



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**“ESTUDIO ESTRUCTURAL DE COMPUESTOS DE
COORDINACIÓN DE MOLIBDENO (VI)”**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

AZUCENA CAMPIRÁN MARTÍNEZ

TUTOR PRINCIPAL:

DRA. MÓNICA MERCEDES MOYA CABRERA
INSTITUTO DE QUÍMICA

MÉXICO, D. F. ABRIL 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Noráh Yolanda Barba Behrens

Secretario: Dra. Verónica García Montalvo

Vocal: Dra. Martha Elena Sosa Torres

1er. Suplente: Dr. Noé Zúñiga Villarreal

2do. Suplente: Dr. José Guadalupe Alvarado Rodríguez

Lugar donde se realizó la tesis: Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable
UAEMéx – UNAM

TUTOR DE TESIS:

Mónica M. Moya C.
Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM por todos los servicios otorgados.

A la Dra. Mónica Mercedes Moya Cabrera por el apoyo absoluto brindado durante toda mi estancia en el laboratorio y por todas las enseñanzas que me dio a través de este proyecto.

Al Dr. Vojtech Jancik por sus enseñanzas, paciencia y asistencia en los problemas que se presentaron.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada (No. Becario 273958).

A los sinodales por el tiempo otorgado para ayudarme a mejorar este trabajo.

Al personal técnico académico del Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM: al Dr. Diego Martínez Otero por los estudios de difracción de rayos X, a M. en C. María de las Nieves Zavala Segovia por la adquisición de los espectros de RMN, a la M. en C. Alejandra Núñez Pineda (IR) y a la M. en C. Lizbeth Triana Cruz (IR, Masas) por la adquisición de los espectros correspondientes y a la L.T.C. Citlálit Martínez Soto por su apoyo en cómputo.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM (Proyecto IN210313). Agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida.

SÍMBOLOS

Tz = 1,2,3-triazol

Φ = fenilo

κ = enlace dentado

μ = puente

ε = coeficiente de extinción molar

η = hapticidad

X = halógeno o grupo alquilo

E = calcógeno

Å = angstrom

$\tilde{\nu}$ = número de onda

δ = desplazamiento

ppm = partes por millón

Hz = Hertz

IR = infrarrojo

OAT = oxygen atom transfer

DAB = Diazabutadienos

Dach = 1,2-diaminociclohexano

RMN = resonancia magnética nuclear

THF = tetrahidrofurano

Mes = mesitilamina

ESI = electrospray ionization

m/z = relación masa carga

ATR = attenuate total reflectance

° = grados

h = horas

°C = grados centígrados

MHz = mega Hertz

cm⁻¹ = ciclo por centímetro

IE = impacto electrónico

λ = longitud de onda

K = kelvin

mL = mililitros

M = molar

mmol = milimol

g = gramos

P.f. = punto de fusión

Dpen = difeniletildiamina

DME = dimetoxietano

DMF = dimetilformamida

Bipyr = biperidina

ÍNDICE

Lista de Figuras.....	i
Lista de Esquemas.....	iv
Lista de Tablas.....	v
Resumen	1
1. Introducción	2
2. Antecedentes	4
2.1. Características generales de los compuestos de coordinación de molibdeno.....	4
2.2. Compuestos con átomos donadores <i>N,N</i> como ligantes	6
2.2.1. Los 1,4-diazabutadienos.....	6
2.2.2. Las 1,4-diaminas	7
2.3. Compuestos con átomos donadores <i>N,O</i> como ligantes	8
2.3.1. Los diamiduros bis(oxofosfínicos).....	8
2.3.2. Ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles.....	10
2.4. Compuestos con átomos donadores <i>S,S</i> como ligantes.....	11
2.5. Reacciones de transferencia de átomo de oxígeno (OAT).....	12
3. Hipótesis.....	14
4. Objetivos.....	15
4.1. Objetivo General.....	15
4.2. Objetivos Particulares	15
5. Discusión de resultados.....	16
5.1. Estudio de la reactividad de los ligantes donadores <i>N,N</i> con $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dme})$, $\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2(\text{dme})$ y $\text{MoO}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{dme})$	16
5.1.1. Preparación de los ligantes $^{\text{NN}}\text{L}(1)$ y $^{\text{NN}}\text{LH}_2(2)$	16
5.1.2. Preparación de complejos de Mo(VI) con $^{\text{NN}}\text{L}'\text{H}_2(2)$	17
5.1.3. Estudio de la reactividad del ligante $^{\text{NN}}\text{LH}(1)$ con precursores de molibdeno (VI).....	20
5.1.3.1. Caracterización espectroscópica de 1a–1c.....	21
5.2. Estudio de la reactividad de los ligantes donadores <i>N,O</i> con $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dme})$, $\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2(\text{dme})$ y $\text{MoO}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{dme})$	32
5.2.1. Preparación de los ligantes $^{\text{TzO}}\text{LH}(3)$, $^{\text{NO}}\text{LH}_2(4)$ y $^{\text{NO}}\text{L}'\text{H}_2(5)$	32
5.2.1.1. Caracterización espectroscópica de 3–5	33

5.2.2. Estudio de la reactividad de TzO LH (3) con $MoO_2Cl_2(dme)$, $Mo(N^tBu)_2Cl_2(dme)$ y $MoO(N^tBu)Cl_2(dme)$	34
5.2.3. Estudio de la reactividad de NO LH ₂ (4) y NO L'H ₂ (5) con $MoO_2Cl_2(dme)$	38
5.3. Estudio de la reactividad ligantes donadores S,S con $MoO_2Cl_2(dme)$, $Mo(N^tBu)_2Cl_2(dme)$ y $MoO(N^tBu)Cl_2(dme)$	44
5.4. Estudio de la capacidad de <i>transferencia de átomo de oxígeno</i> (OAT)	47
5.4.1. Reacciones OAT con 1a	47
5.4.2. Reacciones OAT con 1c	51
5.4.3. Reacciones OAT con 3c	54
6. Conclusiones	56
7. Sección Experimental	58
7.1. Consideraciones Generales.....	58
7.2. Materias Primas	59
7.3. Síntesis de los precursores.....	59
7.3.1. Síntesis de 1,2-dimesitil etilendiimina (1)	59
7.3.2. Síntesis de 1,2-dimesitil etilendiamina (2)	59
7.3.3. Síntesis de 1,2-bis(difenilfosfinil)etino	59
7.3.4. Síntesis del 1,2-bis(difenilfosfinoil)etino.....	60
7.3.5. Síntesis de $[H\{4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz\}]$ (3).....	60
7.3.6. Síntesis de 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin-bis-diisopropilfosfina (4)	60
7.3.7. Síntesis de 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin-bis-difenilfosfina (5).....	61
7.3.8. Síntesis de $[MoO_2Cl_2(dme)]$	61
7.3.9. Síntesis de $[Mo(N^tBu)_2Cl_2(dme)]$	61
7.3.10. Síntesis de $[Mo(N^tBu)(O)Cl_2(dme)]$	62
7.4. Síntesis de compuestos de coordinación.....	62
7.4.1. Síntesis de $[MoO_2Cl_2(NCHAr)_2]$ (1a)	62
7.4.2. Síntesis de $[Mo(N^tBu)_2Cl_2(NCHAr)_2]$ (1b)	62
7.4.3. Síntesis de $[MoO(N^tBu)Cl_2(NCHAr)_2]$ (1c)	62
7.4.4. Síntesis de $[MoO_2(N(CH_2)Mes)_2(NEt_3)_2]$ (2a)	63
7.4.5. Síntesis de $[MoO(N^tBu)(N(CH_2)Mes)_2(NEt_3)_2]$ (2b)	63
7.4.6. Síntesis de $[Mo(N^tBu)_2\{\kappa^2-O,N-(4,5-(P(O)_2\Phi_2)_2tz\}_2]$ (3b)	63
7.4.7. Síntesis de $[MoO(N^tBu)\{\kappa^2-O,N-(4,5-(P(O)_2\Phi_2)_2tz\}_2]$ (3c)	63

7.4.8. Síntesis de $\{\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{iPr}_2\text{OPNHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NHPO}^i\text{Pr}_2]\}$ (4b)	64
7.4.9. Síntesis de $\{\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{Ph}_2\text{OPNHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NHPOPh}_2]\}$ (5b)	64
7.5. Estudios cinéticos de la reducción de los complejos de molibdeno con fosfinas.....	64
7.6. Estudios cinéticos de la oxidación de PMe_3 a $\text{P}(\text{O})\text{Me}_3$ utilizando 1a y 1c.....	64
8. Referencias	65

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1.** Ligantes donadores N,N y N,O estudiados en este trabajo.
- Figura 1.2.** Ligantes donadores S,S estudiados en este trabajo.
- Figura 2.1.** Estructura de piranopterinditiolato (R = ausente o nucleótido).
- Figura 2.2.** Estructuras de complejos dioxomolibdeno no ditioleno.
- Figura 2.3.** Algunos ejemplos de compuestos de coordinación de Mo(VI) con ligantes nitrogenados.
- Figura 2.4.** Estructura general de los compuestos 1,4-diazabutadienos
- Figura 2.5.** Ligantes 1,2-diaminociclohexano (dach) y difeniletildiamina (dpen).
- Figura 2.6.** Estructura general de las 1,4-diaminas.
- Figura 2.7.** Ligantes diamido bis(oxofosfínicos).
- Figura 2.8.** Estructuras de anclaje para los ligantes diamido bis(oxofosfínicos).
- Figura 2.9.** Estructura de los 1,2,3-triazoles.
- Figura 2.10** Ligantes 4,5-bis(difeniloxofosfinoil)-1,2,3-triazol ^{TzO}LH(3).
- Figura 2.11.** Modos de coordinación descritos para el ligante ^{TzO}LH (3).
- Figura 2.12.** Compuestos heterobimetálicos derivados del metaloligante $[\{LAl(SH)\}_2]$.
- Figura 2.13.** Sistema heterobimetálico obtenido a partir del metaloligante $[\{LAl(SH)\}_2(\mu-O)]$.
- Figura 2.14.** Aducto de molibdeno (VI) combinado.
- Figura 5.1.** Espectro de infrarrojo (ATR) del compuesto **2a** de la región 400-3500cm⁻¹.
- Figura 5.2.** Espectro de infrarrojo (ATR) del compuesto **2b** de la región 400-3500cm⁻¹.
- Figura 5.3.** Espectro de RMN ¹H a 300 MHz (CDCl₃) del compuesto **2a**.
- Figura 5.4.** Espectro de RMN ¹H a 300 MHz (CDCl₃) del compuesto **2b**.
- Figura 5.5.** Espectros de IR (ATR) de los complejos de molibdeno (VI) **1a–1c**.
- Figura 5.6.** Espectro de absorción uv-visible de **1a–1c** en CH₂Cl₂ de 200 a 500 nm.
- Figura 5.7.** Espectros de RMN de ¹H a 300 MHz (CDCl₃) del ^{NN}L(1) y los complejos de Mo(VI) **1a–1c**.
- Figura 5.8.** Estructura cristalina de compuesto **1a** con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efecto de claridad.
- Figura 5.9.** Estructura cristalina de **1b** con elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.

Figura 5.10. Estructura cristalina de **1d** con elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.

Figura 5.11. Arreglos posibles para el compuesto **3b**.

Figura 5.12. Espectro de infrarrojo (ATR) de **3c** en la región de 400–3500 cm^{-1} .

Figura 5.13. Posibles isómeros del compuesto **3c**.

Figura 5.14. Espectro de RMN de ^1H (300 MHz) de **3c** en CDCl_3 .

Figura 5.15. Espectro de RMN de ^{31}P (121 MHz) de **3c** en CDCl_3 .

Figura 5.16. Espectro de absorción uv-visible de **3c** en CH_2Cl_2 de 200 a 400 nm.

Figura 5.17. Isómeros de coordinación probables para los complejos $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N}^{\text{O}}\text{L})]$ y $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N}^{\text{O}}\text{L}')]$.

Figura 5.18. Espectro de infrarrojo (ATR) de **4b** en la región de 400–3500 cm^{-1} .

Figura 5.19. Espectro de RMN ^1H a 300MHz (CDCl_3) del compuesto **4b**.

Figura 5.20. Espectro de RMN ^{31}P a 202.5 MHz (CDCl_3) del compuesto **4b**.

Figura 5.21. Espectro de infrarrojo (ATR) de **5b** en la región de 400–3500 cm^{-1} .

Figura 5.22. Espectro de RMN ^1H a 300MHz (CDCl_3) del compuesto **5b**.

Figura 5.23. Espectro de RMN ^{31}P a 202.5 MHz (CDCl_3) del compuesto **5b**.

Figura 5.24. Estructuras de los compuestos **6** y **7**.

Figura 5.25. Modelo de conectividad del núcleo inorgánico de $[\{\text{LiAl}(\text{S})_2(\mu\text{-O})\}_3\text{Li}_9\text{MoO}_3\text{Cl}]$ (**8**) donde los átomos de hidrógeno y los átomos carbono (excepto del grupo N^tBu) se han eliminado para efectos de claridad.

Figura 5.26. Espectro de uv-visible en la región de 250 a 400 nm para la reducción de **1a** con 150 equivalentes de PMe_3 a temperatura ambiente en CH_2Cl_2 . Espectro graficado de $t = 1$ a 120 min.

Figura 5.27. Absorción en función del tiempo a λ 270 nm para la reacción de oxidación de PMe_3 con **1a** a un tiempo de reacción $t = 3$ a 105 minutos.

Figura 5.28. Gráfica de primer orden para la reacción de oxidación de PMe_3 con **1a** a un tiempo de reacción $t = 0$ a 30 minutos.

Figura 5.29. Seguimiento de la oxidación de PMe_3 a través de RMN de ^{31}P (CDCl_3) utilizando una relación 1:20 de **1a** y fosfina.

Figura 5.30. Seguimiento de la oxidación de $\text{P}\Phi_3$ a $\text{P}(\text{O})\Phi_3$ a través de RMN de ^{31}P (CDCl_3) utilizando una relación 1:1 de **1a** y fosfina.

Figura 5.31. Espectro de uv-visible en la región de 250 a 400 nm para la reducción de **1c** con 150 equivalentes de PMe_3 a temperatura ambiente en CH_2Cl_2 . Espectro graficado de $t = 1$ a 120 min.

Figura 5.32. Absorción en función del tiempo a λ 285 nm para la reacción de oxidación de PMe_3 con **1c** a un tiempo de reacción $t = 3$ a 105 minutos.

Figura 5.33. Gráfica de primer orden para la reacción de oxidación de PMe_3 con **1c** a un tiempo de reacción $t = 0$ a 30 minutos.

Figura 5.34. Espectro de RMN de ^{31}P (CDCl_3) de la reacción de oxidación de PMe_3 a P(O)Me_3 después de 15 minutos, utilizando una relación 1:20 de **1c** y fosfina.

Figura 5.35. Espectro de RMN de ^{31}P (CDCl_3) de la reacción de oxidación de $\text{P}\Phi_3$ a $\text{P(O)}\Phi_3$ después de 15 min, utilizando una relación 1:1 de **1c** y fosfina.

Figura 5.36. Reducción de **3c** en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente utilizando una relación 1:150 de complejo de molibdeno y trimetilfosfina. Espectro de $t = 1$ a 120 min.

Figura 5.37. Absorción en función del tiempo a λ 330 nm para la reacción de oxidación de PMe_3 con **3c** a un tiempo de reacción $t = 3$ a 105 minutos.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 5.1. Ruta de síntesis de los ligantes **1** y **2**.

Esquema 5.2. Ruta de síntesis para la preparación de complejos de molibdeno (VI) con **2**.

Esquema 5.3. Síntesis de los complejos **1a–1c**.

Esquema 5.4. Método de preparación del ligante $\text{Tz}^{\text{O}}\text{LH}$ (**3**).

Esquema 5.5. Ruta de síntesis de los ligantes NOLH_2 (**4**) y $\text{NO}\text{L}'\text{H}_2$ (**5**).

Esquema 5.6. Ruta de síntesis propuesta para la formación de complejos con molibdeno (VI).

Esquema 5.7. Método de síntesis propuesto para la formación de complejos de molibdeno (VI) con fórmula $[\text{MoO}_2(\text{NO}\text{L})]$ y $[\text{MoO}_2(\text{NO}\text{L}')]]$.

Esquema 5.8. Método de síntesis del propuesto para los compuestos heterobimetálicos $[\text{i}^{\text{Pr}}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{MoXY}]$.

Esquema 5.9. Síntesis propuesta para la formación de complejos de molibdeno con el ligante $\text{SS}\text{L}'\text{H}_2$ (**7**).

Esquema 5.10. Mecanismo de formación del dímero $\text{MoO}(\mu\text{-O})\text{MoO}$.

LISTA DE TABLAS

Tabla 5.1. Datos cristalográficos y de refinamiento para los compuestos **1a** y **1b**.

Tabla 5.2. Datos estructurales y de refinamiento para el compuesto **1d**.

Tabla 5.3. Distancias de enlace y ángulos de enlace selectos para los compuestos **1a**, **1b** y **1d**.

Tabla 5.4. Señales características de **3–5** en RMN de ^{31}P (121 MHz) en CDCl_3 e infrarrojo (ATR).

RESUMEN

Se estudió la habilidad coordinativa de los ligantes con átomos donadores *N,N*; *N,O* y *S,S* hacia centros metálicos de Mo(VI), específicamente [MoO₂Cl₂(dme)] [Mo(N^tBu)₂Cl₂(dme)] y [Mo(N^tBu)(O)Cl₂(dme)]. Se obtuvieron los compuestos de coordinación de Mo(VI) derivados de los ligantes **1–5**: [MoO₂Cl₂(^{NN}L)] (**1a**), [Mo(N^tBu)₂Cl₂(^{NN}L)] (**1b**) [MoO(N^tBu)Cl₂(^{NN}L)] (**1c**), [MoO₂(^{NN}L')(NEt₃)₂] (**2a**) y [MoO(N^tBu)(^{NN}L')(NEt₃)₂] (**2b**), [Mo(N^tBu)₂(^{TzO}L)₂] (**3b**), [MoO(N^tBu)(^{TzO}L)₂] (**3c**), [MoO₂Cl₂(^{NO}LH₂)] (**4b**) y [MoO₂Cl₂(^{NO}L'H₂)] (**5b**) [^{NN}L (**1**) (^{NN}L = 1,2-dimesitiletilendiimina), ^{NN}L'H₂(**2**) (^{NN}L' = 1,2-dimesitiletilendiamina), ^{TzO}LH (**3**) (^{TzO}LH = 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol), ^{NO}LH₂ (**4**) (^{NO}LH₂ = 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin-bis-diisopropilfosfina) y ^{NO}L'H₂ (**5**) (^{NO}L'H₂ = 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin-bis-difenilfosfina)]. Los compuestos de coordinación fueron caracterizados por puntos de fusión, espectrometría de masa, espectroscopia de IR y resonancia magnética multinuclear. Además, **1a** y **1b** también se caracterizaron por estudios de difracción de rayos X de monocristal, así como el subproducto **1d** [Mo(NAr)₂Cl₂(^{NN}L)] (Ar = 2,4,6-trimetilfenilo) procedente de **1c**.

Los compuestos **2a**, **2b**, **4b** y **5b** exhiben una coordinación simétrica de los ligantes (OnO para **4b** y **5b**) a los centros metálicos sin que exista la desprotonación de las unidades del ligante. Contrario a lo anterior, los compuestos **3b** y **3c** exhiben una coordinación asimétrica NnO de dos unidades de ligante desprotonado hacia los centros metálicos de Mo(VI).

Por otra parte, los metaloligantes *S,S* donadores ^{SS}LH₂ (**6**) [^{SS}LH₂ = ^{iPr}LAl(SH)₂; ^{iPr}L = CH[C(Me)N(Ar)]₂⁻, Ar = 4,6-ⁱPr₂C₆H₃] y ^{SS}L'H₂ (**7**) [^{SS}L'H₂ = {LAl(SH)₂(μ-O)}; L = CH[C(Me)N(Ar)]₂⁻, Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂] no resultaron adecuados para estabilizar los centros metálicos de Mo(VI) presentado evidencia de la formación de productos de dimerización Mo(O)-S-SMo(O) para **6** y la formación de un sistema multimetálico complejo [^{SS}L'₃Li₉MoO₃Cl] (**8**) cuando se utilizó el ligante **7**.

Se evaluó la capacidad de transferencia de átomo de oxígeno (OAT) de los compuestos **1a**, **1c** y **3a** con PMe₃ y PΦ₃ en condiciones estequiométricas y en condiciones de pseudoprimer orden. Fue posible determinar que cuando se utiliza **1a** y **1c**, las reacciones de transferencia de átomo de oxígeno proceden a través de un proceso de dimerización reversible. En forma general, **1a** presentó una mayor actividad OAT en comparación con los otros compuestos estudiados.

1. INTRODUCCIÓN

La química de coordinación del molibdeno sigue siendo sujeto de considerables esfuerzos de investigación. Esto es debido a que constantemente aparece el molibdeno en sitios activos de especies biológicamente importantes como las molibdoenzimas.^[1] Asimismo, la facilidad del molibdeno de aparecer en una amplia variedad de estados de oxidación,^[2] desde Mo(VI) hasta Mo(0), convierte a los complejos de molibdeno en catalizadores versátiles para varias reacciones, entre ellas la oxidación de compuestos orgánicos.^[3] Una gran variedad de compuestos de dioxomolibdeno se han preparado para desarrollar catalizadores novedosos y modelar sitios activos de enzimas oxotransferasas.^[4-8] El estudio de sistemas modelo de estas enzimas se ha enfocado en el uso de centros de MoO₂ y otros derivados, incluyendo MoO(N^tBu), con una variedad de ligantes para modificar las propiedades estéricas y redox de la reacción de transferencia de átomos de oxígeno. Así, se han preparado modelos basados en molibdeno que mimetizan a estas metaloenzimas con ligantes de tipo ditioleno^[9-11] y ligantes no azufrados, tales como tris(pirazolil)borato,^[12-14] β-dicetiminatos,^[15] 3,5-tertbutylpirazoles,^[16, 17] entre otros.

En esta tesis se planteó la síntesis de compuestos de coordinación de molibdeno utilizando ligantes con átomos donadores N,N; N,O y S,S. Estos ligantes contienen átomos donadores ubicados a la distancia apropiada para formar metalociclos estables. La estabilización cinética de los enlaces Mo-X (X = N, O) se logró a través de la coordinación del centro metálico a un átomo duro y por efecto quelato al formar anillos de cinco y seis miembros (**Figura 1.1**).

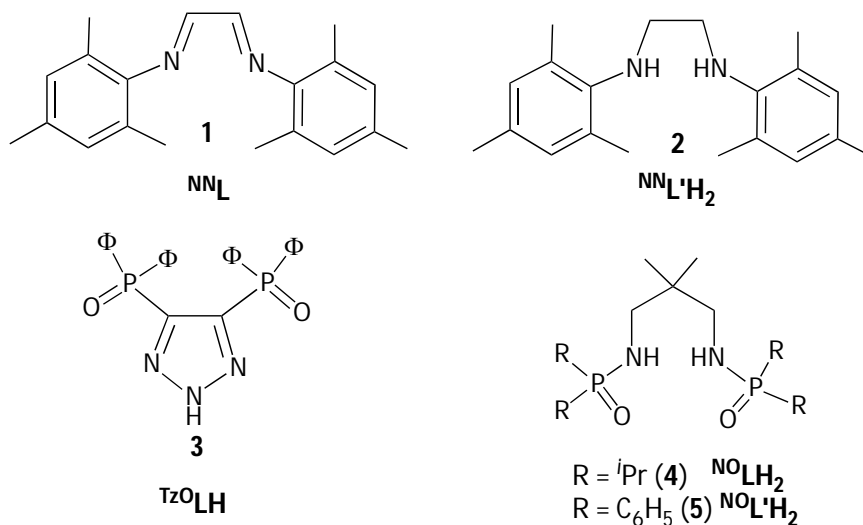


Figura 1.1. Ligantes donadores N,N y N,O estudiados en este trabajo.

Además, se exploró la habilidad coordinativa de metaloligantes con átomos S,S donadores enlazados a aluminio, específicamente $[\{LAl(SH)\}_2]$ (**6**) y $[\{LAl(SH)\}_2(\mu-O)]$ (**7**) (**Figura 1.2**). Estos compuestos han sido metaloligantes útiles en la formación de sistemas multimetálicos con centros metálicos duros como Ti, Zr y Hf.

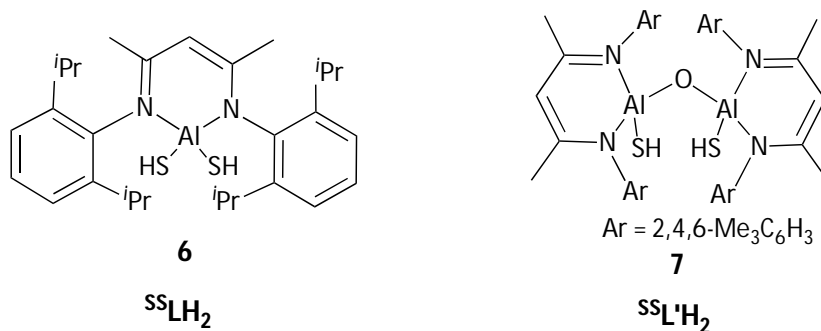


Figura 1.2. Ligantes donadores S,S estudiados en este trabajo.

Finalmente, se efectuaron estudios preliminares para evaluar la capacidad de transferencia de átomo de oxígeno (OAT de las siglas en inglés para *oxygen atom transfer*) en complejos de molibdeno coordinados a al menos un átomo de oxígeno.

2. ANTECEDENTES

2.1 Características generales de los compuestos de coordinación de molibdeno.

El molibdeno es un elemento único entre los metales de la tabla periódica debido a sus múltiples funciones; probablemente el uso más prominente de este elemento sea en la formación de biocatalizadores como se ha encontrado en reacciones enzimáticas en muchas molibdopterinas de la naturaleza, por lo que se han estudiado compuestos de coordinación de Mo(VI) con átomos donadores de azufre debido a su interés como sitios activos de enzimas en organismos fijadores de nitrógeno^[18] entre otros.

Asimismo, los compuestos de Mo(VI) son de gran importancia en reacciones catalíticas que involucran reacciones de oxidación, tanto en la naturaleza como en procesos industriales^[19]. Es por ello que los complejos de dioxomolibdeno han sido ampliamente estudiados,^[20] ya que los compuestos que contienen el núcleo inorgánico de $cis-[MoO_2]^{2+}$ son catalizadores potentes en reacciones de transferencia de átomos de oxígeno,^[21] formando parte de sistemas enzimáticos donde el sitio activo contiene la estructura piranopterinditiolato (**Figura 2.1**).

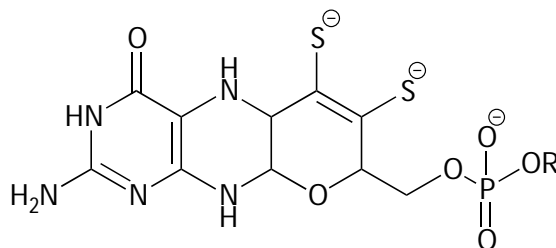


Figura 2.1. Estructura de piranopterinditiolato ($R =$ ausente o nucleótido).

Sólo unos pocos complejos que contienen la unidad de interés $[MoOS]^{2+}$ han sido sintetizados, debido a que tienden a la dimerización, formando la unidad $Mo-S-S-Mo$ ^[22]. Por lo que, se han descrito análogos sintéticos para complejos de dioxomolibdeno no ditioleno con ligantes donadores N,O ; N,S y O,S ^[23] (**Figura 2.2**).

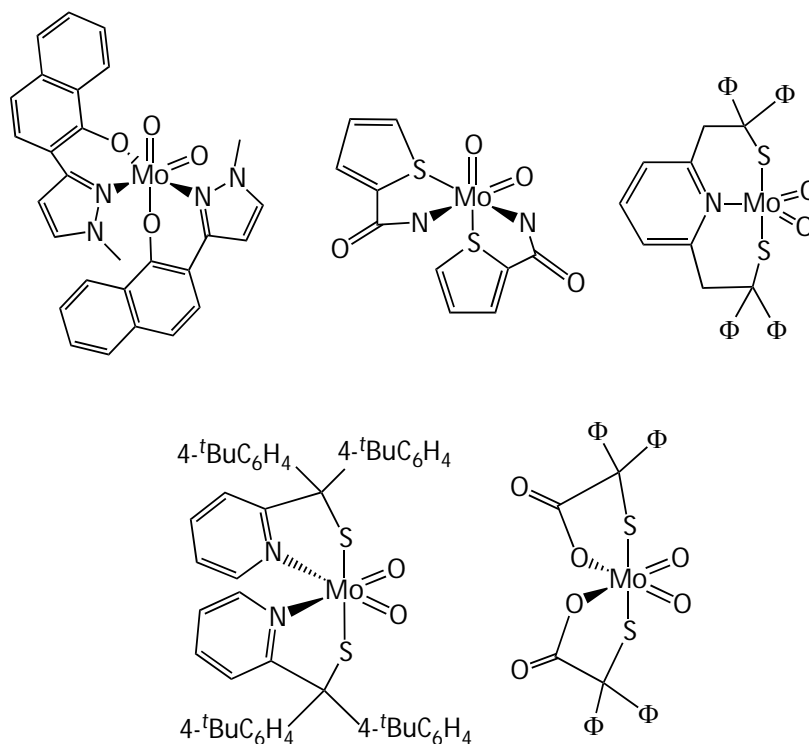


Figura 2.2. Estructuras de complejos dioxomolibdeno no ditioleno.

