



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Síntesis, caracterización y evaluación de interruptores moleculares
y moléculas con posible actividad óptica no lineal**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. C. Tomás Guerrero Briseño

Dr. Norberto Farfán García
Facultad de Química, Departamento de Química Orgánica

México, D. F., enero de 2016



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.

Universidad Nacional Autónoma de México
Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas

Jurado asignado:

Presidente	Dr. José Alfredo Vázquez Martínez	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. José Gustavo Ávila Zárraga	Facultad de Química, UNAM
Vocal	Dr. Luis Demetrio Miranda Gutiérrez	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dra. Patricia Guadarrama Acosta	Instituto de Inv. en Materiales, UNAM
Secretaria	Dra. María del Carmen Virginia Ortega Alfaro	Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio 225 del departamento de Química Orgánica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México con el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), número de becario: 245554.

Dr. Norberto Farfán García
Tutor

M. C. Tomás Guerrero Briseño
Candidato a doctor en ciencias químicas

Índice

1. Resumen/abstract	1
2. Introducción	5
3. Antecedentes	
3.1 Fundamentos de óptica no lineal	10
3.2 Modelo matemático para estimar la respuesta ONL	15
3.3 Determinación experimental del segundo armónico	17
3.4 Compuestos orgánicos e inorgánicos con propiedades ONL	18
3.5 Compuestos de coordinación con propiedades ONL	21
3.6 Interruptores moleculares basados en cambios conformacionales y actividad ONL	25
3.7 Reacciones de epoxidación	28
4. Objetivos	
4.1 General	35
4.2 Particulares	35
5. Resultados y discusión	
5.1 Compuestos de coordinación con molibdeno	36
5.1.1 Estrategia de síntesis	36
5.1.2 Caracterización por RMN	38
5.1.3 Caracterización por espectroscopia de IR	48
5.1.4 Espectroscopia de UV-Vis	49
5.1.5 Difracción de rayos X de monocristal	52
5.1.6 Análisis termogravimérico	56
5.1.7 Determinación de propiedades ONL por EFISHG	58
5.1.8 Estudio teórico	60
5.1.9 Evaluación de los compuestos 30a-30d como catalizadores en reacciones de epoxidación	62
5.1.10 Desarrollo experimental	67
5.2 Interruptor molecular derivado de la 4-nitroanilina con propiedades ONL	72
5.2.1 Estudios computacionales y propiedades fotofísicas	72
5.2.2 Síntesis	80
5.2.3 Caracterización por RMN	84
5.2.4 Estudio de difracción de rayos X de monocristal	95
5.2.5 Desarrollo experimental	97
6. Conclusiones	106
7. Bibliografía	108
8. Anexo: publicaciones	114

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio 225 del departamento de Química Orgánica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la asesoría del Dr. Norberto Farfán, con el apoyo económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), número de becario: 245554.

Participación en reuniones académicas

Seminario anual del programa de maestría y doctorado en ciencias químicas (*QUIMIUNAM*), con la plática: “*Synthesis and characterization of NLO based molecular switch derived from p-nitroaniline*”, impartida durante el mencionado simposio celebrado del 22 al 24 de abril de 2015 en la Facultad de Química de la UNAM.

Simposio *Molecular Chemistry with Applications in Materials and Catalysis* con la plática: “*Design, Synthesis and Evaluation of Molecular Switches Based on NLO Properties of 4-Nitroanilines*”, impartida durante el mencionado simposio celebrado del 23 al 25 de septiembre de 2013 en la Facultad de Química de la UNAM.

Segunda reunión de trabajo del proyecto interinstitucional CONACyT-SENER 153094 (2011) con la plática: “*Síntesis, caracterización y evaluación de moléculas con propiedades ONL y su posible aplicación en el diseño de interruptores moleculares*”, impartida durante dicha reunión, realizada los días 27 y 28 de junio de 2012 en la Facultad de Química de la UNAM.

Publicaciones generadas

T. Guerrero, P. G. Lacroix, H. García-Ortega, O. G. Morales-Saavedra, D. Agustin, N. Farfán, “*Enhanced NLO properties of molybdenum push-pull coordination compounds with tridentate ONO organic ligands*”. *Inorg. Chim. Acta* **2016**, 442, 10.

W. Wang, T. Guerrero, S. R. Merecias, H. García-Ortega, R. Santillan, J.-C. Daran, N. Farfán, D. Agustin, R. Poli, “*Substituent effects on solvent-free epoxidation catalyzed by dioxomolybdenum(VI) complexes supported by ONO Schiff base ligands*”. *Inorg. Chim. Acta* **2015**, 431, 176.

Estancia internacional

“*Síntesis y caracterización por métodos espectroscópicos de compuestos de coordinación de molibdeno y vanadio a partir de ligantes tridentados ONO y ONS derivados de dihidroxibenzaldehídos para su potencial aplicación en catálisis homogénea y heterogénea*”, llevada a cabo del 15 de octubre al 15 de diciembre de 2012 en el IUT, Castres, Francia bajo la asesoría del Dr. Dominique Agustin.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México (proyecto **PAPIIT-214513**), a la Facultad de Química y al Posgrado en Ciencias Químicas por haber proporcionado los medios para la realización de toda mi carrera, particularmente mis estudios de doctorado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para la realización de mi doctorado CVU **365764** y número de becario: **245554**. Al Laboratorio Internacional Asociado México-Francia, así como a los Dres. Pascal G. Lacroix y Dominique Agustin por el apoyo brindado para mi estancia en el extranjero.

A todo el personal de la coordinación del Posgrado en Ciencias Químicas, la Q.F.B. Josefina Tenopala, y Dra. Adela Rodríguez Romero por el apoyo y las facilidades brindadas para la realización de mis estudios de posgrado. A la Q. A. Renata Nava por la ayuda con los trámites administrativos.

Al Dr. Norberto Farfán García por todo el apoyo recibido durante estos años. A los miembros de mi comité tutor y a mi comité tutor ampliado, los Dres. Ma. Del Carmen Virginia Ortega Alfaro, Armando Ariza Castolo, Luis Demetrio Miranda Gutiérrez y Gustavo Ávila Zárraga por sus valiosos comentarios y sugerencias que hicieron que fuera posible redondear este trabajo.

Al jurado de este trabajo de tesis, los Dres. Ma. Del Carmen Virginia Ortega Alfaro, Patricia Guadarrama Acosta, Luis Demetrio Miranda Gutiérrez, Gustavo Ávila Zárraga y José Alfredo Vázquez Martínez por la paciencia y dedicación en la revisión de este trabajo y los valiosos comentarios al mismo.

A la Dra. Rosa Luisa Santillan Baca (CINVESTAV), por su valioso apoyo para la realización de este trabajo. A los técnicos de la USAI, especialmente a las profesoras Q. Maricela Gutiérrez Franco (IR, UV-Vis) y la Q. Georgina Duarte Lisci (EM, CG-EM) por las facilidades otorgadas para la caracterización de los compuestos, objeto de esta tesis.

Al Dr. Héctor García Ortega por todo el apoyo brindado para el desarrollo de esta tesis.

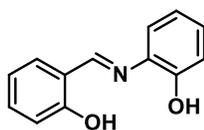
A mi familia.

Abreviaturas

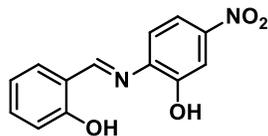
ONL	Óptica no lineal (NLO por sus siglas en inglés)
GEA	Grupo electroatractor
GED	Grupo electrodonador
EFISHG	Generación del segundo armónico inducido por campo eléctrico (Electric field induced second harmonic generation)
SHG	Generación del segundo armónico (Second harmonic generation)
SOS	Suma sobre los estados (Sum-over states)
HRS	Dispersión de Hyper-Rayleigh (Hyper-Rayleigh scattering)
ZINDO	Cancelación intermedia del traslape diferencial de Zerner (Zerner's intermediate neglect of differential overlap)
DFT	Teoría del funcional de la densidad (Density functional theory)
RMN	Resonancia magnética nuclear
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMSO- <i>d</i> ₆	Dimetilsulfóxido deuterado
COSY	Correlación homonuclear (Correlation spectroscopy)
HETCOR	Espectroscopia de correlación heteronuclear (Heteronuclear correlation spectroscopy)
HSQC	Espectroscopia de coherencia cuántica simple heteronuclear (Heteronuclear single quantum coherence spectroscopy)
HMBC	Correlación heteronuclear múltiple a través de dos o tres enlaces (Heteronuclear multiple bond correlation)
<i>t</i> -BuOH	Alcohol terbutílico
TBHP	Hidroperóxido de <i>t</i> -butilo (<i>Tert</i> -butyl hydroperoxide)
MCPBA	Ácido <i>m</i> -cloroperbenzoico (<i>meta</i> -chloroperbenzoic acid)
DCM	Diclorometano
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (Fourier transform infrared spectroscopy)
ATR	Reflectancia total atenuada (Attenuated total reflectance)
FID	Decaimiento por inducción libre (Free induction decay)
CG	Cromatografía de gases
HOMO	Orbital molecular ocupado de más alta energía (Highest occupied molecular orbital)

LUMO	Orbital molecular desocupado de más baja energía (Lowest unoccupied molecular orbital)
THF	Tetrahidrofurano
HRMS	Espectrometría de masas de alta resolución (High-resolution mass spectrometry)
ESI	Técnica de ionización por electrospray (Electrospray ionisation mass spectrometry)
TOF	Espectrometría de masas por tiempo de vuelo (Time of flight mass spectrometry)
esu	Unidades electrostáticas (Electrostatic units)
AL	Ácido de Lewis
TGA	Análisis termogravimétrico

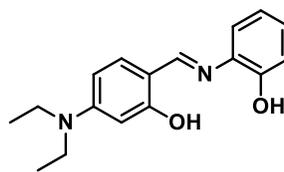
Lista de compuestos



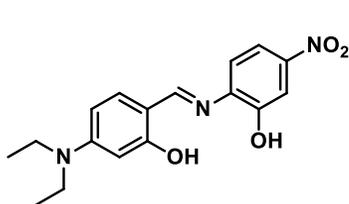
29a



29b



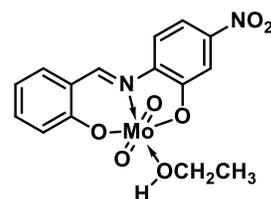
29c



29d



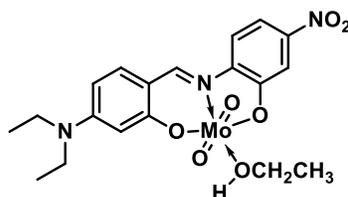
30a



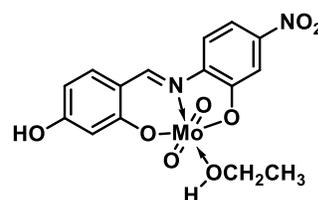
30b



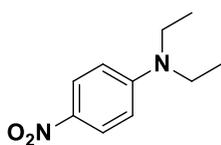
30c



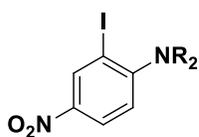
30d



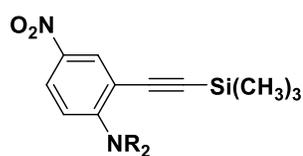
30e



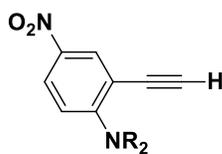
31b



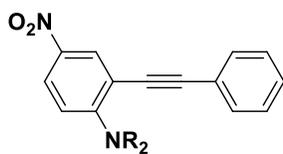
40a, R = H
40b, R = Et



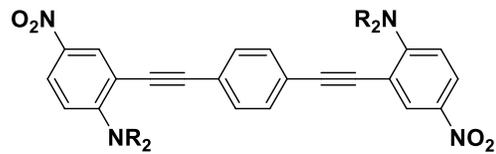
39a, R = H
39b, R = Et



32a, R = H
32b, R = Et



33a, R = H
33b, R = Et



7a, R = H
7b, R = Et

1. Resumen

Desde el descubrimiento del láser y algunos otros fenómenos de óptica no lineal, la ciencia de materiales ha creado sistemas con, cada vez mejores propiedades fotofísicas que han permitido la aplicación de dispositivos optoelectrónicos a la industria, la medicina y otras áreas de la química aplicada. La búsqueda de sistemas químicos robustos, estables y con mejores propiedades ópticas representa un reto para la ciencia de materiales; en este sentido el objetivo de esta tesis es el desarrollo de nuevas moléculas con propiedades de ONL, así como la aplicación de estas propiedades en la fabricación de un interruptor molecular, donde el efecto del dispositivo se manifiesta mediante la aparición/desaparición de una respuesta de ONL.

En esta tesis se describe la síntesis y caracterización de varios compuestos de coordinación de molibdeno; en un primer paso se realizó una reacción de condensación entre derivados de salicilaldehídos y 2-aminofenoles a reflujo de etanol, en un segundo paso se llevó a cabo la reacción de complejación entre el ligante preparado y el precursor metálico que permitió la obtención de los compuestos de coordinación con buenos rendimientos.

Se evaluaron las propiedades fotofísicas variando el ambiente electrónico del ligante, desde un sistema sin sustituyentes, hasta una sistema *push-pull*, siendo el nitro el grupo electroattractor, y como grupos electrodonadores el dietilamino y el grupo OH. El resultado de la evaluación de las propiedades fotofísicas confirmó la hipótesis sobre el potencial de estos sistemas para aplicaciones de ONL, siendo el compuesto *push-pull* con el sustituyente dialquilamino el que mejora las propiedades de ONL con respecto a los compuestos de boro y estaño que han sido descritos en la literatura.

De manera adicional el estudio teórico por métodos DFT ayudó a racionalizar los resultados obtenidos, y debido a la estabilidad térmica y química de estos compuestos se concluyó que son excelentes candidatos para el desarrollo de materiales con propiedades de ONL.

Asimismo, conociendo la oxofilia del centro metálico, se evaluó la actividad catalítica de estos compuestos en reacciones de transferencia de oxígeno, particularmente en la epoxidación del cicloocteno; siendo el compuesto con sustituyente nitro el más activo de todos.

Por otra parte, se sintetizaron los interruptores moleculares utilizando 4-nitroanilinas como cromóforos *push-pull* con propiedades de ONL, debido a que éstas han sido ampliamente documentadas. Mediante métodos DFT, se llevó a cabo el estudio teórico de una molécula con dos subunidades de 4-nitroanilina unidas mediante un espaciador de tipo dietinilbenceno, asimismo, se calculó el perfil energético de este compuesto así como sus correspondientes equilibrios conformacionales.

De manera adicional y a partir de la difracción de rayos X se pudo mejorar el estudio teórico haciendo variar el ángulo de rotación de una de las subunidades de nitroanilina en función del campo eléctrico aplicado, como resultado se obtuvo una curva de histéresis que permite afirmar que este sistema es un excelente candidato para funcionar como interruptor molecular.

Abstract

Since the discovery of the laser and some modern nonlinear optics (NLO) effects, material science has created chemical systems with enhanced photophysical properties which have led to the application of optoelectronic devices in industry, medicine and other fields of applied chemistry.

The quest for new robust chemical systems, with higher stability and with better optical properties is a challenge for materials science; within this context, the goal of this work was to develop new molecules with NLO properties, and furthermore, the application of NLO properties to the design of a molecular device, in this case, a molecular switch where the switching activity is shown by the appearance/disappearance of NLO response.

In this thesis the synthesis and characterization of several molybdenum coordination compounds is described. In the first step of the synthesis, a condensation reaction between salicylaldehyde derivatives and 2-aminophenols was carried out at reflux temperature in ethanol. In the second step, a complexation reaction between the ligand and the metallic precursor was carried out to afford the desired coordination compounds in good yields.

Photophysical properties of coordination compounds with different electronic environments were evaluated using a ligand without substituents, and a *push-pull* system with a nitro as electron withdrawing group, and diethylamino and hydroxyl groups as electron donors. As a result of our measurements, our hypothesis was confirmed; thus, the molybdenum *push-pull* compound with diethylamine as substituent showed enhanced NLO properties compared with previously reported boron and tin derivatives.

DFT studies helped us to rationalize experimental results. The thermal and chemical stability of the prepared compounds allowed us to conclude that these complexes are excellent candidates to be used in the development of new NLO materials.

Additionally, knowing the oxophilic character of molybdenum, a further study concerning with catalytic activity of the above mentioned compounds towards oxygen transfer reactions were carried out; thus, we studied the epoxidation of cyclooctene and our conclusion is that the nitro substituted compound is the most active for this transformation.

In the second part of the thesis, two molecular switches were synthesized using 4-nitroanilines as ONL *push-pull* chromophores, mainly because these compounds have been exhaustively studied; DFT methods of a molecule consisting of two subunits of 4-nitroaniline linked by a diethynylbenzene spacer showed the energy profile of the compound as well as the conformational equilibrium.

Additionally, X-Ray diffraction studies allowed us to improve theoretical studies varying the rotation angle of one of the 4-nitroaniline subunits as a function of the applied electric field resulting in hysteresis loop, which allowed us to confirm our hypothesis about the feasibility of this molecule to be an excellent molecular switch.

2. Introducción.

El estudio de las propiedades de óptica no lineal (ONL) comienza con el descubrimiento del láser en la década de los sesentas, inicialmente, el efecto fue estudiado en sólidos inorgánicos como el niobato de litio (LiNbO_3) y el fosfato diácido de potasio (KH_2PO_4), no obstante pasó poco tiempo antes de descubrir que existían algunos sólidos orgánicos capaces de exhibir este tipo de propiedades.

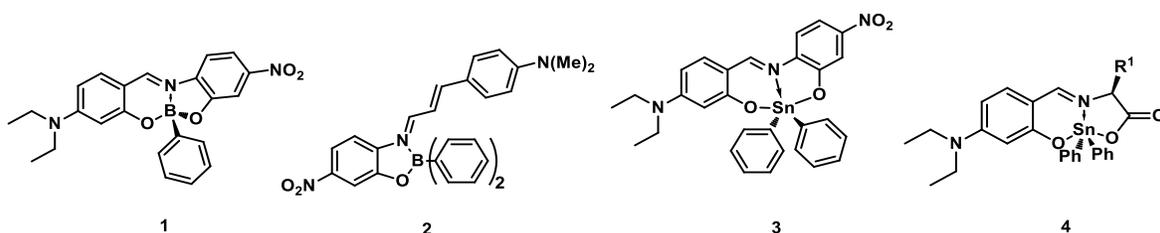
La ventaja de los compuestos orgánicos sobre los compuestos inorgánicos es que los primeros pueden ser modificados en dos propiedades básicas para el efecto de óptica no lineal: su ambiente cristalino y su ambiente electrónico gracias a la introducción de grupos funcionales adecuados para lograr este fin, dentro de los inconvenientes de los sólidos orgánicos se encuentra, su baja resistencia térmica y su reactividad química, relativamente alta.

Para que un compuesto orgánico exhiba propiedades de ONL es necesario que posea un sistema π -conjugado y un momento dipolar diferente de cero, esto es, que cuente con un grupo electrodonador y uno electroattractor en los extremos del sistema conjugado, adicionalmente, para su aplicación en estado sólido, es deseable que cristalicen en grupos no centrosimétricos. En moléculas orgánicas, dentro de los sistemas π -conjugados, una mayor separación de carga puede ser fácilmente obtenida a través de la deslocalización de los electrones π , lo cual significa que la respuesta de óptica no lineal puede ser modulada en comparación con los compuestos inorgánicos.

Las propiedades ópticas no lineales de ciertos materiales orgánicos han permitido el desarrollo de nuevos dispositivos en el campo de la optoelectrónica, con potencial aplicación como dispositivos en el área de las telecomunicaciones, almacenamiento de información, sensores y nuevas técnicas microscópicas [1,2].

Con objeto de mejorar las propiedades de estabilidad térmica, planaridad, conjugación y ambiente electrónico de moléculas orgánicas que puedan ser aplicadas en el campo de la óptica no lineal, han sido probados varios compuestos de coordinación, en ese sentido la presencia de un centro metálico en la molécula confiere una mejor estabilidad térmica, además de modular el ambiente electrónico de los sistemas *push-pull* [1,3].

En ese sentido, nuestro equipo de investigación ha publicado la caracterización y evaluación de propiedades de óptica no lineal de varios derivados de boro (**1**, **2**) [4,5] y de estaño (**3**, **4**) [6,7] obtenidos mediante la reacción de bases de Schiff con los ácidos borónicos y óxidos de dialquilo y difenilo estaño correspondientes.

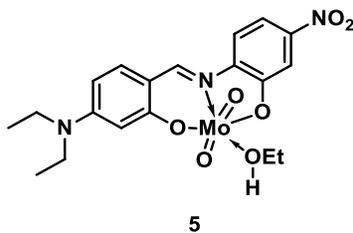


El papel del centro metálico, su esfera de coordinación y la naturaleza de los ligantes han sido factores ampliamente descritos por nuestro grupo de investigación, a este respecto se ha obtenido una relación directa entre la planaridad provista por la esfera de coordinación, en las propiedades de óptica no lineal, inclusive ha sido estudiado el efecto de la quiralidad del ligante en las propiedades de óptica no lineal de los compuestos obtenidos [3].

En cuanto a los centros metálicos que han sido probados se encuentran níquel, cromo, tungsteno, rutenio [1,3], por supuesto boro y estaño; no obstante hasta nuestro conocimiento existen muy pocos trabajos que describen las propiedades de óptica no lineal de compuestos de coordinación de molibdeno.

Hasta ahora los compuestos de molibdeno que han sido probados dentro de este campo, son compuestos puramente inorgánicos en los cuales se han estudiado sus propiedades de óptica no lineal tanto de segundo como de tercer orden [8,9].

En este trabajo se describe lo que se puede considerar un paso subsecuente en la optimización de las propiedades ópticas de este tipo de compuestos. Se ha descrito la síntesis, caracterización espectroscópica, evaluación de las propiedades fotofísicas y el análisis computacional de compuestos de coordinación de molibdeno (**5**). Como oligoelemento el molibdeno es abundante en una serie de sistemas biológicos y además el grupo dioxomolibdeno (MoO_2) se puede coordinar con ligantes tri y tetradentados en ambientes octaédricos, lo cual implica una esfera de coordinación prácticamente plana en el plano ecuatorial de la esfera de coordinación.

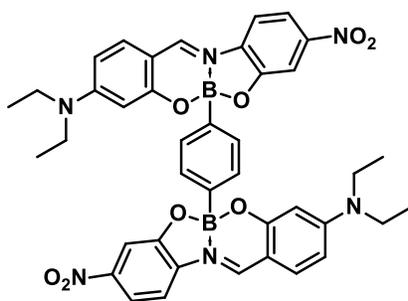


Por el método de EFISHG fueron evidenciadas las propiedades de ONL de la molécula de molibdeno y al mismo tiempo fue llevado a cabo el estudio teórico correspondiente que explica los resultados obtenidos. Junto con esta información, se evaluó la estabilidad térmica de este tipo de complejos evidenciando que la entidad *push-pull* es estable hasta temperaturas mayores a los 200 °C lo cual es óptimo considerando que la temperatura de funcionamiento de los rayos láser para estas aplicaciones es menor.

Como se verá en la sección 3.7, un aspecto adicional en la química de los compuestos de coordinación de molibdeno, es su aplicación como catalizadores para reacciones de epoxidación, todo

esto aprovechando la oxofilia del molibdeno, por lo que decidimos evaluar la actividad catalítica de los compuestos sintetizados en la reacción de epoxidación del cicloocteno, en cuyo caso obtuvimos buenos resultados, además se realizó el estudio correspondiente de química computacional que explica el papel que jugaron los sustituyentes del ligante en la actividad catalítica de nuestro sistema.

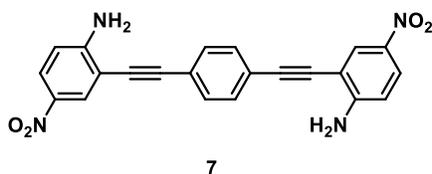
Por otro lado, un campo de particular interés es el de los interruptores moleculares. La naturaleza de un interruptor molecular, así como el tipo de estímulo que realiza el cambio entre las posiciones encendido-apagado se encuentra bien documentado. Dentro de nuestro grupo de trabajo se han preparado moléculas que exhiben propiedades de óptica no lineal y se encuentra publicada la síntesis de un interruptor molecular (**6**) basado en esta propiedad [10].



6

La molécula **6** demostró tener los dos estados que corresponden a las posiciones apagado/encendido de un interruptor molecular, cuando el compuesto se somete a un campo eléctrico, el interruptor exhibe propiedades de ONL (encendido), sin embargo el conformero más estable de dicha molécula es aquel en el que, el momento dipolo de la molécula se anula, lo que implica que una vez que se suspende el campo eléctrico, el sistema regresa de manera espontánea a su posición de apagado, en la cual no presenta propiedades de óptica no lineal.

En este caso, *p*-nitroanilina es una típica molécula *push-pull*, cuyas propiedades de ONL están bien estudiadas y descritas en la literatura [1], por esta razón escogimos este sistema para el diseño del siguiente paso en la búsqueda de un interruptor molecular basado en propiedades de óptica no lineal. Por métodos computacionales se estudió el perfil energético de dos moléculas de *p*-nitroanilina unidas por medio de un espaciador aromático, fenilo en este caso y unidas mediante un triple enlace (7), el resultado es una molécula que mediante estudios teóricos muestra dos mínimos de energía, en ambos casos la conjugación del sistema es total y la interacción entre ambos dipolos es despreciable encontrándose una barrera rotacional bien establecida que define la interconversión entre ambos conformeros.



Por otro lado, se estudió el efecto de un campo eléctrico en el equilibrio conformacional de dicho sistema, la conclusión es que la molécula estudiada presenta histéresis, lo cual es una condición necesaria para la existencia de un interruptor molecular. Con el estudio teórico como antecedente, la molécula 7 fue sintetizada y caracterizada, al mismo tiempo fue resuelta su estructura por difracción de rayos X comprobando la hipótesis sobre la planaridad de este sistema y con ello se comprobó la factibilidad de la aplicación del concepto.

3. Antecedentes.

3.1 Fundamentos de óptica no lineal.

Durante las últimas décadas, el campo de la óptica no lineal (ONL) se ha convertido en un área en rápida expansión por sus aplicaciones potenciales en telecomunicaciones, computación y procesamiento de señales ópticas [11-13]. En particular, los materiales con propiedades de óptica no lineal han sido utilizados en procesamiento de imágenes, interruptores moleculares, procesamiento óptico de datos de manera rápida, generación de nuevas frecuencias y absorción de múltiples fotones [14,15].

La interacción de la radiación electromagnética con la materia es un fenómeno ampliamente estudiado y con muchas aplicaciones desde su descubrimiento [16]. Cuando un haz de luz atraviesa un material y la radiación no sufre ninguna modificación en cualquiera de sus propiedades, como por ejemplo longitud de onda o frecuencia, amplitud, polarización o intensidad, se dice que el material exhibe una respuesta fundamentalmente lineal. Por otra parte, un material exhibe una respuesta óptica no lineal cuando alguna de las propiedades de la onda se modifica, como consecuencia de una interacción entre el material y la onda electromagnética, este tipo de respuestas se logra cuando la fuente de la radiación es intensa y altamente focalizada, como por ejemplo un rayo láser [17].

En el primer artículo que documentó un efecto de óptica no lineal., Franken y colaboradores [17] estudiaron la generación del segundo armónico en un cristal de cuarzo, este efecto se manifiesta mediante un doblamiento de frecuencia, esto es, un rayo láser con una longitud de onda original (frecuencia ω) que puede ser convertido a una luz de diferente frecuencia (2ω) al atravesar un material con propiedades de óptica no lineal [17]. La generación del segundo armónico ocurre cuando se aplica

un campo eléctrico alrededor de un medio cristalino y la luz incidente que cruza el medio no es igual al rayo refractado, pues cambia la frecuencia (se manifiesta mediante un cambio en la longitud de onda), la amplitud, la polarización, la trayectoria y otras características de propagación de la luz (**Figura 1**). Como resultado, la longitud de onda es la mitad de la longitud de onda incidente, lo que permite algunos procesos de almacenamiento de información con una mayor longitud de onda.

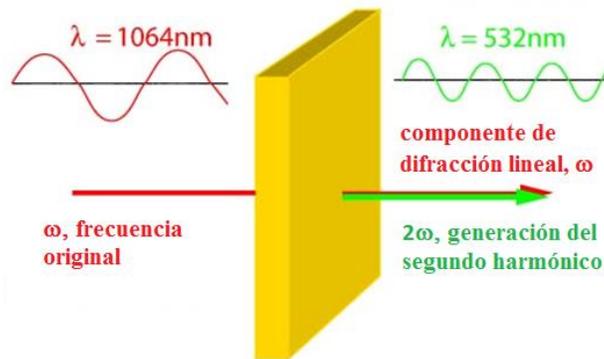


Figura 1. Respuesta óptica lineal y no lineal cuando una onda luminosa atraviesa un material con propiedades ONL.

En general pueden ser observados fenómenos de orden superior, no obstante para evidenciar este tipo de respuesta, se requieren fuentes de láser cada vez más intensos. Los fenómenos de tercer orden serán particularmente útiles para la generación de dispositivos moleculares, particularmente aplicados a la informática debido a que el tiempo de respuesta es sustancialmente más corto y la simetría del material para este tipo de aplicaciones no es un factor importante para este tipo de aplicación [18].

A nivel molecular, la interacción de un campo electromagnético con un material con propiedades de óptica no lineal induce una polarización que puede ser vista como un desplazamiento instantáneo de la densidad electrónica de una molécula, debido al campo electromagnético aplicado. La deslocalización de la densidad electrónica da como resultado una separación de carga, con un

momento dipolo molecular (μ), el cual se puede expresar como una suma de términos que describe la ecuación 1:

$$\mu(E) = \mu_0 + \alpha E + \beta E^2 + \gamma E^3 + \dots (1)$$

En dicha ecuación, μ_0 es el componente del momento dipolo inducido y E es el componente del campo electromagnético aplicado. El coeficiente α se refiere a la polarizabilidad lineal y los coeficientes β y γ son los coeficientes que describen la respuesta no lineal. El primer coeficiente de hiperpolarizabilidad β representa la respuesta no lineal de segundo orden. En este caso, la generación del segundo armónico corresponde a este coeficiente. El segundo coeficiente de hiperpolarizabilidad γ describe la respuesta de tercer orden y así sucesivamente [3].

La primera evidencia experimental de la generación del segundo armónico se obtuvo en cuarzo, poco a poco se fueron estudiando otro tipo de moléculas. En primera instancia se estudiaron sólidos inorgánicos que, tanto por su ambiente electrónico así como por su ambiente cristalino, mostraron un comportamiento adecuado para este tipo de aplicaciones. Posteriormente se descubrió que había ciertos materiales orgánicos que también exhibían esta actividad [19].

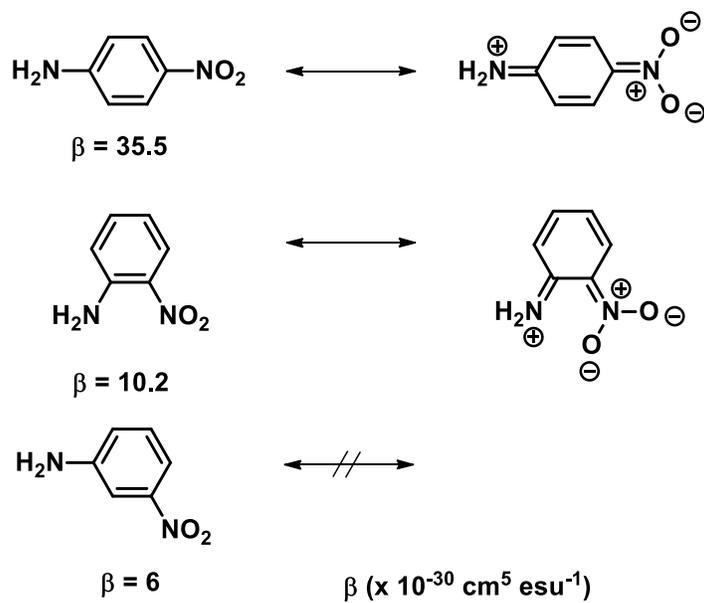
El hecho de que materiales orgánicos pudieran exhibir este tipo de propiedades es muy interesante pues a diferencia de los compuestos inorgánicos, la reactividad de los compuestos orgánicos hace posible que puedan ser funcionalizados de manera que se introduzcan grupos funcionales que permitan modular la distribución de la densidad electrónica y su ambiente cristalino y con esto, hacer más eficiente o modular la respuesta óptica no lineal, lo cual no es posible con las moléculas inorgánicas pues sus propiedades están perfectamente definidas y prácticamente no pueden alterarse.

Dentro de las características estructurales que debe poseer un compuesto orgánico para presentar propiedades de óptica no lineal de segundo orden, se encuentra la de tener en su estructura grupos electrodonadores y electroattractores unidos por un sistema π conjugado. A este modelo se le conoce como *push-pull* y dicha arquitectura provee a la molécula de un proceso de transferencia de carga intramolecular (**Figura 2**) que va de donador a aceptor [20,21].



Figura 2. Arquitectura *push-pull*.

