más información sobre la distribución de la densidad de espín en estas moléculas, se llevó a cabo un análisis teórico sobre la polarización de espín para el estado triplete ($S = 1$) utilizando un formalismo *unrestricted-DFT*. En estos sistemas el estado triplete es más estable que el estado singlete, aunque la diferencia de energía entre ambos es pequeña, *ca.* 0.05 eV.

Los mapas de polarización de espín representan la diferencia entre la densidad electrónica con espín alfa menos la densidad electrónica con espín beta. La figura 3.25 representa la isosuperficie de polarización de espín para el compuesto **3** que es análoga a la calculada para el clúster **6** y para el complejo $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3$ previamente publicado.

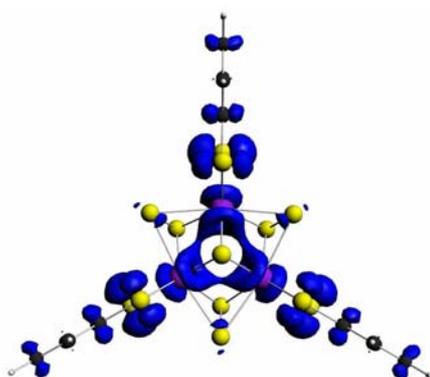


Figura 3.25

*Representación de la polarización de espín (isosuperficies 0.003) para el estado triplete en $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3$ (**3**).*

La densidad de espín en estos compuestos $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{ditioleno}/\text{diselenoleno})_3$ se encuentra localizada tanto en los metales como en los calcógenos de los ligandos, lo que posibilita la existencia de caminos de acoplamiento de espín intermoleculares tales como los encontrados para el clúster $\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3$. En estos compuestos, los

electrones responsables de la conductividad lo son también de las propiedades magnéticas, lo que los convierte en candidatos óptimos para el desarrollo de conductores multifuncionales unidimensionales.

3.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Pullen, A. E.; Olk, R. M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 211-262.
- [2] Coronado, E.; Day, P. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5419-5448.
- [3] Bechgaard, K.; Jacobsen, C. S.; Mortensen, K.; Pedersen, H. J.; Thorup, N. *Solid State Commun.* **1980**, *33*, 1119-1125.
- [4] Brossard, L.; Ribault, M.; Bousseau, M.; Valade, L.; Cassoux, P. *C. R. Chimie* **1986**, *302*, 205-210.
- [5] Kobayashi, A.; Tanaka, H.; Kobayashi, H. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2078-2088.
- [6] Tanaka, H.; Okano, Y.; Kobayashi, H.; Suzuki, W.; Kobayashi, A. *Science* **2001**, *291*, 285-287.
- [7] Beer, L.; Mandal, S. K.; Reed, R. W.; Oakley, R. T.; Tham, F. S.; Donnadiou, B.; Haddon, R. C. *Cryst. Growth Des.* **2007**, *7*, 802-809.
- [8] Chi, X.; Itkis, M. E.; Kirschbaum, K.; Pinkerton, A. A.; Oakley, R. T.; Cordes, A. W.; Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4041-4048.
- [9] Chi, X.; Itkis, M. E.; Patrick, B. O.; Barclay, T. M.; Reed, R. W.; Oakley, R. T.; Cordes, A. W.; Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10395-10402.
- [10] Liao, P. H.; Itkis, M. E.; Oakley, R. T.; Tham, F. S.; Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14297-14302.
- [11] Mandal, S. K.; Itkis, M. E.; Chi, X. L.; Samanta, S.; Lidsky, D.; Reed, R. W.; Oakley, R. T.; Tham, F. S.; Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8185-8196.
- [12] Mandal, S. K.; Samanta, S.; Itkis, M. E.; Jensen, D. W.; Reed, R. W.; Oakley, R. T.; Tham, F. S.; Donnadiou, B.; Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1982-1994.
- [13] Pal, S. K.; Itkis, M. E.; Reed, R. W.; Oakley, R. T.; Cordes, A. W.; Tham, F. S.; Siegrist, T.; Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1478-1484.
- [14] Pal, S. K.; Itkis, M. E.; Tham, F. S.; Reed, R. W.; Oakley, R. T.; Donnadiou, B.; Haddon, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7163-7174.
- [15] Pal, S. K.; Itkis, M. E.; Tham, F. S.; Reed, R. W.; Oakley, R. T.; Haddon, R. C. *Science* **2005**, *309*, 281-284.
- [16] Kobayashi, A.; Suzuki, W.; Fujiwara, E.; Otsuka, T.; Tanaka, H.; Okano, Y.; Kobayashi, H. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *379*, 19-28.

- [17] Rovira, C.; Novoa, J. J.; Mozos, J. L.; Ordejon, P.; Canadell, E. *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 081104 (4pag.).
- [18] Kobayashi, A.; Zhou, B.; Kobayashi, H. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3449-3451.
- [19] Tanaka, H.; Kobayashi, H.; Kobayashi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10002-10003.
- [20] Suzuki, W.; Fujiwara, E.; Kobayashi, A.; Fujishiro, Y.; Nishibori, E.; Takata, M.; Sakata, M.; Fujiwara, H.; Kobayashi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1486-1487.
- [21] Kobayashi, A.; Fujiwara, E.; Kobayashi, H. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5243-5264.
- [22] Belo, D.; Alves, H.; Lopes, E. B.; Duarte, M. T.; Gama, V.; Henriques, R. T.; Almeida, M.; Perez-Benitez, A.; Rovira, C.; Veciana, J. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 511-519.
- [23] Fujiwara, E.; Kobayashi, A.; Fujiwara, H.; Kobayashi, H. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1122-1129.
- [24] Belo, D.; Figueira, M. J.; Mendonca, J.; Santos, I. C.; Almeida, M.; Henriques, R. T.; Duarte, M. T.; Rovira, C.; Veciana, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3337-3345.
- [25] Matsubayashi, G.; Maikawa, T.; Tamura, H.; Nakano, M.; Arakawa, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1539-1544.
- [26] Dai, J.; Munakata, M.; Ohno, Y.; Bian, G. Q.; Suenaga, Y. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *285*, 332-335.
- [27] Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Mironov, Y. V.; Kolesov, B. A.; Tkachev, S. V.; Fedorov, V. Y. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 39-45.
- [28] Bereau, V.; Pernin, C. G.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 854-856.
- [29] Fedin, V. P.; Mironov, Y. V.; Virovets, A. V.; Podberezskaya, N. V.; Fedorov, V. Y. *Polyhedron* **1992**, *11*, 2083-2088.
- [30] Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Fedorov, V. Y.; Yufit, D. S.; Struchkov, Y. T. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *179*, 35-40.
- [31] Hegetschweiler, K.; Keller, T.; Zimmermann, H.; Schneider, W.; Schmalle, H.; Dubler, E. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *169*, 235-243.
- [32] Zimmermann, H.; Hegetschweiler, K.; Keller, T.; Gramlich, V.; Schmalle, H. W.; Petter, W.; Schneider, W. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4336-4341.
- [33] Garriga, J. M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Usher, A. J.; Lucas, N. T.; Humphrey, M. G.; Samoc, M. *Dalton Trans.* **2003**, 4546-4551.

- [34] Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gomez-Garcia, C. J.; Braida, B.; Canadell, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12076-12083.
- [35] Cassoux, P. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *186*, 213-232.
- [36] Hegetschweiler, K.; Keller, T.; Amrein, W.; Schneider, W. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 873-876.
- [37] Hegetschweiler, K.; Caravatti, P.; Fedin, V. P.; Sokolov, M. N. *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1659-1665.
- [38] Fedin, V. P.; Kolesov, B. A.; Mironov, Y. V.; Fedorov, V. Y. *Polyhedron* **1989**, *8*, 2419-2423.
- [39] Dautel, O. J.; Fourmigue, M.; Canadell, E.; Auban-Senzier, P. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 693-698.
- [40] Sasa, M.; Fujiwara, E.; Kobayashi, A.; Ishibashi, S.; Terakura, K.; Okano, Y.; Fujiwara, H.; Kobayashi, H. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 155-163.
- [41] Jeannin, O.; Fourmigue, M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2994-3005.
- [42] Muller, A.; Wittneben, V.; Krickemeyer, E.; Bogge, H.; Lemke, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *605*, 175-188.
- [43] Llusar, R.; Uriel, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1271-1290.
- [44] Ray, K.; George, S. D.; Solomon, E. I.; Wieghardt, K.; Neese, F. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2783-2797.
- [45] Halbert, T. R.; McGauley, K.; Pan, W. H.; Czernuszewicz, R. S.; Stiefel, E. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1849-1851.
- [46] Gates, B. C.; Katzer, J. R.; Schuit, G. C. A. *Chemistry of Catalytic Processes*; McGraw-Hill: New York, 390-445, **1979**.
- [47] Herbst, K.; Zanello, P.; Corsini, M.; D'Amelio, N.; Dahlenburg, L.; Brorson, M. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 974-981.
- [48] Cotton, F. A.; Dori, Z.; Llusar, R.; Schwotzer, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6734-6735.
- [49] Feliz, M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Brorson, M.; Herbst, K. *Polyhedron* **2005**, *24*, 1212-1220.
- [50] Feliz, M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Coronado, E.; Gomez-Garcia, C. I. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4308-4314.
- [51] Hegetschweiler, K.; Keller, T.; Baumle, M.; Rihs, G.; Schneider, W. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4342-4347.

- [52] Muller, A.; Jostes, R.; Jaegermann, W.; Bhattacharyya, R. G. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *41*, 259-263.
- [53] Falaras, P.; Mitsopoulou, C. A.; Argyropoulos, D.; Lyris, E.; Psaroudakis, N.; Vrachnou, E.; Katakis, D. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4536-4542.
- [54] Lee, H. J.; Noh, D. Y. *Polyhedron* **2000**, *19*, 425-429.
- [55] Sykes, A. G.; Saysell, D. M. *J. Cluster Sci.* **1995**, *6*, 449-461.
- [56] Hernandez-Molina, R.; Sokolov, M.; Clegg, W.; Esparza, P.; Mederos, A. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *331*, 52-58.
- [57] Shibahara, T.; Yamasaki, M.; Sakane, G.; Minami, K.; Yabuki, T.; Ichimura, A. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 640-647.
- [58] Estevan, F.; Feliz, M.; Llusar, R.; Mata, J. A.; Uriel, S. *Polyhedron* **2001**, *20*, 527-535.
- [59] Cotton, F. A.; Llusar, R.; Eagle, C. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4332-4338.
- [60] Wieghardt, K.; Herrmann, W.; Muller, A.; Eltzner, W.; Zimmermann, M. *Z. Naturforsch.* **1984**, *39*, 876-879.
- [61] Muller, A.; Jostes, R.; Eltzner, W.; Nie, C. S.; Diemann, E.; Bogge, H.; Zimmermann, M.; Dartmann, M.; Reinschvogell, U.; Che, S.; Cyvin, S. J.; Cyvin, B. N. *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2872-2884.
- [62] Nunes, J. P. M.; Figueira, M. J.; Belo, D.; Santos, I. C.; Ribeiro, B.; Lopes, E. B.; Henriques, R. T.; Vidal-Gancedo, J.; Veciana, J.; Rovira, C.; Almeida, M. *Chem. Eur. J.* **2007**, 9841-9849.

4. REACTIVIDAD DE CLÚSTERES TRINUCLEARES

4.1 Introducción

4.2 Complejos dinucleares $M_2O_2(\mu-Q)_2$ mediante fragmentación de clústeres de mayor nuclearidad

4.2.1 Síntesis y caracterización

4.2.2 Estructura molecular

4.2.3 Reactividad en fase gas

4.2.3.1 Disociación unimolecular en fase gas y diagnóstico estructural de ligandos ditioleno

4.2.3.2 Paralelismo entre reactividad en fase gas vs disolución

4.3 Autoensamblaje de clústeres con unidad Mo_3S_7

4.3.1 Síntesis de una nanocápsula definida por 4 unidades Mo_3S_7

4.3.2 Estructura molecular de $(PPh_4)_3\{[Mo_3S_7I_3]_4(\mu-I)_6I\} \cdot 2Me_2CO$

4.4 Referencias bibliográficas

“La frase mas excitante que se puede oír en ciencia, la que anuncia nuevos descubrimientos, no es "Eureka!" (¡Lo encontré!) sino “Es extraño ...”.

Isaac Asimov

4.1 INTRODUCCIÓN

El desarrollo de la química de los clústeres de metales de transición está íntimamente ligado al descubrimiento de rutas de síntesis racionales para la preparación de estos compuestos. En los últimos años se han empleado diferentes estrategias para la síntesis de sistemas moleculares clúster calcogenuro de metales de transición. Estas estrategias se pueden clasificar en seis categorías: (i) autoorganización, que consiste en hacer reaccionar fragmentos metálicos de baja nuclearidad, de manera que el producto obtenido no conserva la estructura de los precursores; (ii) fragmentación de clústeres de mayor nuclearidad; (iii) escisión de fases poliméricas clúster, basada en la identificación de unidades clúster en fases sólidas y su posterior extracción en unas condiciones experimentales determinadas; (iv) construcción por bloques a partir de especies de menor nuclearidad que se agregan de forma secuencial y racional para obtener una determinada estructura; (v) transmetalación o sustitución de un átomo metálico por otro, para dar lugar a un nuevo compuesto clúster sin cambiar la nuclearidad del sistema y por último, (vi) sustitución de ligandos periféricos de la unidad clúster.^[1] En el presente capítulo nos centramos en las rutas de síntesis basadas en la fragmentación de clústeres y construcción por bloques.

La vía de preparación de compuestos clúster a través de la fragmentación de unidades de mayor nuclearidad presenta como desventaja que las estructuras de los productos finales no son fáciles de predecir. En algunos casos los productos obtenidos dependen de las condiciones de reacción. Por ejemplo, Cotton *et al.* han puesto de manifiesto que la fragmentación oxidativa de unidades Mo₄S₄ cuboidales puede dar lugar a especies trinucleares Mo₃S₄ ó dinucleares dependiendo del pH, tal como se muestra en la figura 4.1.^[2] Cuando la reacción tiene lugar en medio ácido, se obtiene el compuesto trinuclear con estructura de cubo incompleto [Mo₃(μ₃-S)(μ-S)₃([9]aneN₃)₃]⁴⁺, donde los ligandos son aminas cíclicas tridentadas, en concreto 1,4,7-triazociclononano ([9]aneN₃). Sin embargo, a pH neutro se obtiene el complejo dinuclear {[MoO([9]aneN₃)₂(μ-S)₂}(PF₆)₂}. Este segundo camino de fragmentación implica no sólo la oxidación sino también hidrólisis, que resulta en la fragmentación de la unidad clúster y provoca la incorporación de ligandos oxo terminales.

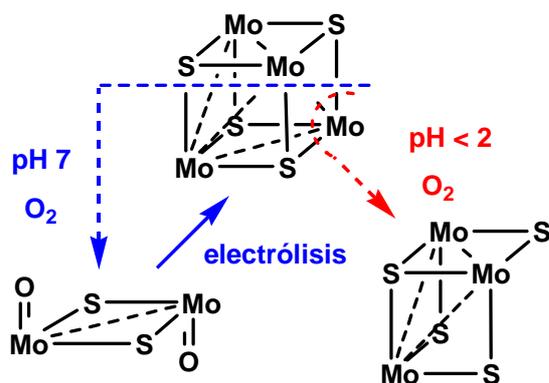


Figura 4.1

Esquema de reacción para la síntesis de complejos di- y trinucleares mediante fragmentación de clústeres de mayor nuclearidad.

En otros casos la naturaleza de los productos de fragmentación es más difícil de predecir. Por ejemplo, los clústeres de osmio con ligandos carbonilo de fórmula general $\text{Os}_x(\text{CO})_y$, se fragmentan al aumentar la temperatura, presentando un mecanismo de fragmentación complicado posiblemente debido a las energías de los estados de transición. Aparentemente, estos sistemas pueden favorecer diferentes caminos de fragmentación sin que existan razones obvias.^[3]

Por otra parte, la vía de síntesis mediante construcción por bloques resulta más predecible con vistas a la obtención de compuestos de alta nuclearidad y este método puede considerarse como una estrategia de aproximación “bottom-up”. Concretamente, la preparación de complejos clúster cuboidales $\text{M}_2\text{M}'_2\text{S}_4$ y $\text{M}_3\text{M}'\text{Q}_4$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) sigue este tipo de enfoque en el que a partir de precursores di- y trinucleares, siguiendo el esquema de síntesis $[2 + 1 + 1]$, $[2 + 2]$ o $[3 + 1]$, se obtienen especies heterodimetálicas con estructura de tipo cubano tal como se muestra en la figura 4.2.

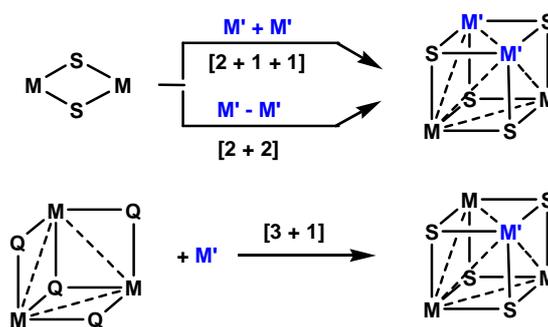


Figura 4.2

Método de síntesis de construcción por bloques para la preparación de clústeres heterodimetálicos a partir de unidades dinucleares.

Estas especies tetrametálicas, pueden cristalizar formando aductos de mayor nuclearidad dependiendo de la naturaleza del metal M' o de los ligandos externos, aunque la estructura resultante es difícilmente predecible. Por ejemplo, los compuestos heterodimetálicos con unidad central cuboidal $[M_3M'Q_4]$ (M = Mo, W; M' = heterometal; Q = S, Se) pueden cristalizar en tres tipos estructurales diferentes, (i) estructura de cubo sencillo, (ii) estructura de cubo doble con interacciones directas entre aristas, (iii) estructura sándwich o de cubo doble que comparte un vértice tal como se muestra en la Figura 4.3, aumentando en estos últimos casos la dimensionalidad de los compuestos.^[1]

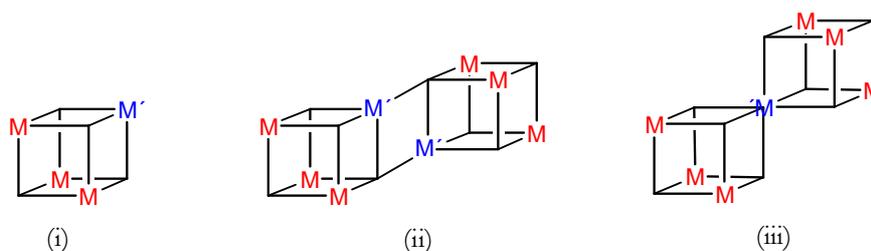


Figura 4.3

Tipos estructurales de los clústeres cuboidales $[M_3M'S_4]$: (i) estructura de cubo sencillo; (ii) cubo doble con interacciones directas entre aristas y (iii) estructura tipo sándwich.

La funcionalización de estos clústeres mediante la sustitución de los ligandos externos también permite acceder a sistemas de mayor nuclearidad. De este modo, la presencia de ligandos bidentados puede enlazar dos o más unidades clúster. Ejemplos de este tipo son el compuesto de fórmula $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{HBpz}_3)_2]_2(\mu\text{-O})(\mu\text{-pz})_2$ (donde pz = pirazol) cuya estructura consiste en dos unidades clúster Mo_3S_4 unidas por un átomo de oxígeno y dos aniones bidentados pirazol;^[4] y el cubo doble formado por dos unidades Mo_3NiS_4 que se unen mediante un ligando μ -dieno puente a través de los átomos de níquel, de fórmula $[\{(\text{Cp}^*\text{Mo})_3(\mu_3\text{-S})_4\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^2: \eta^2\text{-cod})][\text{PF}_6]_2$ ^[5] que se muestra en la figura 4.4.

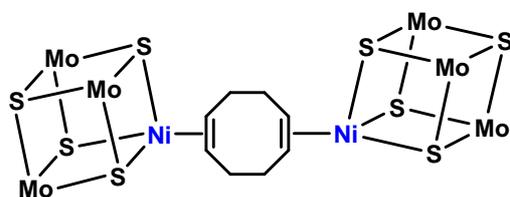


Figura 4.4

Representación de las unidades metálicas del compuesto $[\{(\text{Cp}^*\text{Mo})_3(\mu_3\text{-S})_4\text{Ni}\}_2(\mu, \eta^2: \eta^2\text{-cod})][\text{PF}_6]_2$.

En otros casos, los ligandos internos también permiten aumentar la dimensionalidad de este tipo de compuestos, como ocurre en el complejo sintetizado por Hidayi *et al.* formado por cuatro clústeres de tipo cubano que se unen entre ellos con interacciones directas entre las aristas. Se trata del compuesto de fórmula $[(\text{Cp}^*\text{Mo})_2\text{Ni}_2(\mu_3\text{-S})_2(\mu_4\text{-S})_2]_4[\text{PF}_6]_4$, en el que cuatro unidades $\text{Mo}_2\text{Ni}_2\text{S}_4$ están unidas por dos enlaces Ni-S y un enlace Ni-Ni^[6] tal como se muestra en la figura 4.5. Cabe destacar que este tipo de clústeres policubanos es bastante inusual, aunque se conocen otros ejemplos con unidades $\text{Mo}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ y Fe_4S_4 .^[7,8]

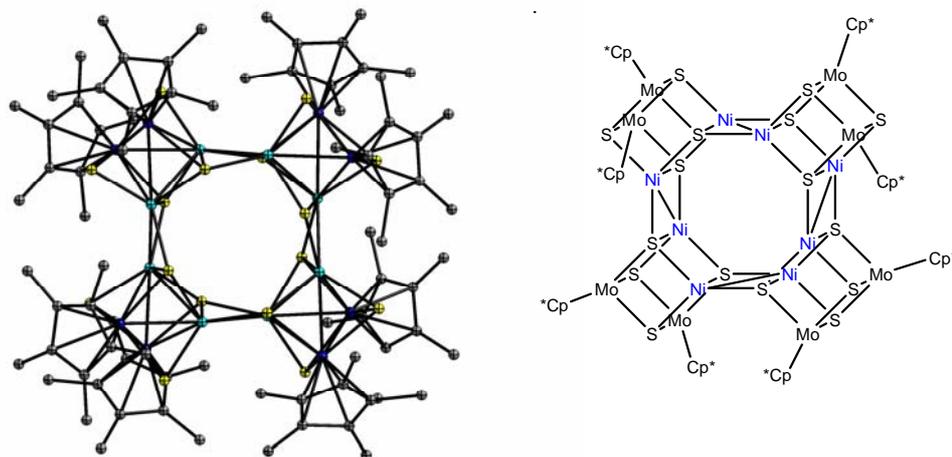
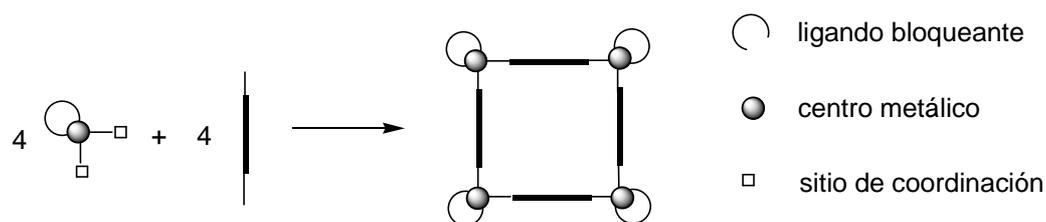


Figura 4.5

Representación ORTEP y esquemática del catión $\{[(Cp^*Mo)_2Ni_2(\mu_3-S)_2(\mu_4-S)_2]^{4+}$.

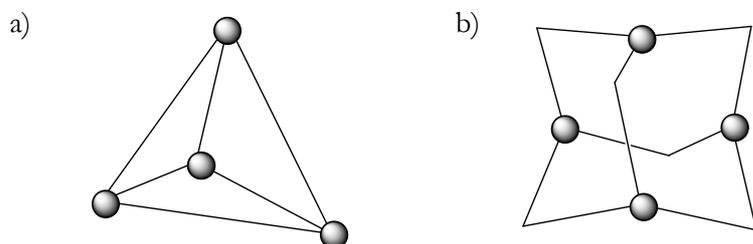
La generación espontánea de nanoarquitecturas mediante autoorganización de varios componentes según los principios de la química de coordinación resulta en sistemas de una gran riqueza estructural. Este enfoque tiene su paralelismo sintético en las vías de síntesis de construcción por bloques a la que hacíamos referencia al principio de este apartado, aunque en el primer caso obtenemos compuestos mono-, bi- o tridimensionales o bien nanoestructuras cerradas en forma de jaula o poliedro.

Existen varias estrategias a la hora formar estructuras supramoleculares mediante química de coordinación, denominadas de enlace direccional, interacción por simetría y de uniones débiles.^[9] En la primera de ellas los metales actúan como centros altamente direccionales, tal como queda ilustrado en la formación del cuadrado molecular de paladio representado en la figura 1.12 del capítulo 1, en el que los complejos metálicos ocupan las esquinas. En la figura 4.6 se representa de modo esquemático la formación de un cuadrado molecular siguiendo esta estrategia.^[10]

**Figura 4.6**

Construcción de estructuras cuadradas mediante la aproximación del enlace direccional.

La estrategia de interacción por simetría utiliza ligandos quelato ramificados en combinación con metales libres de ligandos fuertemente coordinantes. Bajo estas condiciones, la formación de una determinada forma supramolecular viene marcada por la simetría inherente de las posiciones vacantes de coordinación disponibles en el centro metálico. Los dos tipos de estructuras habitualmente preparadas mediante esta vía son los tetraedros moleculares descritos por Raymond *et al.* (figura 4.7 a)^[11,12] y los clústeres con estructura de adamantano publicados por Saalfrank *et al.* (figura 4.7 b).^[13] Este enfoque de interacción por simetría es menos racional que el método del enlace direccional ya que la química de coordinación de los ligandos quelato ramificados es difícilmente predecible.

**Figura 4.7**

Estructuras tetranucleares preparadas mediante la estrategia de interacción por simetría.

Finalmente, el método de la unión débil permite preparar arquitecturas supramoleculares a partir de ligandos flexibles y metales de transición sin ligandos direccionales, para dar estructuras con posiciones de coordinación disponibles para

reacciones posteriores. La figura 4.8 esquematiza esta estrategia de síntesis. Este enfoque nos permite acceder a estructuras mono- y bidimensionales mediante el control sobre el entorno de coordinación de metal de transición con ligandos hemilábiles.^[14,15]

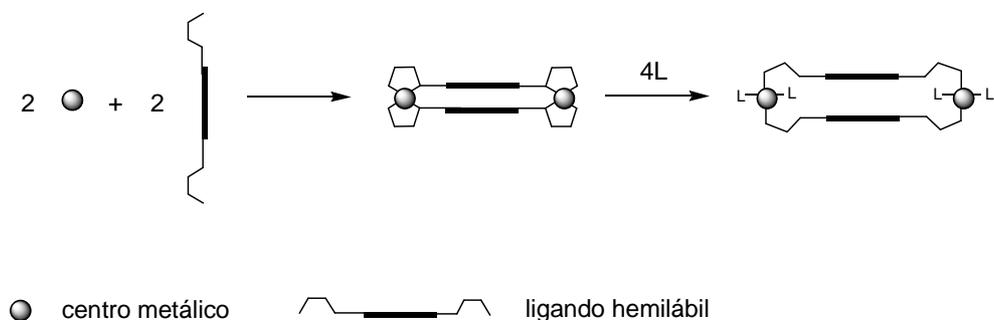
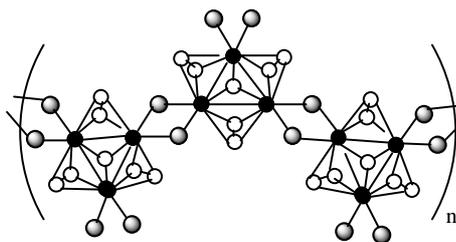


Figura 4.8

Formación de un complejo dinuclear mediante la estrategia de unión débil.

Un aspecto de la química de los clústeres $M_3Q_7X_6$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$; $X = Br, Cl$) que permanece inexplorado es su potencial para actuar como bloques de construcción de nanoestructuras 3-D. La fase 1-D $\{M_3Q_7X_6\}_n$ se obtiene a partir de los elementos por reacción en alta temperatura y sirve como precursor de clústeres moleculares $[M_3Q_7X_6]^{2-}$.^[16,17] La figura 4.9 representa este tipo de fase monodimensional. En el siguiente apartado describimos la formación inesperada mediante autoensamblaje de una estructura poliédrica, en la que los vértices están ocupados por clústeres M_3Q_7 con una disposición de adamantano.



● Mo ○ S, Se ○ X = Cl, Br

Figura 4.9

Representación de la fase polimérica monodimensional $\{M_3Q_7X_6\}_n$.

4.2 COMPLEJOS DINUCLEARES $M_2O_2(\mu-Q)_2$ MEDIANTE FRAGMENTACIÓN DE CLÚSTERES DE MAYOR NUCLEARIDAD

En esta sección se describe la síntesis de una familia de oxocomplejos de fórmula general $[M_2O_2(\mu-Q)_2(\text{ditioleno})_2]^{2-}$ donde $M = Mo, W, Q = S, Se$ y ditioleno = dmit, dmid a través de varias rutas sintéticas. Estos complejos dinucleares resultan atractivos ya que auguran ser excelentes bloques de construcción de materiales moleculares con propiedades magnéticas. Además, los complejos $M_2O_2Q_2$ pueden servir como precursores para la síntesis de clústeres de tipo cubano siguiendo el proceso de construcción por bloques $[2] + [2]$ descrito en la bibliografía por Cotton y por Hidai.^[2,18]

En la bibliografía existen pocos ejemplos de complejos dinucleares con ligandos ditioleno. La mayoría están coordinados al ligando dmit y se han sintetizado mediante la condensación de dos unidades mononucleares,^[19] tal como se representa en la figura 4.10.

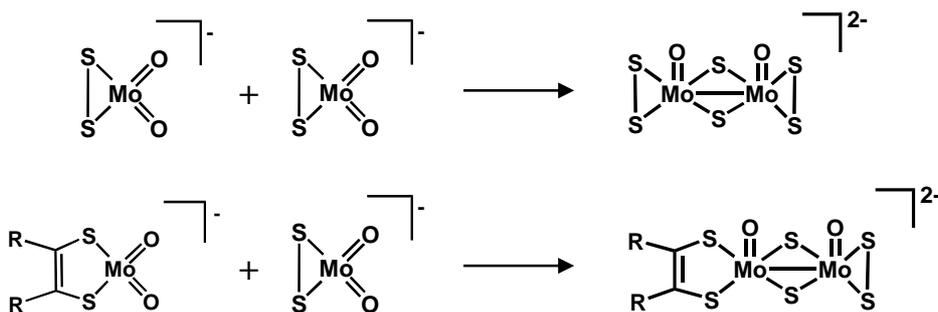


Figura 4.10

Representación esquemática de la condensación de dos unidades mononucleares para dar lugar a complejos metálicos dinucleares.

Nuestra aproximación es radicalmente diferente, ya que como detallaremos a continuación, se parte de unidades con mayor nuclearidad para obtener compuestos dinucleares. En este capítulo se discute la caracterización espectroscópica y estructural de los nuevos complejos sintetizados, así como algunos aspectos de

interés acerca de su reactividad en fase gas como el paralelismo existente entre fase gas y disolución.

4.2.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

Los estudios sobre la fragmentación de unidades trinucleares Mo_3S_4 surgieron al observar la elevada inestabilidad al aire que presentaban los complejos insaturados descritos en el capítulo anterior de fórmula general $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{ditioleno})_3]$. De modo preliminar, el análisis de las especies formadas tras exponer al aire este tipo de complejos reveló la formación de clústeres de menor peso molecular que el precursor Mo_3S_4 y que se asignaron a los compuestos dinucleares $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{ditioleno})_2]$. Motivados por estos resultados preliminares, hemos abordado un estudio sintético detallado con objeto de optimizar la síntesis de este nuevo tipo de compuestos, así como de evaluar las posibilidades y limitaciones de esta nueva ruta de síntesis basada en la degradación de clústeres.

En primer lugar, hemos estudiado la degradación del derivado de molibdeno y azufre de tipo estructural B_1 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]$ como un ejemplo modelo. Este complejo se ha generado a partir del clúster $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ y trifenilfosfina y su evolución en atmósfera aeróbica se ha seguido por espectrometría de masas. En la figura 4.11 se muestra el espectro registrado para alícuotas tomadas a diferentes intervalos de tiempo.

La adición de PPh_3 sobre una disolución del clúster $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ en acetonitrilo produce un cambio de color inmediato de violeta a rojo oscuro, asociado a la transformación estructural de Mo_3S_7 a Mo_3S_4 . El espectro de masas registrado a tiempo 0 confirma esta hipótesis ya que la presencia del dianión $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]^{2-}$ ($m/z = 503$) es predominante. Tras la agitación continua de esta mezcla en presencia de aire, se observa la aparición de una nueva especie centrada sobre $m/z = 340$ y una disminución paulatina del dianión $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]^{2-}$ hasta que transcurrida una hora, la presencia del dianión centrado a $m/z = 340$ es prácticamente exclusiva. La relación masa/carga junto con el análisis del modelo isotópico de este dianión indica una composición acorde con la fórmula $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dmit})_2]^{2-}$.

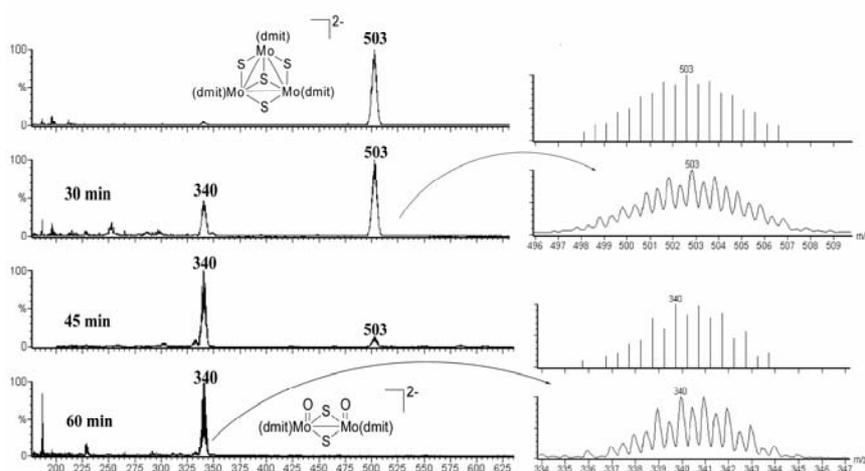


Figura 4.11

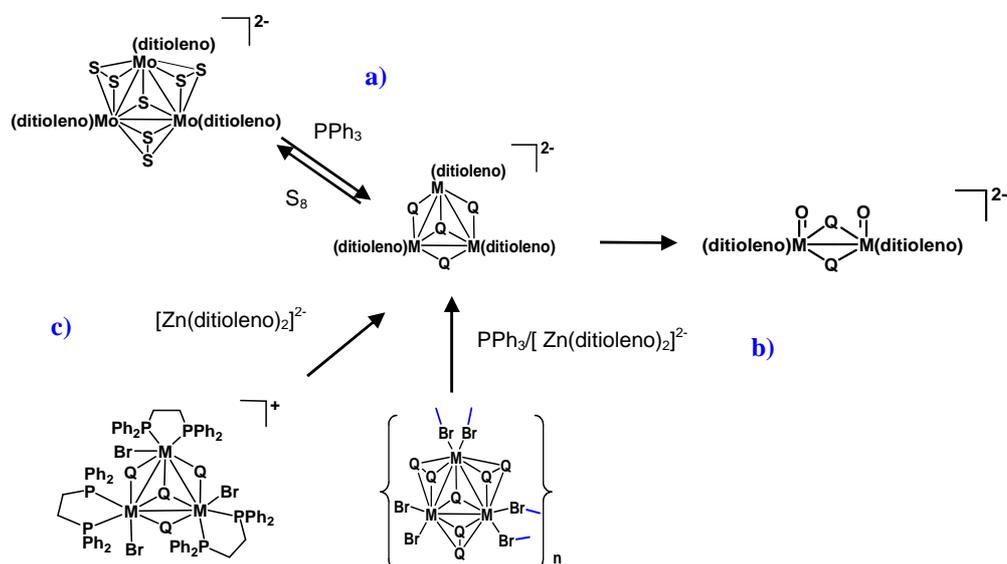
Seguimiento de la evolución temporal de las especies presentes en disolución al hacer reaccionar al aire el compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]^{2-}$ con 3 equivalentes de PPh_3 (superior $t=0$) y después de transcurrir 30, 45 y 60 minutos. Se muestran también los picos experimental y simulado de los compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]^{2-}$ ($m/z = 503$) y $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dmit})_2]^{2-}$ ($m/z = 340$).

Aunque en los espectros mostrados en la figura 4.11 únicamente aparecen los dianiones $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]^{2-}$ ($m/z = 503$) y $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dmit})_2]^{2-}$ ($m/z = 340$), no podemos descartar la formación de otros subproductos posiblemente neutros, no ionizables mediante ESI-EM. Con este ejemplo queda ilustrada la información crucial que la espectrometría de masas ESI proporciona a la hora de establecer el tiempo de reacción. En este caso, la reacción del dianión $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmit})_3]$ con PPh_3 al aire durante 1 hora, seguido de purificación cromatográfica, conduce al complejo dinuclear $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dmit})_2]$ con un rendimiento del 82 %.

El esquema general de esta nueva ruta de síntesis de dímeros con unidad $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2$ a partir de la ruptura de unidades Mo_3S_4 se muestra en el esquema 4.1 a y ofrece una alternativa a los procedimientos descritos por Sécheresse basados en la condensación de molibdatos mononucleares del tipo $[\text{MoS}_x\text{O}_{4-x}]^{2-}$ que presenta unos rendimientos de 10-30%.^[19,20] Nuestra aproximación sintética es metodológicamente opuesta a la descrita por Sécheresse, ya que en lugar de aumentar la nuclearidad del producto final, ésta se reduce. Además, nuestra vía de síntesis ofrece una clara ventaja, ya que se puede extender a otros dímeros de wolframio o selenio con unidad

$M_2O_2Q_2$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$) dado que existen precursores con unidad M_3Q_4 , aunque su entorno de coordinación no siempre contenga ligandos ditioleno. En contrapartida, la vía que parte de complejos mononucleares no puede extenderse a otros metales (W) o calcógenos (Se) ya que por ejemplo el precursor $[WSe_4]^{2-}$ presenta una marcada diferencia en reactividad con respecto a sus homólogos $[MoS_4O_{4-x}]^{2-}$ lo que resulta en productos de reacción diferentes.

Con el objeto de extender la vía de fragmentación de clústeres trinucleares como precursores de síntesis de clústeres dinucleares $Mo_2O_2Q_2$, hemos partido de complejos trinucleares M_3Q_4 que poseen ligandos difosfina. En el esquema 4.1 b y c se representan las diferentes rutas de síntesis que se han empleado para la preparación de la familia de oxocomplejos dinucleares.



Esquema 4.1

Esquema de las diferentes estrategias sintéticas seguidas para la preparación de la familia de oxocomplejos dinucleares con ligandos ditioleno.

En primer lugar hemos estudiado la posibilidad de utilizar como precursores las fases poliméricas monodimensionales $\{M_3Q_7Br_4\}_n$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$) que contienen la unidad clúster del tipo estructural B_2 , tal como se muestra en el esquema 4.1 b. La reacción de estas fases poliméricas con trifenilfosfina da lugar a compuestos

solubles en el medio de reacción que presumiblemente constituyen una mezcla de fórmula general $[M_3Q_4(PPh_3)_y(disolv)_xBr_z]^+$ ($x + y + z = 9$). Este tipo de reacción ha sido descrita por Saito *et al.* con anterioridad para el caso concreto de la trietilfosfina.^[21] Cuando esta reacción se lleva a cabo en presencia de una sal de zinc del ligando dmit, se obtienen los productos de sustitución de los ligandos periféricos (PPh₃, disolvente y Br) correspondientes. El seguimiento de estas reacciones mediante ESI-EM confirma en todos los casos, la presencia de los intermedios debidos a esta sustitución de ligandos para dar complejos de fórmula general $[M_3Q_4(dmit)_3]^{2-}$. Finalmente, en presencia de aire estos clústeres se degradan obteniendo los compuestos diméricos deseados. Hay que destacar que estas reacciones se llevan a cabo en una sola etapa, es decir, tras agitar en acetonitrilo $\{M_3Q_7Br_4\}_n$ ($M = Mo, W; Q = S, Se$), PPh₃ y la sal $[Zn(dmit)_2]^{2-}$ seguido de purificación cromatografica, se ha obtenido la serie completa de compuestos con ligandos dmit $(n-Bu_4N)_2[Mo_2O_2S_2(dmit)_2]_2$ $((n-Bu_4N)_2[14])$, $(n-Bu_4N)_2[Mo_2O_2Se_2(dmit)_2]_2$ $((n-Bu_4N)_2[15])$, $(n-Bu_4N)_2[W_2O_2S_2(dmit)_2]_2$ $((n-Bu_4N)_2[16])$, $(n-Bu_4N)_2[W_2O_2Se_2(dmit)_2]_2$ $((n-Bu_4N)_2[17])$ con rendimientos relativamente bajos (en general inferiores al 20 %).

Otra de las rutas empleadas se muestra en el esquema 4.1 c, y consiste en la utilización de la serie de compuestos moleculares catiónicos $[M_3Q_4(dppe)_3Br]^+$ ($M = Mo, W; Q = S, Se$) que contienen la unidad estructural tipo B₁. Estos precursores son homólogos a la mezcla de compuestos $[M_3Q_4(PPh_3)_y(disolv)_xCl_z]^+$ descritos arriba y obtenidos en la reacción de las fases poliméricas con trifenilfosfina. La reacción aeróbica de estos complejos moleculares $[M_3Q_4(dppe)_3Br]^+$ con la sal de zinc del ligando dmit también proporciona la serie de compuestos diméricos $((n-Bu_4N)_2[14])$, $((n-Bu_4N)_2[15])$, $((n-Bu_4N)_2[16])$ y $(n-Bu_4N)_2[17]$. Los rendimientos nuevamente son relativamente bajos y en general no hay una marcada diferencia entre los rendimientos obtenidos mediante las reacciones esquematizadas en 4.1 b y 4.1 c.

Una vez demostrado que la degradación de clústeres trinucleares es un método adecuado para preparación de compuestos diméricos con el ligando dmit, también evaluamos la extensión de esta ruta de síntesis a otros ditiolenos. En general, los resultados obtenidos con precursores de otros ligandos ditioleno, permitieron obtener el compuesto dinuclear correspondiente. A modo de ejemplo, en esta sección también se detalla la síntesis y caracterización del derivado con el ligando dmid de fórmula $(n-Bu_4N)_2[Mo_2O_2S_2(dmid)_2]$ $((n-Bu_4N)_2[18])$. Estos resultados

ponen de manifiesto que la degradación aeróbica de compuestos trinucleares no solo permite la preparación fácil de una serie completa de complejos dinucleares con unidad central $M_2O_2Q_2$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$), sino que también representa un método que puede extenderse a otros ligandos.

Todos los compuestos dinucleares preparados se han identificado por espectroscopia IR y Raman. Los espectros de dichos compuestos se caracterizan por la presencia de bandas asociadas al ligando dmit que aparecen en torno a 1450 cm^{-1} (enlaces $C=C$) y 1050 cm^{-1} (enlaces $C=S$).^[22] En el caso del compuesto con el ligando dmid, el espectro muestra dos bandas intensas a 1663 y 1613 cm^{-1} que se asignan al grupo carbonilo del ligando.^[23] En relación a la presencia de dos enlaces $M=O$ y debido a que éstos se disponen en una conformación *sin*, se esperan encontrar dos bandas alrededor de 950 cm^{-1} pertenecientes a los modos *stretching* simétrico y antisimétrico. La banda correspondiente a $\nu(M=O)_{\text{antisim}}$ suele ser intensa en el espectro de IR^[24] y aparece en todos los compuestos dinucleares $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2$ [**14-18**] a la frecuencia de $943\text{-}960\text{ cm}^{-1}$. Según la bibliografía, la banda correspondiente al modo simétrico $\nu(M=O)_{\text{sim}}$ aparece en el espectro Raman como una banda de intensidad media^[24,25] y efectivamente, las identificamos en los espectros Raman de todos nuestros compuestos $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2$ [**14-18**] entre 932 y 957 cm^{-1} . Respecto a las frecuencias de vibración para los enlaces $C=C$, $C-S$ y $M=O$ no existen cambios significativos dentro de la serie de compuestos $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2$ [**14-18**], así como tampoco se observan diferencias en las bandas relacionadas con los enlaces metal-calcógeno que aparecen por debajo de 400 cm^{-1} .

Con respecto al mecanismo íntimo que opera en la ruptura de las unidades M_3Q_4 del tipo B_1 para generar los dímeros mencionados arriba, queda claro que las especies que directamente evolucionan a los compuestos diméricos son los complejos de fórmula general $[M_3Q_4(\text{ditioleno})_3]^{2-}$. En el caso del derivado con molibdeno y azufre $[Mo_3S_4(\text{dmit})_3]^{2-}$, la degradación permite generar el correspondiente dímero con un rendimiento elevado (82%). Este hecho experimental sugiere que la transformación debe operar principalmente a través de la reacción (4.1) sin que aparezcan reacciones laterales.



De este modo, cada especie trinuclear genera el dímero correspondiente y una especie mononuclear [Mo] no identificada. En el caso de los derivados de selenio y wolframio, los bajos rendimientos pueden atribuirse a la menor reactividad de las fases poliméricas empleadas como productos de partida, junto a la ineficiencia del reemplazamiento de ligandos difosfina por ligandos ditioleno. Esta vía de síntesis recuerda al método denominado “cluster cracking” utilizado para preparar complejos con ligandos ditioleno, en los que la capacidad quelante de este ligando se utiliza para fragmentar unidades clúster y formar nuevos compuestos de menor nuclearidad, mediante reensamblaje de estas unidades, tal como se esquematiza en la figura 4.12.^[26,27]

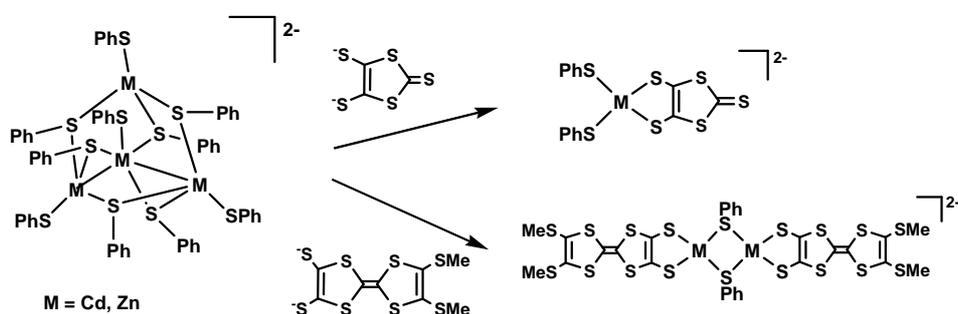


Figura 4.12

Rutas de síntesis descritas en la bibliografía, basadas en la fragmentación de unidades de alta nuclearidad.

En estos ejemplos, un ligando ditioleno reemplaza los ligandos tiofenol periféricos, de manera que debido a su naturaleza bidentada provoca la ruptura de los enlaces $M-S_{puente}$. De este modo, tiene lugar la consiguiente reorganización de las unidades metálicas para obtener el compuesto dinuclear $[M_2(C_8H_6S_8)_2(\mu-SPh)_2]^{2-}$ o los monómeros $[M(dmit)_2(SPh)_2]^{2-}$ ($M = Cd, Zn$). A pesar de la similitud entre estos ligandos y los utilizados en este trabajo, existen diferencias importantes entre estos dos procesos de fragmentación, ya que en nuestro caso la ruptura conlleva la oxidación del metal, al igual que ocurría en la fragmentación oxidativa de los clústeres M_3S_4 en medio neutro descrita por Cotton y a la que hacemos referencia en la introducción.

La reactividad de metales del grupo VI con grupos oxo terminales proporciona a priori un amplio abanico de posibilidades a la hora de preparar nuevos compuestos. En la última parte de esta sección, se ha investigado la reactividad de los compuestos dinucleares descritos en algunas reacciones características de compuestos metálicos del grupo VI con ligandos oxo terminales y que representamos en la figura 4.13.

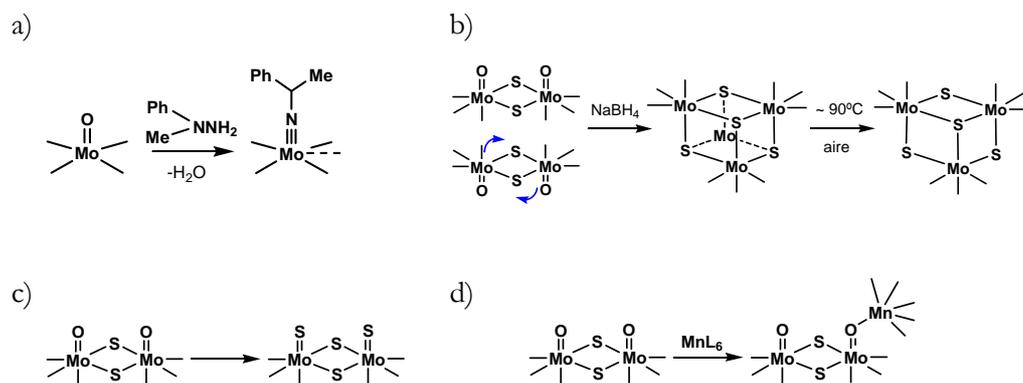


Figura 4.13

Esquemas de reacción de compuestos con ligandos oxo terminales con a) hidracinas, b) un agente reductor, c) agentes sulfurantes y d) un segundo metal.

Por ejemplo, la condensación de hidracinas con los grupos funcionales Mo=O se ha observado en los compuestos cuboidales heterobimetálicos de fórmula $[(\text{MoOCl}_2)\{\text{MoCl}_2(\text{DMF})\}-(\text{Cp}^*\text{Ir})_2(\mu_3\text{-S})_4]$.^[28-30] En la década de los 90 Sykes *et al.* consiguieron preparar complejos cuboidales Mo_3S_4 y Mo_4S_4 mediante el acoplamiento reductivo de complejos dinucleares $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_4]$ en presencia de NaBH_4 .^[31,32] Del mismo modo, la sustitución de oxígenos terminales por azufres se ha descrito utilizando agentes sulfurantes como propilensulfuro.^[33,34] Recientemente, los grupos funcionales Mo=O se han utilizado como grupo bifuncional para la coordinación de un segundo metal a través del oxígeno terminal, tal y como se muestra en la reacción de la figura 4.13 d).^[35]

En el presente trabajo hemos evaluado la reactividad de los complejos $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2$ [14-18] en los diferentes procesos esquematizados en la figura 4.13. En ningún

caso se han obtenido evidencias sobre la formación de los productos esperados: condensación de hidracinas (a), complejos cuboidales (b), sustitución de oxígeno por azufre (c) ó funcionalización con un segundo metal (d). Es posible que la coordinación de ligandos ditioleno provoque una desactivación de los grupos funcionales M=O confiriéndoles un carácter inerte frente a estos agentes.

4.2.2 ESTRUCTURA MOLECULAR

Las estructuras de los complejos $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dmit})_2]_2$ ($(\text{PPh}_4)_2[\mathbf{14}]$), $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dmit})_2]_2$ ($(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{16}]$), $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_2\text{SO}_2\text{Se}_2(\text{dmit})_2]_2$ ($(\text{PPh}_4)_2[\mathbf{17}]$) y $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dmid})_2]_2$ ($(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{18}]$) se ha determinado mediante difracción de rayos X en monocristal. Los compuestos $(\text{PPh}_4)_2[\mathbf{14}]$ y $(\text{PPh}_4)_2[\mathbf{17}]$ cristalizan en el grupo espacial $\text{P2}_1/\text{c}$ y son isoestructurales. El complejo $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{16}]$ cristaliza en el grupo espacial ortorrómbico Pbcn . La estructura del compuesto $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{14}]$ se ha descrito recientemente y cristaliza en este mismo grupo espacial Pbcn .^[36] Estas evidencias experimentales ponen de manifiesto que los contraiones juegan un papel estructural crucial a la hora de determinar el empaquetamiento de los compuestos que contienen el ligando dmit. El compuesto con ligandos dmid $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{18}]$ cristaliza en el grupo espacial monoclinico $\text{C2}/\text{c}$. Las cuatro estructuras presentan características geométricas similares. En la figura 4.14 aparecen representados los dianiones de los compuestos dinucleares $(\text{PPh}_4)_2[\mathbf{16}]$ y $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{18}]$. En la tabla 4.1 se muestra un listado de las distancias de enlace que se han analizado, junto con otras distancias pertenecientes a otros complejos dinucleares que poseen la misma unidad central $\text{M}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2$.

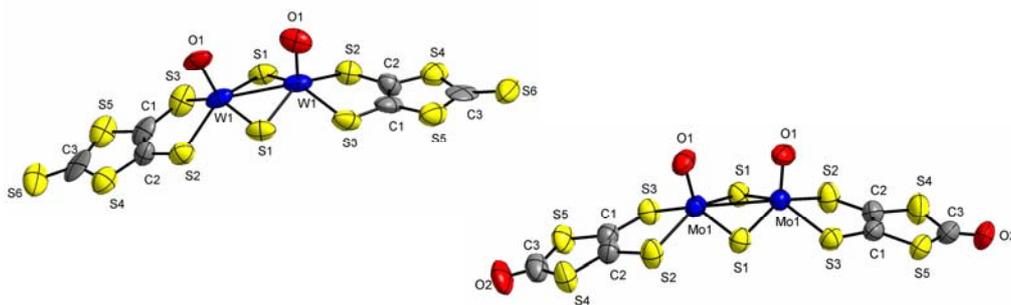


Figura 4.14

Representación ORTEP de los dianiones $[\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dmit})_2]^{2-}$ ($[\mathbf{16}]^{2-}$) y $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dmid})_2]^{2-}$ ($[\mathbf{18}]^{2-}$).

El primer entorno de coordinación del metal presenta una geometría de pirámide cuadrada plana (sin tener en cuenta las interacciones metal-metal) cuyo vértice lo ocupa el oxígeno y la base la conforman los dos azufres puente y los dos azufres pertenecientes al ligando. De esta forma, cada átomo metálico aparece pentacoordinado sin tener en cuenta los enlaces metal-metal. Los átomos de oxígeno terminales en todos los complejos presentan una configuración *sin*. Los átomos metálicos están situados 0.7 Å por encima del plano definido por los dos átomos de azufre puente y los dos átomos de azufre del ligando ditioleno. Esta disposición geométrica es habitual en los dímeros de fórmula general $M_2X_2(\mu-Q)_2L_2$ (X = O, S, Se; Q = S, Se) donde L representa una gran variedad de ligandos como ditiocarbamatos, maleonitriloditiolato, ditiolfosfatos, ditiolenos mixtos y ligandos sulfuro o poliselenuros.^[19,20,24,37-41]

La distancia metal-metal en todos los compuestos (2.817(2)-2.8715(14) Å) es consistente con la presencia de un enlace sencillo y con un estado de oxidación +5 para cada metal. En los compuestos con azufres puente, esta distancia entre metales no varía al intercambiar wolframio por molibdeno. En cambio, al introducir selenio en los puentes calcogenuro en lugar de azufre, se produce un aumento de 0.06 Å en la distancia W-W tal y como cabe esperar al aumentar el tamaño del calcógeno.

Las distancias metal-oxígeno oscilan entre 1.658(3)-1.778(14) Å y son consistentes con un enlace doble. Estas distancias M=O aumentan significativamente al sustituir los átomos de molibdeno por wolframio, debido al aumento del tamaño del metal. Este aumento es más acusado en los compuestos que presentan azufres puente que en los de selenio. En el caso de los compuestos mononucleares con fórmula general $[MO(\text{ditioleno})_2]^{2-}$ (M = Mo, W) también se observa un aumento de la distancia de enlace M=O cuando se trata de los compuestos de wolframio. La distancia W=O en el compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[W_2O_2S_2(\text{dmit})_2]_2$ ((n-Bu₄N)₂[**16**]) disminuye 0.09 Å al reemplazar los átomos de azufre por selenio. Finalmente, la distancia del metal a los azufres del ligando permanece prácticamente constante en todos los complejos.

Tabla 4.1

Distancias de enlace (*A*) y ángulos más representativos de oxocomplejos dimuocares.

Distancia (<i>A</i>)	M-M	M-(μ -Q)	M=O	M-S _{Ligando}	Π^a	θ^b
[Mo ₂ O ₂ (μ -S) ₂ (dmit) ₂] (PPh ₄) ₂ (14)	2.817(2)	2.342(3)- 2.366(3)	1.678(7)- 1.691(7)	2.425(4)- 2.452(3)	135.9	19.9- 24.7
(n-Bu ₄ N) ₂ [Mo ₂ O ₂ (μ -S) ₂ (dmit) ₂] ^[36]	2.8223(12)	2.316(2)	1.658(3)	2.427(26)- 2.436(2)	143.4	20.1
(n-Bu ₄ N) ₂ [W ₂ O ₂ (μ -S) ₂ (dmit) ₂] (n-Bu ₄ N) ₂ (16)	2.825(2)	2.316(6)- 2.329(6)	1.788(14)	2.429(6)- 2.434(6)	141.8	18.9
(PPh ₄) ₂ [W ₂ O ₂ (μ -Se) ₂ (dmit) ₂] (PPh ₄) ₂ (17)	2.8715(14)	2.434(3)- 2.447(3)	1.700(15)- 1.736(17)	2.406(8)- 2.433(6)	135.5	15.3- 25.5
(n-Bu ₄ N) ₂ [Mo ₂ O ₂ (μ -S) ₂ (dmid) ₂] (n-Bu ₄ N) ₂ (18)	2.816(2)	2.326(3)- 2.340(2)	1.665(5)	2.402(3)- 2.429(2)	137.8	17.4
(n-Et ₄ N) ₂ [Mo ₂ O ₂ (μ -S) ₂ - (S ₂ C ₂ (COOMe) ₂) ₂] ^[43]	2.853(1)	2.327(3)- 2.341(3)	1.671(6)- 1.677(6)	2.408(3)- 2.403(3)	148.0	3.9
Mo ₂ O ₂ (μ -S) ₂ -[S ₂ P(OEt) ₂] ₂ ^[24]	2.828(3)	2.291(3)- 2.322(5)	1.66(1)	2.466(4)- 2.508(5)	149.3	

^a Ángulo definido por los planos M-(μ -S)₂. ^b Ángulo formado por el metalociclo M₂S₂C₂.

Rohmer *et al.* realizaron un estudio teórico detallado sobre las características geométricas de compuestos de fórmula general $M_2X_2S_2(\text{ditioleno})_2$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $X = \text{O}, \text{S}$) mediante cálculos DFT, donde se analizaron distancias y ángulos de enlace y donde se hizo un especial hincapié en la estabilidad de la configuración *sin* que adoptan este tipo de moléculas.^[42] Los ángulos Π entre los planos definidos por los tres átomos $M(\mu\text{-S})_2$ oscilan entre 135° y 143° para la serie de aniones con ligandos ditioleno mostrados en la tabla 4.1. Estos valores inferiores a 180° son característicos de compuestos diméricos con una disposición *sin* de los átomos de oxígeno terminales, mientras que los dímeros con una disposición *trans* presentan valores próximos a 180° . No se aprecia una tendencia clara del valor del ángulo Π respecto a la composición molecular de los dímeros. Sin embargo, existe una ligera tendencia hacia valores más altos para los derivados cristalizados como sal de tetrabutilamonio con respecto a los compuestos homólogos con tetrafenilfosfonio.

Una característica estructural propia de complejos con ligandos ditioleno hace referencia a la disposición plegada del metalaciclo $\text{Mo}(\text{S}_L)_2(\text{C}_L)_2$ formado por el metal y el ligando ditioleno. En particular, en el ángulo de giro a través del eje bisagra definido a través de los átomos $\text{S}_L\text{-S}_L$, tal como se representa en la Figura 4.15.

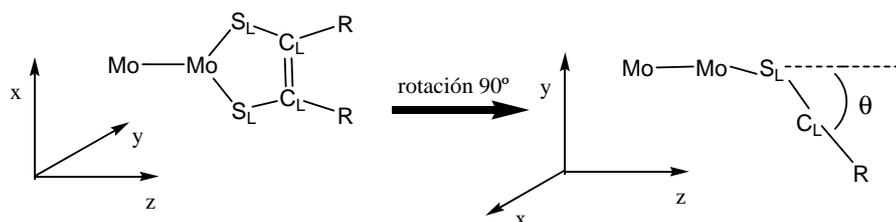


Figura 4.15

Representación esquemática del entorno de coordinación sobre un átomo de molibdeno y el ángulo θ formado entre los planos $\text{Mo}(\text{S}_L)_2$ y $\text{Mo}(\text{S}_L)_2(\text{C}_L)_2$.

En esta misma figura se define θ como el ángulo entre el plano formado por un metal y los dos átomos de azufre del ditioleno (MoS_LS_L) y el plano definido por el esqueleto del ligando ($\text{S}_L\text{S}_L\text{C}_L\text{C}_L$). Este tipo de plegamiento se ha observado en enzimas mononucleares de molibdeno y wolframio, así como en materiales moleculares conductores y sus variaciones pueden estar asociadas a factores electrónicos o estéricos dependiendo del sistema metálico en cuestión.^[44,45]

Los ángulos θ observados para los dianiones que poseen tetrabutilamonio como contraión son 17.4° para $[\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dmit})_2]^{2-}$ (**[16]**²⁻) y 18.9° para $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dmit})_2]^{2-}$ (**[18]**²⁻). En los complejos con tetrafenilfosfonio como contraión, los ángulos aparecen ligeramente más distorsionados que los anteriores, presentando valores de 19.9° y 24.7° para $[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dmit})_2]^{2-}$ (**[14]**²⁻) y 15.3° y 25.5° para $[\text{W}_2\text{O}_2\text{Se}_2(\text{dmit})_2]^{2-}$ (**[18]**²⁻). No se observa ninguna tendencia en la variación del ángulo θ al cambiar el metal, los calcógenos puente o el ligando ditioleno. En consecuencia, las diferencias más significativas en este ángulo se atribuyen a los contraiones y por tanto, a factores de empaquetamiento.

El efecto del contraión en complejos mononucleares con ditioleno ha sido ya descrito sin que se aprecie una tendencia clara sobre el ángulo θ descrito en el párrafo anterior. En general el efecto del contraión se plasma en una distorsión impredecible que puede ser la causa de variaciones inusuales en las distancias de enlace. En este sentido, Fourmigué *et al.* describen que la principal fuerza responsable de los valores que adopta el ángulo θ se debe al empaquetamiento en el sólido, ya que la presencia de diferentes contraiones en el mismo compuesto da lugar a valores muy diversos de θ . Concretamente en el compuesto $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{dmit})]\text{A}$, los valores de θ dependen del anión utilizado ($\text{A} = \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6, \theta = 0^\circ$; $\text{A} = \text{BF}_4, \theta = 23.2^\circ$; $\text{A} = \text{Br}, \theta = 30.4^\circ$).^[46-48] Finalmente, el cambio del ligando ditioleno dmit por el ligando diselenoleno dsit en estos complejos resulta en valores más elevados, por ejemplo en el compuesto $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{dmit})]\text{AsF}_6$ el ángulo θ es nulo, mientras que en el compuesto $[\text{Cp}_2\text{W}(\text{dsit})]\text{AsF}_6$ dicho ángulo es 30.1° .^[49]

4.2.3 REACTIVIDAD EN FASE GAS

La implementación de técnicas de ionización suaves para el estudio mediante espectrometría de masas se ha posicionado como una herramienta muy poderosa para el análisis de compuestos organometálicos y/o de coordinación. En particular, la espectrometría de masas electrospray (ESI-EM) permite, en la mayoría de los casos, transferir a fase gas moléculas intactas presentes en disolución y por lo tanto es una herramienta ideal para detectar intermedios de reacción en procesos catalíticos complejos o estudiar la especiación de sistemas inorgánicos.^[50-54]

Paralelamente a la introducción de técnicas suaves como el electrospray en espectrometría de masas, también se han desarrollado sistemas de analizadores de masas en tándem, es decir, varios analizadores situados sucesivamente. De este modo surgen los experimentos de masas denominados en tándem (ESI-EM²), que suelen referirse como “reactividad unimolecular” cuando se utiliza un gas inerte de colisión (por ejemplo, argón) y proporcionan información muy valiosa sobre los compuestos de interés. La representación esquemática de un experimento de masas en tándem se muestra en la figura 4.16, para el caso concreto de un espectrómetro de masas con una configuración de triple cuadrupolo.

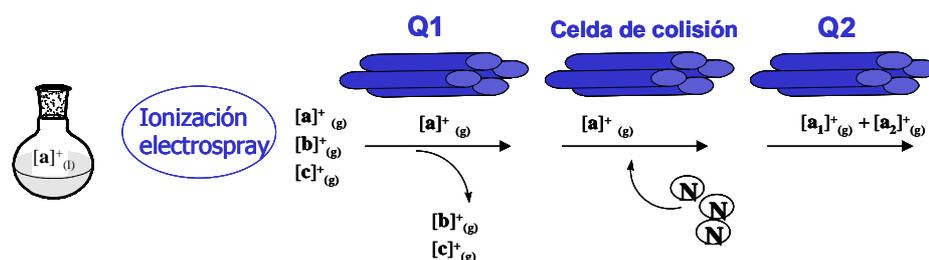


Figura 4.16

Representación esquemática de un experimento de masas en tándem.

Básicamente, un experimento de masas en tándem consiste en i) transferir a fase gas un analito presente en disolución ($a_{(l)} \rightarrow a_{(g)}^+$); ii) separarlo en el primer analizador (Q1) de otras posibles especies ($b_{(g)}^+$ o $c_{(g)}^+$); iii) estudiar su fragmentación al acelerar el correspondiente ión y hacerlo colisionar con un gas inerte y iv) detectar los productos de disociación ($a_{1(g)}^+$ o $a_{2(g)}^+$) en el segundo analizador (Q2). La simple implementación de uno o varios analizadores consecutivos permite hoy en día llevar a cabo este tipo de experimentos en espectrómetros de masas comerciales. A pesar de la simplicidad de este experimento, se puede llegar a obtener información muy importante sobre los iones objeto de estudio. A continuación se ponen en relevancia dos aplicaciones de la espectrometría de masas en tándem para el estudio de complejos metálicos:

- Como herramienta de diagnóstico estructural mediante la identificación de los iones producto generados en un experimento de masas en tándem, se puede obtener información estructural sobre los iones de interés ($a_{(g)}^+$). Por ejemplo, algunos alcofos metálicos $[M-OR]^+$ tienden a fragmentarse mediante el reordenamiento de McLafferty para generar los correspondiente derivados hidroxilo $[M-OH]^+$ en fase gas

más el alqueno correspondiente, lo cual se puede utilizar como diagnóstico estructural de la presencia de grupos alcoxo.^[55] Otro ejemplo más evidente hace referencia a la determinación del número de ligandos carbonilo presentes en un complejo metálico, el cual se lleva a cabo directamente a partir del número de iones producto correspondientes a pérdidas de 28 unidades de masa.^[56]

- En la determinación del mecanismo de formación de los iones producto; mediante el estudio en fase gas de la fragmentación de iones es posible trazar posibles paralelismos con reacciones que ocurren en disolución. En general, las reacciones de fragmentación en fase gas suelen representar reacciones en disolución que ocurren en sentido reverso. Por ejemplo, la fragmentación en fase gas de clústeres tetranucleares con unidad $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2-}$ genera especies diméricas $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^-$ mientras que las especies oxidadas $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^-$ homólogas dan lugar a caminos de fragmentación completamente diferentes. Dicha fragmentación en fase gas para el derivado $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2-}$, también ocurre en disolución pero en sentido reverso, es decir, los dímeros $[\text{Fe}_2\text{S}_2]^-$ generan el tetrámero $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^{2-}$ y no su homólogo oxidado $[\text{Fe}_4\text{S}_4]^-$.^[57,58]

Con respecto a la química de ditiolenos metálicos, la utilización de la ESI-EM es una herramienta habitual para la caracterización y el seguimiento de sus reactividades.^[19,59] Esto ha quedado reflejado en la sección anterior de este trabajo con objeto de identificar los intermedios involucrados en la degradación de las especies trinucleares. Sin embargo, no existen muchos trabajos donde se describan experimentos de masas en tándem en el campo que nos concierne. En el año 2004 el grupo de O'Hair describió la reactividad unimolecular del compuesto $[\text{MoO}_2(\text{mnt})_2]^{2-}$ (mnt = maleonitrilo) que generaba las especies $[\text{MoO}_2(\text{mnt})]^-$ y el radical maleonitrilo. La fragmentación posterior de este radical permite generar especies presentes en medios interestelares como el heterocumuleno SCCN^- y proponer su mecanismo de formación.^[60] Junto con los experimentos sobre los dímeros $[\mathbf{14-18}]^{2-}$ que se presentan a continuación, únicamente se han estudiado mediante ESI-EM² otros compuestos dinucleares con ligandos ditioleno de fórmula $[\text{Mo}_2\text{S}_2\text{O}_2(\text{S}_2)(\text{ditioleno})]^{2-}$.^[61] En la sección siguiente, nuestro objetivo está relacionado con las aplicaciones descritas arriba y que hacen referencia a la obtención de información estructural así como a la posibilidad de trazar paralelismos entre el comportamiento en fase gas y en disolución.

4.2.3.1 DISOCIACIÓN UNIMOLECULAR EN FASE GAS Y DIAGNÓSTICO ESTRUCTURAL DE LIGANDOS DITIOLENO

En el presente apartado se describe la reactividad unimolecular en fase gas de los aniones $[14-18]^{2-}$ con objeto de determinar sus caminos de fragmentación. Para este estudio partimos de disoluciones diluidas (ca. 1×10^{-4} M) de estos compuestos, que se analizaron con un espectrómetro de masas en tándem con una configuración de triple cuadrupolo. Los dianiones de interés fueron seleccionados con el primer cuadrupolo, se hicieron colisionar a diferentes energías de colisión con argón en la celda de colisión a la vez que se analizaban los nuevos iones producto formados con el tercer cuadrupolo. En general, los caminos de fragmentación observados para la serie de dianiones con el ligando dmit $[14-17]^{2-}$ son prácticamente idénticos, hecho que confirma una organización molecular similar para todos los dianiones. A continuación se describe la fragmentación en fase gas del dianión $[14]^{2-}$, que también es aplicable a $[15-17]^{2-}$. En la figura 4.17 se observan los espectros de masas ESI-EM² al utilizar diferentes energías de colisión.