Por otro lado, el tratamiento de especies de molibdeno como MoO_2Cl_2 con bases de Lewis como piridina, 2,2'-bipiridina y 1,10-fenantrolina aunado a disolventes donadores como tetrahidrofurano o acetonitrilo, ha dado aductos del tipo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2]^{[24]}$ (**Figura 2.3.**) los cuales han mostrado ser buenos catalizadores para la epoxidación de olefinas en presencia de hidroperóxido de ter-butilo como fuente de oxígeno.^[25]

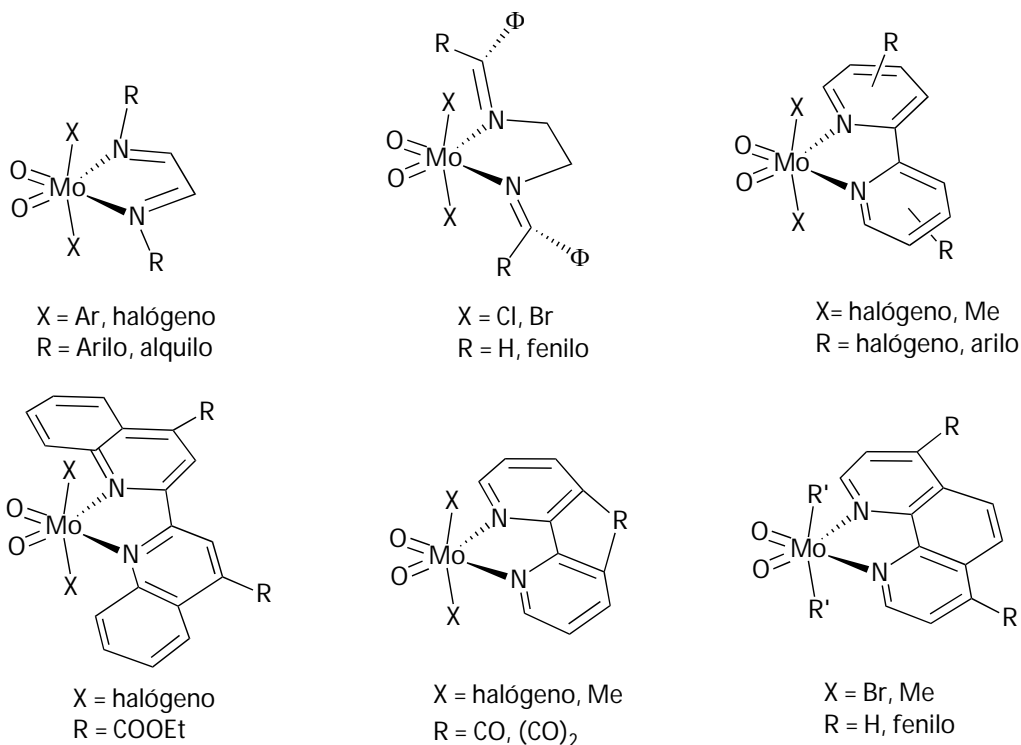


Figura 2.3. Algunos ejemplos de compuestos de coordinación de Mo(VI) con ligantes nitrogenados.^[24,26]

En este tipo de sistemas, diversas propiedades importantes como la solubilidad del complejo y la acidez de Lewis del centro metálico pueden ser ajustadas con la variación del halógeno o del ligante. Estos ajustes permiten la síntesis de catalizadores altamente activos y selectivos.^[27] Los mejores catalizadores entre los revisados fueron sólo aquellos con capacidades donantes moderadas y sin impedimento estérico en los sustituyentes del anillo con respecto a la fracción MoO_2Cl_2 .

En este contexto, la investigación se ha centrado en la variación de ligantes $[\text{MoO}_2\text{L}_2]$ de acuerdo con su influencia estérica, propiedades redox, diferentes modos de coordinación y capacidad estabilizadora por la presencia de átomos donadores (S,S, O,O, N,O y N,N).

2.2 Compuestos con átomos donadores N,N como ligantes.

2.2.1 Los 1,4-diazabutadienos

Las α -diiminas (**Figura 2.4**) ó 1,4-diazabutadienos (DAB) son una clase de ligantes de interés debido a su habilidad donadora σ y aceptora π ,^[28] así como por cuestiones económicas, ya que

estos ligantes son fácilmente sintetizados en un paso de reacción a partir de las correspondientes α -dicetonas y aminas.^[29]

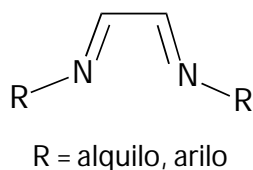


Figura 2.4. Estructura general de los compuestos 1,4-diazabutadienos

Asimismo, las pruebas catalíticas que han mostrado los complejos DAB-metal reflejan una característica muy importante, y es que se ha visto que el uso de este tipo de ligantes puede ayudar a estabilizar especies catalíticas.^[30]

Por otra parte, la versatilidad de coordinación de estos ligantes es consecuencia de la flexibilidad de su estructura, la estabilidad que proporciona el anillo de cinco miembros formado, el efecto quelato que brinda y a que sus propiedades como donador σ y aceptor π son fuertes; además de que sus propiedades electrónicas y estéricas pueden ser moduladas por la variación de los grupos R que presente.

Desde hace varios años se ha investigado la contribución de los ligantes en el desempeño del catalizador. Aunque los ligantes nitrogenados más estudiados de este tipo son las bipyridinas, se ha visto que la contribución electrónica de los grupos R es significativa. Los grupos alquilo contribuyen con más densidad electrónica al enlace con molibdeno pero su capacidad catalítica es similar a la de los sustituyentes arilo con grupos donadores.^[22,24] En este sentido, en este trabajo se planteó utilizar el ligante diimino **1**, el cual posee anillos aromáticos con grupos metilo en las posiciones *orto* y *para*.

2.2.2. Las 1,4-diaminas

Las diaminas pueden ser consideradas como estructuras privilegiadas, debido a que no sólo se han sintetizado con ellas una extensa cantidad de catalizadores, sino que también han tenido una amplia diversidad en los mismos ya que han sido tanto de oxidación^[31] como de reducción^[32], así como de hidrólisis^[33] y de formación de enlaces C-C^[34]. Las diaminas han demostrado ser útiles no sólo para hacer catalizadores basados en metales, sino que incluso han servido para la elaboración de organocatalizadores.^[35]

Aunque los ligantes diamino más populares son el *dach* (1,2-diaminociclohexano) y el *dpen* (difeniletildiamina), no hay ninguna razón en particular para aseverar que son las mejores diaminas para la síntesis de todos los catalizadores, ya que se ha demostrado que el manejo estérico y electrónico de los ligantes en general puede dar una reactividad más alta y selectiva.^[36]

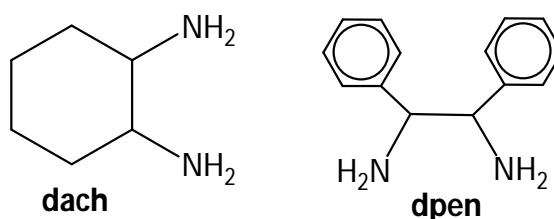


Figura 2.5. Ligantes 1,2-diaminociclohexano (*dach*) y difeniletildiamina (*dpen*).

Por lo que la versatilidad de coordinación de estos ligantes es consecuencia de la flexibilidad de su estructura, la estabilidad que proporciona el anillo de cinco miembros formado y al efecto quelato que brinda. Además de que sus propiedades electrónicas y estéricas pueden ser moduladas por la variación de los grupos R que pueda presentar (**Figura 2.6**).

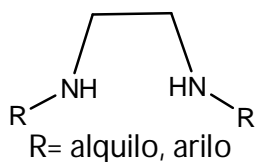


Figura 2.6. Estructura general de las 1,4-diaminas.

2.3. Compuestos con átomos donadores N,O como ligantes.

2.3.1. Los diamiduros bis(oxofosfínicos)

Las características atractivas de este tipo de ligantes (**Figura 2.7**) incluye la geometría pseudotetraédrica del fósforo para una mayor protección estérica del complejo metálico con respecto a la planaridad que presenta el carbón central en los grupos amidina,^[37] el cual mostraría una predisposición a la formación de agregados con metales oxofílicos.

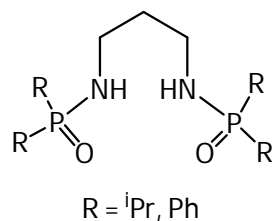


Figura 2.7. Ligantes diamido bis(oxofosfínicos).

Algunas características interesantes del ligante son la presencia de átomos donadores de distinta dureza, el tamaño de mordida de los grupos $\text{O}=\text{P}$ y $\text{N}=\text{N}$, y la protección estérica que ofrecen tanto los anillos aromáticos como los grupos isopropilo. Consecuentemente, estos ligantes presentan varios tipos de anclaje (**Figura 2.8**): **(I)** simétrica a través de las dos unidades N y O (formación de dos anillos de cuatro miembros y uno de seis); **(II)** simétrica por las unidades $\text{P}=\text{O}$ (formación de anillo de diez miembros); **(III)** asimétrica formado por dos unidades tipo I y unidas entre sí por un O de la unidad contigua (formando un anillo interno de 4 miembros M_2O_2); **(IV)** asimétrica a través del N y la unidad $\text{P}=\text{O}$ aledaña (formación de dímero).

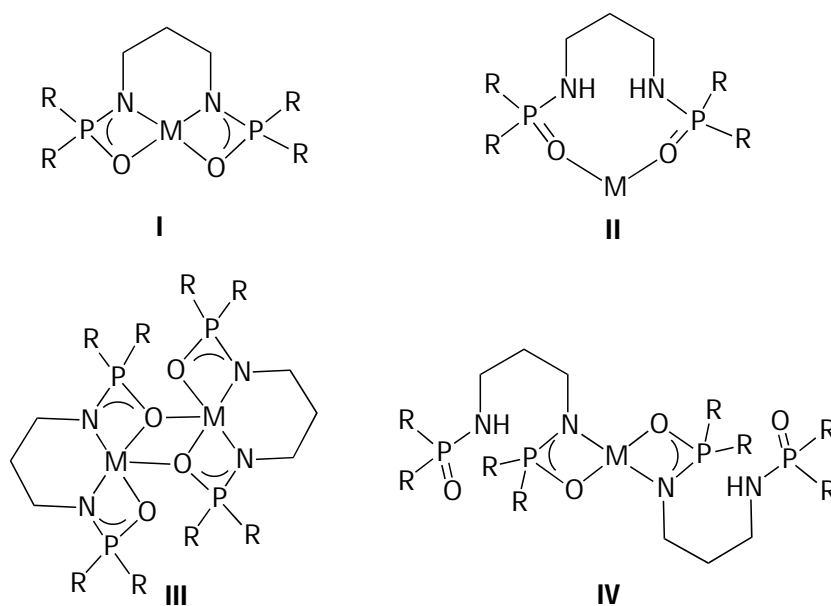


Figura 2.8. Estructuras de anclaje para los ligantes diamido bis(oxofosfínicos).

A diferencia de los ligantes diamido bis(tiofosfínicos), sus análogos con oxígeno han sido poco estudiados,^[38-40] principalmente por los compuestos diméricos que se ha mostrado que forman. En contraste a los ligantes donadores de azufre, los ligantes con átomos de oxígeno

pueden formar especies monoméricas más estables con los precursores propuestos de Mo(VI).^[23, 24]

Asimismo, el estudio de este ligante se deriva de los resultados que indican que los ligantes auxiliares con grupos donadores coordinantes débiles, como las amidas, ésteres y tioéteres permiten una excelente actividad catalítica mientras mantienen altos grados de control de polimerización.^[41]

2.3.2. Ligantes 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles.

Existe una gran variedad de informes sobre la química de coordinación de ligantes de tipo imidazoles y pirazoles en comparación con los correspondientes a ligantes triazoles. Los triazoles son heterociclos aromáticos de cinco miembros que contienen tres átomos de nitrógeno (**Figura 2.9**).

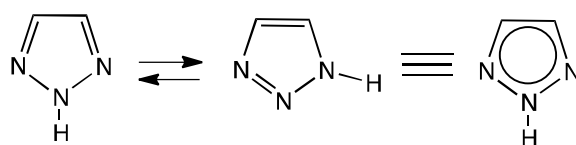


Figura 2.9. Estructura de los 1,2,3-triazoles

Los 4,5-bis(difenilcalcogenofosfinoil)-1,2,3-triazoles (**Figura 2.10**) son ligantes que generan sistemas con un ambiente estérico y electrónico adecuado para formar sistemas discretos. Estos ligantes combinan la habilidad coordinante de los dos grupos $\Phi_2P(O)$ con la capacidad electrónica donadora de los átomos de nitrógeno del anillo de triazol. Además, la presencia de átomos donadores de distinta dureza, el tamaño de la mordida de los grupos $O\cdots O$ y $N\cdots O$, así como la protección estérica que ofrecen los grupos fenilo son características sobresalientes de estos ligantes.

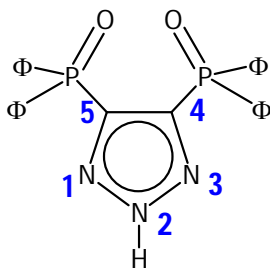


Figura 2.10 Ligantes 4,5-bis(difeniloxofosfinoil)-1,2,3-triazol Tz^O LH(3).

Consecuentemente, este tipo de ligantes presenta varios sitios de coordinación y pueden actuar como ligantes monodentados o multidentados.

En este contexto, se han descrito tres modos de coordinación principales para el ligante $[H\{4,5-(P(O)\Phi)_2tz\}]$; (I) coordinación asimétrica del ligante al metal a través de un átomo de N del anillo de triazol y un átomo de oxígeno, (II) coordinación simétrica del ligante al centro metálico a través de los átomos de oxígeno, y (III) la coordinación asimétrica con la formación de arreglos diméricos y anillos centrales M_2N_4 (**Figura 2.11**).^[42-44]

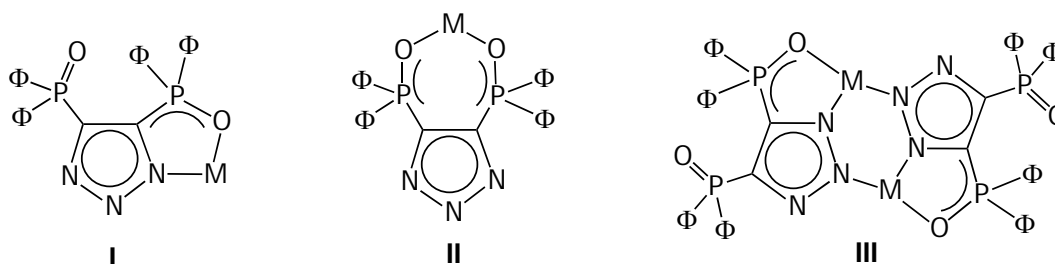


Figura 2.11. Modos de coordinación descritos para el ligante $Tz^O LH$ (3).

2.4. Compuestos con átomos S,S donadores como ligantes

La selección de los ligantes con átomos donadores S,S se centró en compuestos que fueran térmica y cinéticamente estables. En este contexto, en la literatura se ha informado sobre la preparación de compuestos monoméricos de aluminio con dos grupos SH terminales $[{\{LAl(SH)\}_2}]$,^[45] donde los átomos de hidrógeno se pueden sustituir por otro centro metálico para generar sistemas heterobimetálicos cíclicos de cuatro miembros (**Figura 2.12**).^[46]

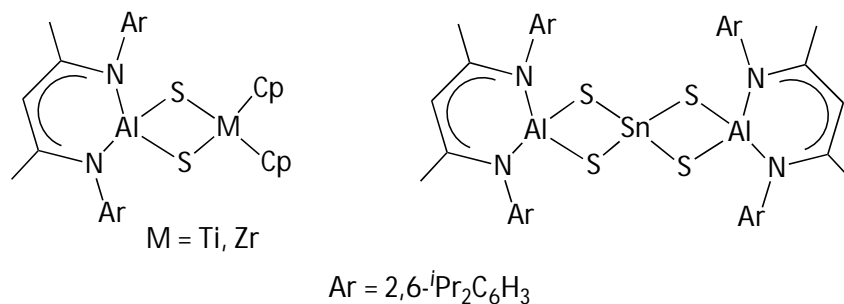


Figura 2.12. Compuestos heterobimetálicos derivados del metaloligante $[{\{LAl(SH)\}_2}]$.

Adicionalmente, nuestro grupo de investigación ha informado sobre la síntesis de los alumoxanos con grupos funcionales hidrosulfuro, $[{\{LAl(SH)\}_2(\mu-O)}$] a partir de reacciones de hidrólisis e inserción de azufre elemental.^[47] Los sistemas con estas características

estructurales, grupos SH terminales, son altamente deseables porque permiten la incorporación de un segundo metal. En este sentido, recientemente se informó sobre la preparación de alumoxanos heterobimetálicos conteniendo unidades Al-E-M (aluminio-calcógeno-metal). Estos sistemas se obtuvieron mediante reacciones ácido-base entre el metaloligante $[\{LAl(SH)\}_2(\mu-O)]$ y amiduros de metales del grupo 4 ($M(NR_2)_4$, M = Ti, Zr, Hf; R = Me, Et) (**Figura 2.13**).^[48]

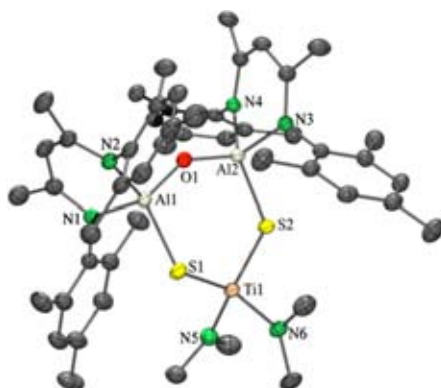
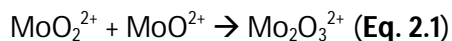


Figura 2.13. Sistema heterobimetálico obtenido a partir del metaloligante $[\{LAl(SH)\}_2(\mu-O)]$.

Por lo anterior, resulta interesante estudiar la reactividad de los metaloligantes $[\{LAl(SH)\}_2]$ y $[\{LAl(SH)\}_2(\mu-O)]$ en la preparación de sistemas con molibdeno (VI) ya que en ambos casos los metaloligantes presentan impedimento estérico que estabilizan los grupos SH terminales, además de que se ha visto que la presencia de dos diferentes metales dispuestos en estrecha proximidad puede conducir a una activación cooperativa de moléculas del sustrato.^[45]

2.5. Reacciones de transferencia de átomo de oxígeno (OAT).

Las reacciones de transferencia de átomo de oxígeno OAT (de las siglas en inglés por *oxygen atom transfer*) han sido objeto de muchas investigaciones^[49] debido a su importancia sintética, por ejemplo en las reacciones de epoxidación o deshidroxilación.^[50] Sin embargo, en la mayoría de casos lograr la rotación del catalizador ha sido difícil debido a una reacción secundaria a menudo irreversible, en donde se lleva a cabo la formación de dímeros inertes como un competidor. Se ha propuesto que los dímeros inertes de tipo μ -oxodimolibdeno(V) (**Eq 2.1**) se forman a través de una transferencia de electrón de esfera interna entre una especie MoO(VI) y su precursor de Mo(IV),^[51] reacciones similares han ocurrido con otros iones metálicos.^[52]



Como se mostró en la **Figura 2.3**, la mayoría de los modelos de molibdeno, tanto funcionales como estructurales poseen un centro $[\text{MoO}_2]^{2+}$. Sin embargo, según los estudios realizados por Rappé y Goddard en los sistemas dioxo, un átomo de oxígeno se transfiere mientras que el otro toma el papel de ligante espectador.^[53] Por otro lado, se ha visto que los grupos imiduro son mejores donadores π que los ligantes oxo en varios centros metálicos,^[54] siendo la tendencia general que la donación π disminuye en el orden $\text{NR}^{2-} > \text{S}^{2-} > \text{O}^{2-}$.

Por lo que la capacidad de transferencia de átomo de oxígeno en complejos monoméricos de dioxomolibdeno(VI) ha sido asociado con la fuerza del enlace metal-ligante espectador de oxígeno.^[53] Debido a la menor electronegatividad del nitrógeno comparada con la del átomo de oxígeno y a la más fácil formación de enlaces triples entre el nitrógeno y un metal, la presencia de un grupo imiduro mejoraría la capacidad de transferencia de átomo de oxígeno; ya que el NR^{2-} al ser mejor donador π la densidad electrónica se dispondrá en los orbitales de antienlace del molibdeno, debilitando así el enlace $\text{Mo}=\text{O}$ haciendo más fácil la transferencia de éste átomo.

Precisamente, el uso de precursores del tipo $[\text{MoO}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2]$ (**Figura 2.14**) no sólo mejoraría la actividad catalítica del complejo final, sino que se podría controlar la solubilidad del mismo. Debido a que las especies con el grupo imiduro son solubles en compuestos aromáticos, lo que no se observa en las especies del tipo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]$. Además, el grupo imiduro provee un mayor impedimento estérico en comparación con el grupo oxo, lo cual prevendría la dimerización. Aunado a esto, el enlace $\text{Mo}=\text{O}$ debería ser debilitado ya que los grupos imiduro son mejores donadores π , mientras la demanda estérica incrementa.^[22]

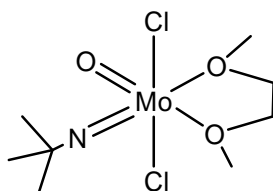


Figura 2.14. *Aducto de molibdeno (VI) combinado.*

3. HIPÓTESIS

Los ligantes propuestos al tener átomos donadores N,N; N,O y S,S que se ha demostrado coordinan centros metálicos duros, formarán compuestos de coordinación con núcleos inorgánicos de Mo (VI); tales como $[\text{MoO}_2]^{2+}$, $[\text{MoO}(\text{N}^t\text{Bu})]^{2+}$ y $[\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})_2]^{2+}$. Los cuales al poseer un centro $\text{Mo}^{\text{VI}}=\text{O}$ es probable que posean actividad catalítica en reacciones de transferencia de átomos de oxígeno.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo General

Estudiar la habilidad coordinativa de ligantes con átomos donadores N,N , y N,O y S,S para formar compuestos de coordinación de $Mo(VI)$ y su influencia en reacciones de tipo OAT.

4.2. Objetivos Particulares

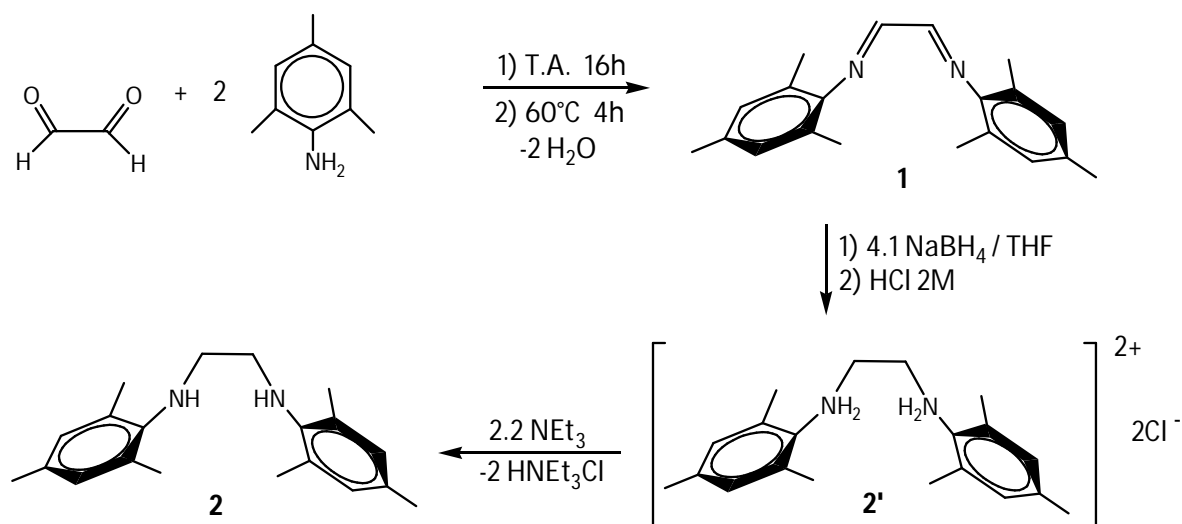
- 4.2.1. Estudiar la reactividad de los ligantes de tipo diiminas ^{NN}L y diamino $^{NN}L'H_2$ con los precursores metálicos de molibdeno (VI) en la formación de compuestos de coordinación.
- 4.2.2. Estudiar la reactividad de los ligantes de tipo iminofosforano ^{TzO}LH y $^{NO}LH_2$ con los precursores metálicos de molibdeno (VI) en la formación de compuestos de coordinación.
- 4.2.3. Estudiar la reactividad de los ligantes de tipo disulfuro $^{SS}LH_2$ y $^{SS}L'H_2$ con los precursores metálicos de molibdeno (VI) en la formación de compuestos de coordinación.
- 4.2.4. Evaluar la capacidad de los compuestos de coordinación de $Mo(VI)$, que presenten al menos un enlace $Mo=O$, en reacciones de transferencia de átomo de oxígeno mediante estudios de resonancia magnética nuclear y espectroscopía de absorción uv-visible.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1. Estudio de la reactividad de los ligantes donadores N,N con $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dme})$, $\text{Mo}(\text{N}^i\text{Bu})_2\text{Cl}_2(\text{dme})$ y $\text{MoO}(\text{N}^i\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{dme})$.

5.1.1. Preparación de los ligantes $^{\text{NN}}\text{L}(1)$ y $^{\text{NN}}\text{LH}_2(2)$

La preparación de los ligantes **1** y **2** se realizó de acuerdo con la metodología informada en la literatura^[55] (**Esquema 5.1**). La síntesis del ligante $^{\text{NN}}\text{LH}_2$ (**2**) comprende dos pasos, donde en el primer paso se obtiene la 1,2-dimesitiletilendiimina o ligante $^{\text{NN}}\text{L}$ (**1**), a través de la condensación del glicoxal con dos equivalentes de la mesitilamina. En el segundo paso se reduce la diimina **1** con un exceso de borohidruro de sodio seguido de la acidificación con una solución de HCl 2 M para dar el clorhidrato $2\text{HCl}\cdot^{\text{NN}}\text{LH}_2$ (**2'**). Finalmente se agrega NEt_3 para obtener el ligante libre $^{\text{NN}}\text{L}$ (**2**) el cual se aísla por filtración.



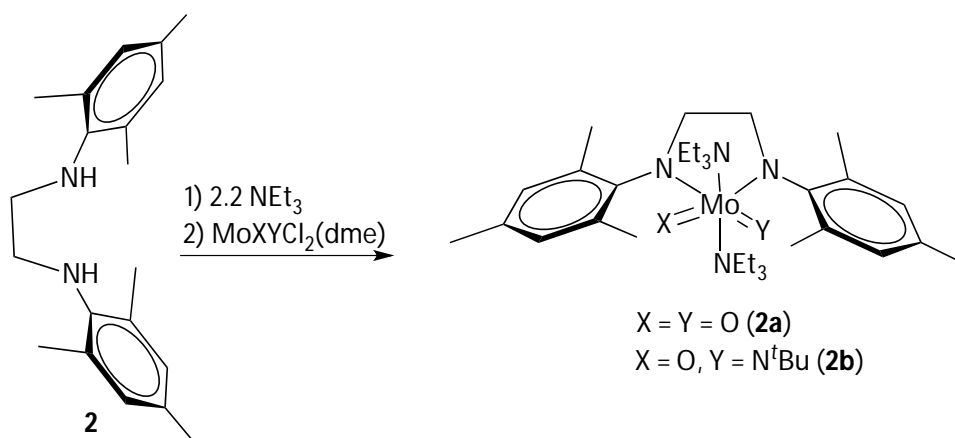
Esquema 5.1. Ruta de síntesis de los ligantes **1** y **2**.

El ligante $^{\text{NN}}\text{L}$ (**1**) se obtuvo con 80 % de rendimiento mientras que la síntesis completa de $^{\text{NN}}\text{LH}_2$ (**2**) se obtiene con el 65 % de rendimiento. Los ligantes son sólidos térmicamente estables y mientras el ligante **1** es soluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, el ligante **2** sólo es soluble en CH_3Cl , CH_2Cl_2 y THF. La caracterización de estos productos se realizó por comparación entre los puntos de fusión y espectroscopía de infrarrojo y RMN de ^1H con los datos informados en la literatura.

5.1.2. Preparación de complejos de Mo(VI) con $^{NN}L'H_2$ (**2**).

Se estudió la reactividad entre la diamina **2** con los precursores de molibdeno, $MoO_2Cl_2(dme)$, $Mo(N^tBu)_2Cl_2(dme)$ y $MoO(N^tBu)Cl_2(dme)$, utilizando distintas bases y relaciones molares. Estas incluyeron la formación *in situ* de la sal del ligante (Li o K) utilizando nBuLi ó KH , seguido de la adición de los precursores de molibdeno $MoXYCl_2(dme)$. Sin embargo, no fue posible aislar los productos deseados y únicamente se obtuvieron mezclas de reacción.

Por otra parte, se hizo reaccionar el ligante **2** con $MoO_2Cl_2(dme)$ y $MoO(N^tBu)_2Cl_2(dme)$ en presencia de NEt_3 como base. Los productos aislados fueron identificados como los complejos $[MoO_2(^{NN}L')(NEt_3)_2]$ (**2a**) y $[MoO(N^tBu)(^{NN}L')(NEt_3)_2]$ (**2b**) en los cuales se encuentran dos moléculas de NEt_3 coordinadas al metal (**Esquema 5.2**). La síntesis de **2a** y **2b** representa además de la coordinación del ligante **2**, un intercambio entre el DME de quelatación y la trietilamina.