Respecto a la estructura *push-pull*, hay varios factores que contribuyen al aumento de las propiedades de óptica no lineal en compuestos orgánicos. En primera instancia, la posición relativa de los grupos donador-aceptor a lo largo del sistema π conjugado; la nitroanilina es un compuesto orgánico, aromático y por definición el arquetipo de la arquitectura *push-pull*, tiene tres isómeros, la actividad óptica no lineal de cada uno ha sido determinada experimentalmente y se sabe que dicha actividad aumenta en el orden *m*-nitroanilina < *o*-nitroanilina < *p*-nitroanilina [22], esto debido a que en los isómeros *orto* y *para* existen las correspondientes estructuras resonantes en las cuales ambos grupos participan en la deslocalización de la densidad electrónica, lo cual no ocurre en el isómero *meta* (**Esquema 1**).



Esquema 1. Estructuras resonantes de los tres regioisómeros de la nitroanilina.

Por otro lado ha sido estudiada la naturaleza de los grupos electrodonador y electroatractor, al respecto se ha estudiado una gran cantidad de grupos electrodonadores y se ha establecido que el mejor grupo donador de densidad electrónica son las dialquilaminas (-NR₂) y la habilidad donadora decrece en el siguiente orden: -NR₂ > -NHR > -NH₂ > -OR > -OH > -CH₃. También, se sabe que el mejor grupo electroatractor es el grupo nitro (-NO₂) y la capacidad electroattractora decrece en el siguiente orden: -NO₂ > -CN > -CHO > -COR, en ambos casos R es un grupo alquilo o arilo [23].

Un factor más que ha sido estudiado es la longitud y naturaleza del sistema π conjugado, a este respecto, como sistemas conjugados han sido estudiados una gran cantidad de compuestos: benceno, azobenceno, estilbena, bifenilo y heterociclos aromáticos [24,25]. En general para todos estos sistemas, los heterociclos aromáticos con azufre (tiofenos) se caracterizan por favorecer la deslocalización de densidad electrónica, por ello no es accidente que sea tan común encontrar compuestos tanto como moléculas pequeñas como polímeros a base de tiofeno para aplicaciones de óptica no lineal [26].

En cuanto a la extensión del sistema π conjugado, es conocido el hecho de que al aumentar el sistema conjugado las propiedades de óptica no lineal mejoran, pero, también se sabe que los alquenos son mejores grupos que los sistemas aromáticos para el proceso de transferencia de carga intramolecular [24,25].

Finalmente, un aspecto estructural que hay que considerar para la aplicación de estas moléculas en el estado sólido, es el ambiente en el que cristaliza la molécula. Para los fenómenos de segundo orden, el compuesto debe cristalizar en ambientes no centrosimétricos [27,28]. Una estructura no centrosimétrica carece de un centro de inversión. Hay que recordar que la generación del segundo armónico es proporcional a la polarización de la molécula, por lo tanto, es importante recalcar que en el material molecular, la generación del segundo armónico es el resultado de un fenómeno supramolecular. Por tanto la polarizabilidad anisotrópica en 3D depende no sólo de la simetría molecular, sino de la simetría del arreglo supramolecular. Desde el punto de vista matemático, el efecto SHG es un tensor de tercer orden lo que implica que de los 32 grupos puntuales conocidos, sólo en 18 se puede observar este efecto [29].

3.2 Modelo matemático para estimar la respuesta ONL.

Para estimar la respuesta de ONL de cromóforos simples se puede utilizar el modelo conocido como de dos niveles. La generación del segundo armónico puede ser concebida tomando en cuenta el momento dipolo de un estado basal molecular y el momento dipolo en un estado excitado, de ahí la relevancia de evaluar las propiedades fotofísicas de los cromóforos con propiedades de ONL mediante espectroscopía de UV-Vis. Al interactuar el componente del campo eléctrico de la fuente de radiación electromagnética (láser) con el estado basal de la molécula, se brinda la energía necesaria

para generar un estado excitado. Este nuevo estado cuántico puede ser descrito como una combinación lineal del estado basal y el estado excitado del sistema [30].

En el estado excitado cambia la distribución de densidad electrónica de tal manera que la nueva distribución de densidad electrónica en la molécula es una suma de la contribución de la misma en los estados basal y excitado. La formación virtual de estos estados se conocen como transiciones virtuales, y la concepción de dichos estados forma la base del formalismo conocido como SOS (suma sobre los estados) [30].

En general, el modelo matemático para estimar la generación del segundo armónico, suponiendo la existencia de un solo estado excitado, y suponiendo que el tensor β_{iii} domina la respuesta ONL en un proceso de transferencia de carga en una sola dirección, se establece mediante la ecuación 2 [31]:

$$\beta = \sum_i \frac{3e^2 \hbar f \Delta\mu}{2m(\Delta E)^3} \chi \frac{(\Delta E)^4}{((\Delta E)^2 - (2\hbar\omega)^2)((\Delta E)^2 - (\hbar\omega)^2)} \quad (2)$$

En esta ecuación, ΔE es la energía de transición de más baja energía, $\Delta\mu$ es el cambio de momento dipolo entre el estado basal y el primer estado excitado, f es la probabilidad de la transición, como fuerza de oscilador, que puede ser relacionado con el coeficiente de extinción molar ϵ mediante la relación: $f = \int \epsilon d\nu$, y finalmente $\hbar\omega$ es la energía del láser incidente.

Con el modelo de dos niveles ha sido posible estimar la hiperpolarizabilidad β de varios cromóforos orgánicos donde la transferencia de carga intramolecular se establece como un vector que recorre el sistema conjugado siempre en la dirección donador \rightarrow aceptor. El modelo de dos niveles permite un análisis simple y directo de los parámetros determinantes de β . Los valores de respuesta

ONL a nivel macroscópico pueden ser estimados mediante el uso de métodos espectroscópicos, como por ejemplo la espectroscopia de UV-Vis, donde se obtiene de manera experimental la energía de la transición dominante en la molécula ($\lambda_{\text{máx}}$) y la probabilidad de la transición (ϵ). El momento dipolo de la molécula en estado basal puede ser medido independientemente mediante el modelo de Guggenheim [32], y el momento dipolo del estado excitado puede ser determinado mediante el modelo solvatocrómico [33,34].

3.3 Determinación experimental del segundo armónico.

En general, la técnica más común para la determinación del coeficiente β (hiperpolarizabilidad) es la generación inducida por un campo eléctrico del segundo armónico (EFISHG) [35]. Esta técnica permite determinar el producto $\mu\chi\beta$ cuando se aplica un campo eléctrico a una disolución del cromóforo de interés y al mismo tiempo se hace incidir un rayo láser. El valor de β puede ser obtenido si se mide el momento dipolo μ de manera independiente [36].

De manera alternativa, para moléculas con carga y para otro tipo de distribuciones electrónicas también se puede usar la técnica de barrido de “Hyper-Rayleigh” (HRS) [37-39]. La ventaja que ofrece esta técnica con respecto a la anterior, es que no es necesario conocer el momento dipolo de la molécula.

Es importante mencionar que hasta el momento ha sido mencionado el coeficiente de hiperpolarizabilidad β , que es una característica de la respuesta de ONL a nivel molecular, no obstante para la ciencia de materiales ha sido muy importante la respuesta de ONL a nivel macroscópico, para un material ésta respuesta se caracteriza por el coeficiente χ^2 [18,35]. La generación del segundo armónico a nivel macroscópico (χ^2) se puede obtener mediante el método de polvos de Kurtz [40],

en la cual una muestra en polvo es irradiada con un láser. La luz emitida dispersada en generación del segundo armónico es colectada y comparada con una muestra de referencia, como el cuarzo o urea, para obtener una medida de la eficiencia en la generación del segundo armónico. De esta manera se pueden obtener los valores de χ^2 sólo en materiales con ambientes no centrosimétricos.

3.4 Compuestos orgánicos e inorgánicos con propiedades ONL.

Se sabe que, los primeros sólidos inorgánicos cuyas propiedades de óptica no lineal fueron estudiadas son el LiNbO_3 y el KH_2PO_4 , los cuales presentan una intensa actividad óptica no lineal de segundo orden y tienen una excelente resistencia al daño óptico [41]. En los últimos 30 años han sido encontrados materiales orgánicos y poliméricos del tipo orgánico que muestran mejores propiedades fotofísicas tales como: tiempo de respuesta, mejores características de procesamiento y una elevada resistencia tanto térmica como al daño óptico. Todo esto derivado de la gran versatilidad que tienen los compuestos orgánicos para ser funcionalizados [42,43].

Entre los compuestos orgánicos más utilizados en ONL hay que destacar moléculas basadas en benceno, estilbenos y azobencenos, todos estos funcionalizados con sistemas electrodonadores y electroattractores. Han sido favorecidas las moléculas que producen un valor alto de χ^2 (**Figura 3**) y que poseen grupos funcionales que inducen al sistema a cristalizar en ambientes no centrosimétricos. Actualmente, se encuentran descritos compuestos orgánicos con altos valores de β como lo es el 3-metil-4-metoxi-4'-nitroestilbeno (**8**), el cual exhibe una generación de segundo armónico superior a 1250 veces la de la urea. No obstante su alto valor de coeficiente de hiperpolarizabilidad, que es comparable con el fosfato diácido de potasio, desgraciadamente su bajo punto de fusión (109 °C) y su pobre transparencia óptica debajo de 500 nm, son serias limitantes para el uso comercial de este compuesto en aplicaciones ONL [27,44].

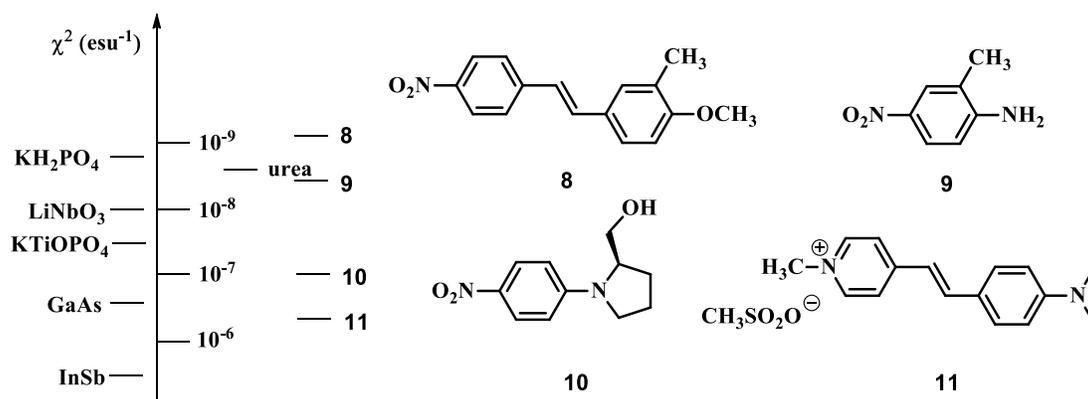


Figura 3. Valores de hiperpolarizabilidad macroscópica para algunos cromóforos comerciales.

Por otro lado, respecto a los compuestos inorgánicos con molibdeno, en la literatura se pueden encontrar varios ejemplos de moléculas inorgánicas que contienen ese centro metálico y cuyas propiedades de ONL han sido investigadas. Por ser de importancia para este trabajo, se aborda exclusivamente la generación del segundo armónico en compuestos de molibdeno.

En cuanto al estudio de las propiedades fotofísicas de moléculas con este metal, la determinación de las propiedades de ONL de segundo orden ha sido llevada a cabo principalmente en sólidos puramente inorgánicos [45,46,47], mientras que la investigación de compuestos de coordinación ha sido mucho más limitada [8,9].

Con respecto a los sólidos inorgánicos, se sabe que el molibdeno presenta una alta afinidad por el oxígeno y es estable como oxoanión o en general en un altos estados de oxidación, por lo general se encuentra como entidades de tipo MoO_4 con base en sus características electrónicas y químicas, este tipo de subunidad presenta un momento dipolo bien definido, esta característica ha sido utilizada por ejemplo en la síntesis de un cristal del tipo MgTeMoO_6 [47], donde el momento dipolo de la subunidad de MoO_4 , contribuye con los momentos dipolo de los óxidos correspondientes

de telurio y magnesio dando como resultado una molécula no centrosimétrica que cristaliza en un grupo espacial de tipo ortorrómbico y que presenta un alta eficiencia en la generación del segundo armónico, en su trabajo, Tao y colaboradores señalaron que la respuesta ONL de este cristal es consecuencia de las propiedades de ONL de las subunidades a partir de las cuales se sintetizó dicha molécula inorgánica, entre ellas destaca el MoO_4 [47].

Por otro lado, el efecto electrónico del molibdeno ha sido explorado por el grupo de Wang, en su trabajo ha descrito la posibilidad de preparar un compuesto inorgánico de tipo push-pull a partir de un polioxometalato de tipo vanadomolibdato con estructura de Wells-Dawson modificada [45], un polioxometalato es un compuesto inorgánico poliatómico generando estructuras cerradas tridimensionales unidas mediante átomos de oxígeno; al respecto este trabajo describe el modelo teórico de una estructura inorgánica donde se sabe que los átomos de vanadio en la estructura se comportan como fuertes aceptores de densidad electrónica mientras que en este caso los átomos de molibdeno se comportan esencialmente como donadores, el resultado es una estructura inorgánica de tipo donador-aceptor que muestra una buena respuesta de ONL [45].

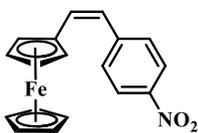
Finalmente, en cuanto a la estructura que muestran los compuestos inorgánicos, es un hecho conocido que una de las desventajas de los compuestos inorgánicos es que cristalizan en ambientes bien establecidos y a partir de ahí, no es fácil modular su respuesta de ONL [46]; con objeto de modular la respuesta de ONL de un hexamolibdato, el grupo de Su publicó el estudio teórico de un material híbrido inorgánico-orgánico diseñado a partir de un hexamolibdato que actúa como donador sustituido con terpiridinas, que actúan como aceptores de densidad electrónica utilizando un anillo de benceno como grupo espaciador, el resultado fue una estructura robusta *push-pull* altamente robusta con una excelente transferencia de carga intramolecular que exhibe mejores propiedades de ONL con respecto a los demás análogos inorgánicos [46].

A partir de estos ejemplos se puede afirmar que el centro metálico de molibdeno puede cumplir con varios papeles en las propiedades de ONL de los materiales que lo contienen, por un lado desde el punto de vista estructural favorecen la generación de sistemas no centrosimétricos, característica que es necesaria para la generación del segundo armónico. Por otro lado, los molibdatos se han identificado como donadores de densidad electrónica y pueden ser explorados con este fin para el desarrollo de materiales con propiedades de ONL.

Hasta donde tenemos conocimiento, la aplicación de estos principios a los compuestos de coordinación no ha sido lo suficientemente explotada, se han preparado sistemas de molibdeno con ligantes orgánicos [8,9] cuyas propiedades fotofísicas, especialmente con respecto a la SHG hasta ahora no han sido plenamente explotadas, al respecto se ha evidenciado que el efecto solvatocrómico y el ambiente electrónico de los ligantes es un efecto muy importante que debe ser analizado y diseñado con cuidado para introducir los grupos funcionales necesarios para generar moléculas cuya respuesta de ONL pueda ser cada vez mas eficiente.

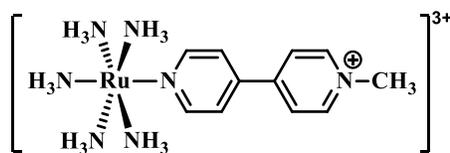
3.5 Compuestos de coordinación con propiedades ONL.

A finales de la década de los años ochenta se publicó un reporte que describió la eficiencia en la generación del segundo armónico a partir de derivados del ferroceno [48]. En este artículo, Green y colaboradores describieron la generación del segundo armónico en un orden de 62 veces el de la urea (1.907 μm) en un cristal de *Z*-1-ferrocenil-2-(4-nitrofenil)etileno (**12**). Este resultado dio origen a varias estructuras de derivados de ferroceno que pudieran cristalizar en ambientes no centrosimétricos.

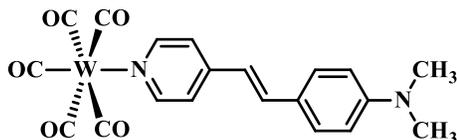


12

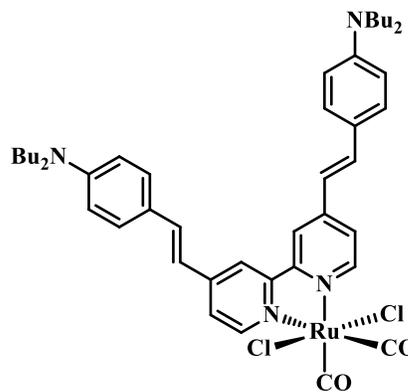
A partir del papel que jugó el ferroceno **12** en óptica no lineal y comprobando el potencial que tenían los compuestos de coordinación fue, evidente que el modelo podía funcionar muy bien para generar una nueva clase de cromóforos con propiedades de óptica no lineal; por ejemplo se encuentra bien documentado el ambiente electrónico tan rico que exhiben los sistemas metal-piridina, de hecho, dependiendo de la naturaleza del ligante, el centro d^6 (Ru^{II} , Cr^0 , W^0) puede actuar como donador de densidad electrónica con respecto a una piridina sustituida con grupos electroattractores (**13**) [49], o incrementar el carácter débilmente electroattractor de la piridina cuando se encuentra al extremo de un sistema π conjugado con otro grupo electrodonador (**14**, **15**) [50,51].



13



14

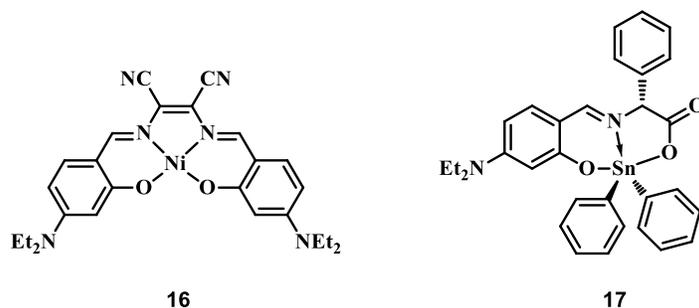


15

El hecho de que un centro metálico pueda ser, en un caso donador y en otro aceptor, fue decisivo para despertar el interés en este tipo de compuestos. La naturaleza ONL de cualquier ligante orgánico es concebida en términos del vector de transferencia de carga intramolecular del donador al aceptor, a través del sistema conjugado. No obstante, al introducir el centro metálico en el ambiente

electrónico, y al ser éste capaz de mostrar un efecto electrodonador y electroattractor, hace posible la idea de que el centro metálico de hecho puede modular la respuesta ONL. El modular la respuesta ONL se refiere a la capacidad de mejorar el proceso de transferencia intramolecular y con ello incrementar la respuesta ONL de toda la molécula, todo esto aunado al hecho de que el centro metálico es capaz de ayudar a las moléculas a presentar una estructura no centrosimétrica en el estado sólido [3].

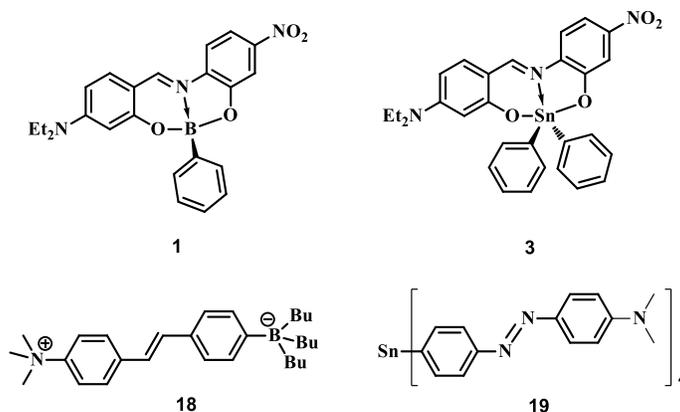
Como un modelo relativamente simple para el estudio de estos procesos, varios compuestos de coordinación a partir de bases de Schiff fueron utilizados para estos fines. En una base de Schiff, el efecto de transferencia de carga intramolecular en una dimensión y el efecto de la coordinación con un centro metálico, hace posible el estudio exhaustivo de las propiedades ONL en ligantes derivados de bases de Schiff (**16**, **17**) [3,52,53].



En ese sentido, las bases de Schiff son compuestos que cuando se diseñan de acuerdo al modelo *push-pull*, son moléculas fáciles de sintetizar y permiten la formación de complejos termodinámicamente estables con muchos centros metálicos, lo que ha permitido que se desarrollen una gran cantidad de trabajos que describen este tipo de estructuras. En este contexto, y tomando en cuenta la necesidad de la cristalización en ambientes no centrosimétricos, se han introducido bases de Schiff con centros estereogénicos [54], lo que permite que el compuesto de interés presente

mejores valores de β , como consecuencia resultado del ambiente asimétrico en que cristalizan estos derivados quirales.

A partir del descubrimiento del papel que juega un centro metálico en la actividad ONL, se han preparado compuestos de boro y estaño derivados de bases de Schiff. Los cromóforos de boro (**1**, **18**) y estaño (**3**, **19**) fueron utilizados para estudiar el efecto electroattractor del centro metálico. En el boro por ejemplo, tomando en cuenta el orbital p vacante [54] o bien, la capacidad donadora de un boro con carga negativa derivado de especies zwitteriónicas [55,56]. Ejemplos representativos de estas especies son mostradas a continuación [4,53,57].



El efecto de la coordinación con el centro metálico se evidencia en el desplazamiento de la señal del protón imínico a campo bajo en RMN, esto indica el efecto electrónico que ejerce el metal cuando se ha coordinado con el cromóforo *push-pull*. Si se modifican las propiedades electrónicas del ligante orgánico, también es de esperarse que se modifiquen las propiedades ONL. Al respecto, para este tipo de compuestos se determinaron valores de β entre 25 y 80 $\times 10^{-30}$ esu, también se determinó que la naturaleza del sustituyente del boro no es en realidad un factor que afecte demasiado el comportamiento ONL. Esta aproximación sintética y de diseño fue aplicada posteriormente a los compuestos de coordinación de estaño con el mismo tipo de ligantes. En contraste con los análogos

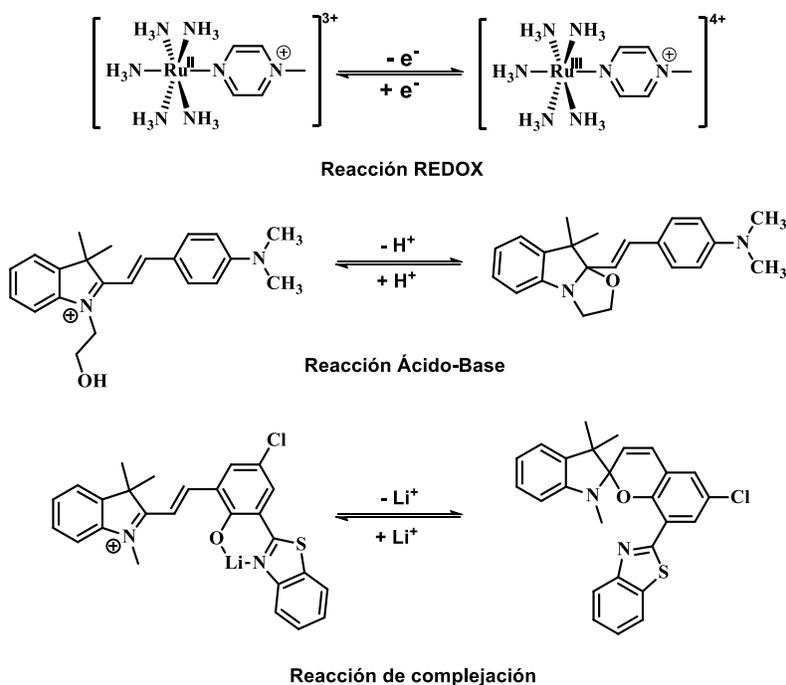
de boro, la planaridad de todo el sistema, facilitada por la esfera de coordinación del estaño, favoreció el proceso de transferencia de carga intramolecular, lo que lleva a un incremento aproximadamente en 50% del valor de β [3].

El desarrollo de este tipo de cromóforos ha sido la fuente de inspiración para llevar a cabo la evaluación de este mismo tipo de compuesto de coordinación con otros metales y la aplicación directa de este modelo al desarrollo de dispositivos moleculares que funcionen como interruptores.

3.6 Interruptores moleculares basados en cambios conformacionales y actividad ONL.

En los últimos años ha cobrado mucho interés el diseño de interruptores moleculares, donde alguna propiedad de la molécula pueda ser dirigida en función de un estímulo definido [55]. En este contexto, se ha planteado la posibilidad de sintetizar un interruptor molecular basado en propiedades ONL, esto es, una de las posiciones deberá mostrar un comportamiento de óptica no lineal y en la otra dicho efecto se verá atenuado o eliminado.

En general, las metodologías más importantes para lograr el efecto de interruptor molecular han involucrado algún tipo de alteración química sobre una molécula como: procesos redox [46], ácido-base [58] y complejación [59] (**Esquema 2**). Todas estas metodologías tienen por objeto hacer que la molécula en uno de los estados pierda la arquitectura *push-pull*, logrando con esto desaparecer su actividad ONL.

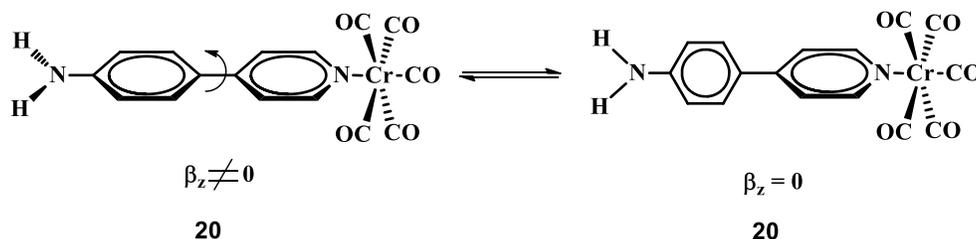


Esquema 2. Transformaciones químicas para generar interruptores moleculares con propiedades ONL.

Independientemente de las estrategias químicas tradicionales, una de las formas que se describen en la literatura para lograr el mismo efecto es llevar a cabo la síntesis de una molécula cuyos cambios conformacionales logren la desaparición y aparición de la respuesta óptica no lineal. Un cambio conformacional con este fin implica necesariamente que el proceso de transferencia de carga intramolecular se vea interrumpido parcial o totalmente.

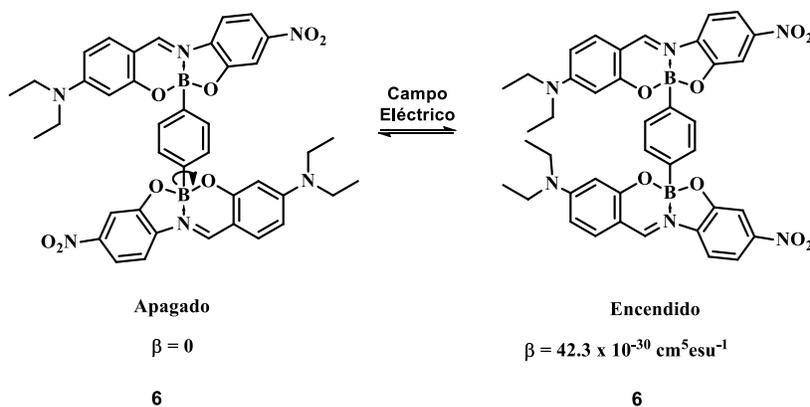
El antecedente directo de este principio de funcionamiento para un interruptor molecular fue descubierto en un complejo de pentacarbonil-cromo (**20**) de simetría C_2 , donde se puede considerar que $\beta \equiv \beta_z$. En la conformación plana del ligante, se realizó el cálculo por ZINDO de la respuesta ONL y se determinó una respuesta *push-pull* correspondiente al efecto donador de la amina al átomo de cromo como aceptor derivado de dos transiciones de carga opuesta a lo largo del eje de simetría: de la amina a la piridina ($\pi \rightarrow \pi^*$), y del átomo de cromo a la piridina ($d \rightarrow \pi^*$). Cuando comienza a rotar la subunidad de 4-aminofenilo, la transición cromo-piridina no se ve afectada. No obstante este movimiento si reduce la transferencia de carga de la amina a la piridina, que en este caso es la

transición dominante. El resultado es que en algún punto después de los 63° de rotación $\beta_z = 0$ y por tanto se pierde la actividad óptica no lineal (**Esquema 3**) [60].



Esquema 3. Dependencia angular de β_z en el cromóforo **20** la cancelación de β_z se observa al sobrepasar el ángulo de rotación de 63° .

El grupo de investigación aprovechó esta propiedad para generar un interruptor molecular basado en el movimiento conformacional dentro de un cromóforo cuya estructura se basa en dos subunidades *push-pull* unidas mediante un eje espaciador aromático (eje Boro-fenil-Boro centrosimétrico) (**6**) lo que confiere a las dos subunidades libertad de giro. En este sentido, es claro que la molécula **6** representa dos dipolos unidos que a nivel molecular pueden presentar dos posiciones bien diferenciadas, una de ellas es un confórmero donde ambos dipolos se anulan (confórmero más estable), en dicha posición se cancela el efecto de óptica no lineal a nivel molecular. Este confórmero se identificó como el estado basal del interruptor molecular (en ausencia de campo eléctrico) [10].



Esquema 4. Equilibrio conformacional en que se basa el funcionamiento de un interruptor molecular con propiedades ONL.

Cuando el estado basal se somete a la acción de un campo eléctrico, ambos dipolos se alinean gradualmente con el campo eléctrico aplicado de acuerdo a su intensidad, hasta lograr la conformación de la posición encendida de este sistema. El funcionamiento de este dispositivo fue demostrado por métodos computacionales por DFT, y mediante EFISHG fue determinada la actividad óptica no lineal al someter a la muestra a pulsos de un campo eléctrico de alta intensidad (**Esquema 4**) [10].

A pesar de que los resultados teóricos y experimentales demuestran la factibilidad del modelo, el campo eléctrico externo debe ser demasiado intenso para lograr el efecto de interruptor molecular, esto constituye una limitante para que este modelo sea aplicado a un dispositivo con capacidad operativa real; por otro lado se sabe que la conformación encendida (dipolos alineados) no es estable, una vez que el campo eléctrico se elimina el sistema evoluciona de manera espontánea a la posición de apagado. Sin embargo, este hecho no corresponde a la característica de biestabilidad que es propia de un interruptor molecular [3].

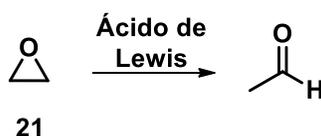
3.7 Reacciones de epoxidación.

Los oxiranos (**21**) son heterociclos oxigenados de tres miembros, también son conocidos como epóxidos y sus propiedades químicas son principalmente producto de la tensión angular (tensión de Baeyer) propia de su geometría, evidentemente son sistemas altamente reactivos cuya reacción principal consiste en la apertura del anillo para genera productos acíclicos [61,62].

Aparte de la tensión anular, una parte fundamental de los oxiranos es su relativa basicidad tanto de Brønsted como de Lewis por la presencia de dos pares de electrones no enlazantes sobre el

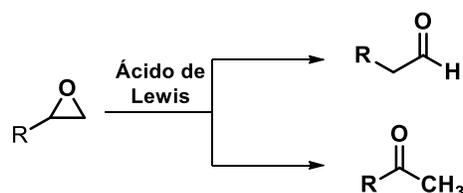
átomo de oxígeno, de manera consecuente con este hecho reaccionan con ácidos tanto de Brönsted como de Lewis [61,62].

Como parte importante de su química se encuentra la isomerización para generar compuestos carbonílicos (**Esquema 5**), donde el mismo oxirano genera acetaldehído en presencia de cantidades catalíticas de ácidos de Lewis como son trifluoruro de boro, yoduro de magnesio o níquel.



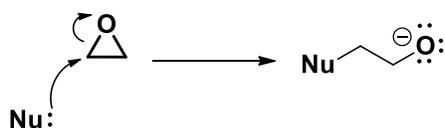
Esquema 5. Isomerización de óxido de etileno para producir acetaldehído.

Por otro lado, para oxiranos sustituidos, la misma reacción conducirá a una mezcla de compuestos carbonílicos (**Esquema 6**).



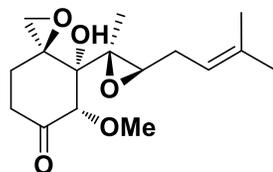
Esquema 6. Isomerización de oxiranos sustituidos.

Finalmente, los oxiranos pueden experimentar la apertura del sistema cíclico promovida por un ataque nucleofílico del tipo S_N2 sobre el átomo de carbono saturado unido directamente al átomo de oxígeno del oxirano (**Esquema 7**) generando los alcóxidos correspondientes que pueden ser transformados fácilmente en alcoholes mediante una reacción ácido-base.

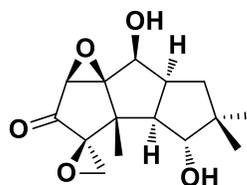


Esquema 7. Reacción de apertura de un oxirano en presencia de un nucleófilo.