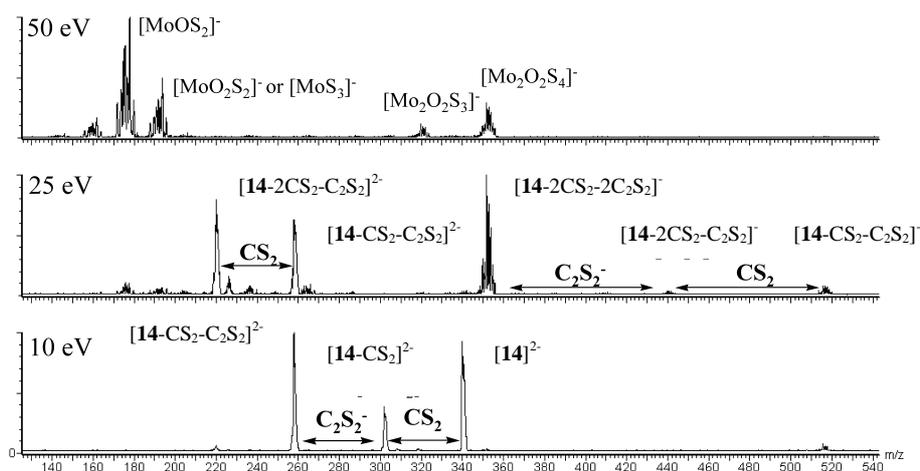
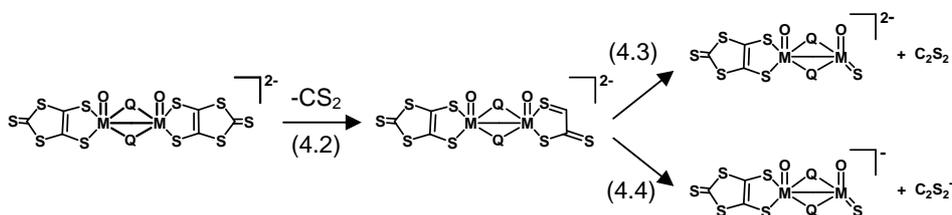
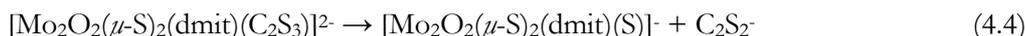
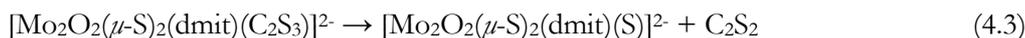
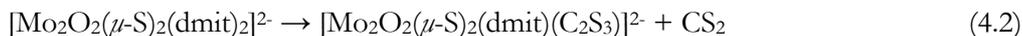


Figura 4.17

Espectro de masas CID a diferentes energías de colisión para el compuesto $[Mo_2O_2(\mu-S)_2(dmit)_2]^{2-}$ ($[14]^{2-}$). El pico correspondiente al fragmento $[C_2S_2]^-$ ($m/z = 88$ uma) no se muestra para mantener las otras especies dentro de la escala adecuada.

Cuando se utiliza una energía de colisión baja (10 eV) para fragmentar el dianión $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{dmit})_2]^{2-}$ (**[14]**²⁻) se observa la aparición de tres nuevos iones producto, junto con el pico correspondiente al ión seleccionado que en este caso es **[14]**²⁻. Estas fragmentaciones en fase gas se representan en las reacciones (4.2), (4.3) y (4.4) y en el esquema 4.2.

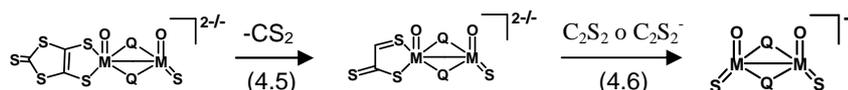
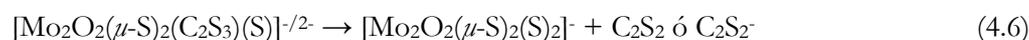
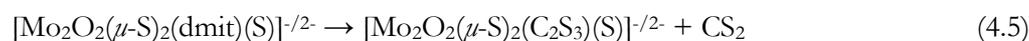


Esquema 4.2

Camino de fragmentación para las especies $[\text{M}_2\text{O}_2\text{Q}_2(\text{dmit})_2]^{2-}$ cuando se aplica una energía de colisión de 10 eV.

Las reacciones (4.2) y (4.3) se corresponden con una rotura parcial del ligando dmit que formalmente genera las especies neutras CS_2 y C_2S_2 para dar lugar a las especies $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{dmit})(\text{C}_2\text{S}_3)]^{2-}$ ($m/z = 302$) y $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{dmit})(\text{S})]^{2-}$ ($m/z = 258$), respectivamente. También se observa la presencia del ión monocargado $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{dmit})(\text{S})]^{-}$ en menor abundancia y del fragmento no metálico $[\text{C}_2\text{S}_2]^{-}$ ($m/z = 88$) generado en el proceso definido por la reacción (4.4). Al aumentar la energía de colisión hasta 25 eV, se produce una ruptura en dos pasos del ligando ditioleno que quedaba intacto en los iones $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{dmit})(\text{S})]^{-/2-}$ y al igual que en las reacciones (4.2)-(4.4), se libera CS_2 y C_2S_2 . Bajo estas condiciones de fragmentación, se comienza a observar una mayor presencia de iones producto cargados con una sola carga negativa, hecho que es habitual a medida que se reduce

el tamaño molecular de los iones en fase gas. Estas fragmentaciones en fase gas se representan en las reacciones (4.5), (4.6) y en el esquema 4.3.



Esquema 4.3

Camino de fragmentación para las especies $[\text{M}_2\text{O}_2\text{Q}_2(\text{dmit})_2]^{2-}$ cuando se aplica una energía de colisión de 25 eV.

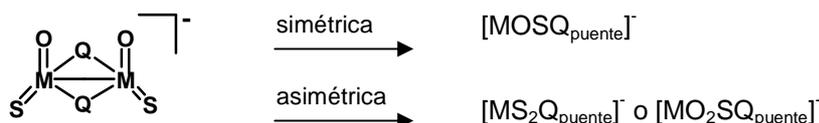
En estas condiciones, el espectro de masas del complejo $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{dmit})(\text{S})]^{-/2-}$ muestra los picos correspondientes a los aniones $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{C}_2\text{S}_3)(\text{S})]^{-}$ y $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{C}_2\text{S}_3)(\text{S})]^{2-}$ debidos a la expulsión de un fragmento CS_2 (reacción (4.5)). En una etapa posterior, estos dos iones se rompen expulsando C_2S_2 o C_2S_2^{-} para dar la especie monoaniónica de fórmula $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S})_2]^{-}$. El análisis de masas en tándem del dianión $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{C}_2\text{S}_3)(\text{S})]^{2-}$ generó únicamente dos iones producto que se identifican como $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S})_2]^{-}$ y $[\text{C}_2\text{S}_2]^{-}$. Este hecho confirma que las especies isoestructurales $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{C}_2\text{S}_3)(\text{S})]^{-}$ y $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{C}_2\text{S}_3)(\text{S})]^{2-}$ generan tanto C_2S_2 como C_2S_2^{-} .

Tal como se ha mencionado anteriormente, la fragmentación para el resto de dímeros $[\mathbf{15}]^{2-}$ - $[\mathbf{17}]^{2-}$ con el ligando dmit es equivalente a la descrita para el derivado de molibdeno y azufre $[\mathbf{14}]^{2-}$, de modo que a energías de colisión de aproximadamente 25 eV, el espectro de masas en tándem muestra la presencia mayoritaria de iones producto de fórmula general $[\text{M}_2\text{O}_2\text{Q}_2\text{S}_2]^{-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$).

En todos los casos, al aumentar la energía de colisión por encima de 50 eV, se observó la degradación simétrica de la unidad dinuclear para dar lugar a iones producto mayoritarios que se corresponden con la especie mononuclear $[\text{MOSQ}_{\text{puente}}]^{-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$). Además, se observan picos a $\text{MOSQ}_{\text{puente}} +$

16 u.m.a. que asociamos “tentativamente” a los fragmentos $[\text{MS}_2\text{Q}_{\text{puente}}]^-$ o $[\text{MO}_2\text{SQ}_{\text{puente}}]^-$ que provienen de una disociación asimétrica de la unidad dinuclear seguida de una reorganización de los átomos de oxígeno o de azufre.

En el esquema 4.4 se representan las diferentes vías de fragmentación propuestas para la unidad dimetálica $[\text{M}_2\text{O}_2\text{S}_2(\mu\text{-Q})_2]^-$.



Esquema 4.4

Camino de fragmentación para las especies $[\text{M}_2\text{O}_2\text{Q}_2(\text{dmit})_2]^{2-}$ cuando se aplica una energía de colisión de 50 eV.

Los espectros de masas en tándem para el anión dinuclear con el ligando dmid $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{dmid})_2]^{2-}$ (**[18]**²⁻), son muy parecidos a los espectros descritos para su homólogo **[14]**²⁻ con el ligando dmit. La única diferencia reside en la ruptura del ligando dmid, que tiene lugar a través de la pérdida simultánea de CO, COS y C₂S₂ en lugar de CS₂ y C₂S₂. La fragmentación posterior del ión **[18]**²⁻ ocurre de la misma forma que **[14]**²⁻ a energías de colisión elevadas dando lugar a la especie monoaniónica $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2\text{S}_2]^-$ que se degrada simétricamente a energías más elevadas para dar la especie aniónica mononuclear $[\text{MoOSS}_{\text{puente}}]^-$.

De modo general, se puede concluir que la fragmentación de ditiolenos metálicos diméricos tiende a producirse a través de la ruptura del ligando en varios pasos, en lugar de la típica expulsión del ligando completo. Esta característica podría ser utilizada como huella dactilar de la presencia de ligandos dmit y dmid en otro tipo de complejos. Con objeto de validar si la expulsión de CS₂ y C₂S₂ se puede emplear como herramienta de diagnóstico estructural para confirmar la presencia de ligandos dmit o dmid, hemos estudiado la fragmentación de los clústeres con unidad $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]^{2-}$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmid})_3]^{2-}$ mediante espectrometría de masas en tándem. Los espectros de masas en tándem para los compuestos (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₄(dmit)₃] ((n-Bu₄N)₂**[10]**), (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₄(dmid)₃] ((n-Bu₄N)₂**[11]**) revelan un mecanismo de fragmentación de los ligandos ditioleno equivalente al encontrado para los

compuestos dinucleares y que consiste en la ruptura secuencial en dos pasos (tres pasos para el ligando dmid) de los tres ligandos ditioleno coordinados a la unidad $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$, con lo que queda demostrada la utilidad de la técnica de espectrometría de masas como diagnóstico de la presencia de estos ligandos.

4.2.3.3 PARALELISMO ENTRE REACTIVIDAD EN FASE GAS vs DISOLUCIÓN

La caracterización estructural de complejos de fórmula $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S})(\text{S})_4]^{2-}$ y $[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-S})_2(\text{S})_2]^{2-}$ por Coucouvanis *et al.* pone de manifiesto que existen numerosos compuestos en fase líquida similares a las especies generadas en fase gas descritas en el apartado anterior.^[43,62] A continuación se destacan algunos aspectos relevantes, como resultado de comparar la disociación unimolecular en fase gas de la serie de dímeros $[\mathbf{14-18}]^{2-}$ y el comportamiento encontrado en disolución para algunos calcogenuros mono- o polinucleares con metales del grupo 6.

Tal como se ha mencionado anteriormente, resulta interesante destacar la fragmentación en fase gas de los ligandos dmit y dmid, ya que no tiene lugar la pérdida completa del ligando, sino su ruptura parcial. Los iones producto resultado de la fragmentación de los dímeros $[\mathbf{14-18}]^{2-}$ contienen, en todos los casos, grupos $\text{M}=\text{S}$ que se generan como fruto de la ruptura parcial de los ligandos dmit o dmid. Estas mismas unidades $\text{M}=\text{S}$ las encontramos en los precursores usados para la preparación de complejos con ligandos ditioleno a través de la adición electrofílica de alquinos.^[19,63-66] Por lo tanto, la degradación de los complejos ditioleno $[\mathbf{14-18}]^{2-}$ representan el paso reverso de su síntesis en disolución a partir de precursores metálicos calcogenuro y alquinos.

Otro aspecto interesante sobre los iones producto $[\text{M}_2\text{O}_2(\mu\text{-Q})_2(\text{S})(\text{ditioleno})]^{2-}$ y $[\text{M}_2\text{O}_2(\mu\text{-Q})_2(\text{S})_2]^-$ es que en el entorno de coordinación del metal coexisten los grupo funcionales terminales $\text{M}(\text{O})(\text{S})$. Estos grupos se han identificado también como intermedios de reacción “claves” en el mecanismo de ciertas oxotransferasas de molibdeno^[34,67-69] tal como se representa en la figura 4.18.

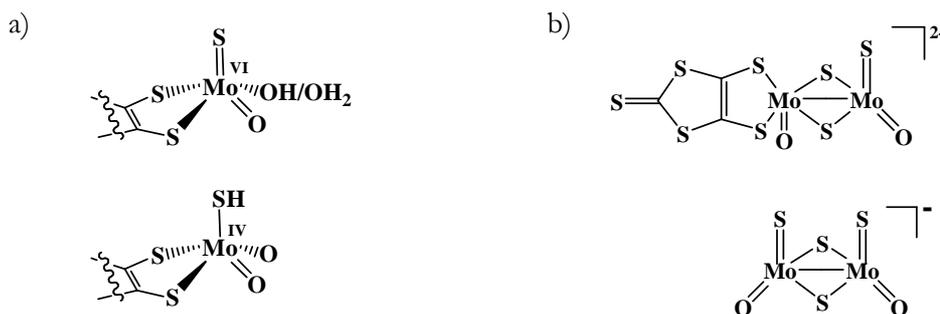


Figura 4.18

a) Representación esquemática de la forma oxidada y reducida de la familia de enzimas xantina-oxidasa y b) Representación esquemática de las especies generadas a través de la fragmentación del ión $[14]^{2-}$.

La preparación en disolución de especies metálicas del grupo 6 donde coexisten ligandos terminales oxígeno y azufre, representa un reto sintético. Esto se debe a la elevada reactividad de estos sistemas que inmediatamente tienden a oligomerizar formando puentes oxo o sulfuro.^[70] En la actualidad se conocen complejos mononucleares con grupos funcionales Mo(O)(S) y ligandos pirazol,^[71-73] pero la presencia de compuestos con unidades Mo(O)(S)(ditioleno) que simulen el centro activo de las enzimas xantina-oxidasa no se ha conseguido preparar, de modo que la reactividad fundamental de estos grupos funcionales todavía permanece desconocida a pesar de su relevancia bioinorgánica.^[68] En este sentido, la posibilidad de generar fácilmente estos grupos funcionales en fase gas ofrece una alternativa para estudiar su reactividad ya que mediante la introducción de reactivos neutros volátiles en la celda de colisión nos puede proporcionar una visión rápida de reactividad fundamental de dichos grupos funcionales M(O)(S).

La estabilidad de los clústeres $[M_3Q_4(\text{difosfina})_3X_3]^+$ en los que M = Mo, W; Q = S, Se; difosfina = dmpe, dppe y X = Cl, Br contrasta con la encontrada para los dímeros $M_2O_2(\mu-Q)_2$ y está bien establecido que en ausencia de agentes fuertemente oxidantes, estos clústeres M_3Q_4 preservan su nuclearidad.^[74,75] Las entidades dinucleares $M_2O_2(\mu-Q)_2$ son menos robustas y se ha mostrado que dichas entidades pueden coexistir en un equilibrio dinámico con especies mononucleares.

4.3 AUTOENSAMBLAJE DE CLÚSTERES CON UNIDAD Mo_3S_7

La construcción de compuestos supramoleculares con estructura de poliedro o jaula mediante autoensamblaje da lugar a sistemas con una gran variedad estructural. En la introducción de este capítulo hemos analizado las tres estrategias utilizadas con esta finalidad. Mediante la ruta de interacción por simetría, Saalfrank *et al.* han conseguido obtener a partir de metilmalonato y yoduro de magnesio en presencia de cloruro de oxalilo el compuesto tridimensional con estructura tipo adamantano que se representa en la figura 4.19.^[76] En la actualidad, esta estrategia se ha extendido a otros metales divalentes tales como Mn, Co, Ni y Zn.^[77,78]

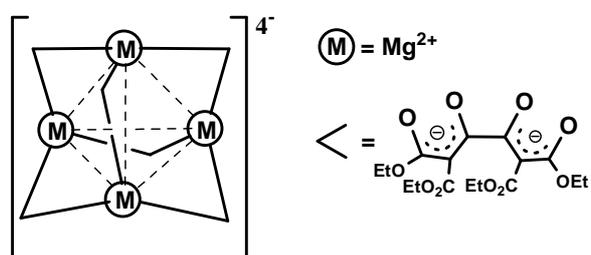


Figura 4.19

Representación esquemática del compuesto tetraaniónico de fórmula molecular $[\text{C}_{96}\text{H}_{120}\text{O}_{60}\text{Mg}_4]^{4-}$.

4.3.1 SÍNTESIS DE UNA NANOCÁPSULA CON 4 UNIDADES Mo_3S_7

En nuestros intentos por obtener conductores unimoleculares mediante oxidación de clústeres dianiónicos $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{L}_3]^{2-}$ con ligandos L = ditioleno y diselenoleno, hemos tratado de extender esta química a ligandos dioxoleno. En particular, hemos abordado la posibilidad de oxidar químicamente el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]^{2-}$ (tcc = tetraclorocatecol) con yodo. El procedimiento de oxidación empleado es equivalente al utilizado en la preparación de los conductores unimoleculares $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{ditioleno}/\text{diselenoleno})_3]$ descritos en el capítulo 3. Sin embargo, la difusión lenta de una disolución de yodo en acetona sobre el clúster $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$ disuelto en diclorometano, da lugar a la formación de monocristales de gran tamaño en forma de aguja. La estructura molecular de este compuesto se ha identificado por difracción de rayos X en monocristal resultando ser un nanoclúster de fórmula

$(\text{PPh}_4)_3\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}$ ($(\text{PPh}_4)_2$ [24]). En este compuesto los clústeres se sitúan en los vértices de un tetraedro y se encuentran unidos covalentemente mediante yodos puente con un átomo de yodo situado en el centro del poliedro definido por las cuatro unidades $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]$, tal como se representa en la figura 4.20 En el siguiente apartado presentaremos una descripción detallada de la estructura.

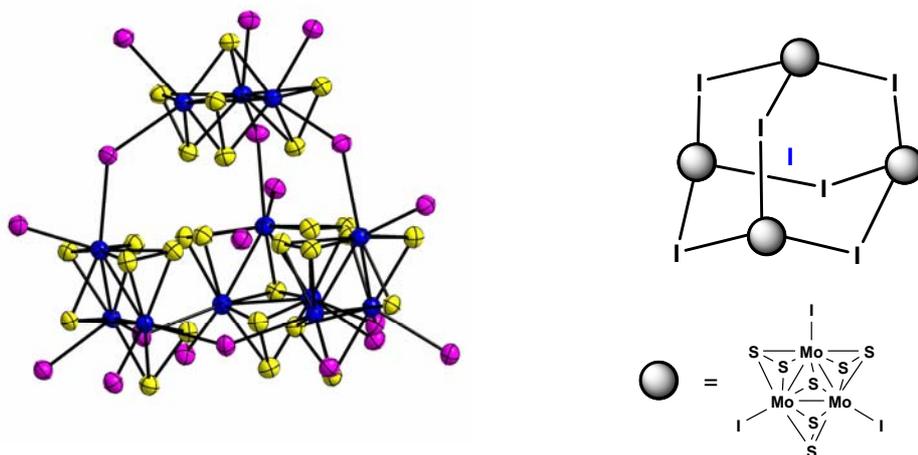
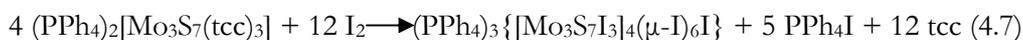


Figura 4.20

Representación ORTEP (izquierda) y esquemática (derecha) del compuesto aniónico $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}^{3-}$.

Este resultado es inesperado ya que la formación de tales ensamblajes tridimensionales moleculares basados en unidades cluster no tiene precedentes. Los rendimientos óptimos para la formación de $(\text{PPh}_4)_3\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}$ se obtienen cuando se utilizan relaciones cluster: I_2 (1:4) con valores que rondan el 50%. El uso de un exceso mayor de yodo no varía significativamente el rendimiento de la reacción, mientras que al utilizar un déficit de yodo la formación de $(\text{PPh}_4)_3\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}$ se ve reducida. Estas evidencias experimentales sugieren una estequiometría global para la reacción según la ecuación (4.7).



Hay que destacar que la utilización de otras fuentes de yodo, tales como $(\text{PPh}_4)\text{I}$ o HI no dieron lugar al producto deseado, lo que pone de manifiesto que la

cinética o termodinámica de oxidación del ligando dioxoleno juega un papel primordial a la hora de dirigir la formación del entramado supramolecular. En este sentido, hay que señalar que la generación del compuesto $(\text{PPh}_4)_3\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}$ implica su cristalización en el seno de reacción formando agujas.

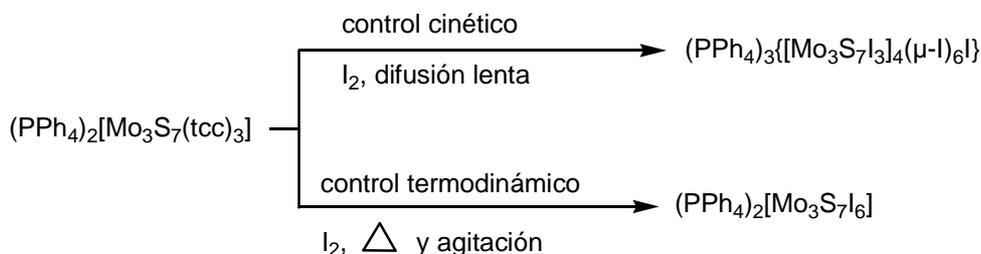
Con objeto de racionalizar la formación de este compuesto y proponer un mecanismo plausible de ensamblaje, hemos llevado a cabo un estudio sintético detallado partiendo del clúster $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$ ($(\text{PPh}_4)_2\mathbf{[9]}$) y evaluando sistemáticamente el impacto de las condiciones de síntesis tales como: a) estequiometría e identidad de la especie oxidante (yodo, bromo etc..) b) condiciones (control termodinámico o control cinético) de la reacción y c) efecto plantilla de contracciones o halógenos en el medio de reacción.

Todos los intentos por extender el proceso representado en la ecuación (4.7) a otros halógenos (Br y Cl) mediante difusión lenta de disoluciones de Br_2 o PhICl_2 en acetona sobre una disolución del clúster $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$ en diclorometano han fracasado, obteniendo como productos de reacción los clústeres moleculares $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$ y $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$.^[79-81] Esta evidencia experimental pone de manifiesto que el tamaño del haluro juega un papel clave a la hora de ensamblar el compuesto tridimensional.

Una inspección de la estructura de tipo adamantano mostrada en la figura 4.20, revela que cada unidad Mo_3S_7 está fusionada a un clúster vecino a través de puentes yoduro con ángulos Mo-I-Mo entre clústeres vecinos de *ca.* 127 ° y distancias Mo-($\mu\text{-I}$) de 2.92 Å. Nosotros creemos que debido al menor radio atómico del cloro y el bromo frente al yodo, cada unidad Mo_3S_7 no puede aproximarse eficientemente a un clúster vecino. Una forma ilustrativa de visualizar este efecto se obtiene a partir de la estructura tipo adamantano representada en la figura 4.20. Una menor distancia Mo-($\mu\text{-X}$) (X = Cl, Br) resultaría en un volumen menor del agregado 3D lo que aumentaría las repulsiones entre los átomos de azufre puente del clúster impidiendo la formación de los derivados de cloro y bromo.

Otros aspectos que resultaron cruciales en la formación del nanoclúster han sido las condiciones de reacción. En este sentido, hemos tratado de forzar la reacción bajo condiciones de control termodinámico (mezclando los reactivos en agitación y calentando) o control cinético (mediante difusión lenta de reactivos que es equivalente a las condiciones de alta dilución típicas de control cinético). De este

modo, si la reacción se lleva a cabo mediante agitación de $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$ y yodo, el producto obtenido es el compuesto $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]$, que permanece en disolución, mientras que mediante difusión lenta sí que se observa la cristalización característica de $(\text{PPh}_4)_3\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}$ tal como se ilustra en el siguiente esquema:



Finalmente, decidimos investigar el papel del contraión o la presencia de haluros en el medio de reacción en la formación del nanoclúster $[\mathbf{24}]^{3-}$. En la formación de agregados supramoleculares, tanto la presencia de distintos contraiones como aniones puede variar significativamente la solubilidad del agregado supramolecular o ejercer una función de molde, dando lugar a especies supramoleculares diferentes. Existen diversos ejemplos en los que se pone de manifiesto la necesidad de una molécula que ejerza la función de “plantilla” para la obtención de ciertas estructuras supramoleculares. Por ejemplo, Fujita *et al.* prepararon compuestos tridimensionales de paladio con estructuras tipo jaula que únicamente se obtenían en rendimientos elevados bajo la presencia de ciertas moléculas “huésped” como por ejemplo 4-metoxifenilacetato sódico.^[82,83]

En nuestro caso, decidimos investigar el papel del contraión en la formación del nanoclúster $(\text{PPh}_4)_3\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}$, cambiando el contraión PPh_4^+ por $\text{n-Bu}_4\text{N}^+$ en el complejo de partida. Bajo estas condiciones, la reacción (4.7) no conduce al nanoclúster $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}^{3-}$, obteniéndose en su lugar el compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]^{2-}$. Este resultado pone de manifiesto que la identidad del contraión juega un papel primordial. Una explicación posible reside en la formación del agregado trianiónico $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}^{3-}$ como subproducto cinético que únicamente puede ser “interceptado” mediante su precipitación en el medio como sal de tetrafenilfosfonio.

Con respecto al efecto molde de aniones, éste resulta especialmente relevante en la química de estado sólido de clústeres Mo_3S_7 , tales como los estudiados aquí. Como hemos visto en capítulos anteriores, los tres átomos de azufre axiales tienen un carácter marcadamente electrófilo y en la cavidad que describen suelen incorporarse aniones pequeños tales como los haluros. Por ejemplo, en 2001, Wu *et al.* describieron la formación de un agregado de fórmula $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtp})_3]_4\text{I}\} \{(\text{HgI}_3)_3\} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{dtp} = \text{S}_2\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$),^[84] donde al igual que ocurre en el proceso de formación de $[\mathbf{24}]^{3-}$, tiene lugar una tetramerización de unidades $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S})_2]_4$ alrededor de un átomo de yodo. Sin embargo, a diferencia del compuesto $[\mathbf{24}]^{3-}$, éste no puede considerarse estrictamente como un clúster de adición ya que los cuatro clústeres Mo_3S_7 únicamente se encuentran unidos mediante interacciones intermoleculares $\text{S}\cdots\text{I}$ con los átomos de azufre del clúster que ocupan las posiciones axiales. En la figura 4.21 se muestra la estructura del tetrámero centrado alrededor de un átomo de yodo.

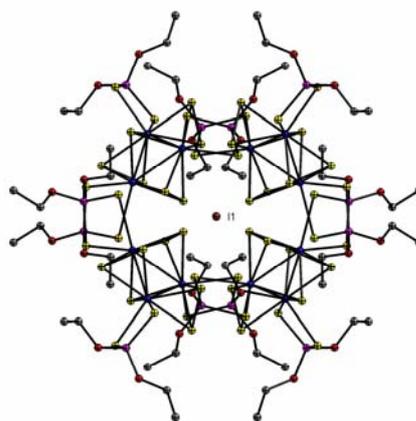


Figura 4.21

Representación estructural del tetrámero $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtp})_3]_4\text{I}\}^{3+}$.

En resumen, las condiciones experimentales utilizadas en el procedimiento de síntesis son fundamentales para la obtención del nanoclúster $(\text{PPh}_4)_3\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}$. Hemos comprobado que la presencia de yodo es imprescindible para la formación de este tipo de estructuras supramoleculares, al igual que realización de la síntesis bajo condiciones de control cinético (difusión

lenta). Por último, el efecto del contracción PPh_4^+ es igual de importante que el resto de condiciones, ya que en presencia de otros cationes no tiene lugar la formación de este clúster tetramérico.

Finalmente, cabe mencionar que esta vía de síntesis no tiene un paralelismo claro con las estrategias sintéticas descritas en la introducción de este capítulo para la formación de estructuras supramoleculares, aunque la podemos considerar entre el enfoque del enlace direccional en el que el metal actúa como un vértice en lugar de una esquina direccional y la estrategia de interacción por simetría, que frecuentemente conduce a estructuras tridimensionales. No obstante en nuestro caso, la formación de estructuras poliédricas no proviene de la naturaleza ramificada de los ligandos sino de la capacidad de estos clústeres para coordinarse con otros mediante enlaces halogenuro puente.

4.3.2 ESTRUCTURA MOLECULAR DE $(\text{PPh}_4)_3\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\}\cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$

El compuesto $(\text{PPh}_4)_3\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\}\cdot 2\text{Me}_2\text{CO}$ cristaliza en el grupo espacial $\text{P-}43n$ perteneciente al sistema cúbico. Esta estructura se define como un tetrámero de cuatro clústeres con unidad central Mo_3S_7 dispuestos alrededor de un átomo de yodo. Estas cuatro unidades clúster del tetrámero están unidas mediante enlaces $\text{Mo}(\mu\text{-I})\text{-Mo}$ con distancias $\text{Mo}(\mu\text{-I})$ de 2.9140(15) Å. El conjunto formado por los cuatro clústeres definen un tetraedro y los átomos de yodo puente ($\mu\text{-I}$) definen un octaedro formando una jaula que se asemeja a la estructura poliédrica del adamantano, tal como se muestra en la figura 4.22.

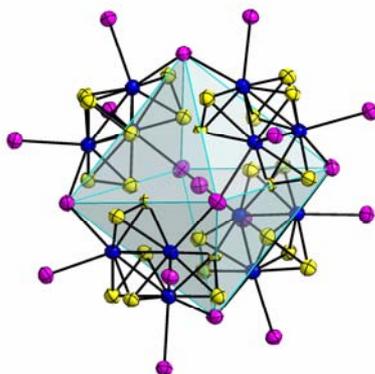


Figura 4.22

Representación ORTEP del anión $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\}^{3-}$ y el octaedro definido por los átomos ($\mu\text{-I}$)

Cada unidad del tetrámero consiste en un clúster trinuclear $[\text{Mo}_3(\mu_3\text{-S})(\mu\text{-S}_2)_3\text{I}_3(\mu\text{-I})_{3/2}]$, donde los átomos metálicos definen un triángulo equilátero con un calcógeno apuntado y 3 ligandos puente disulfuro, tal como se representa en la figura 4.23 a. Los yodos puente están situados en posición *trans* respecto al azufre apuntado ($\mu_3\text{-S}$) y cada uno está compartido por dos unidades clúster. A diferencia de las fases sólidas monodimensionales $\{\text{M}_3\text{Q}_7\text{X}_6\}_n$ en las que las uniones entre los clústeres tienen lugar a través de cuatro átomos de halógeno (ver figura 4.23 b), en el compuesto $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}$ estas uniones se producen a través de 3 átomos de yodo (marcados en tazo discontinuo en la figura 4.23 a, lo que posibilita la formación de una estructura tridimensional.

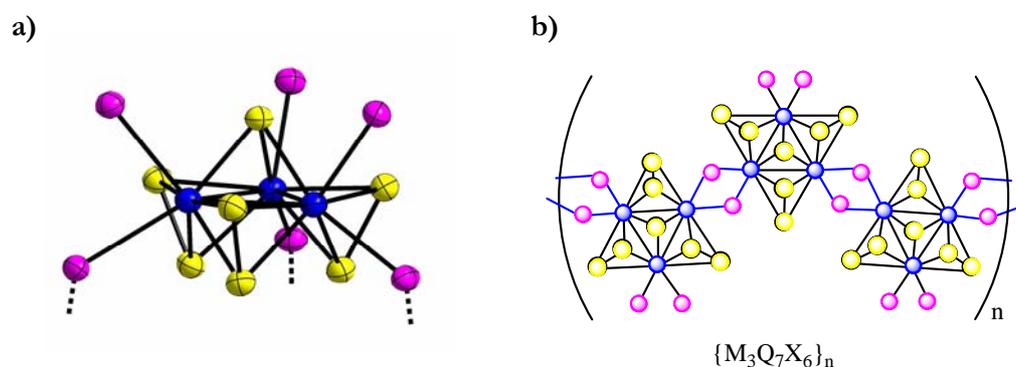


Figura 4.23

a) Representación estructural de la unidad tetramérica $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6$ y b) Representación de las fases sólidas monodimensionales $\{\text{M}_3\text{Q}_7\text{X}_6\}_n$.

La tabla 4.2 resume las distancias de enlace más representativas de los complejos $(\text{PPh}_4)_3[\mathbf{24}]^{3-}$ y $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]$. La distancia Mo-Mo de 2.7376(18) Å en $[\mathbf{24}]^{2-}$ es menor que la observada para la molécula discreta del clúster $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]$ (2.7530[2] Å). El grupo S_2^{2-} puente se describe comúnmente como $\text{S}_{\text{ec}}\text{-S}_{\text{ax}}$, donde S_{ec} se refiere a los átomos de azufre situados en el plano formado por los tres metales y S_{ax} denota a los azufres en posición *trans* respecto al calcógeno apuntado. El enlace $\text{S}_{\text{ec}}\text{-S}_{\text{ax}}$ es 0.02 Å más corto en el compuesto $(\text{PPh}_4)_3\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}$ que en el complejo $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]$. En cambio, las diferencias en las distancias Mo- S_{ec} , Mo- S_{ax} y Mo- $(\mu_3\text{-S})$ no son significativas.

Tabla 4.2

Distancias de enlace promedio (\AA) más representativas del nanoclúster $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}^{3-}$ y del complejo $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]^{2-}$.

Distancia (\AA)	$\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}^{3-}$	$[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]^{2-}$
Mo-Mo	2.7376(18)	2.7528[2]
Mo-(μ_3 -S)	2.3507(35)	2.351[2]
Mo-(μ -S _{cc})	2.487[4]	2.490[4]
Mo-(μ -S _{ax})	2.392[2]	2.396[8]
Mo-(μ -I _{trans}) ^a	2.9140(15)	2.883[13]
Mo-I _{cis} ^b	2.7826(16)	2.819[11]
S _{ax} -S _{cc}	2.0141(50)	2.034[3]

^a Distancia Mo-(S, Se, O) *trans* al enlace Mo-(μ_3 -S)

^b Distancia Mo-(S, Se, O) *cis* al enlace Mo-(μ_3 -S)

[] Desviación estándar del valor promedio

Los ligandos yoduro tanto en $[\mathbf{24}]^{3-}$ como en $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]^{2-}$ están situados de forma asimétrica con respecto al plano que definen los átomos metálicos. En ambos casos, la distancia entre el metal y el yodo situado en *trans* con respecto del azufre apuntado (μ_3 -S) es mayor que el enlace Mo-I_{cis}. Las diferencias entre estas distancias de enlace son 0.13 \AA para $[\mathbf{24}]^{3-}$ y 0.06 \AA para $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]^{2-}$. La mayor diferencia observada en $[\mathbf{24}]^{3-}$ se justifica por la participación del átomo de yodo en *trans* en el enlace Mo-(μ -I)-Mo. La misma tendencia observada en las distancias de enlace Mo-I en el clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]^{2-}$ se aplica a los complejos homólogos de Br y Cl.^[79] En el caso de los compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$ existen estudios de reactividad donde los productos de sustitución corresponden tanto al intercambio de los átomos de bromo, en posición *cis* al azufre apuntado, por anilinas, como a la sustitución de un átomo de bromo en *trans* por una molécula de dimetilsulfóxido.^[85,86] Las razones que motivan la sustitución en una u otra posición, así como la unión de clústeres en $[\mathbf{24}]^{3-}$ a través del yodo en *trans*, no están claras por el momento.

Para finalizar la discusión estructural, analizaremos las distancias entre los átomos de las unidades cluster Mo_3S_7 y el yodo central. Este átomo de yodo está situado a $4.5999(15)$ Å de los molibdenos, siendo sus vecinos más próximos los átomos de azufre que ocupan la posición axial en el clúster con distancias I-S_{ax} de $3.2919(35)$ Å. Esta última distancia corresponde a una interacción de Van der Waals y es comparable a la observada en el agregado $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtp})_3]_4\text{I}\} \{(\text{HgI}_3)_3\}$.^[84] En la figura 4.24 se muestra la disposición de los tres átomos S_{ax} alrededor del yodo.

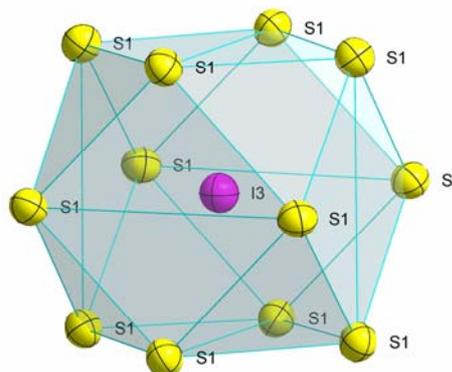


Figura 4.24

Icosaedro S_{12} formado por 12 átomos de azufre ($S1$) alrededor del átomo de yodo central ($I3$).

En torno al yodo central se sitúan 12 átomos de azufre equivalentes que definen un icosaedro distorsionado. Una situación equivalente la encontramos en la estructura del clúster de fórmula $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dtp})_3]_4\text{I}\} \{(\text{HgI}_3)_3\}$.^[84] Esta circunstancia nos lleva a pensar que las interacciones $\text{I} \cdots \text{S}_{\text{ax}}$ son un factor clave para la formación de estos agregados altamente simétricos.

4.4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Llusar, R.; Uriel, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1271-1290.
- [2] Cotton, F. A.; Dori, Z.; Llusar, R.; Schwotzer, W. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3654-3658.
- [3] Johnson, B. F. G.; Rodgers, A. *Polyhedral rearrangements and fragmentation reactions in cluster complexes. The Chemistry of Metal Cluster Complexes*. VCH Publishers. **1990**, 303-327.
- [4] Cotton, F. A.; Llusar, R.; Schwotzer, W. *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *155*, 231-236.
- [5] Takei, I.; Wakebe, Y.; Suzuki, K.; Enta, Y.; Suzuki, T.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Organometallics* **2003**, *22*, 4639-4641.
- [6] Takei, I.; Suzuki, K.; Enta, Y.; Dohki, K.; Suzuki, T.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Organometallics* **2003**, *22*, 1790-1792.
- [7] Goh, C.; Segal, B. M.; Huang, J. S.; Long, J. R.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11844-11853.
- [8] Kawaguchi, H.; Yamada, K.; Ohnishi, S.; Tatsumi, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10871-10872.
- [9] Holliday, B. J.; Mirkin, C. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2022-2043.
- [10] Leininger, S.; Olenyuk, B.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 853-907.
- [11] Beissel, T.; Powers, R. E.; Raymond, K. N. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1084-1086.
- [12] Parac, T. N.; Scherer, M.; Raymond, K. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1239-1242.
- [13] Saalfrank, R. W.; Bernt, I.; Uller, E.; Hampel, F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2482-2485.
- [14] Bader, A.; Lindner, E. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *108*, 27-110.
- [15] Farrell, J. R.; Eisenberg, A. H.; Mirkin, C. A.; Guzei, I. A.; Liable-Sands, L. M.; Incarvito, C. D.; Rheingold, A. L.; Stern, C. L. *Organometallics* **1999**, *18*, 4856-4868.
- [16] 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*, 217-229.
- [17] Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Myakishev, K. G.; Gerasko, O. A.; Fedorov, V. Y.; Macicek, J. *Polyhedron* **1991**, *10*, 1311-1317.

- [18] Hidai, M.; Kuwata, S.; Mizobe, Y. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 46-52.
- [19] Dessapt, R.; Simonnet-Jegat, C.; Mallard, A.; Lavanant, H.; Marrot, J.; Secheresse, F. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6425-6431.
- [20] Dessapt, R.; Simonnet-Jegat, C.; Marrot, J.; Secheresse, F. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4072-74.
- [21] Mizutani, J.; Yamada, S.; Imoto, H.; Saito, T. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 244-247.
- [22] Liu, G. Q.; Fang, Q.; Xu, W.; Chen, H. Y.; Wang, C. L. *Spectrochim. Acta A* **2004**, *60*, 541-550.
- [23] Yang, X. G.; Freeman, G. K. W.; Rauchfuss, T. B.; Wilson, S. R. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3034-3038.
- [24] Drake, J. E.; Mislankar, A. G.; Ratnani, R. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2665-2673.
- [25] Ueyama, N.; Nakata, M.; Araki, T.; Nakamura, A.; Yamashita, S.; Yamashita, T. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1934-1937.
- [26] Dai, J.; Bian, C. Q.; Wang, X.; Xu, Q. F.; Zhou, M. Y.; Munakata, M.; Maekawa, M.; Tong, M. H.; Sun, Z. R.; Zeng, H. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11007-11008.
- [27] Dai, R.; Bian, G. Q.; Zhou, M. Y.; Zhu, Q. Y.; Guo, L.; Zhang, J. S. *Synth. Met.* **2004**, *140*, 53-56.
- [28] Bustos, C.; Manzur, C.; Carrillo, D.; Robert, F.; Gouzerh, P. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1427-1433.
- [29] Chatt, J.; Crichton, B. A. L.; Dilworth, J. R.; Dahlstrom, P.; Gutkoska, R.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2383-2391.
- [30] Masumori, T.; Seino, H.; Mizobe, Y.; Hidai, M. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5002-5003.
- [31] Martinez, M.; Ooi, B. L.; Sykes, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4615-4619.
- [32] Coyle, C. L.; Eriksen, K. A.; Farina, S.; Francis, J.; Gea, Y.; Greaney, M. A.; Guzi, P. J.; Halbert, T. R.; Murray, H. H.; Stiefel, E. I. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *200*, 565-575.
- [33] Donahue, J. P. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4747-4783.
- [34] Wang, J. J.; Groysman, S.; Lee, S. C.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7512-7513.
- [35] Villanneau, R.; Proust, A.; Robert, F.; Gouzerh, P. *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1982-1990.

- [36] Llusar, R.; Triguero, S.; Vicent, C.; Sokolov, M. N.; Domercq, B.; Fourmigue, M. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8937-8946.
- [37] Gelder, J. I.; Enemark, J. H. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 1839-1843.
- [38] Howlader, N. C.; Haight, G. P.; Hambley, T. W.; Snow, M. R.; Lawrance, G. A. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1811-1815.
- [39] Seigneurin, A.; Makani, T.; Jones, D. J.; Roziere, J. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 2111-2116.
- [40] Wardle, R. W. M.; Bhaduri, S.; Chau, C. N.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1747-1755.
- [41] Lu, Y. J.; Ansari, M. A.; Ibers, J. A. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4049-4050.
- [42] Rohmer, M. M.; Benard, M. C. R. *Chim.* **2005**, *8*, 1093-1100.
- [43] Coucouvanis, D.; Hadjikyriacou, A.; Toupadakis, A.; Koo, S. M.; Ileperuma, O.; Draganjac, M.; Salifoglou, A. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 754-767.
- [44] Burgmayer, S. J. N. *Dithiolenes in Biology. Dithiolene Chemistry, Synthesis, Properties and Applications*; John Wiley and Sons: Hoboken, NJ **2004**, *52*, 491.
- [45] Faulmann, C.; Cassoux, P. *Solid State Properties (Electronic, Magnetic, Optical) of dithiolene Complexes-Based Compounds. Dithiolene Chemistry, Synthesis, Properties and Applications*; John Wiley and Sons: Hoboken, NJ **2004**, *52*, 399.
- [46] Fourmigue, M. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 179-186.
- [47] Clerac, R.; Fourmigue, M.; Coulon, C. J. *Solid State Chem.* **2001**, *159*, 413-419.
- [48] Fourmigue, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *180*, 823-864.
- [49] Domercq, B.; Coulon, C.; Fourmigue, M. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 371-378.
- [50] Cooks, R. G.; Zhang, D. X.; Koch, K. J.; Gozzo, F. C.; Eberlin, M. N. *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 3646-3655.
- [51] Volland, M. A. O.; Adlhart, C.; Kiener, C. A.; Chen, P.; Hofmann, P. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4621-4632.
- [52] Chen, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2832-2847.
- [53] Takats, Z.; Nanita, S. C.; Cooks, R. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3521-3523.
- [54] Sabino, A. A.; Machado, A. H. L.; Correia, C. R. D.; Eberlin, M. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2514-2518.
- [55] Kaczorowska, M.; Schroder, D.; Schwarz, H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2919-2923.

- [56] Dyson, P. J.; Hearley, A. K.; Johnson, B. F. G.; Khimyak, T.; McIndoe, J. S.; Langridge-Smith, P. R. R. *Organometallics* **2001**, *20*, 3970-3974.
- [57] Yang, X.; Wang, X. B.; Niu, S. Q.; Pickett, C. J.; Ichiye, T.; Wang, L. S. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 163401/1-163401/4.
- [58] Yang, X.; Wang, X. B.; Wang, L. S. *Int. J. Mass. Spectrom.* **2003**, *228*, 797-805.
- [59] Falaras, P.; Mitsopoulou, C. A.; Argyropoulos, D.; Lyris, E.; Psaroudakis, N.; Vrachnou, E.; Katakis, D. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4536-4542.
- [60] Waters, T.; Blanksby, S. J.; Zhang, L. Y.; O'Hair, R. A. J. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2004**, *2*, 190-194.
- [61] Lavanant, H.; Fressigne, C.; Simonnet-Jegat, C.; Dessapt, R.; Mallard, A.; Secheresse, F.; Sellier, N. *Int. J. Mass. Spectrom.* **2005**, *243*, 205-214.
- [62] Hadjikyriacou, A. I.; Coucouvanis, D. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2400-2408.
- [63] Ford, S.; Lewtas, M. R.; Morley, C. P.; Di Vaira, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 933-938.
- [64] Lim, P. J.; Gable, R. W.; Young, C. G. *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *310*, 120-125.
- [65] Mallard, A.; Simonnet-Jegat, C.; Lavanant, H.; Marrot, J.; Secheresse, F. *Transition Met. Chem.* **2008**, *33*, 143-152.
- [66] Young, C. G. *J. Inorg. Biochem.* **2007**, *101*, 1562-1585.
- [67] Holm, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 183-221.
- [68] Lee, S. C.; Holm, R. H. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1135-1157.
- [69] Thapper, A.; Donahue, J. P.; Musgrave, K. B.; Willer, M. W.; Nordlander, E.; Hedman, B.; Hodgson, K. O.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4104-4114.
- [70] Smith, P. D.; Slizys, D. A.; George, G. N.; Young, C. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2946-2947.
- [71] Eagle, A. A.; Laughlin, L. J.; Young, C. G.; Tiekink, E. R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9195-9197.
- [72] Laughlin, L. J.; Eagle, A. A.; George, G. N.; Tiekink, E. R. T.; Young, C. G. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 939-948.
- [73] Young, C. G.; Laughlin, L. J.; Eagle, A. A. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1990**, *200*, 419.
- [74] Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2813-2818.
- [75] Estevan, F.; Feliz, M.; Llusar, R.; Mata, J. A.; Uriel, S. *Polyhedron* **2001**, *20*, 527-535.

- [76] Saalfrank, R. W.; Stark, A.; Peters, K.; Vonschnering, H. G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 851-853.
- [77] Saalfrank, R. W.; Horner, B.; Stalke, D.; Salbeck, J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1179-1182.
- [78] Saalfrank, R. W.; Stark, A.; Bremer, M.; Hummel, H. U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 311-314.
- [79] Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Mironov, Y. V.; Kolesov, B. A.; Tkachev, S. V.; Fedorov, V. Y. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 39-45.
- [80] Virovets, A. V.; Laege, M.; Krebs, B.; Gerasko, O. A.; Fedorov, V. E.; Shishkin, O. V.; Struchkov, Y. T. *J. Struct. Chem.* **1996**, *37*, 666-673.
- [81] Virovets, A. V.; Slovokhotov, Y. L.; Struchkov, Y. T.; Fedorov, V. E.; Naumov, N. G.; Gerasko, O. A.; Fedin, V. P. *Koord. Khim.* **1990**, *16*, 332-338.
- [82] Fujita, M.; Nagao, S.; Ogura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1649-1650.
- [83] Hiraoka, S.; Fujita, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10239-10240.
- [84] Chen, J.; Lu, S. F.; Huang, Z. X.; Yu, R. M.; Wu, Q. J. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2002-2006.
- [85] Fedin, V. P.; Mironov, Y. V.; Virovets, A. V.; Podberezskaya, N. V.; Fedorov, V. Y. *Polyhedron* **1992**, *11*, 2083-2088.
- [86] Sokolov, M. N.; Gerasko, O. A.; Solodovnikov, S. F.; Fedin, V. P. *J. Struct. Chem.* **2004**, *45*, 490-495.

**5. SALES DE IÓN RADICAL BASADAS
EN LA UNIDAD CLÚSTER Mo_3Q_7**

5.1 Introducción

5.2 Síntesis de sales de ión radical basadas en unidades clúster Mo_3Q_7

5.3 Estructura molecular

5.4 Caracterización espectroscópica

5.4.1 Espectroscopia Raman

5.4.2 Espectroscopia de resonancia paramagnética electrónica

5.5 Propiedades de transporte

5.6 Referencias bibliográficas

“What would the properties of materials be if we could really arrange the atoms the way we want them?”

R. Feynman

5.1 INTRODUCCIÓN

La utilización de moléculas planas π -dadoras o π -aceptoras en la preparación de conductores orgánicos o híbridos moleculares es una de las estrategias más ampliamente utilizadas. El gran desarrollo experimentado en este campo tiene su origen en los trabajos pioneros realizados sobre la molécula de tetratíafulvaleno (TTF). En 1973 se obtuvo el primer metal orgánico basado en la sal de transferencia de carga entre el dador TTF y el aceptor TCNQ (tetracianoquinodimetano).^[1] Este complejo dador-aceptor, de fórmula $[\text{TTF}^+][\text{TCNQ}^-]$ presenta una conductividad elevada a temperatura ambiente (500 S/cm) y un comportamiento metálico hasta 54 K donde tiene lugar una transición metal-aislante. Su estructura consiste en capas segregadas de moléculas aceptoras (TCNQ) y dadoras (TTF) que se apilan uniformemente en estado sólido. Este apilamiento crea bandas de conducción parcialmente ocupadas con electrones deslocalizados debido a la superposición de los orbitales π de moléculas dadoras adyacentes.

Este resultado suscitó un gran interés y posteriormente se comenzaron a estudiar sistemáticamente otros derivados químicamente análogos al dador TTF. Algunos de sus derivados utilizados comúnmente en la preparación de sales híbridas de transferencia de carga se muestran en la figura 5.1.

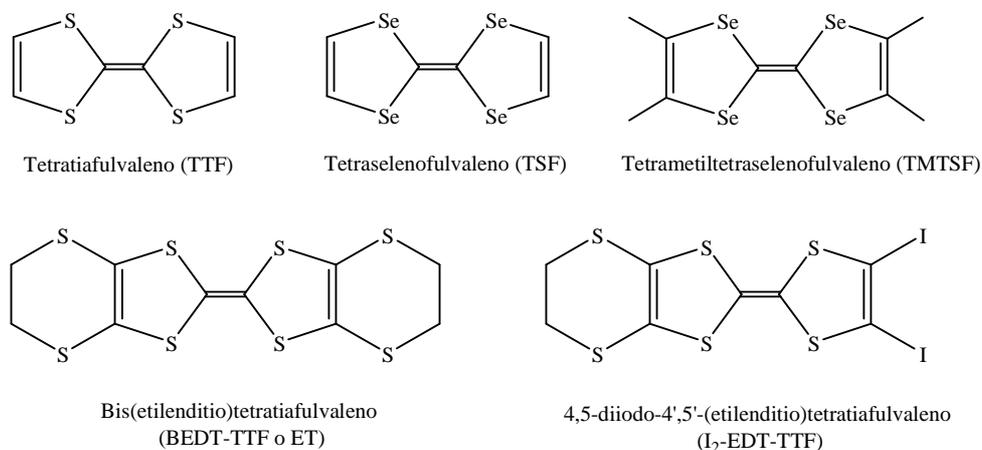


Figura 5.1.

Representación gráfica de algunos derivados de TTF.

En estos sistemas conductores, la sustitución de los átomos de azufre por selenio da lugar al tetraselenofulvaleno (TSF) y ha permitido obtener la sal orgánica [TSF][TCNQ], cuyo estado conductor se mantiene hasta 28 K. Por debajo de esta temperatura se observa una transición metal-aislante al igual que ocurre en la sal [TTF][TCNQ].^[2] A principios de los años ochenta se produjo un nuevo avance en este campo al sintetizarse por primera vez sales híbridas que contenían un dador orgánico derivado del TTF y un anión inorgánico “inocente” como compensador de carga, en un intento por estudiar las propiedades físicas debidas exclusivamente a columnas segregadas de cationes radicalarios. De esta forma se prepararon los primeros superconductores orgánicos, las llamadas sales de Bechgaard basadas en el radical tetramiltetraselenofulvaleno, TMTSF (ver figura 5.1).^[3] Estas sales de fórmula [TMTSF]₂X (X = PF₆⁻, AsF₆⁻, ClO₄⁻, etc.) exhiben estados metálicos estables por debajo de 10 K.^[4] Las estructuras de estas sales consisten en columnas segregadas de cationes radicales intercaladas por aniones inorgánicos.

Aunque a priori resulta imposible predecir con exactitud las propiedades de transporte que exhibirá un material de este tipo, existen dos requisitos fundamentales que se deben cumplir para que el material no sea aislante: (i) desde el punto de vista electrónico, es necesaria la existencia de un estado de valencia mixta en las moléculas dadoras orgánicas y ii) desde el punto de vista estructural, los dadores orgánicos deben presentar apilamientos homogéneos y uniformes que permitan un trasiego de electrones entre las moléculas del dador.

Tal como se ha mencionado anteriormente, a la hora de cumplir estos requisitos, una estrategia adecuada es el desarrollo de nuevos dadores orgánicos con modificaciones en el esqueleto tetratiafulvaleno. Por ejemplo dadores con un mayor número de heteroátomos o dadores donde se han sustituido átomos de azufre por selenio o telurio, pueden originar una diversidad estructural más rica que en el caso del dador TTF. El ejemplo más representativo de esta aproximación es la preparación de la molécula dadora bis(etilenditio)tetratiafulvaleno, ET o BEDT-TTF cuya estructura se muestra en la figura 5.1. Con este dador, se obtuvo el compuesto [ET]₂ReO₄ que resultó ser el primer superconductor con un dador rico en azufre derivado del TTF.^[5] Desde entonces, la molécula ET es la que ha dado lugar al mayor número de superconductores orgánicos, así como a un gran número de sales

metálicas y semiconductoras.^[6,7] En la bibliografía, se han descrito también otras modificaciones en el esqueleto TTF como la funcionalización de éste con grupos alquílicos, ácidos, halogenados, dietilamidas, hidroxilos o fosfonatos que puedan formar interacciones no covalentes en estado sólido y cuya finalidad es la de aumentar la dimensionalidad del sólido molecular resultante.^[8-14] Por ejemplo, la incorporación de halógenos ocupando posiciones terminales en el esqueleto TTF da lugar a dadores orgánicos de gran interés, debido a que estos halógenos están conectados directamente con el núcleo π -redox, contribuyendo de esa forma tanto a la deslocalización de los electrones de la banda de conducción, como a la organización estructural mediante contactos halógeno-halógeno. Se han preparado diversas sales de catión radical con este tipo de dadores en las cuales la oxidación de moléculas como $\text{I}_2\text{-EDT-TTF}$ (ver figura 5.1), I-EDT-TTF y $\text{I}_4\text{-TTF}$ en cationes radicales, incrementa el carácter electrón-deficiente de la nube electrónica de los átomos de yodo posibilitando así la interacción electrostática con los aniones compensadores de carga. Un claro ejemplo de la importancia de esta interacción es el compuesto $[\text{I}_2\text{-EDT-TTF}]_2[\text{PbI}_3]$ que presenta conductividad metálica ($\sigma_{\text{RT}}=20$ S/cm) hasta 70 K.^[15]

Una segunda estrategia muy utilizada en la preparación de sales de transferencia de carga, reside en el diseño de entidades inorgánicas complejas como agentes compensadores de carga, capaces de aportar una segunda propiedad al sólido molecular. De este modo, se ha obtenido el primer superconductor con un anión paramagnético,^[16] $[\text{ET}]_4[(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{PhCN}$ y el primer metal ferromagnético,^[17] la sal $[\text{ET}]_3[\text{CrMn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$. Además, estas entidades inorgánicas también pueden jugar un papel primordial como molde sobre la estructura en estado sólido del dador orgánico. Dado que la presencia de contactos $\text{S}\cdots\text{S}$ es predominante en los apilamientos y formación de bandas de conducción de los dadores orgánicos con esqueleto tetratrafalvaleno, una estrategia atractiva reside en el diseño de aniones con alto contenido en $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ ó $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ en la periferia de la unidad inorgánica. De este modo, se pueden establecer un gran número de interacciones no covalentes (halógeno-azufre, azufre-azufre o hidrógeno-azufre) entre el anión y el dador, que resulten en un aumento de la dimensionalidad del sólido molecular final. En este contexto, en la literatura se puede encontrar ejemplos donde se utilizan numerosos compuestos inorgánicos con ligandos ditioleno (p. ej. $[\text{ReO}(\text{dmit})_2]^-$), haluros (p. ej.

[FeCl₄]), o tiocianatos (p. ej. [Fe(NCS)₆]⁻) en la preparación de sales híbridas con dadores orgánicos.^[18-20]

Sin embargo, la utilización de complejos de más alta nuclearidad ricos en S, Se y/o halógenos en el desarrollo de sales híbridas de transferencia de carga, se ha estudiado en menor medida. Estos compuestos clúster presentan topologías estructurales y estructuras electrónicas mucho más complejas que sus congéneres mononucleares. De esta manera, su estudio ofrece un amplio abanico de posibilidades a la hora de modular la organización estructural así como la carga resultante del dador. En la Figura 5.2 se muestra una comparación de la topología molecular de algunos aniones inorgánicos encontrados en la literatura como componentes inorgánicos de sales híbridas con derivados del tetratrafalvaleno.

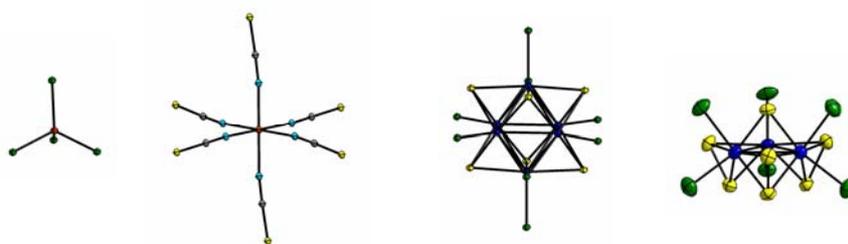


Figura 5.2

Representación de los aniones (de izquierda a derecha): [FeCl₄],^[19] [Fe(NCS)₆]³⁻,^[20] [Re₆Q₆Cl₈]²⁻,^[21] [Mo₃S₇Br₆]²⁻.^[22]

Por ejemplo, la familia de clústeres hexanucleares de renio [Re₆Q₆Cl₈]²⁻ (donde Q = S, Se) se ha empleado para obtener sales híbridas de fórmula general (ET)₄[Re₆Q₆Cl₈] · (disolvente) que presentan un comportamiento metálico.^[21,23,24] La utilización de otros dadores orgánicos (TTF funcionalizados con grupos amida o yodo) junto con este tipo de clústeres hexanucleares también se ha explorado dando lugar a sales metálicas.^[15] Otro ejemplo reciente es la familia de sales de transferencia de carga formada por el clúster molecular [Mo₃S₇Br₆]²⁻ junto con el dador ET que da lugar a sales semiconductoras.^[22] En este caso, a diferencia de los clústeres hexanucleares de renio, únicamente se ha explorado la utilización del dador ET.

En general, estos dos tipos de clústeres poseen un gran potencial a la hora de participar en interacciones intermoleculares (Cl/Br)-S, S-S, (Cl/Br)-H entre el clúster y el dador orgánico, así como una gran versatilidad para ser modificados químicamente. Esta versatilidad química es particularmente relevante en el caso de los clústeres Mo_3S_7 tal como se ha puesto de manifiesto en el capítulo 3. Sin embargo, cabe destacar que ambos sistemas inorgánicos, únicamente se han explorado con derivados que presentan halógenos terminales ($[\text{Re}_6\text{Q}_6\text{Cl}_8]^{2-}$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$). De especial relevancia resulta la incorporación de ligandos electroactivos (1,2-ditioleno) en el núcleo Mo_3S_7 , para su posterior utilización como agente de compensación de carga en sales de transferencia de carga. El uso de complejos metálicos con ligando ditioleno se ha estudiado intensamente en la preparación de conductores moleculares y ha dado lugar al primer superconductor basado en un complejo metálico con ligandos ditioleno, el compuesto $[\text{TTF}][\text{Ni}(\text{dmit})_2]_2$ el cual presenta una conductividad de 300 S/cm a temperatura ambiente.^[25] Hasta el momento la preparación de sales de transferencia de carga con complejos ditioleno ha estado limitada principalmente a especies mononucleares como $[\text{M}(\text{dmit})_2]^{n-}$ (M = Ni, Pd, Pt), $[\text{M}(\text{mnt})_2]^{n-}$ (M = Ni, Pd, Pt, Au) o $[\text{M}(\text{tdas})_2]^{n-}$ (M = Fe, Ni).^[26,27] Esto es debido, en parte, a una falta de rutas sintéticas racionales para la preparación de complejos polinucleares con ligandos ditioleno.^[28-30] En este sentido, la disponibilidad de compuestos clúster con ligandos ditioleno preparados en el capítulo anterior hace atractivo el estudio de nuevas sales de transferencia de carga usando diferentes complejos clúster con unidad central Mo_3S_7 .

En el presente capítulo, se pretenden abordar las dos aproximaciones mencionadas en los párrafos anteriores (utilización de nuevos dadores con esqueleto TTF y aniones complejos como compensadores de carga) para la preparación de sales de transferencia de carga. Por una parte, se utilizarán distintos dadores orgánicos con esqueleto TTF como, por ejemplo, ET y $\text{I}_2\text{-EDT-TTF}$ y por otro, se estudiará sistemáticamente la incorporación de distintos derivados inorgánicos con unidad clúster Mo_3S_7 descritos previamente en el capítulo 3.

5.2 SÍNTESIS DE SALES DE IÓN RADICAL BASADAS EN UNIDADES CLÚSTER Mo_3Q_7

Como se ha mencionado en el apartado anterior, hasta la fecha únicamente se ha explorado la utilización del dianión trinuclear $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$ y el dador ET en la preparación de nuevos conductores moleculares. La preparación de estas sales se llevó a cabo mediante electrooxidación de la molécula orgánica ET en presencia de $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$, un exceso de $n\text{-Bu}_4\text{NBr}$ como electrolito soporte y distintas mezclas de disolvente. Los compuestos que se describen a continuación se prepararon también utilizando la técnica de electrocristalización. Mediante esta técnica, se obtuvieron cristales aptos para su determinación estructural mediante difracción de rayos X en monocristal así como para la determinación de sus propiedades de transporte. Como precursores de las unidades clúster se han utilizado los compuestos $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{4}]$), $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]$ y $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$ descritos en el capítulo 3. La Tabla 5.1 muestra las condiciones experimentales para la obtención de cinco nuevas sales de transferencia de carga **19-23** usando una corriente constante de $0.4 \mu\text{A}$.

Tabla 5.1

Condiciones experimentales para la preparación de las sales de transferencia de carga 19-23.

Reactivos	Disolvente		Sales obtenidas
$(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$ $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Br}$ ET	20 mg 10 mg 7 mg	CH_3CN	$(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3](\mathbf{19})$
$(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]$ $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Br}$ ET	20 mg 10 mg 7 mg	CH_3CN	$(\text{ET})(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]_2 (\mathbf{20})$
$(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$ $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Cl}$ ET	20 mg 10 mg 7 mg	CH_3CN	$(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} (\mathbf{21})$ $(\text{ET})_8[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CN} (\mathbf{22})$
$(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$ $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Cl}$ $\text{I}_2\text{-EDT-TTF}$	20 mg 10 mg 10 mg	CH_3CN	$(\text{I}_2\text{-EDT-TTF})_4[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN} (\mathbf{23})$

La electrooxidación de la molécula orgánica ET en presencia de $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{4}]$), un exceso de $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Br}$ que actúa como electrolito soporte y acetonitrilo como disolvente da lugar a la formación de cristales en forma de aguja de color negro, caracterizados estructuralmente como $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$ (**19**). Cuando se utiliza el clúster $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]$ en las mismas condiciones descritas anteriormente, se obtienen cristales de color amarillo en forma de placas, que han sido identificados como $(\text{ET})(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]_2$ (**20**). Al realizar el experimento bajo las mismas condiciones que los experimentos anteriores, pero usando el clúster $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$ y $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Cl}$, se obtienen dos tipos de cristales, los cuales se han podido separar manualmente debido a su diferente morfología. Los cristales negros con forma de aguja se han caracterizado como $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**21**) y los cristales de color marrón con forma de placas se identificaron como $(\text{ET})_8[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**22**). Finalmente, se ha llevado a cabo la electrooxidación del dador orgánico $\text{I}_2\text{-EDT-TTF}$ en presencia del clúster $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$ y un exceso de $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{Cl}$, lo que ha dado lugar a la formación en el ánodo de cristales negros en forma de aguja caracterizados estructuralmente como $(\text{I}_2\text{-EDT-TTF})_4[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**23**). Con objeto de estudiar el papel del disolvente en la formación de estas sales se realizaron experimentos en condiciones equivalentes a las descritas en la tabla 5.1 en otros disolventes, concretamente dibromometano, diclorometano y dicloroetano, con resultados negativos. Además, los experimentos realizados en mezclas de acetonitrilo con un segundo disolvente condujeron invariablemente a la formación de las sales **19-23**. Finalmente, con objeto de aumentar la dimensionalidad de estas sales mediante contactos S-halógeno, también se han usado otros derivados halogenados de TTF, como el EDT-TTF-I, y EDT-TTF- Br_2 sin llegar a aislar, en ninguno de los casos, las correspondientes sales de ión radical como material cristalino.

5.3 ESTRUCTURA MOLECULAR

La caracterización estructural de las sales de transferencia de carga **19-23** se ha realizado mediante estudios de difracción de rayos X en monocristal. Una característica común de las cinco sales preparadas es la rica diversidad estructural tanto en el componente cluster inorgánico, como en la subred orgánica. A continuación, se describen en primer lugar las características geométricas y

estructurales de las entidades clúster y seguidamente la organización estructural de cada una de estas sales de transferencia de carga.

Características geométricas y estructurales de la unidad Mo_3O_7 en sales de transferencia de carga

Los aniones clúster $[Mo_3S_7(tdas)_3]^{2-}$, $[Mo_3S_4Se_3Br_6]^{2-}$ y $[Mo_3S_7Cl_6]^{2-}$ en todas las sales que se describen a continuación, presentan distancias de enlace intra-clúster equivalentes a las de sus homólogos utilizados como precursores. Por ejemplo, el dianión $[Mo_3S_7Cl_6]^{2-}$ presenta distancias metal-metal, metal-cloro y metal-azufre similares tanto en las sales $(ET)_2[Mo_3S_7Cl_6]_2 \cdot CH_3CN$ (**21**) y $(ET)_8[Mo_3S_7Cl_6]_2Cl \cdot CH_3CN$ (**22**) como en el compuesto $(I_2-EDT-TTF)_4[Mo_3S_7Cl_6] \cdot CH_3CN$ (**23**) y éstas a su vez son equivalentes a las distancias que presenta el clúster dianiónico en el compuesto $(Et_4N)_3[Mo_3S_7Cl_6] \cdot Cl \cdot CH_2Cl_2$.^[31] En el caso de la sal $(ET)_2[Mo_3S_7(tdas)_3]$ (**19**), las distancias asociadas a la unidad clúster del dianión $[Mo_3S_7(tdas)_3]^{2-}$ (**[4]²⁻**) son iguales tanto en la sal como en el compuesto $(n-Bu_4N)_2[4] \cdot \frac{1}{2} H_2O$. Estas evidencias experimentales están de acuerdo con un estado de oxidación (IV) para los tres átomos de molibdeno y con una naturaleza dianiónica para el clúster inorgánico.

Cabe destacar también como característica común a todos los aniones clúster $[Mo_3S_7(tdas)_3]^{2-}$, $[Mo_3S_4Se_3Br_6]^{2-}$ y $[Mo_3S_7Cl_6]^{2-}$, una elevada tendencia a agregarse con distintos aniones o a través de contactos intermoleculares entre clústeres vecinos. Este hecho se debe a la naturaleza electrófila de los átomos de azufre situados en posición axial. Esta tendencia a agregarse se manifiesta en la estructura en estado sólido de los aniones $[Mo_3S_4Se_3Br_6]^{2-}$ y $[Mo_3S_7Cl_6]^{2-}$ presentes en las sales **20** y **22**, los cuales aparecen dimerizados o formando agregados con un átomo de cloro mediante contactos a través de sus átomos de azufre axiales, para dar lugar a un agregado tetra- o pentaaniónico respectivamente, tal como se muestra en la Figura 5.3.

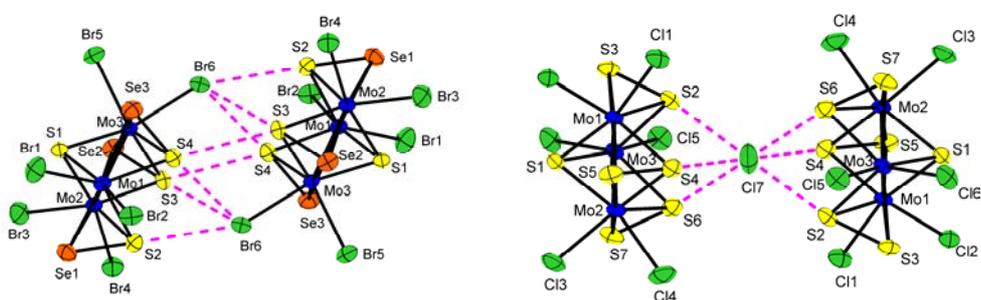


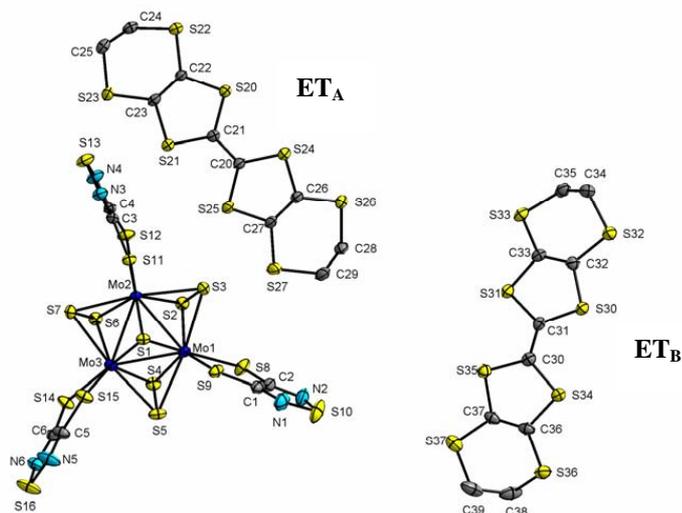
Figura 5.3

Estructura de los aniones $\{[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]_2\}^{4-}$ (también aplicable a **21** y **23**) y $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2\text{Cl}\}^{5-}$ encontrados en el componente inorgánico de los compuestos **20** y **22**.