Esquema 5.2. Ruta de síntesis para la preparación de complejos de molibdeno (VI) con **2**.

Estos compuestos se obtuvieron con bajo rendimiento (20–30 %), lo cual no puede racionalizarse sólo en términos de la baja concentración de NEt_3 libre que existe en el medio (0.2 equiv), ya que las reacciones con mayor relación de NEt_3 produjeron otro tipo de subproductos que no pudimos identificar por las técnicas de RMN 1H ni por infrarrojo.

Adicionalmente, en la reacción de formación de **2a** se identificaron como subproductos, además del ligante libre $^{NN}L'H_2$ (**2**), la diimina ^{NN}L (**1**) precursora de este último. El análisis minucioso de la alta pureza del ligante $^{NN}L'H_2$ (**2**) utilizado para la síntesis de **2a**, descartó la

existencia de **1** como un producto de contaminación. Consecuentemente, la presencia de **1** en la mezcla de reacción sólo puede explicarse como el producto de la oxidación de **2** promovido por compuestos de tipo MO_x , como se ha informado para el molibdeno y otros compuestos de coordinación.^[56] Lo cual no sólo explicaría la presencia de la materia prima oxidada, sino los bajos rendimientos obtenidos.

Los compuestos **2a** y **2b** se obtuvieron como sólidos sensibles al aire de color café, solubles en tolueno, CH_2Cl_2 y THF. Estos compuestos fueron caracterizados por espectroscopía de infrarrojo y RMN de ^1H .

En el espectro de IR de **2a** (Figura 5.1) se observa la ausencia de la banda de vibración del grupo N-H (ref. $\tilde{\nu}$ 3350 cm^{-1}) sugiriendo la desprotonación del ligante mientras que las bandas correspondientes al estiramiento asimétrico y simétrico del grupo MoO_2 aparecen en $\tilde{\nu}$ 986 cm^{-1} y 954 cm^{-1} , respectivamente. Asimismo, en el espectro de IR de **2b** (Figura 5.2) se observa además de la ausencia de la banda de N-H, una banda en 958 cm^{-1} asignada a la vibración del grupo $\text{Mo}=\text{O}$ ^[57] y una banda intensa en 1236 cm^{-1} correspondiente al grupo $\text{Mo}=\text{N}^t\text{Bu}$.^[58]

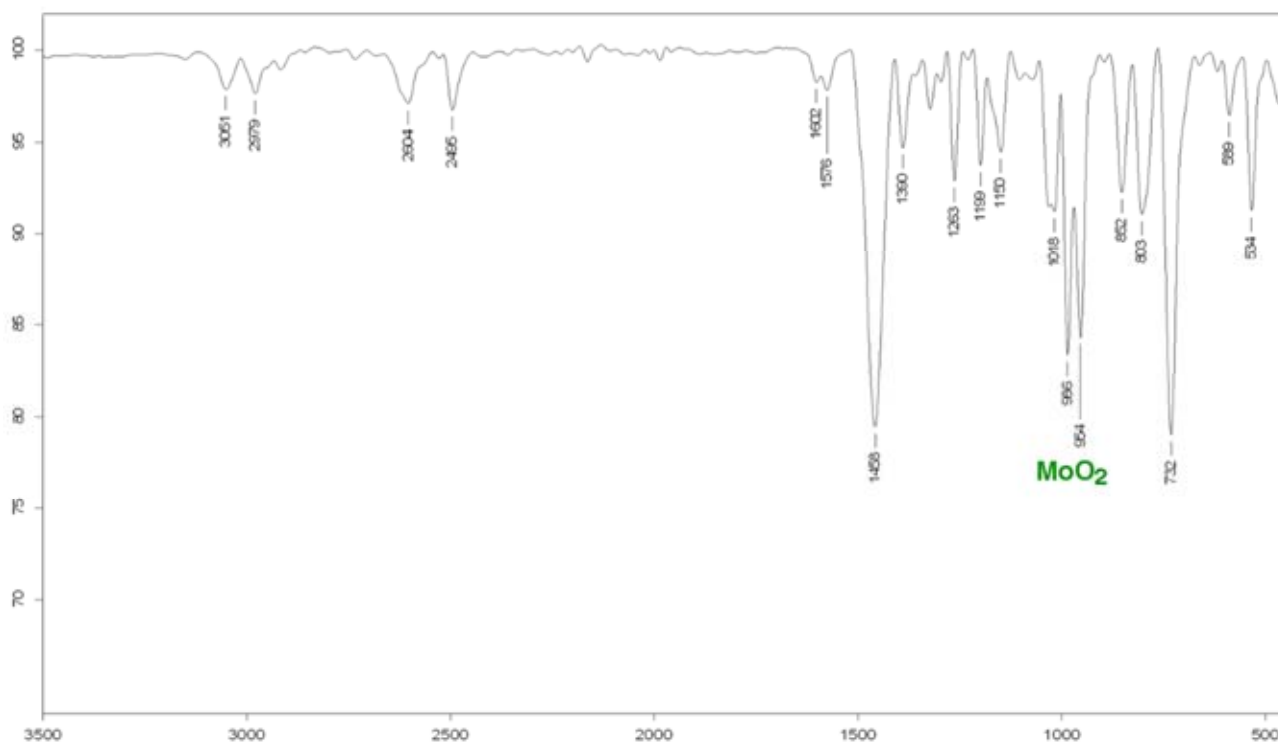


Figura 5.1. Espectro de infrarrojo (ATR) del compuesto **2a** de la región $400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$.

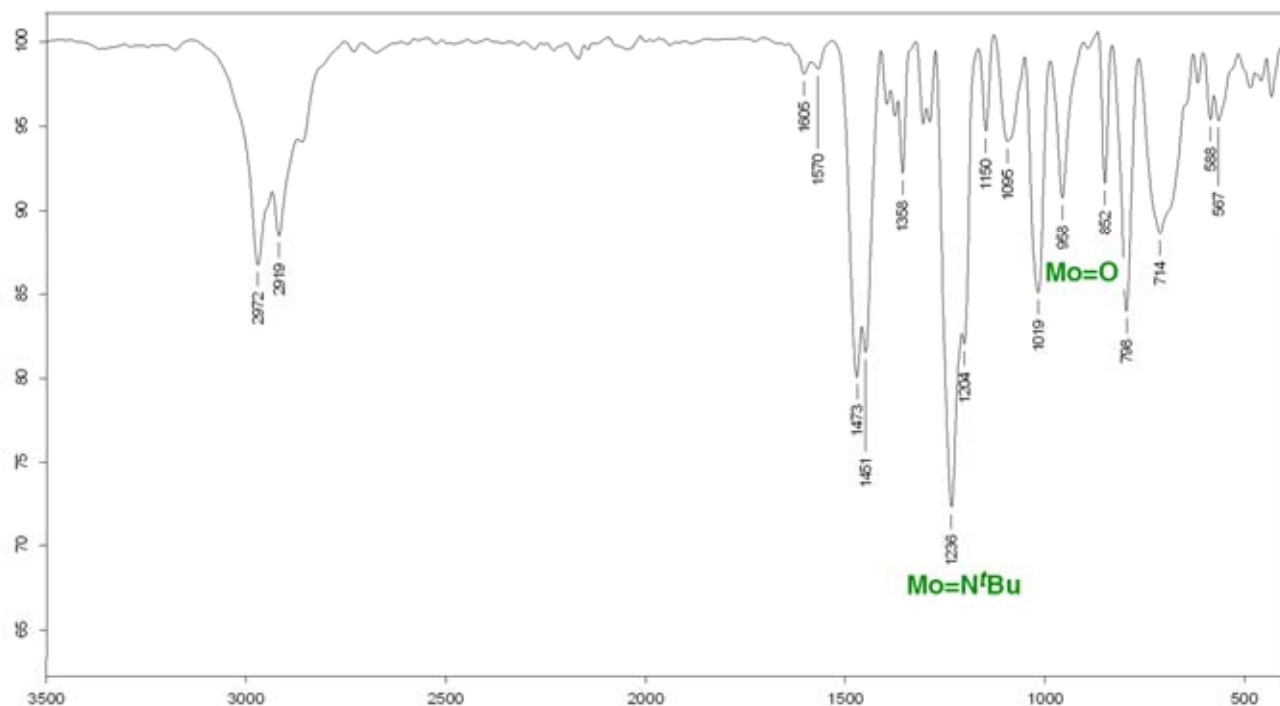


Figura 5.2. Espectro de infrarrojo (ATR) del compuesto **2b** de la región 400-3500 cm^{-1} .

El espectro de RMN de **2a** (Figuras 5.3) muestra señales anchas correspondientes al ligante desprotonado en δ 2.23, 2.34 y 6.83 ppm para los grupos *o*-Me, *p*-Me y para los átomos de hidrógeno *m*-Ar, respectivamente. Una señal ancha correspondiente al esqueleto CH_2CH_2 del ligante aparece en δ 3.35 ppm acompañada de dos señales correspondientes a los dos grupos NEt_3 (δ 1.39 y 3.16 ppm).

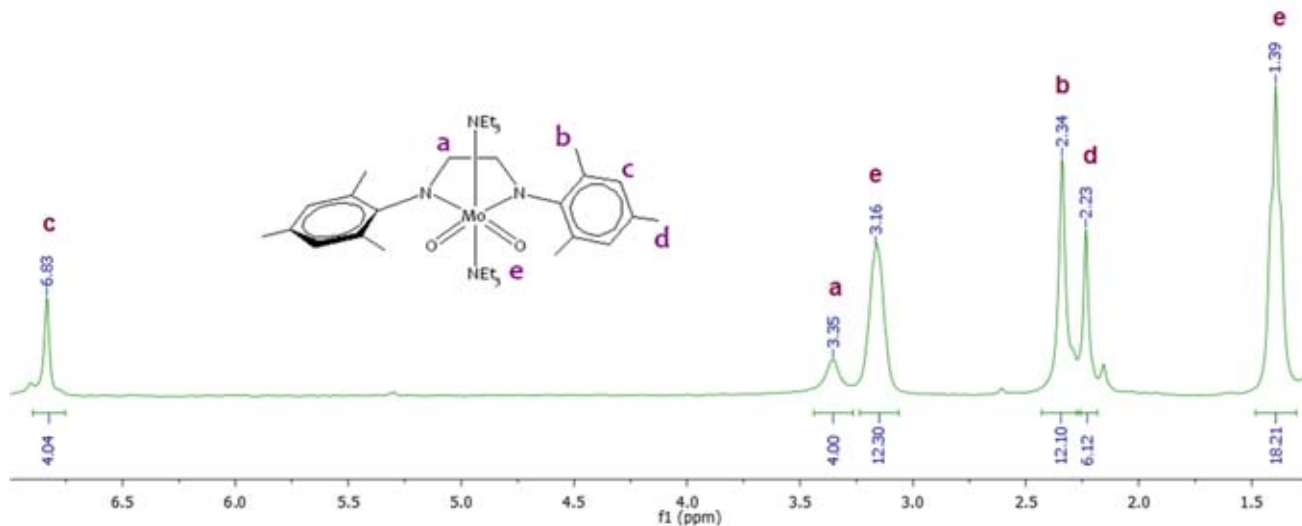


Figura 5.3. Espectro de RMN ^1H a 300 MHz (CDCl_3) del compuesto **2a**.

El espectro de RMN de **2b** (Figura 5.4) muestra un patrón de señales correspondiente al ligante desprotonado conjuntamente con una señal sencilla en δ 2.28 correspondiente al grupo N^tBu y dos señales anchas asignadas a los grupos NEt_3 (δ 1.36 y 3.10 ppm). Además se identificó una pequeña proporción de la imina **1**, lo cual confirma que este compuesto también se forma durante la reacción de **2** con $\text{MoO}(\text{NtBu})\text{Cl}_2(\text{dme})$.

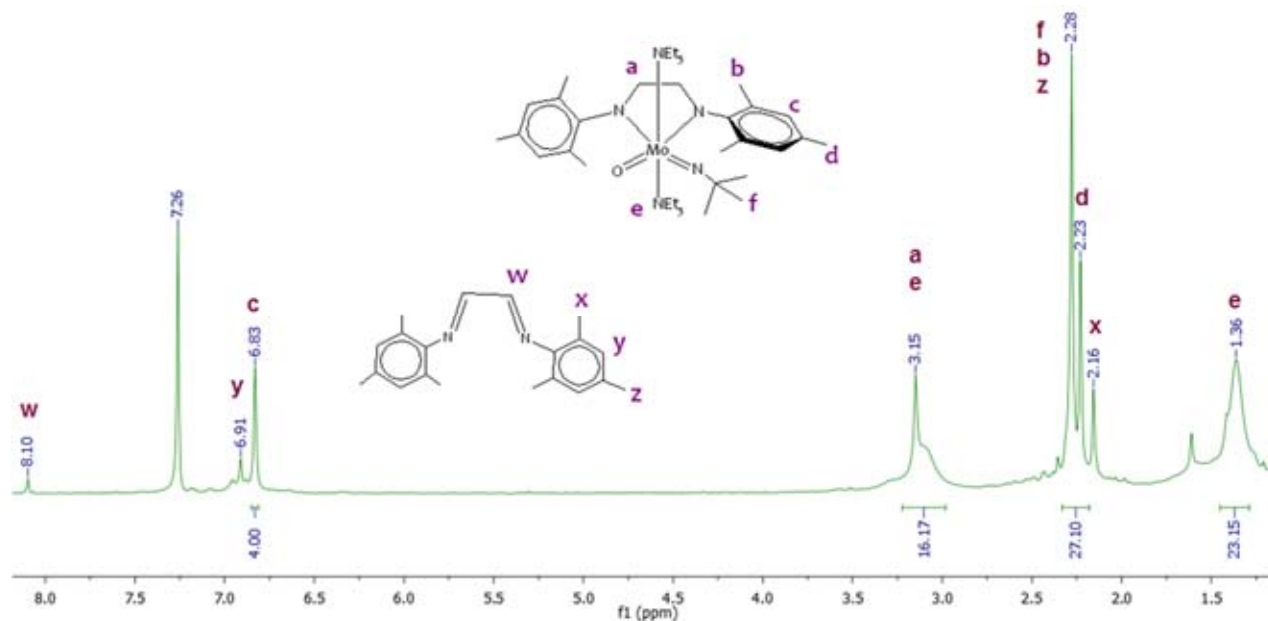
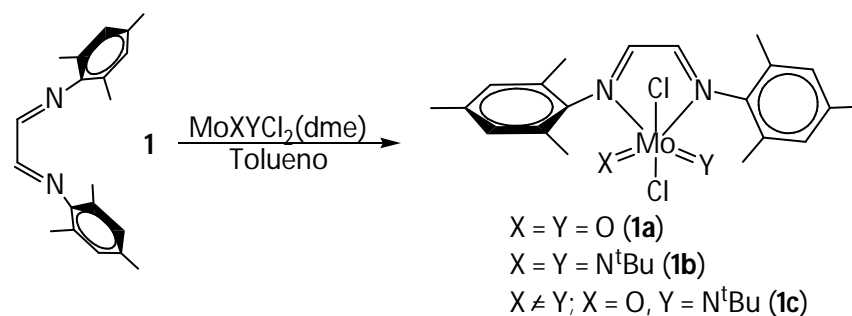


Figura 5.4. Espectro de RMN ^1H a 300 MHz (CDCl_3) del compuesto **2b**.

La oxidación de la materia prima hace evidente la gran capacidad oxidante que presentan los productos o algún precursor de él. Una de las consecuencias a esta reactividad fue el bajo rendimiento observado, además de la imposibilidad de purificar el producto, debido a la gran similitud de solubilidad entre ambas especies.

5.1.3. Estudio de la reactividad del ligante $^{\text{NN}}\text{L}$ (**1**) con precursores de molibdeno (VI).

La síntesis de complejos de tipo $[\text{MoXYCl}_2(^{\text{NN}}\text{L})]$ se llevó a cabo mediante la reacción de sustitución de disolvente utilizando los tres tipos de precursores de molibdeno: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dme})$, $\text{Mo}(\text{NtBu})_2\text{Cl}_2(\text{dme})$ y $\text{MoO}(\text{NtBu})\text{Cl}_2(\text{dme})$, de acuerdo a la metodología señalada en el **Esquema 5.3**. A diferencia de los compuestos de coordinación **2a** y **2b**, los compuestos **1a-c** se obtuvieron con alta pureza y con rendimientos que oscilan entre el 71 al 87 %.



Esquema 5.3. Síntesis de los complejos **1a–1c**.

Los compuestos de coordinación **1a–c** se obtuvieron como sólidos naranjas, sensibles al aire y solubles en diclorometano, THF y acetonitrilo. Todos los compuestos fueron caracterizados por métodos analíticos y espectroscópicos comunes. Adicionalmente, los compuestos **1a** y **1c** fueron caracterizados por estudios de difracción de rayos X de monocristal.

5.1.3.1. Caracterización espectroscópica de **1a–1c**.

El espectro de IR de **1a** exhibe señales características del grupo MoO_2 en $\tilde{\nu}$ 942 (ν_{as}) y 913 cm^{-1} (ν_s) mientras el compuesto **1b** muestra señales intensas en la región de $\tilde{\nu}$ 1202 cm^{-1} que pertenece a los grupos $Mo=N$.^[58] El complejo **1c** presenta una señal en $\tilde{\nu}$ 894 cm^{-1} correspondiente al $\nu(Mo=O)$ ^[57] y una banda intensa en $\tilde{\nu}$ 1203 cm^{-1} asignada al grupo $Mo=N$. (Figura 5.5).

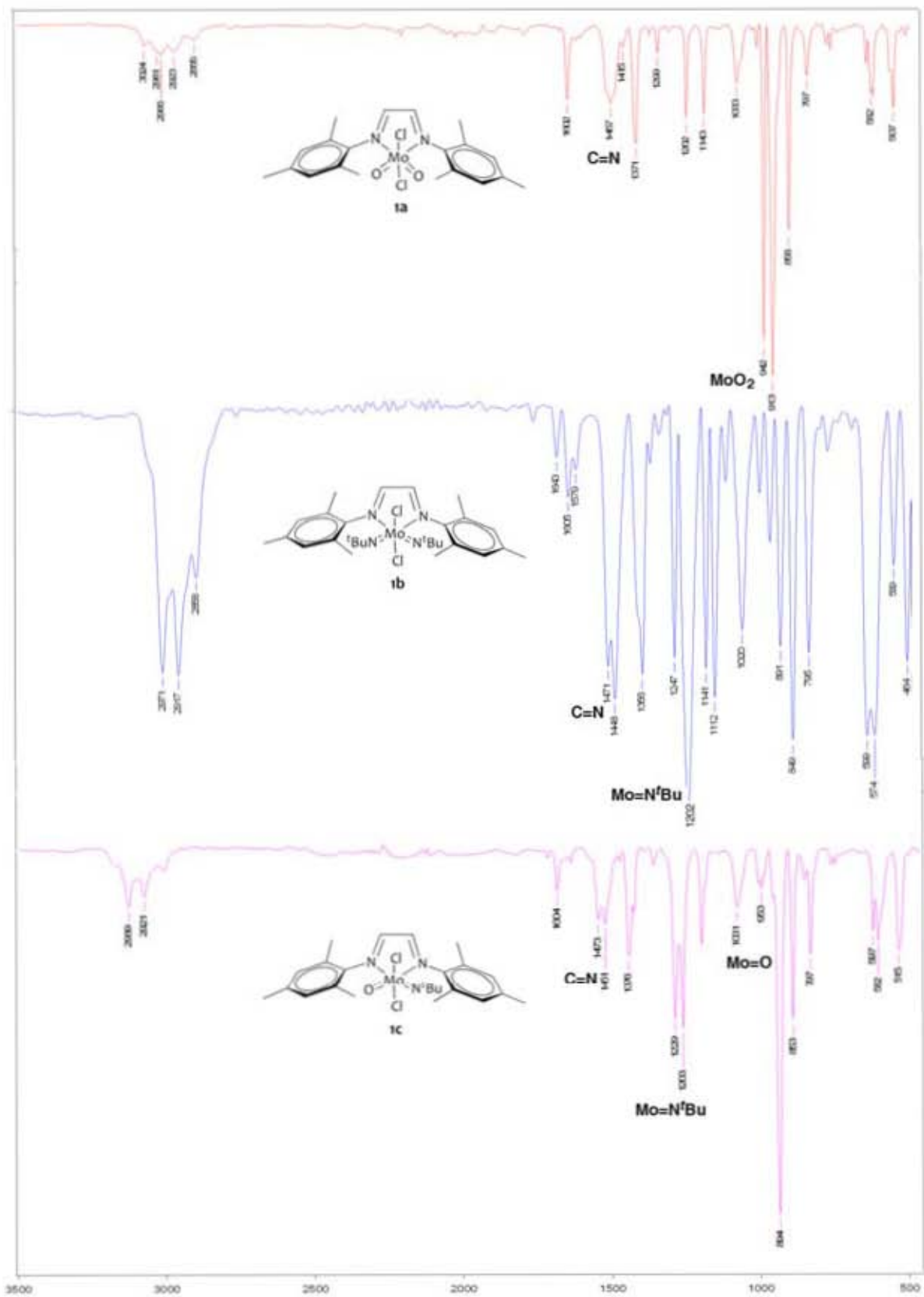


Figura 5.5. Espectros de IR (ATR) de los complejos de molibdeno (VI) 1a–1c.

Por otra parte, los espectros de absorción de uv-visible de los compuestos **1a–c** en CH₂Cl₂ (**Figura 5.6**) mostraron coeficientes de extinción molar (ϵ) en λ_{229} con valores de 32,400; 66,900 y 32,200 M⁻¹ cm⁻¹ respectivamente. Donde se aprecia claramente que el compuesto **1b** es el que absorbe una mayor cantidad, incluso duplica el valor de los otros compuestos y triplica el del ligante, el cual fue de 22,300 M⁻¹ cm⁻¹.

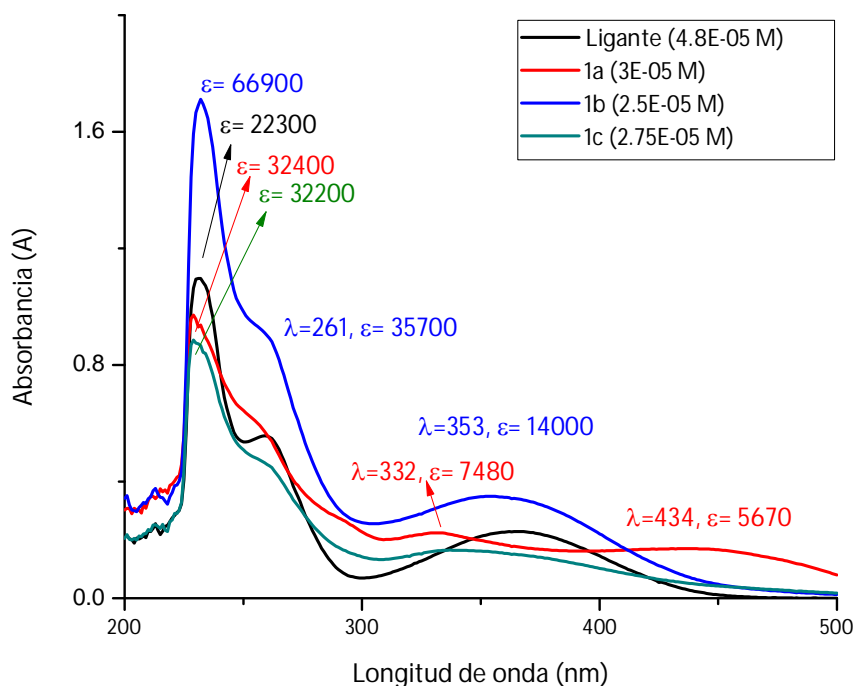


Figura 5.6. Espectro de absorción uv-visible de **1a–1c** en CH₂Cl₂ de 200 a 500 nm.

Los espectros de masas (IE) de **1a–c** confirmaron la identidad de los compuestos al mostrar los patrones de picos característicos del ión molecular [M^+] centrados en m/z 490 para **1a**, m/z 543 para **1b** y m/z 597 para **1c**. Los patrones de distribución isotópica son congruentes con los calculados para las fórmulas moleculares correspondientes.

Los espectros de RMN de ¹H de los compuestos **1a–1c** se muestran en la **Figura 5.7**. Cabe destacar que las señales que brindan más información son aquellas que corresponden a los protones más cercanos al átomo de molibdeno. En los compuestos **1a–1c** las señales correspondientes a los átomos de hidrógeno de los grupos metileno (**a**) y de los metilos *orto* en los anillos aromáticos (**b**) se encuentran ligeramente desplazadas a campos más bajos con respecto al ligante libre. Además, los compuestos **1b** y **1c** presentan las señales correspondientes al grupo ter-butilo en δ 1.12 y 1.30 ppm, respectivamente.

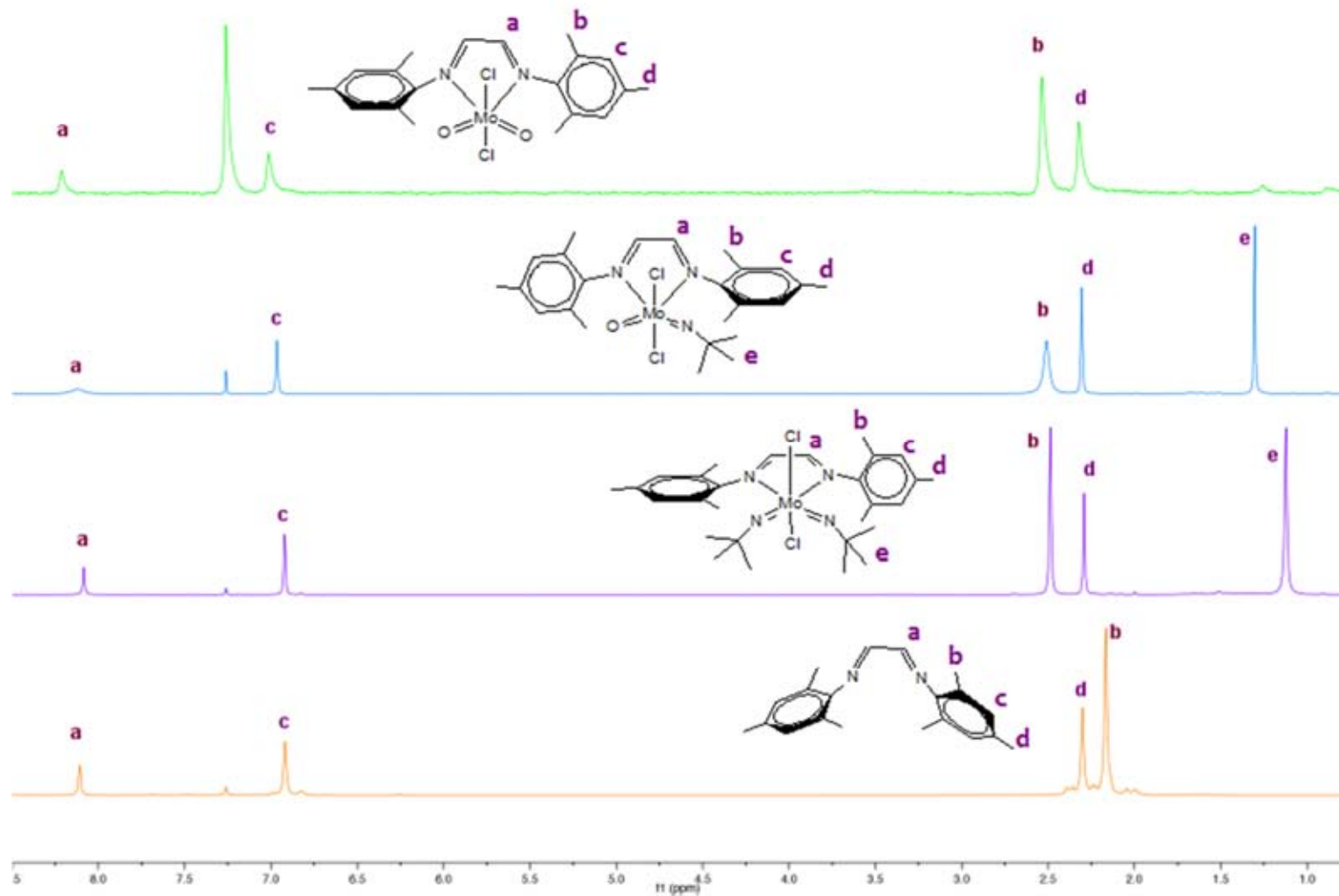


Figura 5.7. Espectros de RMN de ^1H a 300 MHz (CDCl_3) del $^{\text{NN}}\text{L}(1)$ y los complejos de Mo(VI) **1a–1c**.

Estructuras moleculares de **1a**, **1b** y **1d**

Se obtuvieron monocristales de los compuestos **1a** y **1b** a partir de la evaporación lenta de una solución de diclorometano. Los compuestos **1a** y **1b** cristalizaron en los grupos espaciales ortorrómbico $Pbca$ y monoclinico $P2_1/c$, respectivamente, con una molécula en la unidad asimétrica. Los datos cristalográficos y de refinamiento de **1a** y **1b** se presentan en la **Tabla 5.1** mientras que distancias y ángulos de enlace selectos se encuentra en la **Tabla 5.3**.