Sus propiedades estructurales y su reactividad química hace a los epóxidos precursores importantes en la síntesis de compuestos de interés biológico; la (-)-ovalicina (**22**) [63] y la coriolina (**23**) [64] son excelentes ejemplos de la importancia que tiene encontrar metodologías eficientes para la obtención de dichos compuestos.



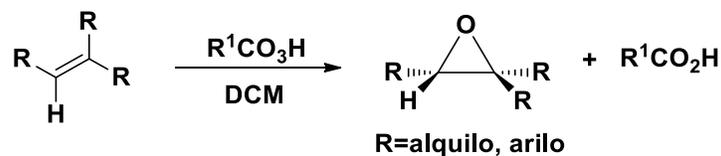
22



23

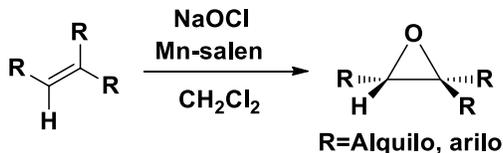
En cuanto a la síntesis de estos compuestos, el oxirano más simple fue preparado por Wurtz en 1859, a través de la reacción entre hidróxido de sodio y 2-cloroetanol y a partir de ese momento varias técnicas han sido desarrolladas para la síntesis de epóxidos.

En primer lugar, la reacción de Prilezhaev [65] es la reacción más común para llevar a cabo la epoxidación. Esta reacción consiste en tratar un doble enlace C-C con algún peroxiácido como lo es el ácido *meta*-cloroperbenzoico (*m*-CPBA) en DCM como disolvente (**Esquema 8**). La estructura de los peroxiácidos (R^1CO_3H) contiene un átomo de oxígeno con un marcado carácter electrofílico, esto es debido a que los peroxiácidos en disolución adoptan una conformación intramolecular tal que favorece la formación de puentes de hidrógeno dentro de la molécula. Esto promueve la adición electrofílica sobre la olefina, se sabe que es una reacción concertada en la que el ataque por parte del alqueno en la que se añade el átomo de oxígeno y se remueve un átomo de hidrógeno del perácido ocurre simultáneamente dando lugar a un solo estado de transición de tipo Bartlett [66].



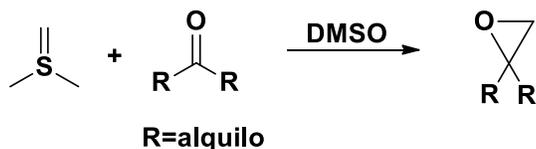
Esquema 8. Reacción de Prilezhaev.

La siguiente reacción es la epoxidación de Jacobsen-Katsuky [67,68], esta reacción permite la formación enantioselectiva de epóxidos a partir de una amplia variedad de olefinas *cis*-sustituidas en presencia de un catalizador quiral de manganeso (Mn-salen) y cantidades estequiométricas de oxidantes como hipoclorito de sodio o ácido hipoyodoso (**Esquema 9**). Esta reacción permite la epoxidación de *cis*-olefinas sustituidas con grupos alquilo voluminosos y sustratos que puedan presentar conjugación en su estructura. La importancia del uso del catalizador reside en la formación de un complejo de oxomanganeso ($O=Mn^V$) el cual es quien provee el átomo de oxígeno para la transformación de alqueno a epóxido.



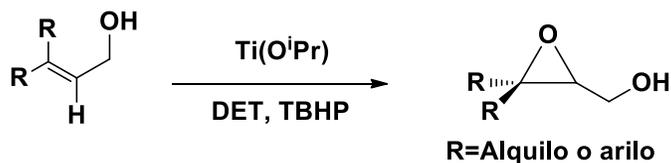
Esquema 9. Reacción de Jacobsen-Katsuky.

Una reacción más de particular importancia es la reacción de Corey-Chaykovsky [69], consiste en la reacción de iluros de azufre con compuestos carbonílicos como cetonas y aldehídos, lo que conduce a la formación de los correspondientes epóxidos; aunque también se ha descrito la preparación de aziridinas y ciclopropanos empleando iminas y alquenos respectivamente. Los iluros de azufre son generados *in situ* empleando haluros de sulfonio con bases fuertes como el NaH, este iluro de azufre actúa como nucleófilo atacando sobre el carbono carbonílico generando al oxígeno como anión el cual reacciona entonces como un nucleófilo llevando a cabo una reacción intermolecular hacia el iluro de carbono formado que tiene carácter electrofílico al contener un catión de sulfonio como un buen grupo saliente (**Esquema 10**).



Esquema 10. Reacción de Corey-Chaykovsky.

Finalmente, dentro de los métodos clásicos que permiten la obtención de oxiranos, se encuentra descrita la reacción de Sharpless [70] que constituye un método para convertir estereoselectivamente un alcohol alílico a un epoxi-alcohol usando como catalizador isopropóxido de titanio, TBHP y el compuesto quiral dietiltartrato (DET). Se piensa que la reacción comienza con el desplazamiento de los ligantes del isopropóxido de titanio en el por DET, el complejo resultante sufre de un intercambio de ligante con el alcohol alílico y posteriormente con TBHP. Por la posición relativa de estos ligantes en los sitios de coordinación axiales sobre el centro metálico de titanio, podemos reconocer la selectividad enantiofacial de este tipo de reacción [71,72] (**Esquema 11**).



Esquema 11. Reacción de Sharpless

En general, algunas de las desventajas que ofrecen este tipo de reacciones son el uso de reactivos en cantidades estequiométricas con respecto a la olefina, la baja economía atómica de la reacción y la alta generación de residuos usando este tipo de técnicas.

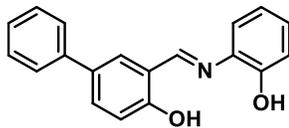
En cuanto a la síntesis de epóxidos mediante el uso de catalizadores de molibdeno, se sabe que la síntesis comercial del óxido de propileno (**24**) se realiza a partir de propeno y TBHP en presencia de un catalizador de molibdeno, al respecto en la literatura se encuentra descrito un posible

mecanismo que podría explicar la base química de la reacción de transferencia de oxígeno mediante este tipo de elemento [73].

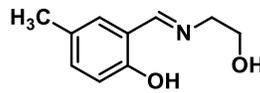


24

Por la oxofilia del molibdeno y su potencial aplicación como catalizador para este tipo de reacciones, la química de coordinación del molibdeno ha sido estudiada ampliamente desde la década de los ochentas, la síntesis, caracterización y actividad catalítica en reacciones de transferencia de oxígeno ha sido ampliamente estudiada, atrayendo especial interés los compuestos de coordinación del tipo $[\text{MoO}_2\text{L}]$ siendo L, ligantes tridentados dianiónicos derivados de bases de Schiff **25**, **26**, por citar solo un par de ejemplos [74].



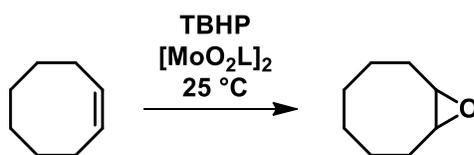
25



26

En este contexto, el molibdeno ha demostrado ser un catalizador eficiente para reacciones de transferencia de oxígeno, la naturaleza plana del ligante que queda en una posición ecuatorial del complejo de naturaleza octaédrica y la posición relativa *cis* del grupo dioxomolibdeno, hacen de estos complejos grupos excelentes para participar en un mecanismo de reacción que facilita la transferencia de oxígeno a una olefina [75].

Se ha descrito la utilidad del molibdeno coordinado con ligandos tridentados ONO y ONS como catalizador en reacciones de epoxidación sin disolvente (**Esquema 12**), al mismo tiempo estudios teóricos por métodos DFT han justificado el éxito en lograr buenos rendimientos en la epoxidación del cicloocteno en presencia de hidroperóxido de t-butilo (TBHP) sin disolvente [74-77]. Se concluyó que este tipo de catálisis es una alternativa verde y eficiente para llevar a cabo este tipo de reacciones, incluso se ha planteado la posibilidad de reutilizar los catalizadores y al mismo tiempo llevar a cabo la transición entre catálisis homogénea y heterogénea utilizando este tipo de sistemas.



Esquema 12. Reacción de epoxidación de ciclohexeno catalizada por TBHP.

4. Objetivos.

4.1 Objetivo general.

El objetivo de este trabajo es la síntesis, caracterización y evaluación de compuestos de coordinación con propiedades de ONL, así como la síntesis y caracterización de dos interruptores moleculares basados en este efecto.

4.2 Objetivos particulares.

- Realizar la síntesis y caracterización de varios compuestos de coordinación de molibdeno con ligantes tridentados ONO derivados de salicilaldehído.
- Realizar la evaluación de sus propiedades fotofísicas mediante espectroscopía de UV-Vis y por EFISHG.
- Realizar la evaluación de los compuestos sintetizados como catalizadores para la reacción de epoxidación del cicloocteno con TBHP acuoso.
- Realizar el diseño, síntesis y caracterización espectroscópica de un interruptor molecular derivado de las 4-nitroanilinas, basado en equilibrios conformacionales y con propiedades ONL.

5. Resultados y discusión.

5.1 Compuestos de coordinación de molibdeno.

5.1.1 Estrategia de síntesis.

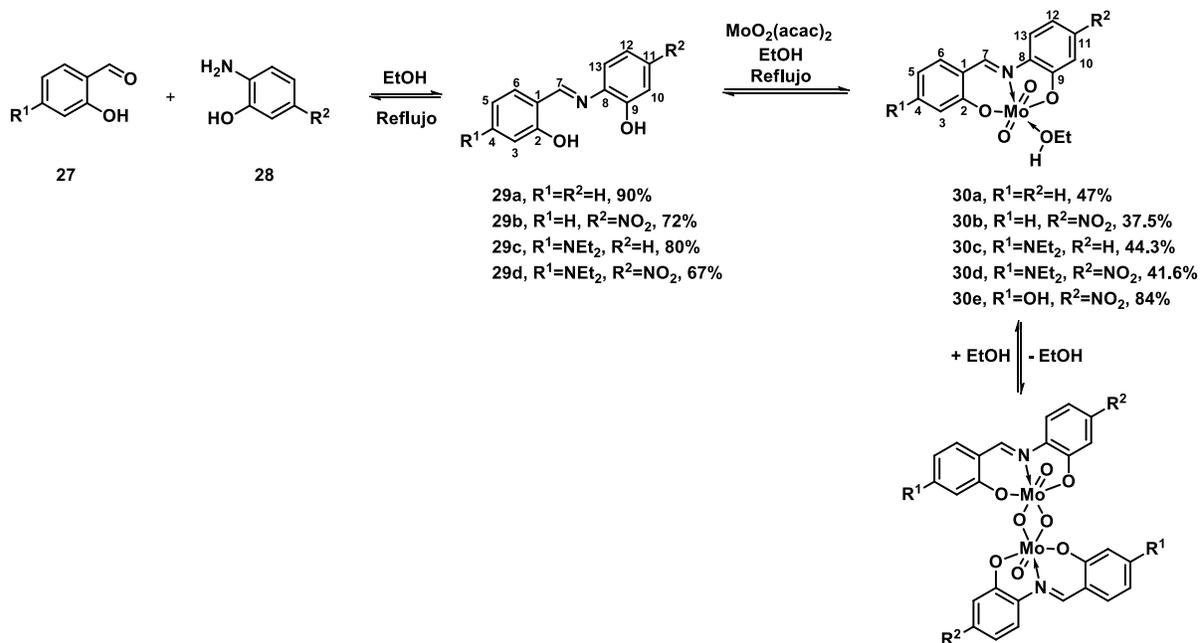
Los compuestos de molibdeno fueron preparados en dos etapas, en la primera fue realizada la síntesis de los ligantes tridentados ONO y en segundo lugar fue realizada la síntesis del compuesto de coordinación de molibdeno mediante la reacción de un equivalente del ligante con un equivalente del precursor metálico.

La síntesis de los compuestos de coordinación de molibdeno partió de la reacción de condensación entre derivados 4-sustituidos de 2-hidroxibenzaldehídos (**27**) en presencia de 2-aminofenoles 5-sustituidos (**28**); la síntesis de bases de Schiff (**29**) ha sido llevada a cabo mediante varias metodologías, entre las que figuran la condensación entre estos reactivos en acetonitrilo y ácido acético [78], diclorometano en presencia de un agente desecante [79], tolueno a reflujo [80] y como en nuestro caso, a reflujo en etanol en ausencia de catálisis ácida.

Los aldehídos y aminofenoles utilizados para nuestra síntesis son solubles o parcialmente solubles en etanol, tanto en frío como en caliente y las bases de Schiff son completamente insolubles en etanol en frío esta técnica nos permitió aislar prácticamente puros todos los ligantes preparados con el mínimo de residuos generados permitiendo un proceso altamente eficiente.

La reacción de condensación para formar el ligante se mantuvo temperatura de reflujo de etanol por cuatro horas, al término precipitan las correspondientes bases de Schiff con buenos

rendimientos, una vez obtenidas las bases de Schiff, la síntesis de los compuestos de coordinación se logra en presencia del precursor de molibdeno a reflujo de etanol (**Esquema 13**).



Esquema 13. Esquema de síntesis para los compuestos de coordinación de molibdeno derivados de bases de Schiff.

Los sustituyentes de los ligantes **29** fueron introducidos con objeto de variar el ambiente electrónico de los compuestos de coordinación y poder estudiar las propiedades fotofísicas de la familia completa de complejos (secciones **5.1.4** y **5.1.7**), de tal suerte se comenzó por la síntesis del compuesto **30a** sin sustituyentes hasta llegar a los compuestos **30d** y **30e** (**Esquema 13**), ambos *push-pull*. Todos los compuestos se obtuvieron de acuerdo a lo planteado en buenos rendimientos.

5.1.2 Caracterización por resonancia magnética nuclear.

En general, los compuestos con estructura general **29** fueron caracterizados mediante RMN tanto de ^1H como ^{13}C . Todas las bases de Schiff fueron solubles en $\text{DMSO-}d_6$ y muestran el protón imínico como una señal simple entre 8.61-8.99 ppm, dependiendo de los sustituyentes. En cuanto a la parte aromática, en todos los casos se puede apreciar lva multiplicidad correspondiente a las señales esperadas. La asignación de las señales de resonancia magnética nuclear, tanto de hidrógeno como de carbono fue hecha mediante experimentos en dos dimensiones, tanto homonucleares como heteronucleares. En la **Figura 4** se muestra el espectro de RMN para la base de Schiff **29d**.

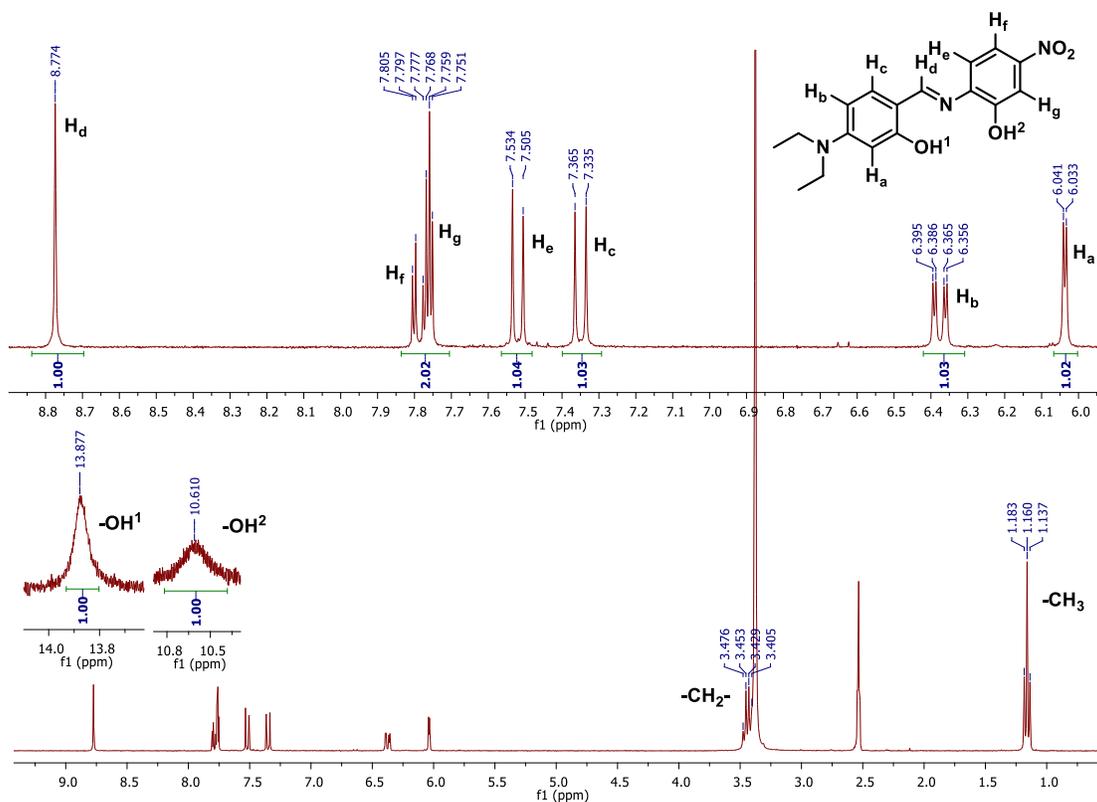


Figura 4. Espectro experimental de RMN de ^1H (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) del compuesto **29d**.

En la **Figura 4**, la señal del núcleo de hidrógeno imínico aparece en 8.77 ppm, entre 6.00 y 7.81 ppm aparecen las señales correspondientes a los dos sistemas de tipo ABX correspondientes a los dos sistemas aromáticos, uno 1,2,4-trisustituido derivado del salicilaldehído y el sistema 1,2,5-trisustituido derivado del fenol. Las integrales corresponden al número de hidrógenos que se espera para dicha molécula; al mismo tiempo en 3.45 y 1.16 ppm, se observan las señales correspondientes al grupo etilo, el metileno se observa como una señal cuádruple mientras que la señal en 1.16 ppm se observa como una señal triple, ambas señales integran para cuatro y seis núcleos de hidrógeno respectivamente. Finalmente, las señales para los núcleos de hidrógeno correspondientes a los OH del ligante libre se observan a campo muy bajo, 13.90 y 10.60 ppm lo cual es consistente con la estructura del ligante obtenido.

Por otro lado, la **Figura 5** muestra el espectro de RMN de ^{13}C : Las señales correspondientes a los núcleos de carbono de la molécula **29d** fueron asignados por experimentos bidimensionales heteronucleares, la **Figura 5** muestra las señales correspondientes al número de átomos de carbono correspondientes a la molécula, son particularmente relevantes las señales en 44.5 y 13.1 ppm, que son generadas por los grupos metileno y metilo respectivamente. Al mismo tiempo la señal del carbono de imina que aparece alrededor de 152.9 ppm nos da una evidencia de que la reacción de formación de la imina fue completa.

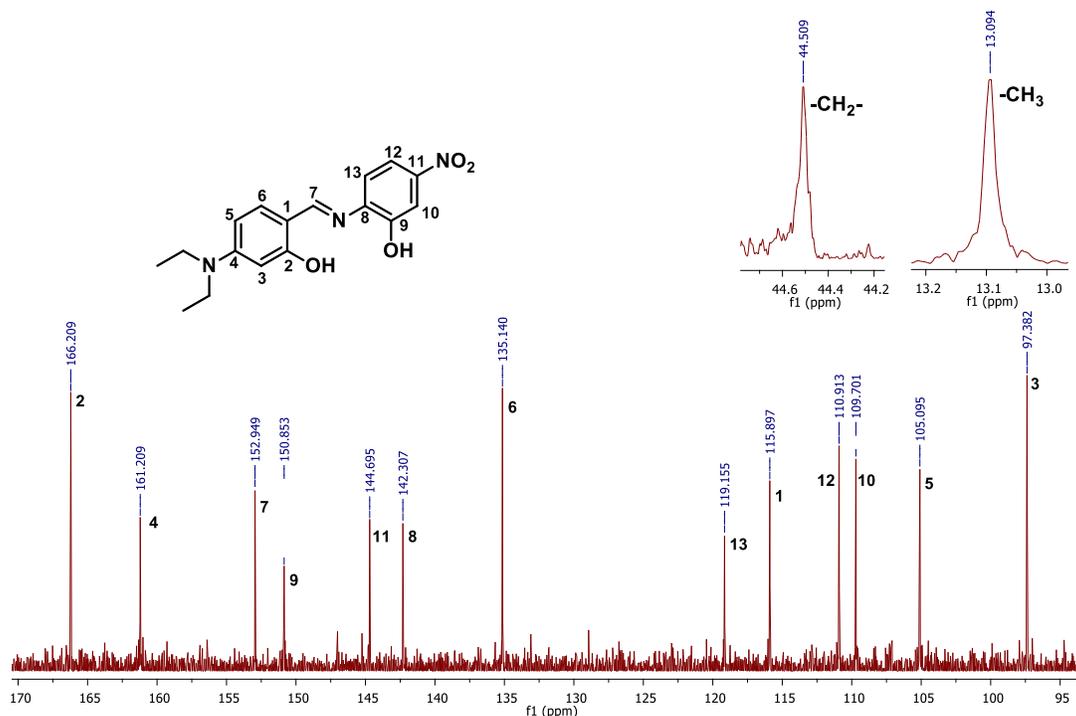
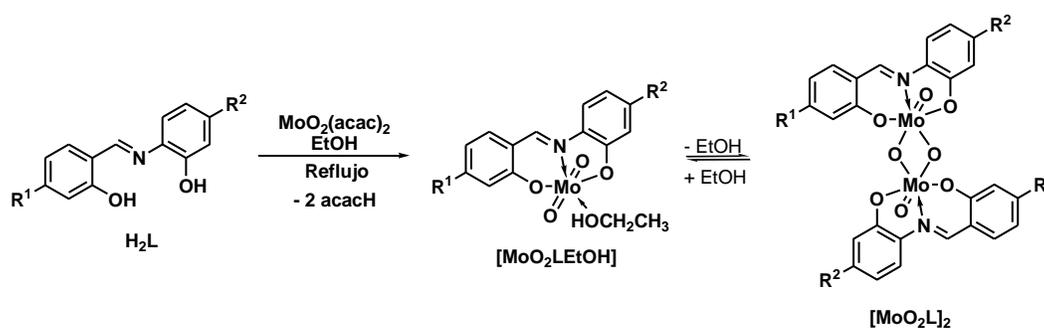


Figura 5. Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) del compuesto **29d**.

Los datos espectroscópicos para las bases de Schiff fueron comparados con los datos disponibles en la literatura, por lo que la evidencia espectroscópica fue considerada suficiente para asegurar la presencia de los ligantes y poder continuar con la síntesis de los sistemas *push-pull* [78,81-83].

Para realizar la reacción de complejación, el precursor metálico de molibdeno se preparó con respecto a lo informado en la literatura [84], un equivalente de molibdato de amonio se hace reaccionar con acetilacetona en presencia de ácido nítrico. La reacción procede a temperatura ambiente y de acuerdo a lo descrito y el producto se obtiene como un sólido amarillo que precipita en agua y se lava con etanol y dietil éter para obtener el $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ con un rendimiento del 67%, el compuesto se caracterizó por IR, comparando el espectro con el descrito para este compuesto [84].

Posteriormente se llevó a cabo la reacción entre un equivalente de los ligantes **29** y un equivalente de $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ a reflujo de etanol. La reacción de complejación procede entre dos y cuatro horas dependiendo del ligante. Transcurrido el tiempo de reacción el volumen de disolvente se redujo en dos tercios y se dejó enfriar, obteniendo precipitados que se caracterizaron mediante espectroscopia de RMN, IR, UV-Vis, EM de alta resolución y análisis termogravimétrico (**Esquema 14**).



Esquema 14. Síntesis y equilibrio monómero-dímero para compuestos de coordinación de molibdeno.

En cuanto a la caracterización para este tipo de moléculas, es conocido que los compuestos de coordinación de molibdeno presentan un equilibrio monómero-dímero (**Esquema 14**) cuando se encuentran en presencia de disolventes coordinantes [74] como etanol. En este caso, el etanol se coordina al centro metálico, el equilibrio descrito fue evidenciado en términos de espectroscopia de IR y análisis termogravimétrico (secciones **5.1.3** y **5.1.6**).

En cuanto a la caracterización de estos compuestos se toma como ejemplo la caracterización completa de los compuestos **30a** y **30d**. Por medio de espectroscopia de RMN de hidrógeno es posible ver algunas diferencias con respecto a la imina de partida. En la **Figura 6** se puede apreciar el espectro de RMN de ^1H para el compuesto **30a**.

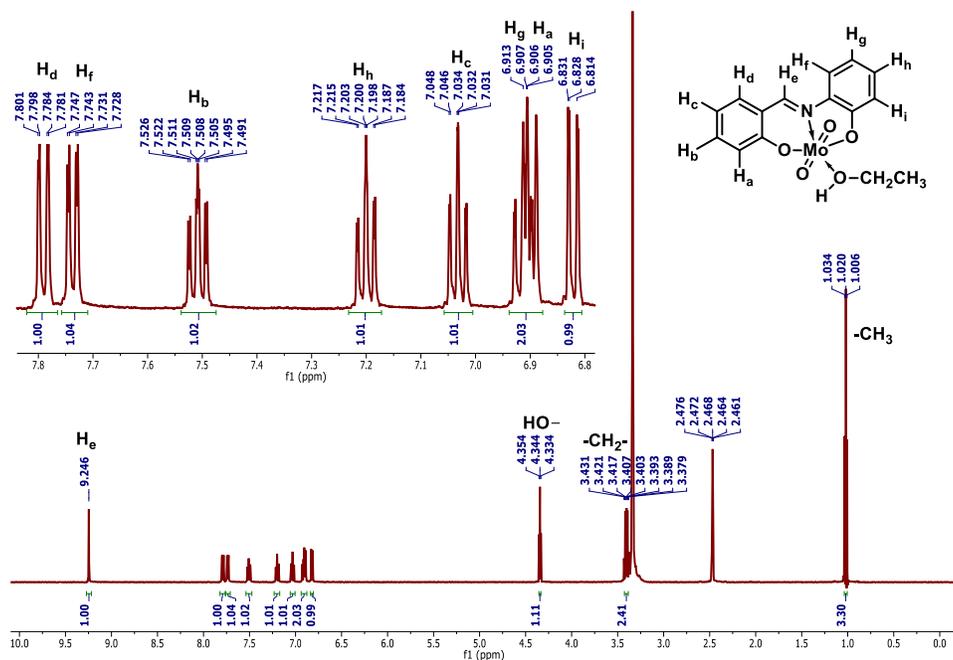


Figura 6. Espectro de RMN de ¹H (500 MHz, DMSO-d₆) para el compuesto monomérico **30a**.

En la **Figura 6** se puede apreciar la señal correspondiente al núcleo de hidrógeno imínico desplazado a campo bajo (9.25 ppm) con respecto al ligante de partida (8.99). Este desplazamiento se lo debemos al efecto del metal, el cual atrae densidad electrónica del grupo C=N, que como consecuencia trae la desprotección del núcleo correspondiente. Al mismo tiempo, el espectro carece de núcleos de hidrógeno de OH (13.80, 9.80 ppm), en consecuencia, con las señales descritas se puede afirmar la coordinación del centro metálico con el ligante tridentado ONO.

En la **Figura 6** también es visible el patrón de multiplicidad propio para este tipo de sistemas por lo que son distinguibles las señales para los dos sistemas aromáticos 1,2-disustituídos. Las integrales corresponden al número de núcleos de hidrógeno que dan origen a estas señales. Un aspecto relevante es que se muestra la coordinación del etanol al centro metálico que reside en la aparición de tres señales propias del disolvente coordinado: las señales correspondientes aparecen en 4.34 ppm que es generada por la señal del núcleo de hidrógeno del OH que acopla con el metileno, el cual se observa como una señal doble de cuádruples que integra para dos núcleos de hidrógeno en 3.41 ppm

y finalmente en 1.02 ppm aparece una señal triple que integra para tres núcleos de hidrógeno generada por el metilo de la molécula de etanol coordinada al centro metálico.

En la **Figura 7**, se aprecia el espectro de RMN de ^{13}C para el compuesto monomérico **30a**. En dicho espectro, se logran observar las doce señales correspondientes a los átomos de carbono del ligante, el carbono de la imina y en la región alifática los dos carbonos del grupo etoxilo.

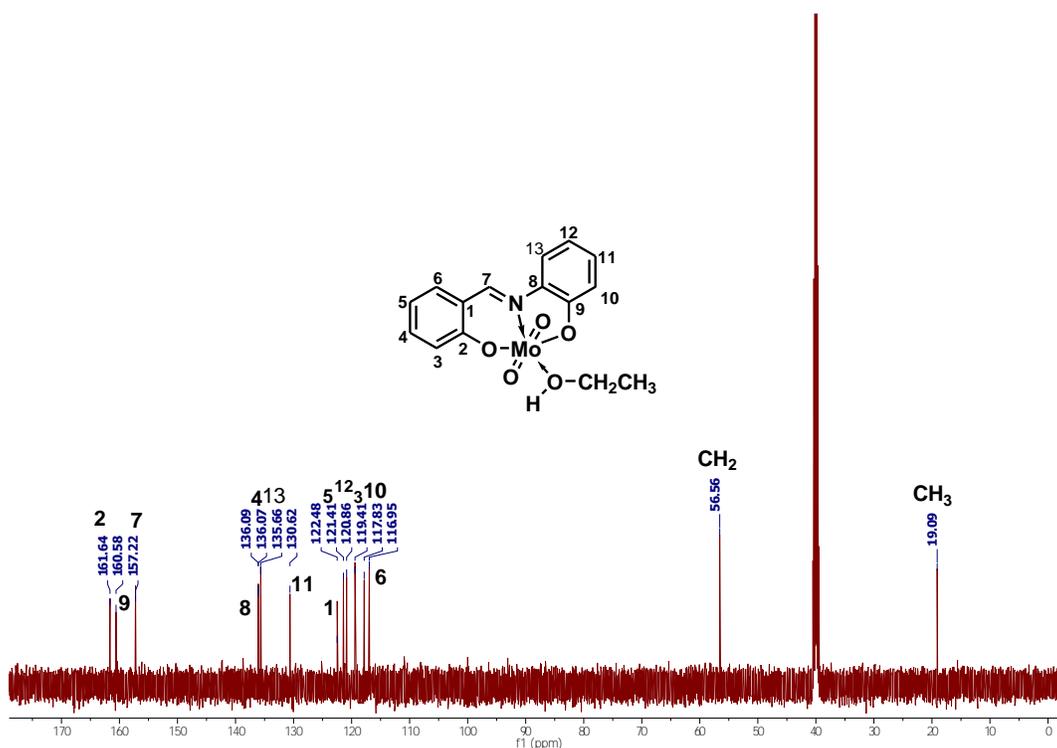


Figura 7. Espectro de RMN de ^{13}C (125 MHz, DMSO- d_6) para el compuesto monomérico **30a**.

Con objeto de realizar la asignación inequívoca de estas moléculas, fueron realizados los espectros bidimensionales correspondientes. En la **Figura 8** se muestra la expansión de la región aromática del espectro COSY, dicho experimento indica el acoplamiento escalar entre las diferentes señales de hidrógeno de esta molécula y permite diferenciar entre las señales de los dos anillos aromáticos del ligante.

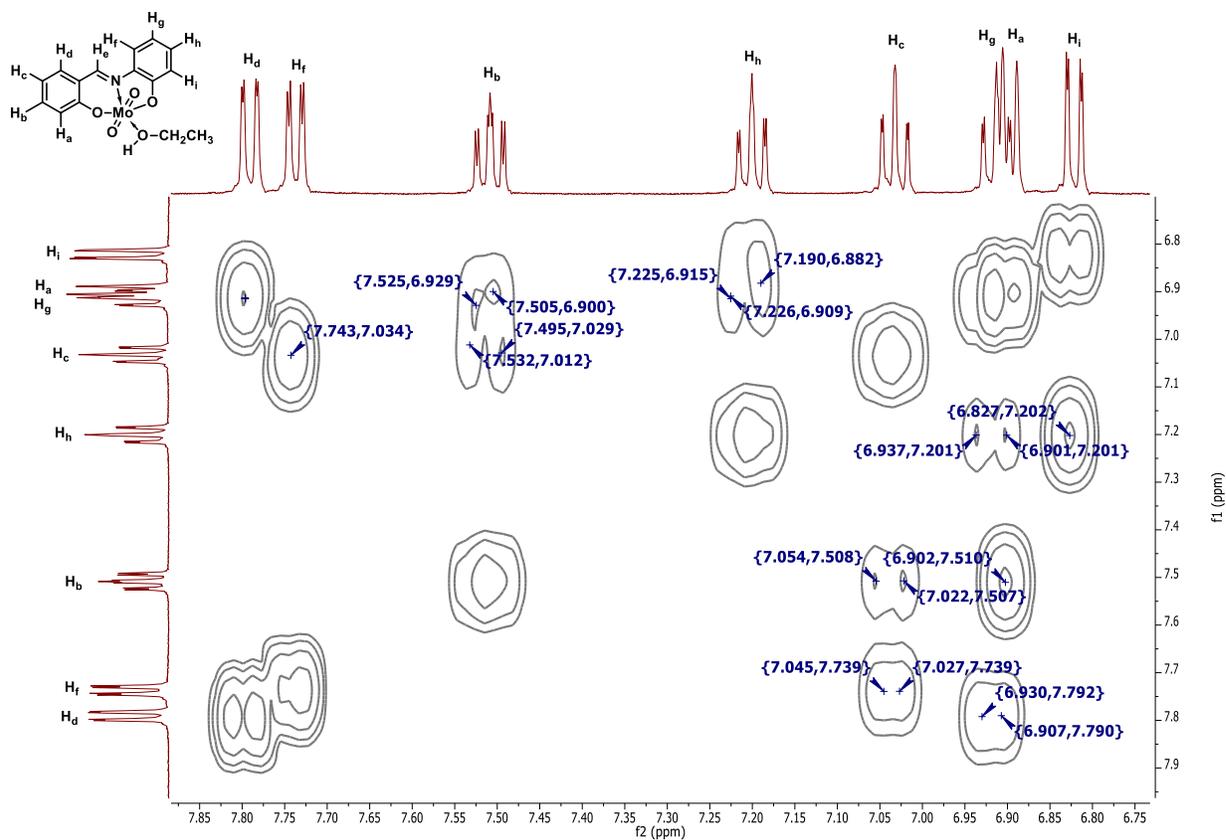


Figura 8. Expansión de la región aromática del espectro de RMN 2D-COSY para el compuesto monomérico **30a**.