Las unidades clúster presentes en los dímeros $\{[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]_2\}^{4-}$ están relacionadas por un centro de inversión cuya distancia $S_{\text{ax}} \cdots \text{Br}$ oscila entre 3.32 y 3.49 Å originando un clúster aniónico con forma de elipse y cuatro cargas negativas. En el pentaanión $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2\text{Cl}\}^{5-}$, los tres azufres axiales de dos clústeres inorgánicos interactúan con un átomo de cloro ($S \cdots \text{Cl} = 3.32$ Å) para dar lugar a una entidad inorgánica clúster con cinco cargas negativas. Esta tendencia a agregarse no se cumple en la sal $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$ (**19**), donde los azufres axiales no participan en la formación de estas interacciones intermoleculares, mientras que sí lo hacen en el compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{4}] \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$), dando lugar a dímeros tal como se ha mostrado en el capítulo 3. La ausencia de este tipo de contactos es bastante inusual en clústeres con núcleos Mo_3S_7 y $\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3$, y de hecho, únicamente las sales $(\text{PPh}_4\text{As})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{S}_2)_2]$ y $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$ ($(\text{PPh}_4)_2[\mathbf{9}]$) muestran una situación parecida donde tampoco intervienen los azufres axiales en las interacciones intermoleculares.^[32]

Estructura cristalina del compuesto $(ET)_2[Mo_3S_7(tdas)_3]$ (19)

El compuesto cristaliza en el grupo espacial $P2_1/n$ y la unidad asimétrica contiene un dianión $[Mo_3S_7(tdas)_3]^{2-}$ y dos moléculas orgánicas cristalográficamente independientes etiquetadas como ET_A y ET_B (Figura 5.4).

**Figura 5.4**

Representación ORTEP con la numeración de los átomos en el compuesto $(ET)_2[Mo_3S_7(tdas)_3]$ (19).

Como se ha comentado anteriormente, el dianión $[Mo_3S_7(tdas)_3]^{2-}$ en esta sal es el único de la serie que no presenta interacciones intermoleculares a través de sus azufres axiales con clústeres vecinos o aniones. Sin embargo, cada dianión $[Mo_3S_7(tdas)_3]^{2-}$ está conectado a dos clústeres adyacentes mediante contactos S-S (3.49 Å) entre los azufres terminales de dos de los ligandos tdas formando cadenas en forma de zigzag a lo largo del eje b (Figura 5.5). El tercer ligando tdas también presenta interacción con un azufre axial del clúster adyacente para extender así la estructura en dos dimensiones.

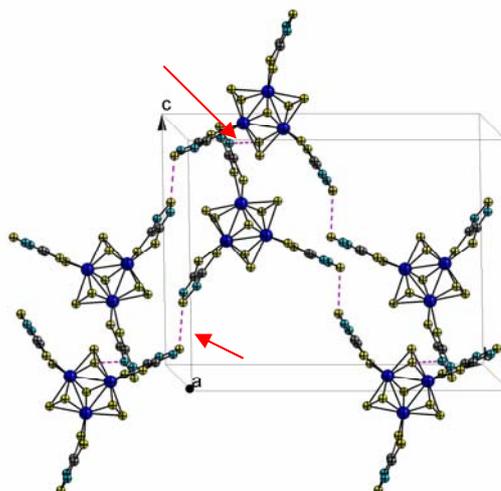


Figura 5.5

*Empaquetamiento cristalino del dianión $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]^{2-}$ en la sal $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$ (**19**). Las flechas marcan los dos tipos de contactos S-S.*

La parte orgánica consiste en dos moléculas de ET cristalográficamente independientes que forman dímeros $\text{ET}_A\text{-ET}_B$. Los contactos involucrados en la formación de los dímeros orgánicos, tienen lugar entre átomos de azufre de uno solo de los anillos de cinco miembros de cada molécula dadora con distancias S-S inferiores a la suma del radio de van der Waals de dos átomos de azufre, 3.6 Å. Además, el ángulo definido por los ejes largos de cada dador difiere significativamente de 0° (ca. 20°) dando lugar a una disposición “twisted” dentro del dímero. Estos dímeros aparecen conectados a través de contactos laterales entre átomos de azufre de un anillo de seis miembros y átomos de azufre de un dímero vecino tal como se muestra en la figura 5.6. Adicionalmente, cada dímero forma contactos con dímeros adyacentes a lo largo del eje *a* tal y como se muestra en la figura 5.6. Al tener en consideración el empaquetamiento cristalino de ambos componentes (orgánico e inorgánico) se observa una red tridimensional compleja donde existen numerosos contactos S-S, N-S y S-H.

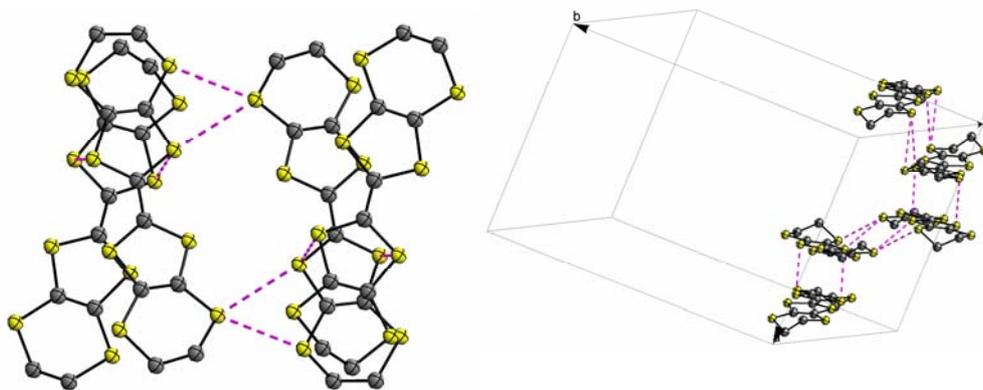
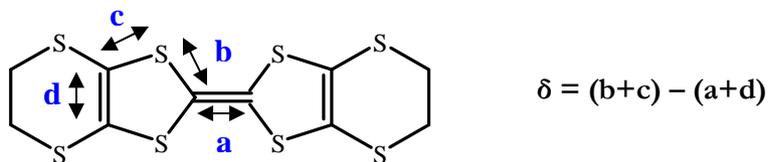


Figura 5.6

Solapamiento de las parejas de dímeros de las moléculas orgánicas ET y proyección de su ordenamiento a lo largo del eje *a*.

Las distancias de enlace del ión dador se utilizan frecuentemente para estimar su estado de oxidación en las sales de transferencia de carga. En 1997 Day *et al.* establecieron una relación empírica entre el estado de oxidación y las distancias de enlace C=C y C-S del esqueleto TTF de la molécula dadora ET.^[33] En este estudio se tuvieron en cuenta los datos cristalográficos de un gran número de sales de transferencia de carga con el dador ET en estados de oxidación entre 0 y +2. La carga parcial de cada molécula de ET se obtiene mediante el cálculo del parámetro δ , a partir de la fórmula que se muestra en el esquema 5.1.



Q	0	1/2+	2/3+	1+	2+
δ	0.842	0.797	0.763	0.715	0.581

Esquema 5.1

Representación de la molécula orgánica ET con la nomenclatura de los enlaces y la variación del estado de oxidación (*Q*) en función del parámetro δ .

A partir de las distancias de enlace determinadas para los dos tipos de moléculas ET_A y ET_B en el compuesto **19**, se ha estimado que las dos moléculas dadoras presentan un estado de oxidación +1, en concordancia con la estequiometría de la sal determinada mediante rayos X.

*Estructura cristalina del compuesto $(\text{ET})(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]$ (**20**)*

La sal ternaria $(\text{ET})(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]$ (**20**) cristaliza en el grupo espacial P-1 y la unidad asimétrica contiene un dianión $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]^{2-}$, una molécula orgánica de ET y un catión tetrabutilamonio, tal y como se muestra en la figura 5.7.

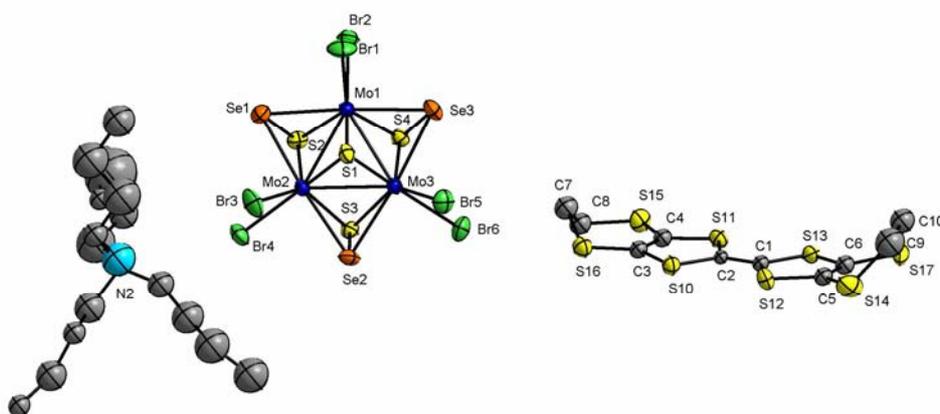


Figura 5.7

Representación ORTEP con la numeración de los átomos del compuesto $(\text{ET})(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]$ (**20**)

El dianión $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]^{2-}$ forma dímeros discretos $\{(\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6)_2\}^{4-}$ resultado de las interacciones entre los tres azufres axiales de un clúster y un átomo de bromo del clúster vecino (las distancias de los contactos S-Br oscilan entre 3.32 y 3.50 Å). Estos contactos dan lugar a tetraaniones con forma de elipse (ver figura 5.8a o 5.3) al igual que ocurre en la sal $(\text{ET})(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$ descrita por Llusar *et al.* en 2005.^[22]

Las moléculas orgánicas se agrupan en dímeros en los que las moléculas de ET están relacionadas por un centro de inversión. Los cuatro contactos involucrados

en la formación de los dímeros orgánicos, tienen lugar entre los átomos de azufre del anillo de 5 miembros del esqueleto TTF, con distancias inferiores a la suma del radio de Van der Waals de dos átomos de azufre (3.6 Å). En este caso, los contactos tienen lugar de manera “bond-over-bond” tal y como tiene lugar en los dímeros totalmente oxidados (ET)²⁺ y el ángulo definido por los ejes largos del dador es prácticamente 0°.^[34] Además, los dímeros descritos presentan contactos laterales entre los átomos de azufre de los anillos de seis miembros del esqueleto TTF de dímeros adyacentes, con distancias S-S de 3.22 Å.

El empaquetamiento de las moléculas de ET respecto del componente inorgánico presenta numerosos contactos Br-S, S-S, Se-S y Br-H clúster-dador, lo que da lugar a capas alternadas de componente orgánico e inorgánico separadas por cationes aislados de tetrabutilamonio, tal como se muestra en la figura 5.8 b. Cabe resaltar el hecho de que los dímeros de ET están orientados casi de forma paralela a los clústeres ya que esta situación es poco usual, aunque también se ha encontrado este ordenamiento en las sales (ET)₂[Re₂(NCS)₁₀] · C₆H₅CN y (ET)(n-Bu₄N)[Mo₃S₇Br₆].^[22,35]

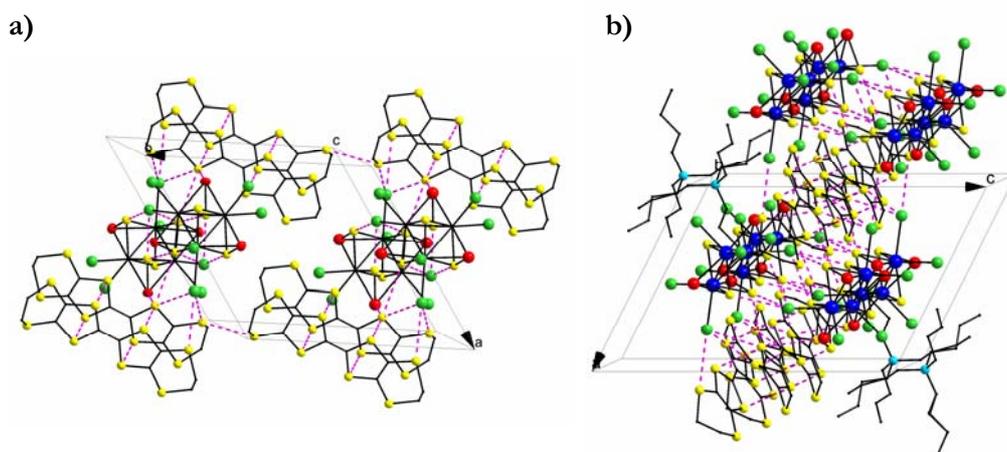


Figura 5.8

a) Vista del plano *ab* donde se muestra las capas alternadas de componente inorgánico $\{[Mo_3S_4Se_3Br_6]_2\}^{4-}$ y dímeros de ET; b) Vista del plano *bc* donde se muestra las capas alternadas de componente orgánico e inorgánico separadas por cationes tetrabutilamonio

Respecto al análisis de las distancias realizado sobre las moléculas de ET, se estima que presenta un estado de oxidación +1 en consonancia con la estequiometría de la sal determinada mediante rayos X.

*Estructura cristalina del compuesto $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**21**)*

El compuesto $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**21**) cristaliza en el grupo espacial P-1, perteneciente al sistema cristalino triclinico. La unidad asimétrica se muestra en la figura 5.9 y contiene un dianión $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$ y dos dadores independientes definidos por media molécula de ET y una molécula de acetonitrilo.

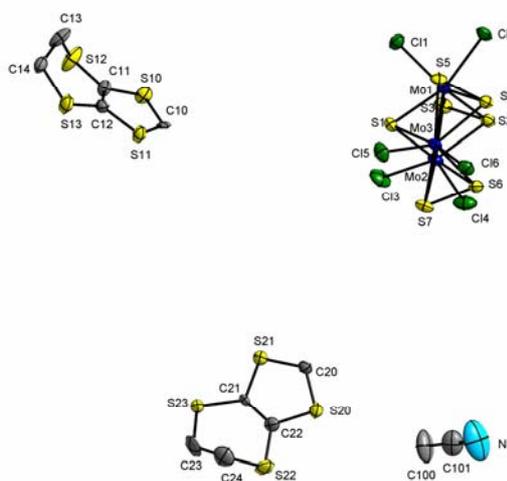


Figura 5.9

Representación ORTEP con la numeración de los átomos en el compuesto $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**21**).

El dianión $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$ forma dímeros con fórmula $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2\}^{4-}$ de igual forma que ocurre con el compuesto $(\text{ET})(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]$ (**20**) descrito anteriormente, debido a las interacciones entre los azufres axiales de los puentes dicalcogenuro con uno de los cloros de un clúster vecino (los contactos S-Cl presentan una distancia entre 3.15 y 3.55 Å). Sin embargo, a diferencia del compuesto **20**, existen contactos extra entre uno de los azufres ecuatoriales y un ligando cloruro del clúster vecino dando lugar a cadenas de dímeros a lo largo del eje

a como podemos observar en la figura 5.10 a. Respecto a la parte orgánica, las dos moléculas de ET cristalográficamente independientes se orientan casi perpendicularmente formando canales a lo largo del eje c (ver figura 5.10 b) gracias a contactos cortos entre los azufres pertenecientes al anillo de seis miembros de cada molécula de ET.

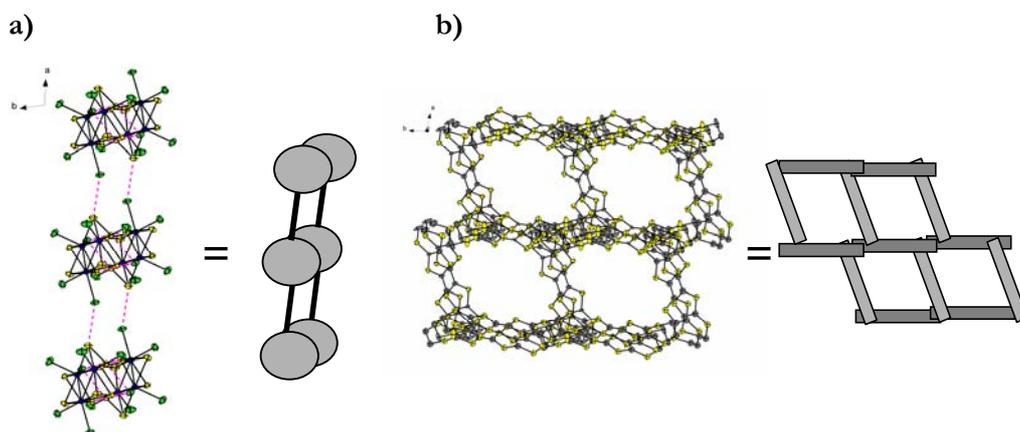


Figura 5.10

a) Vista a lo largo del eje a donde se muestran las cadenas formadas por los tetraaniones $\{[Mo_3S_7Cl_6]_2\}^{4-}$ y b) del plano ab que muestra los canales formados por las moléculas dadoras ET.

El análisis del empaquetamiento cristalino de los dos componentes (cluster:dador) a través del plano ac revela la formación de canales similares a los descritos en el párrafo anterior en el plano ab , tal como se muestra en la figura 5.11 a y b. En este caso, los canales formados son lo suficientemente grandes para acomodar dos cadenas inorgánicas diferentes.

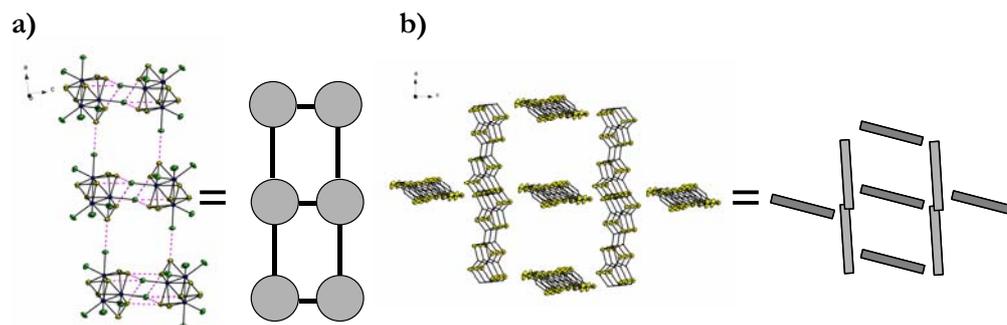


Figura 5.11

Vista a lo largo del eje *a* de a) la parte inorgánica b) la parte orgánica del compuesto $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**21**).

Existen además numerosas interacciones entre los clústeres inorgánicos y la red orgánica, permitiendo a las cadenas de dímeros descritas anteriormente colocarse en los canales formados por el empaquetamiento de las moléculas de ET. De esta forma se crea una estructura supramolecular interpenetrada. En la figura 5.12 se representa, a través del plano *ab*, el empaquetamiento resultante.

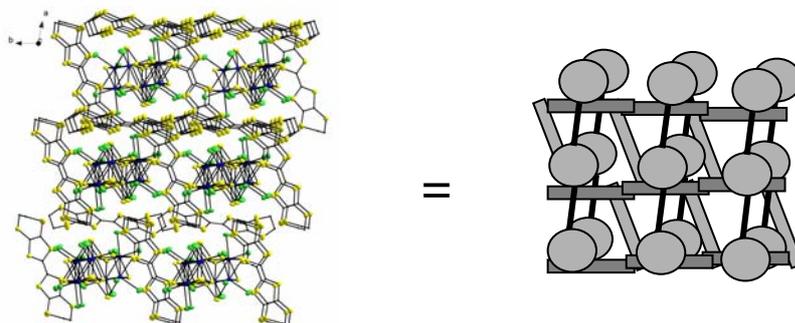


Figura 5.12

Vista del plano *ab* del empaquetamiento interpenetrado formado por dímeros $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2\}^{4-}$ y moléculas dadoras ET.

El análisis de las distancias de enlace intramoleculares C-S y C=C de las moléculas de ET sugieren que todas las moléculas dadoras en el compuesto $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**21**) se encuentran doblemente cargadas.

Estructura cristalina del compuesto $(\text{ET})_8[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (22)

La unidad asimétrica de este compuesto contiene un dianión $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$, cuatro cationes radicales ET cristalográficamente independientes, una molécula de acetonitrilo y un átomo de cloro aislado que ocupa una posición especial (0, 0, 1/2). Este átomo de cloro presenta interacciones con los azufres axiales (distancia S-Cl correspondiente a 2.90-2.95 Å) de dos clústeres inorgánicos formando un empaquetamiento tipo sándwich que da lugar al pentanión $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2\text{Cl}\}^{5-}$ tal como se ha mostrado previamente en la figura 5.3

Las cuatro moléculas de ET cristalográficamente independientes (nombradas ET_A , ET_B , ET_C , ET_D) se sitúan de forma casi paralela presentando ángulos dihedros por debajo de 4° y se organizan bajo el tipo estructural β'' . En la figura 5.13a se muestra la proyección de los cationes radicales a lo largo del eje molecular de dichas moléculas de ET. Estas moléculas de ET se empaquetan formando dos columnas diferentes paralelas al eje *b* (llamadas I y II en la figura 5.13 b). La diferencia entre ellas radica en la unidad de repetición de las cuatro moléculas. En la columna I la secuencia de repetición es ET_A - ET_B - ET_C - $\text{ET}_D \cdots \text{ET}_A$ y en las columnas nombradas II, la secuencia es ET_D - ET_C - ET_B - $\text{ET}_A \cdots \text{ET}_D$.

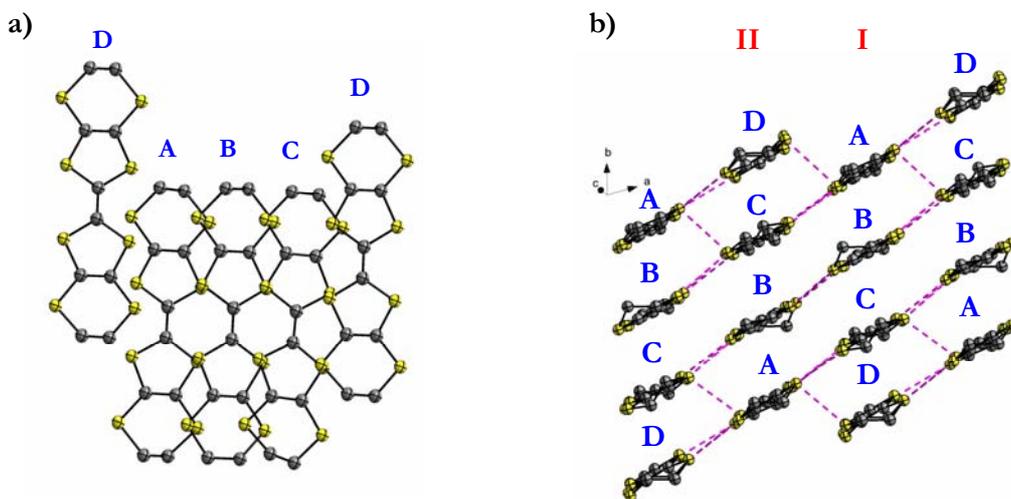


Figura 5.13

a) Vista de los cuatro tipos de moléculas de ET y su solapamiento, b) Proyección del empaquetamiento tipo β'' de los cationes radicales a lo largo del eje *a*.

Dentro de los apilamientos, tres moléculas de ET (ET_A , ET_B y ET_C) presentan interacciones del tipo “ring-over-atom”. La cuarta molécula (ET_D) forma también apilamiento del tipo “ring-over-atom” con respecto a ET_C y ET_A y aparece desplazado tal como se representa en la figura 5.13. El desplazamiento observado es de un cuarto de molécula para $\text{ET}_D\text{-ET}_C$ y de media molécula para $\text{ET}_D\text{-ET}_A$.

El empaquetamiento resultante al considerar ambos componentes (inorgánico y orgánico) del compuesto **22** se muestra en la figura 5.14 y consiste en capas que contienen el agregado pentaniónico $\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2\text{Cl}\}^{5-}$ y moléculas de acetonitrilo intercaladas con capas de moléculas de ET perpendiculares a la red inorgánica.

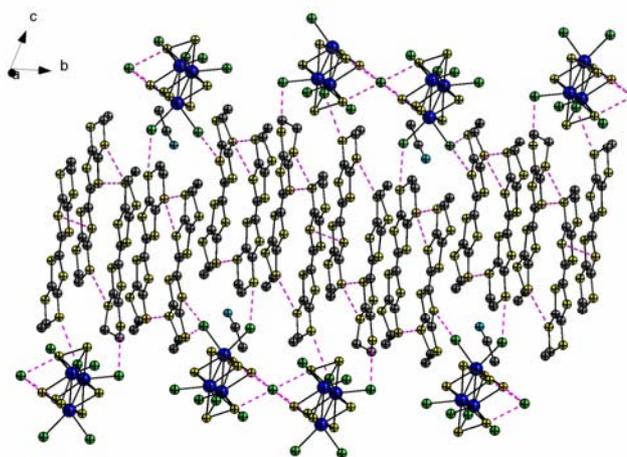


Figura 5.14

Vista a través del plano bc de las capas alternadas de clústeres y de moléculas orgánicas de ET.

Al igual que comentábamos anteriormente, a partir de las distancias de enlace dentro del dador orgánico, se puede estimar la carga sobre cada molécula de ET y ésta resulta ser un número no entero con valores entre +0.5 y +0.6 para las cuatro moléculas de ET cristalográficamente independientes. Mediante el uso de técnicas espectroscópicas como IR y Raman se puede corroborar esta estimación, tal y como se discute en la siguiente sección.

*Estructura cristalina del compuesto $(I_2\text{-EDT-TTF})_4[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**23**)*

La sal $(I_2\text{-EDT-TTF})_4[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**23**) cristaliza en el grupo espacial P-1 perteneciente al sistema cristalino triclinico y la unidad asimétrica contiene un dianión $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$, cuatro moléculas orgánicas de $I_2\text{-EDT-TTF}$ cristalográficamente independientes y una molécula de acetonitrilo, tal como se muestra en la figura 5.15.

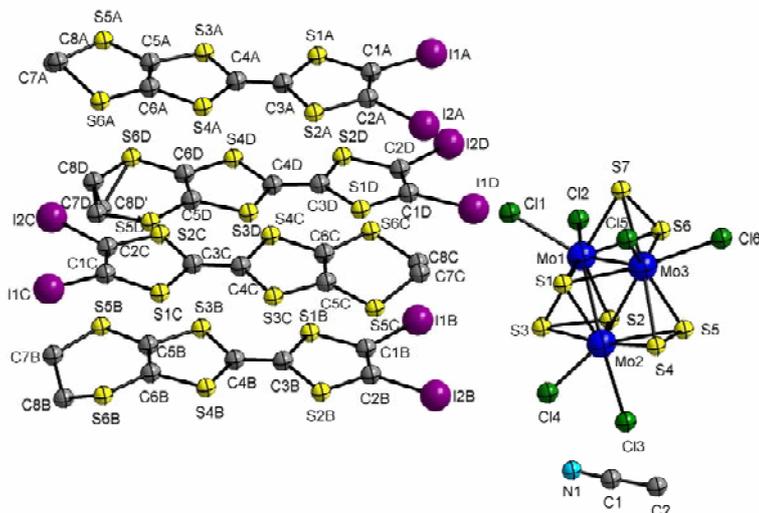


Figura 5.15

*Representación ORTEP del compuesto $(I_2\text{-EDT-TTF})_4[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**23**) con la numeración de los átomos.*

Respecto a la parte orgánica, a la hora de estudiar su empaquetamiento, las moléculas de $I_2\text{-EDT-TTF}$ se han considerado igual que si fuesen moléculas de ET y de esta forma se ha comprobado que se organizan formando una fase δ' . Este tipo de fases se caracteriza por poseer dos moléculas con esqueleto TTF donde los ejes moleculares no son paralelos pero los planos moleculares sí lo son (disposición “twisted”). Además, una de las dos moléculas se superpone con la molécula siguiente de forma “ring-over-bond” (RB), y ésta última muestra una disposición “twisted” con la siguiente y así sucesivamente formando columnas a lo largo del eje b. En la figura 5.16 se muestran dos representaciones donde se puede observar claramente este empaquetamiento. Existen numerosas interacciones entre los azufres de los

anillos de cinco y seis miembros dentro de las cadenas y también entre moléculas de $\text{I}_2\text{-EDT-TTF}$ de cadenas adyacentes con distancias inferiores a la suma del radio de Van der Waals de dos átomos de azufre, 3.6 Å. También existen contactos S-I entre un azufre del anillo de seis miembros y un átomo de yodo de una molécula de la cadena vecina (entre 3.62 y 3.70 Å). La suma de todas estas interacciones permite que se expanda la estructura en el estado sólido en dos dimensiones.

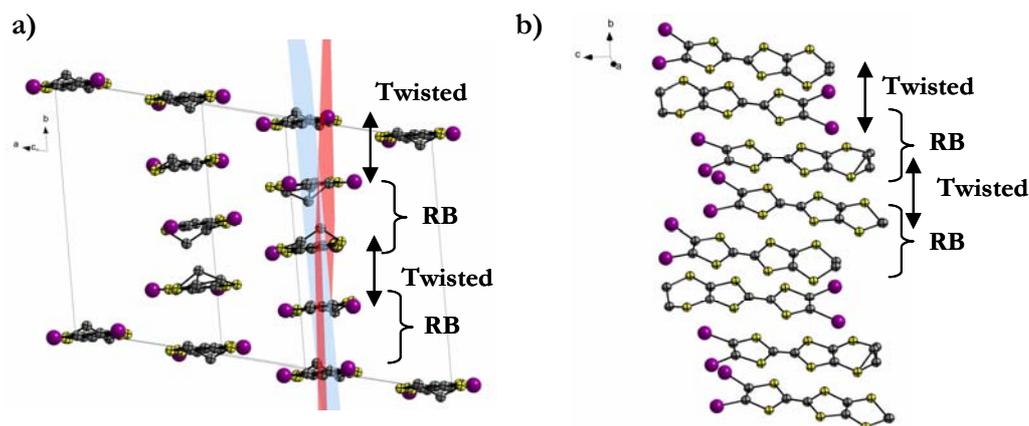


Figura 5.16

Vista a través del plano ab y bc de las cadenas formadas por las moléculas de $\text{I}_2\text{-EDT-TTF}$ que se organizan en una fase δ' . En la figura a) se muestran los planos de dos moléculas que se encuentran en posición "twisted" para una mejor visualización.

El empaquetamiento resultante al considerar el componente clúster y el dador en el compuesto **23** se muestra en la figura 5.17 y consiste en capas que contienen dímeros de clústeres y moléculas del disolvente acetonitrilo, alternadas por capas de $\text{I}_2\text{-EDT-TTF}$ perpendiculares a la red inorgánica.

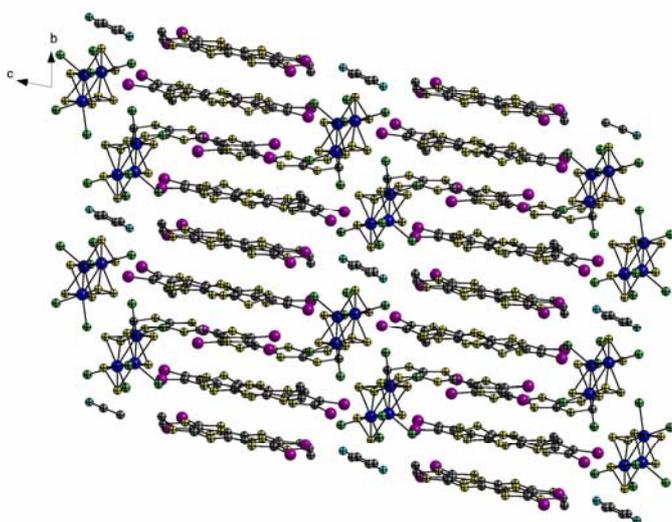


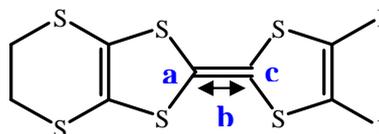
Figura 5.17

Vista a través del plano *bc* de las capas alternadas de clústeres y de moléculas orgánicas de I_2 -EDT-TTF.

Se ha realizado un estudio de las distancias de enlace de las moléculas de I_2 -EDT-TTF con la finalidad de calcular la carga parcial de cada una de las cuatro moléculas cristalográficamente independientes, ya que se han podido observar diferencias significativas en las distancias C=C y C-S de dichas moléculas. Para ello se han utilizado las fórmulas descritas por Coppens *et al.* en las que se hace uso de la relación (C=C)/(C-S) o de la diferencia (C=C)-(C-S) para calcular el grado de transferencia de carga (Q) mediante las ecuaciones $Q_{\text{ratio}} = A + B [(C=C)/(C-S)]$ y $Q_{\text{dif}} = C + D [(C=C)-(C-S)]$ (donde $A = -12.221$, $B = 16.223$, $C = 3.7148$ y $D = 8.5462$) respectivamente.^[36] De esta forma, se han estimado los diferentes grados de transferencia de carga para cada una de nuestras cuatro moléculas independientes, obteniendo que una de las moléculas (molécula A) es neutra mientras que las tres moléculas restantes (moléculas B, C y D) comparten un estado de oxidación +2. La tabla 5.2 muestra los resultados obtenidos para cada molécula.

Tabla 5.2

Distancias de enlace (Å) y evaluación del grado de transferencia de carga (Q) de las cuatro moléculas cristalográficamente independientes de $\text{I}_2\text{-EDT-TTF}$ pertenecientes al compuesto $(\text{I}_2\text{-EDT-TTF})_4[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**23**)



	C-S (a)	C-S (c)	(C-S) _{media}	C=C (b)	Q _{ratio}	Q _{dif}
moléc. A	1.762(16)	1.761(20)	1.755	1.335(23)	+0.12	+0.12
	1.752(20)	1.745(16)				
moléc. B	1.723(15)	1.756(19)	1.738	1.393(22)	+0.78	+0.77
	1.731(18)	1.743(15)				
moléc. C	1.722(16)	1.731(14)	1.726	1.378(21)	+0.73	+0.74
	1.708(13)	1.743(15)				
moléc. D	1.727(14)	1.738(17)	1.730	1.373(21)	+0.65	+0.66
	1.734(18)	1.720(14)				
Σ Q					+2.28	+2.29

5.4 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA

5.4.1 ESPECTROSCOPIA RAMAN

La utilización de la espectroscopia Raman para la caracterización de sales de transferencia de carga con dadores de naturaleza tetratiafulvaleno proporciona información sobre el estado de oxidación del dador. En el caso del dador ET, las frecuencias vibracionales C=C y C-S son sondas sensibles a los cambios en el estado

de oxidación dentro de esta molécula.^[37] La abstracción de electrones desde el orbital HOMO en este dador, el cual tiene carácter enlazante respecto de los enlaces C=C, supone una disminución en las frecuencias de vibración asociadas a estos enlaces. Por el contrario, el orbital HOMO tiene un carácter antienlazante respecto de los enlaces C-S del anillo de cinco miembros del esqueleto TTF, de manera que la oxidación de la molécula origina un refuerzo del enlace C-S y un aumento en su frecuencia de vibración.

La molécula de ET posee tres modos normales de vibración que principalmente afectan a las vibraciones *stretching* de los enlaces C=C. De acuerdo con la notación introducida por Kozlov *et al.*, estos modos de vibración que afectan a los dobles enlaces C=C son ν_2 (A_g), ν_3 (A_g) y ν_{27} (B_{1u}), donde los símbolos entre paréntesis indican la simetría de las vibraciones teniendo en cuenta una simetría molecular D_{2h} para la molécula ET^[38]. Los modos normales de vibración ν_2 (A_g) y ν_3 (A_g) son activos en Raman y en el caso de la molécula neutra prácticamente no se distinguen. Estos dos modos ν_2 y ν_3 están asociados con el doble enlace C=C del anillo exterior de seis miembros de la molécula de ET y el doble enlace central, respectivamente. El modo de vibración ν_{27} se asigna a la frecuencia *stretching* antisimétrica del enlace C=C del anillo exterior de seis miembros y no es activo en Raman.^[39,40]

En todas las sales excepto en la sal de tipo β'' (**22**) se observan las dos bandas características de los modos A_g activos ν_2 y ν_3 . La figura 5.18 muestra dos espectros Raman representativos de la serie de sales de transferencia de carga para los compuestos $(ET)_2[Mo_3S_7Cl_6]_2 \cdot CH_3CN$ (**21**) y $(ET)_8[Mo_3S_7Cl_6]_2 \cdot Cl \cdot CH_3CN$ (**22**) donde se pueden observar las bandas características de los modos A_g activos ν_2 y ν_3 en el compuesto **21** y una banda a 1455 cm^{-1} que corrobora la existencia de una distribución de carga no uniforme en el compuesto **22**.

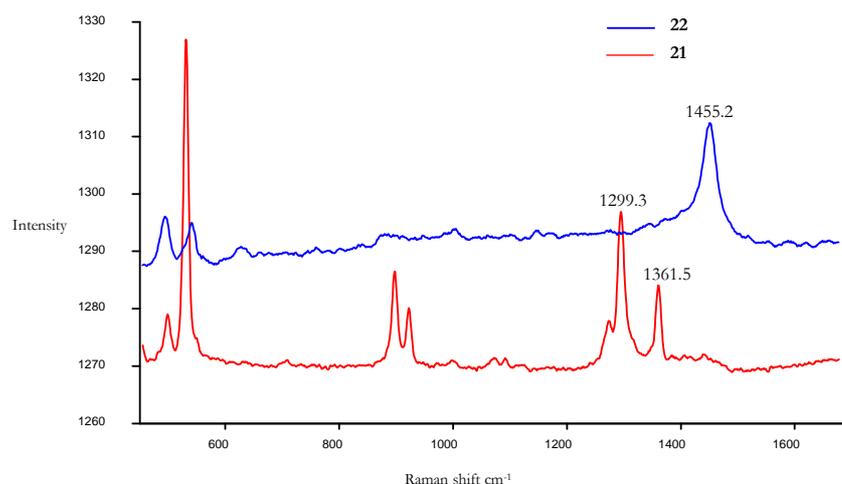


Figura 5.18

Espectro Raman de las sales $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**21**) y $(\text{ET})_8[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**22**)

A partir de la frecuencia de las bandas ν_2 y ν_3 , se puede realizar una estimación del estado de oxidación de las moléculas de ET mediante la relación empírica establecida entre el número de onda y el grado de ionicidad tal y como se muestra en la ecuación 5.1.^[37,41]

$$Q = 0.5 \frac{1539 - \nu_2}{86} + 0.5 \frac{1508 - \nu_3}{88.4} \quad (\text{ec. 5.1})$$

La carga resultante sobre cada molécula de ET obtenida a partir de la ecuación 5.1 se muestra en la tabla 5.2. Las bandas a 1405/1444 cm^{-1} en el compuesto $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$ (**19**) y 1412/1439 cm^{-1} en la sal $(\text{ET})(\text{n-Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]$ (**20**) se asignan a los modos A_g ν_2 y ν_3 respectivamente y corresponden al catión ET^+ . Las frecuencias de estas bandas disminuyen en el compuesto $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**21**) hasta valores de 1299/1361 cm^{-1} , indicativo de que se trata de moléculas doblemente cargadas ET^{2+} . En el caso de la sal de tipo β'' $(\text{ET})_8[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**22**) se observa un único pico bastante

ancho centrado en 1455 cm^{-1} que está en consonancia con una distribución de carga no uniforme entre las moléculas de ET.

Tabla 5.3

Distribución de carga en las sales 19-22 obtenida a partir de las frecuencias Raman de los modos ν_2 y ν_3 .

	ν (cm^{-1})		Q
$(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$ (19)	1405 (ν_2)	1444 (ν_3)	+1
$(\text{ET})(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]$ (20)	1412 (ν_2)	1439 (ν_3)	+1
$(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (21)	1299 (ν_2)	1361 (ν_3)	+2
$(\text{ET})_8[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (22)	1455		Mixta, <1

5.4.2 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA PARAMAGNÉTICA ELECTRÓNICA

Se han realizado los espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE) (banda Q (32 MHz)) de las diferentes sales descritas en este capítulo, y únicamente los compuestos $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$ (**19**), $(\text{ET})_8[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**22**) y $(\text{I}_2\text{-EDT-TTF})_4[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**23**) presentan bandas bien definidas. En la figura 5.19a se muestra el espectro RPE del compuesto $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$ (**19**), el cual muestra a temperatura ambiente una línea Lorentziana centrada en $g = 2.01$ con un ancho de banda de 28 G que se asocia con los cationes radicales ET^+ . Este ancho de banda relativamente pequeño está en consonancia con la estructura casi monodimensional de la red orgánica en esta sal. Al bajar la temperatura, el ancho de banda muestra la típica disminución observada en las sales de ET radicales (a la vez que el tiempo de relajación de espín aumenta) hasta alcanzar un valor de 17 G cerca de los 30 K. Como cabe esperar, la intensidad de la señal aumenta con la disminución de la temperatura aunque no lo hace de un modo paramagnético. El producto del área de la señal por la temperatura (proporcional a χT) se muestra en la figura 5.21 donde observamos un claro descenso al bajar la temperatura, indicativo de la presencia de un acoplamiento antiferromagnético entre los cationes ET^+ , que presumiblemente asociamos a la formación de dímeros ET-ET.

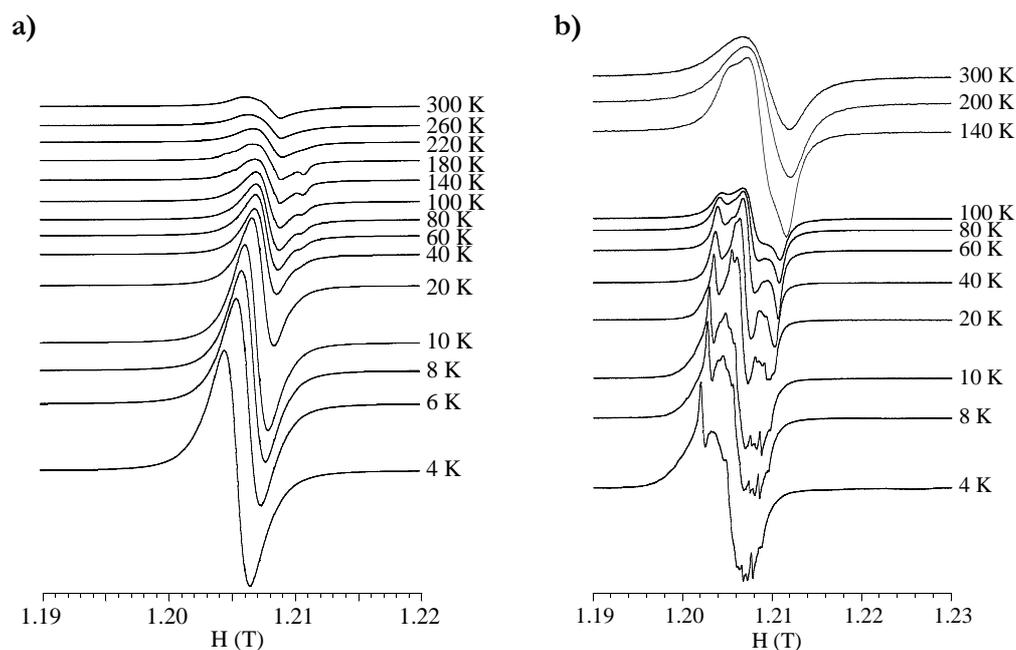


Figura 5.19

Espectro RPE a diferentes temperaturas de a) la sal $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$ (**19**) y de b) $(\text{ET})_8[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**22**) (las señales por debajo de 100 K se han dividido por un factor de 5)

El espectro a temperatura ambiente de una muestra policristalina del compuesto $(\text{ET})_8[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**22**) permite ver una señal ligeramente anisotrópica, centrada en $g = 2.008$ con un ancho de banda de 52 G que puede asociarse a la presencia de cationes ET^+ radicales (ver figura 4.19 b). La mayor anchura de banda, comparada con la del compuesto anterior, está en consonancia con la elevada dimensionalidad de esta sal (permite una relajación de espín rápida y por lo tanto un ancho de banda grande). Al disminuir la temperatura, la anisotropía de la señal incrementa y cerca de 100 K se desdobra mostrando un típico espectro rómbico. El desdoblamiento de la señal del ET en sus tres componentes es inusual, aunque recientemente ya se ha observado en otras sales de ET con aniones voluminosos.^[6] El espectro ha sido simulado usando el programa SIMFONIA de Bruker basándose en un sistema con una matriz g rómbica con valores $g_x = 2.00865$, $g_y = 2.00295$ y $g_z = 1.99741$ (ver figura 5.20).

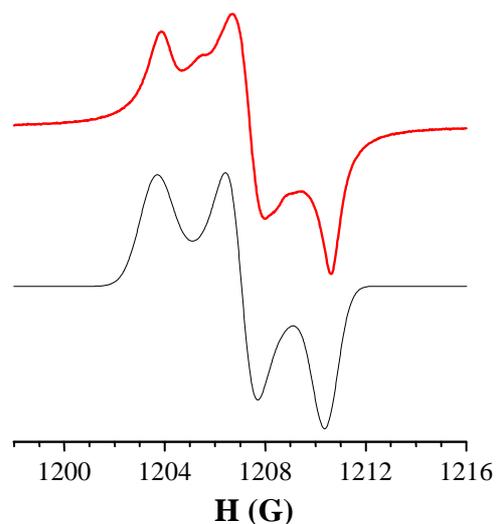


Figura 5.20

*Banda X del espectro RPE a baja temperatura (80 K) experimental (rojo) y simulado (negro) de las sal $(\text{ET})_8[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**22**).*

Los valores de g de las tres señales están dentro del rango observado en otras medidas de sales de ET diferentes a las nuestras.^[42] Cerca de 50 K la señal central muestra hombros y desdoblamiento en varias señales estrechas que pueden ser atribuidos a la presencia de varias moléculas de ET cristalográficamente independientes con diferentes entornos y por lo tanto, diferentes valores de g , lo que está de acuerdo con su estructura cristalina. Igualmente que en el compuesto $(\text{ET})[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$ (**19**), la intensidad de la señal de ET aumenta al disminuir la temperatura pero no de un modo paramagnético. De nuevo, el producto del área de la señal con la temperatura (proporcional a χT) muestra una disminución muy parecida a la que presenta el compuesto **19**, indicando la presencia de interacciones antiferromagnéticas entre los ET (Ver figura 5.21).

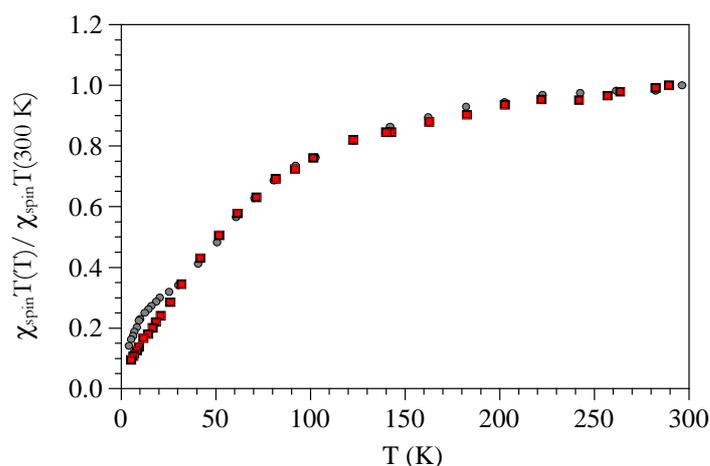


Figura 5.21

Variación térmica del producto del área de la señal de RPE y la temperatura (proporcional a χT) para las sales $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$ (**19**) (círculos grises) y $(\text{ET})_8[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**22**) (cuadrados rojos).

El estudio de las propiedades magnéticas se completó con el espectro de RPE de una muestra policristalina de $(\text{I}_2\text{-EDT-TTF})_4[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**23**) registrado entre 300 y 5K. A temperatura ambiente, ésta muestra una única resonancia de tipo Lorenciano centrada en un valor $g=2.002$, y un ancho de línea de 155G que se puede asociar a la presencia de cationes radicalarios $[\text{I}_2\text{-EDT-TTF}]^+$. Esta gran anchura de banda indica que el tiempo de relajación de espín de la subred orgánica debe ser muy corto, lo que sugiere la presencia de caminos de relajación efectivos a través de multitud de interacciones I-Cl y I-S entre las subredes orgánica e inorgánica. Al enfriar la muestra, el ancho de línea muestra el descenso típico observado en multitud de sales radicalarias de ET, alcanzando un valor de 70 G a 70K. Por debajo de esta temperatura, la señal se divide en dos líneas y cerca de 30K se divide en tres, resultando en un espectro rómbico típico. Como es de esperar, la intensidad de la señal aumenta al descender la temperatura, pero no lo hace de un modo paramagnético, sino indicando la presencia de interacciones de canje antiferromagnético, muy probablemente entre las moléculas dadoras $\text{I}_2\text{-EDT-TTF}$. Para corroborar estos resultados, se realizaron medidas de susceptibilidad magnética que se muestran a continuación.

En la gráfica de χ frente a la temperatura (figura 5.22) se observa un máximo redondeado sobre 170 K. La anchura de este máximo y su aspecto redondeado son indicativos de interacciones antiferromagnéticas de baja dimensionalidad (1-D, 2-D). El hecho de que el valor de la susceptibilidad tienda a 0 cuando $T \rightarrow 0$ sugiere que el sistema presenta una apreciable diferencia de energía entre el estado singlete y triplete. Esta observación es compatible con la distribución de cargas calculada anteriormente que indica una localización de los espines sobre la unidad trimérica $[C/B/D]^{2+}$. Para simular el comportamiento observado en un primer lugar se utilizó un modelo singlete-triplete^[43] que se modificó para incluir un término referente a la contribución de Curie, claramente visible a bajas temperaturas. Este modelo reproduce satisfactoriamente los datos experimentales con una diferencia energética singlete-triplete, $2J = -196(5) \text{ cm}^{-1}$ y $g = 2.05(3)$, sin embargo, presenta discrepancias en el mínimo observado a 50K (línea discontinua en figura 5.22). Esto es indicativo de la existencia de interacciones magnéticas entre las unidades triméricas. Por ello se utilizó a continuación, un modelo que tiene en cuenta la posibilidad de una interacción entre estas unidades:^[44]

$$\chi^* = \frac{\chi}{1 - (2zJ^* / Ng^2\beta^2)\chi} \quad (\text{ec. 5.2})$$

donde J^* es la constante de intercambio entre las unidades, z es el número de vecinos (en nuestro caso 2) y χ es la susceptibilidad del modelo singlete-triplete. Este modelo reproduce con exactitud los datos experimentales en todo el rango de temperaturas, incluyendo el mínimo con los siguientes parámetros: $g = 2.01(6)$, $2J = -201(2) \text{ cm}^{-1}$ y $J^* = -84(3) \text{ cm}^{-1}$ (línea continua en la figura 5.22). A partir de estos resultados, concluimos que cada unidad trimérica $[C/B/D]^{2+}$ interacciona con dos unidades de cadenas vecinas, lo que concuerda con la estructura cristalina del compuesto que muestra la formación de capas bidimensionales por parte del dador orgánico.

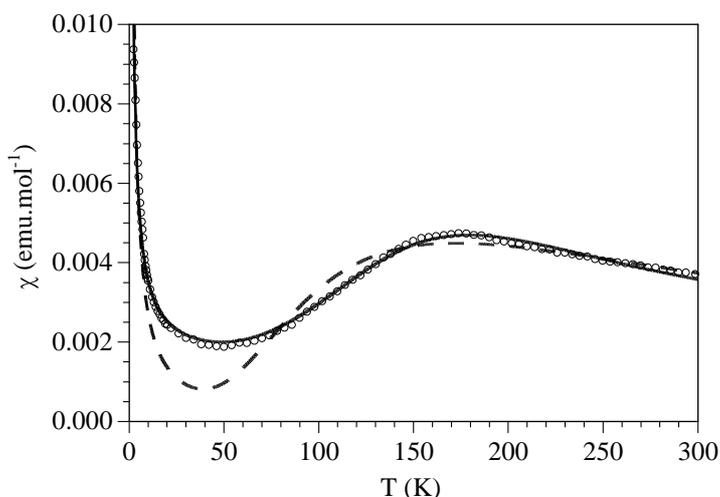


Figura 5.22

Variación térmica de la susceptibilidad y ajustes según el texto, para el compuesto $(\text{I}_2\text{-EDT-TTF})_4[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**23**).

5.5 PROPIEDADES DE TRANSPORTE

La conductividad eléctrica se midió sobre monocristales de las cinco sales **19-23**. Para el compuesto $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$ (**19**), la dependencia de la temperatura con la resistividad muestra un comportamiento semiconductor clásico con una conductividad a temperatura ambiente de 4×10^{-5} S/cm y una energía de activación de 280 meV. Este resultado está en concordancia con la carga determinada mediante difracción de rayos X que presentan las moléculas de ET en esta sal. Respecto a las sales $(\text{ET})(\text{n-Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]$ (**20**) y $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**21**), las medidas mostraron un comportamiento totalmente aislante asociado al estado de oxidación no fraccionario del dador orgánico. El compuesto $(\text{ET})_8[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2\cdot\text{Cl}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (**22**) presenta una conductividad elevada (*ca.* 0.35-3.5 S/cm) y un comportamiento metálico a altas temperaturas con una transición a una conductividad activada a una temperatura aproximada de 270 K que aparece como un mínimo en la gráfica de resistividad frente a temperatura (ver figura 5.23).

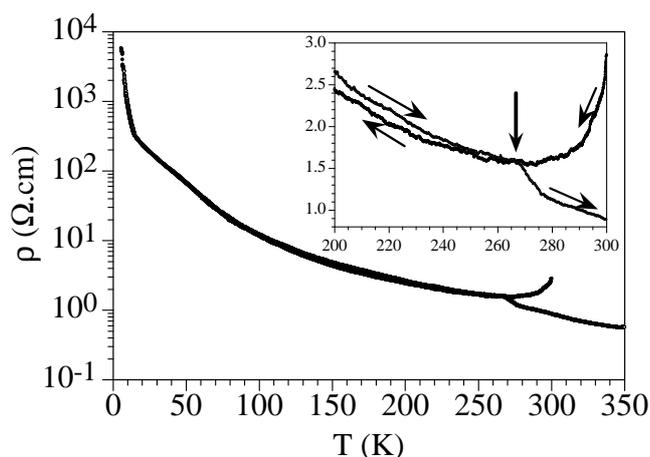


Figura 5.23

Variación térmica de la resistividad del compuesto $(\text{ET})_8[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**22**) en escala logarítmica. Se ha ampliado la zona que muestra la transición irreversible (ca. 270 K).

El comportamiento metálico de esta sal únicamente se observa en el primer barrido de enfriamiento lo cual indica que la transición observada a un régimen activado es irreversible. Tras el primer enfriamiento, todas las muestras de este compuesto muestran un cambio bien definido cerca de 270 K, tanto al calentar como al enfriar, sin que de nuevo recupere el comportamiento metálico, incluso tras calentar hasta 350 K. La temperatura a la que se da esta transición así como su suavidad en el cambio sugieren como causa de esta transición el ordenamiento de los grupos etileno de una o varias moléculas de ET ya que éste suele tener lugar a temperaturas ligeramente inferiores a temperatura ambiente y produce un cambio tenue en la pendiente de la conductividad eléctrica.^[42]

Por debajo de 270 K, la sal $(\text{ET})_8[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**22**) presenta una conductividad activada (la resistividad aumenta al disminuir la temperatura) pero el comportamiento no sigue las pautas de un semiconductor clásico, que consiste en una línea recta, tal y como se puede observar en la figura 5.23. Únicamente cerca de 10 K la conductividad muestra un comportamiento semiconductor clásico con dos energías de activación bastante bajas de 2.0 y 1.6 meV en los rangos de temperaturas 2-5 K y 5-10 K respectivamente (correspondientes a las regiones II y III de la gráfica de la figura 5.24).

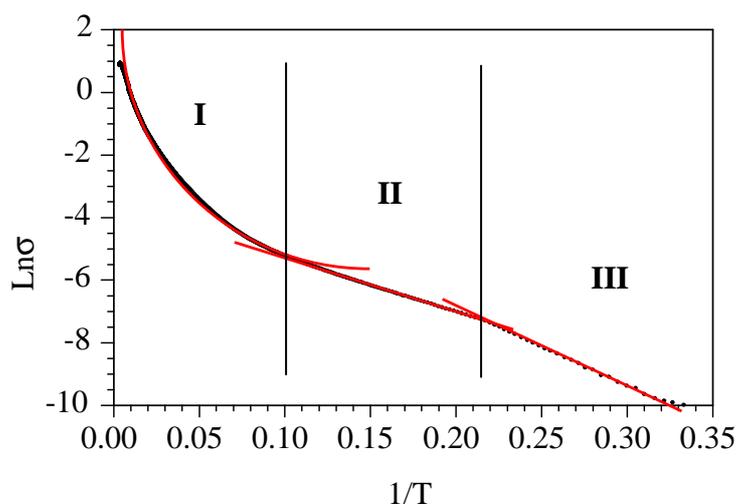


Figura 5.24

Representación gráfica del $\ln \sigma$ frente $1/T$ que muestra los tres regímenes activados en el compuesto **22** (delimitados por líneas verticales). Las líneas de color rojo corresponden al mejor ajuste de los modelos.

A temperaturas intermedias (entre 10 y 270 K) el compuesto **22** muestra un cambio continuo en la pendiente de la gráfica de Arrhenius (región I en la figura 4.21), que indica que la conductividad de esta sal se puede describir mejor mediante un modelo logarítmico ($\ln \sigma \propto T^{-\alpha}$)^[45] donde el mejor valor para α es 0.331(2), es decir $\alpha = 1/3$, valor común para los sistemas 2D ^[46] y por lo tanto de acuerdo con la estructura cristalina que presenta esta sal.

Finalmente, las medidas de conductividad del compuesto $(\text{I}_2\text{-EDT-TTF})_4[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**23**) pusieron de manifiesto el carácter poco conductor de esta sal de ión radical presentando un comportamiento semiconductor con una conductividad a temperatura ambiente de 10^{-4} S/cm y con una energía de activación estimada en 270 meV (solamente se pudo medir la resistividad hasta una temperatura de 240K ya que posteriormente la resistividad era demasiado elevada para poder ser medida por el equipo). Este resultado está en consonancia con los cálculos obtenidos sobre la transferencia de carga parcial sobre las moléculas de $\text{I}_2\text{-EDT-TTF}$. Estos cálculos revelaban que la carga parcial de la molécula A era cero, mientras que las tres moléculas restantes compartían una carga +2, de forma que los apilamientos que

presenta su estructura en estado sólido se pueden describir “tentativamente” como $-A^0-[C/B/D]^{2+}-A^0-[C/B/D]^{2+}$ -. Basándonos en esta descripción de trímeros dicatiónicos aislados, la sal de transferencia de carga ha de poseer una conductividad nula, sin embargo la presencia de interacciones entre dímeros de cadenas adyacentes observadas en las medidas de susceptibilidad hace posible que el sólido sea semiconductor. Este razonamiento está de acuerdo también con la organización estructural de las moléculas orgánicas en una fase δ' que en general suelen dar lugar a compuestos que resultan ser aislantes incluso a temperatura ambiente.^[47] Desde un punto de vista estructural, esta sal de ión radical representa un ejemplo realmente interesante debido a la multitud de interacciones entre las redes orgánica e inorgánica. De hecho, este compuesto presenta la mayor anchura de banda de la señal de RPE conocida hasta el momento para una sal radical con dadores de tipo TTF. Esta circunstancia corrobora la presencia de fuertes interacciones I-Cl y I-S observadas en la estructura en estado sólido y lo que nos ha permitido preparar materiales híbridos moleculares con interacciones entre las dos subredes.

5.6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ferraris, J.; Walatka, V.; Perlstei.Jh; Cowan, D. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 948-949.
- [2] Engler, E. M.; Patel, V. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7376-7378.
- [3] Jerome, D.; Mazaud, A.; Ribault, M.; Bechgaard, K. *J. Phys. Lett.* **1980**, *41*, L95-L98.
- [4] Bechgaard, K.; Jacobsen, C. S.; Mortensen, K.; Pedersen, H. J.; Thorup, N. *Solid State Commun.* **1980**, *33*, 1119-1125.
- [5] Parkin, S. S. P.; Engler, E. M.; Schumaker, R. R.; Lagier, R.; Lee, V. Y.; Voiron, J.; Carneiro, K.; Scott, J. C.; Greene, R. L. *J. Phys.* **1983**, *44*, 791-797.
- [6] Williams, J. M.; J. R. F.; Thorn, R. J.; Carlson, K. D.; Geiser, U.; Wang, H. H.; Kini, A. M.; Whangbo, M. H. *Organic Superconductors (Including fullerenes). Synthesis, Structure, Properties and Theory*, Ed. Grimes, Prentice Hall; Englewood Cliffs NJ, **1992**.
- [7] Coronado, E.; Day, P. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5419-5448.
- [8] Moore, A. J.; Bryce, M. R.; Cooke, G.; Marshallsay, G. J.; Skabara, P. J.; Batsanov, A. S.; Howard, J. A. K.; Daley, S. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1993**, 1403-1410.
- [9] Imakubo, T.; Sawa, H.; Kato, R. *Synth. Met.* **1995**, *73*, 117-122.
- [10] Dolbecq, A.; Fourmigue, M.; Krebs, F. C.; Batail, P.; Canadell, E.; Clerac, R.; Coulon, C. *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1275-1282.
- [11] Khasanov, S. S.; Perez-Benitez, A.; Narymbetov, B. Z.; Zorina, L. V.; Shibaeva, R. P.; Singleton, J.; Klehe, A. K.; Laukhin, V. N.; Vidal-Gancedo, J.; Veciana, J.; Canadell, E.; Rovira, C. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 432-441.
- [12] Mas-Torrent, M.; Ribera, E.; Tkacheva, V.; Mata, I.; Molins, E.; Vidal-Gancedo, J.; Khasanov, S.; Zorina, L.; Shibaeva, R.; Wojciechowski, R.; Ulanski, J.; Wurst, K.; Veciana, J.; Laukhin, V.; Canadell, E.; Laukhina, E.; Rovira, C. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3295-3304.
- [13] Heuze, K.; Fourmigue, M.; Batail, P.; Coulon, C.; Clerac, R.; Canadell, E.; Auban-Senzier, P.; Ravy, S.; Jerome, D. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1251-1254.
- [14] Mas-Torrent, M.; Hadley, P.; Bromley, S. T.; Ribas, X.; Tarres, J.; Mas, M.; Molins, E.; Veciana, J.; Rovira, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8546-8553.
- [15] Fourmigue, M.; Batail, P. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5379-5418.

- [16] Kurmoo, M.; Graham, A. W.; Day, P.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; Caulfield, J. L.; Singleton, J.; Pratt, F. L.; Hayes, W.; Ducasse, L.; Guionneau, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12209-12217.
- [17] Coronado, E.; Galan-Mascaros, J. R.; Gomez-Garcia, C. J.; Laukhin, V. *Nature* **2000**, *408*, 447-449.
- [18] Bousseau, M.; Valade, L.; Legros, J. P.; Cassoux, P.; Garbauskas, M.; Interrante, L. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1908-1916.
- [19] Yu, H. B.; Zhang, B.; Zhu, D. B. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 77-80.
- [20] Turner, S. S.; Day, P.; Gelbrich, T.; Hursthouse, M. B. *J. Solid State Chem.* **2001**, *159*, 385-390.
- [21] Deluzet, A.; Rousseau, R.; Guilbaud, C.; Granger, I.; Boubekeur, K.; Batail, P.; Canadell, E.; Auban-Senzier, P.; Jerome, D. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3884-3900.
- [22] Llusar, R.; Triguero, S.; Uriel, S.; Vicent, C.; Coronado, E.; Gomez-Garcia, C. *J. Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1563-1570.
- [23] Deluzet, A.; Batail, P.; Misaki, Y.; Auban-Senzier, P.; Canadell, E. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 436-439.
- [24] Dolbecq, A.; Boubekeur, K.; Batail, P.; Canadell, E.; Aubansenzier, P.; Coulon, C.; Lerstrup, K.; Bechgaard, K. *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 1707-1718.
- [25] Brossard, L.; Ribault, M.; Bousseau, M.; Valade, L.; Cassoux, P. *C. R. Chimie* **1986**, *302*, 205-210.
- [26] Robertson, N.; Awaga, K.; Parsons, S.; Kobayashi, A.; Underhill, A. E. *Adv. Mater. Opt. Electron.* **1998**, *8*, 93-96.
- [27] Kato, R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5319-5346.
- [28] Matsubayashi, G.; Maikawa, T.; Tamura, H.; Nakano, M.; Arakawa, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1539-1544.
- [29] Dai, J.; Munakata, M.; Ohno, Y.; Bian, G. Q.; Suenaga, Y. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *285*, 332-335.
- [30] Cerrada, E.; Laguna, A.; Laguna, M.; Jones, P. G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1325-1326.
- [31] Klingelhofer, P.; Muller, U.; Friebe, C.; Pebler, J. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *543*, 22-34.
- [32] Muller, A.; Wittneben, V.; Krickemeyer, E.; Bogge, H.; Lemke, M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *605*, 175-188.

- [33] Guionneau, P.; Kepert, C. J.; Bravic, G.; Chasseau, D.; Truter, M. R.; Kurmoo, M.; Day, P. *Synth. Met.* **1997**, *86*, 1973-1974.
- [34] Perruchas, S.; Boubekeur, K.; Auban-Senzier, P. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3509-3515.
- [35] Kepert, C. J.; Kurmoo, M.; Day, P. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1128-1135.
- [36] Umland, T. C.; Allie, S.; Kuhlmann, T.; Coppens, P. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6456-6460.
- [37] Wang, H. H.; Ferraro, J. R.; Williams, J. M.; Geiser, U.; Schlueter, J. A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1893-1894.
- [38] Kozlov, M. E.; Pokhodnia, K. I.; Yurchenko, A. A. *Spectrochim. Acta A* **1987**, *43*, 323-329.
- [39] Eldridge, J. E.; Xie, Y.; Wang, H. H.; Williams, J. M.; Kini, A. M.; Schlueter, J. A. *Spectrochim. Acta A* **1996**, *52*, 45-56.
- [40] Eldridge, J. E.; Xie, Y.; Lin, Y.; Homes, C. C.; Wang, H. H.; Williams, J. M.; Kini, A. M.; Schlueter, J. A. *Spectrochim. Acta A* **1997**, *53*, 565-573.
- [41] Swietlik, R.; Garrigoulagrange, C.; Sourisseau, C.; Pages, G.; Delhaes, P. *J. Mater. Chem.* **1992**, *2*, 857-864.
- [42] Coronado, E.; Curreli, S.; Gimenez-Saiz, C.; Gomez-Garcia, C. J. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1429-1436.
- [43] Bleaney, B.; Bowers, K. D. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1952**, *214*, 451-465.
- [44] Oconnor, C. J. *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 203-283.
- [45] Jerome, D. *Low-dimensional Conductors and Superconductors*, Ed. L. G. Caron, Plenum Press, New York, **1987**.
- [46] Lapinski, A.; Starodub, V.; Golub, M.; Kravchenko, A.; Baumer, V.; Faulques, E.; Graja, A. *Synth. Met.* **2003**, *138*, 483-489.
- [47] Mori, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 2011-2027.

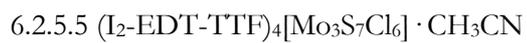
6. SECCIÓN EXPERIMENTAL

6.1 Síntesis y caracterización

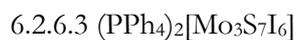
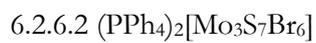
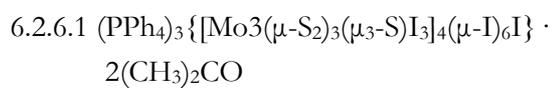
- 6.1.1 Técnicas generales
- 6.1.2 Síntesis de precursores
- 6.1.3 Síntesis de clústeres con unidad central Mo_3S_7
- 6.1.4 Síntesis de clústeres con unidad central Mo_3S_4
- 6.1.5 Síntesis de clústeres $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{M}_2\text{O}_2\text{Q}_2(\text{ditioleno})_2]$
- 6.1.6 Síntesis electroquímica de sales de transferencia de carga con dadores orgánicos
- 6.1.7 Síntesis del nanoclúster $[\text{Mo}_3\text{S}_7]_4$

6.2 Determinación estructural

- 6.2.1 Generalidades de la toma de datos y resolución
- 6.2.2 Estructura de los complejos con unidad central Mo_3S_7
 - 6.2.2.1 $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3] \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$
 - 6.2.2.2 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$
 - 6.2.2.3 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{bdt})_3]$
 - 6.2.2.4 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3] \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$
 - 6.2.2.5 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tfd})_3]$
 - 6.2.2.6 $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
- 6.2.3 Estructura de los complejos con unidad central $[\text{Mo}_3\text{S}_4]$
 - 6.2.3.1 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]$
 - 6.2.3.2 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmid})_3] \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$
 - 6.2.3.3 $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{bdt})_3]$
- 6.2.4 Estructura de los compuestos $\text{M}_2\text{O}_2\text{Q}_2$
 - 6.2.4.1 $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dmit})_2]$
 - 6.2.4.2 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{W}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dmit})_2]$
 - 6.2.4.3 $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_2\text{O}_2\text{Se}_2(\text{dmit})_2]$
 - 6.2.4.4 $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{dmid})_2]$
- 6.2.5 Estructura de sales de transferencia de carga con dadores orgánicos
 - 6.2.5.1 $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$
 - 6.2.5.2 $(\text{ET})(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]$
 - 6.2.5.3 $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$
 - 6.2.5.4 $(\text{ET})_8[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$



6.2.6 Estructura del nanoclúster $[Mo_3S_7]_4$ y compuestos relacionados



6.3 Referencias bibliográficas

"La ciencia se compone de errores, que a su vez, son los pasos hacia la verdad."