El compuesto **1a** exhibe un centro metálico de molibdeno con una geometría octaédrica distorsionada con los dos átomos de oxígeno en disposición *cis* mientras que los átomos de cloro se encuentran *trans* (**Figura 5.8**). Una geometría similar se observa en el átomo de molibdeno del compuesto **1b** donde los grupos N^tBu se encuentran en posición *cis* y los átomos de cloro se encuentran *trans* (**Figura 5.9**).

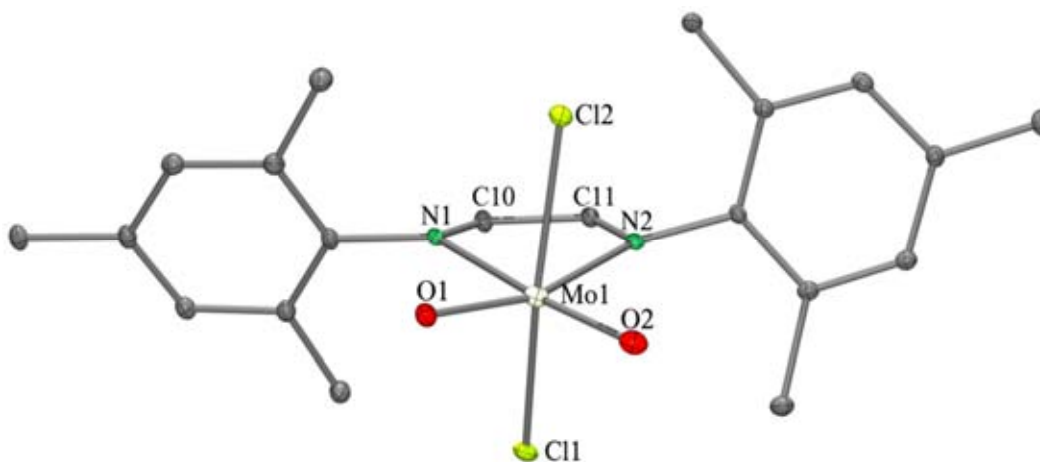


Figura 5.8. Estructura cristalina del compuesto **1a** con elipsoides térmicos al 30% de probabilidad.

Los átomos de hidrógeno se han omitido para efecto de claridad.

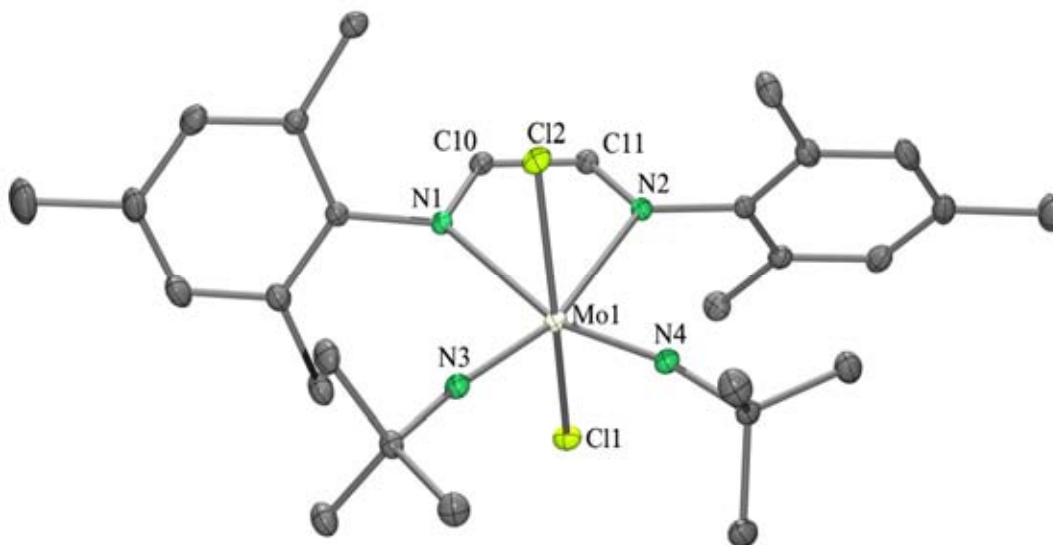


Figura 5.9. Estructura cristalina de **1b** con elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.

Las distancias de enlace Mo–O [1.731(1) y 1.764(2) Å] en **1a** se encuentran dentro del intervalo esperado para compuestos con núcleos $[\text{MoO}_2]^{2+}$.^[59–65] No obstante, estas distancias son más largas que aquellas observadas en el compuesto $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{bipyr}^*)]$ ($\text{bipyr}^* = 4,4'$ -bis-etoxicarbonil-2,2'-bipiridina) [1.696(2) y 1.700(2) Å].^[66] Por lo que se puede decir que la densidad electrónica que proporciona el ligante es mayor a la proporcionada por la bipiridina, a pesar de que una bipiridina en teoría es más básica que una diimina; el efecto inductivo que proporcionan los grupos mesitilo se vió reflejado en la mayor elongación del enlace Mo–O en **1a**.

Por otra parte, las distancias de enlace Mo–N_{ligante} en **1a** son asimétricas con valores de 2.445(2) y 2.376(2) Å, pero de manera general son más cortas que aquellas en **1b** [2.480(1) y 2.491(1)]. Lo cual se le atribuye a la influencia de los ligantes *trans* a ellos, la diferencia puede racionalizarse en términos de la mejor habilidad del grupo imino como donador π comparado con el grupo oxo, lo que genera una ligera elongación de los enlaces Mo–N_{ligante}.^[58]

Los ángulos de mordida N–Mo–N en **1a** y **1b** presentan valores de 68.8(1) y 67.3(1)°, respectivamente. El anillo conformado por los átomos N(1)C(10)C(11)N(2)Mo(1) se encuentra cercano a la planaridad con una desviación media del plano (Δ) de 0.06 Å para **1a** y 0.03 Å para **1b** y una suma de ángulos internos de 538.9° (**1a**) y 539.7° (**1b**) (el valor teórico para un anillo de cinco miembros corresponde a 540°). El átomo de molibdeno se encuentra 0.27 (**1a**) y 0.04 Å (**1b**) fuera del plano formado los átomos de N(1), C(10), C(11) y N(2). Además, los anillos

aromáticos de **1a** presentan ángulos diedros con valores de 64.6 y 111.6° respecto al plano formado por los átomos N(1)C(10)C(11)N(2) y 47.3 ° respecto a ellos mismos. Esta situación es similar a la encontrada en **1b** donde los anillos aromáticos presentan ángulos diedros correspondientes a 73.8 y 106.8 ° respecto al fragmento C₂N₂ y 33.4° respecto a ellos mismos.

Por otra parte, durante el proceso de cristalización del compuesto MoO(N^tBu)Cl₂(^{NN}L) (**1c**) se obtuvieron algunos monocristales escasos a partir de la evaporación lenta de una solución de diclorometano a temperatura ambiente. El estudio de difracción de rayos X mostró el compuesto Mo(NMes)₂Cl₂(^{NN}L) (Mes = mesitilamina ó 2,4,6-trimetilfenilo) (**1d**) producto de la descomposición de **1c**. Los grupos oxo e imiduro han sido sustituidos por grupos imiduro derivados de la mesitilamina, ésta proviene probablemente de fragmento del ligante. Sin embargo, debido a la escasez de la muestra, no fue posible caracterizar los otros productos de descomposición ni llevar a cabo otro tipo de caracterización espectroscópica para **1d**.

El compuesto **1d** cristalizó en el grupo espacial ortorrómbico *Pbca* con una molécula en la unidad asimétrica. Los parámetros geométricos selectos de este compuesto se encuentran listados en la **Tabla 5.3** y los datos cristalográficos y de refinamientos se presentan en la **Tabla 5.2**. Al igual que en el resto de las estructuras, **1d** también mostró una geometría octaédrica distorsionada con los átomos de cloro *trans* respecto a sí mientras que los grupos mesitilimido están en disposición *cis* (**Figura 5.10**).

La geometría del átomo de molibdeno corresponde a un octaedro distorsionado con una disposición de los átomos donadores similar a la observada en **1b**. El ángulo de mordida N-Mo-N con el ligante [68.6(1) °] es semejante al observado en **1b**, como era de esperar al ser el mismo ligante, y el ángulo N(3)-Mo-N(4) con las mesitiliminas en **1d** [102.5(1) °] es menos obtuso que el correspondiente en **1b** [108.5(1)°] con las terbutiliminas, debido al mayor efecto estérico que ofrecen éstas últimas con respecto a las mesitiliminas. En el compuesto **1d** las distancias Mo-N_{ligante} [2.444(1) y 2.419(2) Å] son más cortos que aquellos presentes en **1b** [2.480(1) y 2.491(2) Å], lo que puede deberse a la mayor capacidad donadora que presentan las terbutiliminas, que al ceder densidad electrónica a orbitales de antienlace del Molibdeno se elonga el enlace *trans*; lo cual también se ve en las distancias Mo-N_{imiduro} siendo más cortas en el complejo con terbutiliminas ó **1b** [1.738 (1) y 1.739(2) Å] que en su análogo con mesitiliminas ó **1d** [1.747(2) y 1.749(2) Å].

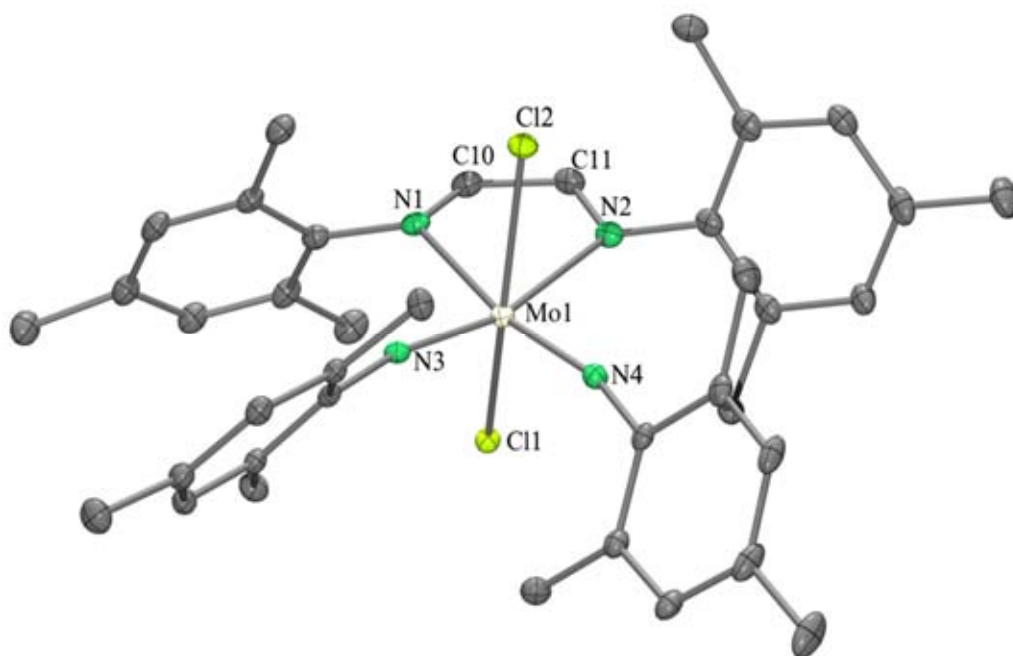


Figura 5.10. Estructura cristalina de **1d** con elipsoides térmicos al 30 % de probabilidad. Los átomos de hidrógeno se han omitido para efectos de claridad.

Tabla 5.1. Datos cristalográficos y de refinamiento para los compuestos **1a** y **1b**

	1a	1b
Fórmula	C ₂₀ H ₂₄ Cl ₂ MoN ₂ O ₂	C ₂₈ H ₄₂ Cl ₂ MoN ₄
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	491.25	601.49
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	Pbca	P21/c
Temperatura (K)	100(2)	100(2)
λ, Å	0.71073	0.71073
a, Å	13.0864(8)	13.0864(8)
b, Å	10.4279(6)	10.4279(6)
c, Å	22.9746(14)	22.9746(14)
β, deg	90	94.2375(12)
V, Å ³	3126.6(3)	3126.6(3)
Z	4	4
ρ, g·cm ⁻³	1.278	1.278
μ, mm ⁻¹	0.612	0.612
F(000)	1256	1256
Tamaño del cristal (mm ³)	0.28 x 0.08 x 0.03	0.21 x 0.12 x 0.11
Intervalo θ (°)	1.691 a 26.392	2.126 a 26.017
Intervalo de índices	-9<=h<=9 -28<=k<=28 -30<=l<=30	-16 ≤ h ≤ 16 -12 ≤ k ≤ 12 -28 ≤ l ≤ 28
Reflexiones colectadas	41009	46708
Reflexiones independientes	4192 (0.0290)	6158 (0.0209)
No. de datos/restricciones/parámetros	4192/ 0 / 250	6158/ 0 / 326
GoF en F ²	1.043	1.055
R ₁ ^a wR ₂ ^b (I > 2σ(I))	0.0268, 0.0660	0.0184, 0.0473
R ₁ ^a wR ₂ ^b (para todos)	0.0305, 0.0682	0.0202, 0.0482
Mayor diferencia Máx./Mín.(e·Å ⁻³)	1.486 / -0.179	0.301 / -0.228

$${}^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, {}^b wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}$$

Tabla 5.2. Datos estructurales y de refinamiento para el compuesto **1d**.

	1d
Fórmula	C ₃₈ H ₄₆ Cl ₂ MoN ₄ O ₄
Peso molecular (g·mol ⁻¹)	725.63
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbca
Temperatura (K)	100(2)
λ, Å	0.71073
a, Å	18.7491(7)
b, Å	18.9401(6)
c, Å	19.7576(7)
V, Å ³	7016.1(4)
Z	8
ρ, g·cm ⁻³	1.374
μ, mm ⁻¹	0.559
F(000)	3024
Tamaño del cristal (mm ³)	0.13 x 0.10 x 0.03
Intervalo θ (°)	2.062 a 26.423
Intervalo de índices	-23 ≤ h ≤ 19 -23 ≤ k ≤ 23 -20 ≤ l ≤ 24
Reflexiones colectadas	46430
Reflexiones independientes	7204 (0.0664)
No. de datos/restricciones/parámetros	7204 / 2 / 425
GoF en F ²	1.017
R ₁ , ^a wR ₂ ^b (I > 2σ(I))	0.0369, 0.0808
R ₁ , ^a wR ₂ ^b (para todos)	0.0617, 0.0905
Mayor diferencia Máx./Mín. (e·Å ⁻³)	1.583 / -0.493

$$^a R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|, ^b wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum (F_o^2)^2]^{1/2}.$$

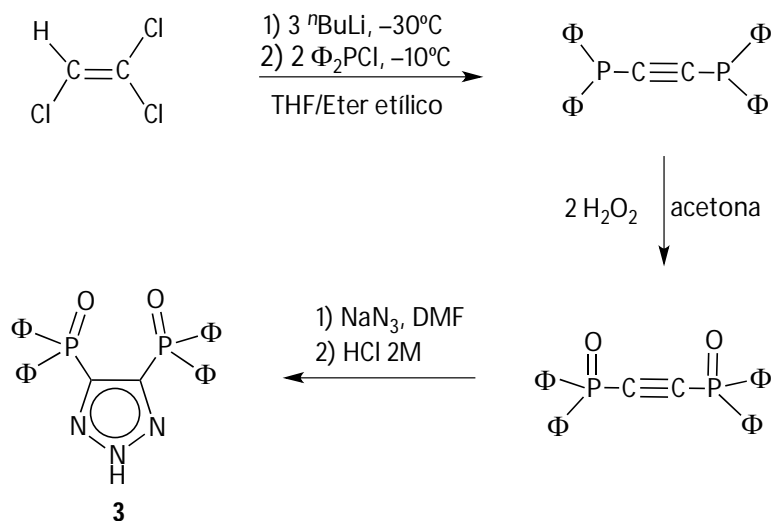
Tabla 5.3. Distancias de enlace y ángulos de enlace selectos para los compuestos **1a**, **1b** y **1d**.

	1a	1b	1d
Mo(1)–N(1)	2.445(2)	2.480(1)	2.444(2)
Mo(1)–N(2)	2.376(2)	2.491(1)	2.419(2)
Mo(1)–N(3)	–	1.738(1)	1.747(2)
Mo(1)–N(4)	–	1.739(1)	1.749(2)
Mo(1)–O(1)	1.731(1)	–	–
Mo(1)–O(2)	1.764(2)	–	–
Mo(1)–Cl(1)	2.355(1)	2.418(3)	2.409(1)
Mo(1)–Cl(2)	2.341(1)	2.491(1)	2.407(1)
N(1)–C(10)	1.277(3)	1.274(2)	1.439(4)
N(2)–C(11)	1.273(3)	1.274(2)	1.280(4)
Cl(2)-Mo(1)-Cl(1)	159.1(1)	160.9(1)	157.6(1)
N(1)-Mo(1)-N(2)	68.8(1)	67.3(1)	68.6(1)
O(1)-Mo-O(2)	104.8(1)	–	–
O(1)-Mo(1)-N(1)	89.4(1)	–	–
O(2)-Mo(1)-N(2)	97.1(1)	–	–
O(1)-Mo(1)-N(2)	157.9(1)	–	–
O(2)-Mo(1)-N(1)	165.3(1)	–	–
N(3)-Mo(1)-N(2)	–	158.9(1)	162.4(1)
N(4)-Mo(1)-N(1)	–	159.5(1)	163.2(1)
N(3)-Mo(1)-N(4)	–	108.5(1)	102.5(1)
N(4)-Mo(1)-N(2)	–	92.5(1)	94.9(1)
N(3)-Mo(1)-N(1)	–	91.8(1)	94.1(1)

5.2. Estudio de la reactividad de los ligantes donadores N,O con MoO₂Cl₂(dme), Mo(N^tBu)₂Cl₂(dme) y MoO(N^tBu)Cl₂(dme).

5.2.1. Preparación de los ligantes ^{TzO}LH(3), ^{NO}LH₂ (4) y ^{NO}L'H₂ (5).

El ligante 4,5-bis(difenilfosfinoil)-1,2,3-triazol (3) se preparó utilizando una modificación al método informado en la literatura y se encuentra descrito en el **Esquema 5.4.**^[67-69]

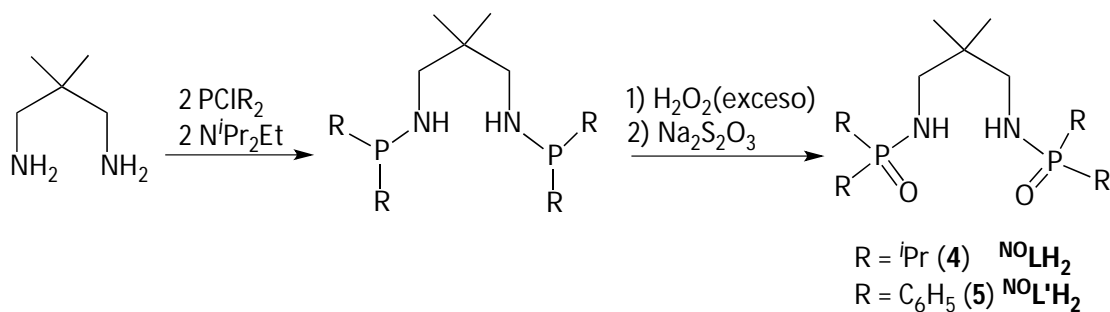


Esquema 5.4. Método de preparación del ligante ^{TzO}LH (3).

La caracterización de 3 se llevó a cabo mediante RMN de ¹H y RMN de ³¹P y a través de la determinación de su punto de fusión. Estos datos coincidieron con aquellos informados en la literatura para dicho compuesto. Es importante destacar que la espectroscopía de RMN de ³¹P es de gran utilidad para el seguimiento y la determinación de la pureza de los productos. Asimismo, la espectroscopía de IR proporciona información relevante debido a que la ausencia de la banda de vibración del grupo N-H en 3150 cm⁻¹ sugiere la sustitución de este átomo de hidrógeno. Además, cambios en la $\tilde{\nu}$ de la banda de vibración P=O también sugiere coordinación a un centro metálico.

La preparación de 4 y 5 consistió en la reacción de la 2,2-dimetil-1,3-propildiamina con la clorodisopropil o clorodifenilfosfina en presencia de una amina terciaria como base (triethylamina o diisopropiletilamina), seguido de la oxidación de P(III) a P(V) utilizando H₂O₂

(Esquema 5.5). La preparación del ligante **4** se realizó siguiendo la metodología informada en la literatura mientras que **5** se sintetizó siguiendo una modificación al método informado.^[70]



Esquema 5.5. Ruta de síntesis de los ligantes $^{NO}LH_2$ (**4**) y $^{NO}L'H_2$ (**5**).

5.2.1.1. Caracterización espectroscópica de 3–5.

Estos ligantes tienen la ventaja de que sus espectros de RMN ^{31}P permiten saber de la existencia de isómeros o el grado de pureza de los productos. Debido a la naturaleza del enlace N-H, no se puede apreciar claramente esa señal en RMN de 1H , es por esta razón que la espectroscopia de IR fue de suma importancia para ver la banda de elongación correspondiente al enlace N-H.

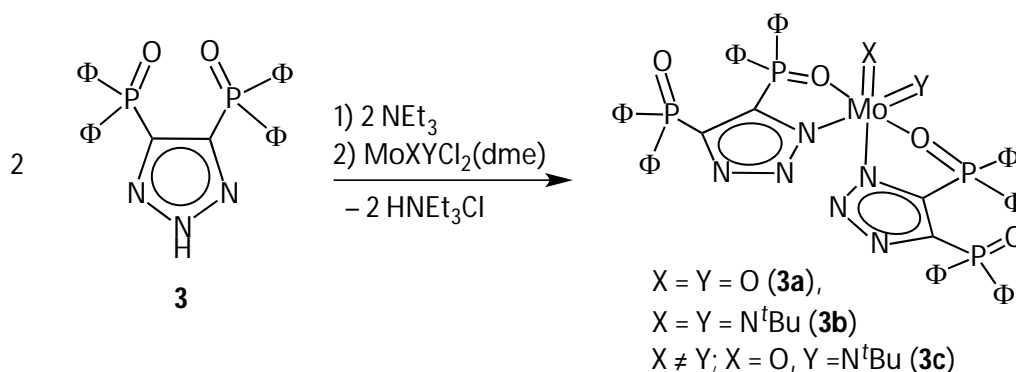
Tabla 5.4. Señales características de **3–5** en RMN de ^{31}P (121 MHz) en $CDCl_3$ e infrarrojo (ATR).

Compuesto	ν (N-H) (cm^{-1})	ν (P=O) (cm^{-1})	RMN de 1H NH (ppm)	RMN de ^{31}P P=O (ppm)
^{120}LH (3)	3150	1118	n.o.	18.2
$^{NO}LH_2$ (4)	3217	1145	3.40	53.3
$^{NO}L'H_2$ (5)	3156	1163	4.50	25.5

n.o. = no observado

5.2.2. Estudio de la reactividad de ${}^{TzO}LH$ (**3**) con $MoO_2Cl_2(dme)$, $Mo(N^tBu)_2Cl_2(dme)$ y $MoO(N^tBu)Cl_2(dme)$.

Se estudió la reacción entre ${}^{TzO}LH$ (**3**) a temperatura ambiente con los precursores de molibdeno $MoO_2Cl_2(dme)$, $Mo(N^tBu)_2Cl_2(dme)$ y $MoO(N^tBu)Cl_2(dme)$, utilizando la trietilamina como base (**Esquema 5.6**).



Esquema 5.6. Ruta de síntesis propuesta para la formación de complejos con molibdeno (VI).

En el caso del compuesto $[MoO_2({}^{TzO}L)_2]$ (**3a**) se obtuvo un sólido insoluble con alto punto de fusión y consecuentemente no fue posible llevar a cabo su caracterización completa. Cabe mencionar que nuestro grupo de investigación previamente informó sobre el estudio de formación de $[MoO_2({}^{TzO}L)_2]$ con otras bases (K^0 , $nBuLi$).^[71] No obstante, el único producto identificable consistió en el compuesto $[MoO_2Cl_2({}^{TzO}L)(thf)]$, el cual presentó una coordinación con los oxígenos del triazol de tipo O-Mo-O.

Por otra parte, el compuesto **3c** se obtuvo como un sólido café verdoso térmicamente estable pero sensible a la humedad, soluble en disolventes halogenados (CH_3Cl , CH_2Cl_2) y THF pero presenta baja solubilidad en disolventes aromáticos (tolueno, benceno).

Asimismo se sintetizó el compuesto $[Mo(N^tBu)_2\{\kappa^2-O, N-(4,5-(P(O)_2\Phi_2)_2tz\}_2)]$ (**3b**) para fines comparativos utilizando una modificación a la metodología informada por nuestro grupo de investigación.^[71] En este sentido, se obtuvo el compuesto **3b** con mejores rendimientos (74 %) y por lo tanto en este trabajo se informa sobre su preparación pero sólo se discuten aspectos relevantes de su caracterización a través de resonancia magnética nuclear.

La espectroscopía de RMN de ^1H mostró que **3b** es de naturaleza simétrica ya que se observa un solo grupo de señales para el ligante y una señal única para los dos grupos ter-butilo. Asimismo, el espectro de RMN de ^{31}P exhibe una señal sencilla para el grupo P–O(Mo) (δ 39.0) y otra señal sencilla para el grupo P=O (δ 16.0). Esto es consistente con una estructura simétrica donde los átomos de oxígeno de los grupo P=O (**A**) o los átomos de nitrógeno del triazol (**B**) se encuentran *trans* entre sí (**Figura 5.11**).

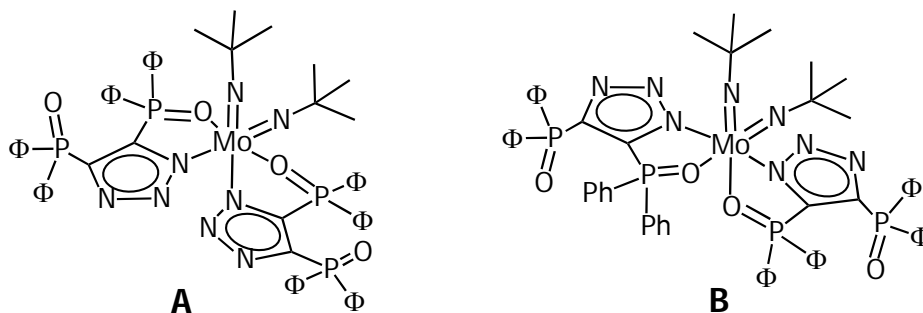


Figura 5.11. Arreglos posibles para el compuesto **3b**.

Por otra parte, la caracterización de **3c** a través de espectroscopia de infrarrojo (**Figura 5.12**) muestra la ausencia de la banda de la vibración N–H (ref. $\tilde{\nu}$ 3150 cm^{-1} en el ligante libre), así como las bandas asignadas a las vibraciones $\nu(\text{P}=\text{O})$ y $\nu[\text{P}-\text{O}(\text{Mo})]$ en 1117 y 1065 cm^{-1} , respectivamente. Esto sugiere la desprotonación del ligante y su coordinación de manera asimétrica ($\text{N}\eta\text{O}$) al centro metálico. Además, en 904 cm^{-1} se observa una banda de mediana intensidad asignada a la vibración $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ ^[57] mientras que en $\tilde{\nu}$ 1261 cm^{-1} se observa la banda característica de la vibración $\nu(\text{Mo}=\text{N})$.^[58]

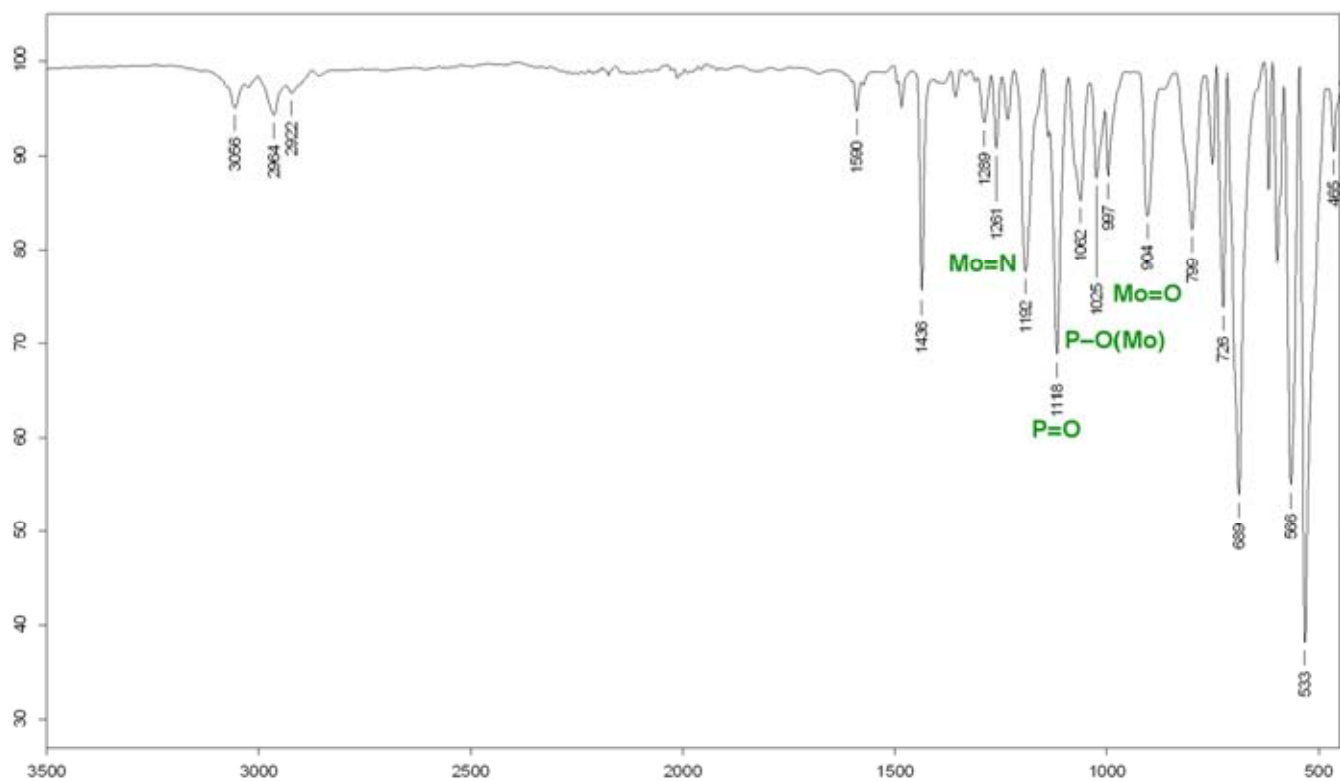


Figura 5.12. Espectro de infrarrojo (ATR) de **3c** en la región de 400–3500 cm^{-1} .