Por otro lado, los átomos de carbono fueron asignados mediante un experimento en 2D-HETCOR, en el que se pueden observar los acoplamientos a través del enlace C-H; en la **Figura 9** se muestra el experimento HETCOR para el compuesto monomérico **30a**.

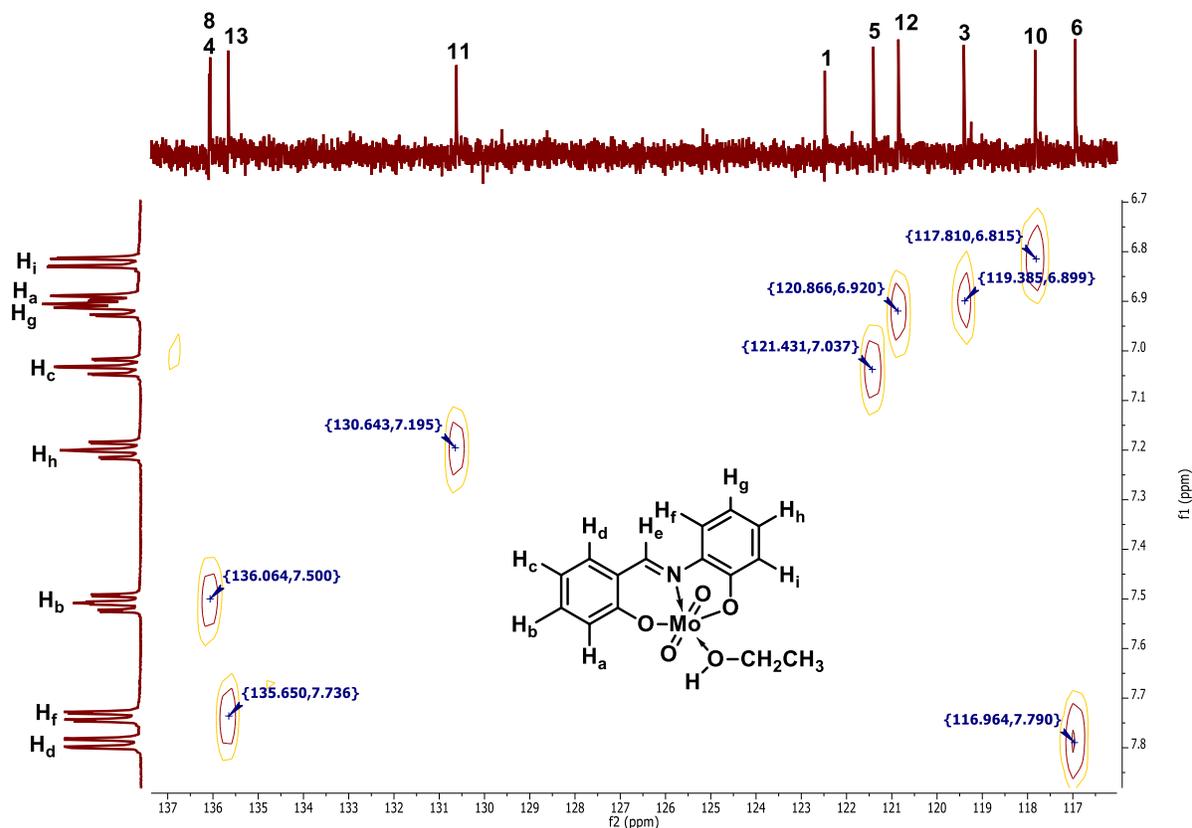


Figura 9. Expansión de la parte aromática del espectro de RMN en 2D-HETCOR para el compuesto monomérico **30a**.

En la **Figura 9** es posible observar el acoplamiento a lo largo de un enlace C-H, por lo que se pueden asignar con facilidad los núcleos de carbono directamente enlazados a átomos de hidrógeno. Las únicas señales que no se observan son los núcleos de carbono *ipso*. Para este fin, fueron realizados los experimentos heteronucleares HSQC y HMBC, que también fueron utilizados para la elucidación estructural de los demás compuestos de coordinación de molibdeno.

Para el compuesto **30d** fue posible obtener su espectro de RMN de ^1H en $\text{DMSO-}d_6$ que se puede apreciar en la **Figura 10**.

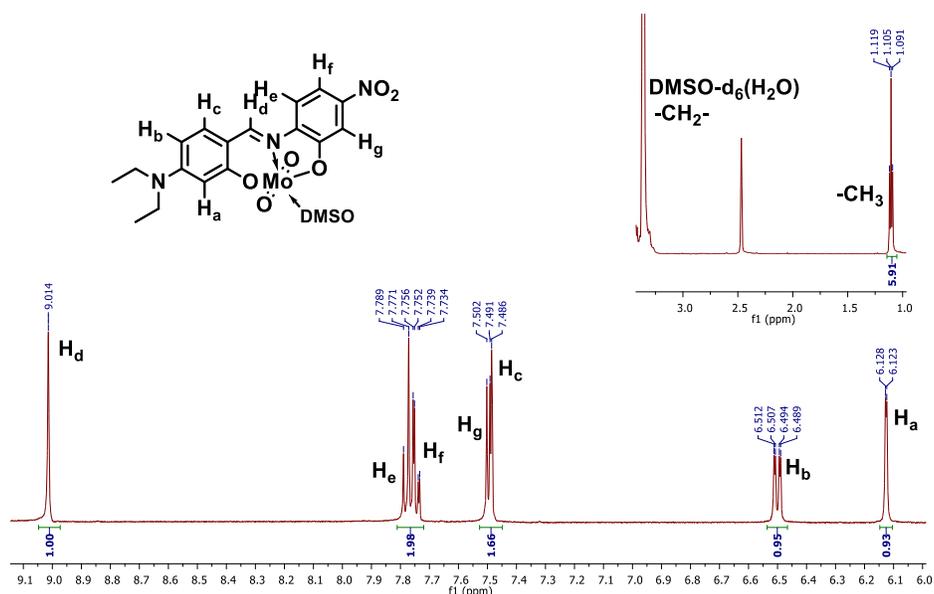


Figura 10. Espectro de RMN de ^1H (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) para el compuesto **30d**.

En la **Figura 10**, se puede apreciar la señal en 9.01 ppm que integra para un núcleo de hidrógeno proveniente del sistema imínico. Por otro lado, se aprecia a campo alto el grupo de señales que generan los sustituyentes etilo, la señal cuádruple cerca de 3.50 ppm correspondiente al etilo, se encuentra parcialmente cubierta por la señal del agua de disolvente y en 1.11 ppm la señal triple correspondiente al metilo. En la región aromática se aprecian los sistemas ABX de ambos sistemas aromáticos trisustituídos. Cabe mencionar que al no observar cualquier otro disolvente, es el disolvente deuterado el que se encuentra coordinado al centro metálico estabilizando la entidad monomérica correspondiente.

En la **Figura 11** se aprecia el espectro de RMN de ^{13}C y se observan las doce señales de carbono que corresponden a los anillos aromáticos del ligante, la señal del átomo de carbono de la imina, y en la región alifática se observan las señales de los átomos de carbono de los sustituyentes de la dietilamina.

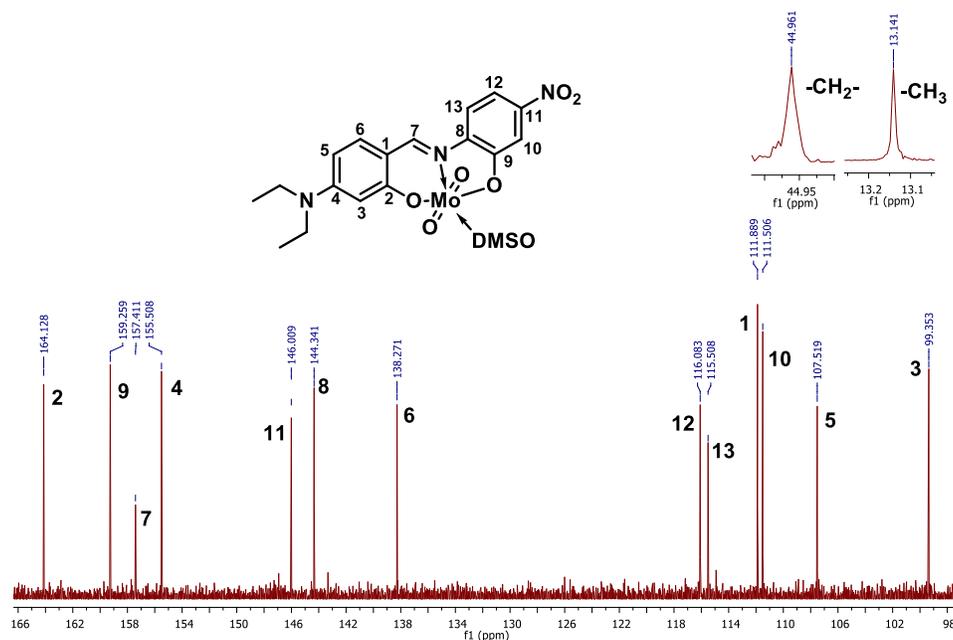


Figura 11. Experimento de RMN de ^{13}C (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) del compuesto **30d**.

Es importante señalar que debido al carácter insoluble de los dímeros en disolventes no coordinantes no es posible obtener los espectros de los dímeros de estos compuestos; sin embargo, se sabe que cuando la estructura dimérica se disuelve en el disolvente deuterado ($\text{DMSO-}d_6$), éste disolvente es coordinante y por tanto desplaza el equilibrio hacia la especie monomérica [74].

Por esta razón, fue necesario explorar alguna otra técnica espectroscópica que permitiese la elucidación estructural de la molécula y determinar las condiciones específicas en donde predomina el monómero y el dímico de los compuestos de coordinación de molibdeno **30a-30e**.

5.1.3 Caracterización por espectroscopia de IR.

Al respecto de la caracterización de compuestos de coordinación de molibdeno, la caracterización del equilibrio monómero-dímero para los compuestos de coordinación de dioxomolibdeno [74] se encuentra descrita en la literatura, lo cual permitió distinguir entre ambas especies por espectroscopia de IR. La **Figura 12** muestra el espectro de IR obtenido para la molécula **30d**, donde se han sobrepuesto la forma monomérica y dimérica para poder realizar la comparación correspondiente. El monómero estabilizado con etanol presenta las siguientes bandas: en 3300 cm^{-1} se observa una banda muy intensa y ancha propia de la vibración O-H lo cual es evidencia de la presencia de etanol en el sistema.

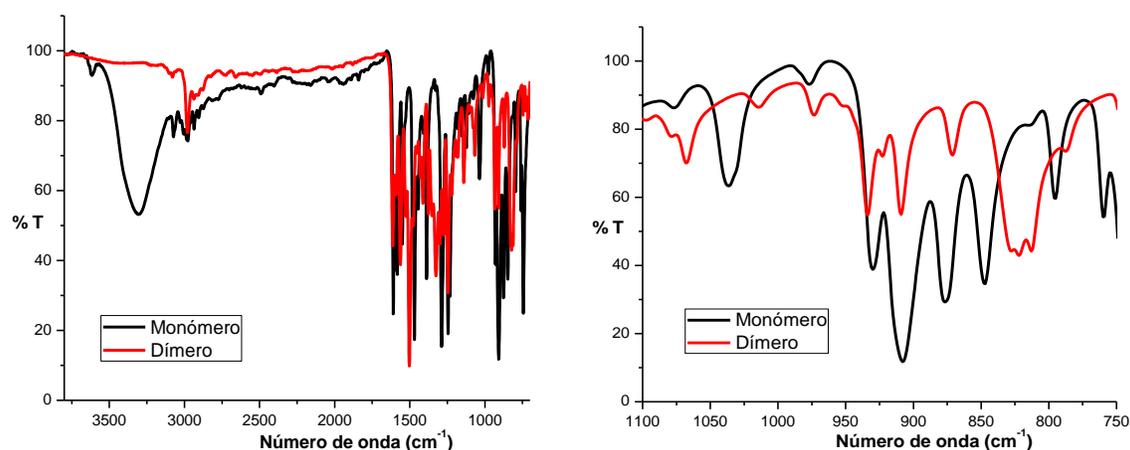


Figura 12. Bandas características de vibración para el compuesto **30d**: monómero (línea negra) y dímero (línea roja). (IR por técnica de ATR).

Realizando la expansión de la región entre 1100 y 750 cm^{-1} , se pueden apreciar cerca de 910 y 930 cm^{-1} dos bandas intensas características para la vibración del fragmento *cis*-dioxomolibdeno de la entidad monomérica, lo cual corresponde al comportamiento documentado por Chakravorty para este mismo tipo de compuestos [74].

Por otro lado, cuando el compuesto monomérico **30d** fue secado por tres días en la estufa a 100 °C, se obtuvo un compuesto café oscuro (dímero). Examinando el espectro de IR para el dímero, se puede notar de inicio la ausencia de la banda correspondiente al OH del etanol, y en la expansión se puede apreciar una señal muy ancha de mediana intensidad correspondiente a la vibración del enlace Mo-O-Mo, donde se observa la disminución de intensidad de las señales en 930 y 910 cm^{-1} .

De esta manera, fue posible distinguir entre las especies monomérica y dimérica. Esto es muy importante, pues la diferencia entre ambos compuestos de coordinación incide en las propiedades fotofísicas del sistema, ya que para la determinación del segundo armónico, es necesario que el compuesto no sea centrosimétrico lo que es condición para la presencia del fenómeno, mientras que el compuesto dimérico es centrosimétrico por tener un centro de inversión. De lo anterior, se deduce que el dímero correspondiente no presentará propiedades de óptica no lineal de segundo orden.

5.1.4 Espectroscopia de UV-Vis.

Por la técnica de espectroscopia de UV-Vis se sabe que una molécula es un buen candidato para presentar propiedades ONL cuando presenta solvatochromismo. Al hablar de solvatochromismo es necesario recalcar que los experimentos de UV-Vis fueron llevados a cabo en etanol con una constante dieléctrica de 24.3 a 20 °C y en THF con una constante dieléctrica de 7.5 a 20 °C. Al respecto, un solvatochromismo positivo implica un desplazamiento al rojo o comúnmente llamado desplazamiento batocrómico. En este sentido existe una dependencia lineal entre el desplazamiento batocrómico y el momento dipolo de los estados fundamental y excitado. En este tipo de cromóforos, disolventes muy polares contribuyen a estabilizar al estado excitado y en consecuencia la energía de dicho estado disminuye significativamente.

Con base en lo anterior se realizaron los espectros de UV-Vis de la familia de compuestos con un donador **30c**, un aceptor **30b** y los compuestos donador-aceptor **30d** y **30e**. La **Figura 13** muestra el resultado obtenido para este estudio.

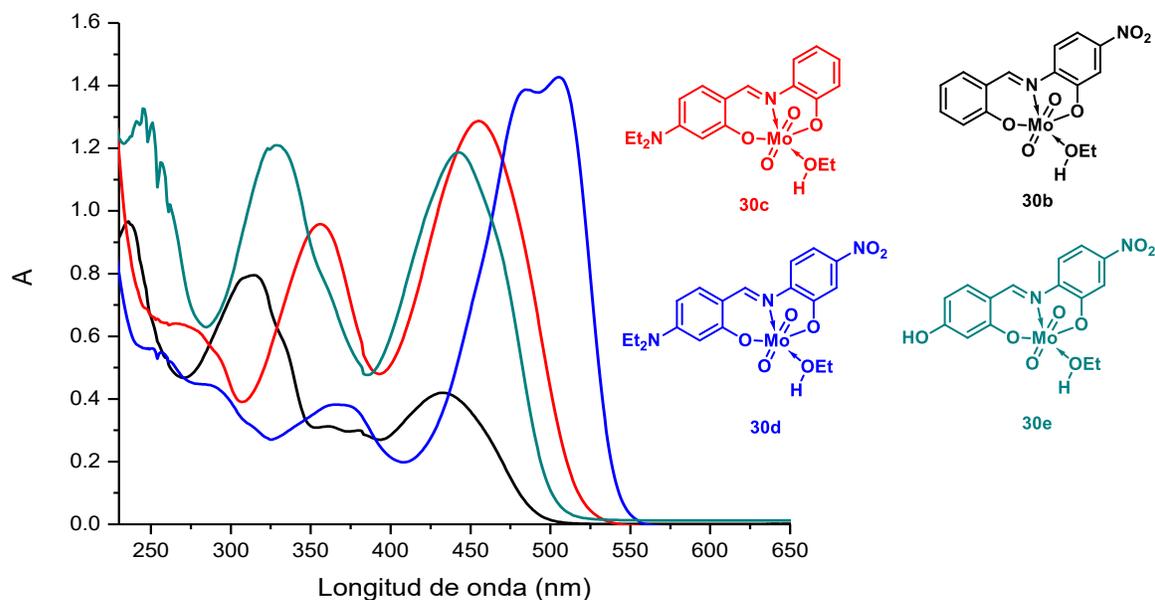


Figura 13. Espectros de UV-Vis en etanol para los compuestos **30b-30e**.

De acuerdo con la hipótesis, el compuesto *push-pull* **30d** fue el compuesto cuyo desplazamiento batocrómico fue más significativo. Los sustituyentes, el grupo dietilamino que es fuertemente donador y el grupo nitro que es fuertemente electroatractor, quitan simetría a la densidad electrónica del propio cromóforo generando un solo vector de transferencia de densidad electrónica intramolecular, lo que genera en consecuencia el desplazamiento batocrómico observado y que se traduce en la posibilidad de que esta molécula pueda presentar propiedades de óptica no lineal.

Por otro lado, fueron comparados los espectros de UV-Vis de dos de los compuestos *push-pull* preparados para este trabajo con un compuesto de estaño *push-pull* (**3**) [6] (**Figura 14**). De los compuestos con molibdeno, el compuesto *push-pull* con un grupo OH como grupo donador presentó

un menor desplazamiento batocrómico. En general, el compuesto de molibdeno con un grupo NEt_2 mostró un mayor desplazamiento batocrómico en casi 10 nm en etanol (constante dieléctrica = 24.5) y 20 nm en THF (constante dieléctrica = 7.5), esto implica una mejora con respecto al compuesto de estaño lo que se puede atribuir a la coordinación del ligante con el molibdeno.

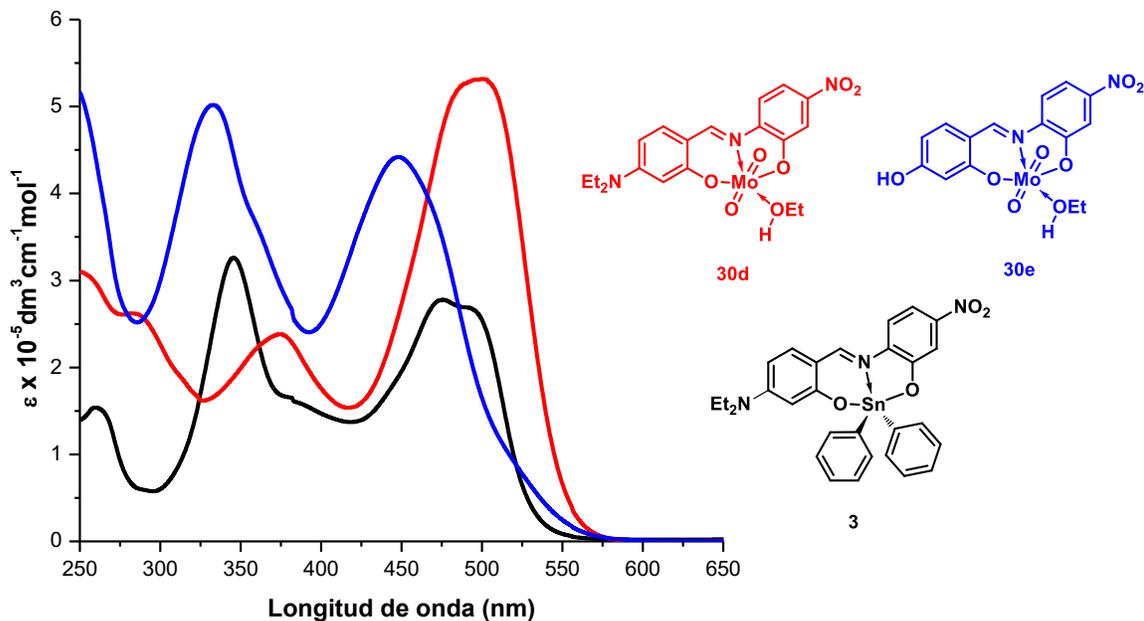


Figura 14. Espectros de UV-Vis en etanol de los compuestos **3**, **30d** y **30e**.

El compuesto de estaño **3** descrito [6] tiene una estructura de tipo bipirámide trigonal ligeramente desviada, mientras que el compuesto de molibdeno presenta una geometría octaédrica lo cual hace que el vector de polarizabilidad de la molécula se encuentre perfectamente sobre el plano definido por el ligante. Este factor estructural optimiza de manera significativa las propiedades fotofísicas del compuesto.

5.1.5 Difracción de rayos X de monocristal.

Se lograron obtener cristales adecuados para realizar estudios de difracción de rayos X de monocristal para los compuestos de coordinación **30a**, **30c** y **30d** (Figuras 15-17), lo que permitió determinar la planaridad de las moléculas así como la coordinación con el centro metálico.

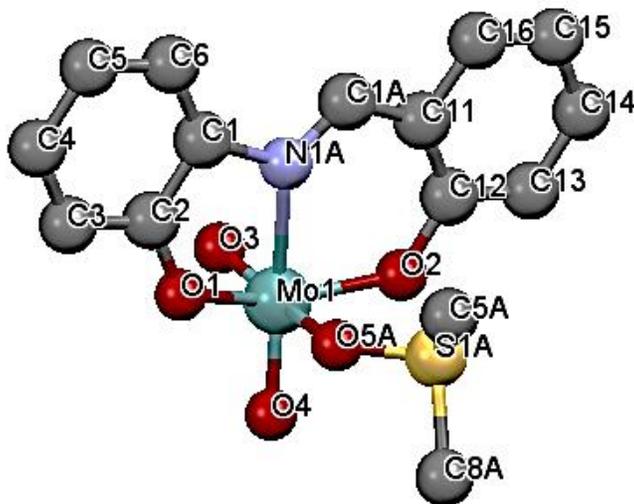


Figura 15. Estructura de rayos X para el compuesto **30a**-DMSO.

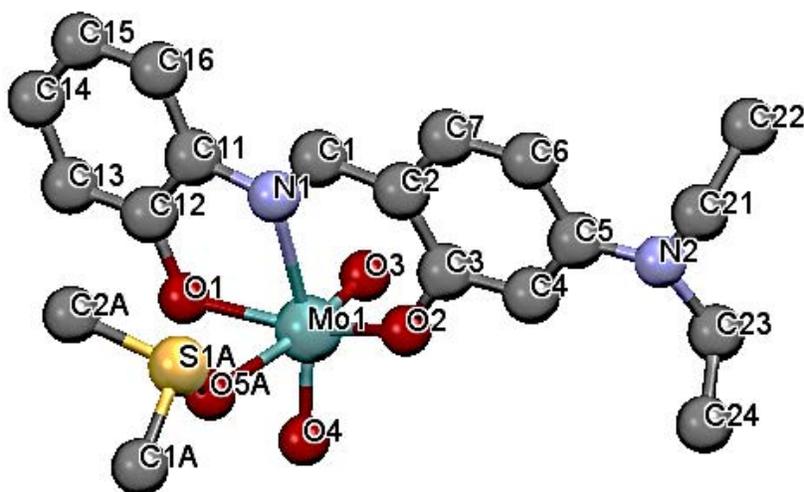


Figura 16. Estructura de rayos X para el compuesto **30c**-DMSO.

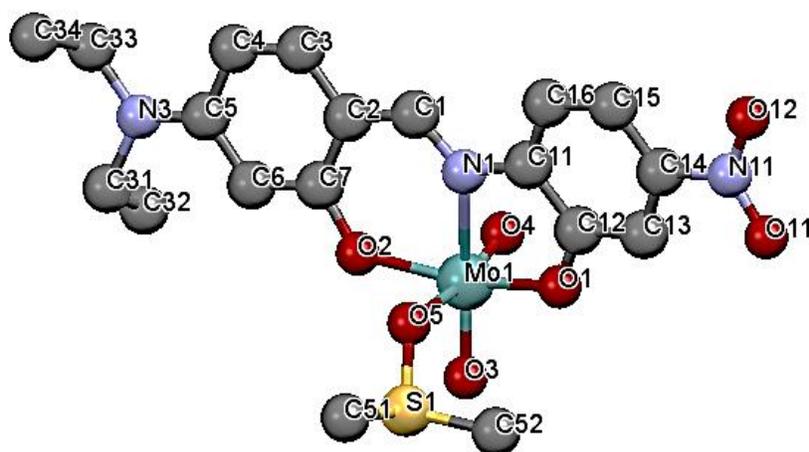


Figura 17. Estructura de rayos X para el compuesto **30d**-DMSO.

En la **tabla 1** se puede ver la información cristalográfica más relevante para los compuestos **30a**, **30c** y **30d** que cristalizaron en presencia de dimetilsulfóxido.

Tabla 1. Datos cristalográficos para los compuestos **30a**, **30c** y **30d**.

<i>Datos</i>	<i>30a</i>	<i>30c</i>	<i>30d</i>
Fórmula empírica	[MoO ₂ (C ₁₃ H ₉ NO ₂)DMSO](DMSO)	[MoO ₂ (C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₂)DMSO]	[MoO ₂ (C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₄)DMSO](H ₂ O) _{0.5}
Fórmula química	C ₁₇ H ₂₁ MoNO ₆ S ₂	C ₁₉ H ₂₄ MoN ₂ O ₅ S	C ₁₉ H ₂₄ MoN ₃ O _{7.5} S
Masa molecular	495.41	488.40	542.41
Sistema cristalino	Monoclínico	Monoclínico	Triclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁	Pt
a, [Å]	12.5387(5)	9.210	7.7016(11)
b, [Å]	6.8015(2)	7.947	12.3088(16)
c, [Å]	24.0157(10)	14.503	12.8230(19)
α, (°)	90	90	117.249(5)
β, (°)	93.460(2)	102.46	91.073(6)
γ, (°)	90	90	92.406(6)
V, [Å³]	2044.37(13)	1036.5	1078.7(3)
Z	4	2	2
Temp. [K]	293(2)	293(2)	293(2)
Refl. colectadas	12136	10413	29410
Refl. únicas	4053 [R _{int} =0.0498]	3770 [R _{int} =0.0275]	4574 [R _{int} =0.0736]
GOF	1.049	1.045	1.047
Final R (4σ)	0.0520	0.0267	0.0638
Final wR2	0.1144	0.0622	0.1616

Entre los datos más importantes que se derivan del estudio de rayos X del compuesto *push-pull 30d* se tienen: la distancia del enlace N3-C5 es de 1.363 Å, comparado con 1.426 Å que en la literatura está descrito para este tipo de enlace. Este resultado indica que el enlace N3-C5 tiene un mayor carácter de doble enlace. Por otro lado, están el enlace C1=N1 de la base de Schiff que mide 1.308 Å (1.287 Å, lit.) y los enlaces metal-heteroátomo característicos, Mo1-N1 que se encontró de 2.245 Å (2.244 Å, lit.), Mo1-O2 de 1.941 Å (1.964 Å, lit.) y Mo1-O1 de 1.980 Å (1.964 Å, lit.) así como la longitud de los enlaces Mo=O del grupo *cis*-dioxomolibdeno con distancias de 1.701 Å (Mo1=O4) y 1.707 Å (Mo1=O3), respectivamente (1.924 Å, lit.). Al mismo tiempo se encuentra que la distancia Mo1-O5 del dimetilsulfóxido es de 2.318 Å. Hasta nuestro conocimiento no se encontró descrita la distancia de sistemas similares. Finalmente, la distancia C14-N11 (grupo nitro) es de 1.467 Å (1.468 Å, lit.) [85].

En cuanto a los ángulos con respecto al molibdeno (**Figura 18**), a partir de la estructura de rayos X se puede apreciar que el centro metálico presenta una geometría octaédrica con ligeras desviaciones. A partir de la esfera de coordinación del molibdeno, uno de los oxígenos del grupo dioxo como el oxígeno del disolvente está alineado con el eje axial del octaedro. Observando la estructura de rayos X, se puede apreciar también que el ángulo del fragmento *cis*-dioxomolibdeno, con un ángulo O3-Mo1-O4 de 105.42°, esto implica una desviación con respecto al ángulo del O3-Mo1-O5(DMSO) que es de 85.26°.

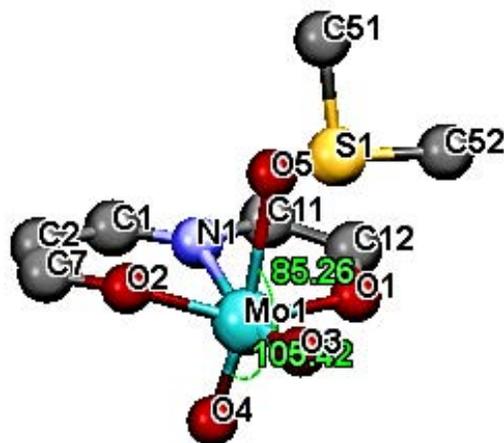


Figura 18. Perspectiva del centro metálico hexacoordinado junto con los ángulos con los sustituyentes en las posiciones axiales de la molécula **30d**.

Por otro lado, se puede apreciar que el ligante tridentado y uno de los átomos de oxígeno del grupo *cis*-dioxomolibdeno están en las posiciones ecuatoriales de la esfera de coordinación del metal y forman un plano que es particularmente importante para las propiedades de óptica no lineal, existe una ligera desviación del plano no obstante se puede apreciar que los grupos dietilamino y nitro están prácticamente dentro del mismo plano establecido por los sustituyentes en las posiciones axiales del octaedro (**Figura 19**).

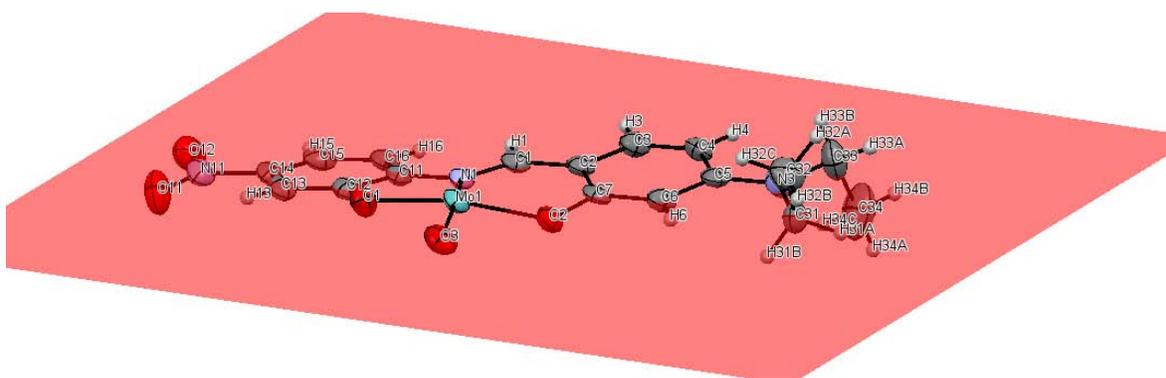


Figura 19. Plano establecido en la posición ecuatorial del compuesto de coordinación octaédrico por el ligante tridentado ONO y uno de los oxígenos del grupo *cis*-dioxomolibdeno del compuesto **30d**.