Julio Verne

6.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

6.1.1 TÉCNICAS GENERALES

Las reacciones en estado sólido se han llevado a cabo en tubos Pyrex de aproximadamente 20 cm de largo y 2 cm de diámetro interno. Después de introducir los reactivos en el tubo, se realizan ciclos de vacío (10^{-2} torr aprox.) y llenado de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido y seguidamente se sella el tubo bajo vacío dinámico. La reacción se lleva a cabo en un horno tubular a la temperatura deseada.

Las reacciones en disolución se han realizado en atmósfera inerte, si no se especifica lo contrario, utilizando las técnicas estándar de Schlenck. Los disolventes empleados se destilan bajo atmósfera de nitrógeno utilizando como agentes desecantes: pentóxido de fósforo para el diclorometano, hidruro de calcio para el acetonitrilo, y una mezcla sodio metal/benzofenona para el éter dietílico, el tolueno y el tetrahidrofurano. La purificación cromatográfica de los productos sintetizados se ha llevado a cabo mediante columnas de gel de sílice al aire, utilizando disolventes comerciales de elevada pureza. El análisis elemental de los compuestos sintetizados se ha realizado en un analizador C.E., modelo EA 1108, en un Titroprocesador Methrom modelo 636 y en un analizador elemental modelo Exeter Analytical CE-440.

Los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{31}P , ^{13}C se han registrado en los equipos Varian Mercury-300 y Varian Unity Inova-500 utilizando el disolvente deuterado apropiado. Los desplazamientos químicos se indican en δ (ppm) y se toma como referencia el H_3PO_4 al 85% para los espectros de ^{31}P y tetrametilsilano para los espectros de ^1H y ^{13}C .

Los espectros de infrarrojo (IR) se han registrado utilizando un equipo Perkin-Elmer System 2000 FT-IR, en muestras preparadas en pastillas de KBr, abarcando la región entre 3100 y 200 cm^{-1} . Los espectros de Raman de las muestras en polvo se han registrado utilizando un equipo Perkin-Elmer System 2000 FT-IR equipado con un láser de diodo Nd:YAG. La posición de la muestra se ajustó manualmente para obtener una intensidad de señal máxima en cada medida, a una potencia del láser de 700 mW. Los espectros de Raman de muestra en monocristal se han registrado en un equipo JASCO NRS 3100 Laser Raman usando un láser de He-Ne a 632.8 nm. El

rayo del láser se centró con un microscopio. La potencia del láser se ajustó cuidadosamente a 1 mW para evitar un sobrecalentamiento de la muestra. En la descripción de la intensidad de las bandas, se emplea la nomenclatura i (intensa), m (media) y d (débil).

Los espectros de masas mediante inyección por electrospray (ESI-EM) se han registrado en un equipo Quattro LC (cuadrapolo-hexapolo-cuadrapolo) utilizando una interfase Z-electrospray (Micromass, Manchester, UK). Como gas de solvatación y de nebulización se utiliza nitrógeno, a un caudal de 400 L/h y 80 L/h, respectivamente. La concentración de las muestras es del orden de 10^{-4} M y se infusionan con una jeringuilla directamente conectada a la interfase de espectrómetro a un flujo de 6 μ L/min. La identificación de los picos se efectúa mediante comparación entre la distribución isotópica experimental y la teórica, calculada utilizando el paquete de programas MassLynx NT.^[1] Para los experimentos masas-masas, se ha utilizado argón como gas de colisión y energías de colisión variables en el intervalo comprendido entre 5 y 100 eV.

Los experimentos de voltametría cíclica se han realizado con un analizador electroquímico Echochemie Pgstat 20. Todas las medidas se han llevado a cabo a temperatura ambiente con una configuración convencional de tres electrodos constituida por un electrodo de trabajo de platino, uno auxiliar y otro de referencia de Ag/AgCl conteniendo una disolución 3 M de KCl. En todos los experimentos se ha utilizado diclorometano seco como disolvente. Como electrolito soporte se ha usado hexafluorofosfato de tetrabutilamonio de concentración 0.1 M.

Las medidas de conductividad se llevaron a cabo con el método estándar de cuatro contactos sobre muestra en monocristal o sobre pastilla prensada con un equipo comercial (Quantum Design PPMS-9) en el intervalo de temperaturas 2-300 K. La velocidad de enfriamiento fue 1 K/min y la intensidad de la corriente DC aplicada fue de 1 μ A. Las medidas de conductividad bajo presión hidrostática se realizaron hasta un valor de 10 Kbar en un baño de aceite. Las medidas magnéticas se llevaron a cabo en un susceptómetro comercial SQUID (Quantum Design MPMS-XL-5) en el intervalo de temperaturas 2-300 K con un campo magnético aplicado de 0.05 T. Los valores de susceptibilidad magnética fueron corregidos para la contribución diamagnética tanto de la muestra, como de la cápsula, utilizando las tablas de Pascal.

6.1.2 SÍNTESIS DE PRECURSORES

Todos los compuestos utilizados como precursores, en la realización de la presente tesis, se han preparado siguiendo los procedimientos publicados en la bibliografía o con ligeras modificaciones. A continuación se presenta una descripción de los métodos de síntesis de dichos compuestos, clasificados en grupos atendiendo a su naturaleza. La síntesis de algunos de los compuestos descritos en esta sección no ha sido publicada con anterioridad.

Fases sólidas $\{M_3Q_7Br_4\}_x$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$)^[2-4]

En un tubo de Pyrex se introducen molibdeno o wolframio en polvo, azufre o selenio y bromo. Estos reactivos se desgasifican y se sella el tubo bajo vacío dinámico. El tubo se introduce en un horno tubular, se sube la temperatura progresivamente hasta alcanzar la temperatura adecuada (300°C o 320°C) y se deja reaccionar entre 72 y 120 horas. Transcurrido este tiempo, se deja enfriar a temperatura ambiente, y el sólido obtenido se lava con diclorometano y se seca a vacío. Los compuestos obtenidos corresponden a las formulaciones $\{Mo_3S_7Br_4\}_x$, $\{Mo_3Se_7Br_4\}_x$, $\{W_3S_7Br_4\}_x$, $\{W_3Se_7Br_4\}_x$.

Clústeres $[M_3Q_4Br_3(dppe)]PF_6$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$)^[5,6]

A una suspensión de $\{M_3Q_7Br_4\}_x$ en acetonitrilo se le añade la difosfina dppe bajo atmósfera de nitrógeno y la mezcla resultante se agita a reflujo durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, se filtra la disolución. La disolución resultante se lleva a sequedad a vacío, se redisuelve en el mínimo volumen de diclorometano y se introduce en una columna cromatográfica de gel de sílice. Tras lavar con diclorometano y acetona, se añade una disolución de KPF_6 (10 mg/L) en acetona, recogiendo una fracción del color correspondiente que se evapora a vacío. Finalmente, el sólido obtenido se redisuelve en diclorometano y se filtra para eliminar las sales inorgánicas de KPF_6 y KBr insolubles y se evapora a sequedad. Los compuestos obtenidos $[Mo_3Se_4Br_3(dppe)_3]PF_6$, $[W_3S_4Br_3(dppe)_3]PF_6$ y $[W_3Se_4Br_3(dppe)_3]PF_6$ son caracterizados por espectroscopia de RMN de ^{31}P $\{^1H\}$ y espectrometría de masas.

[Mo₃Se₄Br₃(dppe)₃]PF₆: RMN ³¹P {¹H} (CH₃CN, 121 MHz) δ: -140.07 (sept, 1P), 23.85 (dd, 3P), 43.37 (dd, 3P).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 65 V) m/z: 2039 [M]⁺, 1641 [M – dppe]⁺

[W₃S₄Br₃(dppe)₃]PF₆: RMN ³¹P {¹H} (CH₃CN, 121 MHz) δ: -143.87 (sept, 1P), 2.94 (d, 3P), 7.90 (d, 3P).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 80 V) m/z: 2115 [M]⁺, 1717 [M – dppe]⁺

[W₃Se₄Br₃(dppe)₃]PF₆: RMN ³¹P {¹H} (CH₃CN, 121 MHz) δ: -140.87 (sept, 1P), -0.8 (s, 3P), 9.77 (s, 3P).

ESI(+)-EM (CH₃CN, 65 V) m/z: 2301 [M]⁺, 1903 [M – dppe]⁺

(NH₄)₂[Mo₃S₇(S₂)₂] ^[7]

A una disolución de (NH₄)₆Mo₇O₂₄ (2.5 g, 2.15 mmol) en amoníaco 3M (40 mL) se le añade azufre elemental (2 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 horas. Después de dejar 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 con agua, etanol, disulfuro de carbono y dietiléter. Los cristales rojo oscuro obtenidos han sido identificados como (NH₄)₂[Mo₃S₇(S₂)₂]. (5.5 g, rdto. 85 %).

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

(n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇X₆] (X = Br, Cl) ^[8]

Se deja reaccionar a reflujo durante 4 horas una suspensión de (NH₄)₂[Mo₃S₇(S₂)₂] (0.200 g, 0.26 mmol) en 30 ml de HX (X = Br, Cl) observándose la disolución del sólido inicial y un cambio de color de la disolución a naranja. Después de filtrar la disolución resultante, se le añade un exceso de n-Bu₄NBr (0.200 g, 0.58 mmol) o n-Bu₄NCl (0.161 g, 0.58 mmol) con la consiguiente precipitación de un sólido naranja. El precipitado obtenido se lava con abundante agua, metanol y dietiléter, obteniéndose 0.318 g (rdto. 83 %) de un producto microcristalino de color naranja identificado como (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇Br₆] y 0.249 g (rdto. 80 %) de un producto microcristalino también de color naranja identificado como (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇Cl₆].

(n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇Br₆]: ESI(-)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 494 [M]²⁻

(n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇Cl₆]: ESI(-)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 361 [M]²⁻

(n-Bu₄N)₂[Mo₃S₄Se₃Br₆] ^[9]

Se disponen en un matraz de Schlenck el clúster molecular (n-Bu₄N)₂Mo₃S₇Br₆ (0.30 g, 0.20 mmol) y SePPh₃ (0.34 g, 1.0 mmol) en 30 mL de acetonitrilo y se deja reaccionar a reflujo durante 1h. Después de filtrar, a la disolución resultante se le adiciona tolueno y se almacena a -5°C durante 12h. Se obtienen cristales rojos que se filtran, se lavan con tolueno y se secan a vacío. El producto (0.25 g, rdto. 90%) ha sido identificado como (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₄Se₃Br₆].

ESI(-)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 565 [M]²⁻

(n-Bu₄N)₂[Zn(dmit)₂] ^[10]

A una mezcla de disulfuro de carbono (90 ml) y dimetilformamida (200 ml) enfriada a -5°C se le añade lentamente bajo atmósfera de nitrógeno 11.5 g de sodio. Acabada la adición, se deja que la mezcla alcance temperatura ambiente sin dejar de agitar durante 12 horas, observándose la aparición de un sólido residual, que no debe filtrarse. La mezcla se enfría de nuevo a -5°C y se le añade lentamente una primera fracción de metanol (25 ml), seguida de una segunda fracción (250 ml) y finalmente agua (250 ml), con el fin de destruir el posible sodio no reaccionado. A esta disolución se le añade rápidamente ZnCl₂ (10 g, 0.076 mol) disuelto en amoníaco acuoso al 30 % (250 ml) y metanol (250 ml) y a continuación se añade 40.6 g (0.11 mol) de (n-Bu₄N)Br disuelto en agua (125 ml). Tras varias horas de agitación a temperatura ambiente, aparece un precipitado de color púrpura que se filtra y se lava sucesivamente con agua, isopropanol y dietiléter. Este sólido púrpura (52.3 g, rdto. 88%) ha sido identificado como (n-Bu₄N)₂[Zn(dmit)₂].

ESI(-)-EM (CH₃CN, 20 V) m/z: 228 [M]²⁻

(n-Bu₄N)₂[Zn(dmid)₂] ^[11]

A una disolución en metanol de 1,3,4,6-tetratiapentaleno-2,5-diona (3 g, 13.4 mmol) se le añade una disolución en metanol de metóxido sódico 0.5 M (53.6 ml, 27 mmol). La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 10 minutos. Seguidamente, se le adiciona una disolución de ZnCl₂ (0.91 g, 6.7 mmol) en agua (30 ml) y a continuación otra disolución de (n-Bu₄N)Br (2.82 g, 13.4 mmol) en agua (50 ml), obteniéndose un precipitado de color ocre que se filtra y se seca bajo vacío. El

sólido obtenido (4.42 g, rdto. 70%) se recrystaliza a partir de mezclas de acetona e isopropanol y se identifica como (n-Bu₄N)₂[Zn(dmid)₂].

ESI(-)-EM (CH₂Cl₂, 20 V) m/z: 213 [M]²⁻

IR (KBr) cm⁻¹: 2960 (i), 2872 (i), 1659 (i, C=O), 1602 (i, C=O), 1455 (i, C=C), 1380 (m), 900 (i), 880 (i), 739 (d), 464 (i).

(n-Bu₄N)₂[Zn(tdas)₂] ((n-Bu₄N)₂[1])

En un matraz que contiene 75 mL de agua destilada, se añade 3,4-dicloro-1,2,5-tiodiazol (3 g, 0.019 moles) y Na₂S·H₂O (9.12 g, 0.038 moles) y la disolución resultante se agita a temperatura ambiente durante 2 horas, observándose un aumento de la intensidad del color amarillo de la disolución. A continuación, se añade un a disolución de (n-Bu₄N)Br (6.25 g, 0.019 moles) en etanol y una disolución acuosa de ZnCl₂ (1.36g, 0.019 moles), lo que resulta en la precipitación del compuesto deseado como un sólido amarillo claro (11.52 g, rdto. 72 %) que se filtra y se lava con agua, etanol y dietiléter. El compuesto amarillo obtenido se caracteriza como (n-Bu₄N)₂[1].

Anal. Calc. para ZnS₆C₃₆H₇₂N₄: C, 52.81; H, 8.86; S, 23.50; N, 6.84. Exp.: C, 52.62; H, 8.96; S, 23.34; N, 6.61.

ESI(-)-EM (CH₂Cl₂, 20 V) m/z: 180 [M]²⁻

(n-Bu₄N)₂[Zn(dsit)₂]^[12]

Se deja reaccionar a -78°C diisopropilamina (1.1 mL, 8mmol) y n-BuLi (0.52 g, 8 mmol) en 40 mL de tetrahidrofurano durante 40 minutos bajo agitación. Transcurrido ese tiempo se añade vinilentríocarbonato (0.55 g, 4 mmol) y se deja reaccionar durante dos horas a -78°C sin dejar de agitar. Seguidamente se añade selenio en polvo (0.63 g, 8 mmol) y se mantiene la agitación durante 1 hora. A continuación se deja que la mezcla de reacción alcance la temperatura ambiente y se evapora el disolvente en el rotavapor. El sólido resultante se disuelve en 20 mL de metanol y se le añade una disolución de ZnCl₂ (0.27 g 2 mmol) en 4 mL de metanol y 4 mL de amoniaco 30%. La mezcla de reacción se agita durante 30 min, apreciándose la aparición de un precipitado de color rojizo que se filtra y se desecha. La disolución resultante se enfría a 0°C y con agitación continua se añade gota a gota una disolución de n-Bu₄NBr (1,29 g, 4 mmol) en metanol (5 mL). Transcurridos 30

minutos el producto deseado precipita como un sólido rojo (1.18 g, rdto. 52 %) que se filtra y se lava con metanol. El sólido se identifica como (n-Bu₄N)₂[Zn(dsit)₂].

ESI(-)-EM (CH₂Cl₂, 20 V) m/z: 309 [M]²⁻

Bu₂Sn(dmid) ^[13]

A una disolución 1M de metóxido sódico (20 mL, 20 mmol) en metanol se le añade 1,3,4,6-tetratiapentaleno-2,5-diona (2.08 g, 10 mmol) y se deja en agitación durante 10 minutos. Después de enfriar la mezcla de reacción a -78°C, se le adiciona lentamente durante 50 minutos Cl₂SnBu₂ (3.04 g, 10 mmol) disuelto en 10 mL de tetrahydrofurano. Una vez finalizada la adición, se incrementa la temperatura de reacción hasta 0°C y tras alcanzar esta temperatura, se le añade 10 mL de agua con objeto de neutralizar posibles restos de metóxido sódico. El producto se extrae con diclorometano (3 X 10 mL) y la disolución resultante se seca con sulfato de magnesio. El producto deseado se purifica mediante columna cromatográfica de gel de sílice utilizando diclorometano como eluyente, obteniéndose una fracción amarilla que se lleva a sequedad. El sólido amarillo resultante se identifica como Bu₂Sn(dmid) (3.96 g, rdto. 96 %). Este compuesto se recrystaliza mediante difusión lenta en una disolución de hexano y diclorometano.

RMN ¹H (CDCl₃, 500 MHz) δ: 0.95 (t, 6H, J = 7.5 Hz), 1.40 (m, 4H), 1.78 (m, 8H).

RMN ¹³C{¹H} (CDCl₃, 125 MHz) δ: 13.7, 24.0, 26.8, 27.9, 116.9, 193.0.

ESI(-)-EM (CH₂Cl₂, 20 V) m/z: 448 [MCl]⁻

Bu₂Sn(bdt) (2)

A una disolución de 1,2-bencenoditiol (60 μL, 0.5 mmol) en tetrahydrofurano seco (20 mL), se le añade trietilamina (160 μL, 1.1 mmol) y la mezcla resultante se agita durante 10 minutos. Después de enfriar esta mezcla a -78°C, se le adiciona una disolución de Cl₂SnBu₂ (0.15 g, 0.5 mmol) en tetrahydrofurano (10 mL) lentamente durante 50 minutos. Una vez finalizada la adición, se deja que la mezcla de reacción alcance los 0°C, añadiéndose entonces 20 mL de una disolución acuosa saturada en NaCl. Después de filtrar la mezcla resultante, se extrae el producto deseado con tres porciones de cloroformo. Esta disolución se seca con sulfato de magnesio y se lleva a sequedad, obteniéndose como producto final un aceite amarillo (0.17 g, rdto. 88 %) que se caracteriza como Bu₂Sn(bdt) (2).

RMN ^1H (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 0.93 (t, 6H, $J = 7.5$ Hz), 1.40 (m, 4H), 1.67 (t, 4 H, $J = 8$ Hz), 1.75 (m, 4H), 6.89 (dd, 2H), 7.46 (dd, 2H).

RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3 , 125 MHz) δ : 13.78, 22.01, 26.87, 28.11, 124.39, 130.27.

ESI(-)-EM (CH_2Cl_2 , 20 V) m/z : 407 $[\text{MCl}]^-$

4,5-diiodo-2-oxo-1,3-ditiol ^[14]

En un matraz erlenmeyer se disuelve el tritiocarbonato 4,5-diiodo-2-tioxo-1,3-ditiol (1.4 g, 3.6 mmol) en 125 mL de una mezcla cloroformo-ácido acético (2:1). A continuación se añade acetato de mercurio (3.1 g, 9.1 mmol) y se deja reaccionar bajo agitación durante toda la noche, un precipitado blanco que se elimina por filtración a través de tierra de diatomea. La disolución obtenida se lava con agua (3 X 100 mL), una disolución saturada de bicarbonato sódico (3 X 100 mL) y nuevamente con agua (2 X 100 mL). La fase orgánica que contiene el producto final se seca con sulfato de magnesio y se evapora a sequedad. El compuesto deseado se purifica mediante cromatografía con gel de sílice, utilizando disulfuro de carbono como eluyente. Tras evaporar a sequedad la fracción correspondiente al compuesto deseado, se obtiene un producto de color blanco que se identifica como 4,5-diiodo-2-oxo-1,3-ditiol (1.0 g, rdto. 74 %) mediante punto de fusión y espectrometría de masas.

M.p. 100°C (lit. 97°C)

ESI(-)-EM (CH_2Cl_2 , 20 V) m/z : 370 $[\text{M}]^+$

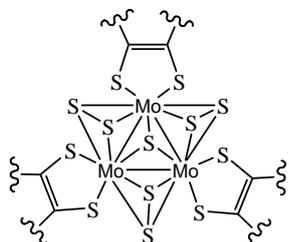
4,5-diiodo-4',5'-(etilenditio)tetratiafulvaleno ($\text{I}_2\text{-EDT-TTF}$) ^[14]

Se disponen 4,5-diiodo-2-oxo-1,3-ditiol (1 g, 2.7 mmol) y 4,5-etilenditio-1,3-ditiol-2-tiona (0.6 g, 2.7 mmol) en un matraz Schlenck al que se le añaden 9.5 mL de trimetilfosfita recién destilado. La mezcla de reacción se deja en agitación a 60-80°C durante 4h. A continuación, se enfría la disolución a temperatura ambiente y se añade metanol, obteniéndose un precipitado que se lava con más metanol. Este precipitado se purifica mediante columna cromatográfica de gel de sílice, usando disulfuro de carbono como eluyente. Se recoge la segunda fracción resultante de la elución y se lleva a sequedad obteniendo un sólido de color rojo que se recristaliza con cloroformo (0.45 g, rdto. 45 %) y que se identifica como $\text{I}_2\text{-EDT-TTF}$ mediante punto de fusión y espectrometría de masas.

M.p. 189°C (lit. 190-191°C).

ESI(-)-EM (CH₂Cl₂, 20 V) m/z: 546[M]⁺

6.1.3 SÍNTESIS DE CLÚSTERES CON UNIDAD CENTRAL Mo₃S₇



(n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇(dmit)₃]

La síntesis de este compuesto es análoga a la preparación publicada en la bibliografía.^[15] A una disolución naranja de (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇Br₆] (0.200 g, 0.13 mmol) en 60 ml de CH₃CN se le añade (n-

Bu₄N)₂[Zn(dmit)₂] (0.192 g, 0.20 mmol) y se agita a reflujo durante 6 horas produciéndose un cambio de color de naranja a violeta. Tras filtrar, la disolución resultante se evapora a sequedad, se lava con agua, metanol y dietiléter. La recristalización de este sólido a partir de diclorometano y dietiléter da lugar a cristales de color violeta en forma de aguja (0.124 g, rdt. 60 %) que se identifica como (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇(dmit)₃].

ESI(-)-EM (CH₂Cl₂, 20 V) m/z: 1344 [M²⁻ + TBA⁺], 511[M]²⁻

IR (KBr) cm⁻¹: 2955 (m, C_{sp3}-H), 2900 (d, C_{sp3}-H), 1455 (i, C=C), 1050 (i, C=S), 1025 (i), 561 (m, S_{cc}-S_{ax}), 515 (d), 466 (m), 379 (d), 354 (d), 305 (d), 285 (d), 253 (d), 183 (m, Mo-Mo).

(n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇(dmid)₃] ((n-Bu₄N)₂[3])

A una disolución naranja de (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇Br₆] (0.24 g, 0.16 mmol) en 15 mL de acetonitrilo, se añade (dmid)SnBu₂ (0.2 g, 0.48 mmol) observándose un cambio de color inmediato de naranja a violeta. La mezcla resultante se deja reaccionar a reflujo durante 3 horas y tras enfriar a temperatura ambiente se añade dietiléter, lo que resulta en la precipitación del compuesto deseado. Este precipitado se filtra, se lava con dietiléter y se recristaliza mediante difusión lenta a partir de diclorometano y dietiléter, obteniéndose 0.21 g del producto violeta caracterizado como (n-Bu₄N)₂[3] (rdto. 85 %).

Anal. Calc. para Mo₃S₁₉C₄₁H₇₂N₂O₃: C, 32.02; H, 4.72; S, 39.61; N, 1.82. Exp.: C, 32.47; H, 4.65; S, 39.56; N, 1.86.

ESI(-)-EM (CH₂Cl₂, 20 V) m/z: 526[M]²⁻, 512 [M - CO]²⁻

IR (KBr) cm^{-1} : 2957 (m, $\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$), 2858 (d, $\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$), 1664 (m), 1611 (i, C=O), 1481 (i, C=C), 1143 (i, C-S), 893 (i), 749 (d), 554 (m, $\text{S}_{\text{cc-S}_{\text{ax}}}$), 462 (d, Mo-($\mu_3\text{-S}$)), 332 (d, Mo-($\mu\text{-S}$)).

(n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇(tdas)₃] ((n-Bu₄N)₂[4])

A una disolución naranja de (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇Br₆] (0.15 g, 0.10 mmol) en 25 ml de acetonitrilo se le añade (n-Bu₄N)₂[Zn(tdas)₂] (0.13 g, 0.15 mmol) y se deja reaccionar a reflujo durante 1 hora. La mezcla resultante se evapora a sequedad y el sólido obtenido se lava con agua, diclorometano frío y dietiléter. La recristalización de este sólido a partir de diclorometano y agua da lugar a cristales de color naranja en forma de aguja (0.086 g, rdo. 60 %) caracterizados como (n-Bu₄N)₂[4].

Anal. Calc. para Mo₃S₁₆C₃₈H₇₂N₈: C, 31.65; H, 5.03; S, 35.58; N, 7.77. Exp.: C, 31.62; H, 4.96; S, 35.30; N, 7.91.

ESI(-)-EM (CH₂Cl₂, 20 V) m/z: 478[M]²⁻

IR (KBr) cm^{-1} : 2958 (m, $\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$), 2872 (d, $\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$), 1459 (d, C=C), 1310 (i, C=N), 1230 (i), 777 (i), 563 (m, $\text{S}_{\text{cc-S}_{\text{ax}}}$), 492 (d, Mo-($\mu_3\text{-S}$)), 332 (d, Mo-($\mu\text{-S}$)).

Raman cm^{-1} : 1409 (i, C=C), 1312 (i, C=N), 566 (i, $\text{S}_{\text{ax-S}_{\text{cc}}}$), 372 (m, , Mo-($\mu_3\text{-S}$)), 354 (m, Mo-($\mu\text{-S}_{\text{cc}}$)), 337 (d, Mo-($\mu\text{-S}_{\text{cc}}$)), 294 (m, Mo-($\mu\text{-S}_{\text{tdas}}$)), 258 (m).

(n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇(bdt)₃] ((n-Bu₄N)₂[5])

A una disolución naranja de (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇Br₆] (0.15 g, 0.10 mmol) en 25 ml de acetonitrilo se le añade (bdt)SnBu₂ (0.113 g, 0.3 mmol) y la mezcla resultante se deja reaccionar durante 1 hora bajo agitación, produciéndose un cambio de color de naranja a rojo oscuro. A continuación el compuesto deseado se precipita con dietiléter, se filtra y se lava con abundante dietiléter. La recristalización de este sólido a partir de diclorometano y dietiléter da lugar a cristales de color rojo oscuro en forma de rombo (0.126 g, rdo. 89 %) que se caracterizan como (n-Bu₄N)₂[5].

Anal. Calc. para Mo₃S₁₃C₅₀H₈₄N₂: C, 42.35; H, 5.97; S, 29.40; N, 1.98. Exp.: C, 41.45; H, 5.88; S, 29.10; N, 1.96.

ESI(-)-EM (CH₂Cl₂, 20 V) m/z: 466[M]²⁻

IR (KBr) cm^{-1} : 3060 (d, Ph-H), 2959 (m, $\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$), 2873 (d, $\text{C}_{\text{sp}^3\text{-H}}$), 1440 (i, C=C), 738 (i, Ph), 552 (m, $\text{S}_{\text{cc-S}_{\text{ax}}}$), 449 (m, Mo-($\mu_3\text{-S}$)), 358 (d, Mo-($\mu\text{-S}_{\text{ax}}$)), 335 (d, Mo-($\mu\text{-S}_{\text{cc}}$)).

Raman (cm^{-1}): 1439 (i, C=C), 1098 (i), 558 (i, $S_{\text{ax}}-S_{\text{ec}}$), 449 (m, Mo-(μ_3 -S)), 336 (m, Mo-(μ - S_{ax})), 311 (d, Mo-(μ - S_{ec})), 290 (m), 258 (m), 227 (d, Mo-Mo).

(n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇(dsit)₃] ((n-Bu₄N)₂[6])

A una disolución naranja de (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇Br₆] (0.200 g, 0.14 mmol) en 60 ml de acetonitrilo se le añade (n-Bu₄N)₂[Zn(dsit)₂] (0.237 g, 0.21 mmol) y se deja reaccionar a reflujo durante 6 horas lo que resulta en un cambio de color de naranja a violeta. Tras filtrar, la disolución resultante se evapora a sequedad y el sólido obtenido se lava con agua, metanol y dietiléter. La recristalización de este sólido a partir de diclorometano y dietiléter da lugar a cristales de color violeta en forma de aguja (0.071 g, rdto. 58 %) que se caracterizan como (n-Bu₄N)₂[6].

Anal. Calc. para Mo₃S₁₆Se₆C₄₁H₇₂N₂: C, 26.37; H, 3.88; S, 27.47; N, 1.50. Exp.: C, 25.89; H, 3.85; S, 27.42; N, 1.47.

ESI(-)-EM (CH₂Cl₂, 20 V) m/z: 692[M]²⁻

IR (KBr) cm^{-1} : 2950 (m, C_{sp3}-H), 2858 (d, C_{sp3}-H), 1456 (i, C=C), 1050 (i, C=S), 1019 (i, C-S), 560 (m, S_{ec}-S_{ax}), 418 (d, Mo-(μ_3 -S)), 358 (d, Mo-(μ -S_{ax})), 335 (d, Mo-(μ -S_{ec})).

Raman cm^{-1} : 1458 (i, C=C), 1057 (i, C=S), 561 (i, S_{ax}-S_{ec}), 424 (m, Mo-(μ_3 -S)), 374 (m, Mo-(μ -S_{ax})), 351 (d, Mo-(μ -S_{ec})).

(n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇(tfd)₃] ((n-Bu₄N)₂[7])

A una disolución naranja de (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇Br₆] (0.15 g, 0.10 mmol) en 25 ml de acetonitrilo se le añade (tfd)SnBu₂ (0.14 g, 0.3 mmol) y se deja reaccionar bajo agitación a temperatura ambiente durante 24 horas produciéndose un cambio de color de naranja a rojo oscuro. El producto final se precipita con dietiléter obteniéndose un sólido oscuro que se separa por filtración y se lava con dietiléter. La recristalización de este sólido a partir de diclorometano y dietiléter da lugar a cristales de color rojo oscuro en forma de rombo (0.96 g, rdto. 57 %) que se caracteriza como (n-Bu₄N)₂[7].

Anal. Calc. para Mo₃S₁₃C₄₈H₇₂F₁₈N₂: C, 33.45; H, 4.21; N, 1.63. Exp.: C, 31.74; H, 4.28; N, 1.58.

ESI(-)-EM (CH₂Cl₂, 20 V) m/z: 595[M]²⁻

(Me₄N)₂[Mo₃S₇(dmbit)₃] ((Me₄N)₂[8])

A una disolución de 1,3,5,7-tetratía-5-indaceno-2-tiona-6-ona (0,040 g, 0,15 mmol) en 20 mL de tetrahidrofurano, se le añaden dos equivalentes de Me₄NOH (120 μL, 0,30 mmol) y la mezcla resultante se deja reaccionar bajo agitación durante 15 minutos. Después de evaporar el disolvente bajo atmósfera inerte, se añade una disolución de (Me₄N)₂[Mo₃S₇Br₆] (0,055 g, 0,05 mmol) en 20 mL de acetonitrilo y se deja reaccionar bajo agitación a temperatura ambiente durante 1 hora. La disolución resultante se evapora a sequedad y el sólido obtenido se lava con agua, metanol y dietiléter. La recristalización de este sólido a partir de CH₂Cl₂ y hexano da lugar a cristales de color naranja en forma de aguja (0,040 g, rdto. 60 %) caracterizados como (Me₄N)₂[8].

Anal. Calc. para Mo₃S₂₂C₅₃H₇₈N₂: C, 36.66; H, 4.52; N, 1.61. Exp.: C, 35.04; H, 4.28; N, 1.46.

ESI(-)-EM (CH₂Cl₂, 20 V) m/z: 626[M]²⁻

IR (KBr) cm⁻¹: 1475 (i, C=C), 1054 (i, C=S), 1023 (i, C-S), 514 (m, S_{ec}-S_{ax}), 422 (m, Mo-(μ₃-S)), 328(d, Mo-(μ-S_{ax})).

(PPh₄)₂[Mo₃S₇(tcc)₃] ((PPh₄)₂[9])

A una disolución de tetraclorocatecol (0,122 g, 0,5 mmol) en acetonitrilo (15 mL) se le añade trietilamina (150 μL, 1 mmol) y se deja reaccionar bajo agitación a temperatura ambiente durante 15 minutos. Seguidamente se añade a la mezcla de reacción (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇Br₆] (0,225 g, 0,15 mmol) sin cesar la agitación durante 12 horas. La disolución resultante se evapora a sequedad y el sólido obtenido se redisuelve en metanol. Después de filtrar la disolución, para eliminar impurezas, se añade PPh₄Br precipitando el producto deseado como un sólido rojizo que se lava con metanol. La recristalización de este sólido a partir de diclorometano y metanol da lugar a cristales de color rojo oscuro en forma de aguja (0,292 g, rdto. 83 %) caracterizados como (PPh₄)₂[9].

Anal. Calc. para Mo₃S₇O₆Cl₁₂C₆₆H₄₀P₂: C, 41.10; H, 2.09; S, 11.64. Exp.: C, 39.59; H, 2.26; S, 10.73.

ESI(-)-EM (CH₂Cl₂, 20 V) m/z: 624[M]²⁻

IR (KBr) cm⁻¹: 1434 (i, CO_{catecol}), 1253(i), 1108 (i), 974 (i), 808 (i, C-Cl), 528 (m, S_{ec}-S_{ax}), 456 (m, Mo-(μ₃-S)), 334(d, Mo-(μ-S_{ax})).

[Mo₃S₇(dmid)₃] (3)

A una disolución violeta de (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇(dmid)₃] ((n-Bu₄N)₂[4]) (0.15 g, 0.10 mmol) en 20 mL de diclorometano se le añaden 4 mL de una disolución 0.1 M de yodo en acetona (4 equivalentes) mediante difusión lenta observándose la aparición de un precipitado. La mezcla resultante se centrifuga y tras descartar la disolución, se obtiene un sólido microcristalino de color negro que se lava con abundante diclorometano y acetonitrilo caliente. Este sólido (0.066 g, Rdto. 63 %) se caracteriza como **3**.

Anal. Calc. para Mo₃S₁₉C₉O₃: S, 57.85, C, 10.26; Exp.: S, 55.61; C, 10.86.

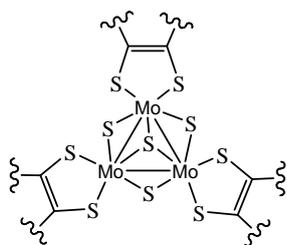
IR (KBr) cm⁻¹: 1678 (m), 1609 (i, C=O), 1284 (i, C=C), 1142 (i, C-S), 885 (i), 747 (d), 537 (m, S_{ec}-S_{ax}), 468 (d, Mo-(μ₃-S)), 336 (d, Mo-(μ-S_{ax})).

[Mo₃S₇(dsit)₃] (6)

Este compuesto se prepara de manera análoga al compuesto [Mo₃S₇(dmid)₃] (**3**) pero utilizando (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇(dsit)₃] (0.19 g, 0.10 mmol) como compuesto de partida. El producto se obtiene como un sólido de color negro (0.065 g, Rdto. 47 %) caracterizado como **6**.

Anal. Calc. para Mo₃S₁₆Se₆C₉: C, 7.82; H, 0.00, N, 0.00; Exp.: C, 8.15; H, 0.03, N, 0.00.

IR (KBr) cm⁻¹: 1463 (i, C=C), 1056 (i, C=S), 1027 (i, C-S), 562 (m, S_{ec}-S_{ax}), 343 (d).

6.1.4 SÍNTESIS DE CLÚSTERES CON UNIDAD CENTRAL Mo₃S₄**(n-Bu₄N)₂[Mo₃S₄(dmit)₃] ((n-Bu₄N)₂[10])**

Esta reacción se lleva a cabo íntegramente en el interior de una caja seca. A una disolución violeta de (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇(dmit)₃] (0.05 g, 0.03 mmol) en 10 ml de diclorometano se le añade trifenilfosfina (0.03 g, 0.11 mmol) observándose un cambio inmediato de color de violeta a rojo. La mezcla de reacción se deja en agitación durante 10 minutos y se añade dietiléter para precipitar el compuesto deseado. El precipitado obtenido se filtra y posteriormente se lava con tolueno para eliminar los restos de sulfuro de trifenilfosfina. La recrystalización de este sólido a partir de

mezclas de diclorometano y dietiléter da lugar a cristales de color rojo en forma de aguja (0.024 g, rdto. 52 %) que se caracterizan como $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2$ [**10**].

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{S}_{19}\text{C}_{41}\text{H}_{72}\text{N}_2$: C, 33.05; H, 4.87; S, 40.88; N, 1.88. Exp.: C, 33.03; H, 4.96; S, 40.97; N, 1.92.

IR (KBr) cm^{-1} : 1459 (i, C=C), 1054 (i, C=S), 512 (m, C-S), 469 (m, Mo-(μ_3 -S)), 316 (m, Mo-(μ -S)).

Raman cm^{-1} : 1421 (m, C=C), 999 (m, C=S), 512 (d, C-S), 470 (d, Mo-(μ_3 -S)), 363 (d, Mo-S_{dmit}), 315 (d, Mo-(μ -S)), 259 (d).

ESI(-)-EM (CH_2Cl_2 , 20 V) m/z: 503 [M]²⁻.

$(n\text{-Bu}_4\text{N})_2$ [Mo₃S₄(dmid)₃] ((n-Bu₄N)₂[11])

Este compuesto se prepara de forma análoga al compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2$ [Mo₃S₄(dmit)₃] pero utilizando $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2$ [Mo₃S₇(dmid)₃] ((n-Bu₄N)₂[3]) (0.05 g, 0.03 mmol) como clúster de partida. La recristalización del sólido obtenido a partir de diclorometano y dietiléter da lugar a cristales de color rojo en forma de aguja (0.027 g, rdto. 63 %) caracterizados como $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2$ [11].

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{S}_{16}\text{C}_{41}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 34.15; H, 5.03; S, 35.58; N, 1.94. Exp.: C, 34.14; H, 4.84; S, 33.08; N, 1.93

IR (KBr) cm^{-1} : 1662, 1607 (i, C=O), 1476 (i, C=C), 1135 (i), 877 (i), 747 (d), 462 (d, Mo-(μ_3 -S)), 329 (d, Mo-(μ -S)).

Raman cm^{-1} : 1653, 1617 (i, C=O), 1435 (m, C=C), 732 (d) 328 (d, Mo-(μ -S)), 301 (d, Mo-S_{dmid}), 224 (d).

ESI(-)-EM (CH_2Cl_2 , 20 V) m/z: 478 [M]²⁻.

$(n\text{-Bu}_4\text{N})_2$ [Mo₃S₄(tdas)₃] ((n-Bu₄N)₂[12])

Este compuesto se prepara de forma análoga al complejo $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2$ [Mo₃S₄(dmit)₃] ((n-Bu₄N)₂[11]) pero partiendo de $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2$ [Mo₃S₇(tdas)₃] ((n-Bu₄N)₂[4]) (0.04 g, 0.03 mmol). La recristalización del sólido obtenido a partir de diclorometano y dietiléter da lugar a un sólido anaranjado microcristalino muy inestable al aire (0.019 g, rdto. 48 %) caracterizado como $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2$ [12].

ESI(-)-EM (CH_2Cl_2 , 20 V) m/z: 431 [M]²⁻.

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{S}_{13}\text{C}_{38}\text{H}_{72}\text{N}_8$: C, 33.92; H, 5.39; S, 30.97; N, 8.33. Exp.: C, 33.86; H, 5.43; S, 30.92; N, 8.41

(n-Bu₄N)₂[Mo₃S₄(bdt)₃] ((n-Bu₄N)₂[13])

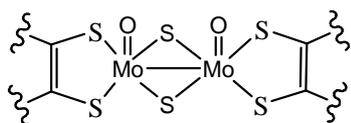
Este compuesto se prepara de forma análoga al compuesto (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₄(dmit)₃] ((n-Bu₄N)₂[11]) pero partiendo de (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇(bdt)₃] ((n-Bu₄N)₂[5]) (0.04 g, 0.03 mmol). La recristalización del sólido obtenido a partir de diclorometano y dietiléter da lugar a un sólido rojizo microcristalino muy inestable al aire (0.020 g, rdt. 50 %) caracterizado como (n-Bu₄N)₂[13].

ESI(-)-EM (CH₂Cl₂, 20 V) m/z: 418[M]²⁻.

Anal. Calc. para Mo₃S₁₀C₅₀H₈₄N₂: C, 45.44; H, 6.41; N, 2.12. Exp.: C, 45.14; H, 6.54; N, 2.10

6.1.5 SÍNTESIS DE CLÚSTERES (n-Bu₄N)₂ [M₂O₂Q₂(DITIOLENO)₂]

La síntesis de estos compuestos se lleva a cabo mediante dos procedimientos diferentes. En uno de ellos el compuesto precursor es siempre un clúster molecular, mientras que en el segundo método, se parte de una fase polimérica.

**(n-Bu₄N)₂[Mo₂O₂(μ-S)₂(dmit)₂]****((n-Bu₄N)₂[14])**

Método 1: A una disolución violeta de (n-Bu₄)₂[Mo₃S₇(dmit)₃] (0.10 g, 0.06 mmol) en 20 ml de acetonitrilo se le añade trifenilfosfina (0.05 g,

0.18 mmol) y se deja al aire con agitación continua durante 1 día. La disolución marrón resultante se evapora a sequedad y el sólido obtenido se redisuelve en diclorometano, se introduce en una columna cromatográfica de gel de sílice y se lava con diclorometano. El producto deseado se eluye con acetona como una disolución marrón oscuro que se lleva a sequedad para dar un sólido marrón. Este sólido se recristaliza con mezclas diclorometano/dietiléter para dar lugar al compuesto caracterizado como (n-Bu₄N)₂[14] (0.06 g, rdt. 82 %).

Método 2: A una suspensión de {Mo₃S₇Br₄}_x (0.08 g, 0.10 mmol) en 25 ml de acetonitrilo se le añade PPh₃ (0.08 g, 0.30 mmol) y (n-Bu₄N)₂[Zn(dmit)₂] (0.14 g, 0.15 mmol) y se deja reaccionar a reflujo durante 2 días. La mezcla marrón resultante se filtra y evapora a sequedad. Después se purifica cromatográficamente tal como se

describe en el método anterior, obteniéndose un sólido marrón caracterizado como $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{14}]$ (0.01 g, rdto. 86 %).

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{S}_{12}\text{C}_{38}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 39.15; H, 6.23; S, 33.01; N, 2.40. Exp.: C, 39.12; H, 5.97; S, 32.82; N, 2.40.

IR (KBr) cm^{-1} : 1460 (m, C=C), 1053 (i, C=S), 944 (m, Mo=O), 508 (m, C-S), 464 (m, Mo-S_{dmit}), 316 (m, Mo-(μ -S)).

Raman cm^{-1} : 1414 (i, C=C), 1009 (m, C=S), 932 (m, Mo=O), 508 (m, C-S), 474 (d, Mo-S_{dmit}), 367 (d, Mo-(μ -S)).

ESI(-)-EM (CH_2Cl_2 , 20 V) m/z: 340 [M]²⁻.

$(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_2\text{O}_2(\mu\text{-Se})_2(\text{dmit})_2]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{15}]$)

Método 1: A una disolución de $[\text{Mo}_3\text{Se}_4(\text{dppe})_3\text{Br}_3]\text{PF}_6$ (0.15 g, 0.07 mmol) en acetonitrilo (25 ml) se le añade $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ (0.10 g, 0.11 mmol) y se deja reaccionar bajo agitación a temperatura ambiente durante 1 día, obteniéndose una disolución marrón oscura que se evapora a sequedad. El sólido obtenido se redissuelve en diclorometano y se purifica cromatográficamente tal como se describe en la preparación de $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{14}]$. Se obtiene un sólido marrón caracterizado como $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{15}]$ (0.02 g, rdto. 22 %).

Método 2: A una suspensión de $\{\text{Mo}_3\text{Se}_7\text{Br}_4\}_x$ (0.12 g, 0.10 mmol) en 25 ml de acetonitrilo se le añade trifenilfosfina (0.08 g, 0.30 mmol) y $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Zn}(\text{dmit})_2]$ (0.14 g, 0.15 mmol) y se deja reaccionar a reflujo durante 2 días. La disolución marrón resultante se filtra y evapora a sequedad. Después se purifica cromatográficamente tal como se ha descrito en el método 1 para la síntesis de $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{14}]$, obteniéndose un sólido marrón caracterizado como $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{15}]$ (0.013 g, rdto. 10 %).

Anal. Calc. para $\text{Mo}_3\text{S}_{10}\text{Se}_2\text{C}_{38}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_2$: C, 36.24; H, 5.76; S, 25.46; N, 2.22. Exp.: C, 36.16; H, 5.81; S, 25.32; N, 2.27.

IR (KBr) cm^{-1} : 1433 (m, C=C), 1054 (i, C=S), 943 (m, Mo=O), 514 (m, C-S), 481 (d, Mo-S_{dmit}), 328 (d, Mo-(μ -S)).

Raman cm^{-1} : 1436 (i, C=C), 1000 (m, C=S), 932 (d, Mo=O), 508 (m, C-S), 472 (d), 372 (d, Mo-S_{dmit}), 325 (d, Mo-(μ -Se)).

ESI(-)-EM (CH_2Cl_2 , 20 V) m/z: 390 [M]²⁻.

(n-Bu₄N)₂[W₂O₂(μ-S)₂(dmit)₂] ((n-Bu₄N)₂[16])

Este compuesto se prepara del mismo modo que el compuesto (n-Bu₄N)₂[Mo₂O₂(μ-Se)₂(dmit)₂] (n-Bu₄N)₂[15] pero utilizando [W₃S₄(dppe)₃Br₃]PF₆ (0.14 g, 0.06 mmol) y (n-Bu₄N)₂[Zn(dmit)₂] (0.09 g, 0.09 mmol) como productos de partida para el método 1; y {W₃S₇Br₄}_x (0.50g, 0.45 mmol), trifenilfosfina (0.35 g, 1.30 mmol) y (n-Bu₄N)₂[Zn(dmit)₂] (0.64 g, 0.69 mmol) para el método 2. En ambos casos, se obtuvo un sólido de color marrón caracterizado como (n-Bu₄N)₂[16] con un rendimiento del 20 % a partir del método 1 y del 18 % mediante el método 2.

Anal. Calc. para W₃S₁₂C₃₈H₇₂N₂O₂: C, 34.02; H, 5.41; S, 28.68; N, 2.40. Exp.: C, 34.13; H, 5.31; S, 28.54; N, 2.12.

IR (KBr) cm⁻¹: 1460 (m, C=C), 1053 (i, C=S), 956 (m, W=O), 525 (m, C-S), 468 (m, W-S_{dmit}), 441 (d, W-(μ-S)).

Raman cm⁻¹: 1417 (i, C=C), 1035 (d, C=S), 937 (m, W=O), 517 (d, C-S), 474 (d, W-S_{dmit}), 374 (d, W-(μ-S)).

ESI(-)-EM (CH₂Cl₂, 20 V) m/z: 428 [M]²⁻.

(n-Bu₄N)₂[W₂O₂(μ-Se)₂(dmit)₂] ((n-Bu₄N)₂[17])

Este compuesto se prepara siguiendo el mismo procedimiento descrito para (n-Bu₄N)₂[Mo₂O₂(μ-Se)₂(dmit)₂] (n-Bu₄N)₂[15] pero utilizando [W₃Se₄(dppe)₃Br₃]PF₆ (0.15 g, 0.06 mmol) y (n-Bu₄N)₂[Zn(dmit)₂] (0.09 g, 0.09 mmol) como compuestos de partida para el método 1, y {W₃Se₇Br₄}_x (0.50g, 0.35 mmol), PPh₃ (0.28 g, 1.05 mmol) y (n-Bu₄N)₂[Zn(dmit)₂] (0.50 g, 0.51 mmol) para el método 2. En ambos casos, se obtuvo un sólido de color marrón caracterizado como (n-Bu₄N)₂[17] con un rendimiento del 15 % a partir del método 1 y del 30 % mediante el método 2.

Anal. Calc. para W₃S₁₀Se₂C₃₈H₇₂N₂O₂: C, 31.80; H, 5.06; S, 22.34; N, 1.95. Exp.: C, 31.76; H, 5.16; S, 22.77; N, 1.96.

IR (KBr) cm⁻¹: 1467 (m, C=C), 1067 (i, C=S), 960 (m, W=O), 510 (m, C-S), 469 (d), 449 (d, W-S_{dmit}), 320 (d, W-(μ-Se)).

Raman cm⁻¹: 1425 (i, C=C), 1054 (d, C=S), 957 (m, W=O), 468 (d), 365 (d, W-S_{dmit}), 257 (d, W-(μ-Se)).

ESI(-)-EM (CH₂Cl₂, 20 V) m/z: 476 [M]²⁻.

(n-Bu₄N)₂[Mo₂O₂(μ-S)₂(dmid)₂] ((n-Bu₄N)₂[18])

Este compuesto se prepara siguiendo el mismo procedimiento descrito para (n-Bu₄N)₂[Mo₂O₂(μ-S)₂(dmit)₂] (n-Bu₄N)₂[14] pero utilizando (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇(dmid)₃] (n-Bu₄N)₂[3] (0.10 g, 0.06 mmol) y PPh₃ (0.05 g, 0.18 mmol) como productos de partida para el método 1, y {Mo₃S₇Br₄}_x (0.05 g, 0.06 mmol), PPh₃ (0.05 g, 0.18 mmol) y (n-Bu₄N)₂[Zn(dmid)₂] (0.08 g, 0.09 mmol) para el método 2. En ambos casos, se obtuvo un sólido de color marrón caracterizado como (n-Bu₄N)₂[18] con un rendimiento del 82 % a partir del método 1 y del 94 % mediante el método 2.

Anal. Calc. para Mo₃S₁₀C₃₈H₇₂N₂O₄: C, 40.26; H, 6.49; S, 28.29; N, 2.47. Exp.: C, 40.21; H, 6.23; S, 28.85; N, 2.42.

IR (KBr) cm⁻¹: 1663 (i, C=O), 1437 (m, C=C), 945 (m, Mo=O), 527 (m, C-S), 465 (d), 447 (d, Mo-S_{dmid}), 340 (d, Mo-(μ-S)).

ESI(-)-EM (CH₂Cl₂, 20 V) m/z: 325 [M]²⁻.

6.1.6 SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA DE SALES DE TRANSFERENCIA DE CARGA CON DADORES ORGÁNICOS

La síntesis electroquímica se llevó a cabo usando celdas en forma de U donde cada compartimento está separado por una fritada porosa. Los electrodos utilizados fueron de platino a través de los cuales se aplicó la corriente deseada. En los dos compartimentos de la celda de electrocristalización se colocaron 20 mg del clúster aniónico, 15 mg de electrolito soporte y ambos se rellenaron con aproximadamente 10 mL de acetonitrilo, tratando de que no se mezclen los disolventes a través de la fritada. Finalmente se añaden 7 mg del dador ET o I₂-EDT-TTF en el compartimento anódico y se aplicó una corriente constante de 0.4 μA a través de la celda durante dos semanas. Transcurrido este tiempo se obtuvieron cristales sobre el electrodo situado en el compartimento anódico.

(ET)₂[Mo₃S₇(tdas)₃] (19)

Se añade (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇(tdas)₃] (20 mg) y (n-Bu₄N)Br (10 mg) en cada uno de los compartimentos de la celda. Adicionalmente en el compartimento anódico se añade ET (7 mg) y posteriormente se disuelven todos los productos en acetonitrilo (*ca.* 10 mL por compartimento). A continuación se fija la corriente, una temperatura de

25°C y se deja transcurrir 2 semanas, obteniéndose agujas negras depositadas sobre el electrodo que se caracterizan como el compuesto **19**.

Raman cm^{-1} : 1405 (m, ν_2A_g), 1444 (f, ν_3A_g).

(ET)(n-Bu₄N)[Mo₃S₄Se₃Br₆] (20)

Se añade (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₄Se₃Br₆] (20 mg), (n-Bu₄N)Br (10 mg) en cada uno de los compartimentos de la celda. Adicionalmente en el compartimento anódico se añade ET (7 mg) y posteriormente se disuelven todos los productos acetonitrilo (*ca.* 10 mL por compartimento) tratando de que no se mezclen los disolventes a través de la frita. A continuación se fija la corriente, una temperatura de 25°C y se deja transcurrir 2 semanas, obteniéndose cristales amarillos con forma de placas depositadas sobre el electrodo que se caracterizan como el compuesto **20**.

Raman cm^{-1} : 1412 (m, ν_2A_g), 1439 (f, ν_3A_g).

(ET)₂[Mo₃S₇Cl₆]₂ · CH₃CN (21) y (ET)₈[Mo₃S₇Cl₆]₂Cl · CH₃CN (22)

Se añade (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇Cl₆] (20 mg), (n-Bu₄N)Cl (10 mg) en cada uno de los compartimentos de la celda. Adicionalmente en el compartimento anódico se añade ET (7 mg) y posteriormente se disuelven todos los productos en mezclas acetonitrilo:dicloroetano (5:1) (*ca.* 10 mL por compartimento). A continuación se fija la corriente, una temperatura de 25°C y se deja transcurrir 2 semanas. Sobre el electrodo aparecen dos tipos de cristales. La diferente morfología de ambas fases posibilita su separación manual. Los cristales con forma de aguja de color negro se caracterizan como el compuesto **21** y los cristales con forma de placas de color amarillo se caracterizan como el compuesto **22**.

(ET)₂[Mo₃S₇Cl₆]₂ · CH₃CN: Raman cm^{-1} : 1299 (m, ν_2A_g), 1361 (f, ν_3A_g).

(ET)₈[Mo₃S₇Cl₆]₂Cl · CH₃CN: Raman cm^{-1} : 1455 (m)

(I₂-EDT-TTF)₄[Mo₃S₇Cl₆] (23)

Se añade (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇Cl₆] (20 mg), (n-Bu₄N)Cl (10 mg) en cada uno de los compartimentos de la celda. Adicionalmente en el compartimento anódico se añade I₂-EDT-TTF (10 mg) y posteriormente se disuelven todos los productos en acetonitrilo (*ca.* 10 mL por compartimento). A continuación se fija la corriente, una temperatura de 45°C y se deja transcurrir 2 semanas, obteniéndose agujas negras depositadas sobre el electrodo que se caracterizan como el compuesto **23**.

6.1.7 SÍNTESIS DEL NANOCLÚSTER $[\text{Mo}_3\text{S}_7]_4$

$(\text{PPh}_4)_3[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_{4.5}]_4\text{I}$ ($(\text{PPh}_4)_3[24]$)

Se prepara una disolución marrón de $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$ ($(\text{PPh}_4)_2[9]$) (0.1 g, 0.05 mmol) en diclorometano (10 mL) a la que se le añade una disolución 0.1 M de iodo en acetona (1 mL, 0.1 mmol) mediante difusión lenta. El proceso resulta en la formación de cristales en forma de aguja de color marrón que se lavan con abundante acetonitrilo y acetona (0.015 g, Rdto. 42 %) y que son caracterizados como $(\text{PPh}_4)_3[24]$.

Anal. Calc. para $\text{Mo}_{12}\text{S}_{28}\text{I}_{19}\text{C}_{78}\text{H}_{66}\text{P}_3\text{O}_2$: C, 16.74; H, 1.30; N, 0.00. Exp.: C, 17.30; H, 1.47; N, 0.00.

6.2 DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL

6.2.1 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. Se han montado cristales de dimensiones y calidad adecuadas sobre una fibra de vidrio con orientación aleatoria. La recogida de datos se realiza en un difractómetro Bruker Smart CCD con detector de área que emplea una radiación monocromática Mo-K α ($\lambda = 0.71073$) a una distancia aproximada entre el cristal y el detector de 4 cm. Se recoge un hemisferio de datos en tres recorridos a lo largo de ω , comenzando con $\omega = -28^\circ$, a valores de $\theta = 0, 90, 180^\circ$ con el detector situado a $2\theta = 28^\circ$, para los que se adquieren 606, 435 y 230 marcos respectivamente, con intervalos de 0.3° y 35 segundos por marco. La integración de los datos y la corrección de absorción se realiza utilizando los programas SAINT 5.0 y SADABS respectivamente.^[16,17] Las estructuras se resuelven mediante métodos directos y se refinan con el método de mínimos cuadrados basados en F^2 utilizando el paquete de programas SHELXTL vs. 5.0.^[18] El tipo de refinamiento aplicado a cada átomo se describe en el resumen 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 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.

La determinación estructural de cada uno de los compuestos sintetizados en este trabajo, se describe en los apartados numerados del 6.2.2.1 al 6.2.6.3. Para cada estructura se detalla: el procedimiento de cristalización, los parámetros cristalográficos, condiciones de registro, refinamiento y representación del complejo con la numeración de los átomos.

6.2.2 ESTRUCTURAS DE LOS COMPLEJOS CON UNIDAD CENTRAL

Mo_3S_7

6.2.2.1 ESTRUCTURA DE $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3] \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$

$((\text{PPh}_4)_2[\mathbf{3}] \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O})$

La cristalización del compuesto $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3] \cdot [(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}]$ $((\text{PPh}_4)_2[\mathbf{3}] \cdot (\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O})$, se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de dietiléter en una disolución concentrada del complejo $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\mathbf{3}]$ en diclorometano, junto con exceso de PPh_4Br . Los cristales presentan forma de aguja de color negro.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial P-1 perteneciente al sistema cristalino triclinico. Tanto los átomos de Mo y S del clúster aniónico como los átomos de fósforo del catión $[\text{PPh}_4]^+$ se han refinado anisotrópicamente. Los átomos de carbono también se han refinado anisotrópicamente excepto los carbonos pertenecientes a los anillos de carbono de un grupo tetrafenilfosfonio. En este catión $[\text{PPh}_4]^+$ existe un anillo de benceno desordenado que aparece ocupando dos posiciones distintas con una ocupación de 0.5 para cada átomo de carbono (átomos C50-C55 y C50A-C55A). Los átomos de hidrógeno se han colocado en posiciones geométricas sobre los grupos fenilo del $[\text{PPh}_4]^+$. El último mapa de Fourier presenta picos consistentes con una molécula de dietiléter que se refina isotrópicamente como un grupo rígido. Los átomos de hidrógeno correspondientes a esta molécula de dietiléter se han colocado en posiciones idealizadas.

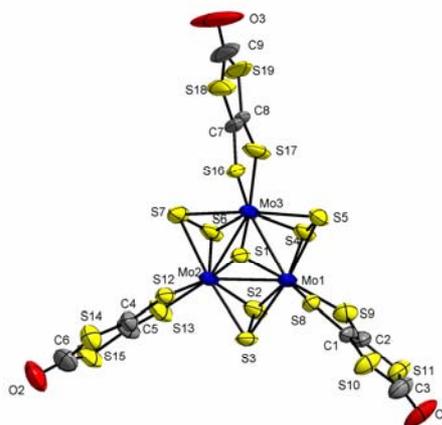


Figura 6.1

Estructura del complejo dianiónico $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]^{2-}$.

Tabla 6.1. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	(PPh ₄) ₂ [Mo ₃ S ₇ (dmid) ₃] · (CH ₃ CH ₂) ₂ O		
Fórmula	C ₆₁ H ₅₀ MO ₃ O ₄ P ₂ S ₁₉	Sistema cristalinico	Triclinico
Grupo espacial	P-1	Peso fórmula	1805.91
a (Å)	15.490(3)	α (°)	76.244(5)°
b (Å)	15.639(3)	β (°)	65.066(4)°
c (Å)	17.050(3)	γ (°)	89.185(5)°
Z	2	Vol (Å³)	3620.5(12)
Color	rojo	Tamaño del cristal (mm)	0.15 x 0.13 x 0.13
d_{calc} (mg/m³)	1.657	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.149	F (000)	1816
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0808
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.1861
Límites θ (°)	1.35 y 25°	Límites h, k, l (min/máx)	-18 ≤ h ≤ 11 -18 ≤ k ≤ 16 -20 ≤ l ≤ 19
N° de reflexiones registradas	20610	N° de reflexiones independientes	12706
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	594	G. O. F. en F²	1.071
N° de restricciones	0		
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0839	R1 (todos los datos)	0.2107
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1853	wR2 (todos los datos)	0.2397
Δρ e⁻ residual (e · Å⁻³)	1.297 y -1.145	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 6.2. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(1)	2.379(4)	S(6)-S(7)	2.050(7)
Mo(1)-S(2)	2.402(4)	S(8)-C(1)	1.736(12)
Mo(1)-S(4)	2.414(4)	S(9)-C(2)	1.702(13)
Mo(1)-S(8)	2.455(3)	S(10)-C(1)	1.735(11)
Mo(1)-S(3)	2.494(3)	S(10)-C(3)	1.811(16)
Mo(1)-S(9)	2.509(4)	S(11)-C(2)	1.744(12)
Mo(1)-S(5)	2.524(3)	S(11)-C(3)	1.745(17)
Mo(1)-Mo(2)	2.7770(16)	S(12)-C(4)	1.764(13)
Mo(1)-Mo(3)	2.7870(14)	S(13)-C(5)	1.709(15)
Mo(2)-S(1)	2.378(4)	S(14)-C(6)	1.752(18)
Mo(2)-S(2)	2.400(4)	S(14)-C(4)	1.774(14)
Mo(2)-S(6)	2.405(4)	S(15)-C(5)	1.751(13)
Mo(2)-S(12)	2.445(4)	S(15)-C(6)	1.779(17)
Mo(2)-S(3)	2.500(3)	S(16)-C(7)	1.740(18)
Mo(2)-S(13)	2.507(4)	S(17)-C(8)	1.71(2)
Mo(2)-S(7)	2.528(3)	S(18)-C(7)	1.72(2)
Mo(2)-Mo(3)	2.7678(15)	S(18)-C(9)	1.79(3)
Mo(3)-S(1)	2.371(4)	S(19)-C(9)	1.71(3)
Mo(3)-S(6)	2.425(4)	S(19)-C(8)	1.767(16)
Mo(3)-S(4)	2.442(4)	C(1)-C(2)	1.410(17)
Mo(3)-S(16)	2.447(5)	C(3)-O(1)	1.211(15)
Mo(3)-S(7)	2.511(4)	C(4)-C(5)	1.320(17)
Mo(3)-S(17)	2.513(4)	C(6)-O(2)	1.196(16)
Mo(3)-S(5)	2.524(3)	C(7)-C(8)	1.36(3)
S(2)-S(3)	2.015(5)	C(9)-O(3)	1.20(2)
S(4)-S(5)	2.051(6)		

Tabla 6.3. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(1)-S(2)	108.66(13)	S(1)-Mo(2)-S(12)	76.97(13)
S(1)-Mo(1)-S(4)	108.63(13)	S(2)-Mo(2)-S(12)	137.84(11)
S(2)-Mo(1)-S(4)	84.70(13)	S(6)-Mo(2)-S(12)	137.00(13)
S(1)-Mo(1)-S(8)	79.16(11)	S(1)-Mo(2)-S(3)	87.04(11)
S(2)-Mo(1)-S(8)	134.60(11)	S(2)-Mo(2)-S(3)	48.50(11)
S(4)-Mo(1)-S(8)	136.61(12)	S(6)-Mo(2)-S(3)	130.40(14)
S(1)-Mo(1)-S(3)	87.17(12)	S(12)-Mo(2)-S(3)	91.65(11)
S(2)-Mo(1)-S(3)	48.56(11)	S(1)-Mo(2)-S(13)	160.95(14)
S(4)-Mo(1)-S(3)	133.14(13)	S(2)-Mo(2)-S(13)	85.13(14)
S(8)-Mo(1)-S(3)	88.84(11)	S(6)-Mo(2)-S(13)	84.99(12)
S(1)-Mo(1)-S(9)	162.91(12)	S(12)-Mo(2)-S(13)	83.98(13)
S(2)-Mo(1)-S(9)	84.21(13)	S(3)-Mo(2)-S(13)	93.13(12)
S(4)-Mo(1)-S(9)	83.15(13)	S(1)-Mo(2)-S(7)	86.51(12)
S(8)-Mo(1)-S(9)	83.79(12)	S(2)-Mo(2)-S(7)	130.78(14)
S(3)-Mo(1)-S(9)	93.65(12)	S(6)-Mo(2)-S(7)	49.02(15)
S(1)-Mo(1)-S(5)	83.89(13)	S(12)-Mo(2)-S(7)	90.61(14)
S(2)-Mo(1)-S(5)	133.11(13)	S(3)-Mo(2)-S(7)	172.51(12)
S(4)-Mo(1)-S(5)	49.03(13)	S(13)-Mo(2)-S(7)	94.21(13)
S(8)-Mo(1)-S(5)	91.59(12)	S(1)-Mo(2)-Mo(3)	54.22(9)
S(3)-Mo(1)-S(5)	170.79(13)	S(2)-Mo(2)-Mo(3)	94.54(9)
S(9)-Mo(1)-S(5)	95.54(13)	S(6)-Mo(2)-Mo(3)	55.38(9)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.26(9)	S(12)-Mo(2)-Mo(3)	119.23(10)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	54.63(10)	S(3)-Mo(2)-Mo(3)	116.45(9)
S(4)-Mo(1)-Mo(2)	97.10(9)	S(13)-Mo(2)-Mo(3)	139.84(10)
S(8)-Mo(1)-Mo(2)	119.43(9)	S(7)-Mo(2)-Mo(3)	56.40(9)
S(3)-Mo(1)-Mo(2)	56.33(8)	S(1)-Mo(2)-Mo(1)	54.30(9)
S(9)-Mo(1)-Mo(2)	138.43(10)	S(2)-Mo(2)-Mo(1)	54.70(9)
S(5)-Mo(1)-Mo(2)	115.94(9)	S(6)-Mo(2)-Mo(1)	95.42(9)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	53.93(9)	S(12)-Mo(2)-Mo(1)	119.35(9)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	94.01(9)	S(3)-Mo(2)-Mo(1)	56.11(8)
S(4)-Mo(1)-Mo(3)	55.44(10)	S(13)-Mo(2)-Mo(1)	139.11(12)
S(8)-Mo(1)-Mo(3)	122.81(9)	S(7)-Mo(2)-Mo(1)	116.72(9)
S(3)-Mo(1)-Mo(3)	115.98(9)	Mo(3)-Mo(2)-Mo(1)	60.35(4)
S(9)-Mo(1)-Mo(3)	138.46(9)	S(1)-Mo(3)-S(6)	108.86(12)
S(5)-Mo(1)-Mo(3)	56.48(8)	S(1)-Mo(3)-S(4)	107.99(12)
Mo(2)-Mo(1)-Mo(3)	59.66(4)	S(6)-Mo(3)-S(4)	85.51(14)
S(1)-Mo(2)-S(2)	108.76(13)	S(1)-Mo(3)-S(16)	77.50(14)
S(1)-Mo(2)-S(6)	109.30(13)	S(6)-Mo(3)-S(16)	133.50(14)
S(2)-Mo(2)-S(6)	82.05(14)	S(4)-Mo(3)-S(16)	137.88(13)

Tabla 6.3 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(3)-S(7)	87.04(12)	S(5)-S(4)-Mo(1)	68.28(14)
S(6)-Mo(3)-S(7)	49.02(15)	S(5)-S(4)-Mo(3)	67.70(17)
S(4)-Mo(3)-S(7)	134.37(15)	Mo(1)-S(4)-Mo(3)	70.05(11)
S(16)-Mo(3)-S(7)	86.80(14)	S(4)-S(5)-Mo(3)	63.53(14)
S(1)-Mo(3)-S(17)	160.84(17)	S(4)-S(5)-Mo(1)	62.69(13)
S(6)-Mo(3)-S(17)	85.68(13)	Mo(3)-S(5)-Mo(1)	67.03(9)
S(4)-Mo(3)-S(17)	84.98(16)	S(7)-S(6)-Mo(2)	68.61(15)
S(16)-Mo(3)-S(17)	83.44(17)	S(7)-S(6)-Mo(3)	67.68(16)
S(7)-Mo(3)-S(17)	93.83(13)	Mo(2)-S(6)-Mo(3)	69.92(11)
S(1)-Mo(3)-S(5)	84.06(12)	S(6)-S(7)-Mo(3)	63.30(15)
S(6)-Mo(3)-S(5)	133.83(15)	S(6)-S(7)-Mo(2)	62.37(14)
S(4)-Mo(3)-S(5)	48.77(13)	Mo(3)-S(7)-Mo(2)	66.63(9)
S(16)-Mo(3)-S(5)	92.16(13)	C(1)-S(8)-Mo(1)	104.2(5)
S(7)-Mo(3)-S(5)	171.06(13)	C(2)-S(9)-Mo(1)	102.9(5)
S(17)-Mo(3)-S(5)	94.88(13)	C(1)-S(10)-C(3)	97.1(7)
S(1)-Mo(3)-Mo(2)	54.47(8)	C(2)-S(11)-C(3)	99.2(7)
S(6)-Mo(3)-Mo(2)	54.70(8)	C(4)-S(12)-Mo(2)	102.8(5)
S(4)-Mo(3)-Mo(2)	96.69(9)	C(5)-S(13)-Mo(2)	103.0(5)
S(16)-Mo(3)-Mo(2)	117.71(11)	C(6)-S(14)-C(4)	96.2(8)
S(7)-Mo(3)-Mo(2)	56.97(8)	C(5)-S(15)-C(6)	98.7(8)
S(17)-Mo(3)-Mo(2)	139.87(11)	C(7)-S(16)-Mo(3)	104.6(9)
S(5)-Mo(3)-Mo(2)	116.28(8)	C(8)-S(17)-Mo(3)	102.5(7)
S(1)-Mo(3)-Mo(1)	54.20(9)	C(7)-S(18)-C(9)	96.0(13)
S(6)-Mo(3)-Mo(1)	94.70(9)	C(9)-S(19)-C(8)	97.7(12)
S(4)-Mo(3)-Mo(1)	54.51(8)	C(2)-C(1)-S(10)	117.1(9)
S(16)-Mo(3)-Mo(1)	122.00(10)	C(2)-C(1)-S(8)	122.9(9)
S(7)-Mo(3)-Mo(1)	116.93(9)	S(10)-C(1)-S(8)	119.8(9)
S(17)-Mo(3)-Mo(1)	139.21(14)	C(1)-C(2)-S(9)	124.3(9)
S(5)-Mo(3)-Mo(1)	56.49(8)	C(1)-C(2)-S(11)	114.8(9)
Mo(2)-Mo(3)-Mo(1)	59.99(4)	S(5)-S(4)-Mo(1)	68.28(14)
Mo(3)-S(1)-Mo(2)	71.31(11)	S(5)-S(4)-Mo(3)	67.70(17)
Mo(3)-S(1)-Mo(1)	71.86(12)	Mo(1)-S(4)-Mo(3)	70.05(11)
Mo(2)-S(1)-Mo(1)	71.44(11)	S(4)-S(5)-Mo(3)	63.53(14)
S(3)-S(2)-Mo(2)	68.35(15)	S(4)-S(5)-Mo(1)	62.69(13)
S(3)-S(2)-Mo(1)	68.11(14)	Mo(3)-S(5)-Mo(1)	67.03(9)
Mo(2)-S(2)-Mo(1)	70.67(11)	S(7)-S(6)-Mo(2)	68.61(15)
S(2)-S(3)-Mo(1)	63.33(13)	S(7)-S(6)-Mo(3)	67.68(16)
S(2)-S(3)-Mo(2)	63.15(13)	Mo(2)-S(6)-Mo(3)	69.92(11)
Mo(1)-S(3)-Mo(2)	67.57(8)	S(6)-S(7)-Mo(3)	63.30(15)

Tabla 6.3 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(9)-C(2)-S(11)	120.6(8)	O(2)-C(6)-S(15)	124.2(15)
O(1)-C(3)-S(11)	127.4(14)	S(14)-C(6)-S(15)	111.2(9)
O(1)-C(3)-S(10)	121.2(14)	C(8)-C(7)-S(18)	118.3(15)
S(11)-C(3)-S(10)	111.4(8)	C(8)-C(7)-S(16)	122.7(17)
C(5)-C(4)-S(12)	125.3(11)	S(18)-C(7)-S(16)	118.9(17)
C(5)-C(4)-S(14)	119.5(11)	C(7)-C(8)-S(17)	125.8(14)
S(12)-C(4)-S(14)	115.3(9)	C(7)-C(8)-S(19)	114.9(18)
C(4)-C(5)-S(13)	124.6(10)	S(17)-C(8)-S(19)	119.2(16)
C(4)-C(5)-S(15)	114.3(11)	O(3)-C(9)-S(19)	125(3)
S(13)-C(5)-S(15)	121.0(8)	O(3)-C(9)-S(18)	122(3)
O(2)-C(6)-S(14)	124.6(14)	S(19)-C(9)-S(18)	113.1(12)

6.2.2.2 ESTRUCTURA DE (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇(tdas)₃] · 0.5 H₂O**((n-Bu₄N)₂[4] · 0.5 H₂O)**

La cristalización del compuesto (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇(tdas)₃] · 0.5 H₂O ((n-Bu₄N)₂[4] · 0.5 H₂O) se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de agua en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano. Los cristales presentan forma de placa de color naranja.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial C2/c y perteneciente al sistema cristalino monoclinico. Todos los átomos, tanto del clúster como del catión tetrabutilamonio y también de la molécula de agua, se refinan anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno se han colocado en posiciones geométricas sobre los grupos butilo del catión tetrabutilamonio. Los átomos de carbono terminales C(102)-C(103) de uno de los cationes tetrabutilamonio, aparecen desordenados en dos posiciones, por lo que su distancia de enlace se ha fijado. Esta estructura se encuentra depositada en la base de datos CCDC con referencia 639723.