La caracterización de **3c** por RMN de ^1H y ^{31}P confirmó la coordinación de dos unidades de ligante al centro metálico de manera asimétrica $\text{N}\eta\text{O}$. En este sentido, debido a la naturaleza d^0 del molibdeno (VI), se generan unidades $[\text{MoO}(\text{N}^t\text{Bu})]^{2+}$ con grupos oxo e imino en conformaciones *cis*, lo que anticipa la formación de cuatro posibles isómeros (**Figura 5.13**).

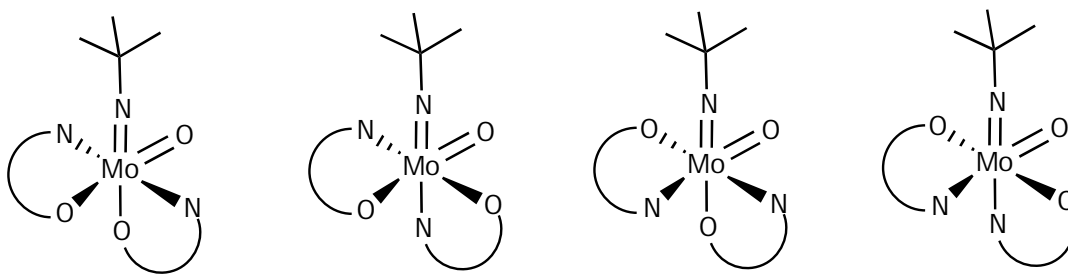


Figura 5.13. Posibles isómeros del compuesto **3c**.

El espectro de RMN de ^1H de **3c** sugiere la formación de un sólo tipo de isómero en solución al observarse una sola señal para el grupo N^tBu en δ 1.44 ppm (**Figura 5.14**). Además, debido a la anisotropía de la molécula, se prevé la existencia de cuatro señales múltiples (dd) que

integran para 2H cada una, correspondientes a los átomos de hidrógeno *o*-Ar del fragmento $(C_6H_5)_2P=O(Mo)$. Estas aparecen en δ 7.78, 8.41 y 8.63 ppm y se asume que la cuarta señal se encuentra traslapada en la región de multipletes δ 7.2–7.6. Por otra parte, se observan dos señales múltiples (dd) en δ 7.53 y 7.63 ppm que integran para 4H cada una, correspondientes a los hidrógenos *o*-Ar del fragmento $(C_6H_5)_2P=O$ no coordinado. La sobreposición de señales en la región aromática sólo permite distinguir de manera inequívoca dos señales múltiples (td) integrando para 2H cada una, correspondientes a hidrógenos *p*-Ar en δ 6.74 y 6.93 ppm.

El espectro de RMN de ^{31}P de **3c** (Figura 5.15) exhibe dos señales sencillas correspondientes a grupos $P=O(Mo)$ en δ 55.2 y 55.6 ppm, así como dos señales sencillas asociadas a los grupos $P=O$ sin coordinar en δ 29.4 y 29.7. Los dos grupos de señales exhiben un fuerte desplazamiento hacia campos bajos comparados con las señales observadas en **3c** [δ 39.0 para $P=O(Mo)$ y 16.0 ppm para $P=O$]. Este comportamiento puede racionalizarse en términos del mejor carácter π donador de los grupos imino comparados con los grupos oxo,^[57] resultando en un centro metálico $[MoO(N^tBu)]^{2+}$ más ácido y por lo tanto más electrofílico que $[Mo(N^tBu)_2]^{2+}$.

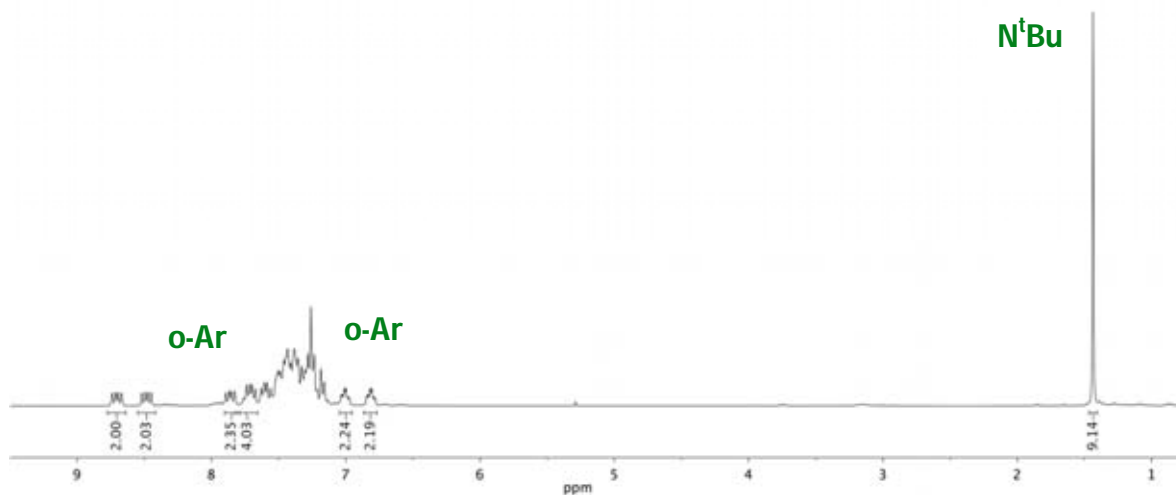


Figura 5.14. Espectro de RMN de 1H (300 MHz) de **3c** en $CDCl_3$.

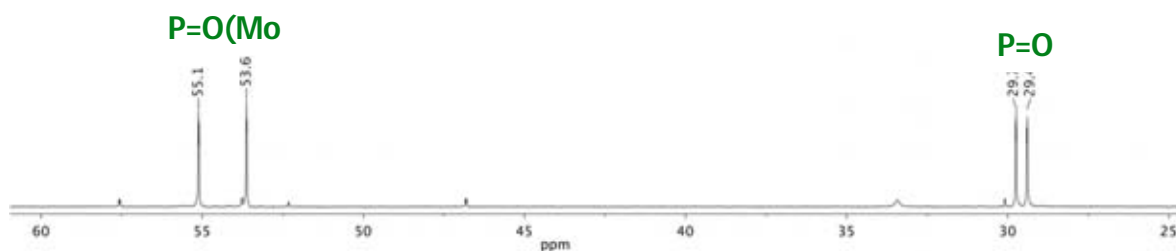


Figura 5.15. Espectro de RMN de ^{31}P (121 MHz) de **3c** en $CDCl_3$.

Por otra parte, el espectro de absorción de uv-visible de **3c** se presenta en la **Figura 5.16** donde el coeficiente de extinción molar (ϵ) a λ_{239} presentó el valor de $82,285 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Este espectro se obtuvo para fines comparativos ya que el compuesto **3c** es un buen candidato para estudios de la OAT mediante estudios cinéticos de espectroscopía uv-visible, debido a su solubilidad en disolventes tanto halogenados como aromáticos y a su gran coeficiente de extinción molar, que fue el más alto de todos los compuestos estudiados por uv-visible.

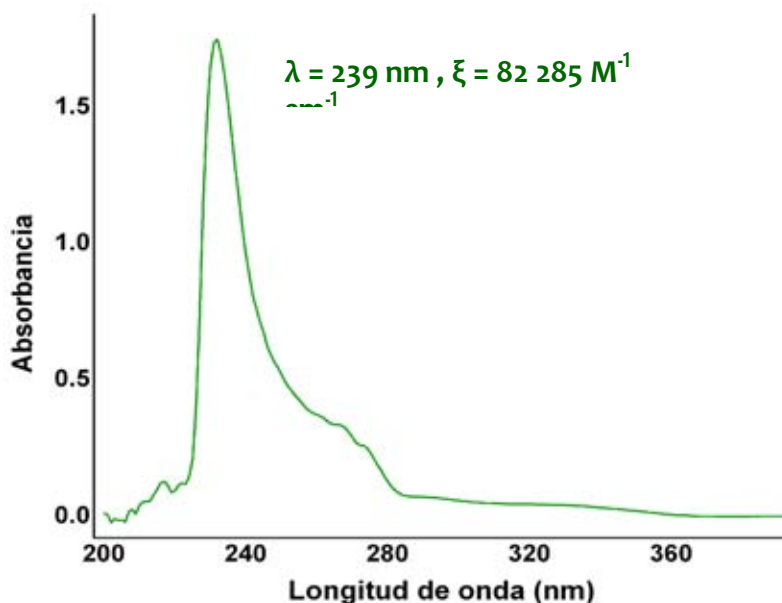
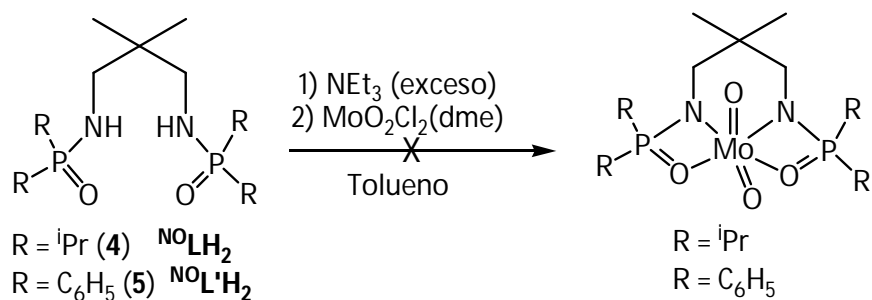


Figura 5.16. Espectro de absorción uv-visible de **3c** en CH_2Cl_2 de 200 a 400 nm.

Finalmente, el espectro de masas (IE) de **3c** no muestra el pico correspondiente al ion molecular y solamente se observa fragmentos procedentes del ligante.

5.2.3. Estudio de la reactividad de $^{\text{NO}}\text{LH}_2$ (**4**) y $^{\text{NO}}\text{L}'\text{H}_2$ (**5**) con $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dme})$.

Se estudió la reactividad entre los ligantes $^{\text{NO}}\text{LH}_2$ (**4**) y $^{\text{NO}}\text{L}'\text{H}_2$ (**5**) con $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dme})$ en distintas condiciones y relaciones molares buscando la formación de compuestos de tipo $[\text{MoO}_2(^{\text{NO}}\text{L})]$ y $[\text{MoO}_2(^{\text{NO}}\text{L}')]$ (**Esquema 5.7**). No obstante, sólo se pudo identificar a los compuestos con fórmula $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(^{\text{NO}}\text{L})]$ y $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(^{\text{NO}}\text{L}')]$, independientemente de las condiciones de reacción empleadas.



Esquema 5.7. Método de síntesis propuesto para la formación de complejos de molibdeno (VI) con fórmula $[\text{MoO}_2(\text{NO}^-\text{L})]$ y $[\text{MoO}_2(\text{NO}^-\text{L}')]]$.

Los complejos $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{NO}^-\text{L})]$ y $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{NO}^-\text{L}')]]$ se obtuvieron como sólidos de color azul térmicamente estables pero sensibles al aire. El compuesto $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{NO}^-\text{L})]$ procedente del ligante **4**, es soluble en diversos disolventes orgánicos incluyendo tolueno, benceno, CH_2Cl_2 , THF, éter etílico, etc. mientras que $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{NO}^-\text{L}')]]$ procedente del ligante **5**, únicamente es soluble en disolventes clorados y en THF.

Considerando la naturaleza multidentada de los ligantes **4** y **5** es posible proponer dos tipos de isómeros de coordinación probables; NnN o OnO (**Figura 5.17**). Se descarta la formación del isómero NnO ya que no existe evidencia espectroscópica de su formación (*vide infra*).

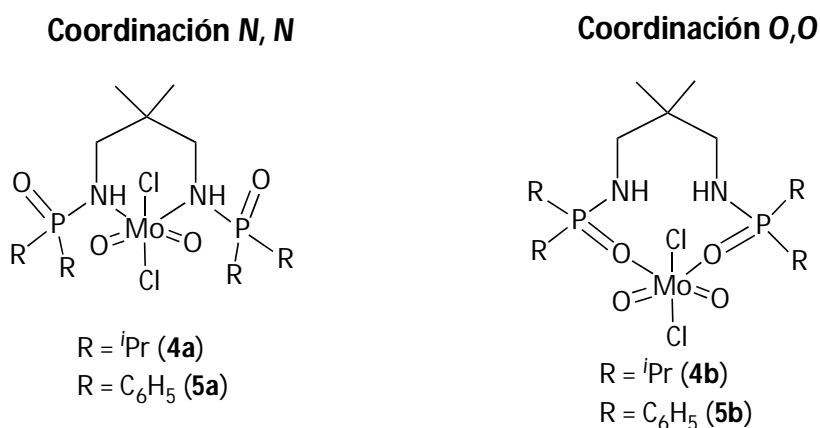


Figura 5.17. Isómeros de coordinación probables para los complejos $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{NO}^-\text{L})]$ y $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{NO}^-\text{L}')]]$.

El espectro de IR (ATR) del compuesto $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{NO}^-\text{L})]$ (**Figura 5.18**) presenta además de las bandas en 892 y 937 cm^{-1} del grupo MoO_2 , una banda en 3337 cm^{-1} asignada a la $\nu(\text{N-H})$, la cual

está significativamente desplazada a números de onda mayores con relación al ligante libre NO_2LH_2 (**4**) (3217 cm^{-1}). Además, la banda de estiramiento $\nu(\text{P}=\text{O})$ se encuentra en 1120 cm^{-1} , desplazada sólo un poco números de onda menores en comparación en el ligante libre (ref. 1145 cm^{-1}). Consecuentemente, es posible proponer la existencia en estado sólido del isómero **4b** con coordinación O_nO para el compuesto $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{NO}_2\text{L})]$ basados en la evidencia de la espectroscopía de IR.

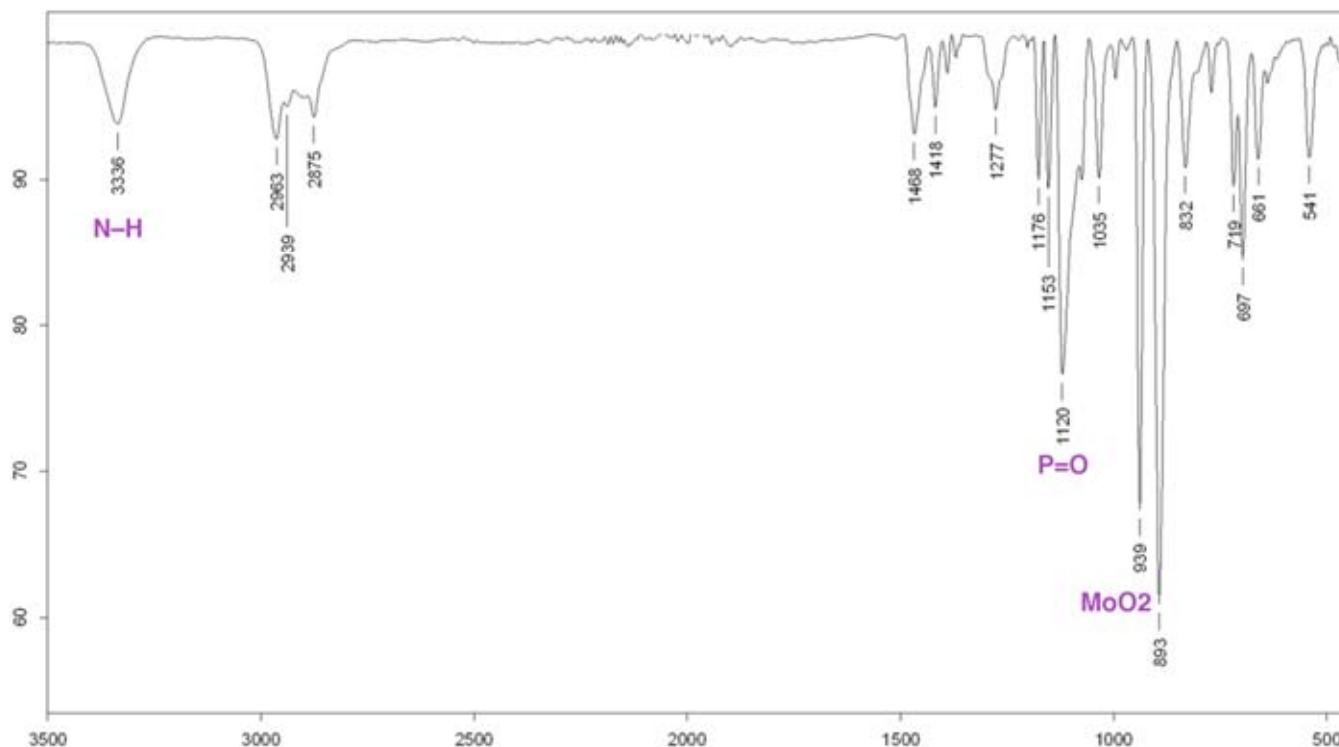


Figura 5.18. Espectro de infrarrojo (ATR) de **4b** en la región de $400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$.

Lo anterior se confirma también con la evidencia obtenida a través de la espectroscopía de RMN de ^1H y ^{31}P . El espectro de RMN de ^1H de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{NO}_2\text{L})]$ (**Figura 5.19**) exhibe la señal de los grupos NH en frecuencias más bajas (δ 2.66) con relación al ligante libre (δ 3.40) mientras que el espectro de RMN de ^{31}P (**Figura 5.20**) exhibe una sola señal correspondiente a los grupos $\text{P}=\text{O}$ en δ 61.7 ppm. Esta señal se encuentra desplazada hacia frecuencias más altas con respecto al ligante (δ 53.7) sugiriendo así una coordinación $\text{P}=\text{O}(\text{Mo})$ y consecuentemente la existencia de la especie **4b** también en disolución.

Los resultados observados en RMN de ^1H y ^{31}P puede racionalizarse en términos de una coordinación $\text{O}=\text{N}$ lo suficientemente fuerte para promover la deslocalización electrónica en el fragmento $\text{HN}=\text{P}=\text{O}$ a través de la participación de los pares de electrones no compartidos de los átomos de nitrógeno para formar enlaces $\text{p}-\text{d} \pi$ con el átomo de fósforo.

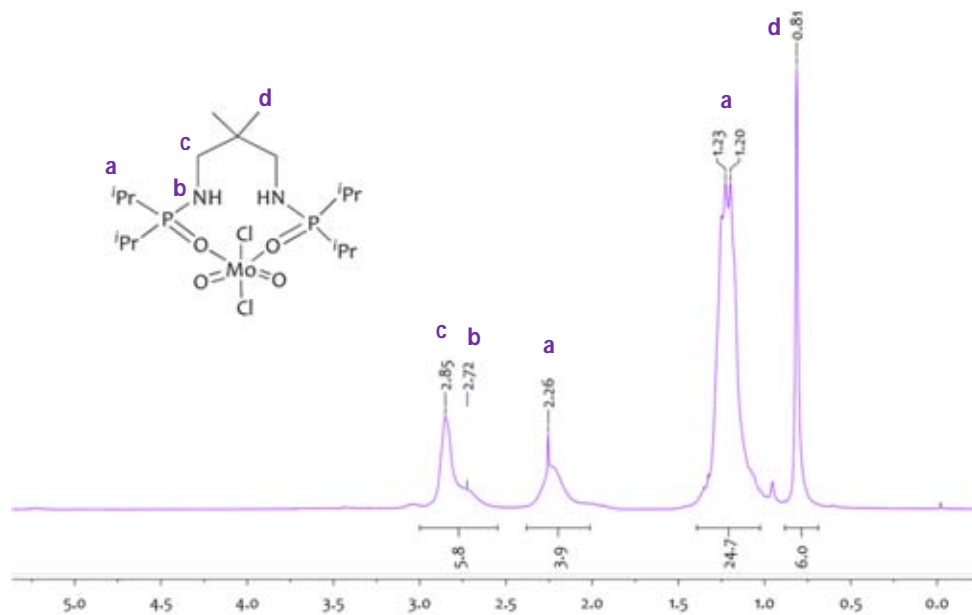


Figura 5.19. Espectro de RMN ^1H a 300MHz (CDCl_3) del compuesto **4b**.

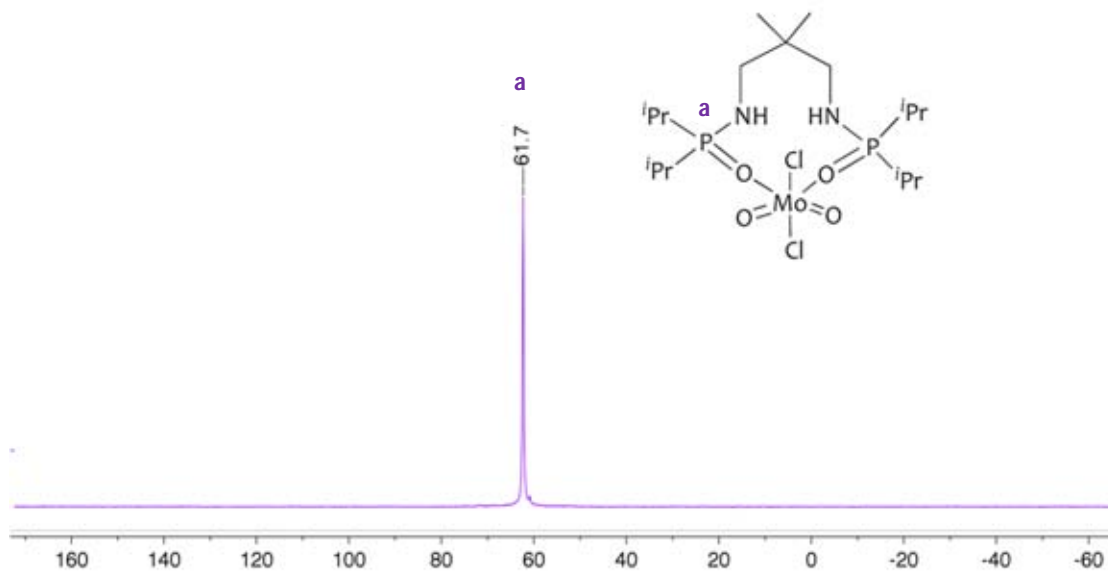


Figura 5.20. Espectro de RMN ^{31}P a 202.5 MHz (CDCl_3) del compuesto **4b**.

El compuesto **5b** se obtuvo como un sólido azul claro, casi insoluble a excepción de disolventes halogenados (CH_3Cl , CH_2Cl_2) y THF. Por otra parte, la caracterización de **5b** a través de espectroscopía de infrarrojo (**Figura 5.21**) muestra el desplazamiento de la banda de la vibración N–H a 3364 cm^{-1} (ref. $\tilde{\nu}$ 3156 cm^{-1} en el ligante libre), así como las bandas asignadas a las vibraciones $\nu(\text{P}=\text{O})$ que aparecían en 1163 cm^{-1} ahora se encuentra la vibración de $\nu[\text{P}=\text{O}(\text{Mo})]$ en 1148 cm^{-1} . Esto sugiere la formación de un aducto y su coordinación de manera simétrica O_2Mo al centro metálico. Además de que en $\tilde{\nu}$ 901 y 941 cm^{-1} se observan dos bandas intensas asignadas a las vibraciones $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ ^[57].

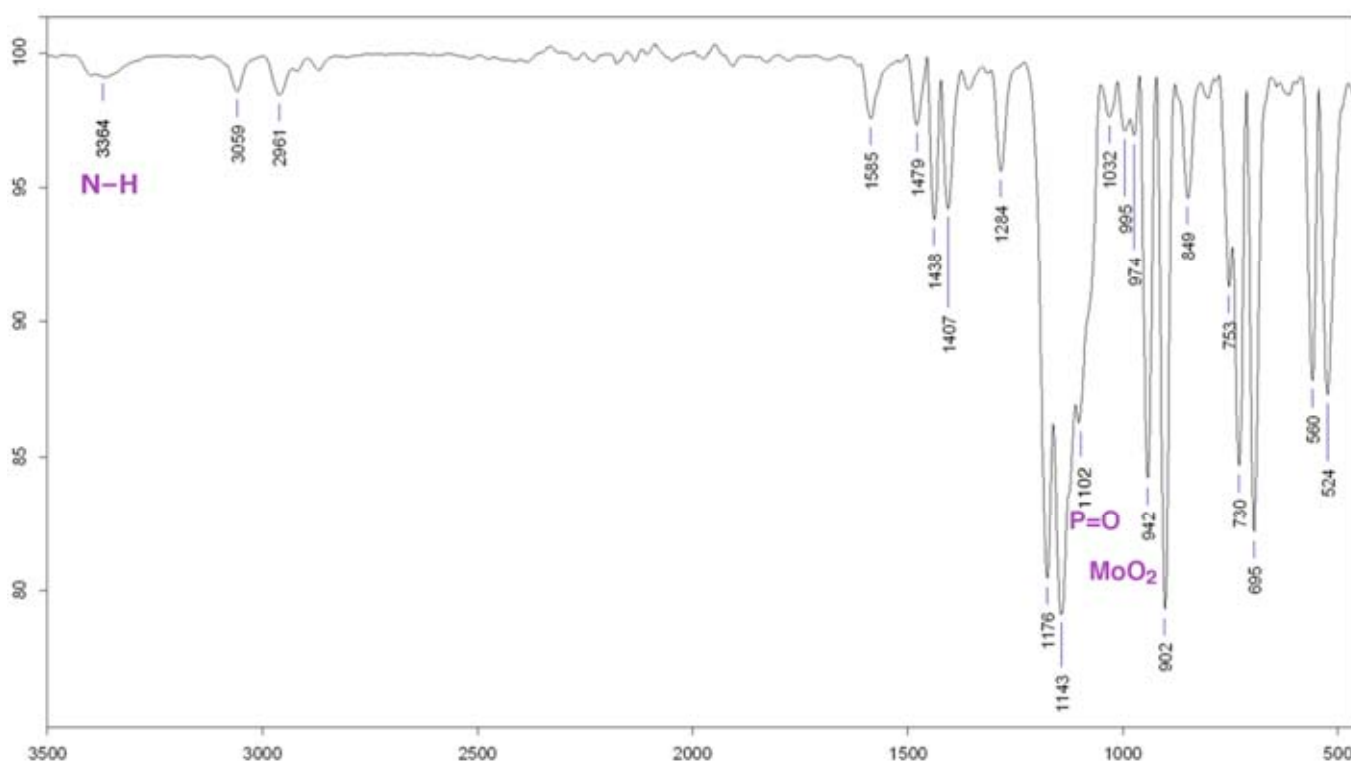


Figura 5.21. Espectro de infrarrojo (ATR) de **5b** en la región de $400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$.

La caracterización de **5b** por RMN de ^1H y ^{31}P confirmó la coordinación de una unidad de ligante al centro metálico de manera simétrica O_2Mo . (**Figuras 5.22 y 5.23**).

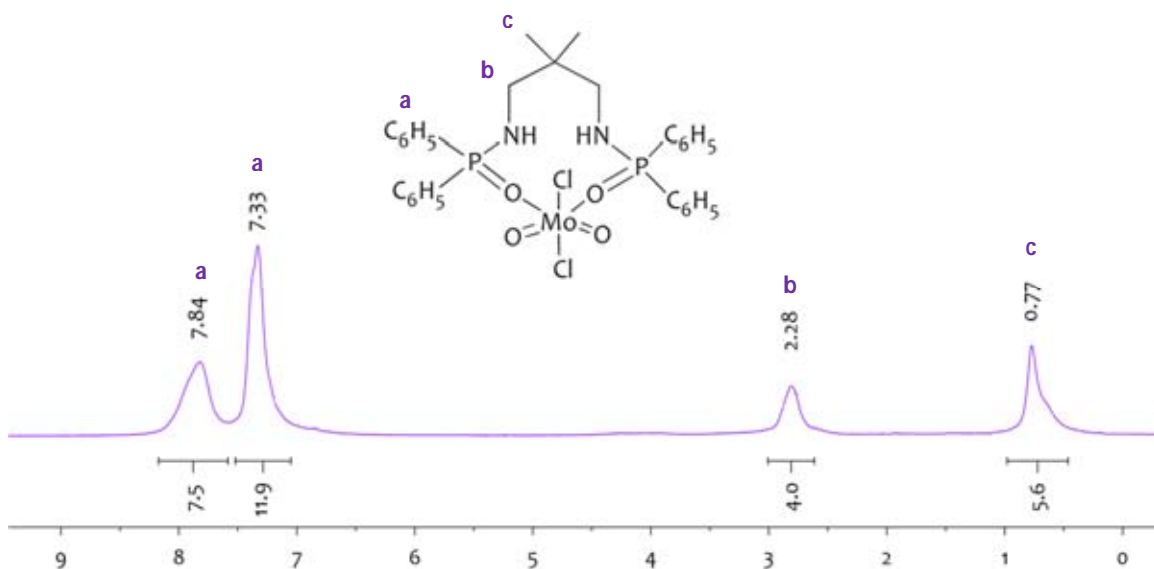


Figura 5.22. Espectro de RMN ^1H a 300MHz (CDCl_3) del compuesto **5b**.