5.1.6 Análisis termogravimétrico.

En la **Figura 20** se muestra el análisis de TGA del compuesto monomérico **30a**, dicha figura muestra dos pérdidas significativas; en primer lugar, a los 120 °C se observa la pérdida de una molécula de etanol que corresponde al 11.07% de la masa del monómero (11.96% teórico). La pérdida a 120 °C corresponde a una mayor temperatura con respecto al punto de ebullición del etanol. La siguiente pérdida ocurre a partir de los 341 °C, la descomposición total ocurre tras los 537 °C, dicha pérdida de manera global corresponde al 58.06% de la masa de la molécula (57.56% teórico), la pérdida global combinada es del 69.13% (62.63% teórico), la especie que queda como residuo tras la oxidación completa es MoO₃ (**Esquema 14**).

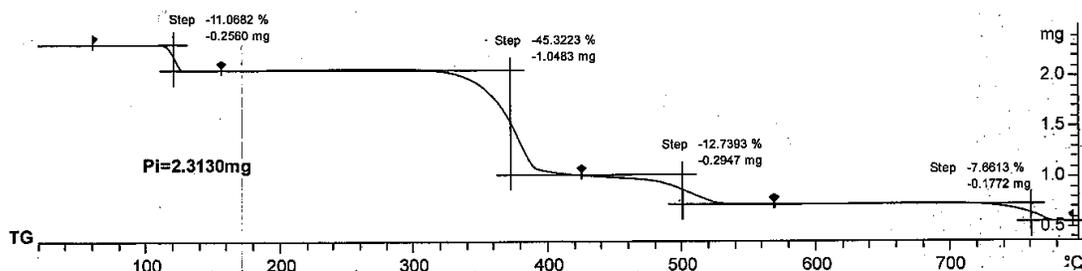
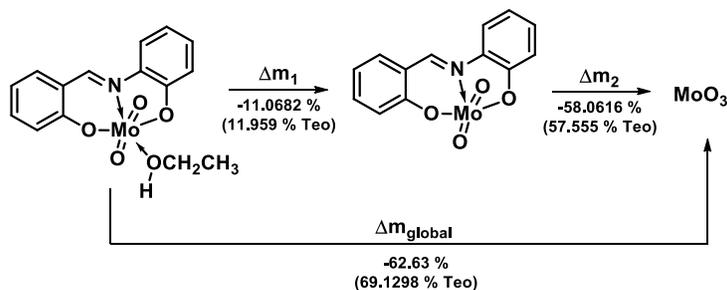


Figura 20. TGA para el compuesto monomérico **30a**.



Esquema 14. Pérdidas propuestas para el termograma de la molécula monomérica **30a**.

Por otro lado, la **Figura 21** muestra el análisis termogravimétrico de la molécula dimérica **30d**, en el termograma se ve solamente una pérdida notoria que se observa a los 323 °C y termina a los 492 °C que corresponde a la pérdida completa del ligante orgánico para dar solamente un residuo de MoO₃ que corresponde a una pérdida global del 74.03 % (68.38 % teórico) (**Esquema 15**).

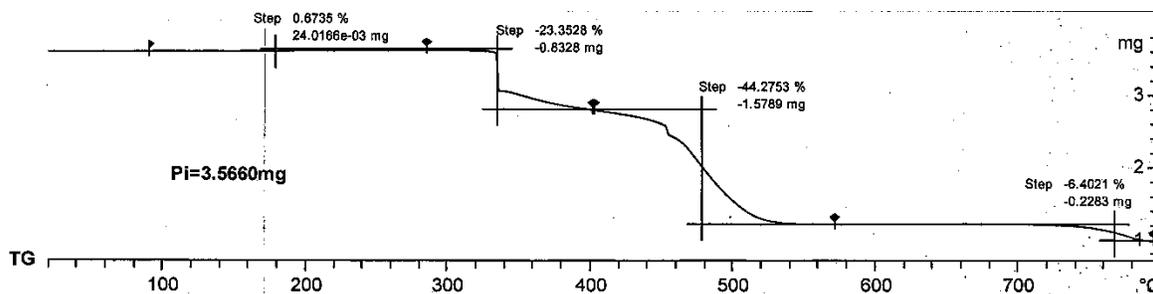
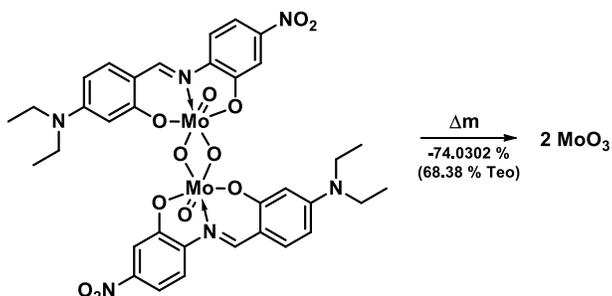


Figura 21. TGA para el compuesto dimérico **30d**.



Esquema 15. Pérdida propuesta para el termograma de la molécula dimérica **30d**.

En el análisis termogravimétrico se muestra que no hay disolvente en el compuesto por lo que se ve únicamente del compuesto dimérico. Los análisis permiten diferenciar entre los compuestos monomérico y dimérico además se proveer información sobre el comportamiento térmico de los compuestos descritos, este comportamiento es muy importante para las aplicaciones en el campo de la óptica no lineal.

5.1.7 Determinación de propiedades de óptica no lineal por EFISHG.

En la técnica de EFISHG, la centrosimetría del medio es alterada mediante un campo eléctrico (E^0), lo que lleva a la alineación de las moléculas de cromóforo y a la aparición de una señal ONL que se expresa como $\chi^2 \approx NF\gamma E^0$, donde N es el número de moléculas por unidad de volumen, F representa el factor de campo local, y γ es la hiperpolarizabilidad global EFISHG dada por $\gamma = \gamma_e + (\mu \bullet \beta_{VEC})/5kT$, que al final describe exclusivamente la contribución electrónica cúbica: γ_e , y el componente de la orientación cuadrática: $(\mu \bullet \beta_{VEC})/5kT$; en dicha ecuación μ representa el momento dipolo en el estado basal del cromóforo y β_{VEC} el componente vectorial del tensor de hiperpolarizabilidad β_{ijk} a lo largo del momento dipolo del material a nivel macroscópico. Estrictamente, los componentes *push-pull* en 1D que son μ y β_{VEC} son paralelos y $\beta_{VEC} \approx \beta_{ijk}$, lo cual simplifica bastante el modelo matemático del fenómeno. El producto escalar $(\mu \bullet \beta_{VEC})$ es inferido mediante el formalismo de Maker-Fringe que considera detalles como la amplitud, el periodo y oscilación [86].

De tal suerte, la respuesta ONL y por tanto el componente $(\mu \bullet \beta)$ de los compuestos de coordinación de molibdeno **30d** y **30e** (Tabla 2) fueron evaluados en disolución en etanol en el intervalo de 20 a 600 x 10⁻³⁰ esu. Con respecto a los resultados, se puede observar que la variación de los sustituyentes del ligante tridentado afectan de manera sensible la magnitud del parámetro físico $(\mu \bullet \beta)$, de manera que dos grupos de compuestos de coordinación pueden ser identificados: i) compuestos de coordinación de molibdeno con grupos donador-aceptor (*push-pull*); y ii) compuestos de coordinación con solo un grupo, ya sea donador o aceptor.

De acuerdo a la hipótesis, es claro que los compuestos *push-pull* de molibdeno exhibirán valores de $(\mu \bullet \beta)$ considerablemente mayores que los compuestos carentes de dicho elemento

estructural; siendo el valor más grande el correspondiente al compuesto **30d**, seguido del **30e**. Por supuesto esto significaría una mejora en las propiedades intramoleculares de transferencia de carga entre los grupos donador y aceptor y el centro metálico de molibdeno.

Con base en los resultados experimentales y en las estructuras tridimensionales obtenidas por difracción de rayos X, se establece un eje en una dimensión que corresponde al vector de transferencia de carga intramolecular definido por los grupos donador y aceptor de densidad electrónica. Este vector que se encuentra sobre el plano molecular permite una mejora sustancial de las propiedades ONL. Como es posible observar, el disolvente coordinado al centro metálico se encuentra fuera del plano del sistema conjugado y en el caso de las moléculas *push-pull*, se sabe que los componentes μ y β_{VEC} son casi paralelos. Esto indica que el disolvente no modifica las propiedades de óptica no lineal de los compuestos *push-pull*. A diferencia de esto, en los compuestos que no son *push-pull*, el disolvente fuera del plano puede interferir en la excitación del dipolo y esto puede traer consigo una alteración de la transferencia de carga intramolecular y por tanto disminuir el momento dipolo, al ocurrir esto disminuye la capacidad ONL para este tipo de compuestos. Los resultados obtenidos muestran que estos compuestos de molibdeno presentan una mejor actividad ONL que los compuestos anteriormente descritos de boro y estaño [6,78,82].

Tabla 2. Determinación experimental de las propiedades ONL de los compuestos **30b-30d** (β en 10^{-30} cm⁵esu⁻¹ y μ en Debyes).

<i>Compuesto</i>	μ_{VEC} $\beta(exp)$
30b	38 ± 15
30c	18 ± 15
30d	580 ± 15
30e	332 ± 15

5.1.8 Estudio teórico.

Con objeto de explicar las propiedades de óptica no lineal de los compuestos de coordinación de molibdeno se realizó la comparación de las propiedades fotofísicas del compuesto análogo de estaño (**3**), los parámetros calculados para las moléculas **3**, **30d**, y **30e** relevantes en el experimento EFISHG se pueden observar en la **Tabla 3**.

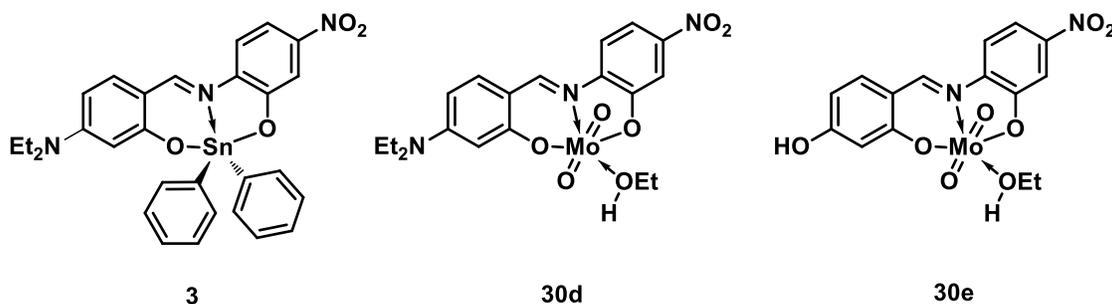


Tabla 3. Parámetros de óptica no lineal calculados por DFT (B3PW91/6-31+G**) (β en 10^{-30} cm⁵esu⁻¹, μ en D, θ en grados lo mismo que $\mu \cdot \beta$)

<i>Compuesto</i>	β	μ	θ	$\beta \cdot \mu = \beta x \mu x \cos \theta$
30d	610	19.4	34.6	9741
30e	215	16.1	55.5	1961
3	450	18.0	17.5	7725

Con objeto de explicar el efecto no lineal, fueron realizados cálculos computacionales con el propósito de relacionar el valor de coeficiente de hiperpolarizabilidad (β) con las transiciones electrónicas dominantes dentro de la molécula. En el caso de los compuestos **30**, la respuesta no lineal fue racionalizada mediante el modelo de dos niveles [87,88], en el cual, el coeficiente de hiperpolarizabilidad β está definido por:

$$\beta = \frac{3e^2 \hbar f \Delta \mu}{2mE^3}$$

En esta expresión, E representa la energía de la transición, f es la intensidad del oscilador y $\Delta\mu$ es el cambio en el momento dipolo que ocurre durante la transición electrónica. Las propiedades fotofísicas calculadas para los compuestos **30d**, **30e** y **3** se presentan en la **Tabla 4** con objeto de identificar los elementos más importantes relacionados con estas transiciones. En las tres moléculas la transición dominante HOMO→LUMO se encuentra definida dentro del ligante orgánico. El carácter push-pull de estas transiciones se muestra en la **Figura 22**, donde se representa el cálculo de la energía relacionada con los orbitales HOMO, LUMO y LUMO+1.

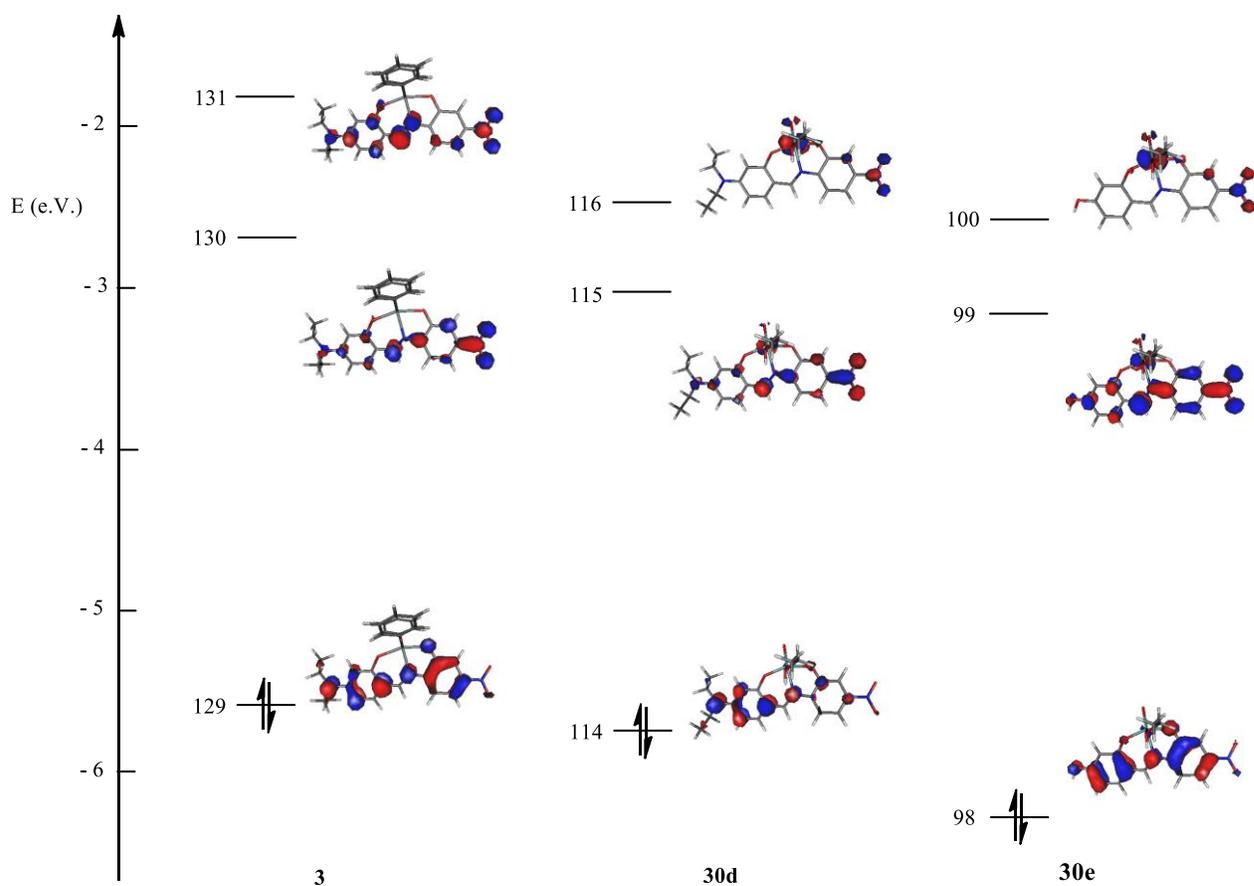


Figura 22. Representación de orbitales frontera (HOMO, LUMO, LUMO+1) para los compuestos *push-pull*.

En la **Figura 22** se puede apreciar que el orbital HOMO de la molécula *push-pull* (**30d**) con el sustituyente dietilamino como donador aparece fuertemente localizado en el fragmento de la anilina con respecto al resto de los cromóforos, mientras que la contribución de los grupos nitrofenilo en el

LUMO son menos pronunciadas en el compuesto donde el grupo donador es el hidroxilo (**30e**). De esta manera, el efecto push-pull sobre la transición HOMO→LUMO varía de manera creciente en la serie **30e**<**3**<**30d**. Así mismo, el desplazamiento batocrómico descrito en la tabla 4 varía: **30e**≈**3**<**30d**. Ambos efectos justifican la hipótesis del mejor comportamiento en óptica no lineal del compuesto **30d** lo que justifica el valor de β calculado de 610 esu^{-1} .

Tabla 4. Absorción máxima ($\lambda_{\text{máx}}$ (nm)) experimental y calculada para los cromóforos **30d**, **30e** y **3**, intensidad (coeficiente de extinción ϵ en $\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y intensidad del oscilador f) y composición de las transiciones para los compuestos **30d**, **30e** y **3**.

Compuesto	Transición	Experimental		Calculado ^a		Composición ^b
		$\lambda_{\text{máx}}$	ϵ	$\lambda_{\text{máx}}$	f	
30d	1 → 2	506 ^c	29796	527	0.471	0.642 $\chi_{114 \rightarrow 115}$ + 0.233 $\chi_{114 \rightarrow 116}$
30e	1 → 2	448	7909	480	0.228	0.652 $\chi_{98 \rightarrow 99}$ + 0.236 $\chi_{98 \rightarrow 100}$
3	1 → 2	475	48200	482	0.806	0.695 $\chi_{129 \rightarrow 130}$

^a Cálculo por método DFT (B3PW91/6-31G*).

^b Orbital 114 (115) es el HOMO (LUMO) para **30d**, orbital 98 (99) es el HOMO (LUMO) para **30e**, y el orbital 129 (130) es el HOMO (LUMO) para **3**.

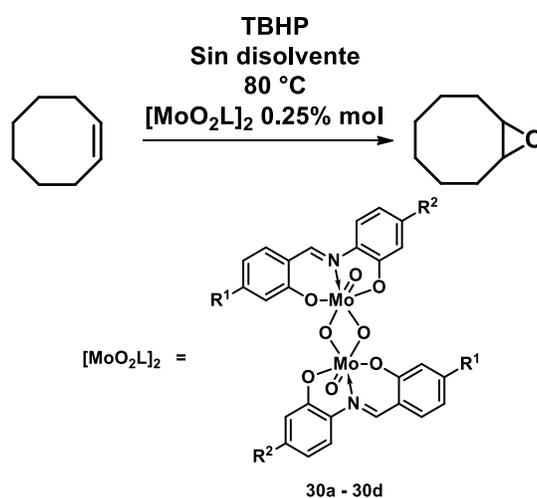
^c Este valor depende del momento dipolo y la constante dieléctrica del disolvente, de manera que en THF y acetonitrilo se observa un desplazamiento hasta 518 nm.

5.1.9 Evaluación de los compuestos 4.4a-4.4d como catalizadores para reacciones de epoxidación.

Los epóxidos u oxiranos son grupos funcionales que aparecen de manera recurrente en moléculas con propiedades importantes ya sea desde el punto de vista de química medicinal o por su potencial uso como sintones moleculares para la preparación de otras moléculas orgánicas [89]. A este respecto existen varios métodos descritos para su preparación [90,91,92]. No obstante, todos estos métodos implican el uso de reactivos en cantidad estequiométrica y que por su naturaleza se consideran peligrosos o en el mejor de los casos nocivos para el medio ambiente por los residuos generados y la baja economía atómica de las reacciones donde participan.

Por otro se ha explorado el desarrollo de sistemas catalíticos que permitan llevar a cabo reacciones de transferencia de oxígeno con sistemas amigables al medio ambiente. Esto implica el uso de catalizadores hechos a partir de vanadio y molibdeno, además de sistemas donde el catalizador pueda reciclarse. La reacción ocurra en medio acuoso y con agentes oxidantes de baja toxicidad y por tanto amigables con el medio ambiente y sin la generación de una gran cantidad de residuos [93,94].

Los compuestos sintetizados **30a** a **30d** como los dimeros correspondientes fueron probados como catalizadores para la reacción de epoxidación del cicloocteno en presencia de hidropéroxido de *t*-butilo acuoso (TBHP) (**Esquema 16**).



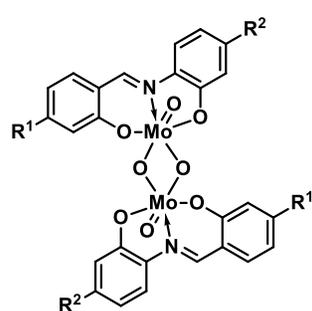
Esquema 16. Reacción de epoxidación del cicloocteno catalizada con compuestos de coordinación de molibdeno.

Todos los compuestos fueron utilizados bajo el mismo modelo experimental, el cicloocteno fue utilizado como sustrato para la oxidación y fue evaluado el rol del sustituyente en la actividad catalítica de los compuestos con molibdeno [94] con el ligante sin sustituyentes derivado de la correspondiente base de Schiff.

Se utilizó una carga catalítica del 0.25% y a pesar de que los compuestos de coordinación no son solubles a temperatura ambiente, en calentamiento y en presencia de la mezcla acuosa de hidroperóxido de *t*-butilo fueron completamente solubles.

Después de cuatro horas, la conversión del cicloocteno decrece de acuerdo a la serie: **30b>30d≈30a>30c**. La selectividad es, sin embargo, alta en todos los casos, mayor del 90% (**Tabla 5**). Los datos sugieren que el grupo nitro como sustituyente ofrece un leve beneficio a la actividad catalítica, mientras que el grupo electrodonador se muestra en ligero detrimento de la misma. Cuando ambos grupos están presentes en la molécula (*push-pull*), el resultado catalítico es muy similar al sistema sin sustituyentes.

Tabla 5. Resultados experimentales de la evaluación del efecto de los sustituyentes en la actividad catalítica de los compuestos **30** sobre la epoxidación del cicloocteno.

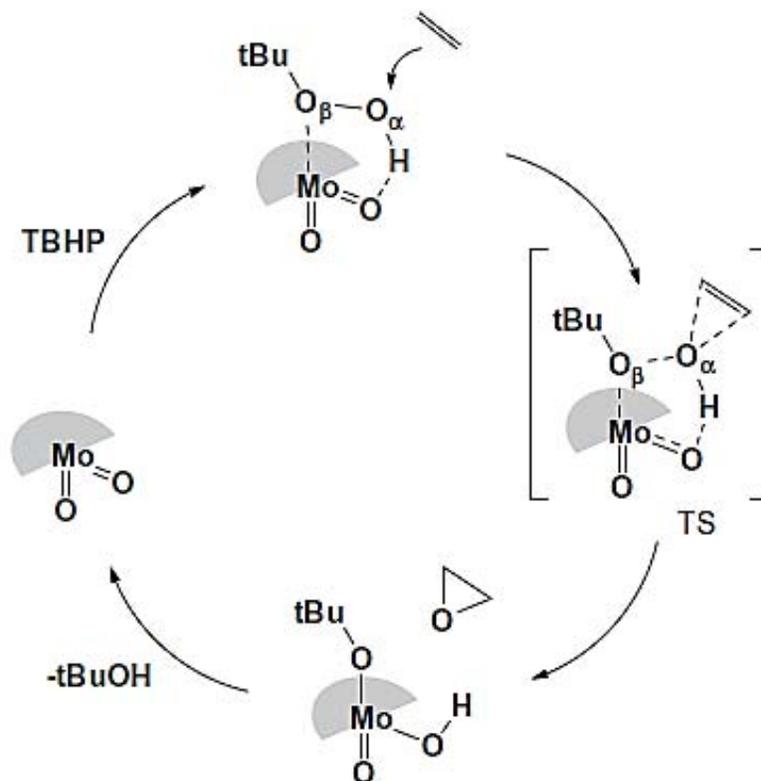


R ¹	R ²	% Conversión	% Selectividad*
H	H	71	94
H	NO ₂	86	96
NEt ₂	H	62	93
NEt ₂	NO ₂	73	91

*Conforme a la IUPAC, selectividad en catálisis se refiere al hecho de obtener el oxirano sobre cualquier otro subproducto de oxidación (Fuente: *PAC*, **1994**, 66, 1077)

El mecanismo del ciclo catalítico ha sido propuesto con base en los resultados experimentales así como mediante cálculos computacionales mediante el método DFT. La entidad con actividad catalítica es la especie pentacoordinada de molibdeno ya como monómero, la cual activa al oxidante al coordinarse con uno de los oxígenos del hidroperóxido de *t*-butilo. El complejo [MoO₂(L)(TBHP)] es capaz de transferir un átomo de oxígeno a la olefina de manera análoga al mecanismo propuesto por Bartlett para la epoxidación de olefinas en presencia de una cantidad catalítica de perácido [66].

La entidad resultante $[\text{MoO}(t\text{-BuO})(\text{OH})(\text{L})]$ cierra el ciclo con la pérdida de una molécula de $t\text{-BuOH}$ (**Esquema 17**). En este sentido, el sustituyente electroattractor favorece la aproximación del TBHP al átomo de molibdeno y por tanto facilita la transferencia de oxígeno, el grupo nitro estabiliza el estado de transición y por tanto el efecto neto es una aceleración del proceso.



Esquema 17. Mecanismo propuesto para el ciclo catalítico de los compuestos de coordinación de molibdeno.

Con objeto de explicar esto, se realizó el cálculo computacional tomando en cuenta el papel de los sustituyentes sobre el ligante orgánico, para ello se hizo el cálculo de las energías de todas las especies considerando una geometría optimizada con los rayos X de las especies involucradas, con lo que se obtuvo el diagrama relativo de energías (**Figura 23**). En todos los casos, se observa que cuando está presente el grupo nitro en la molécula se alcanzan mínimos locales lo cual explica que los complejos y especies intermediarias son más estables con el grupo nitro presente, esta aproximación

teórica ayuda a explicar los resultados experimentales y soporta el mecanismo catalítico, además provee de una explicación razonable a la posibilidad de explicar el rol que juega el sustituyente como parte de un efecto electrónico sobre la reacción de transferencia de oxígeno.

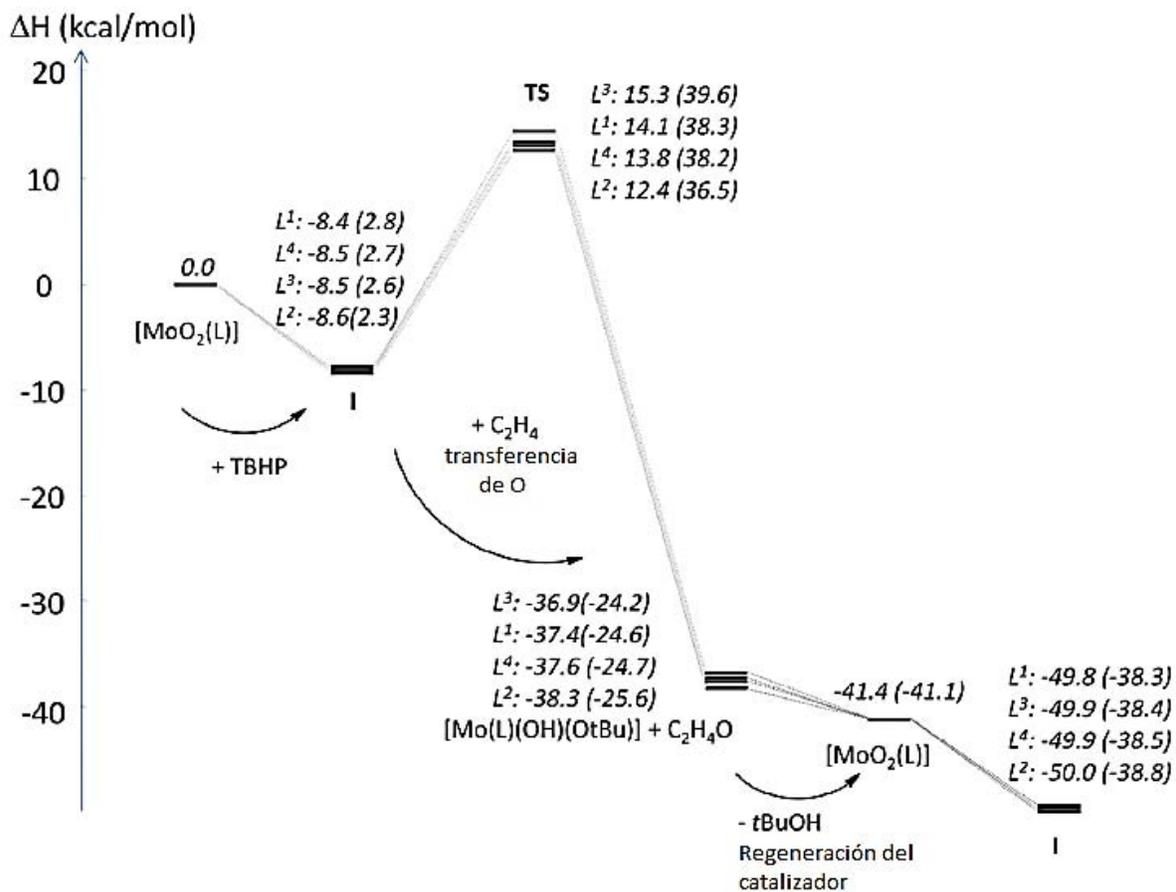


Figura 23. Perfil energético calculado para las especies de molibdeno presentes en el ciclo catalítico, los valores corresponden a entalpías (energía libre de Gibbs entre paréntesis) a 298 K en kcal mol⁻¹.

5.1.10 Desarrollo Experimental.

Las reacciones fueron llevadas a cabo en sistemas abiertos, el agua fue desionizada previo a su uso. Los disolventes orgánicos (etanol, metanol, dietil éter) y los reactivos: 2-aminofenol, salicilaldehído, 2-amino-5-nitrofenol, 4-(*N,N*-dietilamino)salicilaldehído, cicloocteno (98%), óxido de cicloocteno y TBHP (70% en agua) fueron utilizados sin purificación previa. El $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ fue preparado previo al uso de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura [95].

El análisis termogravimétrico fue llevado a cabo en un analizador térmico SETARAM TGA 92-16.18. La muestra se colocó en una cubeta de una aleación de níquel-platino y calentada mediante una rampa de 0.83 K s^{-1} en una mezcla de aire enriquecido con oxígeno de $15 \text{ }^\circ\text{C}$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, una cubeta vacía del mismo material fue utilizada como referencia. La espectroscopia de infrarrojo fue obtenida por la técnica de ATR en un equipo Perkin Elmer FTIR/FIR 400. Los experimentos de RMN fueron llevados a cabo en disolución utilizando $\text{DMSO-}d_6$ como disolvente; los experimentos de una dimensión de RMN de ^1H y de ^{13}C fueron llevados a cabo en un equipo Varian Unity Inova 7.2 T (300 y 400 MHz) y los experimentos de 2D, de ^1H y ^{13}C fueron llevados a cabo en un equipo JEOL ECA 50011.8 T (500 MHz). Los espectros de masas de alta resolución fueron obtenidos de un equipo Agilent LC/MSD-TOF. La prueba de catálisis se realizó de la manera siguiente: el proceso fue seguido por cromatografía de fases en un equipo Agilent 6890A equipado con un detector FID, una columna capilar HP5-MS (0.30 m x 0.25 mm x 0.25 m) y un sistema de muestreo automático. Los parámetros de la CG fueron determinados con muestras comerciales tanto de los reactivos como de los productos. La conversión del *cis*-cicloocteno y la formación del óxido de cicloocteno fueron calculadas mediante una curva de calibración ($r^2=0.999$) por el uso de un estándar interno.

Procedimiento general para la síntesis de las bases de Schiff (29).

En un matraz de fondo redondo equipado con agitador magnético y condensador, fueron colocadas 41 mmol del derivado correspondiente del 2-hidroxibenzaldehído, 41 mmol del correspondiente 2-aminofenol y fueron suspendidos en 30 mL de etanol. La suspensión resultante fue mantenida en agitación a reflujo por dos horas y tras ese lapso se permitió la evaporación de dos tercios del disolvente, tras lo cual la disminución de la temperatura permitió el precipitado de los sólidos correspondientes a las bases de Schiff. Los sólidos fueron filtrados y lavados con etanol frío, de ser necesario los productos fueron recrystalizados de etanol. Los datos espectroscópicos de nuestros productos fueron comparados con los datos descritos en la literatura.

(E)-2-((2-hidroxibenziliden)amino)fenol (29a) [81]. Sólido naranja, 90% de rendimiento. RMN ¹H (300 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 13.84 (s, 1H), 9.79 (s, 1H), 8.99 (s, 1H), 7.64 (dd, 1H, *J* = 8.0, 1.7 Hz), 7.46-7.36 (m, 2H), 7.16 (ddd, 1H, *J* = 8.0, 7.4, 1.6 Hz), 7.03-6.95 (m, 3H), 6.91 (ddd, 1H, *J* = 8.6, 7.6, 1.4 Hz). RMN ¹³C (75 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 162.2, 161.2, 151.6, 135.4, 133.3, 132.8, 128.6, 120.1, 120.1, 119.9, 119.2, 117.2, 116.9.

(E)-2-((2-hidroxibenziliden)amino)-5-nitrofenol (29b) [82]. Sólido rojo, 72% de rendimiento. pf: 220-222 °C. RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 13.00 (s, 1H), 10.69 (s, 1H), 8.99 (s, 1H), 7.77-7.75 (m, 2H), 7.66 (dd, 1H, *J* = 7.7, 1.5 Hz), 7.51 (dd, 1H, *J* = 6.8, 2. Hz), 7.43 (ddd, 1H, *J* = 8.4, 8.0, 1.6 Hz), 6.97 (m, 2H). RMN ¹³C (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 165.3, 161.1, 151.6, 146.3, 142.5, 134.4, 133.1, 121.0, 119.8, 119.6, 117.3, 115.5, 111.2.