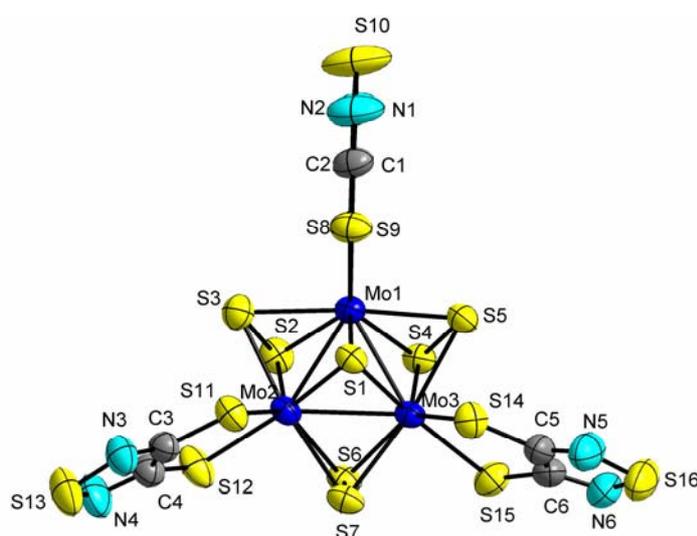


Figura 6.2

Estructura del complejo dianiónico [Mo₃S₇(tdas)₃]²⁻.

Tabla 6.4. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	(n-Bu ₄ N) ₂ [Mo ₃ S ₇ (tdas) ₃] · 0.5H ₂ O		
Fórmula	C ₃₈ H ₇₃ Mo ₃ N ₈ O _{0.50} S ₁₆	Sistema cristalinico	Monoclínico
Grupo espacial	C2/c	Peso fórmula	1450.82
a (Å)	28.817(5)	α (°)	90°
b (Å)	14.767(2)	β (°)	103.763(4)°
c (Å)	29.597(5)	γ (°)	90°
Z	8	Vol (Å³)	12233(3)
Color	naranja	Tamaño del cristal (mm)	0.10 x 0.08 x 0.07
d_{calc} (mg/m³)	1.575	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.188	F (000)	5944
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0558
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.0826
Límites θ (°)	1.42 y 30°	Límites h, k, l (min/máx)	-28 ≤ h ≤ 40 -20 ≤ k ≤ 20 -41 ≤ l ≤ 36
N° de reflexiones registradas	48900	N° de reflexiones independientes	17706
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	591	G. O. F. en F²	1.029
N° de restricciones	3	R1 (todos los datos)	0.1309
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0573	wR2 (todos los datos)	0.1599
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1265	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e · Å⁻³)	0.847 y -0.574		

$$R1 = \frac{\sum \| |F_o| - |F_c| \|}{\sum F_o} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.5. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(1)	2.3679(14)	S(2)-S(3)	2.026(2)
Mo(1)-S(4)	2.4024(14)	S(6)-S(7)	2.030(2)
Mo(1)-S(2)	2.4054(15)	S(4)-S(5)	2.0281(19)
Mo(1)-S(8)	2.4548(14)	S(9)-C(2)	1.725(7)
Mo(1)-S(3)	2.4958(16)	S(8)-C(1)	1.726(6)
Mo(1)-S(5)	2.5120(15)	S(12)-C(4)	1.731(6)
Mo(1)-S(9)	2.5282(16)	S(11)-C(3)	1.719(6)
Mo(1)-Mo(2)	2.7490(7)	S(15)-C(6)	1.732(6)
Mo(1)-Mo(3)	2.7575(8)	S(14)-C(5)	1.751(6)
Mo(2)-S(1)	2.3631(13)	S(10)-N(1)	1.664(7)
Mo(2)-S(6)	2.4121(14)	S(10)-N(2)	1.670(7)
Mo(2)-S(2)	2.4131(15)	S(13)-N(4)	1.644(6)
Mo(2)-S(11)	2.4625(14)	S(13)-N(3)	1.651(5)
Mo(2)-S(7)	2.4940(17)	S(16)-N(6)	1.647(6)
Mo(2)-S(3)	2.5016(17)	S(16)-N(5)	1.649(6)
Mo(2)-S(12)	2.5075(15)	N(1)-C(1)	1.314(8)
Mo(2)-Mo(3)	2.7623(7)	N(2)-C(2)	1.312(8)
Mo(3)-S(1)	2.3597(13)	N(4)-C(4)	1.312(7)
Mo(3)-S(4)	2.4088(14)	N(3)-C(3)	1.324(7)
Mo(3)-S(6)	2.4214(14)	N(5)-C(5)	1.318(8)
Mo(3)-S(14)	2.4594(15)	N(6)-C(6)	1.308(8)
Mo(3)-S(5)	2.5021(14)	C(1)-C(2)	1.445(9)
Mo(3)-S(7)	2.5058(14)	C(4)-C(3)	1.439(8)
Mo(3)-S(15)	2.5257(16)	C(5)-C(6)	1.427(8)

Tabla 6.6. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(1)-S(4)	108.93(5)	S(1)-Mo(2)-S(11)	77.22(4)
S(1)-Mo(1)-S(2)	109.49(5)	S(6)-Mo(2)-S(11)	135.92(5)
S(4)-Mo(1)-S(2)	82.67(5)	S(2)-Mo(2)-S(11)	135.77(6)
S(1)-Mo(1)-S(8)	76.64(5)	S(1)-Mo(2)-S(7)	84.23(5)
S(4)-Mo(1)-S(8)	137.85(5)	S(6)-Mo(2)-S(7)	48.84(5)
S(2)-Mo(1)-S(8)	136.39(6)	S(2)-Mo(2)-S(7)	133.31(5)
S(1)-Mo(1)-S(3)	87.50(5)	S(11)-Mo(2)-S(7)	90.27(5)
S(4)-Mo(1)-S(3)	131.30(5)	S(1)-Mo(2)-S(3)	87.47(5)
S(2)-Mo(1)-S(3)	48.79(5)	S(6)-Mo(2)-S(3)	133.44(5)
S(8)-Mo(1)-S(3)	89.90(6)	S(2)-Mo(2)-S(3)	48.65(5)
S(1)-Mo(1)-S(5)	86.15(5)	S(11)-Mo(2)-S(3)	89.57(5)
S(4)-Mo(1)-S(5)	48.68(5)	S(7)-Mo(2)-S(3)	171.52(5)
S(2)-Mo(1)-S(5)	131.12(5)	S(1)-Mo(2)-S(12)	161.31(5)
S(8)-Mo(1)-S(5)	91.69(5)	S(6)-Mo(2)-S(12)	84.99(6)
S(3)-Mo(1)-S(5)	172.91(5)	S(2)-Mo(2)-S(12)	83.87(6)
S(1)-Mo(1)-S(9)	160.75(5)	S(11)-Mo(2)-S(12)	84.09(5)
S(4)-Mo(1)-S(9)	85.05(5)	S(7)-Mo(2)-S(12)	96.28(6)
S(2)-Mo(1)-S(9)	84.84(5)	S(3)-Mo(2)-S(12)	92.13(6)
S(8)-Mo(1)-S(9)	84.12(5)	S(1)-Mo(2)-Mo(1)	54.56(3)
S(3)-Mo(1)-S(9)	93.03(6)	S(6)-Mo(2)-Mo(1)	97.30(4)
S(5)-Mo(1)-S(9)	94.00(5)	S(2)-Mo(2)-Mo(1)	55.08(4)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.39(3)	S(11)-Mo(2)-Mo(1)	118.64(4)
S(4)-Mo(1)-Mo(2)	95.62(4)	S(7)-Mo(2)-Mo(1)	116.53(4)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	55.35(4)	S(3)-Mo(2)-Mo(1)	56.53(4)
S(8)-Mo(1)-Mo(2)	118.35(4)	S(12)-Mo(2)-Mo(1)	138.25(5)
S(3)-Mo(1)-Mo(2)	56.73(4)	S(1)-Mo(2)-Mo(3)	54.15(3)
S(5)-Mo(1)-Mo(2)	116.65(4)	S(6)-Mo(2)-Mo(3)	55.30(4)
S(9)-Mo(1)-Mo(2)	139.52(4)	S(2)-Mo(2)-Mo(3)	94.69(4)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	54.18(4)	S(11)-Mo(2)-Mo(3)	120.73(4)
S(4)-Mo(1)-Mo(3)	55.14(4)	S(7)-Mo(2)-Mo(3)	56.67(3)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	94.99(4)	S(3)-Mo(2)-Mo(3)	116.57(4)
S(8)-Mo(1)-Mo(3)	119.81(4)	S(12)-Mo(2)-Mo(3)	140.16(5)
S(3)-Mo(1)-Mo(3)	116.94(4)	Mo(1)-Mo(2)-Mo(3)	60.044(18)
S(5)-Mo(1)-Mo(3)	56.47(3)	S(1)-Mo(3)-S(4)	108.99(5)
S(9)-Mo(1)-Mo(3)	139.68(4)	S(1)-Mo(3)-S(6)	108.49(5)
Mo(2)-Mo(1)-Mo(3)	60.217(17)	S(4)-Mo(3)-S(6)	85.92(5)
S(1)-Mo(2)-S(6)	108.70(5)	S(1)-Mo(3)-S(14)	78.23(5)
S(1)-Mo(2)-S(2)	109.39(5)	S(4)-Mo(3)-S(14)	133.77(5)
S(6)-Mo(2)-S(2)	84.92(5)	S(6)-Mo(3)-S(14)	136.59(5)

Tabla 6.6 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(3)-S(5)	86.55(5)	S(7)-S(6)-Mo(2)	67.68(6)
S(4)-Mo(3)-S(5)	48.74(5)	S(7)-S(6)-Mo(3)	67.86(6)
S(6)-Mo(3)-S(5)	134.46(5)	Mo(2)-S(6)-Mo(3)	69.71(4)
S(14)-Mo(3)-S(5)	87.84(5)	S(6)-S(7)-Mo(2)	63.47(6)
S(1)-Mo(3)-S(7)	84.04(5)	S(6)-S(7)-Mo(3)	63.52(5)
S(4)-Mo(3)-S(7)	134.02(5)	Mo(2)-S(7)-Mo(3)	67.08(4)
S(6)-Mo(3)-S(7)	48.62(5)	S(5)-S(4)-Mo(1)	68.48(5)
S(14)-Mo(3)-S(7)	91.55(5)	S(5)-S(4)-Mo(3)	68.03(6)
S(5)-Mo(3)-S(7)	170.50(5)	Mo(1)-S(4)-Mo(3)	69.94(4)
S(1)-Mo(3)-S(15)	161.74(5)	S(4)-S(5)-Mo(3)	63.23(5)
S(4)-Mo(3)-S(15)	84.93(5)	S(4)-S(5)-Mo(1)	62.84(6)
S(6)-Mo(3)-S(15)	83.63(5)	Mo(3)-S(5)-Mo(1)	66.73(4)
S(14)-Mo(3)-S(15)	83.60(5)	C(2)-S(9)-Mo(1)	103.8(2)
S(5)-Mo(3)-S(15)	94.57(5)	C(1)-S(8)-Mo(1)	105.5(2)
S(7)-Mo(3)-S(15)	94.78(6)	C(4)-S(12)-Mo(2)	104.10(19)
S(1)-Mo(3)-Mo(1)	54.46(3)	C(3)-S(11)-Mo(2)	105.25(19)
S(4)-Mo(3)-Mo(1)	54.92(4)	C(6)-S(15)-Mo(3)	103.0(2)
S(6)-Mo(3)-Mo(1)	96.85(4)	C(5)-S(14)-Mo(3)	104.5(2)
S(14)-Mo(3)-Mo(1)	119.08(4)	N(1)-S(10)-N(2)	98.8(3)
S(5)-Mo(3)-Mo(1)	56.81(4)	N(4)-S(13)-N(3)	98.5(3)
S(7)-Mo(3)-Mo(1)	115.82(4)	N(6)-S(16)-N(5)	99.2(3)
S(15)-Mo(3)-Mo(1)	139.55(4)	C(1)-N(1)-S(10)	106.2(5)
S(1)-Mo(3)-Mo(2)	54.26(3)	C(2)-N(2)-S(10)	106.1(5)
S(4)-Mo(3)-Mo(2)	95.13(4)	C(4)-N(4)-S(13)	107.3(4)
S(6)-Mo(3)-Mo(2)	54.99(4)	C(3)-N(3)-S(13)	106.9(4)
S(14)-Mo(3)-Mo(2)	122.14(4)	C(5)-N(5)-S(16)	105.3(5)
S(5)-Mo(3)-Mo(2)	116.51(4)	C(6)-N(6)-S(16)	106.9(5)
S(7)-Mo(3)-Mo(2)	56.26(4)	N(1)-C(1)-C(2)	114.5(6)
S(15)-Mo(3)-Mo(2)	138.40(4)	N(1)-C(1)-S(8)	122.1(5)
Mo(1)-Mo(3)-Mo(2)	59.739(17)	C(2)-C(1)-S(8)	123.5(5)
Mo(3)-S(1)-Mo(2)	71.59(4)	N(2)-C(2)-C(1)	114.5(6)
Mo(3)-S(1)-Mo(1)	71.36(4)	N(2)-C(2)-S(9)	122.5(6)
Mo(2)-S(1)-Mo(1)	71.05(4)	C(1)-C(2)-S(9)	123.1(5)
S(3)-S(2)-Mo(1)	67.93(6)	N(4)-C(4)-C(3)	113.9(5)
S(3)-S(2)-Mo(2)	67.96(6)	N(4)-C(4)-S(12)	123.3(5)
Mo(1)-S(2)-Mo(2)	69.57(4)	C(3)-C(4)-S(12)	122.8(4)
S(2)-S(3)-Mo(1)	63.27(6)	N(3)-C(3)-C(4)	113.3(5)
S(2)-S(3)-Mo(2)	63.39(6)	N(3)-C(3)-S(11)	123.1(4)
Mo(1)-S(3)-Mo(2)	66.75(4)	C(4)-C(3)-S(11)	123.6(4)

Tabla 6.6 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
N(5)-C(5)-C(6)	115.3(6)	N(6)-C(6)-C(5)	113.4(6)
N(5)-C(5)-S(14)	121.8(5)	N(6)-C(6)-S(15)	123.7(5)
C(6)-C(5)-S(14)	123.0(5)	C(5)-C(6)-S(15)	122.9(5)

6.2.2.3 ESTRUCTURA DE (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇(bdt)₃] ((n-Bu₄N)₂[5])

La cristalización del compuesto (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇(bdt)₃] ((n-Bu₄N)₂[5]), se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de dietiléter en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano. Los cristales presentan forma de rombos de color negro.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial P2₁/c centrosimétrico y perteneciente al sistema cristalino monoclinico. Todos los átomos se refinan anisotrópicamente. Los átomos de carbono C(113)-C(114), (C-114-C115) y C(202)-C(203) de los cationes tetrabutilamonio, aparecen desordenados en dos posiciones, por lo que sus distancias de enlace se han fijado. Este desorden en los cationes tetrabutilamonio resulta en valores de G. O. F. superiores a la unidad, así como en valores elevados de R. Sin embargo, la geometría del anión clúster se define correctamente.

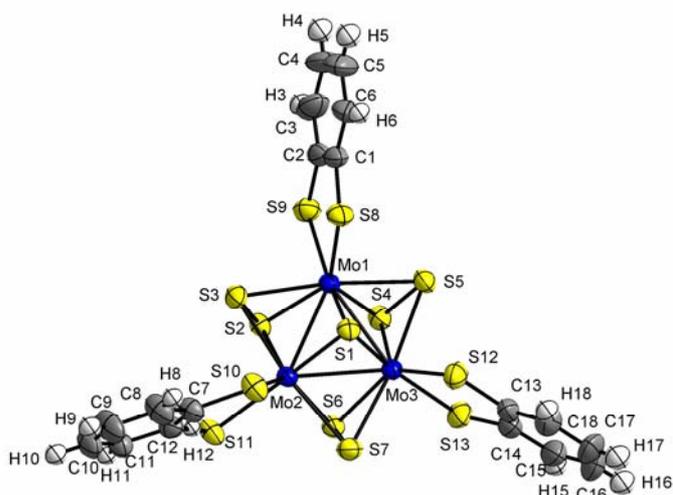


Figura 6.3

Estructura del complejo dianiónico [Mo₃S₇(bdt)₃]²⁻.

Tabla 6.7. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	(n-Bu ₄ N) ₂ [Mo ₃ S ₇ (bdt) ₃]	Sistema cristalinico	Monoclinico
Fórmula	C ₅₀ H ₈₄ Mo ₃ N ₂ S ₁₃	Peso fórmula	1417.79
Grupo espacial	P2 ₁ /c	α (°)	90°
a (Å)	16.6096(9)	β (°)	110.0570(10)°
b (Å)	23.6618(13)	γ (°)	90°
c (Å)	17.7170(10)	Vol (Å³)	6540.7(6)
Z	4	Tamaño del cristal (mm)	0.18 x 0.16 x 0.16
Color	negro	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.440	F (000)	2928
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.014		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0700
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.0905
Límites θ (°)	1.31 y 27.50°	Límites h, k, l (min/máx)	-19 ≤ h ≤ 21 -27 ≤ k ≤ 30 -23 ≤ l ≤ 15
N° de reflexiones registradas	44198	N° de reflexiones independientes	14952
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	613	G. O. F. en F²	1.074
N° de restricciones	3	R1 (todos los datos)	0.1239
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0543	wR2 (todos los datos)	0.1817
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1352	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	0.881 y -0.654		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.8. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(1)	2.3675(18)	S(6)-S(7)	2.037(3)
Mo(1)-S(2)	2.4020(18)	S(8)-C(1)	1.747(7)
Mo(1)-S(4)	2.4154(17)	S(9)-C(2)	1.755(8)
Mo(1)-S(8)	2.4290(18)	S(10)-C(7)	1.760(7)
Mo(1)-S(9)	2.506(2)	S(11)-C(12)	1.784(7)
Mo(1)-S(5)	2.5158(18)	S(12)-C(13)	1.763(8)
Mo(1)-S(3)	2.5340(18)	S(13)-C(14)	1.753(9)
Mo(1)-Mo(2)	2.7811(8)	C(1)-C(6)	1.403(10)
Mo(1)-Mo(3)	2.7891(8)	C(1)-C(2)	1.411(11)
Mo(2)-S(1)	2.3667(17)	C(2)-C(3)	1.399(11)
Mo(2)-S(2)	2.4166(18)	C(3)-C(4)	1.414(14)
Mo(2)-S(6)	2.4237(16)	C(4)-C(5)	1.344(15)
Mo(2)-S(10)	2.4437(18)	C(5)-C(6)	1.376(13)
Mo(2)-S(3)	2.4863(18)	C(7)-C(12)	1.393(10)
Mo(2)-S(11)	2.4992(18)	C(7)-C(8)	1.406(9)
Mo(2)-S(7)	2.5237(19)	C(8)-C(9)	1.370(11)
Mo(2)-Mo(3)	2.7876(8)	C(9)-C(10)	1.386(12)
Mo(3)-S(1)	2.3578(16)	C(10)-C(11)	1.386(10)
Mo(3)-S(6)	2.4118(18)	C(11)-C(12)	1.398(10)
Mo(3)-S(4)	2.4171(19)	C(13)-C(14)	1.379(11)
Mo(3)-S(12)	2.435(2)	C(13)-C(18)	1.393(12)
Mo(3)-S(13)	2.4838(18)	C(14)-C(15)	1.407(11)
Mo(3)-S(7)	2.5146(19)	C(15)-C(16)	1.375(15)
Mo(3)-S(5)	2.5416(18)	C(16)-C(17)	1.357(16)
S(2)-S(3)	2.033(2)	C(17)-C(18)	1.412(14)
S(4)-S(5)	2.032(3)		

Tabla 6.9. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(1)-S(2)	108.69(6)	S(1)-Mo(2)-S(10)	78.69(6)
S(1)-Mo(1)-S(4)	108.22(6)	S(2)-Mo(2)-S(10)	133.39(7)
S(2)-Mo(1)-S(4)	82.57(6)	S(6)-Mo(2)-S(10)	137.67(7)
S(1)-Mo(1)-S(8)	78.64(6)	S(1)-Mo(2)-S(3)	86.79(6)
S(2)-Mo(1)-S(8)	137.93(7)	S(2)-Mo(2)-S(3)	48.98(6)
S(4)-Mo(1)-S(8)	135.93(7)	S(6)-Mo(2)-S(3)	134.37(6)
S(1)-Mo(1)-S(9)	160.52(6)	S(10)-Mo(2)-S(3)	86.90(6)
S(2)-Mo(1)-S(9)	83.47(6)	S(1)-Mo(2)-S(11)	159.95(6)
S(4)-Mo(1)-S(9)	88.02(6)	S(2)-Mo(2)-S(11)	86.78(6)
S(8)-Mo(1)-S(9)	82.19(7)	S(6)-Mo(2)-S(11)	86.13(6)
S(1)-Mo(1)-S(5)	87.43(6)	S(10)-Mo(2)-S(11)	81.32(6)
S(2)-Mo(1)-S(5)	131.09(6)	S(3)-Mo(2)-S(11)	93.74(6)
S(4)-Mo(1)-S(5)	48.62(6)	S(1)-Mo(2)-S(7)	84.58(6)
S(8)-Mo(1)-S(5)	89.70(6)	S(2)-Mo(2)-S(7)	133.70(6)
S(9)-Mo(1)-S(5)	95.94(7)	S(6)-Mo(2)-S(7)	48.56(6)
S(1)-Mo(1)-S(3)	85.69(6)	S(10)-Mo(2)-S(7)	92.28(7)
S(2)-Mo(1)-S(3)	48.57(6)	S(3)-Mo(2)-S(7)	171.31(6)
S(4)-Mo(1)-S(3)	130.70(6)	S(11)-Mo(2)-S(7)	94.68(7)
S(8)-Mo(1)-S(3)	92.63(6)	S(1)-Mo(2)-Mo(1)	54.04(4)
S(9)-Mo(1)-S(3)	91.80(6)	S(2)-Mo(2)-Mo(1)	54.50(4)
S(5)-Mo(1)-S(3)	172.15(6)	S(6)-Mo(2)-Mo(1)	96.32(5)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.01(4)	S(10)-Mo(2)-Mo(1)	118.60(5)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	55.00(4)	S(3)-Mo(2)-Mo(1)	57.18(4)
S(4)-Mo(1)-Mo(2)	94.29(5)	S(11)-Mo(2)-Mo(1)	140.67(5)
S(8)-Mo(1)-Mo(2)	121.34(5)	S(7)-Mo(2)-Mo(1)	116.24(5)
S(9)-Mo(1)-Mo(2)	137.53(5)	S(1)-Mo(2)-Mo(3)	53.69(4)
S(5)-Mo(1)-Mo(2)	117.03(5)	S(2)-Mo(2)-Mo(3)	95.18(4)
S(3)-Mo(1)-Mo(2)	55.55(4)	S(6)-Mo(2)-Mo(3)	54.60(4)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	53.67(4)	S(10)-Mo(2)-Mo(3)	122.04(5)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	95.48(5)	S(3)-Mo(2)-Mo(3)	117.25(5)
S(4)-Mo(1)-Mo(3)	54.78(5)	S(11)-Mo(2)-Mo(3)	140.24(5)
S(8)-Mo(1)-Mo(3)	119.29(5)	S(7)-Mo(2)-Mo(3)	56.25(5)
S(9)-Mo(1)-Mo(3)	142.40(5)	Mo(1)-Mo(2)-Mo(3)	60.11(2)
S(5)-Mo(1)-Mo(3)	56.97(4)	S(1)-Mo(3)-S(6)	108.42(6)
S(3)-Mo(1)-Mo(3)	115.56(5)	S(1)-Mo(3)-S(4)	108.48(6)
Mo(2)-Mo(1)-Mo(3)	60.06(2)	S(6)-Mo(3)-S(4)	83.96(6)
S(1)-Mo(2)-S(2)	108.22(6)	S(1)-Mo(3)-S(12)	78.50(6)
S(1)-Mo(2)-S(6)	107.73(6)	S(6)-Mo(3)-S(12)	136.01(7)
S(2)-Mo(2)-S(6)	85.55(6)	S(4)-Mo(3)-S(12)	136.48(7)

Tabla 6.9 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(3)-S(13)	160.57(7)	S(5)-S(4)-Mo(1)	68.27(7)
S(6)-Mo(3)-S(13)	84.87(6)	S(5)-S(4)-Mo(3)	69.05(8)
S(4)-Mo(3)-S(13)	86.50(7)	Mo(1)-S(4)-Mo(3)	70.50(5)
S(12)-Mo(3)-S(13)	82.11(7)	S(4)-S(5)-Mo(1)	63.11(7)
S(1)-Mo(3)-S(7)	84.96(6)	S(4)-S(5)-Mo(3)	62.64(7)
S(6)-Mo(3)-S(7)	48.78(6)	Mo(1)-S(5)-Mo(3)	66.94(5)
S(4)-Mo(3)-S(7)	132.30(7)	S(7)-S(6)-Mo(3)	68.24(7)
S(12)-Mo(3)-S(7)	90.47(7)	S(7)-S(6)-Mo(2)	68.28(7)
S(13)-Mo(3)-S(7)	94.07(7)	Mo(3)-S(6)-Mo(2)	70.41(5)
S(1)-Mo(3)-S(5)	87.04(6)	S(6)-S(7)-Mo(3)	62.97(7)
S(6)-Mo(3)-S(5)	132.10(7)	S(6)-S(7)-Mo(2)	63.15(7)
S(4)-Mo(3)-S(5)	48.31(6)	Mo(3)-S(7)-Mo(2)	67.18(5)
S(12)-Mo(3)-S(5)	90.81(7)	C(1)-S(8)-Mo(1)	107.9(3)
S(13)-Mo(3)-S(5)	94.45(7)	C(2)-S(9)-Mo(1)	105.9(3)
S(7)-Mo(3)-S(5)	171.48(6)	C(7)-S(10)-Mo(2)	106.6(2)
S(1)-Mo(3)-Mo(2)	53.99(4)	C(12)-S(11)-Mo(2)	105.3(2)
S(6)-Mo(3)-Mo(2)	55.00(4)	C(13)-S(12)-Mo(3)	107.4(3)
S(4)-Mo(3)-Mo(2)	94.09(5)	C(14)-S(13)-Mo(3)	106.8(3)
S(12)-Mo(3)-Mo(2)	121.17(6)	C(6)-C(1)-C(2)	119.0(7)
S(13)-Mo(3)-Mo(2)	139.42(5)	C(6)-C(1)-S(8)	119.3(7)
S(7)-Mo(3)-Mo(2)	56.56(5)	C(2)-C(1)-S(8)	121.6(5)
S(5)-Mo(3)-Mo(2)	115.92(5)	C(3)-C(2)-C(1)	118.8(8)
S(1)-Mo(3)-Mo(1)	53.99(4)	C(3)-C(2)-S(9)	119.8(7)
S(6)-Mo(3)-Mo(1)	96.39(5)	C(1)-C(2)-S(9)	121.4(5)
S(4)-Mo(3)-Mo(1)	54.72(4)	C(2)-C(3)-C(4)	120.0(10)
S(12)-Mo(3)-Mo(1)	119.72(5)	C(5)-C(4)-C(3)	120.4(9)
S(13)-Mo(3)-Mo(1)	140.60(6)	C(4)-C(5)-C(6)	120.8(9)
S(7)-Mo(3)-Mo(1)	116.26(5)	C(5)-C(6)-C(1)	120.9(9)
S(5)-Mo(3)-Mo(1)	56.09(4)	C(12)-C(7)-C(8)	118.7(7)
Mo(2)-Mo(3)-Mo(1)	59.827(19)	C(12)-C(7)-S(10)	122.7(5)
Mo(3)-S(1)-Mo(2)	72.32(5)	C(8)-C(7)-S(10)	118.7(6)
Mo(3)-S(1)-Mo(1)	72.35(5)	C(9)-C(8)-C(7)	120.5(8)
Mo(2)-S(1)-Mo(1)	71.95(5)	C(8)-C(9)-C(10)	120.6(7)
S(3)-S(2)-Mo(1)	69.11(7)	C(9)-C(10)-C(11)	120.2(8)
S(3)-S(2)-Mo(2)	67.30(7)	C(10)-C(11)-C(12)	119.4(8)
Mo(1)-S(2)-Mo(2)	70.50(5)	C(7)-C(12)-C(11)	120.6(6)
S(2)-S(3)-Mo(2)	63.72(7)	C(7)-C(12)-S(11)	119.4(5)
S(2)-S(3)-Mo(1)	62.32(7)	C(11)-C(12)-S(11)	119.9(6)
Mo(2)-S(3)-Mo(1)	67.27(5)	C(14)-C(13)-C(18)	120.0(8)

Tabla 6.9 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
C(14)-C(13)-S(12)	122.3(6)	C(16)-C(15)-C(14)	121.0(10)
C(18)-C(13)-S(12)	117.6(7)	C(17)-C(16)-C(15)	119.8(10)
C(13)-C(14)-C(15)	119.1(9)	C(16)-C(17)-C(18)	120.7(10)
C(13)-C(14)-S(13)	121.2(6)	C(13)-C(18)-C(17)	119.3(11)
C(15)-C(14)-S(13)	119.6(8)		

6.2.2.4 ESTRUCTURA DE $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3] \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ $((n\text{-Bu}_4\text{N})_2[6] \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2)$

La cristalización del compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3] \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ $((n\text{-Bu}_4\text{N})_2[6] \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2)$, se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de dietiléter en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano. Los cristales presentan forma de aguja de color negro.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $P2_1/n$ perteneciente al sistema cristalino monoclinico. Todos los átomos se refinan anisotrópicamente excepto los carbonos y nitrógenos de los grupos tetrabutilamonio que se refinan isotrópicamente. Los átomos de hidrógeno no se han incluido en el refinamiento. El último mapa de Fourier presenta tres picos consistentes con media molécula de diclorometano que se refina isotrópicamente como un grupo rígido.

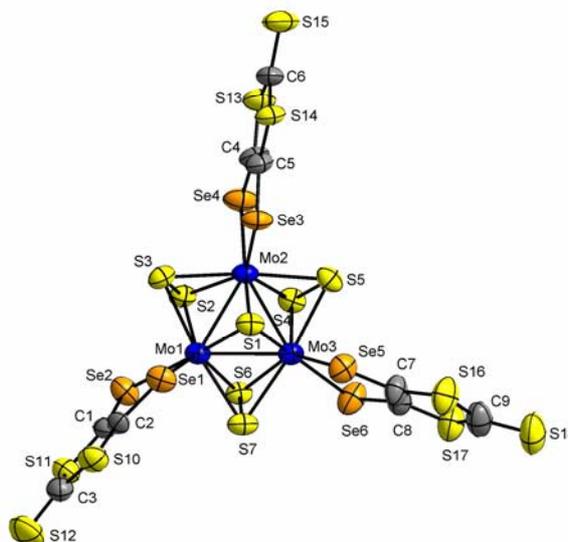


Figura 6.4

Estructura del complejo dianiónico $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$.

Tabla 6.10. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	(n-Bu ₄ N) ₂ [Mo ₃ S ₇ (dsit) ₃] · 0.5 CH ₂ Cl ₂	Sistema cristalinico	Monoclínico
Fórmula	C _{41.50} H ₇₃ Cl Mo ₃ N ₂ S ₁₆ Se ₆	Peso fórmula	1910.01
Grupo espacial	P2 ₁ /n	α (°)	90°
a (Å)	16.366(9)	β (°)	107.677(16)°
b (Å)	25.154(14)	γ (°)	90°
c (Å)	18.158(11)	Vol (Å³)	7122(7)
Z	4	Tamaño del cristal (mm)	0.20 x 0.18 x 0.18
Color	rojizo	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.781	F (000)	3756
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	4.123		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0994
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.1068
Límites θ (°)	1.54 y 22.50°	Límites h, k, l (min/máx)	-17 ≤ h ≤ 15 -27 ≤ k ≤ 25 -15 ≤ l ≤ 19
N° de reflexiones registradas	31344	N° de reflexiones independientes	9272
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	429	G. O. F. en F²	1.023
N° de restricciones	1	R1 (todos los datos)	0.1228
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0613	wR2 (todos los datos)	0.1884
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1538	Máx. desplazam./σ	<0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	1.014 y -0.658		

$$R1 = \frac{\sum \| |F_o| - |F_c| \|}{\sum F_o} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.11. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(1)	2.374(4)	Se(3)-C(5)	1.875(14)
Mo(1)-S(6)	2.419(4)	Se(4)-C(4)	1.870(13)
Mo(1)-S(2)	2.424(4)	Se(5)-C(7)	1.894(16)
Mo(1)-S(7)	2.486(4)	Se(6)-C(8)	1.906(15)
Mo(1)-S(3)	2.514(4)	S(2)-S(3)	2.042(5)
Mo(1)-Se(1)	2.595(2)	S(4)-S(5)	2.041(5)
Mo(1)-Se(2)	2.645(2)	S(6)-S(7)	2.031(5)
Mo(1)-Mo(3)	2.765(2)	S(10)-C(3)	1.714(15)
Mo(1)-Mo(2)	2.773(2)	S(10)-C(2)	1.741(13)
Mo(2)-S(1)	2.376(4)	S(11)-C(1)	1.742(13)
Mo(2)-S(2)	2.417(4)	S(11)-C(3)	1.751(16)
Mo(2)-S(4)	2.418(4)	S(12)-C(3)	1.651(15)
Mo(2)-S(5)	2.508(4)	S(13)-C(6)	1.710(16)
Mo(2)-S(3)	2.511(4)	S(13)-C(4)	1.758(13)
Mo(2)-Se(3)	2.578(2)	S(14)-C(6)	1.732(15)
Mo(2)-Se(4)	2.629(2)	S(14)-C(5)	1.744(13)
Mo(2)-Mo(3)	2.746(2)	S(15)-C(6)	1.669(13)
Mo(3)-S(1)	2.369(4)	S(16)-C(7)	1.723(14)
Mo(3)-S(4)	2.411(4)	S(16)-C(9)	1.744(19)
Mo(3)-S(6)	2.418(4)	S(17)-C(9)	1.692(17)
Mo(3)-S(5)	2.498(4)	S(17)-C(8)	1.722(16)
Mo(3)-S(7)	2.552(4)	S(18)-C(9)	1.658(17)
Mo(3)-Se(5)	2.562(2)	C(1)-C(2)	1.349(18)
Mo(3)-Se(6)	2.630(2)	C(4)-C(5)	1.359(18)
Se(1)-C(2)	1.906(14)	C(7)-C(8)	1.35(2)
Se(2)-C(1)	1.893(14)		

Tabla 6.12. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(1)-S(6)	108.83(13)	S(1)-Mo(2)-S(5)	87.87(13)
S(1)-Mo(1)-S(2)	108.39(13)	S(2)-Mo(2)-S(5)	133.53(14)
S(6)-Mo(1)-S(2)	87.20(13)	S(4)-Mo(2)-S(5)	48.92(12)
S(1)-Mo(1)-S(7)	86.50(13)	S(1)-Mo(2)-S(3)	83.70(13)
S(6)-Mo(1)-S(7)	48.90(12)	S(2)-Mo(2)-S(3)	48.92(13)
S(2)-Mo(1)-S(7)	135.94(13)	S(4)-Mo(2)-S(3)	133.12(13)
S(1)-Mo(1)-S(3)	83.66(13)	S(5)-Mo(2)-S(3)	171.41(13)
S(6)-Mo(1)-S(3)	135.49(13)	S(1)-Mo(2)-Se(3)	77.59(9)
S(2)-Mo(1)-S(3)	48.82(12)	S(2)-Mo(2)-Se(3)	136.36(11)
S(7)-Mo(1)-S(3)	170.16(13)	S(4)-Mo(2)-Se(3)	135.35(11)
S(1)-Mo(1)-Se(1)	78.79(10)	S(5)-Mo(2)-Se(3)	88.90(11)
S(6)-Mo(1)-Se(1)	132.75(10)	S(3)-Mo(2)-Se(3)	90.89(11)
S(2)-Mo(1)-Se(1)	136.06(11)	S(1)-Mo(2)-Se(4)	163.19(10)
S(7)-Mo(1)-Se(1)	86.73(11)	S(2)-Mo(2)-Se(4)	82.62(10)
S(3)-Mo(1)-Se(1)	91.07(11)	S(4)-Mo(2)-Se(4)	83.40(10)
S(1)-Mo(1)-Se(2)	161.90(11)	S(5)-Mo(2)-Se(4)	93.29(11)
S(6)-Mo(1)-Se(2)	85.45(10)	S(3)-Mo(2)-Se(4)	95.26(10)
S(2)-Mo(1)-Se(2)	82.73(10)	Se(3)-Mo(2)-Se(4)	85.66(6)
S(7)-Mo(1)-Se(2)	95.32(10)	S(1)-Mo(2)-Mo(3)	54.52(10)
S(3)-Mo(1)-Se(2)	93.95(10)	S(2)-Mo(2)-Mo(3)	97.68(10)
Se(1)-Mo(1)-Se(2)	83.33(7)	S(4)-Mo(2)-Mo(3)	55.23(10)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	54.25(10)	S(5)-Mo(2)-Mo(3)	56.56(10)
S(6)-Mo(1)-Mo(3)	55.11(9)	S(3)-Mo(2)-Mo(3)	116.43(10)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	97.00(10)	Se(3)-Mo(2)-Mo(3)	118.24(7)
S(7)-Mo(1)-Mo(3)	57.88(10)	Se(4)-Mo(2)-Mo(3)	138.20(7)
S(3)-Mo(1)-Mo(3)	115.63(10)	S(1)-Mo(2)-Mo(1)	54.25(9)
Se(1)-Mo(1)-Mo(3)	119.51(7)	S(2)-Mo(2)-Mo(1)	55.16(9)
Se(2)-Mo(1)-Mo(3)	140.42(7)	S(4)-Mo(2)-Mo(1)	94.22(10)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.30(9)	S(5)-Mo(2)-Mo(1)	116.69(11)
S(6)-Mo(1)-Mo(2)	95.66(9)	S(3)-Mo(2)-Mo(1)	56.55(9)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	54.92(9)	Se(3)-Mo(2)-Mo(1)	121.67(6)
S(7)-Mo(1)-Mo(2)	117.26(10)	Se(4)-Mo(2)-Mo(1)	137.70(6)
S(3)-Mo(1)-Mo(2)	56.44(9)	Mo(3)-Mo(2)-Mo(1)	60.13(4)
Se(1)-Mo(1)-Mo(2)	122.69(6)	S(1)-Mo(3)-S(4)	110.04(13)
Se(2)-Mo(1)-Mo(2)	137.42(7)	S(1)-Mo(3)-S(6)	109.07(13)
Mo(3)-Mo(1)-Mo(2)	59.44(5)	S(4)-Mo(3)-S(6)	82.74(12)
S(1)-Mo(2)-S(2)	108.57(13)	S(1)-Mo(3)-S(5)	88.26(13)
S(1)-Mo(2)-S(4)	109.57(13)	S(4)-Mo(3)-S(5)	49.10(12)
S(2)-Mo(2)-S(4)	84.72(13)	S(6)-Mo(3)-S(5)	131.74(13)

Tabla 6.12 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(3)-S(7)	85.11(13)	S(3)-S(2)-Mo(2)	67.94(15)
S(4)-Mo(3)-S(7)	130.49(12)	S(3)-S(2)-Mo(1)	67.90(14)
S(6)-Mo(3)-S(7)	48.14(12)	Mo(2)-S(2)-Mo(1)	69.91(10)
S(5)-Mo(3)-S(7)	172.46(14)	S(2)-S(3)-Mo(2)	63.14(15)
S(1)-Mo(3)-Se(5)	75.95(10)	S(2)-S(3)-Mo(1)	63.29(14)
S(4)-Mo(3)-Se(5)	134.13(11)	Mo(2)-S(3)-Mo(1)	67.00(10)
S(6)-Mo(3)-Se(5)	140.14(10)	S(5)-S(4)-Mo(3)	67.67(15)
S(5)-Mo(3)-Se(5)	87.03(10)	S(5)-S(4)-Mo(2)	67.85(16)
S(7)-Mo(3)-Se(5)	94.83(10)	Mo(3)-S(4)-Mo(2)	69.31(10)
S(1)-Mo(3)-Se(6)	161.09(11)	S(4)-S(5)-Mo(3)	63.23(14)
S(4)-Mo(3)-Se(6)	85.85(11)	S(4)-S(5)-Mo(2)	63.23(16)
S(6)-Mo(3)-Se(6)	82.37(10)	Mo(3)-S(5)-Mo(2)	66.53(10)
S(5)-Mo(3)-Se(6)	95.16(11)	S(7)-S(6)-Mo(3)	69.40(14)
S(7)-Mo(3)-Se(6)	92.27(11)	S(7)-S(6)-Mo(1)	67.26(15)
Se(5)-Mo(3)-Se(6)	85.63(7)	Mo(3)-S(6)-Mo(1)	69.73(10)
S(1)-Mo(3)-Mo(2)	54.76(9)	S(6)-S(7)-Mo(1)	63.85(15)
S(4)-Mo(3)-Mo(2)	55.46(10)	S(6)-S(7)-Mo(3)	62.45(13)
S(6)-Mo(3)-Mo(2)	96.42(10)	Mo(1)-S(7)-Mo(3)	66.55(9)
S(5)-Mo(3)-Mo(2)	56.92(10)	C(3)-S(10)-C(2)	98.8(7)
S(7)-Mo(3)-Mo(2)	115.94(10)	C(1)-S(11)-C(3)	97.2(7)
Se(5)-Mo(3)-Mo(2)	116.09(7)	C(6)-S(13)-C(4)	98.9(7)
Se(6)-Mo(3)-Mo(2)	140.93(7)	C(6)-S(14)-C(5)	98.3(7)
S(1)-Mo(3)-Mo(1)	54.43(9)	C(7)-S(16)-C(9)	97.9(8)
S(4)-Mo(3)-Mo(1)	94.59(11)	C(9)-S(17)-C(8)	98.2(9)
S(6)-Mo(3)-Mo(1)	55.16(10)	C(2)-C(1)-S(11)	116.7(11)
S(5)-Mo(3)-Mo(1)	117.35(11)	C(2)-C(1)-Se(2)	123.8(10)
S(7)-Mo(3)-Mo(1)	55.57(10)	S(11)-C(1)-Se(2)	119.5(8)
Se(5)-Mo(3)-Mo(1)	121.22(6)	C(1)-C(2)-S(10)	115.2(10)
Se(6)-Mo(3)-Mo(1)	136.94(6)	C(1)-C(2)-Se(1)	124.6(10)
Mo(2)-Mo(3)-Mo(1)	60.44(5)	S(3)-S(2)-Mo(2)	67.94(15)
C(2)-Se(1)-Mo(1)	102.1(4)	S(3)-S(2)-Mo(1)	67.90(14)
C(1)-Se(2)-Mo(1)	101.3(4)	Mo(2)-S(2)-Mo(1)	69.91(10)
C(5)-Se(3)-Mo(2)	102.6(4)	S(2)-S(3)-Mo(2)	63.14(15)
C(4)-Se(4)-Mo(2)	100.2(4)	S(2)-S(3)-Mo(1)	63.29(14)
C(7)-Se(5)-Mo(3)	102.2(4)	Mo(2)-S(3)-Mo(1)	67.00(10)
C(8)-Se(6)-Mo(3)	100.3(5)	S(5)-S(4)-Mo(3)	67.67(15)
Mo(3)-S(1)-Mo(1)	71.32(10)	S(5)-S(4)-Mo(2)	67.85(16)
Mo(3)-S(1)-Mo(2)	70.72(10)	Mo(3)-S(4)-Mo(2)	69.31(10)
Mo(1)-S(1)-Mo(2)	71.45(11)	S(4)-S(5)-Mo(3)	63.23(14)

Tabla 6.12 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(10)-C(2)-Se(1)	120.3(8)	S(15)-C(6)-S(14)	122.2(9)
S(12)-C(3)-S(10)	125.2(10)	S(13)-C(6)-S(14)	112.1(7)
S(12)-C(3)-S(11)	122.8(9)	C(8)-C(7)-S(16)	114.9(12)
S(10)-C(3)-S(11)	112.0(8)	C(8)-C(7)-Se(5)	124.9(11)
C(5)-C(4)-S(13)	114.6(10)	S(16)-C(7)-Se(5)	120.1(9)
C(5)-C(4)-Se(4)	127.2(10)	C(7)-C(8)-S(17)	116.6(12)
S(13)-C(4)-Se(4)	118.1(8)	C(7)-C(8)-Se(6)	125.0(12)
C(4)-C(5)-S(14)	116.0(10)	S(17)-C(8)-Se(6)	118.3(9)
C(4)-C(5)-Se(3)	124.0(10)	S(18)-C(9)-S(17)	124.9(12)
S(14)-C(5)-Se(3)	120.0(8)	S(18)-C(9)-S(16)	122.9(11)
S(15)-C(6)-S(13)	125.6(9)	S(17)-C(9)-S(16)	112.2(9)

6.2.2.5 ESTRUCTURA DE (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇(tfd)₃] ((n-Bu₄N)₂[7])

La cristalización del compuesto (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₇(tfd)₃] ((n-Bu₄N)₂[7]), se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de dietiléter en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano. Los cristales presentan forma de aguja de color rojo.

La recogida de datos se realiza a 150 K usando una radiación synchrotron en Daresbury SRS, UK (Station 9.8), con un difractómetro Broker-Nonius APEX II CCD ($\lambda = 0.6934 \text{ \AA}$) y la estructura se resuelve mediante métodos directos.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial P-1 y perteneciente al sistema cristalino triclinico. Todos los átomos, tanto del clúster como del catión tetrabutilamonio se refinan anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno se han colocado en posiciones geométricas sobre los grupos butilo del catión tetrabutilamonio. El elevado valor del G.O.F se debe al evidente desorden de los grupos CF₃.

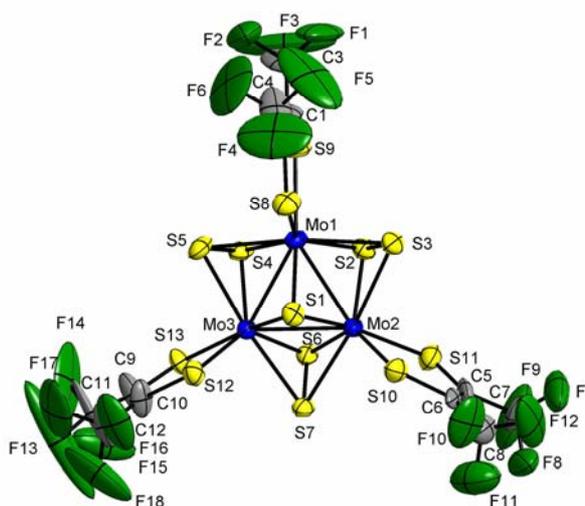


Figura 6.5

Estructura del complejo dianiónico [Mo₃S₇(tfd)₃]²⁻.

Tabla 6.13. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	(n-Bu ₄ N) ₂ [Mo ₃ S ₇ (tfd) ₃]	Sistema cristalinico	Triclínico
Fórmula	C ₄₄ H ₇₂ F ₁₈ Mo ₃ N ₂ S ₁₃	Peso fórmula	1675.64
Grupo espacial	P-1	α (°)	62.15°
a (Å)	16.016	β (°)	63.24°
b (Å)	16.596	γ (°)	62.16°
c (Å)	17.401	Vol (Å³)	3453.3
Z	2	Tamaño del cristal (mm)	0.05 x 0.07 x 0.08
Color	rojo	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.611	F (000)	1692
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.010		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	173(2)	R(int)	0.1162
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.1563
Límites θ (°)	1.51 y 22.50°	Límites h, k, l (min/máx)	-17 ≤ h ≤ 17 -17 ≤ k ≤ 17 -18 ≤ l ≤ 18
N° de reflexiones registradas	19603	N° de reflexiones independientes	9008
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	721	G. O. F. en F²	1.183
N° de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.1971
R1 final ([I>2σ(I)])	0.1316	wR2 (todos los datos)	0.3694
wR2 final ([I>2σ(I)])	0.3393	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	5.621 y -1.155		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.14. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(1)	2.355(6)	C(2)-C(4)	1.39(4)
Mo(1)-S(4)	2.404(5)	C(2)-S(8)	1.75(3)
Mo(1)-S(2)	2.408(6)	C(3)-F(3)	1.24(6)
Mo(1)-S(8)	2.417(6)	C(3)-F(1)	1.31(5)
Mo(1)-S(9)	2.469(6)	C(3)-F(2)	1.36(5)
Mo(1)-S(5)	2.500(6)	C(4)-F(4)	1.25(5)
Mo(1)-S(3)	2.517(5)	C(4)-F(5)	1.26(4)
Mo(1)-Mo(3)	2.762(2)	C(4)-F(6)	1.34(4)
Mo(1)-Mo(2)	2.768(2)	C(5)-C(6)	1.32(3)
Mo(2)-S(1)	2.362(6)	C(5)-C(7)	1.57(3)
Mo(2)-S(2)	2.397(6)	C(5)-S(11)	1.73(3)
Mo(2)-S(6)	2.403(5)	C(6)-C(8)	1.46(4)
Mo(2)-S(10)	2.416(5)	C(6)-S(10)	1.77(2)
Mo(2)-S(11)	2.475(6)	C(7)-F(7)	1.26(3)
Mo(2)-S(7)	2.495(5)	C(7)-F(9)	1.30(3)
Mo(2)-S(3)	2.518(5)	C(7)-F(8)	1.34(3)
Mo(2)-Mo(3)	2.770(2)	C(8)-F(12)	1.26(3)
Mo(3)-S(1)	2.369(5)	C(8)-F(11)	1.30(3)
Mo(3)-S(4)	2.398(5)	C(8)-F(10)	1.32(3)
Mo(3)-S(12)	2.405(6)	C(9)-C(10)	1.37(3)
Mo(3)-S(6)	2.411(5)	C(9)-C(11)	1.47(4)
Mo(3)-S(13)	2.487(5)	C(9)-S(13)	1.80(2)
Mo(3)-S(5)	2.499(5)	C(10)-C(12)	1.47(4)
Mo(3)-S(7)	2.514(5)	C(10)-S(12)	1.71(2)
S(2)-S(3)	2.021(7)	C(11)-F(13)	1.23(4)
S(4)-S(5)	2.025(8)	C(11)-F(14)	1.23(7)
S(6)-S(7)	2.019(8)	C(11)-F(15)	1.27(6)
C(1)-C(2)	1.35(4)	C(12)-F(16)	1.27(3)
C(1)-C(3)	1.43(5)	C(12)-F(18)	1.30(5)
C(1)-S(9)	1.76(3)	C(12)-F(17)	1.34(4)

Tabla 6.15. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
(1)-Mo(1)-S(4)	108.88(18)	S(1)-Mo(2)-S(10)	79.0(2)
S(1)-Mo(1)-S(2)	108.52(19)	S(2)-Mo(2)-S(10)	136.34(18)
S(4)-Mo(1)-S(2)	83.23(19)	S(6)-Mo(2)-S(10)	135.59(19)
S(1)-Mo(1)-S(8)	79.0(2)	S(1)-Mo(2)-S(11)	161.4(2)
S(4)-Mo(1)-S(8)	135.7(2)	S(2)-Mo(2)-S(11)	85.6(2)
S(2)-Mo(1)-S(8)	137.1(2)	S(6)-Mo(2)-S(11)	83.90(19)
S(1)-Mo(1)-S(9)	161.2(2)	S(10)-Mo(2)-S(11)	82.4(2)
S(4)-Mo(1)-S(9)	84.4(2)	S(1)-Mo(2)-S(7)	85.91(18)
S(2)-Mo(1)-S(9)	85.8(2)	S(2)-Mo(2)-S(7)	132.37(18)
S(8)-Mo(1)-S(9)	82.2(2)	S(6)-Mo(2)-S(7)	48.64(18)
S(1)-Mo(1)-S(5)	86.40(19)	S(10)-Mo(2)-S(7)	90.23(18)
S(4)-Mo(1)-S(5)	48.73(19)	S(11)-Mo(2)-S(7)	93.13(19)
S(2)-Mo(1)-S(5)	131.68(19)	S(1)-Mo(2)-S(3)	86.72(19)
S(8)-Mo(1)-S(5)	90.1(2)	S(2)-Mo(2)-S(3)	48.48(17)
S(9)-Mo(1)-S(5)	93.1(2)	S(6)-Mo(2)-S(3)	132.33(19)
S(1)-Mo(1)-S(3)	86.89(18)	S(10)-Mo(2)-S(3)	90.84(19)
S(4)-Mo(1)-S(3)	131.5(2)	S(11)-Mo(2)-S(3)	94.65(19)
S(2)-Mo(1)-S(3)	48.39(17)	S(7)-Mo(2)-S(3)	172.21(19)
S(8)-Mo(1)-S(3)	91.61(19)	S(1)-Mo(2)-Mo(1)	53.96(14)
S(9)-Mo(1)-S(3)	94.2(2)	S(2)-Mo(2)-Mo(1)	55.01(14)
S(5)-Mo(1)-S(3)	172.63(19)	S(6)-Mo(2)-Mo(1)	95.99(13)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	54.45(12)	S(10)-Mo(2)-Mo(1)	120.76(16)
S(4)-Mo(1)-Mo(3)	54.79(13)	S(11)-Mo(2)-Mo(1)	140.25(17)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	94.77(13)	S(7)-Mo(2)-Mo(1)	116.49(13)
S(8)-Mo(1)-Mo(3)	120.81(17)	S(3)-Mo(2)-Mo(1)	56.64(13)
S(9)-Mo(1)-Mo(3)	138.62(16)	S(1)-Mo(2)-Mo(3)	54.27(12)
S(5)-Mo(1)-Mo(3)	56.46(13)	S(2)-Mo(2)-Mo(3)	94.79(13)
S(3)-Mo(1)-Mo(3)	116.79(14)	S(6)-Mo(2)-Mo(3)	54.99(13)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.19(13)	S(10)-Mo(2)-Mo(3)	121.29(16)
S(4)-Mo(1)-Mo(2)	95.31(13)	S(11)-Mo(2)-Mo(3)	138.46(15)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	54.65(13)	S(7)-Mo(2)-Mo(3)	56.75(12)
S(8)-Mo(1)-Mo(2)	121.30(16)	S(3)-Mo(2)-Mo(3)	116.45(14)
S(9)-Mo(1)-Mo(2)	139.97(19)	Mo(1)-Mo(2)-Mo(3)	59.83(6)
S(5)-Mo(1)-Mo(2)	116.55(14)	S(1)-Mo(3)-S(4)	108.64(18)
S(3)-Mo(1)-Mo(2)	56.67(13)	S(1)-Mo(3)-S(12)	78.53(18)
Mo(3)-Mo(1)-Mo(2)	60.13(6)	S(4)-Mo(3)-S(12)	135.3(2)
S(1)-Mo(2)-S(2)	108.64(19)	S(1)-Mo(3)-S(6)	108.32(18)
S(1)-Mo(2)-S(6)	108.78(17)	S(4)-Mo(3)-S(6)	84.77(19)
S(2)-Mo(2)-S(6)	84.03(18)	S(12)-Mo(3)-S(6)	136.29(19)

Tabla 6.15 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(3)-S(13)	161.3(2)	S(5)-S(4)-Mo(3)	68.2(2)
S(4)-Mo(3)-S(13)	85.39(18)	S(5)-S(4)-Mo(1)	68.1(2)
S(12)-Mo(3)-S(13)	82.85(18)	Mo(3)-S(4)-Mo(1)	70.21(15)
S(6)-Mo(3)-S(13)	84.61(18)	S(4)-S(5)-Mo(3)	63.0(2)
S(1)-Mo(3)-S(5)	86.13(18)	S(4)-S(5)-Mo(1)	63.2(2)
S(4)-Mo(3)-S(5)	48.8(2)	Mo(3)-S(5)-Mo(1)	67.07(14)
S(12)-Mo(3)-S(5)	89.4(2)	S(7)-S(6)-Mo(2)	68.1(2)
S(6)-Mo(3)-S(5)	133.3(2)	S(7)-S(6)-Mo(3)	68.5(2)
S(13)-Mo(3)-S(5)	94.72(19)	Mo(2)-S(6)-Mo(3)	70.26(15)
S(1)-Mo(3)-S(7)	85.36(17)	S(6)-S(7)-Mo(2)	63.3(2)
S(4)-Mo(3)-S(7)	132.8(2)	S(6)-S(7)-Mo(3)	63.1(2)
S(12)-Mo(3)-S(7)	91.1(2)	Mo(2)-S(7)-Mo(3)	67.14(13)
S(6)-Mo(3)-S(7)	48.36(18)	C(2)-S(8)-Mo(1)	109.4(9)
S(13)-Mo(3)-S(7)	94.07(18)	C(1)-S(9)-Mo(1)	104.3(10)
S(5)-Mo(3)-S(7)	171.19(17)	C(6)-S(10)-Mo(2)	106.7(8)
S(1)-Mo(3)-Mo(1)	54.00(14)	C(5)-S(11)-Mo(2)	104.8(8)
S(4)-Mo(3)-Mo(1)	55.00(12)	C(10)-S(12)-Mo(3)	108.6(8)
S(12)-Mo(3)-Mo(1)	119.83(15)	C(9)-S(13)-Mo(3)	104.1(8)
S(6)-Mo(3)-Mo(1)	95.98(13)	C(2)-C(1)-C(3)	126(3)
S(13)-Mo(3)-Mo(1)	139.99(15)	C(2)-C(1)-S(9)	126.0(19)
S(5)-Mo(3)-Mo(1)	56.47(14)	C(3)-C(1)-S(9)	108(3)
S(7)-Mo(3)-Mo(1)	116.08(13)	C(1)-C(2)-C(4)	127(3)
S(1)-Mo(3)-Mo(2)	54.04(14)	C(1)-C(2)-S(8)	117.9(17)
S(4)-Mo(3)-Mo(2)	95.40(14)	C(4)-C(2)-S(8)	115(3)
S(12)-Mo(3)-Mo(2)	121.02(14)	F(3)-C(3)-F(1)	105(4)
S(6)-Mo(3)-Mo(2)	54.75(12)	F(3)-C(3)-F(2)	96(5)
S(13)-Mo(3)-Mo(2)	138.93(15)	F(1)-C(3)-F(2)	95(3)
S(5)-Mo(3)-Mo(2)	116.48(14)	F(3)-C(3)-C(1)	122(3)
S(7)-Mo(3)-Mo(2)	56.11(12)	F(1)-C(3)-C(1)	117(5)
Mo(1)-Mo(3)-Mo(2)	60.04(6)	F(2)-C(3)-C(1)	117(4)
Mo(1)-S(1)-Mo(2)	71.85(16)	F(4)-C(4)-F(5)	100(4)
Mo(1)-S(1)-Mo(3)	71.55(15)	F(4)-C(4)-F(6)	102(4)
Mo(2)-S(1)-Mo(3)	71.69(15)	F(5)-C(4)-F(6)	105(4)
S(3)-S(2)-Mo(2)	68.9(2)	F(4)-C(4)-C(2)	119(4)
S(3)-S(2)-Mo(1)	68.6(2)	F(5)-C(4)-C(2)	115(4)
Mo(2)-S(2)-Mo(1)	70.34(16)	F(6)-C(4)-C(2)	113(3)
S(2)-S(3)-Mo(1)	63.0(2)	C(6)-C(5)-C(7)	126(2)
S(2)-S(3)-Mo(2)	62.6(2)	C(6)-C(5)-S(11)	124.7(16)
Mo(1)-S(3)-Mo(2)	66.70(13)	C(7)-C(5)-S(11)	109.6(19)

Tabla 6.15 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
C(5)-C(6)-C(8)	124(2)	C(10)-C(9)-S(13)	121.6(17)
C(5)-C(6)-S(10)	121.3(16)	C(11)-C(9)-S(13)	110.2(19)
C(8)-C(6)-S(10)	115(2)	C(9)-C(10)-C(12)	123(2)
F(7)-C(7)-F(9)	112(3)	C(9)-C(10)-S(12)	122.8(19)
F(7)-C(7)-F(8)	105(2)	C(12)-C(10)-S(12)	114.7(17)
F(9)-C(7)-F(8)	99(3)	F(13)-C(11)-F(14)	109(5)
F(7)-C(7)-C(5)	114(3)	F(13)-C(11)-F(15)	100(5)
F(9)-C(7)-C(5)	115(2)	F(14)-C(11)-F(15)	100(3)
F(8)-C(7)-C(5)	111(2)	F(13)-C(11)-C(9)	115(3)
F(12)-C(8)-F(11)	108(3)	F(14)-C(11)-C(9)	117(5)
F(12)-C(8)-F(10)	104(3)	F(15)-C(11)-C(9)	114(4)
F(11)-C(8)-F(10)	105(3)	F(16)-C(12)-F(18)	107(3)
F(12)-C(8)-C(6)	116(3)	F(16)-C(12)-F(17)	106(3)
F(11)-C(8)-C(6)	112(2)	F(18)-C(12)-F(17)	101(3)
F(10)-C(8)-C(6)	111(2)	F(16)-C(12)-C(10)	114(2)
C(10)-C(9)-C(11)	128(2)	F(18)-C(12)-C(10)	116(3)

6.2.2.6 ESTRUCTURA DE $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($(\text{PPh}_4)_2[\mathbf{9}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$)

La cristalización del compuesto $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($(\text{PPh}_4)_2[\mathbf{9}] \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$), se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de metanol en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano. Los cristales presentan forma de aguja de color negro.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $P2_1/c$ centrosimétrico y perteneciente al sistema cristalino monoclinico. Todos los átomos, tanto los pertenecientes al clúster como los átomos de carbono y fósforo de los grupos $[\text{PPh}_4]^+$, se refinan anisotrópicamente excepto los carbonos de los grupos tetrabutilamonio. Los átomos de hidrógeno se han colocado en posiciones geométricas sobre los grupos benceno del $[\text{PPh}_4]^+$. El último mapa de Fourier presenta tres picos consistentes con una molécula de diclorometano que se refina anisotrópicamente.

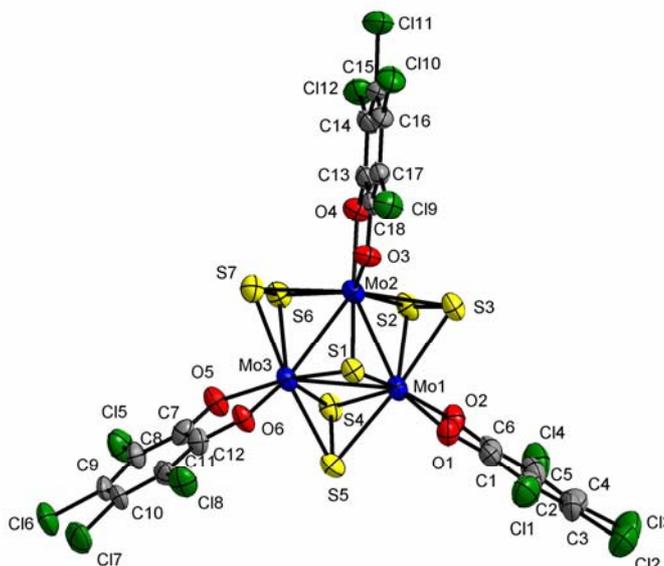


Figura 6.6

Estructura del complejo dianiónico $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]^{2-}$.