En el espectro de RMN de ^1H de **5b** no se observa la señal de grupo N–H. No obstante, la presencia de este grupo se confirmó por IR. Adicionalmente, el espectro de RMN de ^{31}P de **5b** (Figura 5.23) exhibe una sola señal correspondiente al grupo P=O(Mo) en δ 31.8 ppm. La señal exhibe un ligero desplazamiento hacia frecuencias altas respecto al ligante (δ 25.5 ppm).

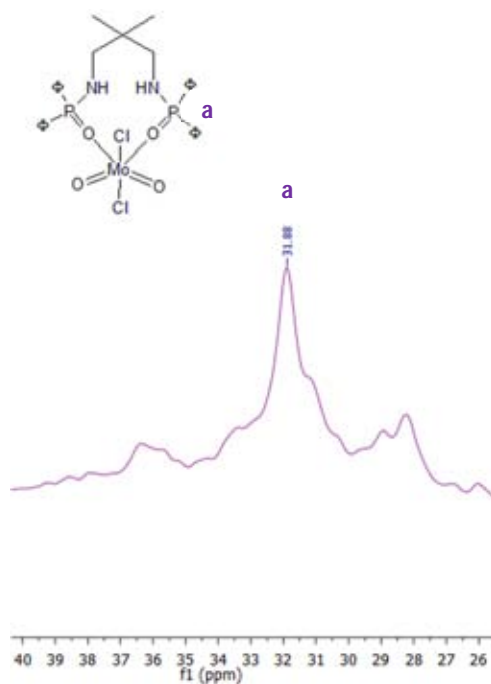


Figura 5.23. Espectro de RMN ^{31}P a 202.5 MHz (CDCl_3) del compuesto **5b**.

5.3. Estudio de la reactividad ligantes S,S donadores con $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dme})$, $\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2(\text{dme})$ y $\text{MoO}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{dme})$.

Los ligantes $^{ss}\text{LH}_2$ (**6**) y $^{ss}\text{L}'\text{H}_2$ (**7**) se prepararon según los métodos informados en la literatura^[45,73] (**Figura 5.24**).

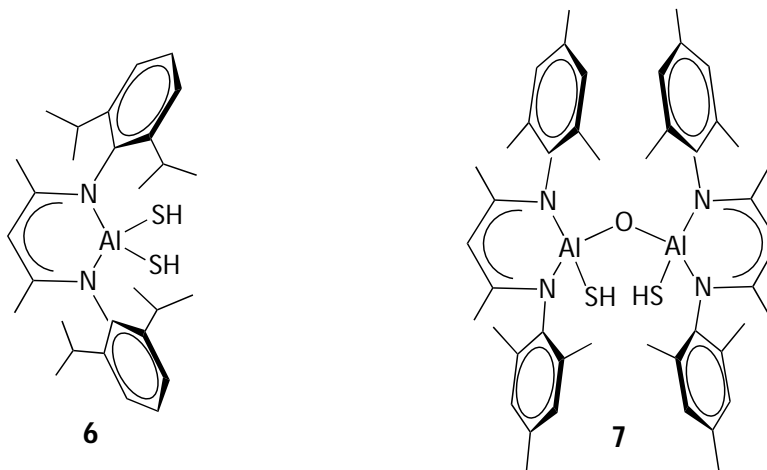
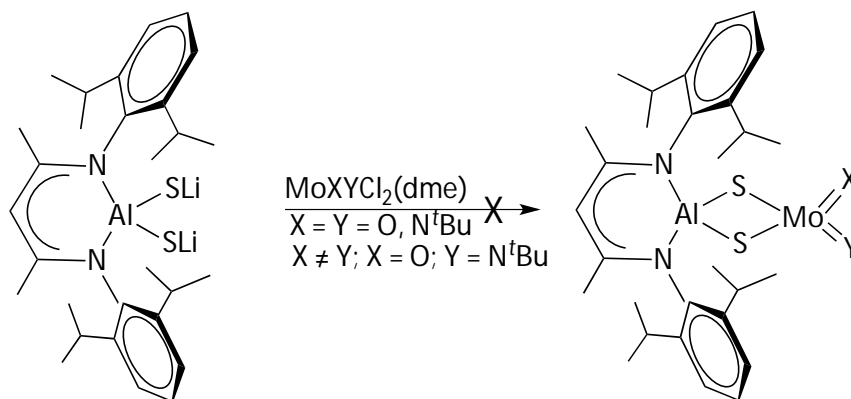


Figura 5.24. Estructuras de los compuestos **6** y **7**.

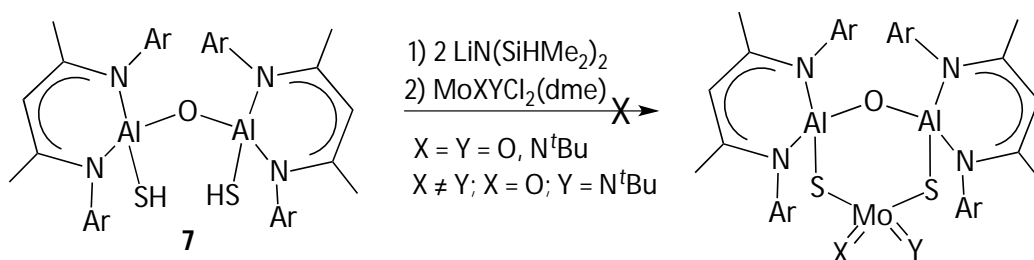
En primera instancia para la formación de los sistemas heterobimetálicos $[\text{}^{iPr}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{MoXY}]$, se preparó la sal doble de litio $[\text{}^{iPr}\text{LAl}(\text{SLi})_2]$ de acuerdo con la metodología informada^[74] y se hizo reaccionar con los distintos precursores de molibdeno (**Esquema 5.8**). Sin embargo, no fue posible aislar los productos deseados, por el contrario se obtuvieron mezclas de reacción que no se pudieron separar.



Esquema 5.8. Método de síntesis del propuesto para los compuestos heterobimetálicos $[\text{}^{iPr}\text{LAl}(\mu\text{-S})_2\text{MoXY}]$.

Otra metodología utilizada para preparar $[^{iPr}LAl(\mu-S)_2MoXY]$ consistió en la reacción del metaloligante $^{SS}LH_2$ (**6**) con los precursores $MoXYCl_2(dme)$ en presencia de NEt_3 como base. Los resultados de estas pruebas también resultaron en mezclas complejas de reacción. Todos los productos resultaron en un color rojo oscuro ó vino, lo cual es característico de complejos diméricos de molibdeno con átomos de azufre. Además, dada la mezcla de productos reconocidos por las diversas señales correspondientes al átomo de hidrógeno γ del ligante β -dicetiminato y el análisis de los espectros de masas, así como el color final de los complejos se pudieron proponer productos de dimerización. Por lo anterior, el ligante $^{SS}LH_2$ (**6**) se descartó como ligante para aislar compuestos de tipo $[^{iPr}LAl(\mu-S)_2MoXY]$.

La síntesis del complejo heterobimetálico $[(^{iPr}LAl)_2(\mu-O)(\mu-S)_2MoXY]$ se obtuvo haciendo reaccionar el ligante libre $^{SS}L'H_2$ (**7**) con 2 equivalentes de $[LiN(SiHMe_2)_2]$ como base, seguido de la reacción con los precursores de molibdeno $MoXYCl_2(dme)$ (**Esquema 5.9**).



Esquema 5.9. Síntesis propuesta para la formación de complejos de molibdeno con el ligante $^{SS}L'H_2$ (**7**).

Los productos obtenidos fueron analizados a través de espectroscopia de RMN de 1H mostrando mezclas complejas de productos. A pesar de esto, fue posible aislar algunos monocristales de la reacción de **7** con $MoO(N^tBu)Cl_2(dme)$, lo cual permitió su caracterización por difracción de rayos X.

El compuesto $[(LAl(S)_2(\mu-O))_3Li_9MoO_3Cl]$ (**8**) cristalizó de la mezcla de reacción en THF a temperatura ambiente en el grupo espacial monoclinico $P2_1/n$ con una molécula en la unidad asimétrica. Sin embargo, la baja calidad de los datos cristalográficos no permitió la discusión de las distancias y ángulos de enlace.

La molécula está compuesta por tres unidades del alumoxano desprotonado $[LAl(S)_2(\mu-O)]^{2-}$ donde cada átomo de azufre se encuentra coordinado a tres átomos distintos de litio. Los

átomos de litio se encuentran coordinados a la vez a tres átomos de oxígeno enlazados a una centro de MoN^tBuCl(VI) (**Figura 5.25**).

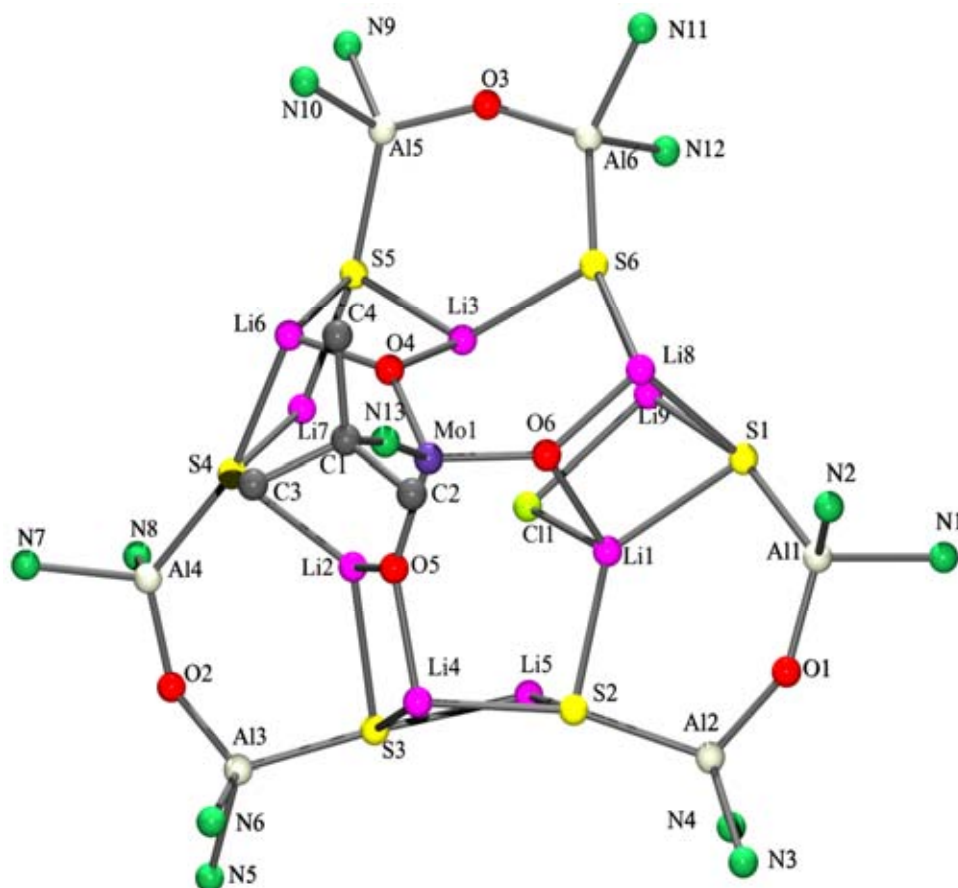


Figura 5.25. Modelo de conectividad del núcleo inorgánico de $[\{LiAl(S)_2(\mu-O)\}_3Li_9MoO_3Cl]$ (**8**) donde los átomos de hidrógeno y los átomos carbono (excepto del grupo N^tBu) se han eliminado para efectos de claridad.

La estructura de **8** puede racionalizarse en términos de la formación *in situ* del grupo MoO₃ que probablemente procede de la presencia accidental de oxígeno en la mezcla de reacción. Esto se puede explicar en términos de que el grupo Mo=N^tBu es más sensible a la humedad que el enlace Mo–Cl, descartando así el H₂O como la fuente de oxígeno en esta molécula.

Lo anterior pone de manifiesto la dificultad de utilizar las sales de litio del metaloligante **7** como unidad de construcción para los complejos de molibdeno. Intentos por obtener los

sistemas heterobimetálicos utilizando aminas terciarias (NEt_3 ó $\text{N}^i\text{Pr}_2\text{Et}$) como base únicamente permitieron aislar las materias primas.

5.4. Estudio de la capacidad de *transferencia de átomo de oxígeno* (OAT)

Es un hecho conocido que los complejos del tipo $[\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})_n]$, donde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} =$ ligante N donador neutro bi o monodentado, son catalizadores eficientes para la oxidación de fosfinas.^[5,6] En este sentido, se realizó un estudio preliminar de la reactividad de **1a** y **1c** frente a la trimetilfosfina a temperatura ambiente a través de espectroscopía de uv-visible utilizando soluciones de **1a** ($1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$), **1c** ($1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$) y de trimetilfosfina ($2.25 \times 10^{-3} \text{ M}$). Asimismo, considerando la similitud estructural de **3c** con aquellos complejos de molibdeno cuya actividad OAT es conocida, se estudió la oxidación de la trimetilfosfina con este complejo utilizando una concentración de $1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

5.4.1. Reacciones OAT con **1a**.

Se realizaron experimentos para investigar de manera preliminar la cinética de la reacción OAT con **1a** bajo condiciones de pseudoprimer orden con PMe_3 . La reacción se llevó a cabo en CH_2Cl_2 a 25°C con un exceso de 150 equivalentes de PMe_3 . El progreso de la reacción se siguió por la aparición de un pico en la región del uv-visible del espectro electrónico (250 a 400 nm). La transformación directa de la especie Mo(VI) a Mo(IV) se pudo confirmar por la existencia de un punto isobéptico en λ 327 nm (**Figura 5.26**). Asimismo, el seguimiento de la reacción a λ 270 nm muestra una rápida transformación durante los primeros 20 minutos y después de 40 minutos se mantiene constante la formación del complejo reducido (**Figura 5.27**). De igual manera se muestra la gráfica (**Figura 5.28**) donde se observa como la reacción se ajusta a una de primer orden, con una regresión lineal de 0.9898 y donde la pendiente nos indica el valor aproximado de la constante de proporción, siendo esta de $k = 2.2 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La cual está en el intervalo de reacciones con complejos dioxo y monoxo Mo(VI) con fosfina, ya que abarca desde $10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ hasta $10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.^[75]

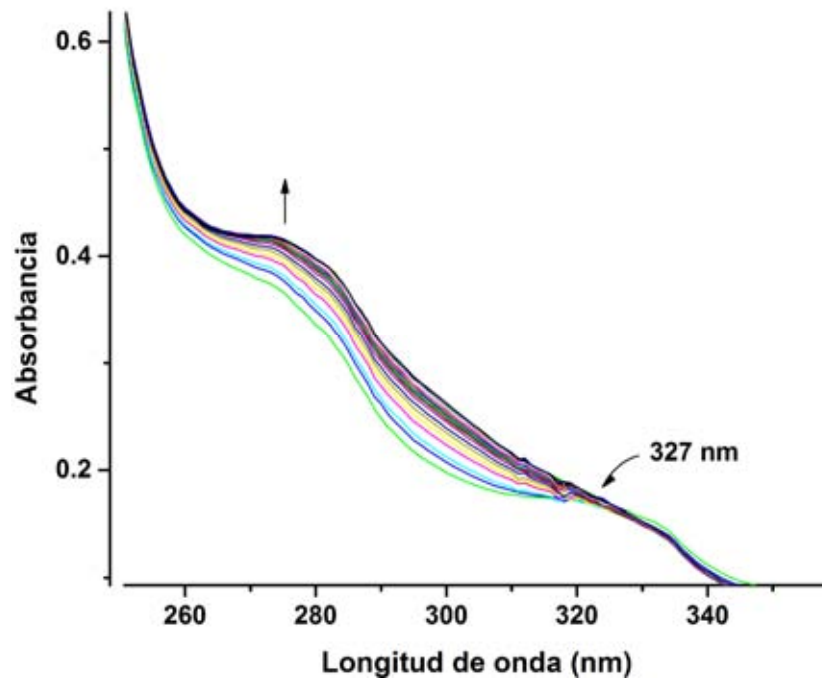


Figura 5.26. Espectro de uv-visible en la región de 250 a 400 nm para la reducción de **1a** con 150 equivalentes de PMe_3 a temperatura ambiente en CH_2Cl_2 . Espectro graficado de $t = 1$ a 120 min

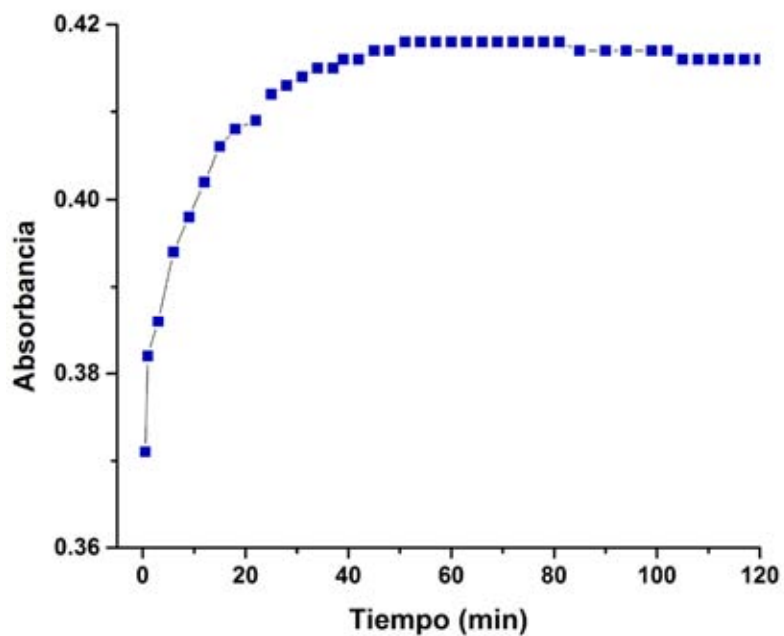


Figura 5.27. Absorción en función del tiempo a λ 270 nm para la reacción de oxidación de PMe_3 con **1a** a un tiempo de reacción $t = 3$ a 105 minutos.

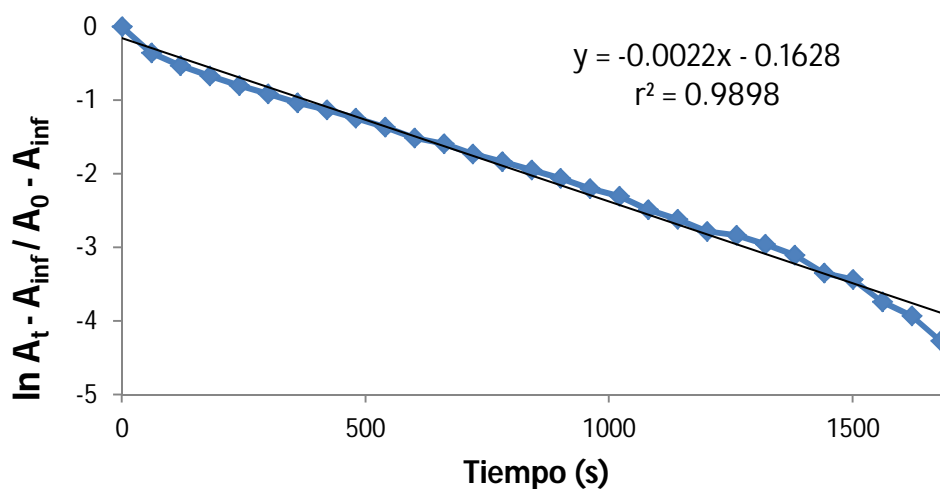


Figura 5.28. Gráfica de primer orden para la reacción de oxidación de PMe_3 con **1a** a un tiempo de reacción $t = 0$ a 30 minutos.

La reacción entre **1a** con 20 equivalentes de PMe_3 en CDCl_3 a temperatura ambiente se siguió por espectroscopía de RMN de ^{31}P (**Figura 5.29**). La reacción se monitoreó durante 2 horas y a partir de 5 min se observó la formación de la P(O)Me_3 y la transformación de la solución naranja a una solución café oscura. Las señales principales corresponden al exceso de PMe_3 ($\delta -61.1$) y al P(O)Me_3 ($\delta 28.0$). No obstante, se observó también la formación del complejo *cis-mer*- $[\text{MoOCl}_2(\text{PMe})_3]$,^[76] indicado por una señal triple en $\delta -2.3$ ppm y una señal doble en -8.8 ppm. Adicionalmente, se observa una señal sencilla en 17.0 ppm, la cual se atribuye al complejo reducido $[\text{MoOCl}_2(\text{PMe})^{\text{NL}}]$,^[77] así como otras señales pequeñas no identificadas.

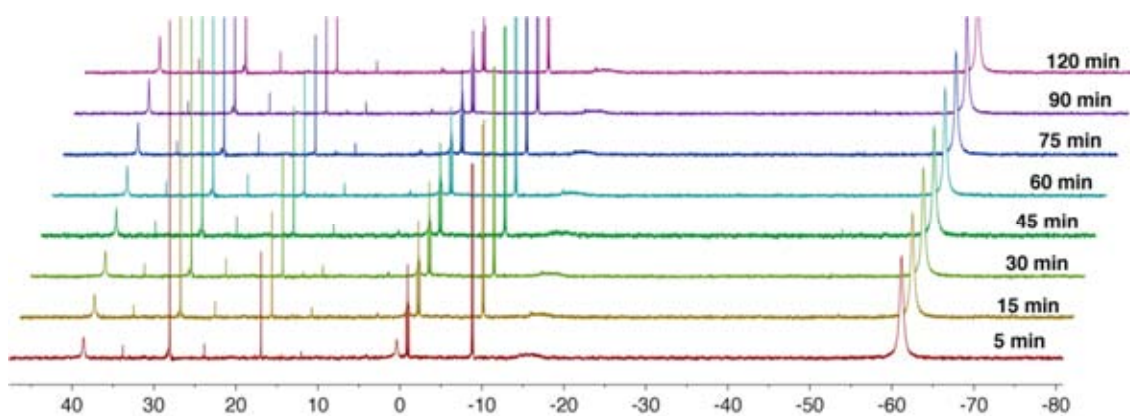


Figura 5.29. Seguimiento de la oxidación de PMe_3 a través de RMN de ^{31}P (CDCl_3) utilizando una relación 1:20 de **1a** y fosfina.

Por otra parte, el seguimiento de la oxidación de la $P\Phi_3$ utilizando una relación de 1:1 de **1a** y fosfina permitió observar el consumo de la totalidad de la trifenilfosfina ($\delta -2.5$) a los 5 minutos (**Figura 5.30**). En este caso, la señal más abundante corresponde a una señal sencilla en $\delta 47.6$, la cual se encuentra desplazada a campo bajo con relación a la señal de la $P(O)\Phi_3$ (ref. 32 ppm).^[78] Esto se puede atribuir a la formación de la especie $[MoOCl_2(P(O)\Phi_3)^{NN}L]$ ^[79] una vez oxidada la trifenilfosfina, donde ésta se coordina al centro reducido de Mo(IV). Un comportamiento similar se observó con el compuesto $[MoO_2Cl(\eta^2\text{-pir})]$ ($\eta^2\text{-pir}$ = 2,4-di-tert-butilpirazolato), el cual forma exclusivamente el $[MoOCl(P(O)\Phi_3)(\eta^2\text{-pir})]$ al reaccionar con la trifenilfosfina.^[80]

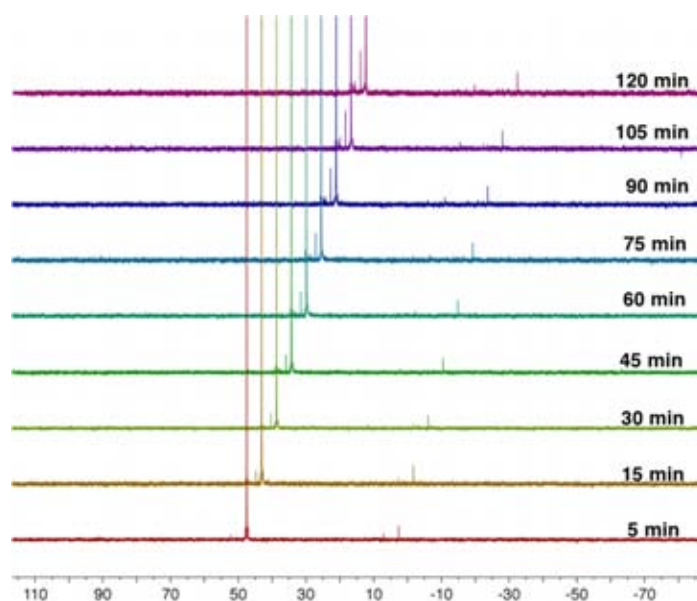
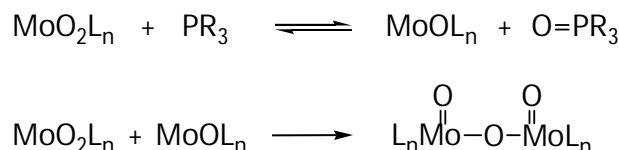


Figura 5.30. Seguimiento de la oxidación de $P\Phi_3$ a $P(O)\Phi_3$ a través de RMN de ^{31}P ($CDCl_3$) utilizando una relación 1:1 de **1a** y fosfina.

En forma general, las reacciones de transferencia de grupos oxo se encuentran acompañadas de la formación de un dímero $\mu\text{-O}$ como se muestra en el **Esquema 5.10**. Esto puede evitarse si el centro metálico se encuentra unido a ligantes con una alta demanda estérica como ocurre en la naturaleza.



Esquema 5.10. Mecanismo de formación del dímero $\text{MoO}(\mu\text{-O})\text{MoO}$.

La reacción de dimerización puede ser de naturaleza reversible o irreversible.^[81-83] Las reacciones reversibles que se llevan a cabo con una relación 1:1 de complejo y de fosfina conducen a la oxidación completa de la fosfina, mientras que las reacciones irreversibles conducen solo al 50 % de la oxidación de la fosfina. De esta manera, integrando las señales correspondientes a los picos de $\text{P}(\text{O})\text{R}_3$ y PR_3 es posible conocer la proporción en la cual se transforma la fosfina a óxido de fosfina y determinar si la oxidación ocurre a través de un proceso reversible o irreversible.

En este sentido, los resultados observados para la $\text{P}\Phi_3$ con **1a**, permiten afirmar que el proceso de dimerización que acompaña a la oxidación es de naturaleza reversible.

Por otra parte, cuando se utiliza una concentración alta de fosfina como en el caso de la PMe_3 , además de la oxidación de la fosfina, se favorece la formación de las especies reducidas de molibdeno: $[\text{MoOCl}_2(\text{PMe})\text{L}]$ y $[\text{MoOCl}_2(\text{PMe})_3]$, lo cual es consistente con una formación rápida de la especie $[\text{MoOCl}_2\text{L}]$ la cual está coordinativamente insaturada.

5.4.2. Reacciones OAT con **1c**.

Se estudió la reacción de reducción de $[\text{MoO}(\text{NtBu})\text{Cl}_2^{\text{NN}}\text{L}]$ (**1c**) con PMe_3 (150 equivalentes) en condiciones de pseudoprimer orden a 25 °C. La reducción de Mo(VI) a Mo(V) procede de manera limpia lo cual se confirma con la existencia de un punto isobéptico en 329 nm (**Figura 5.31**). Además, el seguimiento de la absorción a λ 285 nm (**Figura 5.32**) permite observar que transcurrido 40 minutos, existe solamente un incremento lento de la absorción a esa longitud de onda. De igual manera se observa como la reacción se ajusta a una de primer orden (**Figura 5.33**), con una regresión lineal de 0.9992 y donde la pendiente nos indica el valor aproximado de la constante de proporción que es de $k = 7 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. La cual es tres veces menor a la obtenida con **1a**, lo que indica que el efecto electrónico que proporciona el grupo imino para favorecer la donación de un oxígeno es menos apreciable que el impedimento estérico que

brinda el grupo ter-butilo al momento de hacer la transferencia de un átomo de oxígeno a la trimetilfosfina.

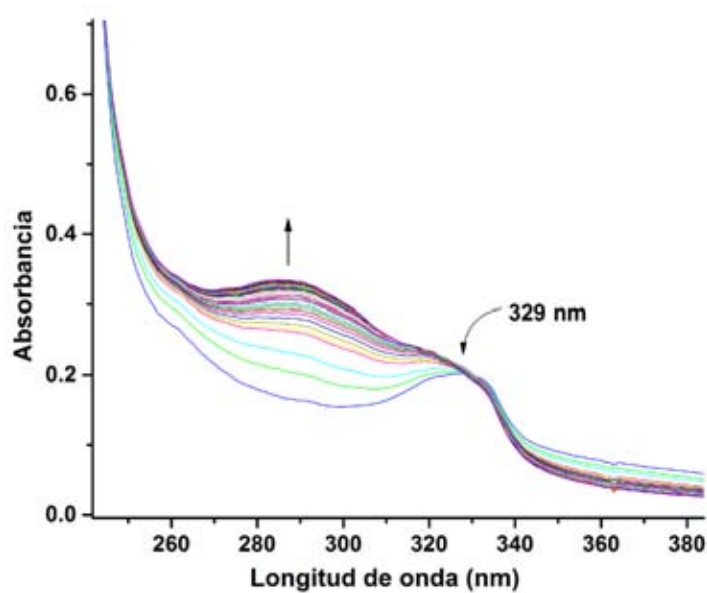


Figura 5.31. Espectro de uv-visible en la región de 250 a 400 nm para la reducción de **1c** con 150 equivalentes de PMe_3 a temperatura ambiente en CH_2Cl_2 . Espectro graficado de $t = 1$ a 120 min.