(E)-5-(dietilamino)-2-(((2-hidroxifenil)imino)metil)fenol (29c) [96]. Sólido amarillo, 80% de rendimiento. pf: 202-204 °C. RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 14.26 (s, 1H), 9.57 (s, 1H),

8.61 (s, 1H), 7.26-7.22 (m, 2H), 6.99 (ddd, 1H, $J = 7.8, 7.4, 1.6$ Hz), 6.89 (dd, 1H, $J = 8, 1.6$ Hz), 6.81 (ddd, 1H, $J = 7.6, 7.6, 1.2$), 6.24 (dd, 1H, $J = 8.6, 2.4$ Hz), 5.96 (d, 1H, $J = 2.4$ Hz), 3.35 (q, 4H, $J = 7$ Hz), 1.09 (t, 6H, $J = 7$ Hz). RMN ^{13}C (100 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 166.1, 159.1, 152.1, 150.5, 135.1, 134.4, 126.6, 120.0, 119.0, 116.6, 109.5, 104.1, 97.7, 44.3, 13.1.

(E)-5-(dietilamino)-2-(((2-hidroxi-4-nitrofenil)imino)metil)fenol (29d) [78]. Sólido naranja, 67% de rendimiento. RMN ^1H (300 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 8.77 (s, 1H), 7.64-7.62 (m, 2H), 7.46 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 7.27 (d, 1H, $J = 8.8$ Hz), 6.32 (dd, 1H, $J = 8.8, 2.2$ Hz), 5.94 (d, 1H, $J = 2.2$ Hz), 3.39 (q, 4H, $J = 14, 7$ Hz), 1.12 (t, 6H, $J = 7$ Hz). RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO- d_6 , δ ppm): 168.9, 159.1, 156.8, 153.2, 145.8, 141.6, 135.2, 119.2, 111.9, 111.2, 110.3, 104.8, 98.4, 44.7, 12.7.

Procedimiento general para la síntesis de los complejos de molibdeno (30).

En un matraz de fondo redondo equipado con agitador magnético se colocaron 9.1 mmol de la base de Schiff, 10 mmol de $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ y ambos sólidos se suspendieron en 50 mL de etanol. La suspensión resultante fue puesta en agitación a reflujo por dos horas y transcurrido ese lapso se evaporaron dos terceras partes del volumen de disolvente. Cuando la mezcla resultante se enfrió precipitó el compuesto de interés. Los compuestos de coordinación así obtenidos fueron filtrados y lavados con etanol frío y dietiléter, de ser necesario los productos fueron recristalizados de etanol obteniendo los monómeros correspondientes. Los dímeros de los compuestos de coordinación fueron obtenidos calentando el monómero estabilizado con disolvente a 90-100 °C por 48 horas. Los compuestos de coordinación de molibdeno fueron caracterizados por RMN de ^1H , ^{13}C , IR, EM de alta resolución y análisis termogravimétrico.

[MoO₂(29a)(EtOH)] (30a) [17]. Sólido naranja, 47% de rendimiento. *pf* >300 °C. RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 9.25 (s, 1H), 7.79 (dd, 1H, *J* = 8.3, 1.5 Hz), 7.74, (dd, 1H, *J* = 7.8, 2 Hz), 7.51 (ddd, 1H, *J* = 8.0, 7.5, 2.0 Hz), 7.20 (ddd, 1H, *J* = 8.0, 7.5, 1 Hz), 7.03 (ddd, 1H, *J* = 7.5, 7.5, 1 Hz), 6.93-6.89 (m, 2H), 6.82 (dd, 1H, *J* = 8.3, 1.5 Hz). RMN ¹³C (125 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 161.6, 160.6, 157.2, 136.1, 136.1, 135.7, 130.6, 122.5, 121.4, 120.9, 119.4, 117.8, 116.9. EM de alta resolución (+TOF) (C₁₃H₁₀NO₄Mo, [M⁺+1] 341.9658, calcd.) *m/z* = 341.9662 [M⁺+1].

[MoO₂(29b)]₂ (30b). Sólido café, 37.5% de rendimiento. *pf* >300 °C. RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 9.43 (s, 1H, H-7), 8.02 (d, 1H, *J* = 9.5 Hz, H-13), 7.82-7.79 (m, 2H, H-6, H-10), 7.62-7.58 (m, 2H, H-4, H-12), 7.09 (ddd, 1H, *J* = 7.5, 7.5, 1 Hz, H-5), 6.95 (d, 1H, *J* = 6.5 Hz, H-3). RMN ¹³C (125 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 162.0 (C2), 161.5 (C7), 160.4 (C9), 148.3 (C11), 141.8 (C8), 137.5 (C4), 136.6 (C6), 122.3 (C1), 121.9 (C5), 119.6 (C3), 117.7 (C13), 115.8 (C12), 112.6 (C10). IR (ATR) ν (cm⁻¹) 3353, 3102, 1603, 1576, 1546, 1511, 1470, 1382, 1342, 1286, 946 (MoO₂), 911 (MoO₂). EM de alta resolución (+TOF) (C₁₃H₉N₂O₆Mo, [M⁺+1] 386.9509, calcd.) *m/z* = 386.9511 [M⁺+1].

[MoO₂(29c)]₂ (30c). Sólido café, 44.3% de rendimiento. *pf* >300 °C. RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 8.89 (s, 1H, H-7), 7.59 (dd, 1H, *J* = 8, 1 Hz, H-13), 7.44 (d, 1H, *J* = 9 Hz, H-6), 7.04 (ddd, 1H, *J* = 7.8, 7.5, 1.5 Hz, H-11), 6.82 (ddd, 1H, *J* = 7.8, 7.5, 1.5 Hz, H-12), 6.72 (dd, 1H, *J* = 8, 1.5 Hz, H-10), 6.41 (dd, 1H, *J* = 9, 2.5 Hz, H-5), 6.07 (d, 1H, *J* = 2.5 Hz, H-3), 3.39 (q, 4H, *J* = 14, 7 Hz, -CH₂-), 1.09 (t, 6H, *J* = 7 Hz, -CH₃). RMN ¹³C (125 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 163.5 (C2), 159.7 (C4), 154.8 (C7), 154.2 (C9), 137.6 (C8), 137.1 (C6), 128.0 (C11), 120.5 (C12), 117.0 (C10), 115.6 (C13), 111.6 (C1), 106.4 (C5), 99.5 (C3). 44.7 (-CH₂-), 13.1 (-CH₃). IR (ATR) ν (cm⁻¹) 2975, 1615, 1595, 1564, 1532, 1503, 1419, 1353, 1248, 1141, 927, 844 (Mo=O-Mo). EM de alta resolución (+TOF) (C₁₇H₁₉N₂O₄Mo, [M⁺+1], 413.0393, calcd.) *m/z* = 413.0400 [M⁺+1].

[MoO₂(29d)]₂ (30d). Sólido café, 41.6% de rendimiento. *pf* >300 °C. RMN ¹H (500 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 9.01 (s, 1H, H-7), 7.75 (d, 1H, *J* = 9 Hz, H-13), 7.74 (dd, 1H, *J* = 8.9, 2-3 Hz, H-12), 7.49 (d, 1H, *J* = 5.5 Hz, H-6), 7.48 (d, 1H, *J* = 2.3 Hz, H-10), 6.50 (dd, 1H, *J* = 9, 2.5 Hz, H-5), 6.12 (d, 1H, *J* = 2.5 Hz, H-3), 3.44 (q, 4H, *J* = 14, 7 Hz, -CH₂-), 1.11 (t, 6H, *J* = 7 Hz, -CH₃). RMN ¹³C (125 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 164.1 (C2), 159.3 (C9), 157.4 (C7), 155.5 (C4), 146.0 (C11), 144.3 (C8), 138.3 (C6), 116.1 (C12), 115.5 (C13), 111.9 (C1), 111.5 (C10), 107.5 (C5), 99.4 (C3), 44.9 (-CH₂-), 13.2 (-CH₃). IR (ATR) ν (cm⁻¹) 2981, 1614, 1563, 1503, 1325, 1246, 934 (MoO₂), 909 (MoO₂), 822. EM de alta resolución (+TOF) (C₁₇H₁₈N₃O₆Mo, [M⁺+1], 458.0244, calcd.) *m/z* = 458.0250 [M⁺+1].

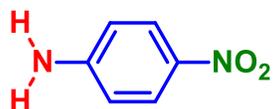
[MoO₂(29e)] (30e). 84% de rendimiento. Sólido amarillo (monómero), cerca de los 120 °C dimeriza completamente; sólido naranja (dímero), *pf* (desc) >300 °C. RMN ¹H (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 9.20 (s, 1H, H-7), 7.87 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz, H-13), 7.75 (dd, 1H, *J* = 9.0, 2.6 Hz, H-12), 7.59 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz, H-6), 7.52 (d, 1H, *J* = 2.4 Hz, H-10), 6.51 (dd, 1H, *J* = 8.6, 2.2 Hz, H-5), 6.25 (d, 1H, *J* = 2.0 Hz, H-3). RMN ¹³C (100 MHz, DMSO-*d*₆, δ ppm): 166.9 (C4), 164.1 (C2), 159.6 (C7), 159.5 (C9), 146.9 (C11), 142.7 (C8), 138.4 (C6), 116.4 (C13), 115.7 (C12), 114.9 (C1), 111.8 (C10), 111.2 (C5), 104.9 (C3). IR (ATR), ν (cm⁻¹): 3077, 2981, 1761, 1605 (C=N), 1551, 1525, 1349, 1247, 929 (Mo=O), 892 (Mo=O). EM de alta resolución (+TOF) (C₂₆H₁₇N₄O₁₄Mo₂, [M⁺(Dímero)+1] 804.8849, calcd.), *m/z* = 804.8850 [M⁺(Dímero)+1], 402.9459 [M⁺(Monómero)+1]. UV-Vis (EtOH), ϵ ($\lambda_{\text{máx}}$) = 7909 (448). TGA: 37.1% MoO₃ residuo (32.26%, calcd.).

5.2 Interruptor molecular derivado de la 4-nitroanilina con propiedades ONL.

5.2.1 Estudios computacionales y propiedades fotofísicas.

Tomando en cuenta el tipo de factores que se deben tener en cuenta para el diseño de cromóforos *push-pull* y definiendo lo que es un interruptor molecular, es de particular utilidad la búsqueda de una aplicación directa para este tipo de sistemas, y con base en la síntesis de un interruptor molecular con dos cromóforos *push-pull* [10], nuestro objetivo es implementar el mismo concepto pero buscando un sistema que permita fijar las posiciones encendido-apagado dentro del sistema.

Para poder realizar esto se utilizó la 4-nitroanilina (**31**), dicho compuesto es de los cromóforos orgánicos más estudiados en cuanto a sus propiedades de óptica no lineal [22], a partir de las comunicaciones de Oudar y Chemla [30,31] donde describieron el valor para el coeficiente de hiperpolarizabilidad β de 34.5 (10^{-30} esu), la *p*-nitroanilina ha sido objeto de algunos otros artículos donde se estudia el poder predictivo de modelos teóricos para describir la respuesta ONL por métodos computacionales.

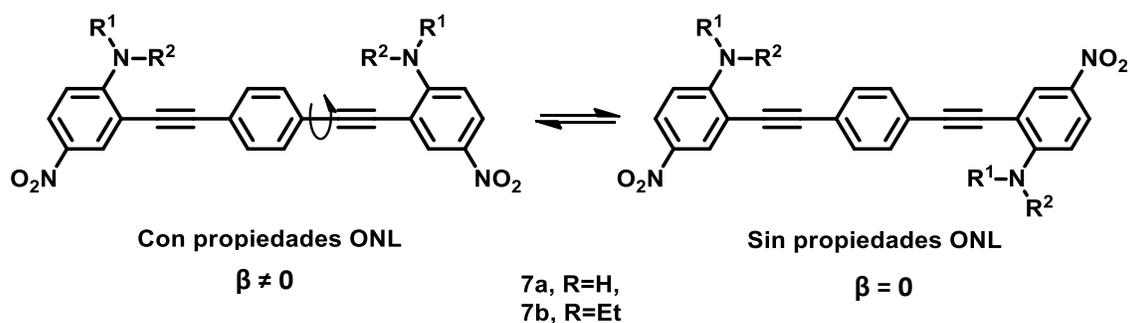


$$\beta = 34.5 (10^{-30} \text{ esu})$$

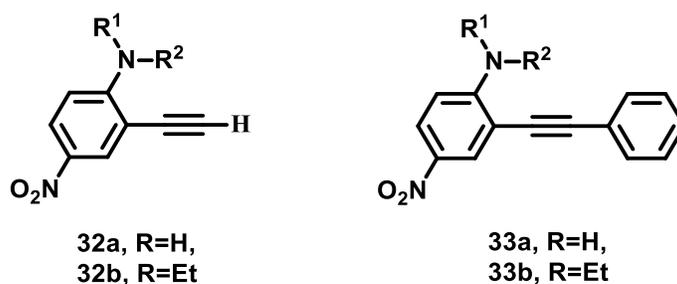
31

Con respecto a la *p*-nitroanilina, se sabe que tiene una buena respuesta, por lo que a partir de ésta se diseñó un interruptor molecular con propiedades ONL (**7**). El diseño consistió en dos

subunidades de *p*-nitroanilina unidas mediante un grupo 1,4-dietinilbenceno como grupo espaciador. Los enlaces sencillos entre la anilina y el carbono terminal del enlace triple deben conferir a la molécula la libertad conformacional necesaria para pasar del confórmero en el estado basal donde los dipolos de las subunidades de anilina se encuentran opuestos. En el otro confórmero donde ambos dipolos se encuentran alineados, generando un dipolo molecular diferente de cero que además debería mostrar propiedades de óptica no lineal. La conjugación completa de las subunidades de anilina con el espaciador aromático debería ser la única barrera que el sistema debe vencer para realizar el cambio entre los dos confórmeros de la molécula.

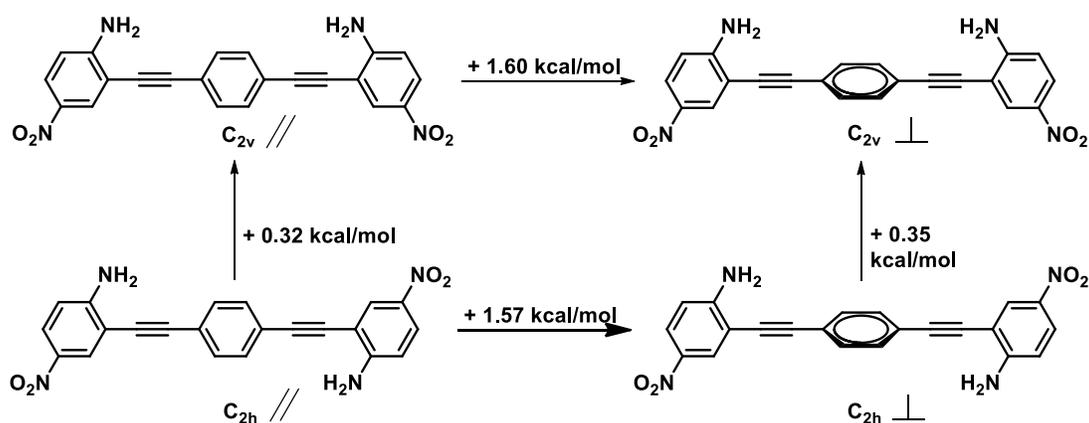


Con objeto de caracterizar de manera adecuada todas variables estructurales que puedan afectar las propiedades fotofísicas del sistema fueron incluidas en los cálculos las propiedades y contribuciones de la 4-nitroanilina (**31**), la 2-etinil-4-nitroanilina (**32**) y el medio cromóforo (**33**).



Los efectos relativos a la conjugación del sistema π y la repulsión entre los dipolos de las dos subunidades de *p*-nitroanilina fueron evaluados con respecto a los cuatro conformeros que fueron considerados como estructuras clave para evaluar la viabilidad de un posible interruptor molecular, basado en esta propiedad (**Esquema 18**).

Bajo esta aproximación, la simetría molecular fue definida como C_{2h} (centrosimétrica), y C_{2v} (conformero *sin*), en conformaciones completamente plana ($//$) o con planos hipotéticos ortogonales (\perp). En este último caso, el anillo aromático central se encuentra definiendo un plano perpendicular al plano definido por las subunidades paralelas de *p*-nitroanilinas.



Esquema 18. Conformeros modelo para el cálculo del perfil energético del equilibrio conformacional de la molécula **7a**.

La repulsión dipolar ($7(C_{2v})//$ vs $7(C_{2h})//$ y $7(C_{2v})\perp$ vs $7(C_{2h})\perp$) apenas alcanza las 0.3 kcal/mol, mientras que la energía ganada debida a la conjugación ($//$ plana vs \perp ortogonal) es igual a 1.6 kcal/mol. Por otro lado, si se somete a la molécula a un campo suficientemente intenso (ver **Figura 27**), se conduce a una rotación de la conformación $7(C_{2h}) //$ (basal) a $7(C_{2v}) //$ (excitado). Dicho movimiento se encuentra descrito en la **Figura 24**. Para racionalizar el fenómeno, se supone que en

el momento en que la rotación de los dipolos alcanza un ángulo de 90° , un movimiento libre de rotación puede llevar de una forma *A* a una forma *B*.

Esto lleva a la conclusión de que el ángulo de torsión entre el anillo central de fenilo y las subunidades de *p*-nitroanilina, que es igual a 0° en el estado basal, alcanza los 45° para un ángulo de rotación de 90° , luego regresa a los 0° en la conformación excitada (que corresponde a un ángulo de rotación de 180° entre los dos planos de *p*-nitroanilina). La barrera energética debida a la pérdida de conjugación es de 0.8 kcal/mol.

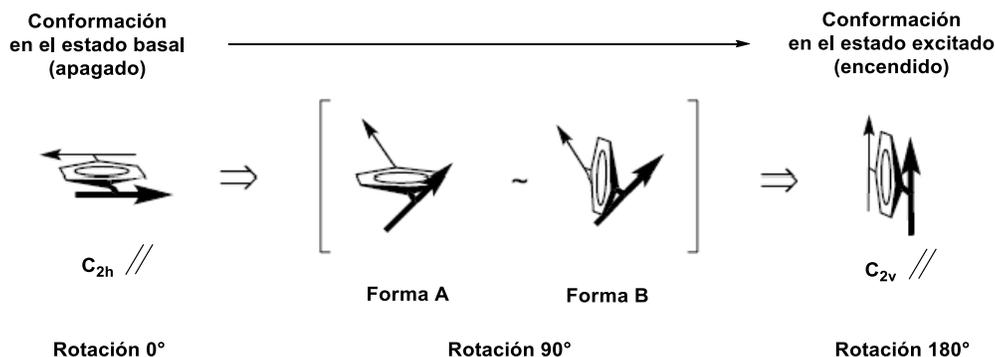


Figura 24. Mecanismo para el movimiento conformacional que lleva de la posición de apagado a la posición de encendido del interruptor molecular **7**.

Finalmente, el efecto combinado de la conjugación del sistema (función *B*) y la repulsión dipolar de la molécula **7** (función *A*) se ilustran de manera esquemática en la **Figura 25**. Esta gráfica muestra la suma de ambos efectos (función *C*); en la sección anterior se habían descrito algunos detalles que soportan la hipótesis sobre el papel que juega la conjugación en la estabilidad de ambos conformeros, con la línea *A* se puede observar que el efecto que tiene la interacción-repulsión entre dipolos es insignificante, por tanto se puede afirmar que entre ambos conformeros existe una barrera energética que impide la relajación térmica del conformero excitado C_{2v} , aún al suspender la exposición al campo eléctrico.

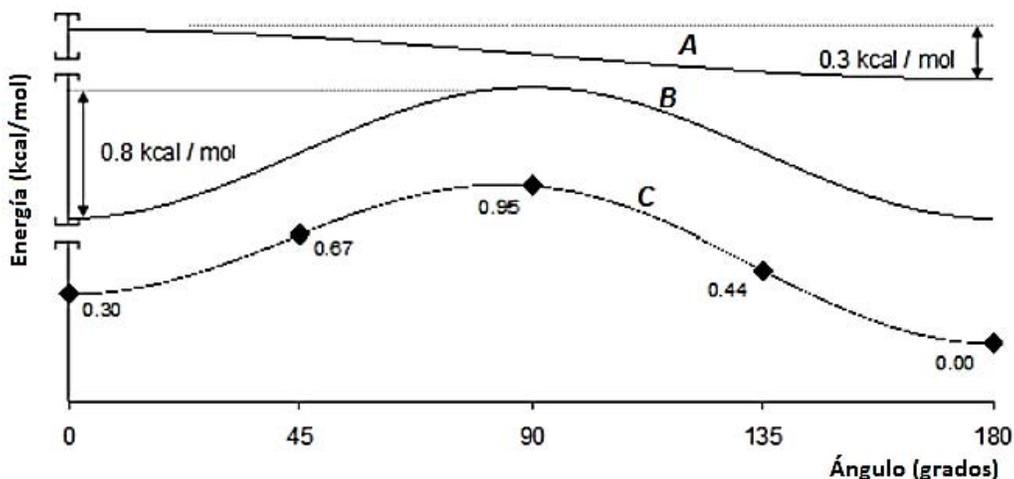


Figura 25. Perfil energético completo para el equilibrio conformacional entre las especies $(C_{2v})//$ y $(C_{2h})//$; **A**: describe contribución de la interacción dipolo-dipolo en la diferencia de energía entre ambos estados; **B**: contribución de conjugación/pérdida de conjugación para los equilibrios conformacionales $7(C_{2h})//$ (basal) a $7(C_{2v})//$ (excitado), y **C**: suma de los efectos anteriores.

Con base en los resultados computacionales que están de acuerdo con la hipótesis planteada, el problema inmediato es la forma en que se debe monitorear la respuesta del sistema de estudio en presencia de un estímulo externo. En un artículo previo de nuestro grupo de investigación sobre un interruptor molecular de boro [10], se demostró que aplicando un campo eléctrico a una molécula construida a partir de dos subunidades *push-pull* idénticas, unidas mediante un espaciador que permite que ambas subunidades tengan completa libertad conformacional, se logró un alineamiento gradual de ambos dipolos locales, generando el efecto deseado de encendido \rightarrow apagado (interruptor molecular). Sin embargo, en ausencia de una barrera energética suficientemente alta como la descrita por la línea **C** de la **Figura 25**, no existe ningún impedimento para que el interruptor molecular esté interconvirtiéndose de manera aleatoria en ambas posiciones, encendida y apagada.

Como se verá en las secciones **5.2.2** y **5.2.3** las moléculas **7**, **31-33** fueron sintetizadas y con el objetivo de realizar el estudio de las propiedades fotofísicas y encontrar bases para afirmar que el compuesto funciona como interruptor molecular, se realizaron los estudios de UV-Vis correspondientes. Los espectros de UV-Vis brindan información sobre el vector de polarizabilidad de

la molécula y por tanto de sus propiedades de óptica no lineal, en este sentido los datos experimentales se compararon con los datos calculados por métodos DFT (**Tabla 6**).

Tabla 6. Absorción máxima ($\lambda_{\text{máx}}$ (nm)) experimental y calculada para los cromóforos **7**, **31-33**, intensidad (coeficiente de extinción ϵ en $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ y intensidad del oscilador f) y composición de las transiciones para estas moléculas.

Compuesto	Datos experimentales		Transición	Cálculos DFT (B3PW9/6-31+G**)		
	$\lambda_{\text{máx}}$	ϵ		$\lambda_{\text{máx}}$	f	Contribuciones dominantes ^a
31	375	26700	0 → 2	301	0.335	0.699 $\chi_{36 \rightarrow 37}$
32	367	24658	0 → 2	316	0.214	0.665 $\chi_{42 \rightarrow 43}$ – 0.151 $\chi_{41 \rightarrow 43}$
33	339	10282	0 → 2	322	0.509	0.653 $\chi_{62 \rightarrow 64}$ – 0.231 $\chi_{62 \rightarrow 63}$
7	355	71770	0 → 1	387	1.597	0.669 $\chi_{103 \rightarrow 104}$ – 0.191 $\chi_{103 \rightarrow 106}$

^a Orbital 36(37) es el HOMO(LUMO) para 31, orbital 42(43) es el HOMO(LUMO) para 7, orbital 62(63) es el HOMO(LUMO) para 32 y el orbital 103(104) es el HOMO (LUMO) para 33.

Con esta información, se realizó el cálculo del diagrama de orbitales moleculares frontera para los sistemas de interés (**Figura 26**). La información relevante que se logra obtener de estos cálculos es el grado de conjugación de la molécula **7a**, la **Figura 26** muestra la completa deslocalización de densidad electrónica en el orbital HOMO de la molécula **7a** lo cual confirma nuestra hipótesis sobre el grado de conjugación de dicho sistema y la posibilidad de que este grado de deslocalización de densidad electrónica sea un factor importante para establecer la barrera energética que permita que el compuesto **7** funcione como interruptor molecular.

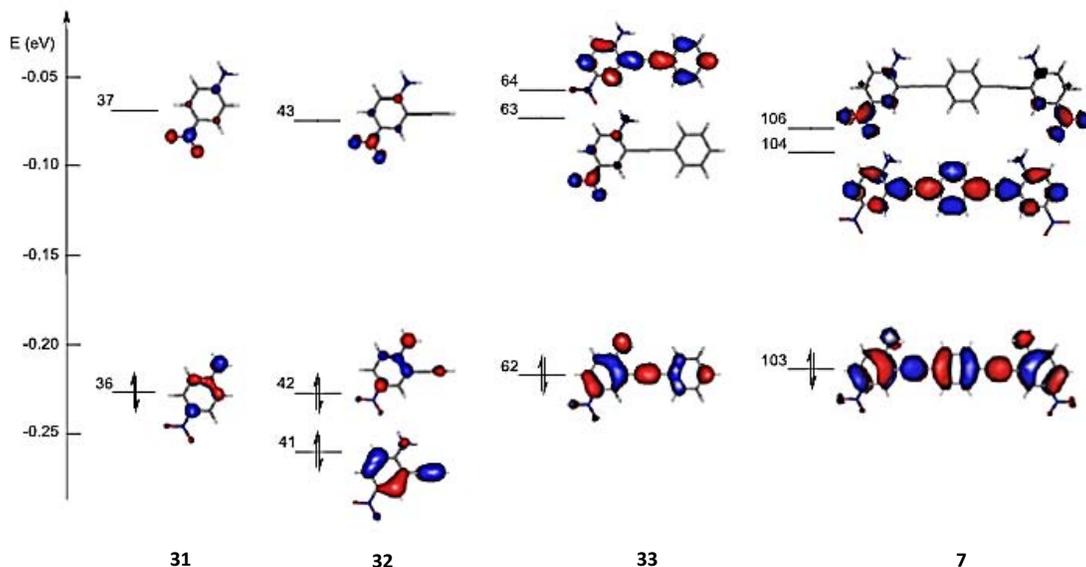


Figura 26. Orbitales moleculares frontera para las moléculas 7, 31-33.

Con la información provista por el estudio de rayos X y los datos de UV-Vis, *vide infra*, fue calculado el ángulo de rotación del interruptor molecular **7** como función de la magnitud de un campo magnético externo buscando una evidencia del mecanismo de la transición del cromóforo de menor energía (apagado) hasta llegar al cromóforo excitado (encendido), en este caso la energía del campo fue graficada en unidades atómicas (au) que es una forma de expresar constantes fundamentales, como el campo eléctrico, en óptica no lineal, es común expresarlo en “unidades electrostáticas de carga” (esu) que es la unidad estándar para este tipo de magnitudes.

La **Figura 27** muestra la gráfica de histéresis para nuestro interruptor molecular. En el gráfico, el cero corresponde a la conformación de la molécula en el estado basal, esto es, el cromóforo de menor energía. En este punto los dipolos individuales de las subunidades de *p*-nitroanilina se encuentran opuestos y por tanto, el momento dipolo global del sistema se encuentra anulado, por lo que la respuesta no lineal β de la molécula se haya casi completamente atenuada. Al exponer a la molécula a un campo eléctrico de intensidad creciente, la molécula evoluciona de manera

que los dipolos individuales van alineándose gradualmente logrando que la molécula venza la barrera energética para generar el cambio conformacional para llegar a la molécula encendida, la evolución del sistema lo dirige a un conformero donde alguno de los planos definidos por la *p*-nitroanilina se encuentra ortogonal al plano definido por el anillo central, en ese punto el sistema desciende drásticamente y espontáneamente al otro conformero de menor energía, se ha discutido para este momento que dicho conformero es la posición encendida del interruptor molecular, donde ambos dipolos se encuentran alineados en la misma dirección con la consecuente aparición de un momento dipolo molecular global diferente de cero, generando con esto una respuesta no lineal.

Cuando se invierte el signo del campo, nuevamente los dipolos individuales comienzan a evolucionar para tomar una conformación nuevamente de máxima energía y en el momento en que se ha sobrepasado la barrera energética necesaria para el cambio conformacional, el sistema vuelve a evolucionar de forma espontánea para alcanzar el estado de mínima energía; en teoría, el cálculo muestra que la evolución en sentido contrario sigue una trayectoria distinta que la de partida, lo cual se puede interpretar como la histéresis de nuestro sistema (**Figura 27**), esta condición es necesaria para la existencia de un interruptor molecular, lo cual implica la factibilidad de que este sistema sea en efecto un excelente candidato para llevar a desarrollo un dispositivo molecular capaz de funcionar con este principio, este tipo de sistemas pueden ser aplicados al desarrollo de circuitos moleculares con las correspondientes compuertas lógicas en términos de posiciones encendidas-apagadas, lo cual es consistente con el desarrollo de tecnologías a base de sistema binario.

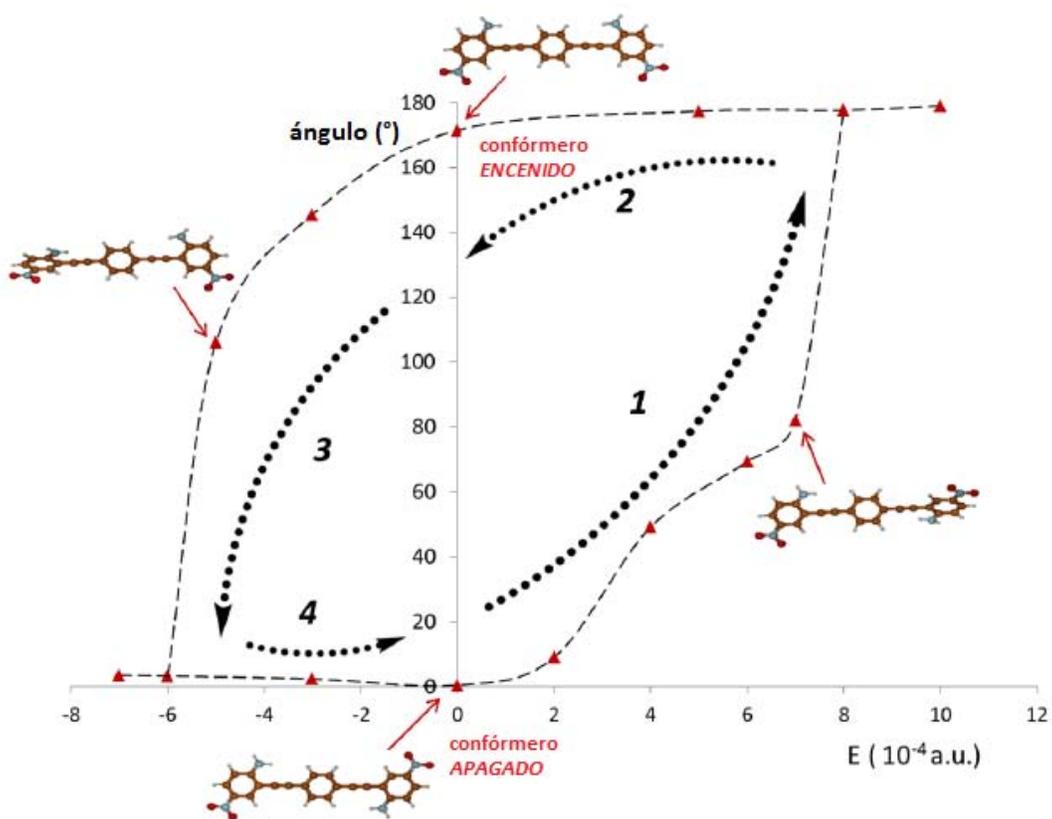
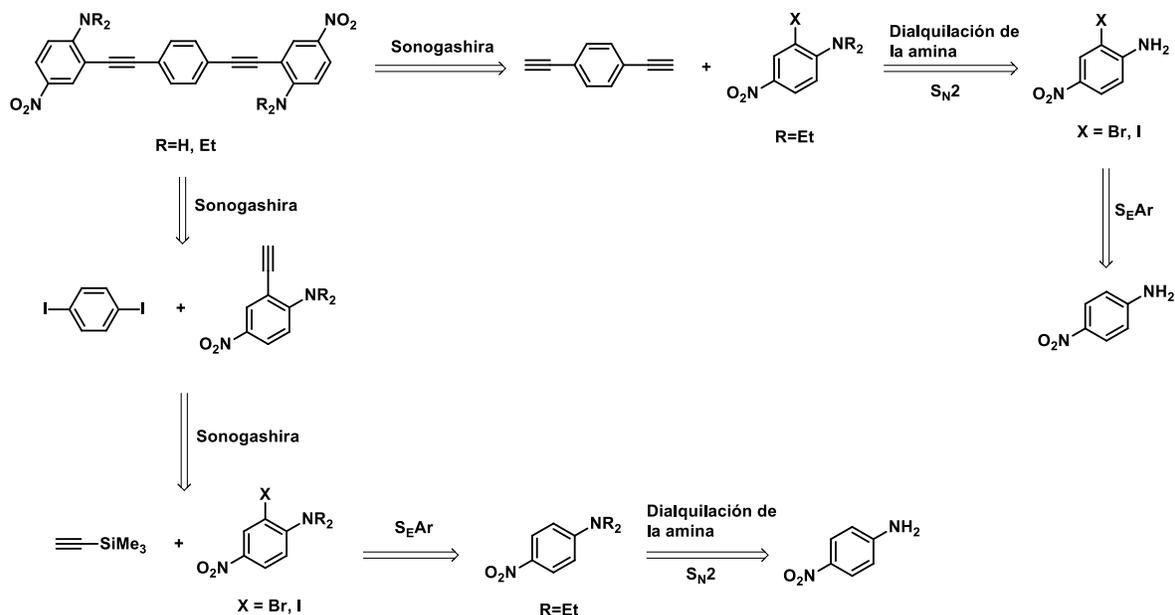


Figura 27. Curva de histéresis para el interruptor molecular 7.