Tabla 6.16. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	(PPh ₄) ₂ [Mo ₃ S ₇ (tcc) ₃] · CH ₂ Cl ₂	Sistema cristalinico	Monoclínico
Fórmula	C ₆₇ H ₄₂ Cl ₁₄ Mo ₃ O ₆ P ₂ S ₇	Peso fórmula	2013.49
Grupo espacial	P2 ₁ /c	α (°)	90°
a (Å)	20.565(4)	β (°)	99.27(3)°
b (Å)	25.840(5)	γ (°)	90°
c (Å)	14.510(3)	Vol (Å³)	7610(3)
Z	4	Tamaño del cristal (mm)	0.20 x 0.15 x 0.13
Color	negro	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.757	F (000)	3992
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.263		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.1044
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.1201
Límites θ (°)	1.00 y 25.00°	Límites h, k, l (min/máx)	-24 ≤ h ≤ 24 -30 ≤ k ≤ 18 -17 ≤ l ≤ 16
N° de reflexiones registradas	42587	N° de reflexiones independientes	13370
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	889	G. O. F. en F²	1.041
N° de restricciones	0		
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0638	R1 (todos los datos)	0.1344
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1506	wR2 (todos los datos)	0.1870
Δρ e⁻ residual (e · Å⁻³)	2.392 y -1.275	Máx. desplazam./σ	0.001

$$R1 = \sum \| |F_0| - |F_c| \| / \sum F_0 \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.17. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-O(1)	2.054(6)	Cl(6)-C(9)	1.722(8)
Mo(1)-O(2)	2.107(6)	Cl(7)-C(10)	1.738(9)
Mo(1)-S(1)	2.363(2)	Cl(8)-C(11)	1.740(9)
Mo(1)-S(2)	2.403(3)	Cl(9)-C(17)	1.735(9)
Mo(1)-S(4)	2.405(2)	Cl(10)-C(16)	1.730(9)
Mo(1)-S(3)	2.510(3)	Cl(11)-C(15)	1.720(9)
Mo(1)-S(5)	2.517(2)	Cl(12)-C(14)	1.725(9)
Mo(1)-Mo(2)	2.7527(12)	O(1)-C(1)	1.339(10)
Mo(1)-Mo(3)	2.7629(11)	O(2)-C(6)	1.299(11)
Mo(2)-O(3)	2.059(5)	O(3)-C(18)	1.340(10)
Mo(2)-O(4)	2.110(6)	O(4)-C(13)	1.323(10)
Mo(2)-S(1)	2.364(2)	O(5)-C(7)	1.333(10)
Mo(2)-S(2)	2.415(3)	O(6)-C(12)	1.330(10)
Mo(2)-S(6)	2.416(2)	C(1)-C(2)	1.367(13)
Mo(2)-S(3)	2.519(3)	C(1)-C(6)	1.431(13)
Mo(2)-S(7)	2.524(3)	C(2)-C(3)	1.410(15)
Mo(2)-Mo(3)	2.7633(12)	C(3)-C(4)	1.385(16)
Mo(3)-O(6)	2.054(6)	C(4)-C(5)	1.394(16)
Mo(3)-O(5)	2.116(6)	C(5)-C(6)	1.393(14)
Mo(3)-S(1)	2.368(2)	C(7)-C(8)	1.392(12)
Mo(3)-S(4)	2.397(3)	C(7)-C(12)	1.419(12)
Mo(3)-S(6)	2.412(2)	C(8)-C(9)	1.396(12)
Mo(3)-S(5)	2.508(3)	C(9)-C(10)	1.396(12)
Mo(3)-S(7)	2.530(3)	C(10)-C(11)	1.389(12)
S(2)-S(3)	2.020(3)	C(11)-C(12)	1.390(12)
S(4)-S(5)	2.028(3)	C(13)-C(14)	1.389(12)
S(6)-S(7)	2.027(3)	C(13)-C(18)	1.413(12)
Cl(1)-C(2)	1.752(11)	C(14)-C(15)	1.391(12)
Cl(2)-C(3)	1.741(11)	C(15)-C(16)	1.414(13)
Cl(3)-C(4)	1.709(12)	C(16)-C(17)	1.393(12)
Cl(4)-C(5)	1.725(11)	C(17)-C(18)	1.364(11)
Cl(5)-C(8)	1.710(9)		

Tabla 6.18. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
O(1)-Mo(1)-O(2)	77.6(2)	O(3)-Mo(2)-S(2)	134.05(18)
O(1)-Mo(1)-S(1)	82.95(18)	O(4)-Mo(2)-S(2)	85.75(18)
O(2)-Mo(1)-S(1)	160.50(19)	S(1)-Mo(2)-S(2)	108.94(9)
O(1)-Mo(1)-S(2)	133.29(18)	O(3)-Mo(2)-S(6)	135.56(18)
O(2)-Mo(1)-S(2)	85.1(2)	O(4)-Mo(2)-S(6)	85.10(17)
S(1)-Mo(1)-S(2)	109.40(9)	S(1)-Mo(2)-S(6)	108.94(8)
O(1)-Mo(1)-S(4)	136.50(18)	S(2)-Mo(2)-S(6)	84.02(8)
O(2)-Mo(1)-S(4)	85.28(18)	O(3)-Mo(2)-S(3)	90.10(18)
S(1)-Mo(1)-S(4)	108.73(8)	O(4)-Mo(2)-S(3)	93.87(18)
S(2)-Mo(1)-S(4)	83.50(9)	S(1)-Mo(2)-S(3)	86.87(8)
O(1)-Mo(1)-S(3)	89.37(18)	S(2)-Mo(2)-S(3)	48.26(8)
O(2)-Mo(1)-S(3)	93.52(18)	S(6)-Mo(2)-S(3)	132.10(9)
S(1)-Mo(1)-S(3)	87.11(8)	O(3)-Mo(2)-S(7)	91.65(18)
S(2)-Mo(1)-S(3)	48.48(8)	O(4)-Mo(2)-S(7)	93.09(18)
S(4)-Mo(1)-S(3)	131.77(9)	S(1)-Mo(2)-S(7)	86.67(8)
O(1)-Mo(1)-S(5)	92.57(18)	S(2)-Mo(2)-S(7)	132.21(8)
O(2)-Mo(1)-S(5)	93.55(18)	S(6)-Mo(2)-S(7)	48.39(8)
S(1)-Mo(1)-S(5)	86.36(8)	S(3)-Mo(2)-S(7)	173.03(9)
S(2)-Mo(1)-S(5)	131.90(8)	O(3)-Mo(2)-Mo(1)	123.35(16)
S(4)-Mo(1)-S(5)	48.58(8)	O(4)-Mo(2)-Mo(1)	140.18(17)
S(3)-Mo(1)-S(5)	172.92(9)	S(1)-Mo(2)-Mo(1)	54.36(6)
O(1)-Mo(1)-Mo(2)	123.34(17)	S(2)-Mo(2)-Mo(1)	54.95(6)
O(2)-Mo(1)-Mo(2)	139.94(19)	S(6)-Mo(2)-Mo(1)	95.76(7)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.41(6)	S(3)-Mo(2)-Mo(1)	56.66(6)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	55.36(7)	S(7)-Mo(2)-Mo(1)	117.05(7)
S(4)-Mo(1)-Mo(2)	95.20(7)	O(3)-Mo(2)-Mo(3)	124.64(16)
S(3)-Mo(1)-Mo(2)	56.98(6)	O(4)-Mo(2)-Mo(3)	139.59(16)
S(5)-Mo(1)-Mo(2)	116.58(7)	S(1)-Mo(2)-Mo(3)	54.34(6)
O(1)-Mo(1)-Mo(3)	125.30(17)	S(2)-Mo(2)-Mo(3)	95.34(6)
O(2)-Mo(1)-Mo(3)	139.45(17)	S(6)-Mo(2)-Mo(3)	55.03(6)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	54.36(6)	S(3)-Mo(2)-Mo(3)	116.76(7)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	95.63(7)	S(7)-Mo(2)-Mo(3)	56.97(6)
S(4)-Mo(1)-Mo(3)	54.74(6)	Mo(1)-Mo(2)-Mo(3)	60.12(3)
S(3)-Mo(1)-Mo(3)	117.09(7)	O(6)-Mo(3)-O(5)	77.7(2)
S(5)-Mo(1)-Mo(3)	56.48(6)	O(6)-Mo(3)-S(1)	83.91(16)
Mo(2)-Mo(1)-Mo(3)	60.13(3)	O(5)-Mo(3)-S(1)	161.57(17)
O(3)-Mo(2)-O(4)	77.7(2)	O(6)-Mo(3)-S(4)	133.58(18)
O(3)-Mo(2)-S(1)	82.58(16)	O(5)-Mo(3)-S(4)	83.16(17)
O(4)-Mo(2)-S(1)	160.25(17)	S(1)-Mo(3)-S(4)	108.81(8)

Tabla 6.18 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
O(6)-Mo(3)-S(6)	135.39(18)	S(5)-S(4)-Mo(3)	68.46(10)
O(5)-Mo(3)-S(6)	85.79(18)	S(5)-S(4)-Mo(1)	68.60(9)
S(1)-Mo(3)-S(6)	108.91(8)	Mo(3)-S(4)-Mo(1)	70.24(7)
S(4)-Mo(3)-S(6)	83.84(9)	S(4)-S(5)-Mo(3)	62.77(10)
O(6)-Mo(3)-S(5)	89.68(18)	S(4)-S(5)-Mo(1)	62.82(9)
O(5)-Mo(3)-S(5)	91.65(18)	Mo(3)-S(5)-Mo(1)	66.71(6)
S(1)-Mo(3)-S(5)	86.46(8)	S(7)-S(6)-Mo(3)	68.87(10)
S(4)-Mo(3)-S(5)	48.77(8)	S(7)-S(6)-Mo(2)	68.59(10)
S(6)-Mo(3)-S(5)	132.41(9)	Mo(3)-S(6)-Mo(2)	69.83(7)
O(6)-Mo(3)-S(7)	92.17(18)	S(6)-S(7)-Mo(2)	63.02(9)
O(5)-Mo(3)-S(7)	95.92(18)	S(6)-S(7)-Mo(3)	62.79(10)
S(1)-Mo(3)-S(7)	86.43(8)	Mo(2)-S(7)-Mo(3)	66.29(7)
S(4)-Mo(3)-S(7)	131.94(9)	C(1)-O(1)-Mo(1)	115.3(6)
S(6)-Mo(3)-S(7)	48.34(8)	C(6)-O(2)-Mo(1)	114.2(6)
S(5)-Mo(3)-S(7)	172.42(8)	C(18)-O(3)-Mo(2)	114.5(5)
O(6)-Mo(3)-Mo(1)	124.28(17)	C(13)-O(4)-Mo(2)	114.1(5)
O(5)-Mo(3)-Mo(1)	137.55(17)	C(7)-O(5)-Mo(3)	113.2(5)
S(1)-Mo(3)-Mo(1)	54.17(6)	C(12)-O(6)-Mo(3)	115.2(5)
S(4)-Mo(3)-Mo(1)	55.01(6)	O(1)-C(1)-C(2)	125.1(9)
S(6)-Mo(3)-Mo(1)	95.57(7)	O(1)-C(1)-C(6)	115.6(8)
S(5)-Mo(3)-Mo(1)	56.81(6)	C(2)-C(1)-C(6)	119.3(9)
S(7)-Mo(3)-Mo(1)	116.46(7)	C(1)-C(2)-C(3)	121.5(10)
O(6)-Mo(3)-Mo(2)	125.80(16)	C(1)-C(2)-Cl(1)	117.9(8)
O(5)-Mo(3)-Mo(2)	140.73(17)	C(3)-C(2)-Cl(1)	120.6(9)
S(1)-Mo(3)-Mo(2)	54.20(6)	C(4)-C(3)-C(2)	119.9(10)
S(4)-Mo(3)-Mo(2)	95.11(7)	C(4)-C(3)-Cl(2)	120.9(10)
S(6)-Mo(3)-Mo(2)	55.14(6)	C(2)-C(3)-Cl(2)	119.1(10)
S(5)-Mo(3)-Mo(2)	116.53(6)	C(3)-C(4)-C(5)	118.7(11)
S(7)-Mo(3)-Mo(2)	56.74(6)	C(3)-C(4)-Cl(3)	119.1(10)
Mo(1)-Mo(3)-Mo(2)	59.75(3)	C(5)-C(4)-Cl(3)	122.0(11)
Mo(1)-S(1)-Mo(2)	71.23(7)	C(6)-C(5)-C(4)	122.3(11)
Mo(1)-S(1)-Mo(3)	71.47(7)	C(6)-C(5)-Cl(4)	118.4(9)
Mo(2)-S(1)-Mo(3)	71.45(7)	C(4)-C(5)-Cl(4)	119.3(9)
S(3)-S(2)-Mo(1)	68.54(10)	O(2)-C(6)-C(5)	124.5(10)
S(3)-S(2)-Mo(2)	68.57(10)	O(2)-C(6)-C(1)	117.3(9)
Mo(1)-S(2)-Mo(2)	69.68(7)	C(5)-C(6)-C(1)	118.2(10)
S(2)-S(3)-Mo(1)	62.98(9)	O(5)-C(7)-C(8)	122.5(8)
S(2)-S(3)-Mo(2)	63.17(10)	O(5)-C(7)-C(12)	116.6(8)
Mo(1)-S(3)-Mo(2)	66.36(6)	C(8)-C(7)-C(12)	120.9(9)

Tabla 6.18 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
C(7)-C(8)-C(9)	119.7(8)	C(14)-C(13)-C(18)	118.4(8)
C(7)-C(8)-Cl(5)	119.7(7)	C(13)-C(14)-C(15)	121.6(9)
C(9)-C(8)-Cl(5)	120.6(7)	C(13)-C(14)-Cl(12)	118.1(7)
C(10)-C(9)-C(8)	120.0(7)	C(15)-C(14)-Cl(12)	120.3(7)
C(10)-C(9)-Cl(6)	119.0(7)	C(14)-C(15)-C(16)	119.0(8)
C(8)-C(9)-Cl(6)	121.0(7)	C(14)-C(15)-Cl(11)	121.0(8)
C(11)-C(10)-C(9)	119.9(8)	C(16)-C(15)-Cl(11)	120.0(7)
C(11)-C(10)-Cl(7)	119.5(7)	C(17)-C(16)-C(15)	119.2(8)
C(9)-C(10)-Cl(7)	120.6(6)	C(17)-C(16)-Cl(10)	121.8(8)
C(10)-C(11)-C(12)	121.4(8)	C(15)-C(16)-Cl(10)	118.9(7)
C(10)-C(11)-Cl(8)	121.7(7)	C(18)-C(17)-C(16)	121.2(9)
C(12)-C(11)-Cl(8)	116.8(7)	C(18)-C(17)-Cl(9)	120.0(7)
O(6)-C(12)-C(11)	125.1(8)	C(16)-C(17)-Cl(9)	118.8(7)
O(6)-C(12)-C(7)	116.9(8)	O(3)-C(18)-C(17)	122.0(8)
C(11)-C(12)-C(7)	118.0(8)	O(3)-C(18)-C(13)	117.4(8)
O(4)-C(13)-C(14)	125.4(8)	C(17)-C(18)-C(13)	120.6(8)
O(4)-C(13)-C(18)	116.2(8)		

6.2.3 ESTRUCTURA DEL COMPLEJO CON UNIDAD CENTRAL Mo_3S_4

6.2.3.1 ESTRUCTURA DE $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[10]$)

La cristalización del compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[10]$), se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de dietiléter en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano, todo ello bajo rigurosas condiciones de atmósfera inerte dentro de una caja seca. Los cristales presentan forma de aguja, son de color rojo e inestables al aire, por lo que se miden a baja temperatura.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $P2_1/c$ centrosimétrico y perteneciente al sistema cristalino monoclinico. Todos los átomos se refinan anisotrópicamente excepto los carbonos de los grupos tetrabutilamonio. Los átomos de carbono terminales C(110)-C(111) y C(214)-C(215) de los cationes tetrabutilamonio, aparecen desordenados en dos posiciones, por lo que sus distancias de enlace se han fijado. Este desorden en los cationes tetrabutilamonio resulta en valores del G. O. F. superiores a la unidad, así como en valores elevados de R. Sin embargo, la geometría del anión clúster se define correctamente. Esta estructura se encuentra depositada en la base de datos CCDC con referencia 291753.

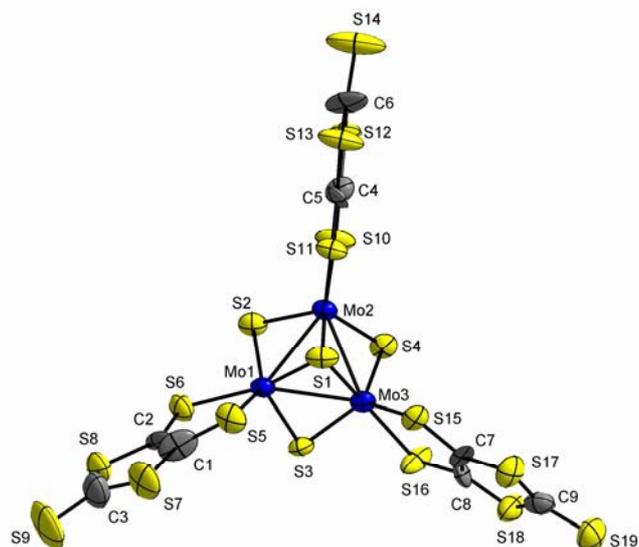


Figura 6.7

Estructura del complejo dianiónico $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmit})_3]^{2-}$.

Tabla 6.19. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	(n-Bu ₄) ₂ [Mo ₃ S ₄ (dmit) ₃]	Sistema cristalinico	Monoclínico
Fórmula	C ₄₁ H ₇₂ Mo ₃ N ₂ S ₁₉	Peso fórmula	1489.97
Grupo espacial	P2 ₁ /c	α (°)	90°
a (Å)	9.210(4)	β (°)	103.331(11)°
b (Å)	36.769(18)	γ (°)	90°
c (Å)	19.382(10)	Vol (Å³)	6387(5)
Z	4	Tamaño del cristal (mm)	0.19 x 0.16 x 0.07
Color	rojo	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.550	F (000)	3048
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.231		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	233(2)	R(int)	0.1857
Tiempo por marco (s)	35	R (σ)	0.2363
Límites θ (°)	1.11 y 21.50°	Límites h, k, l (min/máx)	-9 ≤ h ≤ 6 -37 ≤ k ≤ 37 -19 ≤ l ≤ 18
N° de reflexiones registradas	20889	N° de reflexiones independientes	7275
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	426	G. O. F. en F²	1.309
N° de restricciones	2	R1 (todos los datos)	0.2282
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.1262	wR2 (todos los datos)	0.2983
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.2588	Máx. desplazam./σ	<0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	1.220 y -0.968		

$$R1 = \sum \| |F_o| - |F_c| \| / \sum F_o \quad wR2 = \left[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \right]^{1/2}$$

Tabla 6.20. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(3)	2.256(7)	S(7)-C(3)	1.66(4)
Mo(1)-S(2)	2.306(7)	S(7)-C(1)	1.76(3)
Mo(1)-S(1)	2.360(8)	S(8)-C(3)	1.73(4)
Mo(1)-S(5)	2.373(8)	S(8)-C(2)	1.82(3)
Mo(1)-S(6)	2.475(8)	S(9)-C(3)	1.70(3)
Mo(1)-Mo(2)	2.770(3)	S(10)-C(4)	1.74(3)
Mo(1)-Mo(3)	2.772(4)	S(11)-C(5)	1.67(3)
Mo(2)-S(2)	2.262(8)	S(12)-C(4)	1.70(3)
Mo(2)-S(4)	2.311(8)	S(12)-C(6)	1.71(4)
Mo(2)-S(1)	2.345(7)	S(13)-C(6)	1.72(3)
Mo(2)-S(11)	2.364(7)	S(13)-C(5)	1.79(3)
Mo(2)-S(10)	2.482(8)	S(14)-C(6)	1.64(3)
Mo(2)-Mo(3)	2.760(3)	S(15)-C(7)	1.77(3)
Mo(3)-S(4)	2.262(7)	S(16)-C(8)	1.75(3)
Mo(3)-S(3)	2.307(8)	S(17)-C(9)	1.71(3)
Mo(3)-S(1)	2.361(8)	S(17)-C(7)	1.73(3)
Mo(3)-S(15)	2.368(7)	S(18)-C(9)	1.68(3)
Mo(3)-S(16)	2.480(8)	S(18)-C(8)	1.68(3)
S(5)-C(1)	1.69(4)	S(19)-C(9)	1.70(3)
S(6)-C(2)	1.77(3)		

Tabla 6.21. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(3)-Mo(1)-S(2)	105.8(3)	Mo(3)-Mo(2)-Mo(1)	60.16(9)
S(3)-Mo(1)-S(1)	105.1(3)	S(4)-Mo(3)-S(3)	104.5(3)
S(2)-Mo(1)-S(1)	102.9(3)	S(4)-Mo(3)-S(1)	105.2(3)
S(3)-Mo(1)-S(5)	111.1(3)	S(3)-Mo(3)-S(1)	103.5(3)
S(2)-Mo(1)-S(5)	140.8(3)	S(4)-Mo(3)-S(15)	120.9(3)
S(1)-Mo(1)-S(5)	80.2(3)	S(3)-Mo(3)-S(15)	132.1(3)
S(3)-Mo(1)-S(6)	79.9(3)	S(1)-Mo(3)-S(15)	80.0(3)
S(2)-Mo(1)-S(6)	93.7(3)	S(4)-Mo(3)-S(16)	88.0(3)
S(1)-Mo(1)-S(6)	159.3(3)	S(3)-Mo(3)-S(16)	83.1(3)
S(5)-Mo(1)-S(6)	84.9(3)	S(1)-Mo(3)-S(16)	163.0(3)
S(3)-Mo(1)-Mo(2)	101.1(2)	S(15)-Mo(3)-S(16)	84.1(2)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	52.0(2)	S(4)-Mo(3)-Mo(2)	53.7(2)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	53.68(18)	S(3)-Mo(3)-Mo(2)	100.14(19)
S(5)-Mo(1)-Mo(2)	129.3(2)	S(1)-Mo(3)-Mo(2)	53.82(18)
S(6)-Mo(1)-Mo(2)	131.8(2)	S(15)-Mo(3)-Mo(2)	118.0(2)
S(3)-Mo(1)-Mo(3)	53.4(2)	S(16)-Mo(3)-Mo(2)	141.3(2)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	100.6(2)	S(4)-Mo(3)-Mo(1)	101.3(2)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	54.1(2)	S(3)-Mo(3)-Mo(1)	51.77(18)
S(5)-Mo(1)-Mo(3)	111.8(2)	S(1)-Mo(3)-Mo(1)	54.0(2)
S(6)-Mo(1)-Mo(3)	146.3(2)	S(15)-Mo(3)-Mo(1)	124.7(2)
Mo(2)-Mo(1)-Mo(3)	59.75(9)	S(16)-Mo(3)-Mo(1)	134.8(2)
S(2)-Mo(2)-S(4)	105.5(3)	Mo(2)-Mo(3)-Mo(1)	60.10(9)
S(2)-Mo(2)-S(1)	104.8(3)	Mo(2)-S(1)-Mo(1)	72.1(2)
S(4)-Mo(2)-S(1)	104.1(3)	Mo(2)-S(1)-Mo(3)	71.8(2)
S(2)-Mo(2)-S(11)	121.4(3)	Mo(1)-S(1)-Mo(3)	71.9(2)
S(4)-Mo(2)-S(11)	130.8(3)	Mo(2)-S(2)-Mo(1)	74.6(2)
S(1)-Mo(2)-S(11)	79.0(2)	Mo(1)-S(3)-Mo(3)	74.8(2)
S(2)-Mo(2)-S(10)	87.3(3)	Mo(3)-S(4)-Mo(2)	74.3(2)
S(4)-Mo(2)-S(10)	84.6(3)	C(1)-S(5)-Mo(1)	104.7(10)
S(1)-Mo(2)-S(10)	162.3(3)	C(2)-S(6)-Mo(1)	97.9(13)
S(11)-Mo(2)-S(10)	83.6(3)	C(3)-S(7)-C(1)	96.9(18)
S(2)-Mo(2)-Mo(3)	102.0(2)	C(3)-S(8)-C(2)	92.0(17)
S(4)-Mo(2)-Mo(3)	52.06(19)	C(4)-S(10)-Mo(2)	104.2(10)
S(1)-Mo(2)-Mo(3)	54.35(19)	C(5)-S(11)-Mo(2)	105.6(11)
S(11)-Mo(2)-Mo(3)	123.3(2)	C(4)-S(12)-C(6)	97.6(14)
S(10)-Mo(2)-Mo(3)	136.6(2)	C(6)-S(13)-C(5)	99.1(15)
S(2)-Mo(2)-Mo(1)	53.40(19)	C(7)-S(15)-Mo(3)	106.4(12)
S(4)-Mo(2)-Mo(1)	100.1(2)	C(8)-S(16)-Mo(3)	104.2(10)
S(1)-Mo(2)-Mo(1)	54.2(2)	C(9)-S(17)-C(7)	93.6(15)

Tabla 6.21 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(11)-Mo(2)-Mo(1)	118.7(2)	C(9)-S(18)-C(8)	96.8(14)
S(10)-Mo(2)-Mo(1)	140.4(2)	C(2)-C(1)-S(5)	123(3)
S(5)-C(1)-S(7)	121.8(18)	S(11)-C(5)-S(13)	122.1(17)
C(1)-C(2)-S(6)	128(3)	S(14)-C(6)-S(12)	123.1(17)
C(1)-C(2)-S(8)	118(3)	S(14)-C(6)-S(13)	124(2)
S(6)-C(2)-S(8)	113(2)	S(12)-C(6)-S(13)	112.6(18)
S(7)-C(3)-S(9)	124(2)	C(8)-C(7)-S(17)	117(2)
S(7)-C(3)-S(8)	117(2)	C(8)-C(7)-S(15)	123(2)
S(9)-C(3)-S(8)	118(2)	S(17)-C(7)-S(15)	120(2)
C(5)-C(4)-S(12)	121(2)	C(7)-C(8)-S(18)	116(2)
C(5)-C(4)-S(10)	119(2)	C(7)-C(8)-S(16)	122(2)
S(12)-C(4)-S(10)	120.7(16)	S(18)-C(8)-S(16)	122.1(17)
C(4)-C(5)-S(11)	128(2)	S(18)-C(9)-S(19)	123.1(19)
C(4)-C(5)-S(13)	110(2)	S(18)-C(9)-S(17)	116.4(18)
		S(19)-C(9)-S(17)	119.9(18)

6.2.3.2 ESTRUCTURA DE $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmid})_3] \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ $((n\text{-Bu}_4\text{N})_2[11] \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2)$

La cristalización del compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmid})_3] \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ($(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[11] \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$), se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de dietiléter en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano, todo ello bajo rigurosas condiciones de atmósfera inerte dentro de una caja seca. Los cristales presentan forma de aguja, son de color rojo e inestables al aire, por lo que se miden a baja temperatura.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $P2_1/n$ perteneciente al sistema cristalino monoclinico. Todos los átomos se refinan anisotrópicamente excepto los carbonos de los grupos tetrabutilamonio. Los átomos de hidrógeno se han colocado en posiciones geométricas sobre los grupos butilo del catión tetrabutilamonio. El último mapa de Fourier presenta tres picos consistentes con media molécula de diclorometano que se refina isotrópicamente como un grupo rígido.

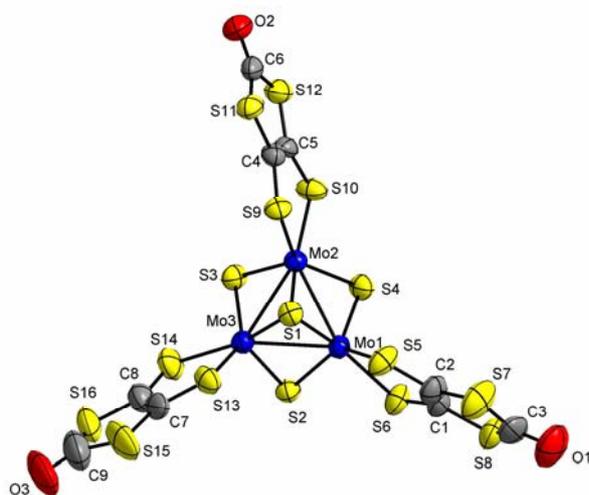


Figura 6.8

Estructura del complejo dianiónico $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dmid})_3]^{2-}$.

Tabla 6.22. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	(n-Bu ₄) ₂ [Mo ₃ S ₄ (dmid) ₃] · 0.5 CH ₂ Cl ₂	Sistema cristalinico	Monoclínico
Fórmula	C _{41.50} H ₇₂ ClMo ₃ N ₂ O ₃ S ₁₆	Peso fórmula	1483.24
Grupo espacial	P2 ₁ /n	α (°)	90°
a (Å)	9.2500(19)	β (°)	103.37(3)°
b (Å)	38.631(8)	γ (°)	90°
c (Å)	19.076(4)	Vol (Å³)	6632(2)
Z	4	Tamaño del cristal (mm)	0.17 x 0.13 x 0.07
Color	rojo	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.486	F (000)	3032
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.137		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	233(2)	R(int)	0.0334
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.0508
Límites θ (°)	2.51 y 27.49°	Límites h, k, l (min/máx)	-11 ≤ h ≤ 10 -50 ≤ k ≤ 48 -24 ≤ l ≤ 24
N° de reflexiones registradas	31660	N° de reflexiones independientes	9770
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	438	G. O. F. en F²	1.086
N° de restricciones	1	R1 (todos los datos)	0.1311
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0767	wR2 (todos los datos)	0.2412
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.2058	Máx. desplazam./σ	0.006
Δρ e⁻ residual (e · Å⁻³)	2.070 y -1.182		

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.23. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(4)	2.259(3)	S(7)-C(1)	1.745(12)
Mo(1)-S(2)	2.320(3)	S(8)-C(3)	1.738(18)
Mo(1)-S(5)	2.346(3)	S(8)-C(2)	1.766(12)
Mo(1)-S(1)	2.350(3)	S(9)-C(4)	1.732(12)
Mo(1)-S(6)	2.473(3)	S(10)-C(5)	1.741(12)
Mo(1)-Mo(3)	2.7661(15)	S(11)-C(6)	1.724(15)
Mo(1)-Mo(2)	2.7827(14)	S(11)-C(4)	1.756(11)
Mo(2)-S(3)	2.249(3)	S(12)-C(5)	1.748(11)
Mo(2)-S(4)	2.331(3)	S(12)-C(6)	1.799(14)
Mo(2)-S(1)	2.363(3)	S(13)-C(7)	1.758(15)
Mo(2)-S(9)	2.369(3)	S(14)-C(8)	1.678(16)
Mo(2)-S(10)	2.459(3)	S(15)-C(7)	1.749(14)
Mo(2)-Mo(3)	2.7865(14)	S(15)-C(9)	1.82(2)
Mo(3)-S(2)	2.241(3)	S(16)-C(9)	1.72(3)
Mo(3)-S(3)	2.338(3)	S(16)-C(8)	1.740(13)
Mo(3)-S(1)	2.358(3)	C(1)-C(2)	1.307(17)
Mo(3)-S(13)	2.370(3)	C(3)-O(1)	1.233(16)
Mo(3)-S(14)	2.446(3)	C(4)-C(5)	1.350(16)
S(5)-C(1)	1.745(14)	C(6)-O(2)	1.237(14)
S(6)-C(2)	1.727(12)	C(7)-C(8)	1.37(2)
S(7)-C(3)	1.718(18)		

Tabla 6.24. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(4)-Mo(1)-S(2)	105.88(11)	S(9)-Mo(2)-Mo(3)	113.62(8)
S(4)-Mo(1)-S(5)	117.63(13)	S(10)-Mo(2)-Mo(3)	144.57(9)
S(2)-Mo(1)-S(5)	134.39(13)	Mo(1)-Mo(2)-Mo(3)	59.56(4)
S(4)-Mo(1)-S(1)	105.08(11)	S(2)-Mo(3)-S(3)	104.65(11)
S(2)-Mo(1)-S(1)	103.26(10)	S(2)-Mo(3)-S(1)	105.51(11)
S(5)-Mo(1)-S(1)	78.95(11)	S(3)-Mo(3)-S(1)	102.76(10)
S(4)-Mo(1)-S(6)	92.36(12)	S(2)-Mo(3)-S(13)	111.47(12)
S(2)-Mo(1)-S(6)	81.93(11)	S(3)-Mo(3)-S(13)	141.59(12)
S(5)-Mo(1)-S(6)	83.25(12)	S(1)-Mo(3)-S(13)	80.13(11)
S(1)-Mo(1)-S(6)	159.36(12)	S(2)-Mo(3)-S(14)	94.60(13)
S(4)-Mo(1)-Mo(3)	102.61(9)	S(3)-Mo(3)-S(14)	80.81(12)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	51.37(8)	S(1)-Mo(3)-S(14)	157.71(13)
S(5)-Mo(1)-Mo(3)	124.85(10)	S(13)-Mo(3)-S(14)	83.67(13)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	54.15(7)	S(2)-Mo(3)-Mo(1)	53.98(8)
S(6)-Mo(1)-Mo(3)	133.17(9)	S(3)-Mo(3)-Mo(1)	99.63(8)
S(4)-Mo(1)-Mo(2)	53.88(8)	S(1)-Mo(3)-Mo(1)	53.89(7)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	99.80(8)	S(13)-Mo(3)-Mo(1)	111.79(9)
S(5)-Mo(1)-Mo(2)	116.10(9)	S(14)-Mo(3)-Mo(1)	147.93(11)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.02(8)	S(2)-Mo(3)-Mo(2)	101.72(8)
S(6)-Mo(1)-Mo(2)	145.61(10)	S(3)-Mo(3)-Mo(2)	51.15(8)
Mo(3)-Mo(1)-Mo(2)	60.29(4)	S(1)-Mo(3)-Mo(2)	53.90(7)
S(3)-Mo(2)-S(4)	105.73(12)	S(13)-Mo(3)-Mo(2)	129.16(9)
S(3)-Mo(2)-S(1)	105.40(11)	S(14)-Mo(3)-Mo(2)	131.65(10)
S(4)-Mo(2)-S(1)	102.43(11)	Mo(1)-Mo(3)-Mo(2)	60.15(4)
S(3)-Mo(2)-S(9)	113.82(11)	Mo(1)-S(1)-Mo(3)	71.96(8)
S(4)-Mo(2)-S(9)	138.16(11)	Mo(1)-S(1)-Mo(2)	72.38(8)
S(1)-Mo(2)-S(9)	80.24(10)	Mo(3)-S(1)-Mo(2)	72.35(8)
S(3)-Mo(2)-S(10)	91.04(12)	Mo(3)-S(2)-Mo(1)	74.65(9)
S(4)-Mo(2)-S(10)	82.19(11)	Mo(2)-S(3)-Mo(3)	74.79(9)
S(1)-Mo(2)-S(10)	160.71(11)	Mo(1)-S(4)-Mo(2)	74.61(9)
S(9)-Mo(2)-S(10)	83.94(10)	C(1)-S(5)-Mo(1)	106.4(5)
S(3)-Mo(2)-Mo(1)	101.43(8)	C(2)-S(6)-Mo(1)	102.5(4)
S(4)-Mo(2)-Mo(1)	51.51(8)	C(3)-S(7)-C(1)	95.6(8)
S(1)-Mo(2)-Mo(1)	53.60(7)	C(3)-S(8)-C(2)	95.5(7)
S(9)-Mo(2)-Mo(1)	128.12(8)	C(4)-S(9)-Mo(2)	105.3(4)
S(10)-Mo(2)-Mo(1)	133.70(8)	C(5)-S(10)-Mo(2)	102.3(4)
S(3)-Mo(2)-Mo(3)	54.07(8)	C(6)-S(11)-C(4)	97.0(6)
S(4)-Mo(2)-Mo(3)	100.12(8)	C(5)-S(12)-C(6)	94.9(6)
S(1)-Mo(2)-Mo(3)	53.74(7)	C(7)-S(13)-Mo(3)	105.1(6)

Tabla 6.24 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
C(8)-S(14)-Mo(3)	105.6(5)	C(4)-C(5)-S(10)	123.0(9)
C(7)-S(15)-C(9)	95.1(10)	C(4)-C(5)-S(12)	118.1(9)
C(9)-S(16)-C(8)	98.7(9)	S(10)-C(5)-S(12)	118.9(7)
C(2)-C(1)-S(5)	121.8(9)	O(2)-C(6)-S(11)	126.0(11)
C(2)-C(1)-S(7)	118.3(10)	O(2)-C(6)-S(12)	120.4(12)
S(5)-C(1)-S(7)	119.9(9)	S(11)-C(6)-S(12)	113.7(7)
C(1)-C(2)-S(6)	124.4(9)	C(8)-C(7)-S(15)	118.1(12)
C(1)-C(2)-S(8)	115.9(9)	C(8)-C(7)-S(13)	122.4(11)
S(6)-C(2)-S(8)	119.6(8)	S(15)-C(7)-S(13)	119.3(11)
O(1)-C(3)-S(7)	123.4(14)	C(7)-C(8)-S(14)	122.4(10)
O(1)-C(3)-S(8)	122.0(15)	C(7)-C(8)-S(16)	115.6(12)
S(7)-C(3)-S(8)	114.5(8)	S(14)-C(8)-S(16)	122.0(10)
C(5)-C(4)-S(9)	122.5(8)	O(3)-C(9)-S(16)	127.0(19)
C(5)-C(4)-S(11)	116.3(9)	O(3)-C(9)-S(15)	121(2)
S(9)-C(4)-S(11)	121.3(7)	S(16)-C(9)-S(15)	112.4(11)

6.2.3.3 ESTRUCTURA DE $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{bdt})_3]$ ($(\text{PPh}_4)_2[\mathbf{13}]$)

La cristalización del compuesto $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{bdt})_3]$ ($(\text{PPh}_4)_2[\mathbf{13}]$), se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de dietiléter en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano, todo ello bajo rigurosas condiciones de atmósfera inerte dentro de una caja seca. Los cristales presentan forma de aguja son de color rojo oscuro e inestables al aire, por lo que se miden a baja temperatura.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial Cc perteneciente al sistema cristalino monoclinico. Todos los átomos se refinan anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno se han colocado en posiciones geométricas sobre cada benceno de los tetrafenilfosfonios.

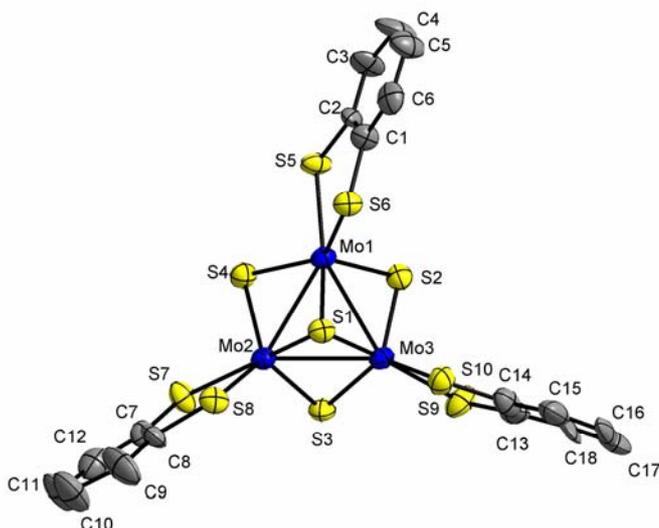


Figura 6.9

Estructura del complejo dianiónico $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{bdt})_3]^{2-}$.

Tabla 6.25. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	(PPh ₄) ₂ [Mo ₃ S ₄ (bdt) ₃]	Sistema cristalinico	Monoclínico
Fórmula	C ₆₆ H ₅₂ Mo ₃ P ₂ S ₁₀	Peso fórmula	1515.44
Grupo espacial	Cc	α (°)	90°
a (Å)	13.020(2)	β (°)	106.805(4)°
b (Å)	23.573(4)	γ (°)	90°
c (Å)	21.833(3)	Vol (Å³)	6414.7(17)
Z	4	Tamaño del cristal (mm)	0.4 x 0.2 x 0.15
Color	rojo	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.569	F (000)	3056
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	0.993		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	233(2)	R(int)	0.1326
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.1933
Límites θ (°)	1.73 y 25°	Límites h, k, l (min/máx)	-15 ≤ h ≤ 15 -28 ≤ k ≤ 26 -25 ≤ l ≤ 19
N° de reflexiones registradas	18024	N° de reflexiones independientes	8402
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	730	G. O. F. en F²	1.005
N° de restricciones	2	R1 (todos los datos)	0.1485
R1 final ([I>2σ(I)])	0.0719	wR2 (todos los datos)	0.1866
wR2 final ([I>2σ(I)])	0.1506	Máx. desplazam./σ	0.001
Δρ e-residual (e·Å⁻³)	1.032 y -1.697		

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.26. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(2)	2.264(5)	S(8)-C(8)	1.784(18)
Mo(1)-S(4)	2.323(5)	S(9)-C(14)	1.76(2)
Mo(1)-S(1)	2.345(4)	S(10)-C(13)	1.74(2)
Mo(1)-S(6)	2.366(5)	C(1)-C(2)	1.35(2)
Mo(1)-S(5)	2.457(5)	C(1)-C(6)	1.44(2)
Mo(1)-Mo(3)	2.753(2)	C(2)-C(3)	1.40(2)
Mo(1)-Mo(2)	2.780(2)	C(3)-C(4)	1.36(3)
Mo(2)-S(3)	2.284(5)	C(4)-C(5)	1.37(3)
Mo(2)-S(4)	2.286(5)	C(5)-C(6)	1.40(3)
Mo(2)-S(8)	2.345(5)	C(13)-C(14)	1.35(3)
Mo(2)-S(1)	2.351(5)	C(13)-C(18)	1.43(3)
Mo(2)-S(7)	2.491(5)	C(8)-C(7)	1.36(2)
Mo(2)-Mo(3)	2.783(2)	C(8)-C(9)	1.41(3)
Mo(3)-S(2)	2.274(5)	C(9)-C(10)	1.43(3)
Mo(3)-S(3)	2.332(5)	C(10)-C(11)	1.39(3)
Mo(3)-S(1)	2.345(5)	C(11)-C(12)	1.39(3)
Mo(3)-S(10)	2.351(5)	C(12)-C(7)	1.42(3)
Mo(3)-S(9)	2.469(5)	C(14)-C(15)	1.43(3)
S(5)-C(2)	1.786(18)	C(15)-C(16)	1.41(3)
S(6)-C(1)	1.731(17)	C(16)-C(17)	1.38(3)
S(7)-C(7)	1.701(19)	C(17)-C(18)	1.41(3)

Tabla 6.27. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(2)-Mo(1)-S(4)	106.57(18)	S(1)-Mo(2)-Mo(3)	53.55(12)
S(2)-Mo(1)-S(1)	104.91(18)	S(7)-Mo(2)-Mo(3)	140.70(14)
S(4)-Mo(1)-S(1)	102.83(16)	Mo(1)-Mo(2)-Mo(3)	59.31(5)
S(2)-Mo(1)-S(6)	112.73(17)	S(2)-Mo(3)-S(3)	104.59(17)
S(4)-Mo(1)-S(6)	137.66(18)	S(2)-Mo(3)-S(1)	104.62(17)
S(1)-Mo(1)-S(6)	82.05(16)	S(3)-Mo(3)-S(1)	103.24(17)
S(2)-Mo(1)-S(5)	89.80(18)	S(2)-Mo(3)-S(10)	118.13(18)
S(4)-Mo(1)-S(5)	82.85(16)	S(3)-Mo(3)-S(10)	134.58(18)
S(1)-Mo(1)-S(5)	161.67(17)	S(1)-Mo(3)-S(10)	81.20(17)
S(6)-Mo(1)-S(5)	82.18(16)	S(2)-Mo(3)-S(9)	87.53(18)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	52.82(13)	S(3)-Mo(3)-S(9)	85.49(18)
S(4)-Mo(1)-Mo(3)	102.47(13)	S(1)-Mo(3)-S(9)	162.40(19)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	54.05(12)	S(10)-Mo(3)-S(9)	81.84(19)
S(6)-Mo(1)-Mo(3)	113.37(12)	S(2)-Mo(3)-Mo(1)	52.50(12)
S(5)-Mo(1)-Mo(3)	142.41(14)	S(3)-Mo(3)-Mo(1)	101.07(12)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	100.37(13)	S(1)-Mo(3)-Mo(1)	54.07(11)
S(4)-Mo(1)-Mo(2)	52.29(12)	S(10)-Mo(3)-Mo(1)	116.41(14)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	53.80(12)	S(9)-Mo(3)-Mo(1)	139.97(16)
S(6)-Mo(1)-Mo(2)	130.61(12)	S(2)-Mo(3)-Mo(2)	100.04(13)
S(5)-Mo(1)-Mo(2)	135.10(13)	S(3)-Mo(3)-Mo(2)	52.12(12)
Mo(3)-Mo(1)-Mo(2)	60.39(5)	S(1)-Mo(3)-Mo(2)	53.76(12)
S(3)-Mo(2)-S(4)	108.25(18)	S(10)-Mo(3)-Mo(2)	127.47(13)
S(3)-Mo(2)-S(8)	121.52(17)	S(9)-Mo(3)-Mo(2)	137.56(15)
S(4)-Mo(2)-S(8)	127.54(17)	Mo(1)-Mo(3)-Mo(2)	60.29(5)
S(3)-Mo(2)-S(1)	104.56(18)	Mo(3)-S(1)-Mo(1)	71.88(14)
S(4)-Mo(2)-S(1)	103.80(17)	Mo(3)-S(1)-Mo(2)	72.69(14)
S(8)-Mo(2)-S(1)	80.01(16)	Mo(1)-S(1)-Mo(2)	72.60(13)
S(3)-Mo(2)-S(7)	87.16(18)	Mo(1)-S(2)-Mo(3)	74.68(15)
S(4)-Mo(2)-S(7)	84.72(17)	Mo(2)-S(3)-Mo(3)	74.15(14)
S(8)-Mo(2)-S(7)	82.34(16)	Mo(2)-S(4)-Mo(1)	74.19(15)
S(1)-Mo(2)-S(7)	162.12(17)	C(2)-S(5)-Mo(1)	105.0(6)
S(3)-Mo(2)-Mo(1)	101.53(13)	C(1)-S(6)-Mo(1)	106.5(6)
S(4)-Mo(2)-Mo(1)	53.52(13)	C(7)-S(7)-Mo(2)	105.8(6)
S(8)-Mo(2)-Mo(1)	123.71(13)	C(8)-S(8)-Mo(2)	108.6(7)
S(1)-Mo(2)-Mo(1)	53.60(11)	C(14)-S(9)-Mo(3)	105.3(7)
S(7)-Mo(2)-Mo(1)	138.09(13)	C(13)-S(10)-Mo(3)	109.2(7)
S(3)-Mo(2)-Mo(3)	53.72(13)	C(2)-C(1)-C(6)	117.4(16)
S(4)-Mo(2)-Mo(3)	102.55(13)	C(2)-C(1)-S(6)	124.2(14)
S(8)-Mo(2)-Mo(3)	119.06(13)	C(6)-C(1)-S(6)	118.3(14)

Tabla 6.27 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
C(1)-C(2)-C(3)	122.2(17)	C(11)-C(10)-C(9)	123(2)
C(1)-C(2)-S(5)	118.3(13)	C(12)-C(11)-C(10)	119(2)
C(3)-C(2)-S(5)	119.4(15)	C(11)-C(12)-C(7)	121(2)
C(4)-C(3)-C(2)	119.4(19)	C(8)-C(7)-C(12)	117.0(18)
C(3)-C(4)-C(5)	121.5(19)	C(8)-C(7)-S(7)	123.1(14)
C(4)-C(5)-C(6)	119(2)	C(12)-C(7)-S(7)	119.8(15)
C(5)-C(6)-C(1)	120.1(19)	C(13)-C(14)-C(15)	124(2)
C(14)-C(13)-C(18)	117(2)	C(13)-C(14)-S(9)	121.4(15)
C(14)-C(13)-S(10)	121.1(15)	C(15)-C(14)-S(9)	114.6(18)
C(18)-C(13)-S(10)	122.0(17)	C(16)-C(15)-C(14)	120(3)
C(7)-C(8)-C(9)	125.7(19)	C(17)-C(16)-C(15)	115(2)
C(7)-C(8)-S(8)	119.9(14)	C(16)-C(17)-C(18)	125(2)
C(9)-C(8)-S(8)	114.4(17)	C(17)-C(18)-C(13)	119(2)
C(8)-C(9)-C(10)	114(2)		

6.2.4 ESTRUCTURA DE LOS COMPUESTOS $M_2O_2(\mu-Q)_2$

6.2.4.1 ESTRUCTURA DE $(PPh_4)_2[Mo_2O_2S_2(dmit)_2]$ $((PPh_4)_2[14])$

La obtención de cristales adecuados para su determinación estructural se ha llevado a cabo a partir de la sal de tetrafenilfosonio del anión $[Mo_2O_2S_2(dmit)_2]^{2-}$. La reacción de intercambio iónico en el complejo $(n-Bu_4)_2[Mo_2O_2S_2(dmit)_2]$ $((n-Bu_4)_2[14])$ se ha realizado a partir de una disolución de este complejo en metanol caliente y posterior adición de un exceso de PPh_4Br produciéndose la precipitación de un sólido marrón. Este sólido se redisuelve en diclorometano, y se cristaliza mediante difusión lenta de dietiléter en dicha disolución obteniendo cristales amarillos con forma de placa.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $P2_1/c$ centrosimétrico y perteneciente al sistema cristalino monoclinico. Todos los átomos se han refinado anisotrópicamente con una ocupación total de la unidad. Esta estructura se encuentra depositada en la base de datos CCDC con referencia 291754.

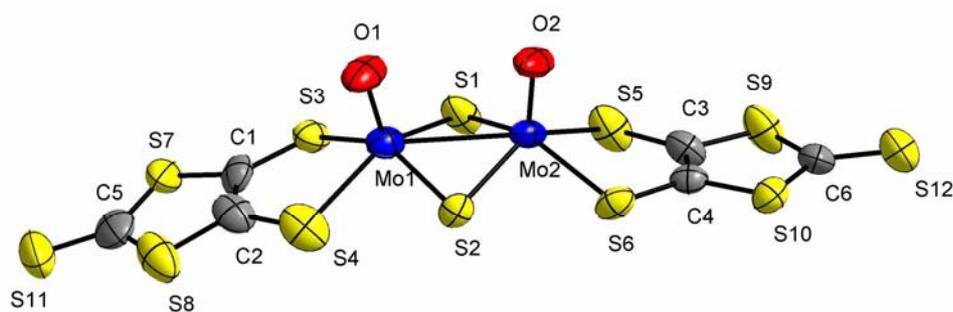


Figura 6.10

Estructura del complejo dianiónico $[Mo_2O_2S_2(dmit)_2]^{2-}$.

Tabla 6.28. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	(PPh ₄) ₂ [Mo ₂ O ₂ S ₂ (dmit) ₂]	Sistema cristalinico	Monoclínico
Fórmula	C ₅₄ H ₄₀ Mo ₂ O ₂ P ₂ S ₁₂	Peso fórmula	1359.40
Grupo espacial	P2 ₁ /c	α (°)	90°
a (Å)	11.920(6)	β (°)	98.689(13)°
b (Å)	22.899(12)	γ (°)	90°
c (Å)	20.951(11)	Vol (Å³)	5653(5)
Z	4	Tamaño del cristal (mm)	0.20 x 0.18 x 0.14
Color	amarillo	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.597	F (000)	2744
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	0.985		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	233(2)	R(int)	0.1239
Tiempo por marco (s)	35	R (σ)	0.1292
Límites θ (°)	1.73 y 22.50°	Límites h, k, l (min/máx)	-12 ≤ h ≤ 12 -24 ≤ k ≤ 20 -22 ≤ l ≤ 22
N° de reflexiones registradas	24842	N° de reflexiones independientes	7365
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	649	G. O. F. en F²	1.011
N° de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.1469
R1 final ([I>2σ(I)])	0.0674	wR2 (todos los datos)	0.1853
wR2 final ([I>2σ(I)])	0.1496	Máx. desplazam./σ	<0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	0.720 y -0.874		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.29. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-O(1)	1.691(7)	S(6)-C(4)	1.755(11)
Mo(1)-S(1)	2.345(4)	S(7)-C(5)	1.703(14)
Mo(1)-S(2)	2.348(3)	S(7)-C(1)	1.752(12)
Mo(1)-S(4)	2.440(4)	S(8)-C(2)	1.745(13)
Mo(1)-S(3)	2.448(3)	S(8)-C(5)	1.795(15)
Mo(1)-Mo(2)	2.817(2)	S(9)-C(6)	1.730(12)
Mo(2)-O(2)	1.678(7)	S(9)-C(3)	1.762(12)
Mo(2)-S(1)	2.342(3)	S(10)-C(4)	1.741(11)
Mo(2)-S(2)	2.366(3)	S(10)-C(6)	1.745(12)
Mo(2)-S(5)	2.425(4)	S(11)-C(5)	1.640(14)
Mo(2)-S(6)	2.452(3)	S(12)-C(6)	1.641(12)
S(3)-C(1)	1.725(12)	C(1)-C(2)	1.368(15)
S(4)-C(2)	1.753(13)	C(3)-C(4)	1.323(14)
S(5)-C(3)	1.739(12)		

Tabla 6.30. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
O(1)-Mo(1)-S(1)	111.0(3)	Mo(2)-S(1)-Mo(1)	73.89(10)
O(1)-Mo(1)-S(2)	108.5(3)	Mo(1)-S(2)-Mo(2)	73.39(9)
S(1)-Mo(1)-S(2)	99.65(11)	C(1)-S(3)-Mo(1)	103.1(4)
O(1)-Mo(1)-S(4)	103.8(3)	C(2)-S(4)-Mo(1)	103.1(5)
S(1)-Mo(1)-S(4)	143.36(12)	C(3)-S(5)-Mo(2)	102.0(4)
S(2)-Mo(1)-S(4)	79.49(12)	S(1)-Mo(2)-S(2)	99.20(11)
O(1)-Mo(1)-S(3)	103.8(3)	C(5)-S(7)-C(1)	100.1(7)
S(1)-Mo(1)-S(3)	77.37(11)	C(2)-S(8)-C(5)	97.0(6)
S(2)-Mo(1)-S(3)	146.25(11)	C(6)-S(9)-C(3)	97.6(6)
S(4)-Mo(1)-S(3)	83.54(12)	C(4)-S(10)-C(6)	98.3(5)
O(1)-Mo(1)-Mo(2)	99.4(3)	C(2)-C(1)-S(3)	123.3(9)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	53.01(8)	C(2)-C(1)-S(7)	114.4(10)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	53.61(8)	S(3)-C(1)-S(7)	121.4(8)
S(4)-Mo(1)-Mo(2)	132.29(10)	C(1)-C(2)-S(8)	117.1(10)
S(3)-Mo(1)-Mo(2)	130.04(9)	C(1)-C(2)-S(4)	122.5(10)
O(2)-Mo(2)-S(1)	108.6(3)	S(8)-C(2)-S(4)	120.1(8)
O(2)-Mo(2)-S(2)	110.3(3)	C(4)-C(3)-S(5)	124.8(9)
O(2)-Mo(2)-S(5)	107.2(3)	C(4)-S(6)-Mo(2)	102.1(4)
S(1)-Mo(2)-S(5)	76.59(12)	C(4)-C(3)-S(9)	116.5(9)
S(2)-Mo(2)-S(5)	141.49(12)	S(5)-C(3)-S(9)	118.7(7)
O(2)-Mo(2)-S(6)	101.9(3)	C(3)-C(4)-S(10)	116.0(9)
S(1)-Mo(2)-S(6)	147.13(12)	C(3)-C(4)-S(6)	121.4(9)
S(2)-Mo(2)-S(6)	81.12(10)	S(10)-C(4)-S(6)	122.6(6)
S(5)-Mo(2)-S(6)	82.97(11)	S(11)-C(5)-S(7)	128.0(10)
O(2)-Mo(2)-Mo(1)	98.9(3)	S(11)-C(5)-S(8)	120.7(9)
S(1)-Mo(2)-Mo(1)	53.11(9)	S(7)-C(5)-S(8)	111.3(8)
S(2)-Mo(2)-Mo(1)	53.00(7)	S(12)-C(6)-S(9)	123.9(7)
S(5)-Mo(2)-Mo(1)	128.60(9)	S(12)-C(6)-S(10)	124.5(8)
S(6)-Mo(2)-Mo(1)	133.84(9)	S(9)-C(6)-S(10)	111.5(7)

6.2.4.2 ESTRUCTURA DE (n-Bu₄)₂[W₂O₂S₂(dmit)₂] ((n-Bu₄)₂[16])

La cristalización del compuesto (n-Bu₄)₂[W₂O₂S₂(dmit)₂] ((n-Bu₄)₂[16]), se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de dietiléter en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano. Los cristales obtenidos presentan forma de aguja y son de color amarillo.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial Pbcn centrosimétrico y perteneciente al sistema cristalino ortorrómbico. Todos los átomos se refinan anisotrópicamente excepto los carbonos de los grupos tetrabutilamonio. Los átomos de carbono C(20) y C(21) de un catión tetrabutilamonio, aparecen desordenados en dos posiciones, por lo que sus distancias de enlace se han fijado. Este desorden resulta en valores del goodness-of-fit superiores a la unidad, así como en valores elevados de R. Sin embargo, la geometría del anión clúster se ha definido correctamente. Esta estructura se encuentra depositada en la base de datos CCDC con referencia 291756.

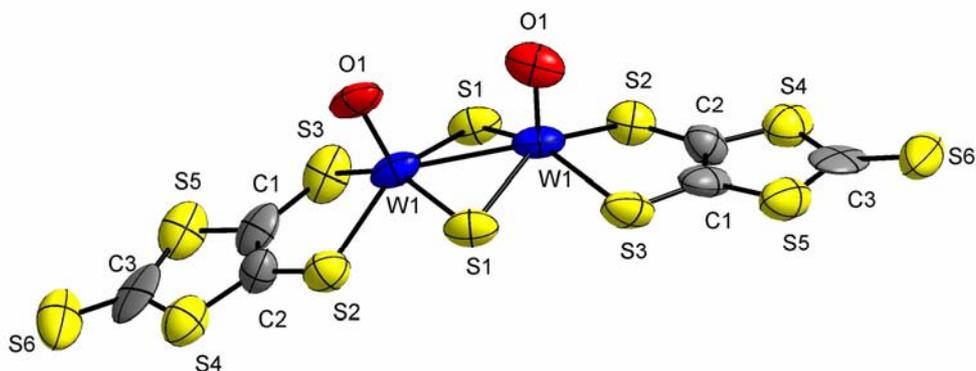


Figura 6.11

Estructura del complejo dianiónico [W₂O₂S₂(dmit)₂]²⁻.

Tabla 6.31. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	(n-Bu ₄) ₂ [W ₂ O ₂ S ₂ (dmit) ₂]	Sistema cristalinico	Ortorr6mbico
F6rmula	C ₃₈ H ₇₂ W ₂ N ₂ O ₂ S ₁₂	Peso f6rmula	1341.40
Grupo espacial	Pbcn	α (°)	90°
a (Å)	18.0620(13)	β (°)	90°
b (Å)	15.9787(12)	γ (°)	90°
c (Å)	19.2806(14)	Vol (Å³)	5564.5(7)
Z	4	Tamaño del cristal (mm)	0.22 x 0.07 x 0.06
Color	amarillo	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.601	F (000)	2680
Coefficiente de absorci6n (mm⁻¹)	4.613		
<i>Par6metros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	233(2)	R(int)	0.1576
Tiempo por marco (s)	35	R (σ)	0.1238
L6mites θ (°)	1.70 y 25.00°	L6mites h, k, l (min/m6x)	-21 ≤ h ≤ 19 -19 ≤ k ≤ 18 -22 ≤ l ≤ 22
N° de reflexiones registradas	30137	N° de reflexiones independientes	4899
<i>Resoluci6n y refinamiento</i>			
N° de variables	173	G. O. F. en F²	1.203
N° de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.1794
R1 final ([I>2sigma(I)])	0.0860	wR2 (todos los datos)	0.2669
wR2 final ([I>2sigma(I)])	0.2129	M6x. desplazam./σ	<0.001
$\Delta\rho$ e⁻ residual (e⁻·Å⁻³)	2.060 y -2.045		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.32. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
W(1)-O(1)	1.788(14)	S(3)-C(1)	1.76(3)
W(1)-S(1)	2.316(6)	S(4)-C(2)	1.71(2)
W(1)-S(1)#1	2.329(6)	S(4)-C(3)	1.75(3)
W(1)-S(3)	2.429(6)	S(5)-C(1)	1.76(2)
W(1)-S(2)	2.434(6)	S(5)-C(3)	1.76(3)
W(1)-W(1)#1	2.8252(19)	S(6)-C(3)	1.59(3)
S(1)-W(1)#1	2.329(6)	C(1)-C(2)	1.37(3)
S(2)-C(2)	1.70(2)		

Tabla 6.33. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
O(1)-W(1)-S(1)	108.4(5)	W(1)-S(1)-W(1)#1	74.93(15)
O(1)-W(1)-S(1)#1	109.6(4)	C(2)-S(2)-W(1)	105.3(8)
S(1)-W(1)-S(1)#1	99.86(18)	C(1)-S(3)-W(1)	102.5(7)
O(1)-W(1)-S(3)	102.9(5)	C(2)-S(4)-C(3)	101.2(13)
S(1)-W(1)-S(3)	146.9(2)	C(1)-S(5)-C(3)	97.2(12)
S(1)#1-W(1)-S(3)	79.0(2)	C(2)-C(1)-S(5)	117.9(19)
O(1)-W(1)-S(2)	105.0(5)	C(2)-C(1)-S(3)	123.4(18)
S(1)-W(1)-S(2)	78.8(2)	S(5)-C(1)-S(3)	118.7(14)
S(1)#1-W(1)-S(2)	143.7(2)	C(1)-C(2)-S(2)	121.6(18)
S(3)-W(1)-S(2)	83.1(2)	C(1)-C(2)-S(4)	113.8(17)
O(1)-W(1)-W(1)#1	101.4(5)	S(2)-C(2)-S(4)	124.6(13)
S(1)-W(1)-W(1)#1	52.74(15)	S(6)-C(3)-S(4)	125.8(19)
S(1)#1-W(1)-W(1)#1	52.33(15)	S(6)-C(3)-S(5)	124.3(16)
S(3)-W(1)-W(1)#1	130.53(15)	S(4)-C(3)-S(5)	109.9(15)
S(2)-W(1)-W(1)#1	130.11(14)		

6.2.4.3 ESTRUCTURA DE $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_2\text{O}_2\text{Se}_2(\text{dmit})_2]$ ($(\text{PPh}_4)_2[\mathbf{17}]$)

La obtención de cristales adecuados para su determinación estructural se ha llevado a cabo a partir de la sal de tetrafenilfosonio del anión $[\text{W}_2\text{O}_2\text{Se}_2(\text{dmit})_2]^{2-}$ ($[\mathbf{17}]^{2-}$). La reacción de intercambio iónico en el complejo $(\text{n-Bu}_4)_2[\text{W}_2\text{O}_2\text{Se}_2(\text{dmit})_2]$ ($(\text{n-Bu}_4)_2[\mathbf{17}]$) se ha realizado a partir de una disolución de este complejo en metanol caliente y posterior adición de un exceso de PPh_4Br produciéndose la precipitación de un sólido marrón. Este sólido se redissuelve en diclorometano, y se cristaliza mediante difusión lenta de dietiléter en dicha disolución obteniendo cristales amarillos con forma de agujas.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $\text{P}2_1/\text{c}$ centrosimétrico y perteneciente al sistema cristalino monoclinico. Todos los átomos se han refinado anisotrópicamente con una ocupación total de la unidad. Esta estructura se encuentra depositada en la base de datos CCDC con referencia 291757.

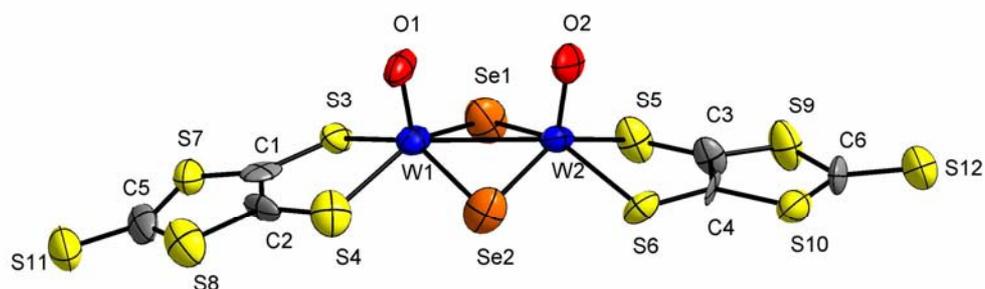


Figura 6.12

Estructura del complejo dianiónico $[\text{W}_2\text{O}_2\text{Se}_2(\text{dmit})_2]^{2-}$.

Tabla 6.34. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	(PPh ₄) ₂ [W ₂ O ₂ Se ₂ (dmit) ₂]	Sistema cristalinico	Monoclínico
Fórmula	C ₅₄ H ₄₀ W ₂ P ₂ O ₂ Se ₂ S ₁₀	Peso fórmula	1629.02
Grupo espacial	P2 ₁ /c	α (°)	90°
a (Å)	11.942(2)	β (°)	96.340(5)°
b (Å)	22.855(5)	γ (°)	90°
c (Å)	20.851(4)	Vol (Å³)	5655.9(19)
Z	4	Tamaño del cristal (mm)	0.15 x 0.09 x 0.08
Color	amarillo	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.913	F (000)	3144
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	5.818		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	233(2)	R(int)	0.1670
Tiempo por marco (s)	35	R (σ)	0.1805
Límites θ (°)	1.33 y 22.50°	Límites h, k, l (min/máx)	-12 ≤ h ≤ 12 -20 ≤ k ≤ 24 -22 ≤ l ≤ 19
N° de reflexiones registradas	25287	N° de reflexiones independientes	7371
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	644	G. O. F. en F²	0.961
N° de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.1690
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0665	wR2 (todos los datos)	0.1951
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1428	Máx. desplazam./σ	<0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	1.061 y -1.573		

$$R1 = \frac{\sum \| |F_o| - |F_c| \|}{\sum F_o} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.35. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
W(1)-O(1)	1.700(15)	S(6)-C(4)	1.76(2)
W(1)-S(4)	2.428(7)	S(7)-C(5)	1.68(3)
W(1)-S(3)	2.433(6)	S(7)-C(1)	1.73(2)
W(1)-Se(1)	2.439(3)	S(8)-C(2)	1.75(2)
W(1)-Se(2)	2.446(3)	S(8)-C(5)	1.78(3)
W(1)-W(2)	2.8715(14)	S(9)-C(3)	1.71(2)
W(2)-O(2)	1.736(17)	S(9)-C(6)	1.78(2)
W(2)-S(5)	2.406(7)	S(10)-C(6)	1.67(2)
W(2)-S(6)	2.424(6)	S(10)-C(4)	1.770(19)
W(2)-Se(1)	2.434(3)	S(11)-C(5)	1.65(2)
W(2)-Se(2)	2.447(3)	S(12)-C(6)	1.65(2)
S(3)-C(1)	1.78(2)	C(1)-C(2)	1.38(3)
S(4)-C(2)	1.71(2)	C(3)-C(4)	1.36(3)
S(5)-C(3)	1.71(2)		

Tabla 6.36. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
O(1)-W(1)-S(4)	103.0(6)	Se(2)-W(2)-W(1)	54.05(7)
O(1)-W(1)-S(3)	105.0(5)	W(2)-Se(1)-W(1)	72.21(9)
S(4)-W(1)-S(3)	83.9(2)	W(1)-Se(2)-W(2)	71.86(8)
O(1)-W(1)-Se(1)	109.0(6)	C(1)-S(3)-W(1)	103.6(8)
S(4)-W(1)-Se(1)	145.76(19)	C(2)-S(4)-W(1)	105.1(7)
S(3)-W(1)-Se(1)	76.60(17)	C(3)-S(5)-W(2)	104.0(7)
O(1)-W(1)-Se(2)	108.5(5)	C(4)-S(6)-W(2)	101.6(7)
S(4)-W(1)-Se(2)	79.36(19)	C(5)-S(7)-C(1)	98.7(12)
S(3)-W(1)-Se(2)	145.08(17)	C(2)-S(8)-C(5)	98.0(11)
Se(1)-W(1)-Se(2)	101.06(11)	C(3)-S(9)-C(6)	98.3(10)
O(1)-W(1)-W(2)	98.2(5)	C(6)-S(10)-C(4)	98.6(11)
S(4)-W(1)-W(2)	132.98(18)	C(2)-C(1)-S(7)	117.5(19)
S(3)-W(1)-W(2)	129.89(16)	C(2)-C(1)-S(3)	120.4(18)
Se(1)-W(1)-W(2)	53.82(7)	S(7)-C(1)-S(3)	120.5(14)
Se(2)-W(1)-W(2)	54.09(8)	C(1)-C(2)-S(4)	124.0(17)
O(2)-W(2)-S(5)	105.7(6)	C(1)-C(2)-S(8)	112.8(19)
O(2)-W(2)-S(6)	102.4(5)	S(4)-C(2)-S(8)	123.2(13)
S(5)-W(2)-S(6)	83.0(2)	C(4)-C(3)-S(5)	120.3(16)
O(2)-W(2)-Se(1)	107.5(5)	C(4)-C(3)-S(9)	115.2(16)
S(5)-W(2)-Se(1)	76.52(17)	S(5)-C(3)-S(9)	123.9(11)
S(6)-W(2)-Se(1)	147.29(18)	C(3)-C(4)-S(6)	123.5(15)
O(2)-W(2)-Se(2)	109.9(6)	C(3)-C(4)-S(10)	115.5(16)
S(5)-W(2)-Se(2)	143.0(2)	S(6)-C(4)-S(10)	121.0(12)
S(6)-W(2)-Se(2)	80.32(16)	S(11)-C(5)-S(7)	128.1(17)
Se(1)-W(2)-Se(2)	101.15(11)	S(11)-C(5)-S(8)	119.4(15)
O(2)-W(2)-W(1)	98.1(5)	S(7)-C(5)-S(8)	112.4(14)
S(5)-W(2)-W(1)	129.62(15)	S(12)-C(6)-S(10)	129.9(14)
S(6)-W(2)-W(1)	134.09(15)	S(12)-C(6)-S(9)	118.1(14)
Se(1)-W(2)-W(1)	53.96(8)	S(10)-C(6)-S(9)	112.0(12)

6.2.4.4 ESTRUCTURA DE (n-Bu₄)₂[Mo₂O₂S₂(dmid)₂] ((n-Bu₄)₂[18])

La cristalización del compuesto (n-Bu₄N)₂[Mo₂O₂S₂(dmid)₂] ((n-Bu₄N)₂[18]), se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de dietiléter en una disolución concentrada de este complejo en diclorometano obteniendo cristales marrones con forma de placa.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial C2/c centrosimétrico y perteneciente al sistema cristalino monoclinico. Todos los átomos se han refinado anisotrópicamente con una ocupación total de la unidad. Esta estructura se encuentra depositada en la base de datos CCDC con referencia 291758.

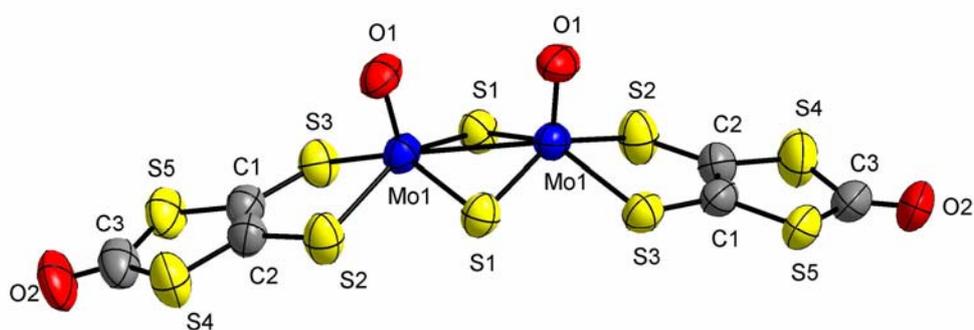


Figura 6.13

Estructura del complejo dianiónico [Mo₂O₂S₂(dmid)₂]²⁻.