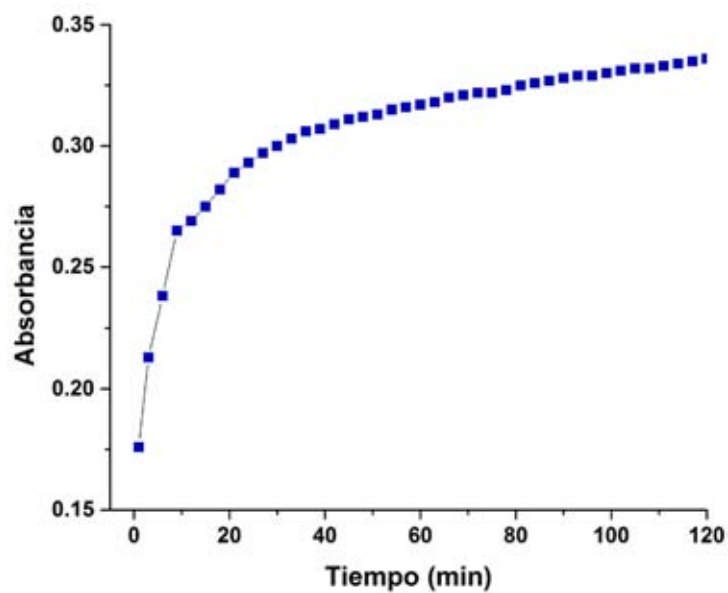


Figura 5.32. Absorción en función del tiempo a λ 285 nm para la reacción de oxidación de PMe_3 con **1c** a un tiempo de reacción $t = 3$ a 105 minutos.

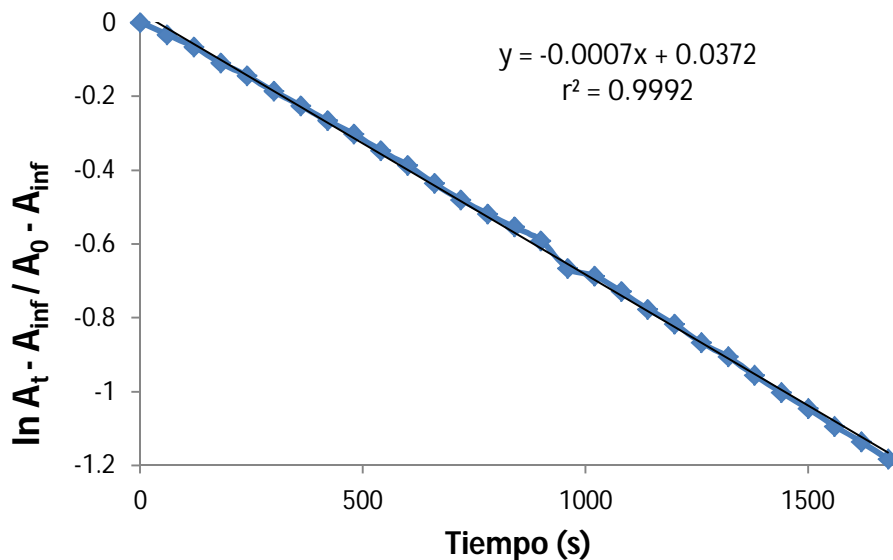


Figura 5.33. Gráfica de primer orden para la reacción de oxidación de PMe_3 con **1c** a un tiempo de reacción $t = 0$ a 30 minutos.

En lo relacionado al estudio a través de RMN, se realizó un experimento de RMN de ^{31}P de la reacción entre $[\text{MoO}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2^{\text{NN}}\text{L}]$ (**1c**) y 20 equiv. de PMe_3 después de transcurridos 15 min de reacción. El espectro muestra además del exceso de la PMe_3 ($\delta -61.1$), una señal en $\delta 38.4$ ppm, asignada a la especie $[\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{OPMe}_3)^{\text{NN}}\text{L}]$ y una señal en $\delta 10.4$ ppm que se atribuye a la especie $[\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{PMe}_3)^{\text{NN}}\text{L}]$.

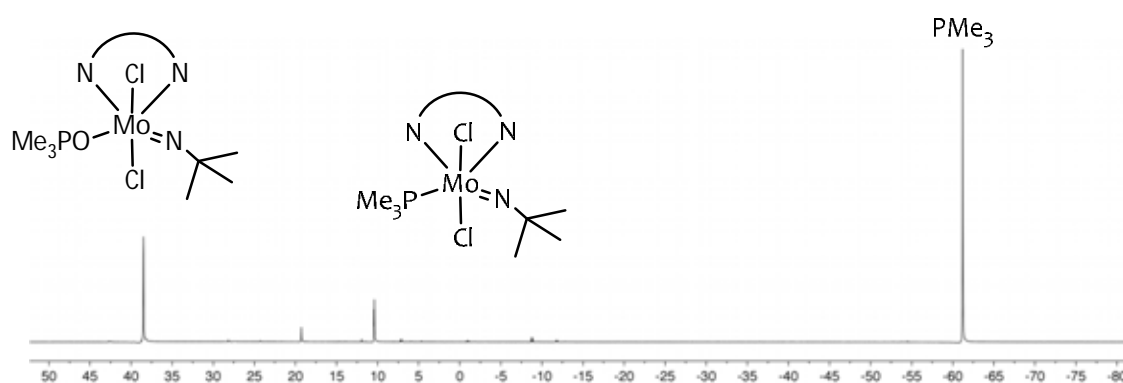


Figura 5.34. Espectro de RMN de ^{31}P (CDCl_3) de la reacción de oxidación de PMe_3 a $\text{P}(\text{O})\text{Me}_3$ después de 15 minutos, utilizando una relación 1:20 de **1c** y fosfina.

Asimismo, el espectro de RMN de ^{31}P que se obtuvo después de 15 min de la reacción 1:1 de **1c** con $\text{P}\Phi_3$, muestra señales anchas con la presencia de $\text{P}\Phi_3$ residual. Lo cual puede deberse a la presencia de Mo (V) el cual es paramagnético, aunado a esto, la relación entre las especies de fosfinas oxidadas comparadas con la de $\text{P}\Phi_3$ permite sugerir que la oxidación ocurre mediante la formación del dímero $\mu\text{-O}$, $[\text{M}^{\text{V}}\text{L}\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})(\mu\text{-O})\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})\text{M}^{\text{V}}\text{L}]$ de manera irreversible.

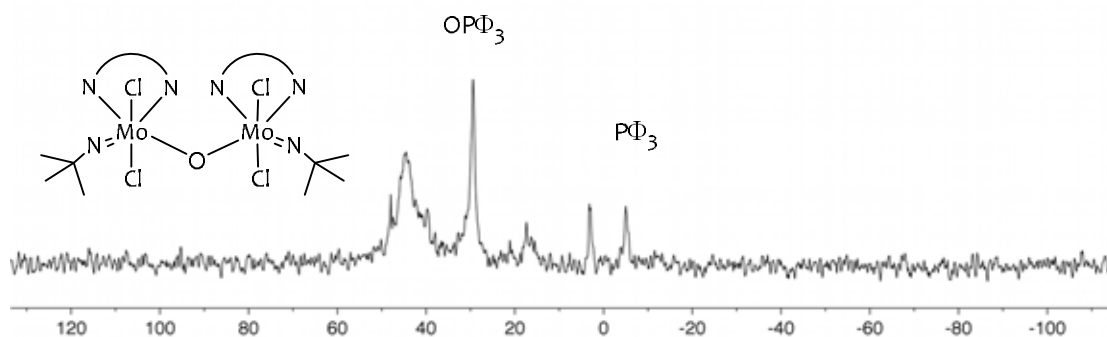


Figura 5.35. Espectro de RMN de ^{31}P (CDCl_3) de la reacción de oxidación de $\text{P}\Phi_3$ a $\text{P}(\text{O})\Phi_3$ después de 15 min, utilizando una relación 1:1 de **1c** y fosfina.

Es importante puntualizar que la actividad OAT en fosfinas promovida por **1c** es notablemente menor a la observada para el compuesto **1a**. Un comportamiento similar se presenta en los experimentos por espectroscopía de absorción de uv-visible.

5.4.3. Reacciones OAT con **3c**.

Es importante mencionar que debido a la presencia de grupos $\Phi_2\text{P}=\text{O}$ en el esqueleto del ligante de TzO L en **3c**, este compuesto no resulta un candidato adecuado para la valoración de su actividad OAT a través de la espectroscopía de RMN de ^{31}P . Por tal motivo, únicamente se presentan los resultados preliminares de actividad OAT de **3c** que se obtuvieron con espectroscopía de absorción en uv-visible.

Se estudió la reacción de reducción de $[\text{MoO}(\text{N}^t\text{Bu})\text{TzO}\text{L}_2]$ (**3c**) con 150 equivalentes de PMe_3 en condiciones a 25 °C (**Figura 5.36**). La reducción de Mo(VI) a Mo(V) procede de manera limpia lo cual se confirma con la existencia de un punto isobéptico en 272 nm. Además, el seguimiento de la absorción a λ 330 nm (**Figura 5.37**) permite observar que aún después de 120 minutos existe un incremento de la absorción a esa longitud de onda, lo que sugiere que la reacción procede significativamente más lenta que la análoga con **1a** y **1c**.

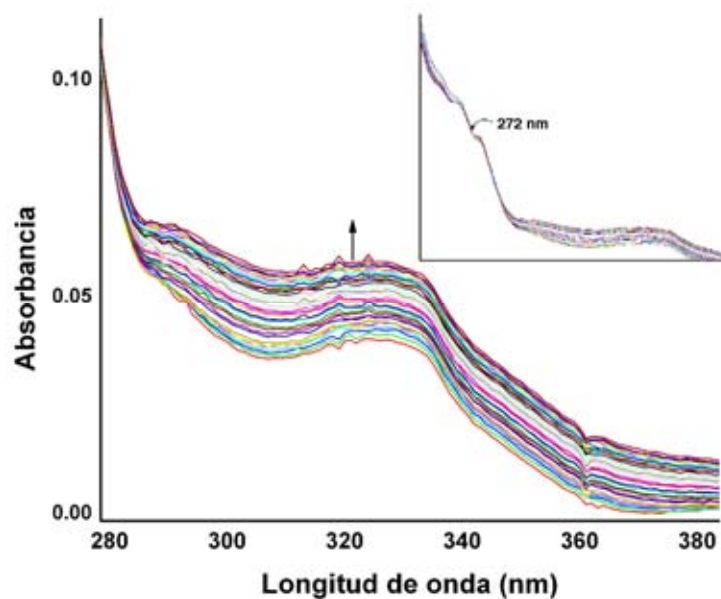


Figura 5.36. Reducción de **3c** en CH_2Cl_2 a temperatura ambiente utilizando una relación 1:150 de complejo de molibdeno y trimetilfosfina. Espectro de $t = 1$ a 120 min.

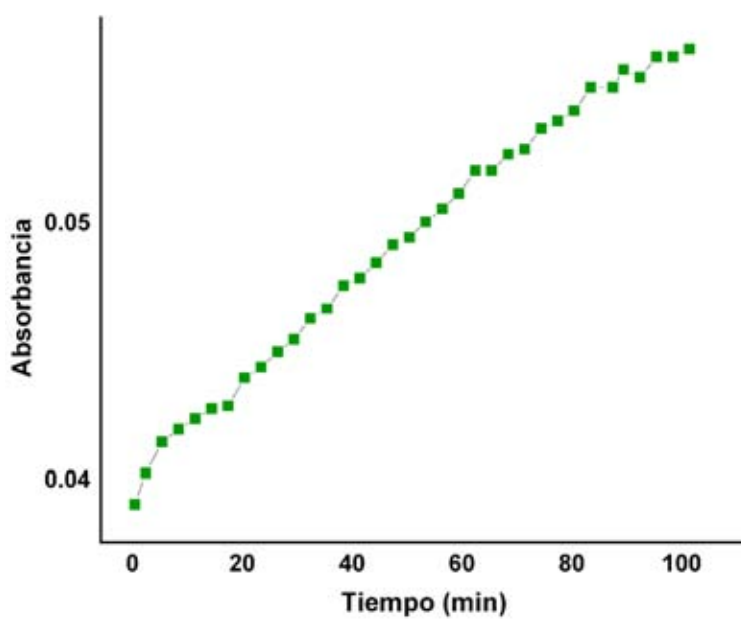


Figura 5.37. Absorción en función del tiempo a λ 330 nm para la reacción de oxidación de PMe_3 con **3c** a un tiempo de reacción $t = 3$ a 105 minutos.

6. CONCLUSIONES

El ligante diamino $^{NN}L'H_2(2)$ permitió la síntesis de especies de coordinación de molibdeno (VI) pero éstas resultaron altamente reactivas y difíciles de aislar. Los únicos compuestos de coordinación estables fueron **2a** y **2b**, los cuales se aislaron en conjunto con el producto de oxidación del ligante diamino a su respectiva diimina. Además, **2a** y **2b** exhiben la coordinación de dos unidades de la base utilizada (NEt_3) a pesar de que ésta se utilizó con sólo un exceso de 0.2 equivalentes.

Por otro lado, el ligante diimino $^{NN}L(1)$ resultó un ligante adecuado para estabilizar los centros metálicos $[MoO_2Cl_2]$, $[Mo(N^tBu)_2Cl_2]$ y $[MoO(N^tBu)Cl_2]$ para formar los compuestos $[MoO_2Cl_2(^{NN}L)]$ (**1a**), $[Mo(N^tBu)_2Cl_2(^{NN}L)]$ (**1b**) y $[MoO(N^tBu)Cl_2(^{NN}L)]$ (**1c**). Cabe destacar que **1c** mostró un menor estabilidad comparado con **1a** y **1b**, ya que durante su proceso de cristalización, se aisló el diimiduro $[Mo(NMes)_2Cl_2(^{NN}L)]$ (Mes= mesitilo) (**1d**).

El ligante $^{TzO}LH(3)$ mostró ser eficiente para formar los compuestos de coordinación disustituidos $[Mo(N^tBu)_2(^{TzO}L)_2]$ (**3a**) y $[MoO(N^tBu)(^{TzO}L)_2]$ (**3c**) que exhiben coordinación asimétrica del ligante (NnO). Sin embargo, el producto obtenido con MoO_2Cl_2 fue altamente insoluble lo que impidió su caracterización completa.

En contraste, los ligantes $^{NO}LH_2(4)$ y $^{NO}L'H_2(5)$ no variaron su reactividad considerablemente independientemente de la presencia o ausencia una base. Los productos formados consistieron en compuestos de coordinación de tipo aducto con coordinación simétrica OnO.

En las pruebas con el $^{SS}L'H_2(6)$ no se logró estabilizar los centros metálicos de molibdeno, resultado una mezcla inseparable de productos procedentes de reacciones de dimerización de intermediarios de reacción. No obstante, con el ligante $^{SS}LH_2(7)$ fue posible aislar un sistema trimetálico con una unidad central $MoO_3(N^tBu)$, la cual se coordina a seis átomo de litio. Esta estructura aunque interesante, pone de manifiesto la dificultad de eliminar las sales de litio que se forman al reaccionar las sales del ligante con los precursores de molibdeno.

Las pruebas preliminares de reacciones OAT realizadas selectivamente en **1a**, **1c** y **3c** mostraron diferentes grados de actividad. El compuesto **1a** probó ser altamente eficiente en la reacción seguida por espectroscopía de absorción uv-visible de reducción de Mo(VI) a Mo(V) en

presencia de PMe_3 con condiciones de pseudoprimer orden. Los compuestos **1b** y **3a**, aunque mostraron menor actividad comparados con el anterior, también exhiben propiedades OAT.

Los estudios de la actividad OAT en **1a** y **1c** realizados mediante experimentos de RMN de ^{31}P mostraron alta actividad en ambos compuestos cuando se utilizó PMe_3 como sustrato en condiciones de pseudoprimer orden (20 equivalentes de la fosfina). Asimismo, los estudios empleando relaciones equimolares de la trifenilfosfina y los compuestos **1a** y **1c** permitieron establecer que el proceso OAT ocurre a través de una reacción de dimerización $\text{Mo}(\text{O})(\mu\text{-O})\text{Mo}(\text{O})$ reversible. No obstante, se requieren estudios más profundos para obtener los datos cinéticos para estos procesos OAT en condiciones catalíticas, los cuales se encuentran ya en proceso pero no forman parte del presente trabajo de tesis. Asimismo, los compuestos **1a** y **1c** resultan promisorios para su evaluación como catalizadores de epoxidación de dobles ligaduras.

7. PARTE EXPERIMENTAL

7.1 Consideraciones generales

Todas las reacciones de formación de compuestos de coordinación y la manipulación de los reactivos (a excepción de algunos pasos en la síntesis de los ligantes) se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, mediante el uso de técnicas Schlenk y caja de guantes, con niveles de oxígeno y agua por debajo de 1.0 ppm y 0.1 ppm, respectivamente.

Los disolventes utilizados se adquirieron de fuentes comerciales con pureza HPLC o anhidros y se secaron usando un sistema de purificación de disolventes MBraun SPS, equipado con columnas de alúmina tipo Grubbs.

El CDCl_3 utilizado para la caracterización por RMN se secó agitando por cinco minutos en P_2O_5 y se filtró utilizando material roscado libre de grasa de silicón. El C_6D_6 se secó agitando por 12 horas con 150 mg de una aleación NaK para posteriormente ser destilado y desgasificado.

Los puntos de fusión se midieron en capilares sellados empleando un equipo Büchi Melting Point B-540.

Los espectros de infrarrojo se registraron en un equipo Bruker, modelo Tensor 27 con accesorio Platinum ATR de diamante en el intervalo entre $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, colocado en el interior de una caja de guantes MBraun.

Los espectros de masas se obtuvieron en un equipo Shimadzu, modelo GCMS-QP 2010 Plus utilizando la técnica de ionización (IE).

Los espectros de resonancia magnética nuclear se registraron en un equipo Bruker Avance III de 300 MHz. Los desplazamientos químicos (δ) se informan en ppm. Los espectros de RMN de ^1H se referenciaron con los protones residuales de los disolventes deuterados empleados y para los espectros de ^{31}P se utilizó una solución de H_3PO_4 al 85% en D_2O como referencia externa.

Las estructuras de rayos X fueron determinadas a $-173\text{ }^\circ\text{C}$ bajo un flujo de nitrógeno en un difractómetro marca Bruker SMART APEX DUO de tres ciclos equipado con detector Apex CCD usando radiación MoK_α (microfuente Inocoatec $1\mu\text{S}$ con óptica QUAZAR). Los cristales se cubrieron con un aceite hidrocarbonado, se recogieron con un aro de nylon e inmediatamente se montaron en el difractómetro bajo un flujo frío de nitrógeno gas. Las estructuras se

resolvieron mediante métodos directos (SHELXS-97) y los datos se refinaron por matrices de mínimos cuadrados contra F^2 usando SHELXS-97. Los átomos de hidrógeno en enlaces C-H se colocaron en posiciones idealizadas.

7.2 Materias primas

Los ligantes 1,2-dimesitiletilendiimina, 1,2-dimesitiletilendiamina, $[H\{4,5-(P(O)\Phi_2)_2tz\}]$ y el iminofosforano **4** se sintetizaron empleando los métodos utilizados en la literatura^[55,70,71], mientras que **5** se sintetizó siguiendo una modificación al método informado.^[70] Los aductos de molibdeno se prepararon de acuerdo a los métodos empleados en la literatura.^[84]

7.3 Síntesis de los precursores

Síntesis de 1,2-dimesitiletilendiimina (1). A una solución de mesitilamina (7.16 mL, 50 mmol) en isopropanol (40 mL) se le agregó gota a gota glioxal al 40% (2.85 mL, 25 mmol) y una solución de 15 mL 2:1 de isopropanol:agua. Se dejó agitando por 12 horas para posteriormente filtrar el sólido amarillo y lavarlo con agua destilada. El producto es soluble en todos los disolventes orgánicos. Rendimiento: 82 % (7 g, 24 mmol). P.f. 156 °C. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1617 cm^{-1} (C=N). RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 2.19 (s, 12H, o- CH_3), 2.32 (s, 6 H, p- CH_3), 6.93 (s, 4 H, m- CH_3), 8.13 (s, 2H, CH).

Síntesis de 1,2-dimesitiletilendiamina (2). A una suspensión de 1,2-dimesitiletilendiamina (2.9 g, 10 mmol) en THF (40 mL) se le agregó lentamente a 0 °C tetrahidroborato de sodio (0.8 g, 21 mmol). La mezcla se agitó por 16 horas a temperatura ambiente y posteriormente se puso a reflujo por 2 h. A la mezcla de reacción se le adicionaron 20 mL de agua helada y 30 mL de una solución 3 M de ácido clorhídrico. El precipitado incoloro se filtró, lavó con agua y se dejó agitando con trietilamina (3 mL, 21.5 mmol) por 12 h. Después se filtró el sólido blanco y se extrajo el disolvente al sobrenadante con lo que quedó un sólido blanco que se lavó con hexano y se dejó secando. El producto fue soluble en THF, CH_2Cl_2 y en disolventes aromáticos. Rendimiento: 80 % (2.4 g, 8 mmol). P. f. 160 °C. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 3350 cm^{-1} (N-H). RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 2.27 (s, 12H, o- CH_3), 2.22 (s, 6 H, p- CH_3), 6.82 (s, 4 H, m- CH_3), 3.14 (s, 4H, CH_2), 3.27 (s, 2H, NH).

Síntesis de 1,2-bis(difenilfosfinil)etino. Una solución de tricloroetileno (3.6 mL, 40 mmol) en una mezcla 1:1 THF:Et₂O (25 mL del volumen total) se añadió gota a gota a una solución de $^n\text{BuLi}$ (2,5 M en hexano, 50 mL, 125 mmol) en una mezcla 1:1 de THF:Et₂O (25 mL del volumen total) a -

78°C. La mezcla se agitó a baja temperatura por 5 min; después de 2 h de agitación a temperatura ambiente, a la suspensión blanca se le añadió gota a gota una solución de clorodifenilfosfina (15 mL, 61.17 mmol) en THF (20 mL). Después de 2.5 h de agitación, la mezcla de reacción café se hidrolizó con una mezcla 1:4 AcOH:H₂O (10 mL de volumen total), se neutralizó con una solución saturada de NaHCO₃ y se extrajo con diclorometano (3 x 10 mL). La fase orgánica y los extractos combinados, se secaron sobre Na₂SO₄ y se pasaron a través de una columna de percolación (1:3 de SiO₂:Na₂SO₄ en DCM). La evaporación de los disolventes al vacío dio un aceite naranja que se cristalizó de etanol frío, dando un sólido blanco cristalino. Rendimiento: 78% (12.31 g, 31.21 mmol). P. f. 86-87 °C. RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 7.33 (m, 12 H, o-, p-C₆H₅), 7.62 ppm (m, 8 H, m-C₆H₅); RMN de ³¹P (121 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 31.5 ppm.

Síntesis de 1,2-bis(difenilfosfinoil)etino. A una solución de 1,2-bis(difenilfosfinoil)etino (6.49 g, 16.46 mmol) en acetona (45 mL), se añadió gota a gota H₂O₂ (5.4 mL, 176.22 mmol) que produjo una reacción exotérmica. Después de 1 h de agitación a reflujo, se evaporó el disolvente de la solución amarilla quedando un aceite blanquecino. El aceite se cristalizó de éter etílico y se obtuvo un sólido blanco cristalino. Rendimiento: 79% (5.51 g, 12.92 mmol). P. f. 166.1-166.3 °C. RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 7.33 (m, 12 H, o-, p-C₆H₅), 7.62 ppm (m, 8 H, m-C₆H₅); RMN de ³¹P (121 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 8.3 ppm.

Síntesis de [H{4,5-(P(O)Φ₂)₂tz}] (3). A una solución de 1,2-bis(difenilfosfinoil)etino (5.40 g, 12,66 mmol) en metanol (40 mL) se le agregó NaN₃ (1.31 g, 20.15 mmol) en una sola porción y se calentó la mezcla de reacción a reflujo durante 1 hora. Una vez que la mezcla de reacción alcanzó temperatura ambiente, se le añadió una solución de HCl 4M. el sólido blanco cristalino se filtró y lavó con agua destilada hasta que las aguas del lavado tuvieran un pH de 7. Posteriormente el sólido cristalino se secó al vacío. Rendimiento: 61% (3.65 g, 7.78 mmol). P. f. 329.5-329.7 °C. IR (ATR): ñ 860 (P=O), 3100 cm⁻¹ (N-H). RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 7.25 (m, 12 H, o-, p-C₆H₅), 7.59 ppm (m, 8 H, m-C₆H₅); RMN de ³¹P (121 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 22.7 ppm.

Síntesis de 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin-bis-diisopropilfosfina (4). A una solución de 2,2-dimetil-1,3-propildiamina (0.817 g, 8 mmol) y trietilamina (6.9 mL, 40mmol) en diclorometano (40 mL) se le adiciona gota a gota cloro di-isopropilfosfina (2.67 mL, 16.8 mmol). La reacción se dejó agitar por 12 h, después de lo cual se enfrió a 0°C y se le agregó peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 30%, 4.1 mL, 32 mmol), la mezcla se dejó agitar por 10 minutos a 0°C y después por 30 minutos a 25°C para posteriormente tratar el exceso de peróxido de hidrógeno

con una solución de tiosulfato de sodio (80 mL de una solución 1M, 80 mmol). Las fases fueron separadas y la capa acuosa se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y el disolvente se extrajo a presión reducida para dar agujas incoloras. Rendimiento 51 % (1.5 g, 4.1 mmol). P. f. 158 °C. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1145 (P=O), 3217 cm^{-1} (N-H). RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 0.80 (s, 6 H, - CH_3), 1.11 (dd, 24 H, CH_3 - ^iPr), 1.95 (sept, 4 H, CH - ^iPr), 2.75 (dd, 4 H, CH_2), 3.52 ppm (br, 2 H, NH); RMN de ^{31}P (121 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 53.3 ppm.

Síntesis de 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin-bis-difenilfosfina (5). A una solución de 2,2-dimetil-1,3-propildiamina (0.817 g, 8 mmol) y trietilamina (6.9 mL, 40mmol) en diclorometano (40 mL) se le adicionó gota a gota cloro difenilfosfina (3 mL, 16 mmol). La reacción se dejó agitar por 12 h, después de lo cual se enfrió a 0°C y se le agregó peróxido de hidrógeno (solución acuosa al 30%, 4.1 mL, 32 mmol), la mezcla se dejó agitar por 10 minutos a 0°C y después por 30 minutos a 25°C para posteriormente tratar el exceso de peróxido de hidrógeno con una solución de tiosulfato de sodio (80 mL de una solución 1M, 80 mmol). Las fases fueron separadas y la capa acuosa se extrajo con CH_2Cl_2 (3 x 20 mL). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y el disolvente se extrajo a presión reducida para dar un sólido blanco. Rendimiento 65 % (2.6 g, 5.2 mmol). P. f. 186°C. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1163 (P=O), 3156 cm^{-1} (N-H). RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 0.84 (s, 6 H, CH_3), 2.78 (dd, 4 H, CH_2), 4.28 (dt, 2 H, NH), 7.38 (m, 12 H, o-, p- C_6H_5), 7.81 ppm (m, 8 H, m- C_6H_5); RMN de ^{31}P (121 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 22.7 ppm.

Síntesis de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$. A una suspensión de molibdato de sodio (4.3 g, 20 mmol) en dme (100 mL), se le adicionó clorotrimetilsilano (11 mL, 80 mmol). La mezcla se puso a reflujo por 12 h, después de lo cual fue enfriada a temperatura ambiente. El sólido formado (NaCl) fue filtrado, la solución fue evaporada para dar un sólido café claro. El compuesto fue lavado con hexano (20 mL) y secado al vacío. Rendimiento: 89 % (5.1 g, 17 mmol). P. f. 187 °C (d). RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 3.95 (s, 4H, CH_2O -), 4.00 (s, 6 H, - OCH_3).

Síntesis de $[\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$. A una solución de *ter*-butilamina (21.5 mL, 204.6 mmol) en dimetoxietano (320 mL), se le añadió gota a gota clorotrimetilsilano (45 mL, 354.5 mmol). Se formó una suspensión blanca y se adicionó en una porción el dimolibdato de amonio (4.50 g, 13.2 mmol). La mezcla de reacción se calentó a 65 °C por 5 h. A continuación se filtró la mezcla y el filtrado café-naranja se evaporó a sequedad, quedando un sólido café. El sólido café se extrajo con pentano (50 mL) y al eliminar los compuestos volátiles se obtuvo un polvo amarillo.

Rendimiento: 48 % (5.07 g, 12.7 mmol). P. f 70.2-71.2 °C. RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 3.24 (s, 4H, CH_2O -), 3.46 (s, 6 H, $-\text{OCH}_3$) , 1.40 (s, 18 H, $-\text{CCH}_3$).