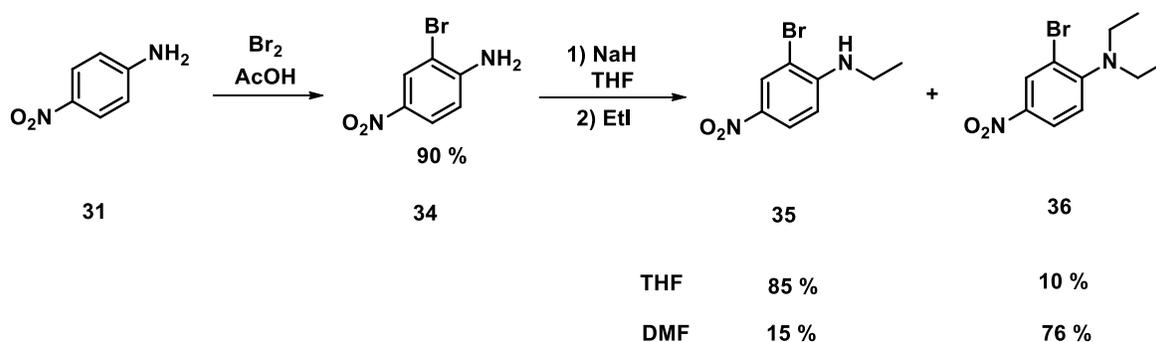
5.2.2 Síntesis.

La estrategia de síntesis comprendió los siguientes pasos clave: i) introducción en la 4-nitroanilina de un grupo funcional útil para reacciones de acoplamiento de Sonogashira (bromo o iodo), ii) la introducción de los grupos alquilo en el nitrógeno de la anilina [97], y iii) las reacciones de acoplamiento de tipo Sonogashira para generar los interruptores moleculares (**Esquema 19**).



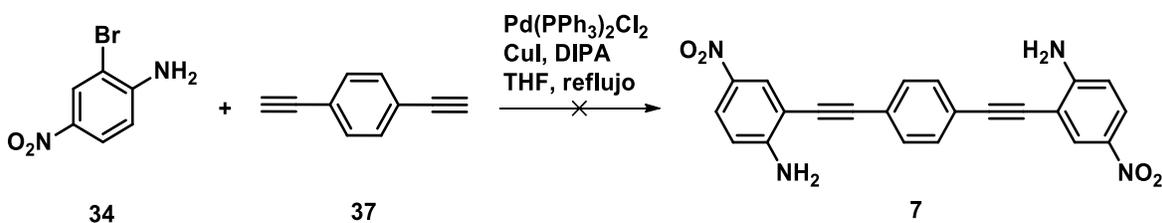
Esquema 19. Dos posibles rutas para lograr la síntesis de los interruptores 7, en ambos casos las reacciones clave son 1) dialquilación de la anilina, 2) instrucción de un buen grupo saliente, Br o I y, 3) acoplamiento tipo Sonogashira.

Para introducir un grupo funcional que permitiese llevar a cabo la formación de enlaces $C_{sp^2}-C_{sp}$, lo más viable desde el punto de vista experimental es proponer una reacción de bromación, se sabe que la 4-nitroanilina (**31**) puede ser bromada de manera selectiva en posición 2 con bromo molecular utilizando ácido acético glacial como disolvente [96]. La reacción procedió de acuerdo a lo descrito en la literatura con excelentes rendimientos. Posteriormente contando con la anilina bromada (**34**) se realizó la reacción de *N,N*-dialquilación de la anilina, en este paso se encontró que la reacción genera los compuestos mono (**35**) y dialquilado (**36**) en diferentes proporciones dependiendo del disolvente utilizado para llevar a cabo la reacción, fueron probados THF y DMF para este efecto (**Esquema 20**).



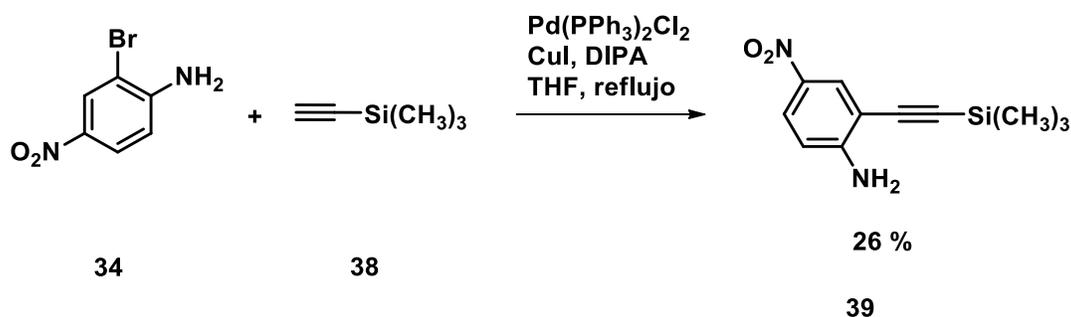
Esquema 20. Reacción de bromación de la *p*-nitroanilina y condiciones para dialquilar la anilina.

Para realizar la síntesis del interruptor molecular con la 4-nitroanilina se realizó la reacción de acoplamiento cruzado tipo Sonogashira entre la 4-nitroanilina y el 1,4-dietinilbenceno (**37**) usando $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ como catalizador, CuI, y DIPA a reflujo de THF (**Esquema 21**), la reacción no procede de manera satisfactoria generándose productos de polimerización del 1,4-dietinilbenceno.



Esquema 21. Propuesta de reacción de bis-acoplamiento cruzado tipo Sonogashira.

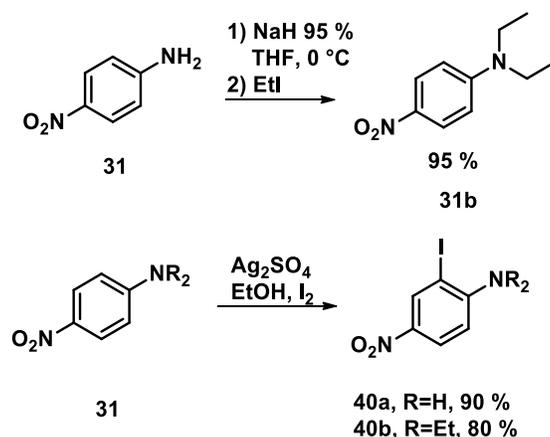
Se decidió el cambio de estrategia sintética buscando introducir el grupo alquino al sistema de la nitroanilina para posteriormente realizar una reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira con los derivados correspondientes de iodobenceno. Para esto se realizó la reacción entre la 2-bromo-4-nitroanilina y el trimetiletinilsilano (**38**) en presencia del mismo catalizador, base y a 50 °C para obtener el alquino protegido correspondiente (**39**) (**Esquema 22**).



Esquema 22. Reacción de acoplamiento cruzado de Sonogashira entre la 2-bromo-4-nitroanilina y el trimetiletilnilsilano.

La reacción procedió en bajos rendimientos por lo que se decidió el cambio de halógeno de bromo a yodo, que es un mejor grupo para llevar a cabo reacciones de acoplamiento cruzado [97]. Para esto se llevó a cabo la yodación sobre la 4-nitroanilina en presencia de sulfato de plata y yodo molecular en etanol a temperatura ambiente. La reacción fue reproducida obteniendo el derivado yodado en posición 2 (**40**) de manera selectiva con muy buenos rendimientos (**Esquema 23**).

En este punto se llevó a cabo la dialquilación de la *p*-nitroanilina con yodoetano en presencia de hidruro de sodio como base y THF como disolvente, la reacción procede con buenos rendimientos a temperatura ambiente obteniendo el compuesto dialquilado en buen rendimiento. Posteriormente se llevó a cabo la yodación del mismo sustrato en presencia de yodo molecular y sulfato de plata en etanol a temperatura ambiente, obteniendo los derivados yodados en posición 2 del sistema aromático (**40**) (**Esquema 23**).



Esquema 23. Síntesis de la 4-nitroanilina *N,N*-dialquilada y yodación de las anilinas correspondientes.

5.2.3 Caracterización por resonancia magnética nuclear.

A continuación se discuten los aspectos más relevantes de la caracterización de este tipo de sistemas por la técnica de resonancia magnética nuclear. En este caso serán discutidas las evidencias experimentales para los compuestos con *N,N*-dialquilanilinas.

En la **Figura 28** se puede apreciar el espectro de RMN de hidrógeno para la 4-nitro-*N,N*-dietilanilina (**31b**), donde se ve en 8.03 ppm una señal doble que integra para los dos protones correspondientes a los núcleos de hidrógeno en posición *orto* con respecto al grupo nitro, lo cual es consistente con el ambiente deficiente de densidad electrónica provisto por el grupo nitro. Por otro lado, en 6.50 ppm se ve la señal doble que integra para los dos núcleos de hidrógeno en la posición *orto* a la anilina. Las señales cuádruple y triple en la región alifática corresponden a los sustituyentes etilo de la dialquilamina. El espectro de RMN de ^{13}C muestra cuatro señales que están de acuerdo con la simetría de la molécula.

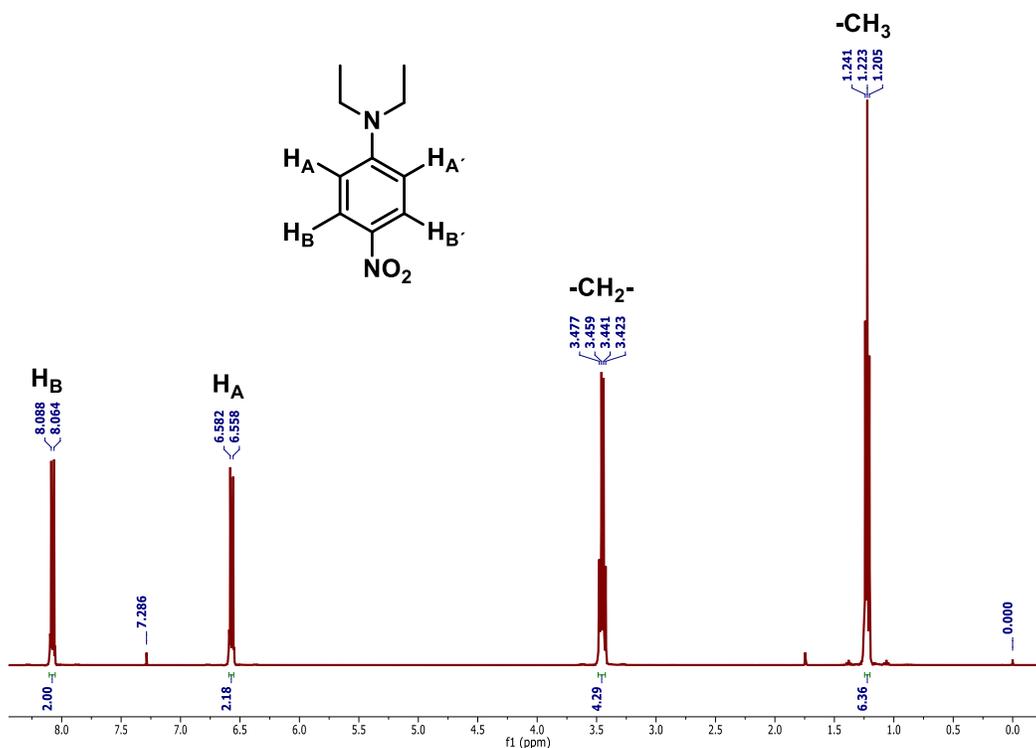


Figura 28. Espectro de RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3) para el compuesto **31b**.

En la **Figura 29** se puede apreciar el espectro de RMN del compuesto yodado **40b** donde se observa la pérdida de simetría sobre el sistema aromático, el resultado de esto es la aparición de tres señales correspondientes a un sistema de espín tipo ABX; en primer lugar, de campo bajo a alto, en 8.70 ppm se puede apreciar una señal doble que integra para un núcleo de hidrógeno (H_A), a continuación en 8.16 ppm se puede ver un doble de dobles que integra para un núcleo de hidrógeno (H_B) y finalmente en 7.06 ppm se puede apreciar la señal doble para el núcleo de hidrógeno (H_X): Además se observan las señales cuádruple y triple en la región alifática que completan el conjunto de señales esperadas para este sistema.

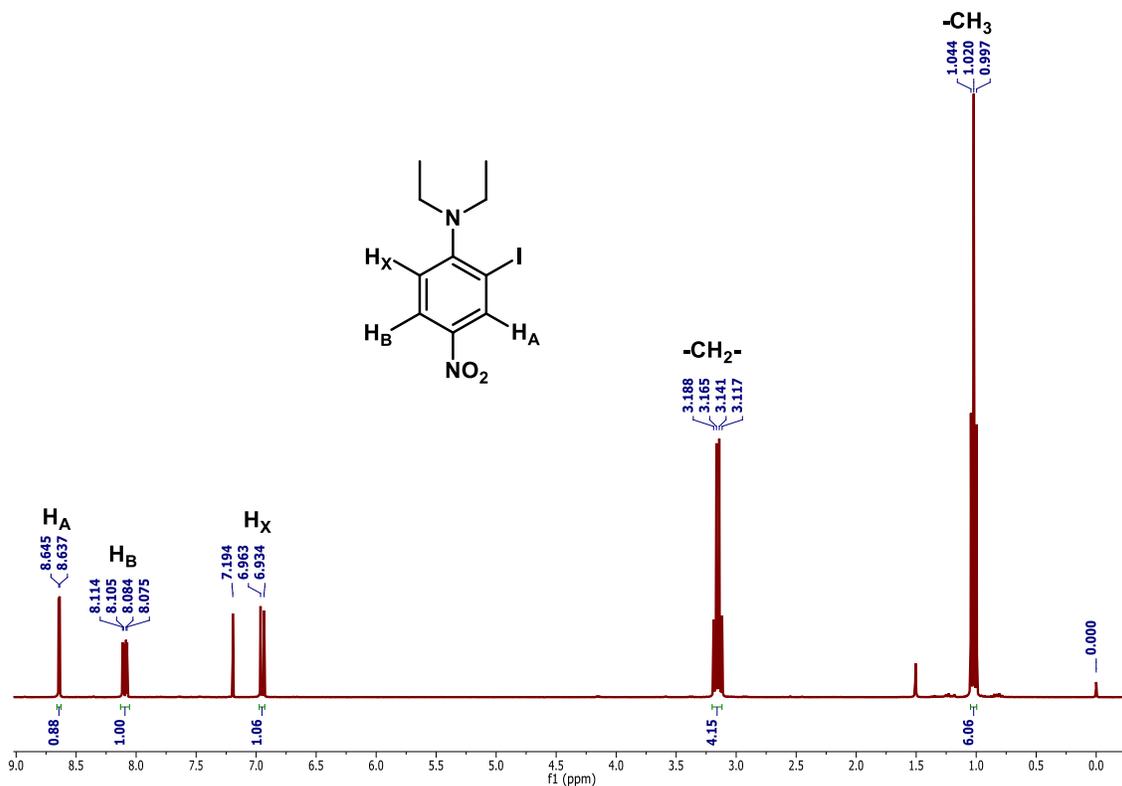
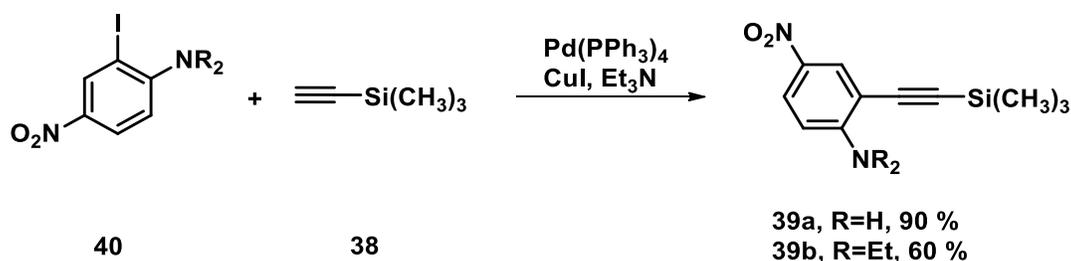


Figura 29. Espectro de RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3) para el compuesto **40b**.

El espectro de RMN de ^{13}C exhibe las seis señales esperadas en la región aromática y las dos señales correspondientes al etilo en la región alifática.

Habiendo llevado a cabo las reacciones de yodación y tomando en cuenta que el yodo es un mejor grupo para efectuar una reacción de acoplamiento de tipo Sonogashira, decidimos realizar este tipo de reacción entre los derivados yodados y el trimetiltilinsilano. La reacción fue llevada a cabo en trietilamina seca y $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ como catalizador, en presencia de yoduro de cobre(I), obteniendo los alquinos protegidos **32** con buenos rendimientos (**Esquema 24**).



Esquema 24. Síntesis de los alquinos protegidos **5.10** mediante una reacción de acoplamiento.

La reacción se llevó a cabo utilizando $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ con objeto de evitar la pérdida de paladio en el paso de precatálisis y favorecer el paso de adición oxidativa sobre el paladio en estado de oxidación 0.

El compuesto **39b** se aisló como un aceite amarillo que fue caracterizado por todos los métodos espectroscópicos. A continuación se discuten los aspectos más relevantes de la caracterización por RMN de este compuesto. En el espectro de RMN- ^1H del compuesto **39b** (**Figura 24**) se observa una señal doble en 8.20 ppm que integra para un núcleo de hidrógeno y corresponde al hidrógeno H_A . Por otro lado, en 7.90 ppm se aprecia la señal doble de dobles para el núcleo de hidrógeno H_B y en 6.60 ppm la señal para H_X . Además se muestran las señales cuádruple y triple correspondientes al grupo etilo en 3.58 y 1.19 ppm, respectivamente y en 0.17 ppm se aprecia una señal simple intensa que integra para nueve núcleos de hidrógeno que corresponden al trimetilsilano. Al mismo tiempo se pueden apreciar las señales satélite en 0.18 y 0.17 ppm respectivamente que confirman acoplamiento con silicio.

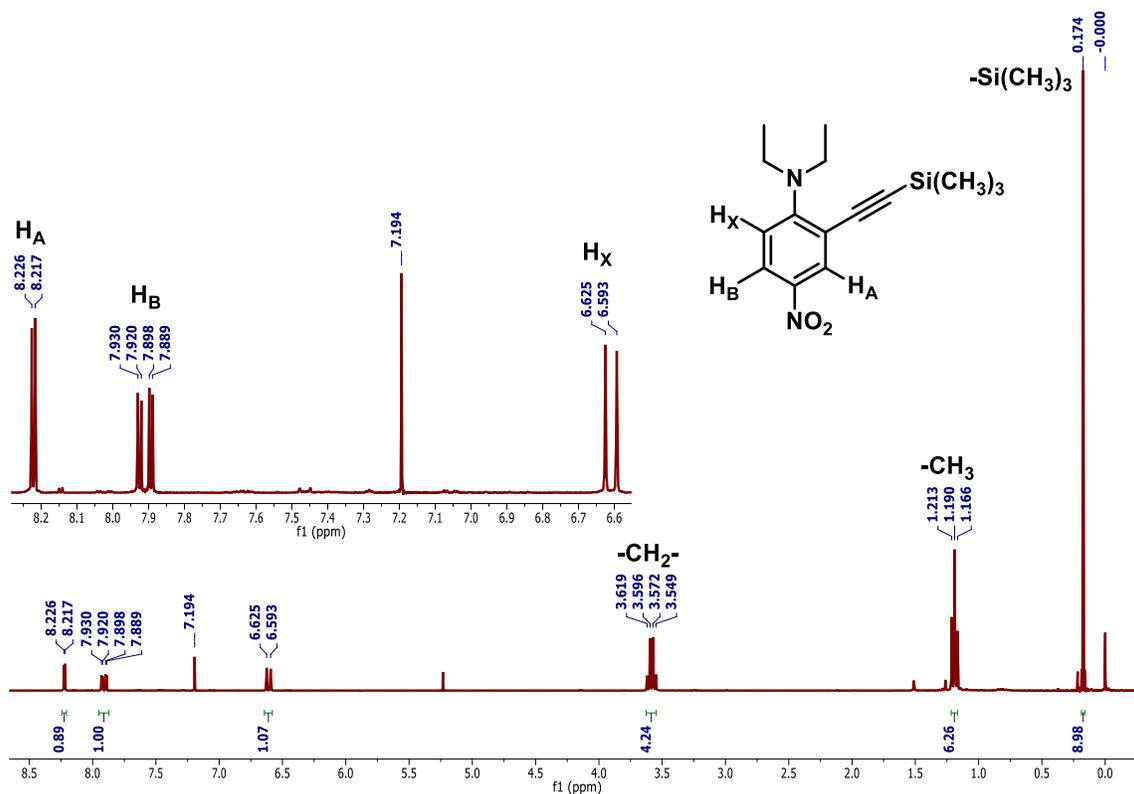
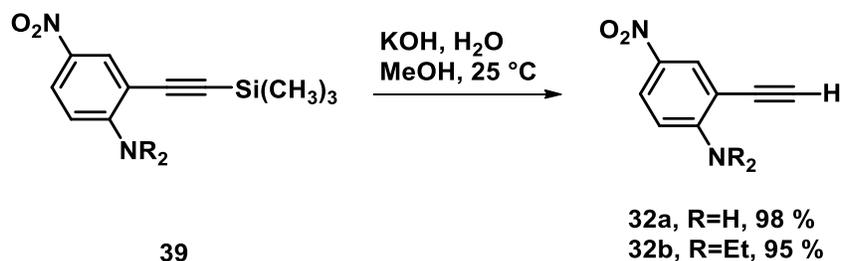


Figura 24. Espectro de RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3) para el compuesto **39b**.

El espectro de RMN de ^{13}C , además de las señales para cada uno de los núcleos de carbono de la molécula, muestra en 103.5 y 99.1 ppm los núcleos de carbono del enlace triple y una señal en 0.004 ppm para los átomos de carbono de los tres metilos del silano. Además de la evidencia por resonancia magnética nuclear se confirmó la existencia del enlace triple por espectroscopia de IR que presenta una banda de mediana intensidad en 2144 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace $\text{C}\equiv\text{C}$.

El compuesto **39b** fue desprotegido mediante una reacción de hidrólisis básica (**Esquema 25**) generando los alquinos libres **32** en excelentes rendimientos, en este caso la **Figura 25** muestra el espectro de RMN de ^1H del compuesto desprotegido.



Esquema 25. Síntesis de los alquinos desprotegidos **32**.

Dicho espectro muestra las señales correspondientes al producto esperado, de campo bajo a alto se tienen las señales correspondientes al sistema aromático trisustituido, en 8.31 ppm la señal doble correspondiente al núcleo de hidrógeno H_A , en 8.01 ppm el doble de dobles correspondiente al núcleo de hidrógeno H_B y en 6.71 ppm la señal doble correspondiente al núcleo de hidrógeno H_X , de acuerdo a lo esperado aparecen en 3.63 ppm y 1.24 ppm las señales correspondientes al metileno y al metilo de la cadena hidrocarbonada de los sustituyentes de la amina, con respecto a la materia de partida se ve la ausencia de la señal en 0.174 ppm de los metilos sustituyentes del silano y la aparición de una señal simple en 3.35 ppm que integra para un núcleo de hidrógeno cuyo desplazamiento químico coincide para un hidrógeno de alquino terminal, esto confirma que todo el silano inicial se hidroliza en condiciones básicas para generar el alquino terminal.

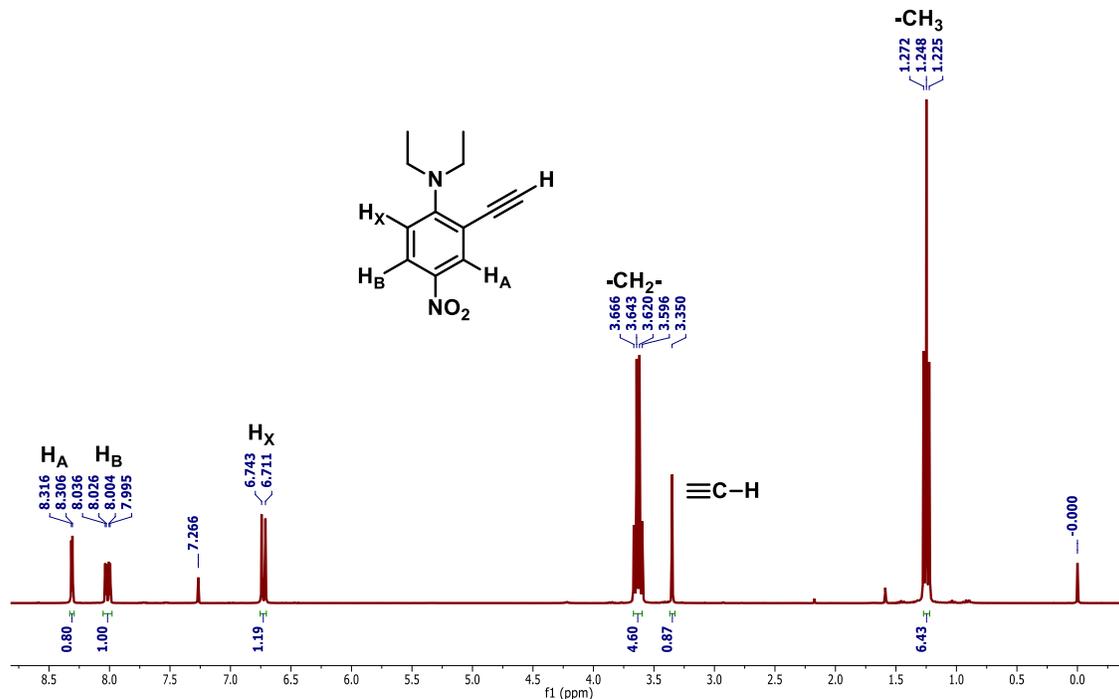
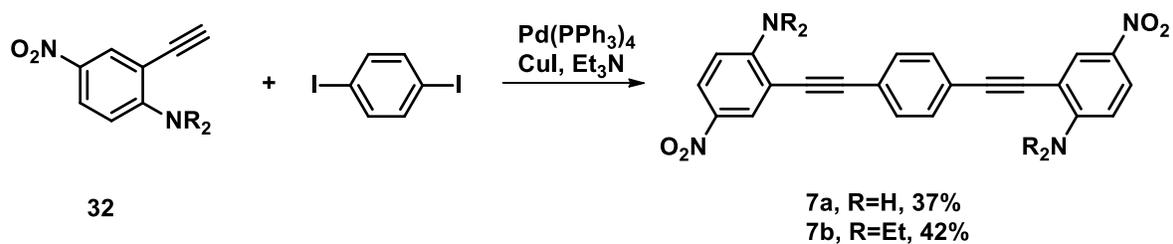


Figura 25. Espectro de RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃) para el compuesto 32b.

El alquino fue acoplado mediante una reacción tipo Sonogashira con el 1,4-diiodobenceno utilizando Pd(PPh₃)₄ como catalizador, CuI y trietilamina como base (Esquema 26), la reacción de acoplamiento procede de acuerdo a lo esperado, en la Figura 26 se muestra el espectro de RMN de ¹H de 400 MHz obtenido para este compuesto.



Esquema 26. Esquema de síntesis para la el interruptor molecular 7.

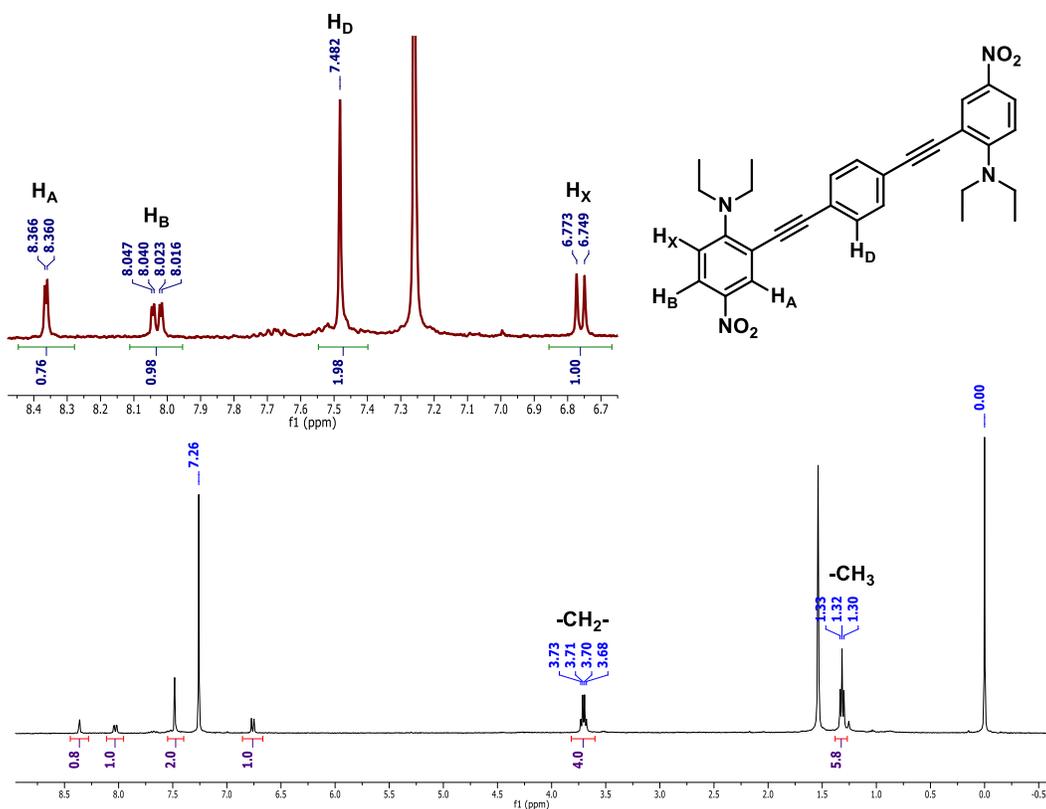


Figura 26. Espectro de RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) para el compuesto **7b**.

En la **Figura 26** se pueden observar las señales correspondientes al cromóforo de partida, esto es, en la región de aromáticos se distinguen las señales en 8.36, 8.03 y 6.75 ppm como las señales doble, doble de dobles y doble para el sistema de espín ABX. En la región alifática se aprecia una señal cuádruple y triple que corresponden al metileno y metilo de los sustituyentes del átomo de nitrógeno, cabe mencionar la desaparición de una señal simple en 3.35 ppm que correspondía al alquino de partida para aparecer una señal simple en 7.48 que integra para dos protones que corresponden al anillo central H_D. Cabe mencionar que las integrales corresponden a la mitad de la molécula debido al centro de inversión de la molécula **7b**.

En la **Figura 27** se puede ver el espectro de RMN de ^{13}C para la molécula **7b**, se observan todas las señales esperadas para los núcleos de carbono de la molécula. Para realizar la asignación completa del espectro del compuesto se realizaron experimentos de RMN de dos dimensiones.