Tabla 6.37. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	(n-Bu ₄) ₂ [Mo ₂ O ₂ S ₂ (dmid) ₂]	Sistema cristalinico	Monoclínico
Fórmula	C ₃₈ H ₇₂ Mo ₂ N ₂ O ₄ S ₁₀	Peso fórmula	1133.46
Grupo espacial	C2/c	α (°)	90°
a (Å)	22.770(5)	β (°)	121.029(5)°
b (Å)	13.988(3)	γ (°)	90°
c (Å)	19.668(4)	Vol (Å³)	5368(2)
Z	4	Tamaño del cristal (mm)	0.20 x 0.17 x 0.15
Color	marrón	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.402	F (000)	2360
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	0.892		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	233(2)	R(int)	0.0993
Tiempo por marco (s)	35	R (σ)	0.1178
Límites θ (°)	1.79 y 23.00°	Límites h, k, l (min/máx)	-20 ≤ h ≤ 24 -14 ≤ k ≤ 15 -21 ≤ l ≤ 21
N° de reflexiones registradas	12335	N° de reflexiones independientes	3734
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	253	G. O. F. en F²	1.309
N° de restricciones	1	R1 (todos los datos)	0.1205
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0516	wR2 (todos los datos)	0.1488
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1149	Máx. desplazam./σ	<0.001
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	0.716 y -0.349		

$$R1 = \sum \| |F_o| - |F_c| \| / \sum F_o \quad wR2 = \left[\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2] \right]^{1/2}$$

Tabla 6.38. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-O(1)	1.665(5)	S(3)-C(1)	1.734(9)
Mo(1)-S(1)#1	2.326(2)	S(4)-C(2)	1.743(9)
Mo(1)-S(1)	2.340(2)	S(4)-C(3)	1.762(10)
Mo(1)-S(2)	2.402(3)	S(5)-C(1)	1.744(8)
Mo(1)-S(3)	2.429(2)	S(5)-C(3)	1.755(11)
Mo(1)-Mo(1)#1	2.8162(15)	O(2)-C(3)	1.204(10)
S(1)-Mo(1)#1	2.326(2)	C(1)-C(2)	1.331(10)
S(2)-C(2)	1.740(8)		

Tabla 6.39. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
O(1)-Mo(1)-S(1)#1	108.1(2)	Mo(1)#1-S(1)-Mo(1)	74.26(7)
O(1)-Mo(1)-S(1)	109.47(18)	C(2)-S(2)-Mo(1)	103.6(3)
S(1)#1-Mo(1)-S(1)	99.38(8)	C(1)-S(3)-Mo(1)	103.3(3)
O(1)-Mo(1)-S(2)	105.1(2)	C(2)-S(4)-C(3)	96.7(5)
S(1)#1-Mo(1)-S(2)	145.43(9)	C(1)-S(5)-C(3)	96.9(5)
S(1)-Mo(1)-S(2)	78.13(8)	C(2)-C(1)-S(3)	122.9(6)
O(1)-Mo(1)-S(3)	103.41(18)	C(2)-C(1)-S(5)	117.0(7)
S(1)#1-Mo(1)-S(3)	79.58(8)	S(3)-C(1)-S(5)	120.1(5)
S(1)-Mo(1)-S(3)	145.52(9)	C(1)-C(2)-S(2)	123.1(7)
S(2)-Mo(1)-S(3)	83.68(8)	C(1)-C(2)-S(4)	117.2(7)
O(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	98.76(18)	S(2)-C(2)-S(4)	119.4(5)
S(1)#1-Mo(1)-Mo(1)#1	53.09(6)	O(2)-C(3)-S(5)	124.3(8)
S(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	52.65(6)	O(2)-C(3)-S(4)	123.3(9)
S(2)-Mo(1)-Mo(1)#1	130.19(7)	S(5)-C(3)-S(4)	112.2(5)
S(3)-Mo(1)-Mo(1)#1	132.04(7)		

Tabla 6.40. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	(ET) ₂ [Mo ₃ S ₇ (tdas) ₃]	Sistema cristalinico	Monoclinico
Fórmula	C ₂₆ H ₁₆ Mo ₃ N ₆ S ₃₂	Peso fórmula	1726.19
Grupo espacial	P2 ₁ /n	α (°)	90°
a (Å)	14.4374(6)	β (°)	103.7440(10)°
b (Å)	21.6924(9)	γ (°)	90°
c (Å)	17.2853(7)	Vol (Å³)	5258.4(4)
Z	4	Tamaño del cristal (mm)	0.12 x 0.08 x 0.07
Color	negro	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	2.160	F (000)	3344
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	2.011		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0328
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.0409
Límites θ (°)	1.66 y 30.00°	Límites h, k, l (min/máx)	-20 ≤ h ≤ 19 -28 ≤ k ≤ 30 -13 ≤ l ≤ 24
N° de reflexiones registradas	42508	N° de reflexiones independientes	15163
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	604	G. O. F. en F²	0.988
N° de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.0748
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0270	wR2 (todos los datos)	0.0859
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.0469	Máx. desplazam./σ	0.002
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	0.702 y -0.626		

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.41. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(1)	2.3657(7)	N(1)-C(1)	1.314(4)
Mo(1)-S(4)	2.4067(7)	N(2)-C(2)	1.319(4)
Mo(1)-S(2)	2.4245(7)	N(3)-C(3)	1.323(3)
Mo(1)-S(9)	2.4512(7)	N(4)-C(4)	1.324(3)
Mo(1)-S(3)	2.4887(7)	N(5)-C(5)	1.316(4)
Mo(1)-S(5)	2.4987(7)	N(6)-C(6)	1.318(4)
Mo(1)-S(8)	2.5046(8)	C(1)-C(2)	1.438(4)
Mo(1)-Mo(3)	2.7550(3)	C(3)-C(4)	1.432(4)
Mo(1)-Mo(2)	2.7640(3)	C(5)-C(6)	1.445(4)
Mo(2)-S(1)	2.3594(7)	S(20)-C(21)	1.720(3)
Mo(2)-S(2)	2.4153(7)	S(20)-C(22)	1.743(3)
Mo(2)-S(6)	2.4207(7)	S(21)-C(21)	1.717(3)
Mo(2)-S(11)	2.4766(7)	S(21)-C(23)	1.743(3)
Mo(2)-S(7)	2.4961(7)	S(22)-C(22)	1.748(3)
Mo(2)-S(3)	2.5087(7)	S(22)-C(24)	1.808(3)
Mo(2)-S(12)	2.5127(7)	S(23)-C(23)	1.741(3)
Mo(2)-Mo(3)	2.7734(3)	S(23)-C(25)	1.809(3)
Mo(3)-S(1)	2.3635(7)	S(24)-C(20)	1.714(3)
Mo(3)-S(6)	2.4137(7)	S(24)-C(26)	1.739(3)
Mo(3)-S(4)	2.4189(7)	S(25)-C(20)	1.713(3)
Mo(3)-S(15)	2.4668(7)	S(25)-C(27)	1.749(3)
Mo(3)-S(5)	2.4809(8)	S(26)-C(26)	1.745(3)
Mo(3)-S(7)	2.5125(7)	S(26)-C(28)	1.811(3)
Mo(3)-S(14)	2.5177(7)	S(27)-C(27)	1.742(3)
S(2)-S(3)	2.0332(9)	S(27)-C(29)	1.800(3)
S(4)-S(5)	2.0189(10)	C(20)-C(21)	1.392(4)
S(6)-S(7)	2.0364(9)	C(22)-C(23)	1.357(4)
S(8)-C(2)	1.739(3)	C(24)-C(25)	1.514(4)
S(9)-C(1)	1.739(3)	C(26)-C(27)	1.353(4)
S(10)-N(1)	1.647(3)	C(28)-C(29)	1.511(4)
S(10)-N(2)	1.651(3)	S(30)-C(31)	1.723(3)
S(11)-C(3)	1.739(3)	S(30)-C(32)	1.748(3)
S(12)-C(4)	1.735(3)	S(31)-C(31)	1.723(3)
S(13)-N(3)	1.649(2)	S(31)-C(33)	1.750(3)
S(13)-N(4)	1.657(3)	S(32)-C(32)	1.754(3)
S(14)-C(6)	1.731(3)	S(32)-C(34)	1.813(3)
S(15)-C(5)	1.739(3)	S(33)-C(33)	1.744(3)
S(16)-N(5)	1.651(3)	S(33)-C(35)	1.806(3)
S(16)-N(6)	1.652(3)	S(34)-C(30)	1.724(3)

Tabla 6.41. (Continuación). Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
S(34)-C(36)	1.738(3)	S(37)-C(39)	1.813(4)
S(35)-C(30)	1.730(3)	C(30)-C(31)	1.388(4)
S(35)-C(37)	1.742(3)	C(32)-C(33)	1.346(4)
S(36)-C(36)	1.748(3)	C(34)-C(35)	1.513(4)
S(36)-C(38)	1.808(4)	C(36)-C(37)	1.361(4)
S(37)-C(37)	1.747(3)	C(38)-C(39)	1.518(6)

Tabla 6.42. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(1)-S(4)	109.49(2)	S(1)-Mo(2)-S(11)	77.61(2)
S(1)-Mo(1)-S(2)	108.75(2)	S(2)-Mo(2)-S(11)	135.97(2)
S(4)-Mo(1)-S(2)	82.60(2)	S(6)-Mo(2)-S(11)	135.85(2)
S(1)-Mo(1)-S(9)	75.70(2)	S(1)-Mo(2)-S(7)	84.88(2)
S(4)-Mo(1)-S(9)	133.51(3)	S(2)-Mo(2)-S(7)	133.34(2)
S(2)-Mo(1)-S(9)	141.31(3)	S(6)-Mo(2)-S(7)	48.91(2)
S(1)-Mo(1)-S(3)	86.37(2)	S(11)-Mo(2)-S(7)	89.89(2)
S(4)-Mo(1)-S(3)	131.29(2)	S(1)-Mo(2)-S(3)	86.05(2)
S(2)-Mo(1)-S(3)	48.87(2)	S(2)-Mo(2)-S(3)	48.73(2)
S(9)-Mo(1)-S(3)	94.60(2)	S(6)-Mo(2)-S(3)	133.14(2)
S(1)-Mo(1)-S(5)	87.17(2)	S(11)-Mo(2)-S(3)	90.23(2)
S(4)-Mo(1)-S(5)	48.56(2)	S(7)-Mo(2)-S(3)	170.69(2)
S(2)-Mo(1)-S(5)	130.93(3)	S(1)-Mo(2)-S(12)	160.94(2)
S(9)-Mo(1)-S(5)	87.02(2)	S(2)-Mo(2)-S(12)	84.35(2)
S(3)-Mo(1)-S(5)	172.73(3)	S(6)-Mo(2)-S(12)	85.53(2)
S(1)-Mo(1)-S(8)	160.06(3)	S(11)-Mo(2)-S(12)	83.33(2)
S(4)-Mo(1)-S(8)	87.15(3)	S(7)-Mo(2)-S(12)	95.44(3)
S(2)-Mo(1)-S(8)	83.60(3)	S(3)-Mo(2)-S(12)	93.82(2)
S(9)-Mo(1)-S(8)	84.90(3)	S(1)-Mo(2)-Mo(1)	54.307(17)
S(3)-Mo(1)-S(8)	90.72(3)	S(2)-Mo(2)-Mo(1)	55.331(17)
S(5)-Mo(1)-S(8)	96.48(3)	S(6)-Mo(2)-Mo(1)	96.030(18)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	54.334(17)	S(11)-Mo(2)-Mo(1)	119.638(17)
S(4)-Mo(1)-Mo(3)	55.393(18)	S(7)-Mo(2)-Mo(1)	116.214(18)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	95.533(18)	S(3)-Mo(2)-Mo(1)	56.077(16)
S(9)-Mo(1)-Mo(3)	115.56(2)	S(12)-Mo(2)-Mo(1)	139.13(2)
S(3)-Mo(1)-Mo(3)	117.066(18)	S(1)-Mo(2)-Mo(3)	54.110(16)
S(5)-Mo(1)-Mo(3)	56.100(19)	S(2)-Mo(2)-Mo(3)	95.273(18)
S(8)-Mo(1)-Mo(3)	142.13(2)	S(6)-Mo(2)-Mo(3)	54.875(17)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.094(16)	S(11)-Mo(2)-Mo(3)	120.388(18)
S(4)-Mo(1)-Mo(2)	95.097(19)	S(7)-Mo(2)-Mo(3)	56.660(16)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	55.017(17)	S(3)-Mo(2)-Mo(3)	115.717(17)
S(9)-Mo(1)-Mo(2)	120.631(19)	S(12)-Mo(2)-Mo(3)	140.14(2)
S(3)-Mo(1)-Mo(2)	56.767(17)	Mo(1)-Mo(2)-Mo(3)	59.674(8)
S(5)-Mo(1)-Mo(2)	116.43(2)	S(1)-Mo(3)-S(6)	108.50(2)
S(8)-Mo(1)-Mo(2)	137.66(2)	S(1)-Mo(3)-S(4)	109.15(2)
Mo(3)-Mo(1)-Mo(2)	60.333(8)	S(6)-Mo(3)-S(4)	83.99(2)
S(1)-Mo(2)-S(2)	109.27(2)	S(1)-Mo(3)-S(15)	77.78(2)
S(1)-Mo(2)-S(6)	108.40(2)	S(6)-Mo(3)-S(15)	138.89(3)
S(2)-Mo(2)-S(6)	84.75(2)	S(4)-Mo(3)-S(15)	133.66(3)

Tabla 6.42 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(3)-S(5)	87.63(2)	S(5)-S(4)-Mo(1)	68.10(3)
S(6)-Mo(3)-S(5)	132.50(3)	S(5)-S(4)-Mo(3)	67.28(3)
S(4)-Mo(3)-S(5)	48.64(2)	Mo(1)-S(4)-Mo(3)	69.628(19)
S(15)-Mo(3)-S(5)	87.41(3)	S(4)-S(5)-Mo(3)	64.07(3)
S(1)-Mo(3)-S(7)	84.43(2)	S(4)-S(5)-Mo(1)	63.34(3)
S(6)-Mo(3)-S(7)	48.78(2)	Mo(3)-S(5)-Mo(1)	67.180(19)
S(4)-Mo(3)-S(7)	132.31(2)	S(7)-S(6)-Mo(3)	68.14(3)
S(15)-Mo(3)-S(7)	93.41(2)	S(7)-S(6)-Mo(2)	67.48(3)
S(5)-Mo(3)-S(7)	171.66(2)	Mo(3)-S(6)-Mo(2)	70.013(19)
S(1)-Mo(3)-S(14)	161.79(2)	S(6)-S(7)-Mo(2)	63.62(3)
S(6)-Mo(3)-S(14)	84.06(2)	S(6)-S(7)-Mo(3)	63.08(3)
S(4)-Mo(3)-S(14)	84.73(3)	Mo(2)-S(7)-Mo(3)	67.245(18)
S(15)-Mo(3)-S(14)	84.11(2)	C(2)-S(8)-Mo(1)	103.57(11)
S(5)-Mo(3)-S(14)	93.41(3)	C(1)-S(9)-Mo(1)	104.82(11)
S(7)-Mo(3)-S(14)	94.93(3)	N(1)-S(10)-N(2)	99.05(14)
S(1)-Mo(3)-Mo(1)	54.407(17)	C(3)-S(11)-Mo(2)	104.66(9)
S(6)-Mo(3)-Mo(1)	96.428(18)	C(4)-S(12)-Mo(2)	103.53(9)
S(4)-Mo(3)-Mo(1)	54.979(18)	N(3)-S(13)-N(4)	98.51(12)
S(15)-Mo(3)-Mo(1)	117.64(2)	C(6)-S(14)-Mo(3)	102.40(10)
S(5)-Mo(3)-Mo(1)	56.719(19)	C(5)-S(15)-Mo(3)	103.15(10)
S(7)-Mo(3)-Mo(1)	115.969(18)	N(5)-S(16)-N(6)	98.63(13)
S(14)-Mo(3)-Mo(1)	139.21(2)	C(1)-N(1)-S(10)	106.6(2)
S(1)-Mo(3)-Mo(2)	53.971(16)	C(2)-N(2)-S(10)	106.4(2)
S(6)-Mo(3)-Mo(2)	55.112(17)	C(3)-N(3)-S(13)	107.0(2)
S(4)-Mo(3)-Mo(2)	94.579(18)	C(4)-N(4)-S(13)	106.7(2)
S(15)-Mo(3)-Mo(2)	122.182(19)	C(5)-N(5)-S(16)	106.9(2)
S(5)-Mo(3)-Mo(2)	116.71(2)	C(6)-N(6)-S(16)	107.0(2)
S(7)-Mo(3)-Mo(2)	56.095(17)	N(1)-C(1)-C(2)	114.2(3)
S(14)-Mo(3)-Mo(2)	138.88(2)	N(1)-C(1)-S(9)	122.5(3)
Mo(1)-Mo(3)-Mo(2)	59.993(8)	C(2)-C(1)-S(9)	123.3(2)
Mo(2)-S(1)-Mo(3)	71.919(19)	N(2)-C(2)-C(1)	113.8(3)
Mo(2)-S(1)-Mo(1)	71.599(19)	N(2)-C(2)-S(8)	123.0(3)
Mo(3)-S(1)-Mo(1)	71.260(19)	C(1)-C(2)-S(8)	123.2(2)
S(3)-S(2)-Mo(2)	68.03(3)	N(3)-C(3)-C(4)	113.9(2)
S(3)-S(2)-Mo(1)	67.21(3)	N(3)-C(3)-S(11)	123.2(2)
Mo(2)-S(2)-Mo(1)	69.652(19)	C(4)-C(3)-S(11)	122.8(2)
S(2)-S(3)-Mo(1)	63.92(3)	N(4)-C(4)-C(3)	113.9(2)
S(2)-S(3)-Mo(2)	63.24(3)	N(4)-C(4)-S(12)	123.3(2)
Mo(1)-S(3)-Mo(2)	67.156(18)	C(3)-C(4)-S(12)	122.8(2)

Tabla 6.42 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
N(5)-C(5)-C(6)	113.8(3)	S(27)-C(27)-S(25)	114.40(16)
N(5)-C(5)-S(15)	122.6(2)	C(29)-C(28)-S(26)	114.0(2)
C(6)-C(5)-S(15)	123.5(2)	C(28)-C(29)-S(27)	112.7(2)
N(6)-C(6)-C(5)	113.6(3)	C(31)-S(30)-C(32)	95.55(14)
N(6)-C(6)-S(14)	123.7(2)	C(31)-S(31)-C(33)	95.46(13)
C(5)-C(6)-S(14)	122.6(2)	C(32)-S(32)-C(34)	101.02(14)
C(21)-S(20)-C(22)	95.30(13)	C(33)-S(33)-C(35)	100.30(14)
C(21)-S(21)-C(23)	95.56(13)	C(30)-S(34)-C(36)	95.42(14)
C(22)-S(22)-C(24)	97.47(13)	C(30)-S(35)-C(37)	95.33(14)
C(23)-S(23)-C(25)	102.40(13)	C(36)-S(36)-C(38)	99.03(15)
C(20)-S(24)-C(26)	95.69(13)	C(37)-S(37)-C(39)	102.66(16)
C(20)-S(25)-C(27)	95.18(13)	C(31)-C(30)-S(34)	123.6(2)
C(26)-S(26)-C(28)	101.30(13)	C(31)-C(30)-S(35)	120.6(2)
C(27)-S(27)-C(29)	99.69(14)	S(34)-C(30)-S(35)	115.78(16)
C(21)-C(20)-S(25)	122.5(2)	C(30)-C(31)-S(31)	119.6(2)
C(21)-C(20)-S(24)	121.9(2)	C(30)-C(31)-S(30)	125.1(2)
S(25)-C(20)-S(24)	115.57(15)	S(31)-C(31)-S(30)	115.26(16)
C(20)-C(21)-S(21)	122.5(2)	C(33)-C(32)-S(30)	116.7(2)
C(20)-C(21)-S(20)	121.3(2)	C(33)-C(32)-S(32)	128.1(2)
S(21)-C(21)-S(20)	116.04(15)	S(30)-C(32)-S(32)	115.22(16)
C(23)-C(22)-S(20)	116.8(2)	C(32)-C(33)-S(33)	128.9(2)
C(23)-C(22)-S(22)	126.8(2)	C(32)-C(33)-S(31)	116.3(2)
S(20)-C(22)-S(22)	116.36(15)	S(33)-C(33)-S(31)	114.76(16)
C(22)-C(23)-S(23)	129.8(2)	C(35)-C(34)-S(32)	112.2(2)
C(22)-C(23)-S(21)	116.3(2)	C(34)-C(35)-S(33)	112.5(2)
S(23)-C(23)-S(21)	113.91(15)	C(37)-C(36)-S(34)	116.9(2)
C(25)-C(24)-S(22)	112.74(19)	C(37)-C(36)-S(36)	127.1(2)
C(24)-C(25)-S(23)	113.25(19)	S(34)-C(36)-S(36)	115.98(18)
C(27)-C(26)-S(24)	115.9(2)	C(36)-C(37)-S(35)	116.5(2)
C(27)-C(26)-S(26)	128.4(2)	C(36)-C(37)-S(37)	129.5(2)
S(24)-C(26)-S(26)	115.63(15)	S(35)-C(37)-S(37)	113.93(18)
C(26)-C(27)-S(27)	129.0(2)	C(39)-C(38)-S(36)	113.4(3)
C(26)-C(27)-S(25)	116.6(2)	C(38)-C(39)-S(37)	115.8(2)

6.2.5.2 ESTRUCTURA DE (ET)(n-Bu₄N)[Mo₃S₄Se₃Br₆] (20)

Los cristales de (ET)(n-Bu₄N)[Mo₃S₄Se₃Br₆] (**20**) se obtienen mediante oxidación electroquímica de una disolución de acetonitrilo que contiene 20 mg del compuesto (n-Bu₄N)₂[Mo₃S₄Se₃Br₆] y 15 mg de n-Bu₄NBr, tal como se describe en la sección experimental. Los cristales presentan forma de placa de color amarillo y son estables al aire.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial P-1. Todos los átomos de la unidad clúster y del dador orgánico ET, se han refinado anisotrópicamente, excepto los átomos de carbono. El catión (n-Bu₄N)⁺ aparece desordenado sobre dos posiciones cercanas distintas, (50:50) y nuestro modelo, se ha refinado isotrópicamente como un grupo rígido. Los átomos de hidrógeno se han introducido como posiciones calculadas siguiendo un modelo “jinete”. Esta estructura se encuentra depositada en la base de datos CCDC con referencia 639725.

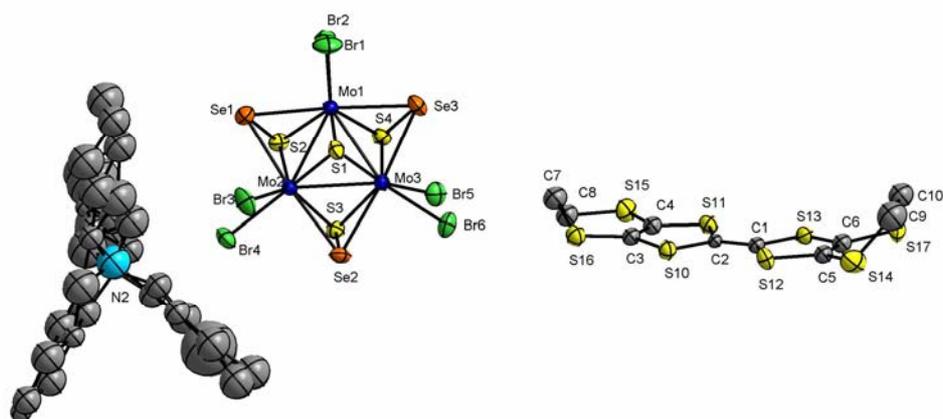


Figura 6.15

Estructura del compuesto (ET)(n-Bu₄N)[Mo₃S₄Se₃Br₆].

Tabla 6.43. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	(ET)(n-Bu ₄ N)[Mo ₃ S ₄ Se ₃ Br ₆]	Sistema cristalinico	Triclinico
Fórmula	C ₂₆ H ₄₄ Br ₆ Mo ₃ N S ₁₂ Se ₃	Peso fórmula	1759.50
Grupo espacial	P-1	α (°)	92.982(15)°
a (Å)	12.903(7)	β (°)	109.882(14)°
b (Å)	13.733(8)	γ (°)	117.707(13)°
c (Å)	17.658(11)	Vol (Å³)	2521(2)
Z	2	Tamaño del cristal (mm)	0.15 x 0.09 x 0.01
Color	amarillo	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	2.318	F (000)	1674
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	8.177		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0819
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.2223
Límites θ (°)	1.27 y 25.00°	Límites h, k, l (min/máx)	-10 ≤ h ≤ 15 -15 ≤ k ≤ 16 -20 ≤ l ≤ 20
N° de reflexiones registradas	11769	N° de reflexiones independientes	8552
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	291	G. O. F. en F²	1.005
N° de restricciones	0		
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0751	R1 (todos los datos)	0.1883
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1686	wR2 (todos los datos)	0.2360
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	1.474 y -1.301	Máx. desplazam./σ	0.001

$$R1 = \frac{\sum ||F_0| - |F_c||}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.44. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(1)	2.360(6)	S(2)-Se(1)	2.178(6)
Mo(1)-S(2)	2.404(6)	S(3)-Se(2)	2.177(6)
Mo(1)-S(4)	2.407(6)	S(4)-Se(3)	2.174(6)
Mo(1)-Br(1)	2.609(3)	S(10)-C(2)	1.720(19)
Mo(1)-Se(1)	2.610(3)	S(10)-C(3)	1.74(2)
Mo(1)-Se(3)	2.611(3)	S(11)-C(4)	1.69(2)
Mo(1)-Br(2)	2.659(3)	S(11)-C(2)	1.722(19)
Mo(1)-Mo(2)	2.783(3)	S(12)-C(1)	1.72(2)
Mo(1)-Mo(3)	2.788(3)	S(12)-C(5)	1.76(2)
Mo(2)-S(1)	2.346(6)	S(13)-C(1)	1.74(2)
Mo(2)-S(3)	2.409(6)	S(13)-C(6)	1.75(2)
Mo(2)-S(2)	2.418(6)	S(14)-C(5)	1.72(2)
Mo(2)-Se(1)	2.602(3)	S(14)-C(9)	1.80(3)
Mo(2)-Se(2)	2.603(3)	S(15)-C(4)	1.76(2)
Mo(2)-Br(3)	2.626(3)	S(15)-C(8)	1.83(2)
Mo(2)-Br(4)	2.657(3)	S(16)-C(3)	1.73(2)
Mo(2)-Mo(3)	2.787(3)	S(16)-C(7)	1.86(2)
Mo(3)-S(1)	2.354(6)	S(17)-C(6)	1.73(2)
Mo(3)-S(4)	2.405(6)	S(17)-C(10)	1.793(12)
Mo(3)-S(3)	2.410(6)	C(1)-C(2)	1.39(2)
Mo(3)-Se(2)	2.615(3)	C(3)-C(4)	1.41(3)
Mo(3)-Se(3)	2.619(3)	C(5)-C(6)	1.38(3)
Mo(3)-Br(5)	2.623(3)	C(7)-C(8)	1.50(3)
Mo(3)-Br(6)	2.687(3)	C(9)-C(10)	1.48(3)

Tabla 6.45. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(1)-S(2)	108.35(19)	S(1)-Mo(2)-Se(1)	87.21(15)
S(1)-Mo(1)-S(4)	108.01(19)	S(3)-Mo(2)-Se(1)	134.11(16)
S(2)-Mo(1)-S(4)	80.6(2)	S(2)-Mo(2)-Se(1)	51.27(15)
S(1)-Mo(1)-Br(1)	80.50(15)	S(1)-Mo(2)-Se(2)	84.33(15)
S(2)-Mo(1)-Br(1)	136.14(16)	S(3)-Mo(2)-Se(2)	51.31(14)
S(4)-Mo(1)-Br(1)	138.96(17)	S(2)-Mo(2)-Se(2)	133.89(17)
S(1)-Mo(1)-Se(1)	86.74(15)	Se(1)-Mo(2)-Se(2)	171.32(11)
S(2)-Mo(1)-Se(1)	51.30(15)	S(1)-Mo(2)-Br(3)	81.56(16)
S(4)-Mo(1)-Se(1)	131.75(16)	S(3)-Mo(2)-Br(3)	137.09(16)
Br(1)-Mo(1)-Se(1)	87.85(10)	S(2)-Mo(2)-Br(3)	135.01(17)
S(1)-Mo(1)-Se(3)	86.51(15)	Se(1)-Mo(2)-Br(3)	86.93(11)
S(2)-Mo(1)-Se(3)	131.64(17)	Se(2)-Mo(2)-Br(3)	89.89(11)
S(4)-Mo(1)-Se(3)	51.16(15)	S(1)-Mo(2)-Br(4)	163.53(17)
Br(1)-Mo(1)-Se(3)	90.86(10)	S(3)-Mo(2)-Br(4)	82.44(15)
Se(1)-Mo(1)-Se(3)	173.25(11)	S(2)-Mo(2)-Br(4)	85.18(15)
S(1)-Mo(1)-Br(2)	162.36(16)	Se(1)-Mo(2)-Br(4)	94.60(9)
S(2)-Mo(1)-Br(2)	85.69(15)	Se(2)-Mo(2)-Br(4)	92.96(9)
S(4)-Mo(1)-Br(2)	84.32(15)	Br(3)-Mo(2)-Br(4)	82.19(10)
Br(1)-Mo(1)-Br(2)	81.95(9)	S(1)-Mo(2)-Mo(1)	53.99(15)
Se(1)-Mo(1)-Br(2)	94.37(9)	S(3)-Mo(2)-Mo(1)	96.03(15)
Se(3)-Mo(1)-Br(2)	92.01(10)	S(2)-Mo(2)-Mo(1)	54.53(14)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	53.51(14)	Se(1)-Mo(2)-Mo(1)	57.86(8)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	54.98(14)	Se(2)-Mo(2)-Mo(1)	117.69(10)
S(4)-Mo(1)-Mo(2)	94.27(15)	Br(3)-Mo(2)-Mo(1)	121.02(10)
Br(1)-Mo(1)-Mo(2)	120.41(10)	Br(4)-Mo(2)-Mo(1)	139.37(10)
Se(1)-Mo(1)-Mo(2)	57.60(8)	S(1)-Mo(2)-Mo(3)	53.76(15)
Se(3)-Mo(1)-Mo(2)	117.88(10)	S(3)-Mo(2)-Mo(3)	54.68(14)
Br(2)-Mo(1)-Mo(2)	140.12(9)	S(2)-Mo(2)-Mo(3)	93.52(16)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	53.63(14)	Se(1)-Mo(2)-Mo(3)	117.88(9)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	93.79(14)	Se(2)-Mo(2)-Mo(3)	57.92(7)
S(4)-Mo(1)-Mo(3)	54.57(14)	Br(3)-Mo(2)-Mo(3)	124.32(10)
Br(1)-Mo(1)-Mo(3)	122.70(10)	Br(4)-Mo(2)-Mo(3)	136.81(10)
Se(1)-Mo(1)-Mo(3)	117.59(9)	Mo(1)-Mo(2)-Mo(3)	60.07(7)
Se(3)-Mo(1)-Mo(3)	57.93(7)	S(1)-Mo(3)-S(4)	108.3(2)
Br(2)-Mo(1)-Mo(3)	138.20(10)	S(1)-Mo(3)-S(3)	107.67(19)
Mo(2)-Mo(1)-Mo(3)	60.04(7)	S(4)-Mo(3)-S(3)	83.80(19)
S(1)-Mo(2)-S(3)	107.9(2)	S(1)-Mo(3)-Se(2)	83.92(15)
S(1)-Mo(2)-S(2)	108.4(2)	S(4)-Mo(3)-Se(2)	134.59(16)
S(3)-Mo(2)-S(2)	82.91(19)	S(3)-Mo(3)-Se(2)	51.16(15)

Tabla 6.45 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(3)-Se(3)	86.46(15)	Se(3)-S(4)-Mo(3)	69.56(18)
S(4)-Mo(3)-Se(3)	51.07(15)	Se(3)-S(4)-Mo(1)	69.29(18)
S(3)-Mo(3)-Se(3)	134.72(16)	Mo(3)-S(4)-Mo(1)	70.81(17)
Se(2)-Mo(3)-Se(3)	170.18(11)	S(2)-Se(1)-Mo(2)	59.98(16)
S(1)-Mo(3)-Br(5)	82.92(15)	S(2)-Se(1)-Mo(1)	59.48(16)
S(4)-Mo(3)-Br(5)	134.77(17)	Mo(2)-Se(1)-Mo(1)	64.54(7)
S(3)-Mo(3)-Br(5)	135.74(15)	S(3)-Se(2)-Mo(2)	59.74(16)
Se(2)-Mo(3)-Br(5)	89.22(10)	S(3)-Se(2)-Mo(3)	59.55(16)
Se(3)-Mo(3)-Br(5)	87.64(10)	Mo(2)-Se(2)-Mo(3)	64.56(8)
S(1)-Mo(3)-Br(6)	164.95(16)	S(4)-Se(3)-Mo(1)	59.55(16)
S(4)-Mo(3)-Br(6)	83.34(15)	S(4)-Se(3)-Mo(3)	59.37(16)
S(3)-Mo(3)-Br(6)	82.58(15)	Mo(1)-Se(3)-Mo(3)	64.41(8)
Se(2)-Mo(3)-Br(6)	94.75(10)	C(2)-S(10)-C(3)	95.6(10)
Se(3)-Mo(3)-Br(6)	94.03(10)	C(4)-S(11)-C(2)	95.1(10)
Br(5)-Mo(3)-Br(6)	82.08(10)	C(1)-S(12)-C(5)	96.3(10)
S(1)-Mo(3)-Mo(2)	53.50(14)	C(1)-S(13)-C(6)	96.0(10)
S(4)-Mo(3)-Mo(2)	94.20(15)	C(5)-S(14)-C(9)	101.2(12)
S(3)-Mo(3)-Mo(2)	54.66(14)	C(4)-S(15)-C(8)	102.9(11)
Se(2)-Mo(3)-Mo(2)	57.52(8)	C(3)-S(16)-C(7)	99.6(10)
Se(3)-Mo(3)-Mo(2)	117.45(10)	C(6)-S(17)-C(10)	96.2(8)
Br(5)-Mo(3)-Mo(2)	124.66(10)	C(2)-C(1)-S(12)	124.2(15)
Br(6)-Mo(3)-Mo(2)	137.11(9)	C(2)-C(1)-S(13)	120.4(15)
S(1)-Mo(3)-Mo(1)	53.85(14)	S(12)-C(1)-S(13)	115.4(11)
S(4)-Mo(3)-Mo(1)	54.62(15)	C(1)-C(2)-S(10)	121.5(15)
S(3)-Mo(3)-Mo(1)	95.89(14)	C(1)-C(2)-S(11)	121.9(15)
Se(2)-Mo(3)-Mo(1)	117.11(9)	S(10)-C(2)-S(11)	116.6(10)
Se(3)-Mo(3)-Mo(1)	57.65(8)	C(4)-C(3)-S(16)	129.5(16)
Br(5)-Mo(3)-Mo(1)	122.66(10)	C(4)-C(3)-S(10)	114.2(15)
Br(6)-Mo(3)-Mo(1)	137.69(10)	S(16)-C(3)-S(10)	116.2(12)
Mo(2)-Mo(3)-Mo(1)	59.89(6)	C(3)-C(4)-S(11)	118.4(16)
Mo(2)-S(1)-Mo(3)	72.75(17)	C(3)-C(4)-S(15)	126.2(16)
Mo(2)-S(1)-Mo(1)	72.50(17)	S(11)-C(4)-S(15)	115.3(12)
Mo(3)-S(1)-Mo(1)	72.52(17)	C(6)-C(5)-S(14)	124.8(17)
Se(1)-S(2)-Mo(1)	69.23(18)	C(6)-C(5)-S(12)	116.1(16)
Se(1)-S(2)-Mo(2)	68.75(18)	S(14)-C(5)-S(12)	119.0(13)
Mo(1)-S(2)-Mo(2)	70.50(16)	C(5)-C(6)-S(17)	122.8(17)
Se(2)-S(3)-Mo(3)	69.29(17)	C(5)-C(6)-S(13)	116.1(16)
Se(2)-S(3)-Mo(2)	68.94(17)	S(17)-C(6)-S(13)	120.5(13)
Mo(3)-S(3)-Mo(2)	70.65(16)	C(8)-C(7)-S(16)	111.1(16)

Tabla 6.45 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
C(7)-C(8)-S(15)	114.6(17)	C(9)-C(10)-S(17)	117.7(14)
C(10)-C(9)-S(14)	119.6(19)		

6.2.5.3 ESTRUCTURA DE $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**21**)

Los cristales de $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**21**) se obtienen mediante oxidación electroquímica de una disolución acetonitrilo: dicloroetano (5:1) que contiene 20 mg del compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$ y 15 mg de $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$, tal como se describe en la sección experimental. Los cristales presentan forma de aguja de color negro y son estables al aire.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial P-1. Todos los átomos de la unidad clúster y del dador orgánico ET, se han refinado anisotrópicamente. En el último mapa de Fourier se ha localizado media molécula de acetonitrilo que se refinó anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno se han introducido como posiciones calculadas siguiendo un modelo “jinete”. Esta estructura se encuentra depositada en la base de datos CCDC con referencia 639726.

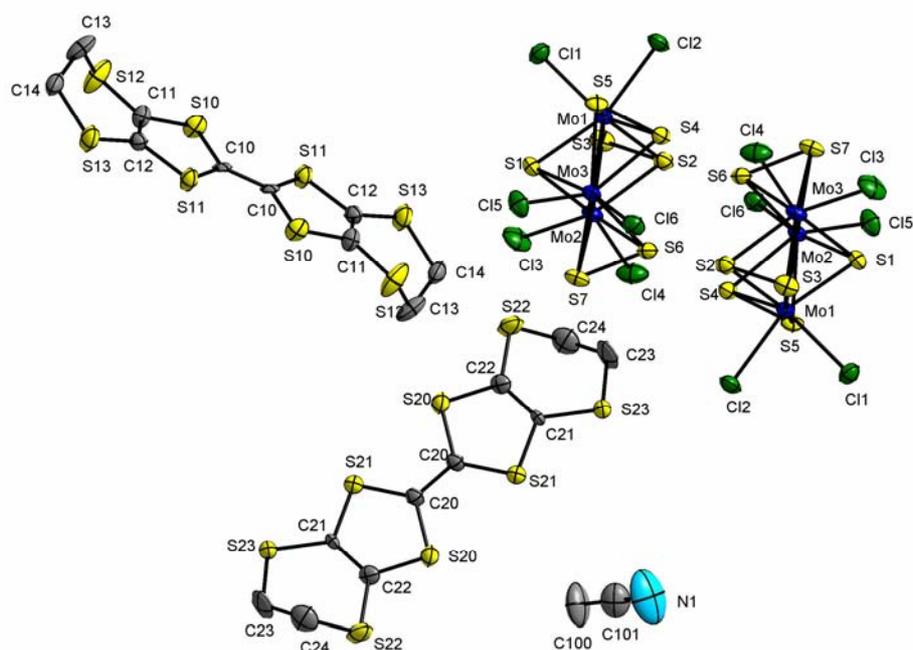


Figura 6.16

Estructura del compuesto $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

Tabla 6.46. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	(ET) ₂ [Mo ₃ S ₇ Cl ₆] ₂ · CH ₃ CN	Sistema cristalinico	Triclinico
Fórmula	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₆ Mo ₃ N S ₁₅	Peso fórmula	1150.64
Grupo espacial	P-1	α (°)	105.133(2)°
a (Å)	10.0467(10)	β (°)	92.035(2)°
b (Å)	11.3217(12)	γ (°)	99.297(3)°
c (Å)	14.8607(15)	Vol (Å³)	1604.9(3)
Z	2	Tamaño del cristal (mm)	0.09 x 0.08 x 0.05
Color	negro	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	2.381	F (000)	1116
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	2.643		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0612
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.1283
Límites θ (°)	1.89 y 25.00°	Límites h, k, l (min/máx)	-10 ≤ h ≤ 11 -10 ≤ k ≤ 13 -17 ≤ l ≤ 15
N° de reflexiones registradas	9263	N° de reflexiones independientes	5652
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	334	G. O. F. en F²	0.948
N° de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.1135
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0589	wR2 (todos los datos)	0.1147
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1058	Máx. desplazam./σ	<0.001
Δρ e⁻ residual (e · Å⁻³)	0.789 y -0.836		

$$R1 = \frac{\sum \| |F_0| - |F_c| \|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.47. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(1)	2.350(3)	S(4)-S(5)	2.032(4)
Mo(1)-S(4)	2.399(2)	S(6)-S(7)	2.018(4)
Mo(1)-S(2)	2.401(3)	S(10)-C(10)	1.682(9)
Mo(1)-Cl(1)	2.444(3)	S(10)-C(11)	1.710(11)
Mo(1)-S(5)	2.478(3)	S(11)-C(10)	1.697(10)
Mo(1)-Cl(2)	2.489(2)	S(11)-C(12)	1.731(10)
Mo(1)-S(3)	2.502(3)	S(12)-C(11)	1.720(10)
Mo(1)-Mo(2)	2.7517(11)	S(12)-C(13)	1.799(11)
Mo(1)-Mo(3)	2.7634(11)	S(13)-C(12)	1.745(10)
Mo(2)-S(1)	2.352(3)	S(13)-C(14)	1.810(10)
Mo(2)-S(2)	2.397(3)	C(10)-C(10)#1	1.417(18)
Mo(2)-S(6)	2.399(3)	C(11)-C(12)	1.355(13)
Mo(2)-Cl(3)	2.443(3)	C(13)-C(14)	1.496(15)
Mo(2)-S(7)	2.478(3)	S(20)-C(22)	1.698(10)
Mo(2)-Cl(4)	2.485(3)	S(20)-C(20)	1.713(9)
Mo(2)-S(3)	2.493(3)	S(21)-C(20)	1.666(10)
Mo(2)-Mo(3)	2.7702(12)	S(21)-C(21)	1.720(8)
Mo(3)-S(1)	2.352(3)	S(22)-C(22)	1.743(9)
Mo(3)-S(6)	2.393(3)	S(22)-C(24)	1.761(13)
Mo(3)-S(4)	2.403(3)	S(23)-C(21)	1.735(9)
Mo(3)-Cl(5)	2.433(3)	S(23)-C(23)	1.799(10)
Mo(3)-S(5)	2.486(2)	C(20)-C(20)#2	1.452(17)
Mo(3)-S(7)	2.498(3)	C(21)-C(22)	1.378(12)
Mo(3)-Cl(6)	2.561(3)	C(23)-C(24)	1.443(15)
S(2)-S(3)	2.018(4)		

Tabla 6.48. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(1)-S(4)	108.47(9)	S(1)-Mo(2)-Cl(3)	79.90(10)
S(1)-Mo(1)-S(2)	108.91(9)	S(2)-Mo(2)-Cl(3)	135.56(10)
S(4)-Mo(1)-S(2)	83.85(9)	S(6)-Mo(2)-Cl(3)	136.49(10)
S(1)-Mo(1)-Cl(1)	81.00(9)	S(1)-Mo(2)-S(7)	85.20(9)
S(4)-Mo(1)-Cl(1)	135.49(9)	S(2)-Mo(2)-S(7)	132.17(10)
S(2)-Mo(1)-Cl(1)	135.53(9)	S(6)-Mo(2)-S(7)	48.85(9)
S(1)-Mo(1)-S(5)	84.79(9)	Cl(3)-Mo(2)-S(7)	91.11(10)
S(4)-Mo(1)-S(5)	49.21(9)	S(1)-Mo(2)-Cl(4)	161.72(10)
S(2)-Mo(1)-S(5)	132.68(9)	S(2)-Mo(2)-Cl(4)	85.15(10)
Cl(1)-Mo(1)-S(5)	90.48(9)	S(6)-Mo(2)-Cl(4)	84.46(9)
S(1)-Mo(1)-Cl(2)	161.06(9)	Cl(3)-Mo(2)-Cl(4)	81.87(11)
S(4)-Mo(1)-Cl(2)	83.33(8)	S(7)-Mo(2)-Cl(4)	93.81(9)
S(2)-Mo(1)-Cl(2)	86.61(9)	S(1)-Mo(2)-S(3)	87.48(9)
Cl(1)-Mo(1)-Cl(2)	80.27(9)	S(2)-Mo(2)-S(3)	48.70(9)
S(5)-Mo(1)-Cl(2)	92.60(9)	S(6)-Mo(2)-S(3)	132.14(9)
S(1)-Mo(1)-S(3)	87.30(9)	Cl(3)-Mo(2)-S(3)	89.98(10)
S(4)-Mo(1)-S(3)	132.24(10)	S(7)-Mo(2)-S(3)	172.29(10)
S(2)-Mo(1)-S(3)	48.55(9)	Cl(4)-Mo(2)-S(3)	93.89(9)
Cl(1)-Mo(1)-S(3)	90.54(9)	S(1)-Mo(2)-Mo(1)	54.15(6)
S(5)-Mo(1)-S(3)	171.76(9)	S(2)-Mo(2)-Mo(1)	55.08(6)
Cl(2)-Mo(1)-S(3)	95.63(9)	S(6)-Mo(2)-Mo(1)	95.77(6)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.22(7)	Cl(3)-Mo(2)-Mo(1)	120.71(8)
S(4)-Mo(1)-Mo(2)	96.30(6)	S(7)-Mo(2)-Mo(1)	116.48(7)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	54.93(6)	Cl(4)-Mo(2)-Mo(1)	139.75(8)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(2)	121.80(7)	S(3)-Mo(2)-Mo(1)	56.74(6)
S(5)-Mo(1)-Mo(2)	116.49(7)	S(1)-Mo(2)-Mo(3)	53.92(6)
Cl(2)-Mo(1)-Mo(2)	141.15(8)	S(2)-Mo(2)-Mo(3)	94.69(7)
S(3)-Mo(1)-Mo(2)	56.41(6)	S(6)-Mo(2)-Mo(3)	54.59(6)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	54.04(6)	Cl(3)-Mo(2)-Mo(3)	122.37(9)
S(4)-Mo(1)-Mo(3)	54.92(6)	S(7)-Mo(2)-Mo(3)	56.51(6)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	94.76(6)	Cl(4)-Mo(2)-Mo(3)	138.64(8)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(3)	123.05(7)	S(3)-Mo(2)-Mo(3)	116.80(7)
S(5)-Mo(1)-Mo(3)	56.32(6)	Mo(1)-Mo(2)-Mo(3)	60.06(3)
Cl(2)-Mo(1)-Mo(3)	137.65(7)	S(1)-Mo(3)-S(6)	108.23(9)
S(3)-Mo(1)-Mo(3)	116.70(7)	S(1)-Mo(3)-S(4)	108.29(9)
Mo(2)-Mo(1)-Mo(3)	60.30(3)	S(6)-Mo(3)-S(4)	85.53(9)
S(1)-Mo(2)-S(2)	109.00(9)	S(1)-Mo(3)-Cl(5)	83.30(9)
S(1)-Mo(2)-S(6)	108.03(9)	S(6)-Mo(3)-Cl(5)	133.86(9)
S(2)-Mo(2)-S(6)	83.61(9)	S(4)-Mo(3)-Cl(5)	134.34(9)

Tabla 6.48 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(3)-S(5)	84.57(8)	S(5)-S(4)-Mo(1)	67.41(10)
S(6)-Mo(3)-S(5)	134.17(9)	S(5)-S(4)-Mo(3)	67.61(10)
S(4)-Mo(3)-S(5)	49.08(9)	Mo(1)-S(4)-Mo(3)	70.27(7)
Cl(5)-Mo(3)-S(5)	90.39(9)	S(4)-S(5)-Mo(1)	63.37(10)
S(1)-Mo(3)-S(7)	84.75(9)	S(4)-S(5)-Mo(3)	63.31(9)
S(6)-Mo(3)-S(7)	48.67(9)	Mo(1)-S(5)-Mo(3)	67.65(7)
S(4)-Mo(3)-S(7)	133.77(10)	S(7)-S(6)-Mo(3)	68.37(11)
Cl(5)-Mo(3)-S(7)	90.23(9)	S(7)-S(6)-Mo(2)	67.61(11)
S(5)-Mo(3)-S(7)	169.15(9)	Mo(3)-S(6)-Mo(2)	70.63(7)
S(1)-Mo(3)-Cl(6)	162.82(10)	S(6)-S(7)-Mo(2)	63.54(10)
S(6)-Mo(3)-Cl(6)	84.33(9)	S(6)-S(7)-Mo(3)	62.96(9)
S(4)-Mo(3)-Cl(6)	83.81(8)	Mo(2)-S(7)-Mo(3)	67.67(6)
Cl(5)-Mo(3)-Cl(6)	79.52(9)	C(10)-S(10)-C(11)	97.1(5)
S(5)-Mo(3)-Cl(6)	95.09(8)	C(10)-S(11)-C(12)	96.0(5)
S(7)-Mo(3)-Cl(6)	95.67(8)	C(11)-S(12)-C(13)	96.3(5)
S(1)-Mo(3)-Mo(1)	53.98(6)	C(12)-S(13)-C(14)	102.9(5)
S(6)-Mo(3)-Mo(1)	95.60(7)	C(10)#1-C(10)-S(10)	122.9(10)
S(4)-Mo(3)-Mo(1)	54.81(6)	C(10)#1-C(10)-S(11)	121.9(10)
Cl(5)-Mo(3)-Mo(1)	124.58(7)	S(10)-C(10)-S(11)	115.3(5)
S(5)-Mo(3)-Mo(1)	56.03(6)	C(12)-C(11)-S(10)	115.8(7)
S(7)-Mo(3)-Mo(1)	115.37(7)	C(12)-C(11)-S(12)	126.2(8)
Cl(6)-Mo(3)-Mo(1)	138.37(7)	S(10)-C(11)-S(12)	118.1(6)
S(1)-Mo(3)-Mo(2)	53.93(7)	C(11)-C(12)-S(11)	115.9(8)
S(6)-Mo(3)-Mo(2)	54.78(6)	C(11)-C(12)-S(13)	127.2(8)
S(4)-Mo(3)-Mo(2)	95.74(7)	S(11)-C(12)-S(13)	116.9(5)
Cl(5)-Mo(3)-Mo(2)	124.16(7)	C(14)-C(13)-S(12)	110.9(8)
S(5)-Mo(3)-Mo(2)	115.54(7)	C(13)-C(14)-S(13)	117.5(8)
S(7)-Mo(3)-Mo(2)	55.82(6)	C(22)-S(20)-C(20)	96.1(5)
Cl(6)-Mo(3)-Mo(2)	138.89(7)	C(20)-S(21)-C(21)	96.9(4)
Mo(1)-Mo(3)-Mo(2)	59.64(3)	C(22)-S(22)-C(24)	98.5(5)
Mo(1)-S(1)-Mo(3)	71.98(8)	C(21)-S(23)-C(23)	102.4(5)
Mo(1)-S(1)-Mo(2)	71.63(8)	C(20)#2-C(20)-S(21)	125.3(9)
Mo(3)-S(1)-Mo(2)	72.15(8)	C(20)#2-C(20)-S(20)	119.2(10)
S(3)-S(2)-Mo(2)	68.14(11)	S(21)-C(20)-S(20)	115.6(5)
S(3)-S(2)-Mo(1)	68.35(11)	C(22)-C(21)-S(21)	115.0(7)
Mo(2)-S(2)-Mo(1)	69.99(8)	C(22)-C(21)-S(23)	127.5(7)
S(2)-S(3)-Mo(2)	63.16(10)	S(21)-C(21)-S(23)	117.5(5)
S(2)-S(3)-Mo(1)	63.10(10)	C(21)-C(22)-S(20)	116.3(7)
Mo(2)-S(3)-Mo(1)	66.85(7)	C(21)-C(22)-S(22)	125.3(8)

Tabla 6.48 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(20)-C(22)-S(22)	118.1(6)	C(23)-C(24)-S(22)	113.8(10)
C(24)-C(23)-S(23)	118.9(8)		

6.2.5.4 ESTRUCTURA DE $(\text{ET})_8[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**22**)

Los cristales de $(\text{ET})_8[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**22**) se obtienen mediante oxidación electroquímica de una disolución acetonitrilo: dicloroetano (5:1) que contiene 20 mg del compuesto $(\text{n-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$ y 15 mg de $\text{n-Bu}_4\text{NCl}$, tal como se describe en la sección experimental. Los cristales presentan forma de placa de color amarillo y son estables al aire.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial P-1. Todos los átomos de la unidad clúster y del dador orgánico ET, se han refinado anisotrópicamente. La densidad electrónica residual se ha asignado a una molécula de acetonitrilo que se refinó anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno se han introducido como posiciones calculadas siguiendo un modelo “jinete”. Esta estructura se encuentra depositada en la base de datos CCDC con referencia 639727.

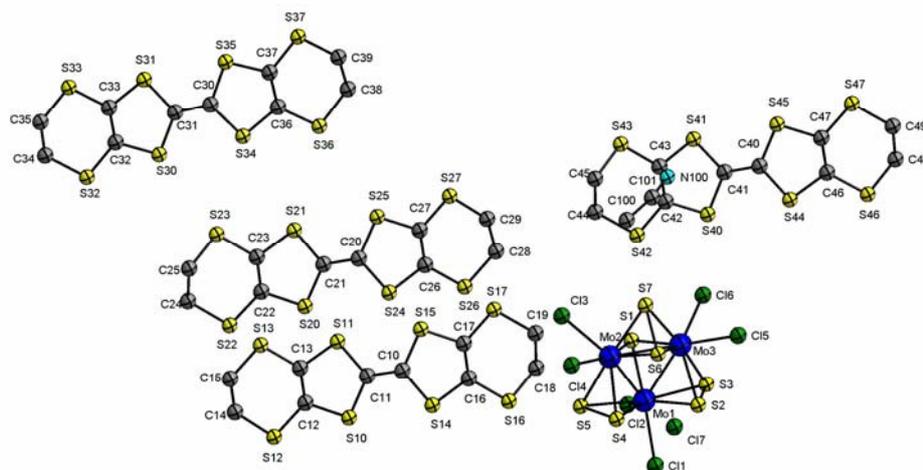


Figura 6.17

Estructura del compuesto $(\text{ET})_8[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

Tabla 6.49. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	(ET) ₈ (Mo ₃ S ₇ Cl ₆) ₂ Cl · CH ₃ CN		
Fórmula	C ₄₂ H ₃₅ Cl _{6,50} Mo ₃ N S ₃₉	Sistema cristalinico	Triclinico
Grupo espacial	P-1	Peso fórmula	2322.30
a (Å)	11.8603(9)	α (°)	69.390(2)°
b (Å)	17.3577(13)	β (°)	88.139(2)°
c (Å)	20.8821(15)	γ (°)	73.734(2)°
Z	2	Vol (Å³)	3852.3(5)
Color	amarillo	Tamaño del cristal (mm)	0.27 x 0.18 x 0.04
d_{calc} (mg/m³)	2.002	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	1.800	F (000)	2309
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0552
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.1687
Límites θ (°)	1.04 y 30.00°	Límites h, k, l (min/máx)	-16 ≤ h ≤ 16 -23 ≤ k ≤ 24 -28 ≤ l ≤ 24
N° de reflexiones registradas	31354	N° de reflexiones independientes	21770
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	811	G. O. F. en F²	0.992
N° de restricciones	0		
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0655	R1 (todos los datos)	0.1759
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1124	wR2 (todos los datos)	0.1549
Δρ e⁻ residual (e · Å⁻³)	1.023 y -0.703	Máx. desplazam./σ	<0.001

$$R1 = \sum \|F_0\| - |F_c| / \sum F_0 \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.50. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(1)	2.3547(19)	S(16)-C(16)	1.755(7)
Mo(1)-S(4)	2.3868(19)	S(16)-C(18)	1.778(8)
Mo(1)-S(2)	2.3970(19)	S(17)-C(17)	1.742(7)
Mo(1)-S(5)	2.4736(18)	S(17)-C(19)	1.805(8)
Mo(1)-Cl(2)	2.4801(19)	C(10)-C(11)	1.364(9)
Mo(1)-S(3)	2.4807(18)	C(12)-C(13)	1.338(10)
Mo(1)-Cl(1)	2.4962(19)	C(14)-C(15)	1.277(14)
Mo(1)-Mo(3)	2.7501(8)	C(16)-C(17)	1.337(10)
Mo(1)-Mo(2)	2.7560(8)	C(18)-C(19)	1.501(11)
Mo(2)-S(1)	2.350(2)	S(20)-C(21)	1.737(8)
Mo(2)-S(4)	2.388(2)	S(20)-C(22)	1.745(8)
Mo(2)-S(6)	2.3883(19)	S(21)-C(21)	1.743(8)
Mo(2)-Cl(3)	2.456(2)	S(21)-C(23)	1.745(7)
Mo(2)-S(5)	2.488(2)	S(22)-C(22)	1.745(7)
Mo(2)-S(7)	2.498(2)	S(22)-C(24)	1.821(10)
Mo(2)-Cl(4)	2.507(2)	S(23)-C(23)	1.766(8)
Mo(2)-Mo(3)	2.7645(8)	S(23)-C(25)	1.788(8)
Mo(3)-S(1)	2.3600(19)	S(24)-C(26)	1.748(7)
Mo(3)-S(2)	2.3795(19)	S(24)-C(20)	1.749(8)
Mo(3)-S(6)	2.395(2)	S(25)-C(20)	1.738(7)
Mo(3)-Cl(6)	2.4573(19)	S(25)-C(27)	1.750(7)
Mo(3)-S(3)	2.4691(19)	S(26)-C(26)	1.749(8)
Mo(3)-S(7)	2.482(2)	S(26)-C(28)	1.801(9)
Mo(3)-Cl(5)	2.5115(19)	S(27)-C(27)	1.738(7)
S(2)-S(3)	2.035(3)	S(27)-C(29)	1.795(8)
S(4)-S(5)	2.036(3)	C(20)-C(21)	1.368(10)
S(6)-S(7)	2.034(3)	C(22)-C(23)	1.328(10)
S(10)-C(11)	1.727(7)	C(24)-C(25)	1.495(11)
S(10)-C(12)	1.747(7)	C(26)-C(27)	1.348(10)
S(11)-C(11)	1.729(7)	C(28)-C(29)	1.440(11)
S(11)-C(13)	1.740(7)	S(30)-C(31)	1.723(8)
S(12)-C(14)	1.745(11)	S(30)-C(32)	1.748(8)
S(12)-C(12)	1.754(7)	S(31)-C(31)	1.726(7)
S(13)-C(13)	1.729(8)	S(31)-C(33)	1.726(7)
S(13)-C(15)	1.730(10)	S(32)-C(32)	1.728(8)
S(14)-C(16)	1.729(7)	S(32)-C(34)	1.773(11)
S(14)-C(10)	1.740(7)	S(33)-C(35)	1.712(10)
S(15)-C(10)	1.726(7)	S(33)-C(33)	1.733(7)
S(15)-C(17)	1.739(7)	S(34)-C(30)	1.731(7)

Tabla 6.50. (Continuación). Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
S(34)-C(36)	1.743(7)	S(42)-C(44)	1.808(9)
S(35)-C(30)	1.721(7)	S(43)-C(43)	1.753(7)
S(35)-C(37)	1.729(7)	S(43)-C(45)	1.787(9)
S(36)-C(36)	1.741(8)	S(44)-C(40)	1.725(7)
S(36)-C(38)	1.783(9)	S(44)-C(46)	1.738(8)
S(37)-C(37)	1.733(7)	S(45)-C(40)	1.729(7)
S(37)-C(39)	1.790(8)	S(45)-C(47)	1.748(7)
C(30)-C(31)	1.374(9)	S(46)-C(46)	1.745(8)
C(32)-C(33)	1.349(10)	S(46)-C(48)	1.775(9)
C(34)-C(35)	1.354(14)	S(47)-C(47)	1.747(7)
C(36)-C(37)	1.351(10)	S(47)-C(49)	1.769(9)
C(38)-C(39)	1.481(12)	C(40)-C(41)	1.357(9)
S(40)-C(41)	1.736(7)	C(42)-C(43)	1.351(10)
S(40)-C(42)	1.742(7)	C(44)-C(45)	1.447(12)
S(41)-C(43)	1.729(7)	C(46)-C(47)	1.341(10)
S(41)-C(41)	1.733(7)	C(48)-C(49)	1.485(12)
S(42)-C(42)	1.744(7)		

Tabla 6.51. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(1)-S(4)	108.44(7)	S(1)-Mo(2)-Cl(3)	82.79(7)
S(1)-Mo(1)-S(2)	108.60(6)	S(4)-Mo(2)-Cl(3)	136.20(8)
S(4)-Mo(1)-S(2)	84.11(7)	S(6)-Mo(2)-Cl(3)	133.29(8)
S(1)-Mo(1)-S(5)	85.34(7)	S(1)-Mo(2)-S(5)	85.11(7)
S(4)-Mo(1)-S(5)	49.48(7)	S(4)-Mo(2)-S(5)	49.30(7)
S(2)-Mo(1)-S(5)	133.29(7)	S(6)-Mo(2)-S(5)	133.29(7)
S(1)-Mo(1)-Cl(2)	82.55(6)	Cl(3)-Mo(2)-S(5)	91.79(8)
S(4)-Mo(1)-Cl(2)	133.61(6)	S(1)-Mo(2)-S(7)	84.87(7)
S(2)-Mo(1)-Cl(2)	136.30(6)	S(4)-Mo(2)-S(7)	133.04(7)
S(5)-Mo(1)-Cl(2)	88.60(6)	S(6)-Mo(2)-S(7)	49.12(7)
S(1)-Mo(1)-S(3)	85.52(7)	Cl(3)-Mo(2)-S(7)	89.06(8)
S(4)-Mo(1)-S(3)	133.08(7)	S(5)-Mo(2)-S(7)	169.75(7)
S(2)-Mo(1)-S(3)	49.28(6)	S(1)-Mo(2)-Cl(4)	163.48(7)
S(5)-Mo(1)-S(3)	170.74(7)	S(4)-Mo(2)-Cl(4)	81.28(7)
Cl(2)-Mo(1)-S(3)	91.68(6)	S(6)-Mo(2)-Cl(4)	85.16(7)
S(1)-Mo(1)-Cl(1)	164.01(7)	Cl(3)-Mo(2)-Cl(4)	81.04(8)
S(4)-Mo(1)-Cl(1)	84.01(7)	S(5)-Mo(2)-Cl(4)	92.05(7)
S(2)-Mo(1)-Cl(1)	82.07(6)	S(7)-Mo(2)-Cl(4)	98.16(8)
S(5)-Mo(1)-Cl(1)	95.98(7)	S(1)-Mo(2)-Mo(1)	54.22(5)
Cl(2)-Mo(1)-Cl(1)	81.55(7)	S(4)-Mo(2)-Mo(1)	54.73(5)
S(3)-Mo(1)-Cl(1)	93.21(6)	S(6)-Mo(2)-Mo(1)	95.51(5)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	54.41(5)	Cl(3)-Mo(2)-Mo(1)	124.93(6)
S(4)-Mo(1)-Mo(3)	95.45(5)	S(5)-Mo(2)-Mo(1)	56.01(5)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	54.55(5)	S(7)-Mo(2)-Mo(1)	115.66(5)
S(5)-Mo(1)-Mo(3)	116.70(5)	Cl(4)-Mo(2)-Mo(1)	135.54(6)
Cl(2)-Mo(1)-Mo(3)	124.66(5)	S(1)-Mo(2)-Mo(3)	54.22(5)
S(3)-Mo(1)-Mo(3)	56.05(5)	S(4)-Mo(2)-Mo(3)	95.06(5)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(3)	136.28(5)	S(6)-Mo(2)-Mo(3)	54.82(5)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.07(5)	Cl(3)-Mo(2)-Mo(3)	123.42(7)
S(4)-Mo(1)-Mo(2)	54.76(5)	S(5)-Mo(2)-Mo(3)	115.69(5)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	95.35(5)	S(7)-Mo(2)-Mo(3)	56.00(5)
S(5)-Mo(1)-Mo(2)	56.51(5)	Cl(4)-Mo(2)-Mo(3)	139.93(6)
Cl(2)-Mo(1)-Mo(2)	122.94(5)	Mo(1)-Mo(2)-Mo(3)	59.76(2)
S(3)-Mo(1)-Mo(2)	116.24(5)	S(1)-Mo(3)-S(2)	109.02(7)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(2)	138.65(5)	S(1)-Mo(3)-S(6)	108.02(7)
Mo(3)-Mo(1)-Mo(2)	60.27(2)	S(2)-Mo(3)-S(6)	84.46(7)
S(1)-Mo(2)-S(4)	108.55(7)	S(1)-Mo(3)-Cl(6)	82.99(7)
S(1)-Mo(2)-S(6)	108.58(7)	S(2)-Mo(3)-Cl(6)	132.03(7)
S(4)-Mo(2)-S(6)	84.35(7)	S(6)-Mo(3)-Cl(6)	137.27(7)

Tabla 6.51 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(3)-S(3)	85.67(7)	S(5)-S(4)-Mo(1)	67.48(8)
S(2)-Mo(3)-S(3)	49.59(7)	S(5)-S(4)-Mo(2)	67.91(8)
S(6)-Mo(3)-S(3)	133.68(7)	Mo(1)-S(4)-Mo(2)	70.51(6)
Cl(6)-Mo(3)-S(3)	87.19(7)	S(4)-S(5)-Mo(1)	63.04(7)
S(1)-Mo(3)-S(7)	85.03(7)	S(4)-S(5)-Mo(2)	62.79(7)
S(2)-Mo(3)-S(7)	133.43(7)	Mo(1)-S(5)-Mo(2)	67.49(5)
S(6)-Mo(3)-S(7)	49.24(7)	S(7)-S(6)-Mo(2)	68.26(8)
Cl(6)-Mo(3)-S(7)	92.78(7)	S(7)-S(6)-Mo(3)	67.60(8)
S(3)-Mo(3)-S(7)	170.63(7)	Mo(2)-S(6)-Mo(3)	70.61(6)
S(1)-Mo(3)-Cl(5)	164.50(7)	S(6)-S(7)-Mo(3)	63.16(7)
S(2)-Mo(3)-Cl(5)	82.14(7)	S(6)-S(7)-Mo(2)	62.62(8)
S(6)-Mo(3)-Cl(5)	83.23(7)	Mo(3)-S(7)-Mo(2)	67.43(5)
Cl(6)-Mo(3)-Cl(5)	81.52(7)	C(11)-S(10)-C(12)	95.3(4)
S(3)-Mo(3)-Cl(5)	94.20(7)	C(11)-S(11)-C(13)	95.6(4)
S(7)-Mo(3)-Cl(5)	95.06(7)	C(14)-S(12)-C(12)	99.7(5)
S(1)-Mo(3)-Mo(1)	54.23(5)	C(13)-S(13)-C(15)	101.7(5)
S(2)-Mo(3)-Mo(1)	55.14(5)	C(16)-S(14)-C(10)	95.3(4)
S(6)-Mo(3)-Mo(1)	95.50(5)	C(10)-S(15)-C(17)	96.1(3)
Cl(6)-Mo(3)-Mo(1)	122.28(6)	C(16)-S(16)-C(18)	101.6(4)
S(3)-Mo(3)-Mo(1)	56.45(4)	C(17)-S(17)-C(19)	101.0(4)
S(7)-Mo(3)-Mo(1)	116.43(5)	C(11)-C(10)-S(15)	122.8(6)
Cl(5)-Mo(3)-Mo(1)	137.07(5)	C(11)-C(10)-S(14)	122.7(6)
S(1)-Mo(3)-Mo(2)	53.90(5)	S(15)-C(10)-S(14)	114.4(4)
S(2)-Mo(3)-Mo(2)	95.54(5)	C(10)-C(11)-S(10)	122.6(6)
S(6)-Mo(3)-Mo(2)	54.58(5)	C(10)-C(11)-S(11)	122.1(6)
Cl(6)-Mo(3)-Mo(2)	125.82(5)	S(10)-C(11)-S(11)	115.2(4)
S(3)-Mo(3)-Mo(2)	116.33(5)	C(13)-C(12)-S(10)	117.0(6)
S(7)-Mo(3)-Mo(2)	56.57(5)	C(13)-C(12)-S(12)	128.6(6)
Cl(5)-Mo(3)-Mo(2)	137.67(5)	S(10)-C(12)-S(12)	114.4(4)
Mo(1)-Mo(3)-Mo(2)	59.97(2)	C(12)-C(13)-S(13)	128.6(6)
Mo(2)-S(1)-Mo(1)	71.71(6)	C(12)-C(13)-S(11)	116.9(5)
Mo(2)-S(1)-Mo(3)	71.87(6)	S(13)-C(13)-S(11)	114.5(4)
Mo(1)-S(1)-Mo(3)	71.37(5)	C(15)-C(14)-S(12)	129.6(9)
S(3)-S(2)-Mo(3)	67.50(8)	C(14)-C(15)-S(13)	128.4(9)
S(3)-S(2)-Mo(1)	67.50(7)	C(17)-C(16)-S(14)	117.9(5)
Mo(3)-S(2)-Mo(1)	70.31(5)	C(17)-C(16)-S(16)	127.7(5)
S(2)-S(3)-Mo(3)	62.91(7)	S(14)-C(16)-S(16)	114.4(4)
S(2)-S(3)-Mo(1)	63.22(7)	C(16)-C(17)-S(15)	116.2(5)
Mo(3)-S(3)-Mo(1)	67.50(5)	C(16)-C(17)-S(17)	129.4(6)

Tabla 6.51 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(15)-C(17)-S(17)	114.4(4)	C(36)-S(36)-C(38)	102.3(4)
C(19)-C(18)-S(16)	114.8(6)	C(37)-S(37)-C(39)	99.0(4)
C(18)-C(19)-S(17)	114.9(6)	C(31)-C(30)-S(35)	121.9(6)
C(21)-S(20)-C(22)	95.4(4)	C(31)-C(30)-S(34)	123.4(6)
C(21)-S(21)-C(23)	94.4(4)	S(35)-C(30)-S(34)	114.7(4)
C(22)-S(22)-C(24)	102.9(4)	C(30)-C(31)-S(30)	123.1(6)
C(23)-S(23)-C(25)	100.7(4)	C(30)-C(31)-S(31)	121.4(6)
C(26)-S(24)-C(20)	95.3(4)	S(30)-C(31)-S(31)	115.5(4)
C(20)-S(25)-C(27)	96.0(4)	C(33)-C(32)-S(32)	129.0(6)
C(26)-S(26)-C(28)	100.5(4)	C(33)-C(32)-S(30)	116.7(5)
C(27)-S(27)-C(29)	101.3(4)	S(32)-C(32)-S(30)	114.3(5)
C(21)-C(20)-S(25)	122.8(6)	C(32)-C(33)-S(31)	117.0(5)
C(21)-C(20)-S(24)	122.7(6)	C(32)-C(33)-S(33)	127.7(6)
S(25)-C(20)-S(24)	114.5(4)	S(31)-C(33)-S(33)	115.2(4)
C(20)-C(21)-S(20)	123.1(6)	C(35)-C(34)-S(32)	123.5(8)
C(20)-C(21)-S(21)	121.9(6)	C(34)-C(35)-S(33)	127.6(9)
S(20)-C(21)-S(21)	115.0(4)	C(37)-C(36)-S(36)	128.7(6)
C(23)-C(22)-S(20)	116.5(6)	C(37)-C(36)-S(34)	116.2(5)
C(23)-C(22)-S(22)	128.8(6)	S(36)-C(36)-S(34)	115.1(5)
S(20)-C(22)-S(22)	114.6(5)	C(36)-C(37)-S(35)	117.0(5)
C(22)-C(23)-S(21)	118.4(6)	C(36)-C(37)-S(37)	127.5(6)
C(22)-C(23)-S(23)	127.8(6)	S(35)-C(37)-S(37)	115.5(4)
S(21)-C(23)-S(23)	113.8(4)	C(39)-C(38)-S(36)	118.3(6)
C(25)-C(24)-S(22)	114.5(6)	C(38)-C(39)-S(37)	113.5(6)
C(24)-C(25)-S(23)	114.7(6)	C(41)-S(40)-C(42)	96.1(4)
C(27)-C(26)-S(24)	117.6(6)	C(43)-S(41)-C(41)	95.5(3)
C(27)-C(26)-S(26)	127.6(6)	C(42)-S(42)-C(44)	99.7(4)
S(24)-C(26)-S(26)	114.8(4)	C(43)-S(43)-C(45)	101.0(4)
C(26)-C(27)-S(27)	129.3(6)	C(40)-S(44)-C(46)	95.5(4)
C(26)-C(27)-S(25)	116.3(6)	C(40)-S(45)-C(47)	95.2(4)
S(27)-C(27)-S(25)	114.3(4)	C(46)-S(46)-C(48)	100.6(4)
C(29)-C(28)-S(26)	116.4(6)	C(47)-S(47)-C(49)	101.6(4)
C(28)-C(29)-S(27)	115.6(6)	C(41)-C(40)-S(44)	122.4(6)
C(31)-S(30)-C(32)	95.0(4)	C(41)-C(40)-S(45)	122.3(6)
C(31)-S(31)-C(33)	95.6(4)	S(44)-C(40)-S(45)	115.2(4)
C(32)-S(32)-C(34)	101.4(5)	C(40)-C(41)-S(41)	123.5(6)
C(35)-S(33)-C(33)	102.9(5)	C(40)-C(41)-S(40)	122.1(6)
C(30)-S(34)-C(36)	95.9(4)	S(41)-C(41)-S(40)	114.3(4)
C(30)-S(35)-C(37)	96.3(4)	C(43)-C(42)-S(40)	115.4(5)

Tabla 6.51 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
C(43)-C(42)-S(42)	128.5(5)	C(47)-C(46)-S(46)	127.7(6)
S(40)-C(42)-S(42)	116.1(4)	S(44)-C(46)-S(46)	115.2(5)
C(42)-C(43)-S(41)	118.1(5)	C(46)-C(47)-S(47)	129.6(6)
C(42)-C(43)-S(43)	128.4(6)	C(46)-C(47)-S(45)	116.7(6)
S(41)-C(43)-S(43)	113.4(4)	S(47)-C(47)-S(45)	113.7(5)
C(45)-C(44)-S(42)	114.9(7)	C(49)-C(48)-S(46)	116.5(7)
C(44)-C(45)-S(43)	116.4(7)	C(48)-C(49)-S(47)	116.7(7)
C(47)-C(46)-S(44)	117.1(6)		

6.2.5.5 ESTRUCTURA DE $(I_2\text{-EDT-TTF})_4[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (23)

Los cristales de $(I_2\text{-EDT-TTF})_4[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (23) se obtienen mediante oxidación electroquímica de una disolución que contiene 20 mg del compuesto $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]$, 15 mg de $n\text{-Bu}_4\text{NCl}$ y 10 mg de $I_2\text{-EDT-TTF}$ tal como se describe en la sección experimental. Los cristales presentan forma de placas de color negro y son estables al aire.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial P-1 perteneciente al sistema cristalino triclinico. Todos los átomos de la unidad clúster y del dador orgánico ET, se han refinado anisotrópicamente. Un carbono perteneciente a una molécula de ET aparece desordenado, ocupando 2 posiciones (C8D y C8D') diferentes con un factor de ocupación de 0.5 cada una. Tras el último refinamiento queda densidad electrónica residual que se ha asignado a una molécula de acetonitrilo que se refinó anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno se han introducido como posiciones calculadas con un modelo "jinete".