Síntesis de $[\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})(\text{O})\text{Cl}_2(\text{dme})]$. A una solución de $[\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ (1 g, 2.5 mmol) en dimetoxietano (150 mL) se adicionó $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ (0.72 g, 2.5 mmol) y se dejó a reflujo por 12 h. Posteriormente de la solución verde se evaporó el disolvente y se lavó con hexano frío (10 mL) para dar un polvo verde blanquecino. Rendimiento: 95 % (1.63 g, 4.75 mmol). P. f 70.2 °C. RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 3.24 (s, 4H, CH_2O -), 3.46 (s, 6 H, $-\text{OCH}_3$) , 1.40 (s, 9 H, $-\text{CCH}_3$).

7.4 Síntesis de compuestos de coordinación

Síntesis de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{NCHAr})_2]$ (1a). A una suspensión de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ (0.2 g, 0.7 mmol) en tolueno (50 mL) se le adicionó una solución 1,2-dimesitiletilendiimina (0.2 g, 0.7 mmol) en tolueno (50 mL) y se dejó agitando por 12 h. Posteriormente, el sólido naranja formado es filtrado de la suspensión y se lava con hexano (5 mL) para dar un polvo naranja intenso. Rendimiento: 71 % (0.25 g, 0.5 mmol). P. f. 179 °C (d). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 942 (ν_s) y 913 cm^{-1} (ν_{as}) ($\text{Mo}=\text{O}$). RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 2.47 (s, 12H, o- CH_3), 2.25 (s, 6 H, p- CH_3), 6.94 (s, 4 H, m- CH_3), 8.14 (s, 2H, CH).

Síntesis de $[\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2(\text{NCHAr})_2]$ (1b). A una solución de $[\text{Mo}(\text{N}^t\text{Bu})_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ (0.15 g, 0.4 mmol) en tolueno (50 mL) se le adicionó una solución 1,2-dimesitiletilendiimina (0.11 g, 0.4 mmol) en tolueno (50 mL) y se dejó agitando por 12 h. Posteriormente, la solución naranja oscuro se llevó a sequedad y el sólido se arrastró con hexano (10 mL) y se filtró, dejando un polvo naranja. Rendimiento: 87 % (0.21 g, 0.35 mmol). P. f. 120 °C (d). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1195 y 1247 cm^{-1} ($\text{Mo}=\text{N}$). RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 2.48 (s, 12H, o- CH_3), 2.29 (s, 6 H, p- CH_3), 6.92 (s, 4 H, m- CH_3), 8.08 (s, 2H, CH), 1.12 (s, 9H, $\text{CH}_3\text{-C}$).

Síntesis de $[\text{MoO}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{NCHAr})_2]$ (1c). A una solución de $[\text{MoO}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2(\text{dme})]$ (0.14 g, 0.4 mmol) en tolueno (50 mL) se le adicionó una solución 1,2-dimesitiletilendiimina (0.12 g, 0.4 mmol) en tolueno (50 mL) y se dejó en agitación por 12 h. Posteriormente, la solución verde oscuro se secó y arrastró con hexano (5 mL) para ser filtrada y obtener un polvo naranja oscuro. Rendimiento: 75 % (0.16 g, 0.3 mmol). P. f. 130 °C (d). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 893 cm^{-1} ($\text{Mo}=\text{O}$). RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 2.5 (s, 12H, o- CH_3), 2.31 (s, 6 H, p- CH_3), 6.96 (s, 4 H, m- CH_3), 8.11 (s, 2H, CH), 1.30 (s, 18H, $\text{CH}_3\text{-C}$).

Síntesis de [MoO₂(N(CH₂)Mes)₂(NEt₃)₂] (2a). A una solución de **2** (0.15 g, 0.5 mmol) en tolueno (20 mL), se le adicionó NEt₃ (0.15 mL, 1.1 mmol) y se dejó en agitación por 2h, para después adicionarlo a una suspensión de [MoO₂Cl₂(dme)] (0.14 g, 0.5 mmol) en tolueno (20 mL). Se dejó en agitación por 12h, para posteriormente filtrar la suspensión roja y lavar con hexano el polvo rojo obtenido. Rendimiento: 30 % (94 mg, 0.15 mmol). P. f. 89 °C (d). RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 1.39 (s, 18H, CH₃), 2.23 (s, 6 H, p-CH₃), 2.34 (s, 12 H, o-CH₃), 3.16 (s, 12 H, CH₂), 3.35 (s, 4 H, CH₂), 6.83 ppm (s, 4 H, m-CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 986, 954 (MoO₂).

Síntesis de [MoO(N^tBu)(N(CH₂)Mes)₂(NEt₃)₂] (2b). A una solución de **2** (0.10 g, 0.35 mmol) en tolueno (20 mL), se le adicionó NEt₃ (0.1 mL, 0.74 mmol) y se dejó en agitación por 2h, para después adicionarlo a una suspensión de [MoO(N^tBu)Cl₂(dme)] (0.12 g, 0.35 mmol) en tolueno (20 mL). Se dejó en agitación por 12 h, para posteriormente filtrar la suspensión verde y lavar con hexano el polvo verde obtenido. Rendimiento: 20 % (0.047 g, 0.07 mmol). P. f. 104 °C (d). RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25°C): δ 1.39 (s, 18H, CH₃), 2.23 (s, 6 H, p-CH₃), 2.28 (s, 12 H, o-CH₃), 2.28 (s, 9 H, CH₃-C), 3.15 (s, 12 H, CH₂), 3.15 (s, 4 H, CH₂), 6.83 ppm (s, 4 H, m-CH₃). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 958 (Mo=O), 1236 (Mo=N^tBu).

Síntesis de [Mo(N^tBu)₂{κ²-O ,N-(4,5-(P(O)₂Φ₂)₂tz}] (3b). A una suspensión de **3** (0.306 g, 0.65 mmol) en THF (15 mL) se le agregó trietilamina anhidra (1.0 mmol) y la solución se dejó en agitación por 20 minutos, posteriormente la solución se enfrió a -30 °C y se añadió gota a gota una solución amarilla de Mo(N^tBu)₂Cl₂(dme) (0.33 mmol) en THF (7 mL), dando una solución naranja que se dejó agitar durante 24 h a temperatura ambiente. La filtración de los materiales insolubles produjo una solución transparente que se concentró a sequedad y lavó con hexano (3 x 5 mL) aislándose un sólido café oscuro. Rendimiento: 74 %. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1220 (Mo=N^tBu), 1120 (P=O), 1089 cm⁻¹ [P-O(Mo)]. RMN de ¹H (300 MHz, C₆D₆, 25°C): δ 7.44 (m, 8H, m-C₆H₅), 7.54 ppm (m, 4 H, p-C₆H₅), 7.87 (m, 8 H, o-C₆H₅). RMN de ³¹P (121.5 MHz, C₆D₆, 25 °C): δ 26.5 ppm (P=O).

Síntesis de [MoO(N^tBu){κ²-O ,N-(4,5-(P(O)₂Φ₂)₂tz}] (3c). A una suspensión de **3** (0.306 g, 0.65 mmol) en THF (15 mL) se le agregó trietilamina anhidra (1.0 mmol) y la solución se dejó en agitación por 20 minutos, posteriormente la solución se enfrió a -30 °C y se añadió gota a gota una solución verde de MoO(N^tBu)Cl₂(dme) (0.33 mmol) en THF (7 mL), dando una solución naranja que se dejó agitar durante 24 h a temperatura ambiente. La filtración de los materiales insolubles dejó una solución transparente que se concentró a sequedad y lavó con hexano (3 x

5 mL) aislándose un sólido café verdoso. Rendimiento: 70 %. P.f. 199 °C (d). IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 904 (Mo=O), 1118 (P=O), 1025 [P–O(Mo)], 1261 cm^{-1} (Mo=NtBu) RMN de ^1H (300 MHz, C_6D_6 , 25°C): δ 7.78, 8.41, 8.63, 7.53, 7.63 (m, 16H, o- C_6H_5), 7.2-7.5 ppm (m, 16 H, m- C_6H_5), 6.74, 6.93 (m, 8 H, p- C_6H_5). RMN de ^{31}P (121.5 MHz, C_6D_6 , 25 °C): δ 55.2, 55.6 ppm (P–OMo) 29.4, 29.7 ppm (P=O).

Síntesis de $\{\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{Pr}_2\text{OPNHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NHPO}^i\text{Pr}_2]\}$ (4b). Se pesaron en un mismo matraz Schlenk el $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ (0.142 g, 0.5 mmol) y el ligante **4** (0.18, 0.5 mmol) al cual se le adicionó tolueno (60 mL) y se dejó en agitación por 12h. Posteriormente se formó una suspensión azul intenso la cual se filtró y lavo con hexano (5 mL). Rendimiento 70 % (0.2 g, 0.35 mmol). P. f. 184°C. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1118 (P=O), 3337 cm^{-1} (N-H). RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 0.84 (s, 6H, CH_3), 1.26 (s, 24 H, CH_3), 2.27 (s, 4 H, CH_2), 2.66 (s, 2 H, NH), 2.89 ppm (s, 4 H, CH_2); RMN de ^{31}P (121 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 61.7 ppm.

Síntesis de $\{\text{MoO}_2\text{Cl}_2[\text{Ph}_2\text{OPNHCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{NHPOPh}_2]\}$ (5b). Se pesaron en un mismo matraz Schlenk el $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ (0.071g, 0.25 mmol) y el ligante **5** (0.124, 0.25 mmol), al cual se le adicionó tolueno (60 mL) y se dejó en agitación por 12h. Posteriormente se formó una suspensión blanca azulada la cual se filtró y lavó con hexano (5 mL). Rendimiento 64% (0.11 g, 0.16 mmol). P. f. 150°C. IR (ATR): $\tilde{\nu}$ 1148 (P=O), 3364 cm^{-1} (N-H). RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C): δ 1.37 (s, 6H, CH_3), 3.07 (s, 4 H, CH_2), 7.47 (m, 12 H, o-, p- C_6H_5), 8.09 ppm (m, 8 H, m- C_6H_5); RMN de ^{31}P (121 MHz, CDCl_3 , 35°C): δ 31.9 ppm.

Estudios cinéticos de la reducción de los complejos de molibdeno con fosfinas.

Los espectros de absorción de uv-visible se adquirieron en celda de cuarzo para atmósfera inerte de 10 mm a temperatura ambiente. Para las mediciones espectroscópicas se utilizaron soluciones de **1a**, **1c** y **3c** (1.5×10^{-5} M) en cantidades equimolares de $\text{P}\Phi_3$ (1.5×10^{-5} M) o con grandes excesos de PMe_3 (2.25×10^{-3} M) para emular condiciones de pseudo primer orden de reacción. Los datos espectrofotométricos se analizaron utilizando el programa ORIGIN 9.1.

Estudios cinéticos de la oxidación de PMe_3 a P(O)Me_3 utilizando **1a** y **1c**.

En un tubo de RMN para atmósfera inerte se disolvió el complejo de molibdeno en CDCl_3 y se agregó una cantidad equimolar de PMe_3 . La reacción se siguió a través de estudios de RMN de ^{31}P a 25 °C utilizando mediciones cada 15 minutos durante 2 horas.

8. REFERENCIAS

- [1] Tunney, J. M.; McMaster, J.; Garner, C. D.; J.A. McCleverty, T.J. Meyer (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 8, Elsevier, Amsterdam, **2003**, 459.
- [2] Hursthouse, M. B.; Levason, W.; Ratnani, R.; Reid, G.; *Polyhedron* **2004**, 23, 1915-1921.
- [3] (a) Jørgensen, K. A.; *Chem. Rev.* **1989**, 89, 431-458. (b) Dickman, M. H.; Pope, M.T.; *Chem. Rev.* **1994**, 94, 569-584.
- [4] Holm, R. H. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 183–221.
- [5] Enemark, J. H.; Young, C. G. *Adv. Inorg. Chem.* **1993**, 40, 1–79.
- [6] Hille, R. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2757–2816.
- [7] Tucci, G. C.; Donahue, J. P.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 1602–1608.
- [8] Davies, E. S.; Aston, G. M.; Beddoes, R. L.; Collison, D.; Dinsmore, A.; Docrat, A.; Joule, J. A.; Wilson, C. R.; Garner, C. D. *J. Soc. Chem. Dalton Trans.* **1998**, 3647–3656.
- [9] McMaster, J.; Tunney, J. M.; Garner, C. D. *Prog. Inorg. Chem.* **2003**, 52, 539–583.
- [10] Sugimoto, H.; Tsukube, H. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2609–2619.
- [11] Hine, F. J.; Taylor, A. J.; Garner, C. D. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 1570–1579.
- [12] Kail, B. W.; Pérez, L. M.; Zaric, S. D.; Millar, A. J.; Young, C. G.; Hall, M. B.; Basu, P. *Chem.–Eur. J.* **2006**, 12, 7501–7509.
- [13] Millar, A. J.; Doonan, C.; Smith, J. P. D.; Nemykin, V. N.; Basu, P.; Young, C. G. *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 3255–3267.
- [14] Nemykin, V. N.; Basu, P. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 7494–7502.
- [15] Lyashenko, G.; Saischeck, G.; Pal, A.; Herbst-Irmer, R.; Mösch-Zanetti, N. C. *Chem. Commun.* **2007**, 701–703.
- [16] Most, K.; Köpke, S.; Dall’Antonia F.; Mösch-Zanetti, N. C. *Chem. Commun.* **2002**, 1676–1677.
- [17] Most, K.; Hossbach, J.; Vidovic, D.; Magull, J.; Mösch-Zanetti, N. C. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 463–472.
- [18] Bertini, I.; Gray, H. B.; Stiefel, E. I.; Selverstone-Valentine, J. *Biological Inorganic Chemistry, Structure and Reactivity*, University Science Books, USA, **2007**.
- [19] (a) Enemark, J. H.; Cooney, J. J. A.; Wang, J. J.; Holm, R. H. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1175-1200. (b) Johnson, M K.; Rees, D. c.; Adams, W. W. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2817-2839.
- [20] (a) Liimatainen, J.; Lehtonen, A.; Sillanpaa, R.; *Polyhedron*, **2000**, 19, 1133-1138. (b) Rao, C. P.; Sreedhara, A; Venkateswara, S; Rao, P. V.; Lokanath, N. K.; Sridhar, M. A.; Prasad, J. S.; Rissanen, K. *Polyhedron*, **1999**, 18, 289-297.

- [21] Arnáiz, F. J.; Aguado, R.; Martínez-Ilarduya, J. M. *Polyhedron*, **1994**, 13, 3257-3269.
- [22] Mösch-Zanetti, N. C.; Wurm, D.; Volpe, M.; Lyashenko, G.; Harum, B.; Belaj, F.; Baumgartner, J. *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 8914–21.
- [23] Enemark, J. H.; Cooney, J. A. *Chemical reviews*, **2004**, 104, 1175–1200.
- [24] (a) Chisholm, M.H.; Folting, K.; Huffman, J.C.; Kirkpatrick, C.C.; *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1021-1037. (b) Kühn, F.E.; Santos, A.M.; Abrantes, M.; *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2455-2475. (c) Petrovski, Z.; Pillinger, M.; Valente, A.A.; Goncalves, I.S.; Hazell, A.; Romão, C.C.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 67, 217-227.
- [25] (a) Kühn, F.E.; Herdtweck, E.; Haider, J.J.; Herrmann, W.A.; Goncalves, I.S.; Lopes, A.D.; Romão, C.C.; *J. Organomet. Chem.* **1999**, 583, 3-10. (b) Kühn, F.E.; Lopes, A.D.; Santos, A.M.; Herdtweck, E.; Haider, J.J.; Romão, C.C.; Santos, A.G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 151, 147-160. (c) Kühn, F.E.; Santos, A.M.; Goncalves, I.S.; Romão, C.C.; Lopes, A.D.; *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, 15-1, 43-50.
- [26] Kühn, F. E.; Santos, A. M.; Lopes, A. D.; Gonclaves, I. S.; Herdtweck, E.; Romao, C. C. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2000**, 164, 25–38.
- [27] Gago, S.; Pillinger, M.; Valente, A.A.; Santos, T.M.; Rocha, J.; Goncalves, I.S. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 5422-5431.
- [28] Shaughnessy, K.H.; Kim, P.; Hartwig, J.F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2123-2132.
- [29] (a) Kliegman, J.M.; Barnes, R.K.; *Tetrahedron* **1970**, 26, 2555-2560; (b) Arduengo, A.J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R.; Craig, A.; Hugh, A.; Goerlich, J.R.; William, J. *Tetrahedron* **1999**, 55, 14523-14534; (c) Dieck, H. T.; Renk, I.W.; Franz, K.D. *J. Organomet. Chem.* **1975**, 94, 417-424.
- [30] (a) Mathur, P.; Ghosh, S.; Sarkar, A.; Rheingold, A. L.; Guzei, I. A. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 566, 159-164. (b) Lehmann, J. F.; Urquhart, S. G.; Ennis, L. E.; Hitchcock, A. P.; Hatano, K.; Gupta, S.; Denk, M. K. *Organometallics*, **1999**, 18, 1862-1872. (c) Greulich, S.; Kaim, W.; Stange, A.; Stoll, H.; Fiedler, J.; Zalis, S. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3998-4002. (d) Breuer, J.; Fruhauf, H.-W.; Smeets, W. J. J.; Spek, A. L. *Inorg. Chim. Acta*, **1999**, 291, 438-447.
- [31] (a) Zhang, W.; Loebach, J. L.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2801-2803. (b) McGarrigle, E. M.; Gilheany, D. G. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1563-1602. (c) Wang, X.; Reisinger, C. M.; List, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 6070-6071.
- [32] (a) Noyori, R. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345 (1), 15-32. (b) Jäkel, C.; Paciello, R. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2912-2942.
- [33] Jacobsen, E. N. *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 421-431.
- [34] Alquilación alílica: (a) Trost, B. M.; Machacek, M. R.; Aponick, A. *Acc. Chem. Res.* **2006**, 39, 747-760. (b) Trost, B. M.; Crawley, M. L. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 2921-2944. Metátesis (c): Funk, T. W.; Berlin, J. M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1840-1846. (d) Van Veldhuizen, J. J.; Campbell, J. E.; Giudici, R. E.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6877-6882. Adición de Michael: (e) Evans, D. A.; Mito, S.; Seidel, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 11583-11592. (f) Luo, S.; Li, J.; Zhang, L.; Xu, H.; Cheng, J.P. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14 (4), 1273-1281. (g) Berthiol, F.; Matsubara, R.; Kawai, N.; Kobayashi, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46 (41), 7803-7805. Reacción de aldolización: (h) Denmark,

- S. E.; Stavenger, R. A. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 432-442. Reacción de Mannich: (i) Kobayashi, S.; Matsubara, R.; Nakamura, Y.; Kitagawa, H.; Sugiura, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2507-2515. (j) Handa, S.; Gnanadesikan, V.; Matsunaga, S.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4900-4901. Cicloadición (k) Lou, Y.; Remarchuk, T. P.; Corey, E. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14223-14230. (l) Trost, B. M.; Fandrick, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11836-11837. (m) Kim, K. H.; Lee, S.; Lee, D.-W.; Ko, D. H.; Ha, D.C. *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46* (36), 5991-5994. Síntesis strecker: (n) Wen, Y.; Xiong, Y.; Chang, L.; Huang, J.; Liu, X.; Feng, X. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7715-7719. (o) Su, J. T.; Vachal, P.; Jacobsen, E. N. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343* (2), 197-200.
- [35] (a) Luo, S.; Xu, H.; Li, J.; Zhang, L.; Cheng, J.P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3074-3075. (b) Erkkila, A.; Majander, I.; Pihko, P. M. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5416-5470. (c) Mukherjee, S.; Yang, J. W.; Hoffmann, S.; List, B. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5471-5569. (d) Doyle, A. G.; Jacobsen, E. N. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5713-5743. (e) Lelais, G.; MacMillan, D. W. C. *Chemical Acta*, **2006**, *39*, 79. (f) Berkessel, A.; Gröger, H. *Asymmetric Organocatalysis*: Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2005**.
- [36] (a) Jacobsen, E. N.; Zhang, W.; Guler, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6703-6704. (b) Jacobsen, E. N.; Zhang, W.; Muci, A. R.; Ecker, J. R.; Deng, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7063-7064. (c) Katsuki, T. *Curr. Org. Chem.* **2001**, *5*, 663.
- [37] Duchateau, R.; van Wee, C. T.; Meetsma, A.; Teubin, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4931-4932.
- [38] Platel, R. H.; White, A. J. P.; Williams, C. K. *Inorganic chemistry*, **2008**, *47*, 6840-49.
- [39] Platel, R. H.; Hodgson, L. M.; White, A. J. P.; Williams, C. K. *Organometallics*, **2007**, *26*, 4955-63.
- [40] Platel, R. H.; White, A. J. P.; Williams, C. K. *Inorganic chemistry*, **2011**, *50*, 7718-28.
- [41] (a) Ma, H.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Dalton Trans.* **2003**, 4770-4780. (b) Cai, C. X.; Amgoune, A.; Lehmann, C. W.; Carpentier, J. F. *Chem. Commun.* **2004**, 330-331. (c) Ma, H.; Okuda, J. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2665-2673. (d) Bonnet, F.; Cowley, A. R.; Mountford, P. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 9046-9055. (e) Ma, H.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7818-7821. (f) Amgoune, A.; Thomas, C. M.; Roisnel, T.; Carpentier, J. F. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12* (1), 169-179. (g) Hodgson, L.M.; White, A. J. P.; Williams, C. K. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2006**, *44* (22), 6646-6651. (h) Westmoreland, I.; Arnold, J. *Dalton Trans.* **2006**, 4155-4163. (25) Platel, R. H.; Hodgson, L. M.; White, A. J. P.; Williams, C. K. *Organometallics* **2007**, *26*, 4955-4963.
- [42] Steed, J. W. Atwood, J. L. *Supramolecular Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd.: Londres, **2000**, pp 147-149.
- [43] (a) Alcántara-García, J.; Barroso, J.; Hidalgo-Bonilla, S. P.; Cea-Olivares, R.; Toscano, R. A.; Moya-Cabrera, M. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5874 – 5883; (b) Moya-Cabrera, M.; Jancik, V.; Castro, R. A.; Herbst-Irmer, R.; Roesky, H. W. *Inorg. Chem.* **2005**, 5167 – 5171.
- [44] Reed, A. E.; Curtis, L. A.; Weinhold, F.; *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899 – 926.
- [45] Jancik, V.; Peng, Y.; Roesky, H. W.; Jiyang Li, Neculai, D.; Neculai, A. M.; Herb-Irmer, R. *Journal of the American Chemical Society*, **2003**, pp. 1452-53.

- [46] (a) Shilov A. E.; Shteinman, A. A.; *Acc. Chem. Res.*, **1999**, 32, 763-771. (b) R.A. Sheldon, and J.K.Kochi, *Metal Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, New York, **1981**.
- [47] González-Gallardo, S.; Jancik, V.; Cea-Olivares, R.; Toscano, R. A.; Moya Cabrera, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 2895–2898.
- [48] Hidalgo-Bonilla, S.; Peyrot, R.; Jancik, V.; Barroso-Flores, J.; Reyes-Lezama, M.; Moya-Cabrera, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2849–2857.
- [49] (a) Holm, R. H. *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 1401-1449. (b) Shilov, A. E.; Shul'pin, G. B. *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 2879-2932. (c) Woo, L. K. *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 1125-1136.
- [50] (a) Jacobsen, E. N.; Wu, M. H. *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, ed. Springer, New York, **1999**. (b) A. K.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 11536-11537. (c) Murphy, A.; Dubois G.; Stack, T. D. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 5250-5251. (d) Kolb, H. C.; VanNieuwenhze, M. S.; Sharpless, K. B. *Chem. Rev.*, **1994**, 94, 2483-2547. (e) Andersson, M. A.; Epple, R.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41 (3), 472-475. (f) Chen, K.; Costas, M.; Kim, J.; Tipton, A. K.; Que, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 3026-3035. (g) Ryu, J. Y.; Kim, J.; Costas, M.; Chen, K.; Nam, W.; Que Jr., L. *Chem. Commun.*, **2002**, 1288-1289.
- [51] (a) Craig, J. A.; Harlan, E. W.; Snyder, B. S.; Whitener, M. A.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 2082-2091. (b) Baird, D. M.; Falzone, S.; Haky, J. E. *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 4561-4562.
- [52] (a) Hays, J. A.; Day, C. L.; Young, V.G.; Woo, L.K. *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 7601-7607. (b) Sastri, C. V.; Oh, K.; Lee, Y. J.; Seo, M. S.; Shin, W.; Nam, W. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45 (24), 3992-3995. (c) Visser, S. P.; Lee, Y. M.; Nam, W. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 7, 1027-1030. (d) Ishikawa, A.; Nakao, Y.; Sato, H.; Sakaki, S. *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 8154-8163.
- [53] (a) Rappé, A. K.; Goddard, W. A., III *Nature* **1980**, 285, 311. (b) Rappé, A. K.; Goddard, W. A., III *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 448-456.
- [54] Hogarth, G.; Konidaris, P. C.; Saunders, G. C.; *J. Organometallic Chemistry*, **1991**, 406, 153-157.
- [55] Arduengo, A. J.; Krafczyk, R.; Schmutzler, R; Craig, H. A.; Goerlich, J. R.; Marshall, W. J.; Unverzagt, M. *Tetrahedron*, **1999**, 55, 51, 14523-14534.
- [56] Furukawa, S.; Ohno, Y.; Shishido, T.; Teramura, K.; Tanaka, T. *ACS Catal.* **2011**, 1150–1153.
- [57] Hogarth, G.; Konidaris, P. C.; Saunders, G. C. *J. Organomet. Chem.* **1991**, 406, 153–157
- [58] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds Part B*, 6a ed. Wiley, Horboken, USA, 175.
- [59] Most, K.; Köpke, S.; Dall'Antonia, F.; Mösch-Zanetti, N. C. *Chem. Commun.* **2002**, 1676–1677.
- [60] Most, K.; Hossbach, J.; Vidovic, D.; Magull, J.; Mösch-Zanetti, N. C. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, 347, 463–472.
- [61] Lyashenko, G.; Saischek, G.; Pal, A.; Herbst-Irmer, R.; Mösch-Zanetti, N. C. *Chem. Commun.* **2007**, 701–703.

- [62] Lyashenko, G.; Jancik, V.; Pal, A.; Herbst-Irmer, R.; Mösch-Zanetti, N. C. *Dalton Trans.* **2006**, 1294–1301.
- [63] Hammes, B. S.; Chohan, B. S.; Hoffman, J. T.; Einwallner, S.; Carrano, C. J. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7800–7806.
- [64] Zhao, J.; Zhou, X.; Santos, A. M.; Herdtweck, E.; Romao, C. C.; Kühn, F. E. *Dalton Trans.* **2003**, 3736–3742.
- [65] Gómez, M.; Jansat, S.; Muller, G.; Noguera, G.; Teruel, H.; Moliner, V.; Cerrada, E.; Hursthouse, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1071–1076.
- [66] Günyar, A.; Betz, D.; Dress, M.; Herdtweck, E.; Kühn, F. E. *J. Mol. Cat. A*, **2010**, 331, 117–124.
- [67] Brown, A. E.; Eichler, B. E. *Tetrahedron Let.* **2011**, 52, 1960–1963.
- [68] Hartmann, H.; Beermann, C. Czempik, H. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1956**, 287, 261–272.
- [69] A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, S. Trofimenko, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3321–3323.
- [70] Platel, R. H.; White, A. J. P. Williams, C. K. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6840–6849.
- [71] Villanueva Sánchez, L. F. *Compuestos de coordinación de molibdeno con ligantes 1,2,3-triazoles 4,5-funcionalizados*, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de México, **2014**.
- [72] Radius, U.; Wahl, G.; Sundermeyer, J. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 848–857.
- [73] Jancik, V.; Peng, Y.; Roesky, H. W. *J. Am. Chem. Soc. Com.*, **2003**, 125, 1452–1453.
- [74] Vojtech, J.; Roesky, H. W.; Neculai, D.; Neculai, A. M.; Herbst-Irmer, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6192–6196.
- [75] Young, C. G. In *Biomimetic Oxidations Catalyzed by Transition Metal Complexes*; Meunier, B., Ed.; Imperial College Press: London, 2000; pp 415–459.
- [76] Limberg, C.; Büchner, M.; Heinze, K.; Walter, O. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 872–879.
- [77] Zanetti-Mösch, N. C.; Wurm, D.; Volpe, M.; Lyashenko, G.; Harum, B.; Belaj, F.; Baumgarten, J. *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8914–8921.
- [78] Emsley, J.; Hall, D. *The Chemistry of Phosphorous*, Harper & Row, **1976**, 82.
- [79] Berg, M.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 3035–3036.
- [80] Möst, K.; Köpke, S.; Dall'Antonia, F.; Zanetti-Mösch, N. C. *Chem. Commun.* **2002**, 1676–1677.
- [81] Enemark, J. H.; Young, C. G. *Adv. Inorg. Chem.* **1993**, 40, 1–88.
- [82] Roberts, S. A.; Young, C. G.; Kipke, C. A.; Cleland, W. E. Jr.; Yamanouchi, K.; Carducci, M. D.; Enemark, J. H. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3650–3656.
- [83] Craig, J. A.; Harlan, E. W.; Snyder, B. S.; Whitener, M. A. Holm, R. H. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2082–2091.
- [84] a) Rufanov, A. K. *Polyhedron.* **2001**, 20, 379–385. b) Fox, H. H.; Yap, K. B.; Robbins, J.; Cai, S.; Schrock, R. R. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2287–2289. c) Sullivan, C. A. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 13, 4072–4079.