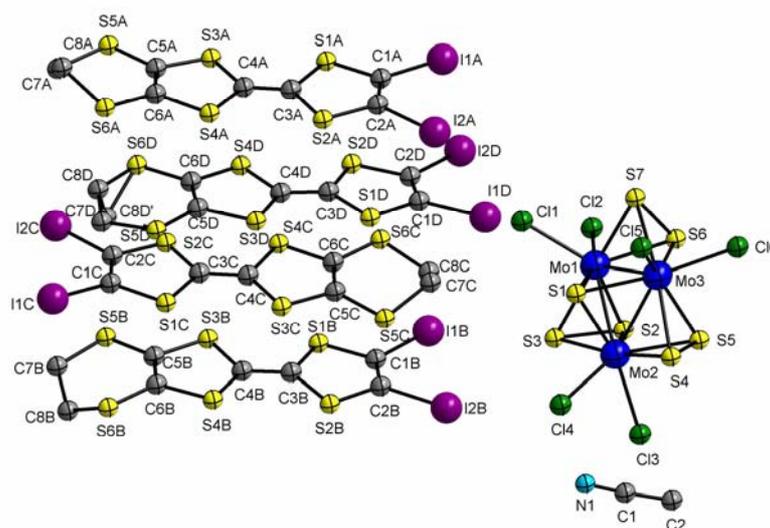


Figura 6.18

Estructura del compuesto $(I_2\text{-EDT-TTF})_4[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

Tabla 6.52. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinós</i>			
Especie	(I ₂ -EDT-TTF) ₄ (Mo ₃ S ₇ Cl ₆) · CH ₃ CN		
Fórmula	C ₃₄ H ₁₉ Cl ₆ I ₈ Mo ₃ N S ₃₁	Sistema cristalinó	Triclínico
Grupo espacial	P-1	Peso fórmula	2951.08
a (Å)	13.6879(4)	α (°)	76.265(10)°
b (Å)	14.8842(3)	β (°)	74.578(2)°
c (Å)	20.1813(5)	γ (°)	78.055(10)°
Z	2	Vol (Å³)	3804.53(16)
Color	negro	Tamaño del cristal (mm)	0.11 x 0.035 x 0.03
d_{calc} (mg/m³)	2.576	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	4.827	F (000)	2756
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.1269
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.1494
Límites θ (°)	1.07 y 27.59°	Límites h, k, l (min/máx)	-17 ≤ h ≤ 17 -18 ≤ k ≤ 19 -26 ≤ l ≤ 26
N° de reflexiones registradas	63914	N° de reflexiones independientes	17437
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	742	G. O. F. en F²	0.922
N° de restricciones	0		
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0624	R1 (todos los datos)	0.1671
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1542	wR2 (todos los datos)	0.2348
Δρ e- residual (e · Å⁻³)	1.677 y -1.353	Máx. desplazam./σ	0.001

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.53. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(1)	2.351(3)	S(6A)-C(6A)	1.748(16)
Mo(1)-S(6)	2.389(4)	S(6A)-C(8A)	1.792(17)
Mo(1)-S(2)	2.390(4)	C(1A)-C(2A)	1.36(2)
Mo(1)-Cl(1)	2.432(4)	C(3A)-C(4A)	1.34(2)
Mo(1)-S(3)	2.491(4)	C(5A)-C(6A)	1.39(2)
Mo(1)-S(7)	2.492(4)	C(7A)-C(8A)	1.50(2)
Mo(1)-Cl(2)	2.526(4)	I(1B)-C(1B)	2.062(14)
Mo(1)-Mo(3)	2.7357(17)	I(2B)-C(2B)	2.092(17)
Mo(1)-Mo(2)	2.7729(17)	S(1B)-C(1B)	1.737(16)
Mo(2)-S(1)	2.362(4)	S(1B)-C(3B)	1.755(14)
Mo(2)-S(2)	2.396(4)	S(2B)-C(2B)	1.737(16)
Mo(2)-S(4)	2.405(4)	S(2B)-C(3B)	1.742(16)
Mo(2)-Cl(3)	2.441(4)	S(3B)-C(4B)	1.723(16)
Mo(2)-S(5)	2.496(4)	S(3B)-C(5B)	1.734(15)
Mo(2)-S(3)	2.508(4)	S(4B)-C(4B)	1.731(15)
Mo(2)-Cl(4)	2.533(4)	S(4B)-C(6B)	1.760(15)
Mo(2)-Mo(3)	2.7578(17)	S(5B)-C(5B)	1.725(18)
Mo(3)-S(1)	2.357(4)	S(5B)-C(7B)	1.843(17)
Mo(3)-S(4)	2.383(4)	S(6B)-C(6B)	1.749(14)
Mo(3)-S(6)	2.400(4)	S(6B)-C(8B)	1.77(2)
Mo(3)-Cl(5)	2.444(4)	C(1B)-C(2B)	1.32(2)
Mo(3)-Cl(6)	2.473(4)	C(3B)-C(4B)	1.39(2)
Mo(3)-S(7)	2.481(4)	C(5B)-C(6B)	1.35(2)
Mo(3)-S(5)	2.494(4)	C(7B)-C(8B)	1.43(2)
S(2)-S(3)	2.028(5)	I(1C)-C(1C)	2.070(16)
S(5)-S(4)	2.034(5)	I(2C)-C(2C)	2.087(15)
S(6)-S(7)	2.010(5)	S(1C)-C(3C)	1.742(15)
I(1A)-C(1A)	2.064(14)	S(1C)-C(1C)	1.758(16)
I(2A)-C(2A)	2.073(17)	S(2C)-C(2C)	1.708(16)
S(1A)-C(1A)	1.761(15)	S(2C)-C(3C)	1.731(15)
S(1A)-C(3A)	1.761(16)	S(3C)-C(4C)	1.708(14)
S(2A)-C(2A)	1.717(17)	S(3C)-C(5C)	1.734(16)
S(2A)-C(3A)	1.745(17)	S(4C)-C(6C)	1.698(19)
S(3A)-C(5A)	1.740(17)	S(4C)-C(4C)	1.722(13)
S(3A)-C(4A)	1.762(16)	S(5C)-C(5C)	1.762(16)
S(4A)-C(6A)	1.730(17)	S(5C)-C(7C)	1.772(17)
S(4A)-C(4A)	1.757(16)	S(6C)-C(6C)	1.738(17)
S(5A)-C(5A)	1.750(16)	S(6C)-C(8C)	1.78(2)
S(5A)-C(7A)	1.80(2)	C(1C)-C(2C)	1.34(2)

Tabla 6.53. (Continuación). Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
C(3C)-C(4C)	1.38(2)	S(5D)-C(5D)	1.747(14)
C(5C)-C(6C)	1.36(2)	S(5D)-C(7D)	1.78(2)
C(7C)-C(8C)	1.43(3)	S(6D)-C(8D)	1.62(5)
I(1D)-C(1D)	2.073(15)	S(6D)-C(6D)	1.740(15)
I(2D)-C(2D)	2.088(14)	S(6D)-C(8D')	1.86(4)
S(1D)-C(3D)	1.719(15)	C(1D)-C(2D)	1.347(19)
S(1D)-C(1D)	1.745(15)	C(3D)-C(4D)	1.37(2)
S(2D)-C(2D)	1.729(16)	C(5D)-C(6D)	1.36(2)
S(2D)-C(3D)	1.738(13)	C(7D)-C(8D')	1.40(4)
S(3D)-C(4D)	1.732(14)	C(7D)-C(8D)	1.45(5)
S(3D)-C(5D)	1.742(17)	N(1)-C(1)	1.17(3)
S(4D)-C(6D)	1.714(16)	C(1)-C(2)	1.37(3)
S(4D)-C(4D)	1.726(15)		

Tabla 6.54. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(1)-S(6)	109.62(13)	S(1)-Mo(2)-Cl(3)	83.30(13)
S(1)-Mo(1)-S(2)	108.16(13)	S(2)-Mo(2)-Cl(3)	135.29(14)
S(6)-Mo(1)-S(2)	84.97(13)	S(4)-Mo(2)-Cl(3)	133.90(14)
S(1)-Mo(1)-Cl(1)	83.02(13)	S(1)-Mo(2)-S(5)	86.38(13)
S(6)-Mo(1)-Cl(1)	130.83(15)	S(2)-Mo(2)-S(5)	133.59(13)
S(2)-Mo(1)-Cl(1)	137.57(15)	S(4)-Mo(2)-S(5)	48.98(12)
S(1)-Mo(1)-S(3)	84.17(13)	Cl(3)-Mo(2)-S(5)	89.26(13)
S(6)-Mo(1)-S(3)	133.68(14)	S(1)-Mo(2)-S(3)	83.57(13)
S(2)-Mo(1)-S(3)	49.05(13)	S(2)-Mo(2)-S(3)	48.79(13)
Cl(1)-Mo(1)-S(3)	93.79(14)	S(4)-Mo(2)-S(3)	133.06(13)
S(1)-Mo(1)-S(7)	87.21(13)	Cl(3)-Mo(2)-S(3)	91.72(13)
S(6)-Mo(1)-S(7)	48.59(13)	S(5)-Mo(2)-S(3)	169.72(14)
S(2)-Mo(1)-S(7)	133.33(14)	S(1)-Mo(2)-Cl(4)	163.24(13)
Cl(1)-Mo(1)-S(7)	86.75(14)	S(2)-Mo(2)-Cl(4)	84.18(13)
S(3)-Mo(1)-S(7)	171.23(13)	S(4)-Mo(2)-Cl(4)	84.14(13)
S(1)-Mo(1)-Cl(2)	163.94(14)	Cl(3)-Mo(2)-Cl(4)	79.95(14)
S(6)-Mo(1)-Cl(2)	84.05(13)	S(5)-Mo(2)-Cl(4)	94.06(14)
S(2)-Mo(1)-Cl(2)	80.72(13)	S(3)-Mo(2)-Cl(4)	96.18(13)
Cl(1)-Mo(1)-Cl(2)	81.55(13)	S(1)-Mo(2)-Mo(3)	54.15(10)
S(3)-Mo(1)-Cl(2)	92.41(13)	S(2)-Mo(2)-Mo(3)	95.88(10)
S(7)-Mo(1)-Cl(2)	96.33(13)	S(4)-Mo(2)-Mo(3)	54.44(9)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	54.56(10)	Cl(3)-Mo(2)-Mo(3)	123.27(11)
S(6)-Mo(1)-Mo(3)	55.34(9)	S(5)-Mo(2)-Mo(3)	56.41(9)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	96.62(10)	S(3)-Mo(2)-Mo(3)	115.12(10)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(3)	121.34(11)	Cl(4)-Mo(2)-Mo(3)	138.25(11)
S(3)-Mo(1)-Mo(3)	116.49(10)	S(1)-Mo(2)-Mo(1)	53.78(9)
S(7)-Mo(1)-Mo(3)	56.42(10)	S(2)-Mo(2)-Mo(1)	54.48(9)
Cl(2)-Mo(1)-Mo(3)	139.30(10)	S(4)-Mo(2)-Mo(1)	93.99(10)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.14(10)	Cl(3)-Mo(2)-Mo(1)	125.73(11)
S(6)-Mo(1)-Mo(2)	95.18(10)	S(5)-Mo(2)-Mo(1)	115.67(10)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	54.71(9)	S(3)-Mo(2)-Mo(1)	56.01(9)
Cl(1)-Mo(1)-Mo(2)	127.14(11)	Cl(4)-Mo(2)-Mo(1)	138.55(11)
S(3)-Mo(1)-Mo(2)	56.60(9)	Mo(3)-Mo(2)-Mo(1)	59.29(4)
S(7)-Mo(1)-Mo(2)	116.49(10)	S(1)-Mo(3)-S(4)	109.25(13)
Cl(2)-Mo(1)-Mo(2)	135.20(10)	S(1)-Mo(3)-S(6)	109.07(13)
Mo(3)-Mo(1)-Mo(2)	60.08(4)	S(4)-Mo(3)-S(6)	82.60(13)
S(1)-Mo(2)-S(2)	107.59(13)	S(1)-Mo(3)-Cl(5)	81.90(14)
S(1)-Mo(2)-S(4)	108.31(13)	S(4)-Mo(3)-Cl(5)	135.32(15)
S(2)-Mo(2)-S(4)	84.86(13)	S(6)-Mo(3)-Cl(5)	136.01(15)

Tabla 6.54 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(3)-Cl(6)	162.59(14)	S(4)-S(5)-Mo(3)	62.53(14)
S(4)-Mo(3)-Cl(6)	84.02(14)	S(4)-S(5)-Mo(2)	63.18(15)
S(6)-Mo(3)-Cl(6)	83.21(13)	Mo(3)-S(5)-Mo(2)	67.10(10)
Cl(5)-Mo(3)-Cl(6)	80.71(15)	S(5)-S(4)-Mo(3)	68.24(16)
S(1)-Mo(3)-S(7)	87.35(14)	S(5)-S(4)-Mo(2)	67.84(16)
S(4)-Mo(3)-S(7)	131.09(13)	Mo(3)-S(4)-Mo(2)	70.34(11)
S(6)-Mo(3)-S(7)	48.62(13)	S(7)-S(6)-Mo(1)	68.39(16)
Cl(5)-Mo(3)-S(7)	91.38(15)	S(7)-S(6)-Mo(3)	67.80(15)
Cl(6)-Mo(3)-S(7)	92.20(14)	Mo(1)-S(6)-Mo(3)	69.68(10)
S(1)-Mo(3)-S(5)	86.55(13)	S(6)-S(7)-Mo(3)	63.59(15)
S(4)-Mo(3)-S(5)	49.23(13)	S(6)-S(7)-Mo(1)	63.02(15)
S(6)-Mo(3)-S(5)	131.61(14)	Mo(3)-S(7)-Mo(1)	66.75(10)
Cl(5)-Mo(3)-S(5)	90.39(14)	C(1A)-S(1A)-C(3A)	95.4(7)
Cl(6)-Mo(3)-S(5)	94.41(14)	C(2A)-S(2A)-C(3A)	95.4(8)
S(7)-Mo(3)-S(5)	173.35(14)	C(5A)-S(3A)-C(4A)	95.5(8)
S(1)-Mo(3)-Mo(1)	54.38(9)	C(6A)-S(4A)-C(4A)	95.6(8)
S(4)-Mo(3)-Mo(1)	95.47(10)	C(5A)-S(5A)-C(7A)	102.9(9)
S(6)-Mo(3)-Mo(1)	54.97(9)	C(6A)-S(6A)-C(8A)	102.5(8)
Cl(5)-Mo(3)-Mo(1)	123.46(12)	C(2A)-C(1A)-S(1A)	115.3(11)
Cl(6)-Mo(3)-Mo(1)	137.69(11)	C(2A)-C(1A)-I(1A)	125.8(12)
S(7)-Mo(3)-Mo(1)	56.82(10)	S(1A)-C(1A)-I(1A)	118.8(8)
S(5)-Mo(3)-Mo(1)	117.09(10)	C(1A)-C(2A)-S(2A)	119.3(13)
S(1)-Mo(3)-Mo(2)	54.33(9)	C(1A)-C(2A)-I(2A)	125.0(12)
S(4)-Mo(3)-Mo(2)	55.22(10)	S(2A)-C(2A)-I(2A)	115.6(8)
S(6)-Mo(3)-Mo(2)	95.33(10)	C(4A)-C(3A)-S(2A)	122.5(13)
Cl(5)-Mo(3)-Mo(2)	123.05(11)	C(4A)-C(3A)-S(1A)	122.9(13)
Cl(6)-Mo(3)-Mo(2)	138.89(11)	S(2A)-C(3A)-S(1A)	114.6(9)
S(7)-Mo(3)-Mo(2)	117.44(11)	C(3A)-C(4A)-S(4A)	122.1(13)
S(5)-Mo(3)-Mo(2)	56.49(9)	C(3A)-C(4A)-S(3A)	123.2(13)
Mo(1)-Mo(3)-Mo(2)	60.63(4)	S(4A)-C(4A)-S(3A)	114.7(9)
Mo(1)-S(1)-Mo(3)	71.06(10)	C(6A)-C(5A)-S(3A)	116.8(12)
Mo(1)-S(1)-Mo(2)	72.08(10)	C(6A)-C(5A)-S(5A)	129.4(13)
Mo(3)-S(1)-Mo(2)	71.53(11)	S(3A)-C(5A)-S(5A)	113.8(10)
S(3)-S(2)-Mo(1)	68.06(15)	C(5A)-C(6A)-S(4A)	117.3(12)
S(3)-S(2)-Mo(2)	68.47(15)	C(5A)-C(6A)-S(6A)	125.2(13)
Mo(1)-S(2)-Mo(2)	70.81(10)	S(4A)-C(6A)-S(6A)	117.5(9)
S(2)-S(3)-Mo(1)	62.88(15)	C(8A)-C(7A)-S(5A)	114.1(13)
S(2)-S(3)-Mo(2)	62.74(15)	C(7A)-C(8A)-S(6A)	114.2(13)
Mo(1)-S(3)-Mo(2)	67.39(10)	C(1B)-S(1B)-C(3B)	94.9(8)

Tabla 6.54 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
C(2B)-S(2B)-C(3B)	94.9(7)	S(2C)-C(3C)-S(1C)	114.0(9)
C(4B)-S(3B)-C(5B)	95.3(8)	C(3C)-C(4C)-S(3C)	122.4(10)
C(4B)-S(4B)-C(6B)	93.2(7)	C(3C)-C(4C)-S(4C)	121.3(11)
C(5B)-S(5B)-C(7B)	101.2(8)	S(3C)-C(4C)-S(4C)	116.2(8)
C(6B)-S(6B)-C(8B)	97.9(9)	C(6C)-C(5C)-S(3C)	116.6(13)
C(2B)-C(1B)-S(1B)	117.5(12)	C(6C)-C(5C)-S(5C)	129.2(13)
C(2B)-C(1B)-I(1B)	127.7(12)	S(3C)-C(5C)-S(5C)	114.2(9)
S(1B)-C(1B)-I(1B)	114.8(8)	C(5C)-C(6C)-S(4C)	117.2(12)
C(1B)-C(2B)-S(2B)	118.1(13)	C(5C)-C(6C)-S(6C)	127.4(14)
C(1B)-C(2B)-I(2B)	123.2(12)	S(4C)-C(6C)-S(6C)	115.4(11)
S(2B)-C(2B)-I(2B)	118.7(8)	C(8C)-C(7C)-S(5C)	117.2(14)
C(4B)-C(3B)-S(2B)	125.4(11)	C(7C)-C(8C)-S(6C)	120.1(16)
C(4B)-C(3B)-S(1B)	120.1(12)	C(3D)-S(1D)-C(1D)	95.9(7)
S(2B)-C(3B)-S(1B)	114.5(9)	C(2D)-S(2D)-C(3D)	95.7(7)
C(3B)-C(4B)-S(3B)	120.6(12)	C(4D)-S(3D)-C(5D)	94.7(7)
C(3B)-C(4B)-S(4B)	122.4(12)	C(6D)-S(4D)-C(4D)	96.0(7)
S(3B)-C(4B)-S(4B)	117.0(9)	C(5D)-S(5D)-C(7D)	102.6(10)
C(6B)-C(5B)-S(5B)	130.5(12)	C(8D)-S(6D)-C(6D)	105(2)
C(6B)-C(5B)-S(3B)	115.9(13)	C(8D)-S(6D)-C(8D ^a)	28.5(19)
S(5B)-C(5B)-S(3B)	113.5(8)	C(6D)-S(6D)-C(8D ^a)	92.7(14)
C(5B)-C(6B)-S(6B)	125.6(12)	C(2D)-C(1D)-S(1D)	116.4(12)
C(5B)-C(6B)-S(4B)	118.2(11)	C(2D)-C(1D)-I(1D)	126.5(12)
S(6B)-C(6B)-S(4B)	116.1(8)	S(1D)-C(1D)-I(1D)	116.9(8)
C(8B)-C(7B)-S(5B)	116.3(14)	C(1D)-C(2D)-S(2D)	117.2(12)
C(7B)-C(8B)-S(6B)	115.3(15)	C(1D)-C(2D)-I(2D)	126.5(12)
C(3C)-S(1C)-C(1C)	96.1(8)	S(2D)-C(2D)-I(2D)	116.3(8)
C(2C)-S(2C)-C(3C)	95.9(7)	C(4D)-C(3D)-S(1D)	124.6(10)
C(4C)-S(3C)-C(5C)	94.7(7)	C(4D)-C(3D)-S(2D)	120.6(11)
C(6C)-S(4C)-C(4C)	95.4(8)	S(1D)-C(3D)-S(2D)	114.8(8)
C(5C)-S(5C)-C(7C)	99.8(10)	C(3D)-C(4D)-S(4D)	122.4(11)
C(6C)-S(6C)-C(8C)	101.5(9)	C(3D)-C(4D)-S(3D)	122.2(11)
C(2C)-C(1C)-S(1C)	114.6(12)	S(4D)-C(4D)-S(3D)	115.4(9)
C(2C)-C(1C)-I(1C)	128.9(12)	C(6D)-C(5D)-S(3D)	117.1(11)
S(1C)-C(1C)-I(1C)	116.0(8)	C(6D)-C(5D)-S(5D)	129.5(13)
C(1C)-C(2C)-S(2C)	119.3(12)	S(3D)-C(5D)-S(5D)	113.4(10)
C(1C)-C(2C)-I(2C)	127.7(12)	C(5D)-C(6D)-S(4D)	116.7(11)
S(2C)-C(2C)-I(2C)	113.1(8)	C(5D)-C(6D)-S(6D)	126.6(12)
C(4C)-C(3C)-S(2C)	121.5(11)	S(4D)-C(6D)-S(6D)	116.6(9)
C(4C)-C(3C)-S(1C)	124.3(11)	C(8D ^a)-C(7D)-C(8D)	36(2)

Tabla 6.54 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
C(8D')-C(7D)-S(5D)	114(2)	C(7D)-C(8D')-S(6D)	118(2)
C(8D)-C(7D)-S(5D)	122(2)	N(1)-C(1)-C(2)	173(3)
C(7D)-C(8D)-S(6D)	132(4)		

6.2.6 ESTRUCTURA DEL NANOCLUSTER $[\text{Mo}_3\text{S}_7]_4$ Y COMPUESTOS RELACIONADOS

6.2.6.1 $(\text{PPh}_4)_3\{[\text{Mo}_3(\mu\text{-S}_2)_3(\mu_3\text{-S})\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\} \cdot 2((\text{CH}_3)_2\text{CO})$ $((\text{PPh}_4)_3[24] \cdot 2((\text{CH}_3)_2\text{CO}))$

La cristalización del compuesto $(\text{PPh}_4)_3\{[\text{Mo}_3(\mu\text{-S}_2)_3(\mu_3\text{-S})\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}$ ($(\text{PPh}_4)_3[24]$) se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de una disolución de yodo en acetona sobre una disolución concentrada del complejo $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$ ($(\text{PPh}_4)_2[9]$) en diclorometano. Los cristales obtenidos presentan forma de aguja de color rojo y son estables al aire.

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $P\bar{4}3n$ perteneciente al sistema cristalino cúbico. El clúster trianiónico dodecanuclear $\{[\text{Mo}_3(\mu\text{-S}_2)_3(\mu_3\text{-S})\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}^{3-}$ ocupa una posición de simetría especial 23 (símbolo wyckoff $2a$), con multiplicidad 2, mientras que el catión $(\text{PPh}_4)^+$ ocupa una posición de simetría $\bar{4}$ (wyckoff $6d$), con multiplicidad 6. Una molécula de acetona se sitúa en un eje terciario y se refina con una multiplicidad residual total de 4.

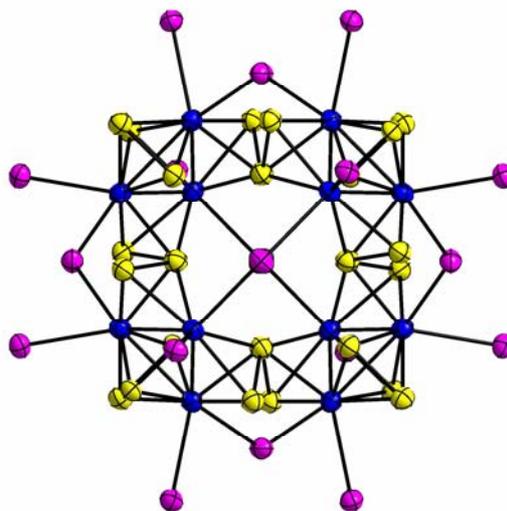


Figura 6.19

Estructura del trianión $\{[\text{Mo}_3(\mu\text{-S}_2)_3(\mu_3\text{-S})\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}^{3-}$.

Tabla 6.55. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	(PPh ₄) ₃ {[Mo ₃ S ₇ I _{4.5}] ₄ I} · 2((CH ₃) ₂ CO)		
Fórmula	C ₁₅₆ H ₁₂₀ I ₃₈ Mo ₂₄ O ₄ P ₆ S ₅₆	Sistema cristalinico	Cúbico
Grupo espacial	P-43n	Peso fórmula	11164.46
a (Å)	19.086(4)	α (°)	90°
b (Å)	19.086(4)	β (°)	90°
c (Å)	19.086(4)	γ (°)	90°
Z	1	Vol (Å³)	6953(3)
Color	rojo	Tamaño del cristal (mm)	0.39 x 0.06 x 0.01
d_{calc} (mg/m³)	2.667	λ (Å)	0.71073
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	5.753	F (000)	5096
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	100(2)	R(int)	0.0808
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.0265
Límites θ (°)	4.27 y 25.99°	Límites h, k, l (min/máx)	-23 ≤ h ≤ 23 -23 ≤ k ≤ 23 -23 ≤ l ≤ 23
N° de reflexiones registradas	51071	N° de reflexiones independientes	2278
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	122	G. O. F. en F²	1.195
N° de restricciones	23		
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0529	R1 (todos los datos)	0.0696
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1154	wR2 (todos los datos)	0.1227
Δρ e- residual (e · Å⁻³)	1.379 y -0.914	Máx. desplazam./σ	0.002

$$R1 = \frac{\sum \|F_0 - F_c\|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.56. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(3)	2.351(4)	Mo(1)-I(1)	2.9140(14)
Mo(1)-S(1)#1	2.391(4)	I(1)-Mo(1)#3	2.9140(14)
Mo(1)-S(1)	2.393(4)	S(1)-S(2)	2.014(5)
Mo(1)-S(2)	2.484(4)	S(1)-Mo(1)#2	2.391(4)
Mo(1)-S(2)#1	2.490(4)	S(2)-Mo(1)#2	2.490(4)
Mo(1)-Mo(1)#2	2.738(2)	S(3)-Mo(1)#2	2.351(4)
Mo(1)-Mo(1)#1	2.738(2)	S(3)-Mo(1)#1	2.351(4)
Mo(1)-I(2)	2.7826(16)		

Tabla 6.57. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(3)-Mo(1)-S(1)#1	108.95(12)	S(1)-Mo(1)-I(2)	134.28(10)
S(3)-Mo(1)-S(1)	108.87(12)	S(2)-Mo(1)-I(2)	90.23(10)
S(1)#1-Mo(1)-S(1)	86.35(16)	S(2)#1-Mo(1)-I(2)	89.26(10)
S(3)-Mo(1)-S(2)	85.36(9)	Mo(1)#2-Mo(1)-I(2)	124.07(5)
S(1)#1-Mo(1)-S(2)	134.80(13)	Mo(1)#1-Mo(1)-I(2)	123.41(5)
S(1)-Mo(1)-S(2)	48.74(12)	S(3)-Mo(1)-I(1)	160.75(11)
S(3)-Mo(1)-S(2)#1	85.23(10)	S(1)#1-Mo(1)-I(1)	85.70(10)
S(1)#1-Mo(1)-S(2)#1	48.69(12)	S(1)-Mo(1)-I(1)	83.84(10)
S(1)-Mo(1)-S(2)#1	134.71(13)	S(2)-Mo(1)-I(1)	93.07(10)
S(2)-Mo(1)-S(2)#1	170.57(14)	S(2)#1-Mo(1)-I(1)	96.06(10)
S(3)-Mo(1)-Mo(1)#2	54.39(7)	Mo(1)#2-Mo(1)-I(1)	138.43(6)
S(1)#1-Mo(1)-Mo(1)#2	96.46(9)	Mo(1)#1-Mo(1)-I(1)	140.60(6)
S(1)-Mo(1)-Mo(1)#2	55.05(10)	I(2)-Mo(1)-I(1)	78.68(4)
S(2)-Mo(1)-Mo(1)#2	56.71(11)	Mo(1)#3-I(1)-Mo(1)	127.62(6)
S(2)#1-Mo(1)-Mo(1)#2	116.40(11)	S(2)-S(1)-Mo(1)#2	68.22(15)
S(3)-Mo(1)-Mo(1)#1	54.39(7)	S(2)-S(1)-Mo(1)	67.99(15)
S(1)#1-Mo(1)-Mo(1)#1	55.13(10)	Mo(1)#2-S(1)-Mo(1)	69.81(10)
S(1)-Mo(1)-Mo(1)#1	96.41(9)	S(1)-S(2)-Mo(1)	63.28(15)
S(2)-Mo(1)-Mo(1)#1	116.60(11)	S(1)-S(2)-Mo(1)#2	63.09(15)
S(2)#1-Mo(1)-Mo(1)#1	56.51(11)	Mo(1)-S(2)-Mo(1)#2	66.79(11)
Mo(1)#2-Mo(1)-Mo(1)#1	60.0	Mo(1)#2-S(3)-Mo(1)#1	71.22(15)
S(3)-Mo(1)-I(2)	82.14(10)	Mo(1)#2-S(3)-Mo(1)	71.22(15)
S(1)#1-Mo(1)-I(2)	133.21(10)	Mo(1)#1-S(3)-Mo(1)	71.22(15)

6.2.6.2 $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$

La cristalización del compuesto $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$ se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de una disolución de Br_2 en acetona con una disolución concentrada del complejo $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$ ($(\text{PPh}_4)_2[\mathbf{9}]$) en diclorometano. Los cristales obtenidos presentan forma de placa de color rojo.

El refinado de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial Pbca perteneciente al sistema cristalino ortorrómbico. Todos los átomos se han refinado anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno se han colocado en posiciones geométricas sobre los grupos fenilo del $[\text{PPh}_4]^+$.

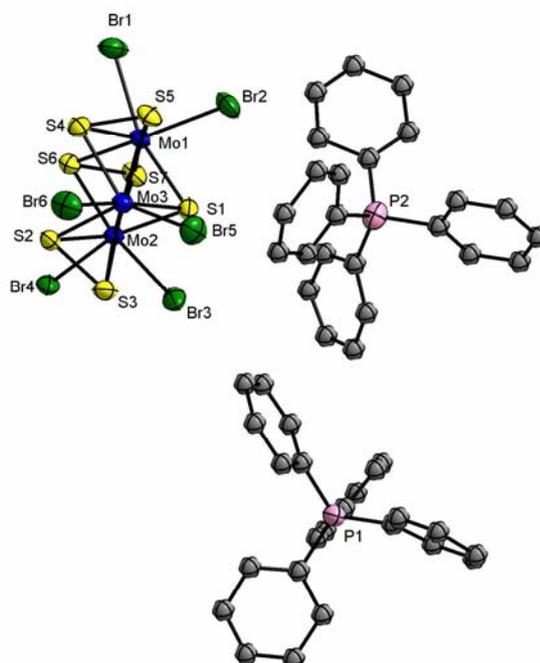


Figura 6.20

Estructura del compuesto $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$.

Tabla 6.58. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	(PPh ₄) ₂ [Mo ₃ S ₇ Br ₆]	Sistema cristalinico	Ortorr6mbico
F6rmula	C ₄₈ H ₄₀ Br ₆ Mo ₃ P ₂ S ₇	Peso f6rmula	1670.44
Grupo espacial	Pbca	α (°)	90°
a (Å)	18.102(5)	β (°)	90°
b (Å)	25.908(7)	γ (°)	90°
c (Å)	27.115(8)	Vol (Å³)	12717(6)
Z	8	Tamaño del cristal (mm)	0.07 x 0.06 x 0.05
Color	rojo	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	1.745	F (000)	6448
Coficiente de absorci6n (mm⁻¹)	4.663		
<i>Par6metros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	298(2)	R(int)	0.1271
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.0853
L6mites θ (°)	1.50 y 25.00°	L6mites h, k, l (min/m6x)	-15 ≤ h ≤ 21 -30 ≤ k ≤ 30 -32 ≤ l ≤ 32
N° de reflexiones registradas	68809	N° de reflexiones independientes	11195
<i>Resoluci6n y refinamiento</i>			
N° de variables	595	G. O. F. en F²	0.931
N° de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.0968
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0544	wR2 (todos los datos)	0.1410
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1274	M6x. desplazam./σ	0.001
$\Delta\rho$ e- residual (e·Å⁻³)	0.768 y -1.210		

$$R1 = \sum \| |F_0| - |F_c| \| / \sum F_0 \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.59. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
Mo(1)-S(1)	2.347(2)	Mo(2)-Br(3)	2.5836(12)
Mo(1)-S(6)	2.376(2)	Mo(2)-Br(4)	2.6779(11)
Mo(1)-S(4)	2.392(2)	Mo(2)-Mo(3)	2.7398(11)
Mo(1)-S(7)	2.477(2)	Mo(3)-S(1)	2.344(2)
Mo(1)-S(5)	2.489(2)	Mo(3)-S(2)	2.378(2)
Mo(1)-Br(2)	2.5954(12)	Mo(3)-S(4)	2.390(2)
Mo(1)-Br(1)	2.6429(12)	Mo(3)-S(5)	2.476(2)
Mo(1)-Mo(2)	2.7437(10)	Mo(3)-S(3)	2.486(2)
Mo(1)-Mo(3)	2.7539(11)	Mo(3)-Br(5)	2.5861(14)
Mo(2)-S(1)	2.342(2)	Mo(3)-Br(6)	2.6591(13)
Mo(2)-S(2)	2.387(2)	S(5)-S(4)	2.024(3)
Mo(2)-S(6)	2.392(2)	S(3)-S(2)	2.026(3)
Mo(2)-S(7)	2.487(2)	S(7)-S(6)	2.018(3)
Mo(2)-S(3)	2.487(2)		

Tabla 6.60. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(1)-S(6)	108.87(7)	S(1)-Mo(2)-S(7)	85.88(8)
S(1)-Mo(1)-S(4)	108.50(8)	S(2)-Mo(2)-S(7)	133.71(8)
S(6)-Mo(1)-S(4)	83.30(7)	S(6)-Mo(2)-S(7)	48.82(7)
S(1)-Mo(1)-S(7)	86.00(8)	S(1)-Mo(2)-S(3)	85.17(8)
S(6)-Mo(1)-S(7)	49.08(7)	S(2)-Mo(2)-S(3)	49.07(7)
S(4)-Mo(1)-S(7)	132.08(8)	S(6)-Mo(2)-S(3)	133.86(7)
S(1)-Mo(1)-S(5)	85.81(8)	S(7)-Mo(2)-S(3)	170.96(8)
S(6)-Mo(1)-S(5)	131.97(8)	S(1)-Mo(2)-Br(3)	81.64(6)
S(4)-Mo(1)-S(5)	48.94(7)	S(2)-Mo(2)-Br(3)	134.12(6)
S(7)-Mo(1)-S(5)	171.36(8)	S(6)-Mo(2)-Br(3)	135.32(6)
S(1)-Mo(1)-Br(2)	80.88(6)	S(7)-Mo(2)-Br(3)	90.58(6)
S(6)-Mo(1)-Br(2)	133.92(6)	S(3)-Mo(2)-Br(3)	89.35(6)
S(4)-Mo(1)-Br(2)	137.75(6)	S(1)-Mo(2)-Br(4)	163.05(6)
S(7)-Mo(1)-Br(2)	88.68(6)	S(2)-Mo(2)-Br(4)	83.76(6)
S(5)-Mo(1)-Br(2)	92.73(6)	S(6)-Mo(2)-Br(4)	83.63(6)
S(1)-Mo(1)-Br(1)	162.72(6)	S(7)-Mo(2)-Br(4)	93.99(6)
S(6)-Mo(1)-Br(1)	84.54(6)	S(3)-Mo(2)-Br(4)	94.93(6)
S(4)-Mo(1)-Br(1)	83.31(6)	Br(3)-Mo(2)-Br(4)	81.41(4)
S(7)-Mo(1)-Br(1)	95.40(6)	S(1)-Mo(2)-Mo(3)	54.26(5)
S(5)-Mo(1)-Br(1)	93.24(6)	S(2)-Mo(2)-Mo(3)	54.75(5)
Br(2)-Mo(1)-Br(1)	81.93(4)	S(6)-Mo(2)-Mo(3)	95.39(6)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.10(5)	S(7)-Mo(2)-Mo(3)	116.52(5)
S(6)-Mo(1)-Mo(2)	55.14(5)	S(3)-Mo(2)-Mo(3)	56.56(5)
S(4)-Mo(1)-Mo(2)	94.77(6)	Br(3)-Mo(2)-Mo(3)	123.04(4)
S(7)-Mo(1)-Mo(2)	56.61(5)	Br(4)-Mo(2)-Mo(3)	138.33(4)
S(5)-Mo(1)-Mo(2)	115.83(6)	S(1)-Mo(2)-Mo(1)	54.26(5)
Br(2)-Mo(1)-Mo(2)	121.46(4)	S(2)-Mo(2)-Mo(1)	96.24(6)
Br(1)-Mo(1)-Mo(2)	139.46(4)	S(6)-Mo(2)-Mo(1)	54.60(5)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	54.01(5)	S(7)-Mo(2)-Mo(1)	56.28(5)
S(6)-Mo(1)-Mo(3)	95.39(6)	S(3)-Mo(2)-Mo(1)	116.73(6)
S(4)-Mo(1)-Mo(3)	54.82(6)	Br(3)-Mo(2)-Mo(1)	123.14(4)
S(7)-Mo(1)-Mo(3)	116.35(6)	Br(4)-Mo(2)-Mo(1)	137.92(4)
S(5)-Mo(1)-Mo(3)	56.08(5)	Mo(3)-Mo(2)-Mo(1)	60.29(3)
Br(2)-Mo(1)-Mo(3)	123.47(4)	S(1)-Mo(3)-S(2)	108.72(7)
Br(1)-Mo(1)-Mo(3)	137.66(4)	S(1)-Mo(3)-S(4)	108.63(8)
Mo(2)-Mo(1)-Mo(3)	59.78(3)	S(2)-Mo(3)-S(4)	84.38(7)
S(1)-Mo(2)-S(2)	108.51(7)	S(1)-Mo(3)-S(5)	86.16(8)
S(1)-Mo(2)-S(6)	108.49(7)	S(2)-Mo(3)-S(5)	133.28(8)
S(2)-Mo(2)-S(6)	85.14(7)	S(4)-Mo(3)-S(5)	49.11(7)

Tabla 6.60 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(3)-S(3)	85.13(7)	S(3)-Mo(3)-Mo(1)	116.39(6)
S(2)-Mo(3)-S(3)	49.16(7)	Br(5)-Mo(3)-Mo(1)	122.11(4)
S(4)-Mo(3)-S(3)	133.16(8)	Br(6)-Mo(3)-Mo(1)	137.74(4)
S(5)-Mo(3)-S(3)	171.16(8)	Mo(2)-Mo(3)-Mo(1)	59.92(2)
S(1)-Mo(3)-Br(5)	81.53(6)	S(4)-S(5)-Mo(3)	63.25(8)
S(2)-Mo(3)-Br(5)	135.75(6)	S(4)-S(5)-Mo(1)	63.02(8)
S(4)-Mo(3)-Br(5)	134.40(6)	Mo(3)-S(5)-Mo(1)	67.37(6)
S(5)-Mo(3)-Br(5)	89.21(6)	S(2)-S(3)-Mo(3)	62.63(8)
S(3)-Mo(3)-Br(5)	91.04(6)	S(2)-S(3)-Mo(2)	62.88(8)
S(1)-Mo(3)-Br(6)	165.07(6)	Mo(3)-S(3)-Mo(2)	66.85(6)
S(2)-Mo(3)-Br(6)	81.15(6)	Mo(2)-S(1)-Mo(3)	71.56(6)
S(4)-Mo(3)-Br(6)	82.99(6)	Mo(2)-S(1)-Mo(1)	71.63(6)
S(5)-Mo(3)-Br(6)	95.12(6)	Mo(3)-S(1)-Mo(1)	71.90(6)
S(3)-Mo(3)-Br(6)	93.69(6)	S(6)-S(7)-Mo(1)	62.85(8)
Br(5)-Mo(3)-Br(6)	83.61(4)	S(6)-S(7)-Mo(2)	63.14(8)
S(1)-Mo(3)-Mo(2)	54.18(5)	Mo(1)-S(7)-Mo(2)	67.10(6)
S(2)-Mo(3)-Mo(2)	55.05(5)	S(7)-S(6)-Mo(1)	68.07(9)
S(4)-Mo(3)-Mo(2)	94.90(6)	S(7)-S(6)-Mo(2)	68.04(9)
S(5)-Mo(3)-Mo(2)	116.44(6)	Mo(1)-S(6)-Mo(2)	70.25(6)
S(3)-Mo(3)-Mo(2)	56.59(6)	S(5)-S(4)-Mo(3)	67.65(9)
Br(5)-Mo(3)-Mo(2)	123.93(4)	S(5)-S(4)-Mo(1)	68.05(9)
Br(6)-Mo(3)-Mo(2)	136.06(4)	Mo(3)-S(4)-Mo(1)	70.32(6)
S(1)-Mo(3)-Mo(1)	54.09(6)	S(3)-S(2)-Mo(3)	68.21(9)
S(2)-Mo(3)-Mo(1)	96.17(6)	S(3)-S(2)-Mo(2)	68.05(8)
S(4)-Mo(3)-Mo(1)	54.86(5)	Mo(3)-S(2)-Mo(2)	70.20(6)
S(5)-Mo(3)-Mo(1)	56.55(5)		

6.2.6.3 $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]$

La cristalización del compuesto $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]$ se ha llevado a cabo mediante difusión lenta de una disolución de metanol con un exceso de PPh_4I sobre una disolución acuosa de $(\text{NH}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]$. Los cristales obtenidos presentan forma de placa de color rojo. La estructura del dianión $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]^{2-}$ se encuentra descrita en la bibliografía con el contracatión N_2H_5^+ .^[19]

El refinamiento de esta estructura se ha realizado con éxito en el grupo espacial $\text{P}2_1/\text{c}$ perteneciente al sistema cristalino monoclinico. Todos los átomos se han refinado anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno se han colocado en posiciones geométricas sobre los grupos fenilo del $[\text{PPh}_4]^+$.

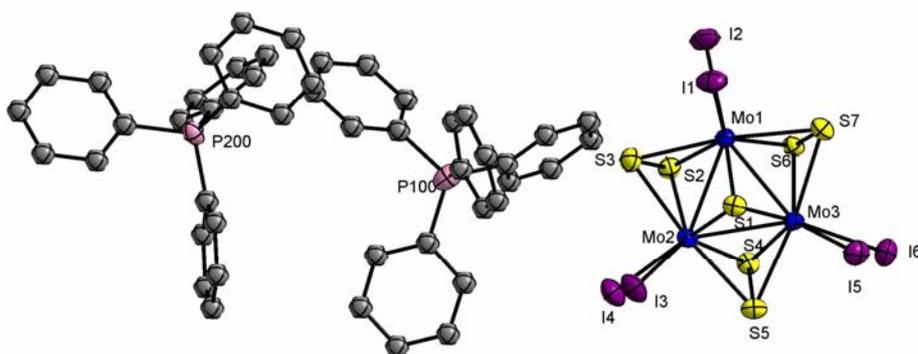


Figura 6.21

Estructura del compuesto $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_6]$.

Tabla 6.61. Parámetros cristalográficos, condiciones de registro y refinamiento

<i>Datos cristalinicos</i>			
Especie	(PPh ₄) ₂ [Mo ₃ S ₇ I ₆]	Sistema cristalinico	Monoclínico
Fórmula	C ₄₈ H ₄₀ I ₆ Mo ₃ P ₂ S ₇	Peso fórmula	1952.38
Grupo espacial	P2 ₁ /c	α (°)	90°
a (Å)	18.5189(10)	β (°)	106.8220(10)°
b (Å)	20.9106(11)	γ (°)	90°
c (Å)	17.2686(9)	Vol (Å³)	12717(6)
Z	4	Tamaño del cristal (mm)	0.10 x 0.06 x 0.07
Color	rojo	λ (Å)	0.71073
d_{calc} (mg/m³)	2.026	F (000)	3656
Coefficiente de absorción (mm⁻¹)	3.781		
<i>Parámetros experimentales</i>			
Temperatura (°K)	293(2)	R(int)	0.0481
Tiempo por marco (s)	25	R (σ)	0.0609
Límites θ (°)	1.15 y 30.54°	Límites h, k, l (min/máx)	-26 ≤ h ≤ 24 -28 ≤ k ≤ 29 -24 ≤ l ≤ 24
N° de reflexiones registradas	49795	N° de reflexiones independientes	18774
<i>Resolución y refinamiento</i>			
N° de variables	595	G. O. F. en F²	1.054
N° de restricciones	0	R1 (todos los datos)	0.0851
R1 final ([I > 2σ(I)])	0.0456	wR2 (todos los datos)	0.1493
wR2 final ([I > 2σ(I)])	0.1208	Máx. desplazam./σ	0.006
Δρ e⁻ residual (e·Å⁻³)	2.046 y -1.254		

$$R1 = \frac{\sum \|F_0\| - |F_c|}{\sum F_0} \quad wR2 = \left[\frac{\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_0^2)^2]} \right]^{1/2}$$

Tabla 6.62. Longitudes de enlace (Å) más relevantes

Átomos	Distancia	Átomos	Distancia
I(1)-Mo(1)	2.8296(7)	Mo(2)-S(2)	2.3825(16)
I(2)-Mo(1)	2.8867(7)	Mo(2)-S(4)	2.3951(15)
I(3)-Mo(2)	2.8215(7)	Mo(2)-S(5)	2.4887(17)
I(4)-Mo(2)	2.8680(7)	Mo(2)-S(3)	2.4909(17)
I(5)-Mo(3)	2.8071(6)	Mo(2)-Mo(3)	2.7525(7)
I(6)-Mo(3)	2.8935(7)	Mo(3)-S(1)	2.3487(16)
Mo(1)-S(1)	2.3533(16)	Mo(3)-S(4)	2.4013(15)
Mo(1)-S(2)	2.3894(16)	Mo(3)-S(6)	2.4057(15)
Mo(1)-S(6)	2.3989(15)	Mo(3)-S(5)	2.4855(16)
Mo(1)-S(3)	2.4854(17)	Mo(3)-S(7)	2.4933(16)
Mo(1)-S(7)	2.4957(16)	S(2)-S(3)	2.036(2)
Mo(1)-Mo(3)	2.7527(7)	S(4)-S(5)	2.031(2)
Mo(1)-Mo(2)	2.7529(7)	S(6)-S(7)	2.033(2)
Mo(2)-S(1)	2.3521(15)		

Tabla 6.63. Ángulos de enlace (°) más relevantes

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(1)-S(2)	108.50(6)	S(1)-Mo(2)-S(5)	85.47(5)
S(1)-Mo(1)-S(6)	108.70(5)	S(2)-Mo(2)-S(5)	132.38(6)
S(2)-Mo(1)-S(6)	84.68(5)	S(4)-Mo(2)-S(5)	49.10(5)
S(1)-Mo(1)-S(3)	86.03(6)	S(1)-Mo(2)-S(3)	85.93(6)
S(2)-Mo(1)-S(3)	49.34(6)	S(2)-Mo(2)-S(3)	49.34(6)
S(6)-Mo(1)-S(3)	133.82(6)	S(4)-Mo(2)-S(3)	132.71(6)
S(1)-Mo(1)-S(7)	84.87(5)	S(5)-Mo(2)-S(3)	171.14(6)
S(2)-Mo(1)-S(7)	133.28(6)	S(1)-Mo(2)-Mo(3)	54.10(4)
S(6)-Mo(1)-S(7)	49.04(5)	S(2)-Mo(2)-Mo(3)	95.00(4)
S(3)-Mo(1)-S(7)	170.80(6)	S(4)-Mo(2)-Mo(3)	55.09(4)
S(1)-Mo(1)-Mo(3)	54.09(4)	S(5)-Mo(2)-Mo(3)	56.35(4)
S(2)-Mo(1)-Mo(3)	94.84(4)	S(3)-Mo(2)-Mo(3)	116.27(4)
S(6)-Mo(1)-Mo(3)	55.16(4)	S(1)-Mo(2)-Mo(1)	54.21(4)
S(3)-Mo(1)-Mo(3)	116.45(4)	S(2)-Mo(2)-Mo(1)	54.88(4)
S(7)-Mo(1)-Mo(3)	56.47(4)	S(4)-Mo(2)-Mo(1)	95.66(4)
S(1)-Mo(1)-Mo(2)	54.17(4)	S(5)-Mo(2)-Mo(1)	116.28(4)
S(2)-Mo(1)-Mo(2)	54.65(4)	S(3)-Mo(2)-Mo(1)	56.32(4)
S(6)-Mo(1)-Mo(2)	96.46(4)	Mo(3)-Mo(2)-Mo(1)	59.999(18)
S(3)-Mo(1)-Mo(2)	56.51(4)	S(1)-Mo(2)-I(3)	80.22(4)
S(7)-Mo(1)-Mo(2)	116.34(4)	S(2)-Mo(2)-I(3)	135.90(5)
Mo(3)-Mo(1)-Mo(2)	59.993(18)	S(4)-Mo(2)-I(3)	135.75(4)
S(1)-Mo(1)-I(1)	80.40(4)	S(5)-Mo(2)-I(3)	90.47(4)
S(2)-Mo(1)-I(1)	135.55(5)	S(3)-Mo(2)-I(3)	90.19(4)
S(6)-Mo(1)-I(1)	135.03(4)	Mo(3)-Mo(2)-I(3)	122.14(2)
S(3)-Mo(1)-I(1)	89.71(4)	Mo(1)-Mo(2)-I(3)	121.78(2)
S(7)-Mo(1)-I(1)	90.06(4)	S(1)-Mo(2)-I(4)	162.95(4)
Mo(3)-Mo(1)-I(1)	122.47(2)	S(2)-Mo(2)-I(4)	83.58(4)
Mo(2)-Mo(1)-I(1)	121.68(2)	S(4)-Mo(2)-I(4)	83.71(4)
S(1)-Mo(1)-I(2)	163.40(4)	S(5)-Mo(2)-I(4)	94.81(4)
S(2)-Mo(1)-I(2)	81.72(4)	S(3)-Mo(2)-I(4)	94.04(4)
S(6)-Mo(1)-I(2)	84.80(4)	Mo(3)-Mo(2)-I(4)	138.54(2)
S(3)-Mo(1)-I(2)	91.43(4)	Mo(1)-Mo(2)-I(4)	138.10(2)
S(7)-Mo(1)-I(2)	97.68(4)	I(3)-Mo(2)-I(4)	82.736(19)
Mo(3)-Mo(1)-I(2)	139.93(2)	S(1)-Mo(3)-S(4)	108.67(5)
Mo(2)-Mo(1)-I(2)	135.82(2)	S(1)-Mo(3)-S(6)	108.63(5)
I(1)-Mo(1)-I(2)	83.19(2)	S(4)-Mo(3)-S(6)	85.37(5)
S(1)-Mo(2)-S(2)	108.78(6)	S(1)-Mo(3)-S(5)	85.62(5)
S(1)-Mo(2)-S(4)	108.77(5)	S(4)-Mo(3)-S(5)	49.07(5)
S(2)-Mo(2)-S(4)	83.62(6)	S(6)-Mo(3)-S(5)	134.17(5)

Tabla 6.63 (continuación). Ángulos de enlace (°)

Átomos	Ángulo	Átomos	Ángulo
S(1)-Mo(3)-S(7)	85.02(5)	S(7)-Mo(3)-I(6)	96.41(4)
S(4)-Mo(3)-S(7)	134.01(6)	Mo(2)-Mo(3)-I(6)	137.76(2)
S(6)-Mo(3)-S(7)	49.00(5)	Mo(1)-Mo(3)-I(6)	140.20(2)
S(5)-Mo(3)-S(7)	170.58(6)	I(5)-Mo(3)-I(6)	81.131(18)
S(1)-Mo(3)-Mo(2)	54.21(4)	Mo(3)-S(1)-Mo(2)	71.68(4)
S(4)-Mo(3)-Mo(2)	54.87(4)	Mo(3)-S(1)-Mo(1)	71.67(4)
S(6)-Mo(3)-Mo(2)	96.31(4)	Mo(2)-S(1)-Mo(1)	71.62(4)
S(5)-Mo(3)-Mo(2)	56.46(4)	S(3)-S(2)-Mo(2)	68.10(7)
S(7)-Mo(3)-Mo(2)	116.43(4)	S(3)-S(2)-Mo(1)	67.79(7)
S(1)-Mo(3)-Mo(1)	54.24(4)	Mo(2)-S(2)-Mo(1)	70.47(5)
S(4)-Mo(3)-Mo(1)	95.52(4)	S(2)-S(3)-Mo(1)	62.88(6)
S(6)-Mo(3)-Mo(1)	54.93(4)	S(2)-S(3)-Mo(2)	62.56(6)
S(5)-Mo(3)-Mo(1)	116.40(4)	Mo(1)-S(3)-Mo(2)	67.18(4)
S(7)-Mo(3)-Mo(1)	56.55(4)	S(5)-S(4)-Mo(2)	67.86(6)
Mo(2)-Mo(3)-Mo(1)	60.008(18)	S(5)-S(4)-Mo(3)	67.62(6)
S(1)-Mo(3)-I(5)	80.71(4)	Mo(2)-S(4)-Mo(3)	70.04(4)
S(4)-Mo(3)-I(5)	135.29(4)	S(4)-S(5)-Mo(3)	63.30(6)
S(6)-Mo(3)-I(5)	134.34(4)	S(4)-S(5)-Mo(2)	63.05(6)
S(5)-Mo(3)-I(5)	90.11(4)	Mo(3)-S(5)-Mo(2)	67.19(4)
S(7)-Mo(3)-I(5)	89.41(4)	S(7)-S(6)-Mo(1)	67.96(6)
Mo(2)-Mo(3)-I(5)	122.40(2)	S(7)-S(6)-Mo(3)	67.75(6)
Mo(1)-Mo(3)-I(5)	122.45(2)	Mo(1)-S(6)-Mo(3)	69.91(4)
S(1)-Mo(3)-I(6)	161.77(4)	S(6)-S(7)-Mo(3)	63.25(6)
S(4)-Mo(3)-I(6)	83.40(4)	S(6)-S(7)-Mo(1)	63.00(6)
S(6)-Mo(3)-I(6)	85.43(4)	Mo(3)-S(7)-Mo(1)	66.97(4)
S(5)-Mo(3)-I(6)	92.81(4)		

6.3 REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Micromass V 4.0 SP4 **2004**.
- [2] 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*, 217-229.
- [3] Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Myakishev, K. G.; Gerasko, O. A.; Fedorov, V. Y.; Macicek, J. *Polyhedron* **1991**, *10*, 1311-1317.
- [4] Hernandez-Molina, R.; Dybtsev, D. N.; Fedin, V. P.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W.; Sykes, A. G. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2995-3001.
- [5] Estevan, F.; Feliz, M.; Llusar, R.; Mata, J. A.; Uriel, S. *Polyhedron* **2001**, *20*, 527-535.
- [6] Feliz, M.; Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Humphrey, M. G.; Lucas, N. T.; Samoc, M.; Luther-Davies, B. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *349*, 69-77.
- [7] Muller, A.; Sarkar, S.; Bhattacharyya, R. G.; Pohl, S.; Dartmann, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 535-535.
- [8] Fedin, V. P.; Sokolov, M. N.; Mironov, Y. V.; Kolesov, B. A.; Tkachev, S. V.; Fedorov, V. Y. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 39-45.
- [9] Fedin, V. P.; Mironov, Y. V.; Sokolov, M. N.; Kolesov, B. A.; Fedorov, V. Y.; Yufit, D. S.; Struchkov, Y. T. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *174*, 275-282.
- [10] Steimecke, G.; Sieler, H. J.; Kirmse, R.; Hoyer, E. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1979**, *7*, 49-55.
- [11] Muller, H.; Molina, A. P.; Narymbetov, B. Z.; Zorina, L. V.; Khasanov, S. S.; Shibaeva, R. P. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1492-1496.
- [12] Poleschner, H.; Radeaglia, R.; Fuchs, J. J. *Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 213-230.
- [13] Yamada, J. I.; Satoki, S.; Mishima, S.; Akashi, N.; Takahashi, K.; Masuda, N.; Nishimoto, Y.; Takasaki, S.; Anzai, H. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3987-3995.
- [14] Domercq, B.; Devic, T.; Fourmigue, M.; Auban-Senzier, P.; Canadell, E. J. *Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1570-1575.
- [15] Llusar, R.; Uriel, S.; Vicent, C.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gomez-Garcia, C. J.; Braida, B.; Canadell, E. J. *Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12076-12083.
- [16] SAINT 5.0, Bruker Analytical X-Ray Systems, Madison, WI, **1996**.

- [17] Sheldrick, G.M., SADABS Empirical Absorption Program University of Göttingen, **1996**.
- [18] Sheldrick, G. M. SHELXTL vs. 5.1, Bruker Analytical X-Ray Systems, Madison, WI, **1997**.
- [19] Virovets, A. V.; Sokolov, M. N.; Kalinina, I. V.; Podberezskaya, N. V.; Fedorov, V. E. *J. Struct. Chem.* **1999**, *40*, 46-50.

7. CONCLUSIONES

“Ciencia es todo aquello sobre lo cual siempre cabe discusión.”
José Ortega y Gasset

Los estudios experimentales y teóricos desarrollados en la presente memoria han permitido extraer las siguientes conclusiones:

1. La reacción de sustitución de ligandos haluro en el compuesto $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$ constituye una vía de síntesis sencilla para la incorporación de una gran variedad de ligandos. En este trabajo, los ligandos empleados son bidentados donde los átomos dadores son azufre (ditiolenos), selenio (diselenolenos) y oxígeno (dioxolenos).
2. La vía de síntesis de complejos $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{ditioleno})_3]^{2-}$ utilizando como precursores sales de estaño en lugar de sales de cinc, mejora su rendimiento en un 30 %.
3. La reacción de eliminación selectiva de los azufres ecuatoriales de los compuestos de fórmula general $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{ditioleno})_3]^{2-}$ con trifenilfosfina, constituye una vía de síntesis general de clústeres de fórmula $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{ditioleno})_3]^{2-}$ con estructura tipo cubano incompleto.
4. La coordinación de ligandos electroquímicamente activos (ditiolenos, diselenolenos, dioxolenos) en los clústeres con unidad central Mo_3S_7 y Mo_3S_4 influye directamente en las propiedades redox del complejo, que resultan ser fácilmente oxidables.
5. Las geometrías optimizadas para los compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{ditioleno}/\text{diselenoleno})_3]^{2-}$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{ditioleno})_3]^{2-}$ mediante métodos de cálculo DFT muestran un excelente acuerdo con las geometrías experimentales.
6. La estructura electrónica de los compuestos $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{ditioleno}/\text{diselenoleno})_3]^{2-}$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{ditioleno})_3]^{2-}$ muestra orbitales HOMO y HOMO-1 con simetría “ e_1 ” y “ a_2 ”, respectivamente. Las diferencias energéticas entre estos orbitales oscilan entre 68 y 320 meV. El orbital HOMO muestra contribuciones tanto de la unidad clúster como de los ligandos.

7. La oxidación de los dianiones $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]^{2-}$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$ genera los compuestos neutros $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]$ que presentan un comportamiento semiconductor con conductividades elevadas a temperatura ambiente y bajas energías de activación, así como un acoplamiento antiferromagnético en estado sólido.
8. El estudio de la reactividad de los clústeres trinucleares con unidad central M_3Q_7 ha permitido la síntesis racional mediante mecanismos de fragmentación de una familia de oxocomplejos de fórmula general $[\text{M}_2\text{O}_2(\mu\text{-Q})_2(\text{ditioleno})_2]^{2-}$ donde $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$, $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ y ditioleno = dmit, dmid; a través de varias rutas sintéticas.
9. El uso de la espectrometría de masas utilizando la técnica de electrospray como fuente de ionización ha permitido obtener información estructural y de la reactividad de los complejos dinucleares $[\text{M}_2\text{O}_2(\mu\text{-Q})_2(\text{ditioleno})_2]^{2-}$ donde $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$, $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ y ditioleno = dmit, dmid, así como trazar paralelismos entre su comportamiento en fase gas y en disolución.
10. La oxidación química con yodo del compuesto $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$ mediante difusión lenta de disoluciones, conduce al nanoclúster de fórmula $(\text{PPh}_4)_3\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}$. El estudio de diferentes condiciones de reacción para la obtención de este compuesto establece la dependencia de un control cinético de la reacción, así como el efecto plantilla del contraión y del ión yoduro.
11. El compuesto $(\text{PPh}_4)_3\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}$ cristaliza en el sistema cúbico y su estructura está formada por un tetrámero formado por cuatro unidades clúster $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4$ situados en los vértices de un tetraedro y unidas covalentemente mediante yodos puente, adoptando una estructura tipo adamantano. En el centro de la estructura se sitúa un átomo de yodo que interactúa con los azufres axiales con distancias $\text{S}\cdots\text{I}$ de 3.2919(35) Å.
12. La utilización del clúster molecular $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]^{2-}$ en la preparación electroquímica de sales de ión-radical con el dador ET, permite obtener un

material híbrido semiconductor de fórmula $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$, con conductividad a temperatura ambiente de 4×10^{-5} S/cm y que presenta un acoplamiento antiferromagnético entre los cationes ET^+ .

13. El uso de los clústeres moleculares $[\text{Mo}_3\text{S}_4\text{Se}_3\text{Br}_6]^{2-}$ y $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$ en la preparación electroquímica de sales de ión radical con el dador ET, conduce a tres nuevas fases híbridas con un empaquetamiento singular de las moléculas dadoras.
14. La fase $(\text{ET})_8[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]_2 \cdot \text{Cl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ es una sal mixta en la que las moléculas de ET se organizan bajo el tipo estructural β'' . Este compuesto presenta una conductividad elevada (*ca.* 0.35-3.5 S/cm) y un comportamiento metálico a altas temperaturas con una transición a una conductividad activada a una temperatura aproximada de 270 K. Además, el espectro de RPE presenta un inusual desdoblamiento de la señal del ET en sus tres componentes. El producto del área de la señal con la temperatura (proporcional a χT) muestra una disminución al disminuir la T, típico de la presencia de interacciones antiferromagnéticas entre los ET.
15. La electrocristalización del dador orgánico I₂-EDT-TTF con el clúster molecular $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6]^{2-}$ da lugar a la sal híbrida $(\text{I}_2\text{-EDT-TTF})_4[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_6] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$, en la que las moléculas orgánicas se organizan formando una fase δ' . El empaquetamiento en estado sólido, se caracteriza por una segregación de la parte orgánica y de la parte inorgánica, existiendo entre ellas numerosas interacciones (Cl••I) entre los halógenos. Los espectros de RPE y las medidas de susceptibilidad magnética muestran la presencia de interacciones de canje antiferromagnético entre las moléculas dadoras I₂-EDT-TTF. Las medidas de conductividad revelan un comportamiento semiconductor con una conductividad a temperatura ambiente de 10^{-4} S/cm con una energía de activación estimada en 270 meV.

CONCLUSIONS

Experimental and theoretical studies presented in this thesis have allowed us to extract the following conclusions:

1. Substitution reactions of the terminal halides in $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]^{2-}$ constitutes a simple synthetic route for the incorporation of a large variety of ligands. In the present work, the ligands are bidentated where the donor atoms are sulphur (dithiolenes), selenium (diselenolates) or oxygen (dioxolenes).
2. The use of tin derivatives as dithiolate precursors for the synthesis of $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dithiolate})_3]^{2-}$ complexes improves the overall yield in 30 % with respect to the synthetic route that employs zinc dithiolate complexes as starting materials.
3. Selective elimination of the equatorial sulphur atoms in complexes of formula $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dithiolene})_3]^{2-}$ using triphenylphosphine constitutes a general synthetic route for the preparation of $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dithiolene})_3]^{2-}$ complexes with incomplete cubane-type structures.
4. Coordination of electrochemically active ligands (dithiolenes, diselenolates and dioxolenes) to the Mo_3S_7 and Mo_3S_4 cluster units has a direct influence on their redox properties resulting in complexes which are easier to oxidize.
5. Optimized geometries for the $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dithiolene}/\text{diselenolene})_3]^{2-}$ and $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dithiolene})_3]^{2-}$ compounds through DFT methodologies show an excellent agreement with the experimental ones obtained using x-ray diffraction methods.
6. The electronic structure of the $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dithiolene}/\text{diselenolene})_3]^{2-}$ and $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{dithiolene})_3]^{2-}$ clusters shows HOMO and HOMO-1 orbitals with an “ e_1 ” and “ a_2 ” symmetry, respectively. Energy differences between these orbitals range from 68 to 320 meV. The HOMO orbital shows significant contribution from both the cluster unit and the ligands.

7. Oxidation of the $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]^{2-}$ and $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]^{2-}$ dianions affords the $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dmid})_3]$ and $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{dsit})_3]$ neutral complexes which present a semiconducting behaviour with high conductivity values at room temperature and small activation energies. These unimolecular conductors show antiferromagnetic interactions in the solid state.
8. Reactivity studies on the M_3Q_7 trinuclear clusters affords rational synthetic procedures for the preparation of a family of dinuclear oxocomplexes of general formula $[\text{M}_2\text{O}_2(\mu\text{-Q})_2(\text{dithiolen})_2]^{2-}$ where $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$, $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$ y dithiolene = dmit, dmid through a cluster fragmentation mechanism.
9. Valuable structural and reactivity information on dinuclear $[\text{M}_2\text{O}_2(\mu\text{-Q})_2(\text{ditholene})_2]^{2-}$ complexes can be obtained using mass spectrometry techniques with electrospray as ionization source. Such information allows us to establish parallelisms between the solution and gas phase behaviour of these dinuclear compounds.
10. Chemical oxidation of the $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tcc})_3]$ complex with iodine using slow diffusion techniques in solution yields a nanocluster of formula $(\text{PPh}_4)_3\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}$. A systematic study of the reaction conditions points to a kinetic control of the reaction and a template effect of both the cation and the iodide.
11. Compound $(\text{PPh}_4)_3\{[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4(\mu\text{-I})_6\text{I}\}$ crystallizes in a cubic space group with four $[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{I}_3]_4$ cluster units located on the vertices of a tetrahedra and covalently bonded through bridging iodides, adopting an adamantanoid structure. The center of the structure is occupied by an iodine atom that interacts with the cluster axial sulphur atoms with $\text{S}\cdots\text{I}$ distances of 3.2919(35) Å.
12. The use of the molecular $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]^{2-}$ cluster for the electrochemical preparation of ion-radical salts with the ET organic donor, allows the isolation of a hybrid semiconducting material of formula $(\text{ET})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{tdas})_3]$. This material presents a room temperature conductivity

of 4×10^{-5} S/cm and an antiferromagnetic coupling among the ET^+ cationic radicals.

13. Electrocrystallization of the molecular $[Mo_3S_4Se_3Br_6]^{2-}$ and $[Mo_3S_7Cl_6]^{2-}$ clusters in the presence of ET donor molecules affords three new ion radical hybrid phases with a singular packing of the organic sublattices.
14. The $(ET)_8[Mo_3S_7Cl_6]_2 \cdot Cl \cdot CH_3CN$ phase is a mixed valence salt in which the organic ET donors are packed according to a β'' structural type. This phase presents a high conductivity at room temperature (*ca.* 0.35-3.5 S/cm) and a semiconducting behaviour that becomes metallic at high temperatures. The transition towards an activated state occurs at approximately 270 K. In addition, the EPR spectra shows an unusual signal splitting into three components. The product of the T and the signal area decreases as a function of T, a characteristic of the presence of antiferromagnetic interactions among the ET molecules.
15. Oxidation by electrocrystallization of the organic $(I_2-EDT-TTF)$ donor in the presence of $[Mo_3S_7Cl_6]^{2-}$ cluster anions yields the $(I_2-EDT-TTF)_4[Mo_3S_7Cl_6] \cdot CH_3CN$ hybrid salt. In this salt the organic molecules form a δ' phase. There is a segregation in the solid state between the organic and inorganic molecules with multiple Cl...I interactions. The EPR spectra and magnetic susceptibility measurements indicate an antiferromagnetic exchange between the $I_2-EDT-TTF$ donor molecules. Conductivity measurements show a semiconducting behaviour with a room temperature conductivity of 10^{-4} S/cm and an activation energy of 270 meV.