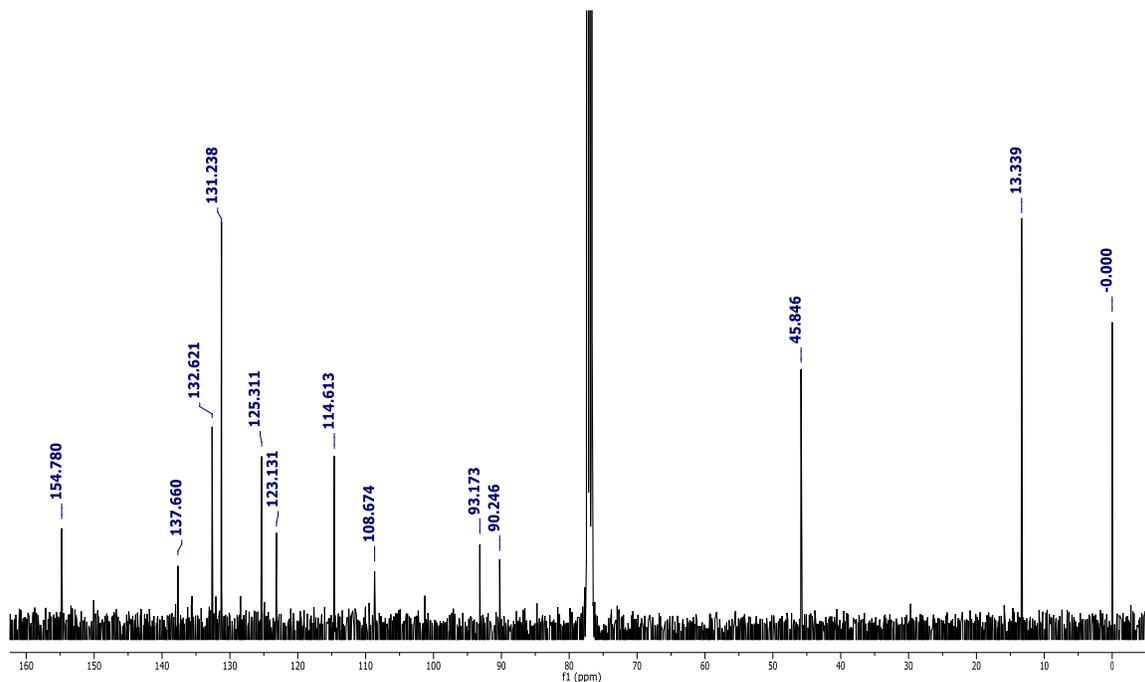


Figura 27. Espectro de RMN- ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) para el compuesto **7b**.

A continuación se presenta la descripción de los aspectos más importantes sobre los experimentos de resonancia magnética nuclear en dos dimensiones para estos compuestos. En general nos centraremos en los experimentos COSY, HSQC y HMBC.

En la **Figura 28** se presenta el espectro COSY, y se puede apreciar el acoplamiento de los núcleos de hidrógeno del sistema ABX de la anilina sustituida.

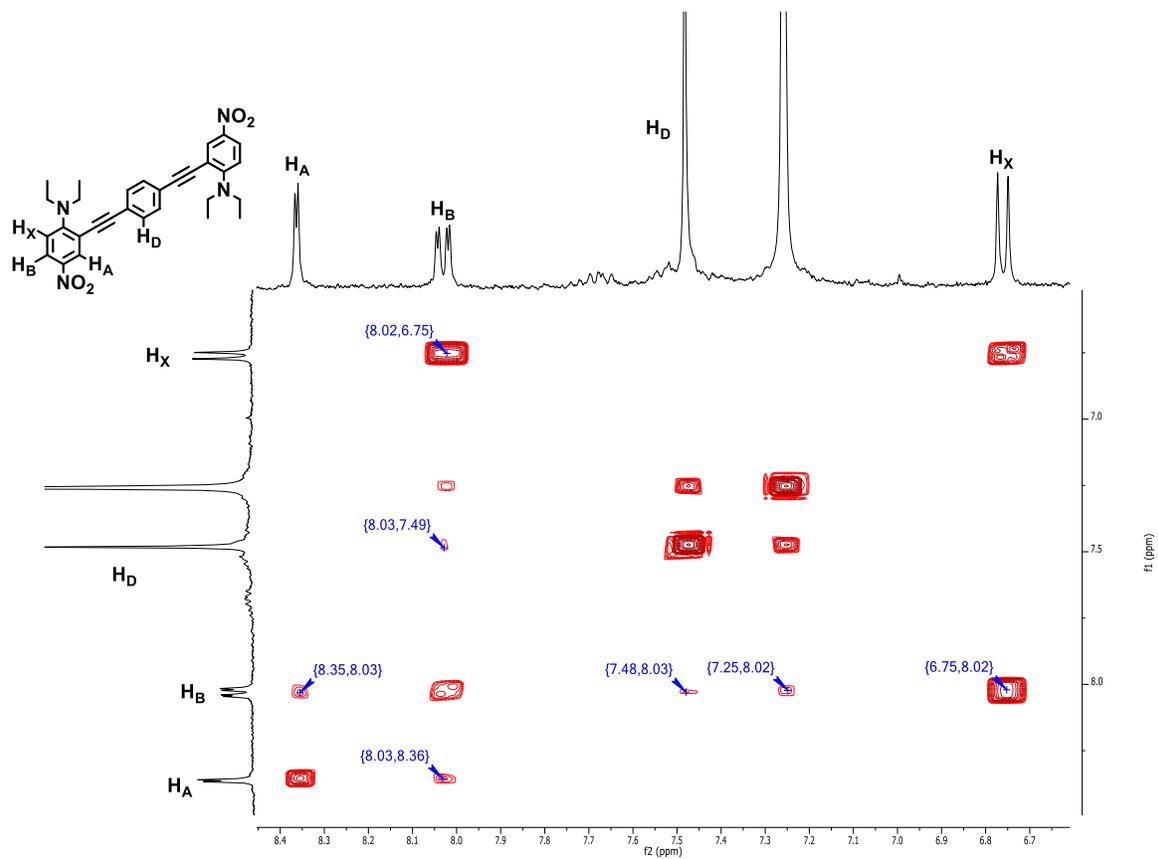


Figura 28. Espectro de 2D-RMN-COSY (400 MHz, $CDCl_3$) para el compuesto **7b**.

Por otro lado, en la **Figura 29** se muestra el espectro HSQC, se observan las correlaciones de los núcleos de carbono directamente unidos a un núcleo de hidrógeno. De esta manera se lograron asignar las señales correspondientes a los átomos de carbono de las posiciones C3, C5, C6 y C10.

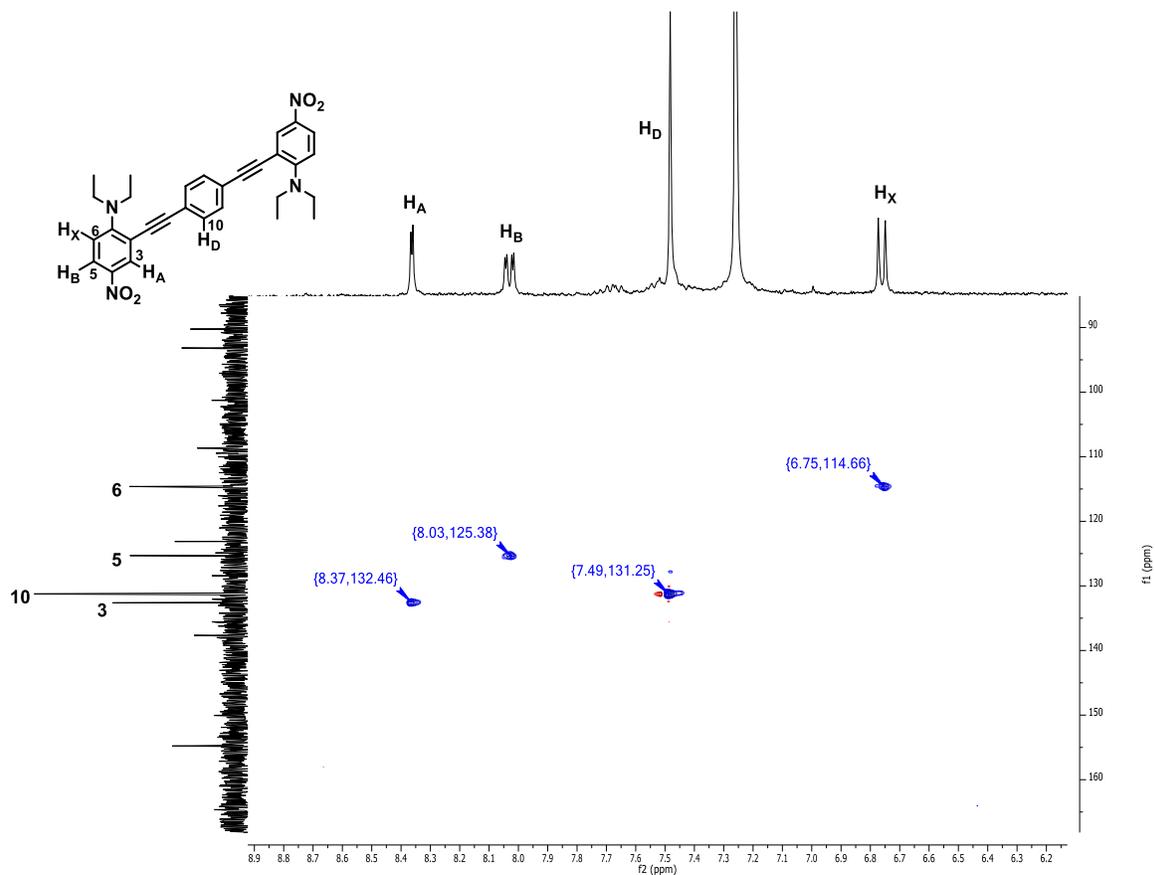


Figura 29. Espectro de 2D-RMN-HSQC (400 MHz, CDCl₃) para el compuesto **7b**.

En la **Figura 30** se muestra el espectro HMBC, que registra acoplamientos a larga distancia, permitió la asignación de las señales del espectro de ¹³C. Se observan el acoplamiento de H_X con C2 y C4 y los acoplamientos correspondientes entre el hidrógeno H_D y los carbonos C9 y C8, este último es uno de los átomos de carbono que forman parte del triple enlace C-C, con esto se logró la asignación completa de los espectros de RMN.

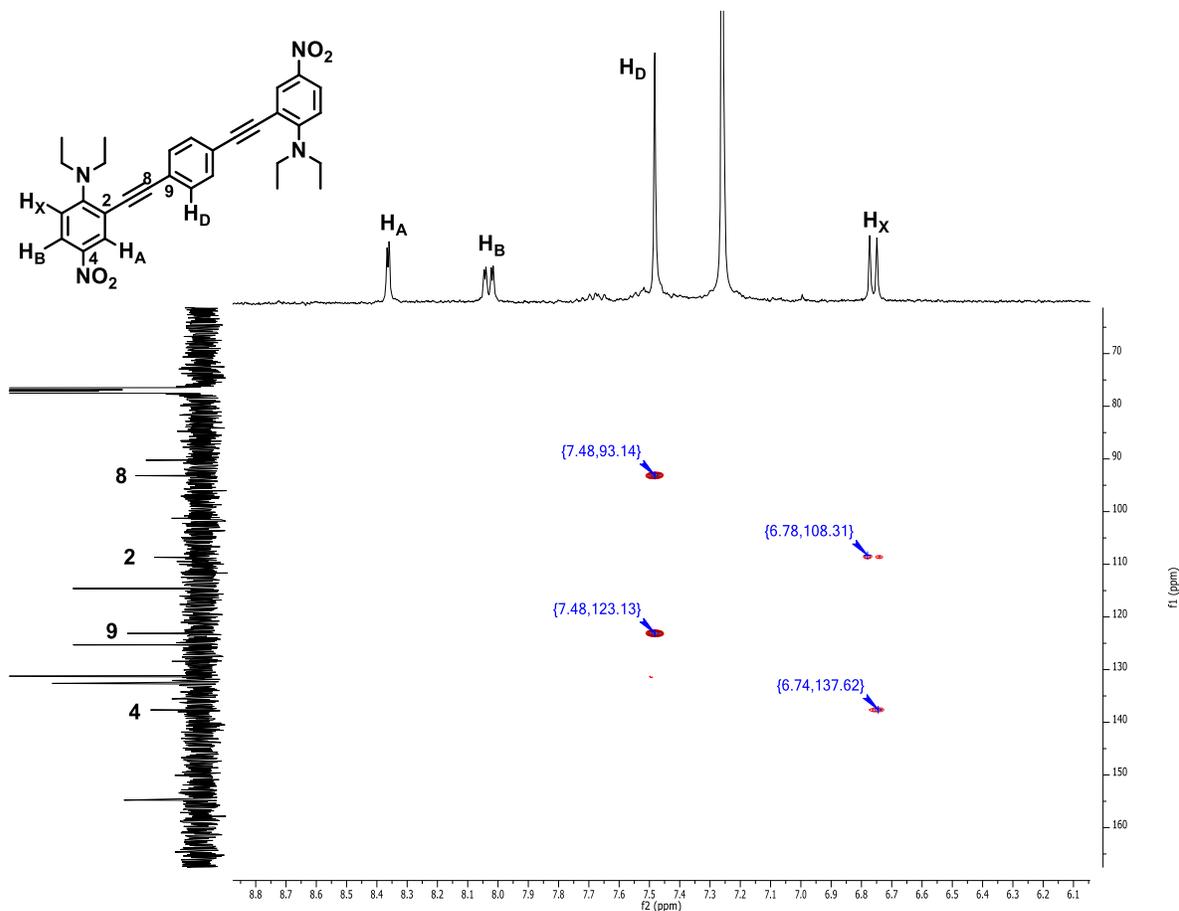


Figura 30. Espectro de 2D-RMN-HMBC (400 MHz, CDCl_3) para el compuesto **7b**.

5.2.4 Estudio de difracción de rayos X de monocristal.

Se logró la obtención de cristales adecuados para difracción de rayos X del compuesto **7a**, la **Figura 31** muestra la perspectiva molecular para la estructura **7a**. Este compuesto cristaliza en un grupo espacial *P-1*, en un ambiente triclinico. La molécula corresponde al conformero anti, la geometría es casi planar como lo indica el ángulo entre los planos formados por los cromóforos *push-pull* y el anillo central que es de 172.3° .

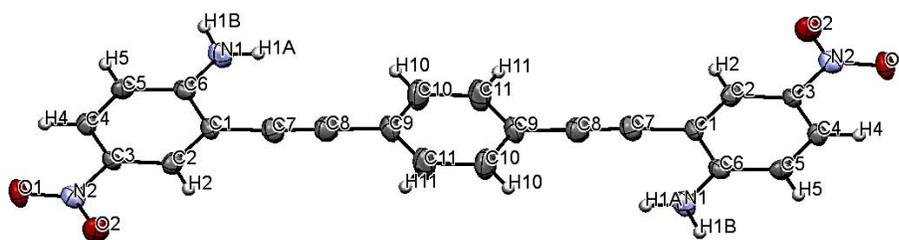


Figura 31. Perspectiva molecular del compuesto **7a**.

La distancia del enlace triple $C\equiv C$ es de 1.200 (3) Å, ligeramente más largo que la distancia promedio para un típico alquino disustituido (1.193 Å) [85]. La distancia del enlace sencillo C1-C7 es de 1.428 (3) Å, que es ligeramente más corto que el promedio para el mismo tipo de enlace (1.436 Å, $C_{Ar}-C_{sp1}$) [85]. Las otras distancias de enlace concuerdan con los datos descritos para esos tipos de enlace [85].

La distancia más corta es la del enlace C1-C7, y la distancia más larga es la del enlace C7-C8, y son consistentes con la hipótesis de una deslocalización completa a lo largo de la molécula como parte del sistema π conjugado.

La **Figura 32** muestra el arreglo supramolecular de la celda unitaria, con base en la distancia entre ambas moléculas (3.325 Å) se puede afirmar que no hay apilamiento π [85].

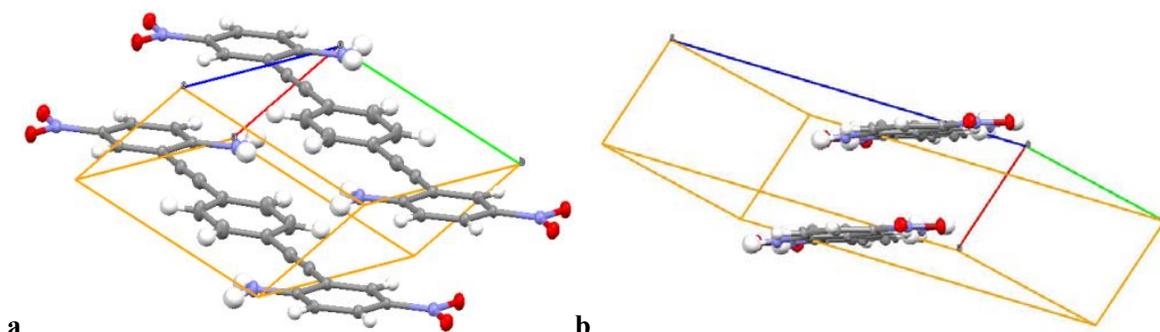


Figura 32. a) Vista supramolecular del interruptor molecular **5.2a**; **b)** La distancia entre moléculas y el hecho de que los sistemas aromáticos no están colineales evidencia que no existe apilamiento π .

La **Tabla 7** muestra la información cristalográfica más relevante para el compuesto **7a**, la información más valiosa de esta colección de datos radica en el hecho de la planaridad de la molécula que confirma la hipótesis establecida sobre la estructura molecular en el mínimo de energía. Al mismo tiempo se confirma que la estructura cristaliza como el conformero anti, el cual corresponde a la posición de apagado del interruptor molecular.

Tabla 7. Datos cristalográficos más importantes para la molécula **7a**.

Fórmula condensada	C ₂₂ H ₁₄ N ₄ O ₄
Masa molecular	398.37
Sistema cristalino	Triclínico
a (Å)	4.4715(5)
b (Å)	6.6057(7)
c (Å)	16.7243(18)
α (°)	101.339(9)
β (°)	91.268(9)
γ (°)	105.658(10)
V (Å³)	464.89(9)
T (K)	133
Grupo espacial	P1
Z	1
ρ (Mg m⁻³)	1.423
Refl	
Colectadas	3596
Únicas	2159
R_{int}	0.052
Datos/parámetros	2159/144
Final R[I>2σ(I)]	
R₁	0.051
wR₂	0.101

5.2.5 *Parte Experimental.*

Todos los reactivos fueron adquiridos de Aldrich y fueron utilizados sin purificar. El THF se secó con sodio y benzofenona y destiló previo a su uso. Los demás disolventes fueron destilados previo al uso. La cromatografía en capa fina fue llevada a cabo mediante el uso de placas preparadas

sobre aluminio de sílica gel 60 F₂₅₄ de marca Merck. La cromatografía en columna fue llevada utilizando como fase estacionaria sílica 60 (0.063-0.2 mm).

Los espectros de infrarrojo fueron tomados mediante la técnica de ATR con un equipo Perkin Elmer FTIR/FIR 400. Los experimentos de resonancia magnética nuclear fueron llevados a cabo en disolución utilizando CDCl₃ y DMSO-*d*₆ como disolventes. Los experimentos de ¹H y ¹³C fueron llevados a cabo en un equipo Varian Unity Inova 7.2 T, mientras que los experimentos en 2D fueron hechos en un equipo JEOL ECA 500 11.8 T. Los espectros de masas de alta resolución fueron obtenidos de un equipo Agilent LC/MSD-TOF. Por otro lado, los espectros de masas fueron llevados a cabo en equipo Thermo-DFS de doble sector. Los espectros de UV-Vis fueron tomados en un equipo Perkin-Elmer lamda 2 con celdas de cuarzo y como disolvente cloroformo de grado espectrofotométrico.

En cuanto a los cálculos computacionales, las estructuras de los compuestos **7** fueron optimizadas en fase gas mediante el programa Gaussian-09, utilizando el método DFT a nivel B3PW91/6-31G* [98,99]. Este método fue elegido por ser consistente con el utilizado en nuestro trabajo previo sobre el interruptor molecular con compuestos *push-pull* de boro [10]. El cálculo de la geometría en presencia de un campo eléctrico fue llevado a cabo de la siguiente manera: la molécula **5.2a**, optimizada por DFT se orientó arbitrariamente utilizando el eje ***OZ*** como eje molecular, y se definió este eje como el eje de rotación para la unidad “-CC-fenil-CC-“. Con esto, una de las subunidades de *p*-nitroanilina fue fijada y una optimización parcial de las geometrías fue realizada en presencia de un campo eléctrico de intensidad variable aplicado en las direcciones \vec{OZ} a $-\vec{OZ}$, con objeto de ir alineando el dipolo molecular junto con el campo eléctrico. Los valores de β fueron calculados utilizando un método DFT a nivel B3PW91/6-31+G**, con la correspondiente optimización del cálculo introduciendo funciones adicionales.

***N,N*-dietil-4-nitroanilina (31b)**. Se preparó una disolución con 5.00 g (36.2 mmol) de 4-nitroanilina (**1**) en 50 mL de THF anhidro y se adicionó con un embudo de adición a una suspensión de hidruro de sodio al 95% 2.75 g (108.7 mmol) en 50 mL de THF anhidro bajo agitación constante y a 0 °C bajo atmósfera de nitrógeno. La suspensión resultante fue mantenida en agitación por 30 min. Transcurrido ese lapso con jeringa se agregaron 19.95 g (108.7 mmol) de iodoetano y se llevó la reacción a temperatura ambiente de manera gradual, la mezcla de reacción se quedó en agitación toda la noche. Al día siguiente se agregaron 100 mL de agua destilada y se extrajo con diclorometano, la fase orgánica se secó con Na₂SO₄ y se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna utilizando una mezcla hexano-acetona (98:2) como eluyente. Se obtuvo un sólido amarillo, con un rendimiento del 71%. pf: 62-64 °C. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.05 (d, 2H, *J* = 9 Hz, H-3, H-5), 6.54 (d, 2H, *J* = 9 Hz, H-2, H-6), 3.46 (q, 4H, *J* = 7 Hz, -CH₂-), 1.19 (t, 6H, *J* = 7 Hz). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ ppm): 152.2 (C1), 136.1 (C4), 126.4 (C3, C5), 109.8 (C2, C6), 44.9 (-CH₂-), 12.3 (-CH₃). IR (ATR) ν (cm⁻¹) 2981, 1597, 1573, 1522, 1478, 1469, 1300, 1273, 1191, 1110, 1074, 823. EM(IE) *m/z* = 194 [M⁺] (100), 179 (100), 151 (20) 133 (50), 105 (25), 83 (30). HRMS (ESI-TOF) (C₁₂H₁₄N₂O₂, [M⁺+H]) 195.1131, calcd.) *m/z* = 195.1128 [M⁺+H]. UV-Vis (CHCl₃) λ_{máx}(ε) = 372 (110,567).

Procedimiento general para la síntesis de las 2-iodo-4-nitroanilinas 40. Una disolución de 4.82 g (34.9 mmol) de 4-nitroanilina en 200 mL of etanol fue añadida por goteo lento y bajo agitación a una suspensión de 10.88 g (34.9 mmol) de sulfato de plata y 8.86 g (34.9 mmol) de yodo en 100 mL de etanol. La mezcla resultante fue agitada vigorosamente por tres horas. Durante el curso de la reacción el color de la mezcla evolucionó de rojo oscuro a amarillo pálido. Transcurrido el tiempo la reacción se filtró y el disolvente fue evaporado a presión reducida. El residuo se redisolvió en diclorometano y la fase orgánica se lavó con una disolución al 5% de hidróxido de sodio, agua y se secó con sulfato de sodio. El compuesto **40a** fue purificado por cromatografía en columna utilizando una mezcla

hexano-acetona (98:2) como eluyente. Se obtuvo un sólido amarillo con un rendimiento del 95%. pf: 105-106 °C (106-107 °C). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.57 (d, 1H, *J* = 3 Hz, H-3), 8.06 (dd, 1H, *J* = 9, 3 Hz, H-5), 6.70 (d, 1H, *J* = 9 Hz, H-6), 4.85 (s, 2H, -NH₂). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ ppm): 152.3 (C1), 139.3 (C4), 135.5 (C3), 125.7 (C5), 112.2 (C6), 80.5 (C2). IR (ATR) ν (cm⁻¹) 3468, 3359, 3226, 3091, 1612, 1579, 1477, 1298, 1260, 1114. UV-Vis (MeOH) λ_{máx}=215, 364.

***N,N*-dietil-2-iodo-4-nitroanilina (40b)**. El compuesto se preparó de 6.78 g (34.9 mmol) de la *N,N*-dietil-4-nitroanilina, 10.88 g (34.9 mmol) de sulfato de plata y 8.86 g (34.9 mmol) de yodo. Se obtiene un aceite amarillo con un rendimiento del 65%. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.71 (d, 1H, *J* = 3 Hz, H-3), 8.09 (dd, 1H, *J* = 9, 3 Hz, H-5), 6.94 (d, 1H, *J* = 9 Hz, H-6), 3.15 (q, 4H, *J* = 7 Hz, -CH₂-), 1.02 (t, 6H, *J* = 7 Hz, -CH₃). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ ppm): 158.7 (C1), 142.7 (C4), 136.3 (C3), 123.9 (C5), 121.7 (C6), 95.8 (C2), 46.7 (-CH₂-), 12.3 (-CH₃). IR (ATR) ν (cm⁻¹) 2971, 2929, 2853, 1724, 1574, 1507, 1331, 1253, 1114, 745. EM(IE) *m/z*= 320 [M⁺] (18), 305 (100), 275 (75), 229 (41), 149 (75). HRMS (ESI-TOF) (C₁₂H₁₄N₂O₂, [M⁺+H]) 321.0094, calcd.) *m/z* = 321.0095 [M⁺+H]. UV-Vis (CHCl₃) λ_{máx} = 244, 378 (6,527).

Procedimiento general para la síntesis de las 4-nitro-2-((trimetilsilil)etil)anilinas 39. Se suspendieron 0.72 g (3.8 mmol) de CuI en 20 mL de trietilamina seca y a esta suspensión se añadieron 5.4 mL (37.9 mmol) de trimetilsililacetileno, la mezcla resultante se mantuvo en agitación bajo atmósfera de nitrógeno por una hora. En otro matraz de fondo redondo bajo atmósfera de nitrógeno se preparó una disolución de 5.00 g (18.9 mmol) de 2-iodo-4-nitroanilina en 40 mL de trietilamina y fueron añadidos 1.09 g (0.9 mmol) de Pd(PPh₃)₄, la mezcla resultante se dejó en agitación a temperatura ambiente por una hora. Transcurrido ese lapso la primera disolución se añadió a la segunda vía cánula y se dejó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente. Al día siguiente fueron añadidos 50 mL de una disolución acuosa y saturada de NH₄Cl, se extrajo con CH₂Cl₂ y la fase

orgánica se separó, se secó con sulfato de sodio anhidro y se concentró obteniendo un producto amarillo que se purificó por cromatografía en columna utilizando una mezcla hexano-acetato de etilo como eluyente (99:1). Se obtiene un sólido amarillo (**39a**) con un rendimiento del 97%. pf: 92 °C. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.16 (d, 1H, *J* = 3 Hz, H-3), 7.94 (dd, 1H, *J* = 9, 3 Hz, H-5), 6.60 (d, 1H, *J* = 9 Hz, H-6), 4.66 (s, 2H, -NH₂), 0.21 (s, 9H). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ ppm): 153.7 (C1), 138.6 (C4), 129.4 (C3), 126.5 (C5), 113.2 (C6), 107.4 (C2), 102.6 (C7), 99.3 (C8), 0.38 (-CH₃). IR (ATR) ν (cm⁻¹) 3464, 3360, 3330, 2150, 1618, 1496, 1486, 1296, 841. EM (IE) *m/z* = 234 [M]⁺ (58), 219 (100), 173 (50), 158 (25), 115 (20), 73 (54). UV-Vis (CHCl₃) λ_{máx} = 336, 368.

***N,N*-dietyl-4-nitro-2-((trimetilsilil)etnil)anilina (39b)**. El compuesto fue preparado a partir de 6.05 g (18.9 mmol) del derivado yodado correspondiente y fue purificado por cromatografía en columna utilizando una mezcla hexano-acetato de etilo (99:1) como eluyente. Se obtuvo un sólido amarillo con un rendimiento del 59%. pf: 63-64 °C. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.28 (d, 1H, *J* = 3 Hz, H-3), 7.98 (dd, 1H, *J* = 10, 3 Hz, H-5), 6.69 (d, 1H, *J* = 10 Hz, H-6), 3.66 (q, 4H, *J* = 7 Hz, -CH₂-), 1.26 (t, 6H, *J* = 7 Hz, -CH₃), 0.25 (s, 9H, -Si(CH₃)₃). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ ppm): 154.9 (C1), 137.3 (C4), 133.5 (C3), 125.5 (C5), 114.2 (C6), 108.5 (C2), 103.5 (C7), 99.1 (C8), 45.8 (-CH₂-), 13.6 (-CH₃), 0.00 (-Si(CH₃)₃). IR (ATR) ν (cm⁻¹) 2960, 2929, 2144, 1726, 1570, 1499, 1320, 1267, 841. HRMS (ESI-TOF) C₁₅H₂₂N₂O₂Si, [M⁺+H] 291.1523 (calcd. *m/z* = 291.1525 [M⁺+H]). UV-Vis (CHCl₃) λ_{máx} (ε) = 358 (18,022).

Procedimiento general para la síntesis de las 2-etnil-4-nitroanilinas 32. En un matraz de fondo 4.50 g (19.2 mmol) de 4-nitro-2-((trimetilsilil)etnil)anilina fueron disueltos en 80 mL de metano, a dicha disolución se agregó una disolución de 1.12 g (20 mmol) de hidróxido de potasio en 20 mL de H₂O. La disolución resultante se mantuvo en agitación toda la noche. Transcurrido ese lapso el disolvente fue evaporado a presión reducida y el residuo fue redisolto en 40 mL de diclorometano,

la fase orgánica fue lavada con una disolución saturada de bicarbonato de sodio, la fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó a presión reducida. El producto fue purificado por cromatografía en columna utilizando una mezcla hexano-acetona (95:5) como eluyente. Se obtuvo un sólido amarillo (**32a**) con un rendimiento del 98%. pf: 123-125 °C (125-127 °C). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.19 (d, 1H, *J* = 3 Hz, H-3), 7.97 (dd, 1H, *J* = 9, 3 Hz, H-5), 6.62 (d, 1H, *J* = 9 Hz, H-6), 4.93 (s, 2H, -NH₂), 3.40 (s, 1H, H-8). RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃, δ ppm): 153.5 (C1), 138.4 (C4), 129.4 (C3), 126.5 (C5), 113.0 (C6), 105.8 (C2), 84.3 (C7), 78.2 (C8). IR (ATR) ν (cm⁻¹) 3473, 3365, 3244, 2094, 1629, 1483, 1308, 1144. EM(IE) *m/z* = 162 [M]⁺ (100), 132(40), 116(27), 89(90), 63(32). UV-Vis (CHCl₃) λ_{máx}(ε) = 352 (14,711).

***N,N*-dietyl-2-etinil-4-nitroanilina (32b)**. El compuesto fue preparado a partir de 5.58 g (19.2 mmol) del silano correspondiente y 1.12 g (20 mmol) de KOH. Se obtuvo un sólido amarillo con un rendimiento del 95%. RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.30 (d, 1H, *J* = 3 Hz, H-3), 8.00 (dd, 1H, *J* = 10, 3 Hz, H-5), 6.71 (d, 1H, *J* = 10 Hz, H-6), 3.61 (q, 4H, *J* = 7 Hz, -CH₂-), 3.34 (s, 1H, H-8), 1.24 (t, 6H, *J* = 7 Hz, -CH₃). RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃, δ ppm): 155.5 (C1), 137.5 (C4), 133.4 (C3), 125.6 (C5), 114.7 (C6), 108.0 (C2), 82.2 (C7), 82.1 (C8), 45.8 (-CH₂-), 13.5 (-CH₃). IR (ATR) ν (cm⁻¹) 3284, 2978, 2933, 2098, 1598, 1570, 1497, 1319, 1268, 1176, 1084. HRMS (ESI-TOF) (C₁₂H₁₄N₂O₂, [M⁺+H] 219.1128, calcd.) *m/z* = 219.1130 [M⁺+H]. UV-Vis (CHCl₃) λ_{máx}(ε) = 367 (24,658).

Procedimiento general para la síntesis de las 4-nitro-2-(feniletinil)anilinas 33. En un matraz de fondo redondo se disolvieron 0.20 g (0.9 mmol) de la 2-etinil-4-nitroanilina correspondiente en 25 mL de THF anhidro y tras cinco minutos de desgasificación con sonicador y un flujo constante de N₂ (R. A.) fueron añadidos 0.11 g (0.1 mmol) de Pd(PPh₃)₄ y 0.01 g (0.05 mmol) de CuI, el sistema siguió desgasificándose en las mismas condiciones por cinco minutos más. Tras ese lapso, la reacción

se purgó y bajo atmósfera inerte y con jeringa fueron añadidos 0.2 mL (1.8 mmol) de iodobenceno y 2 mL (14.4 mmol) de Et₃N. La mezcla resultante fue mantenida en agitación bajo atmósfera de N₂ por 12 horas, tras ese periodo, el disolvente fue evaporado a presión reducida y el residuo fue redisoluelto en 50 mL de diclorometano, la fase orgánica fue lavada varias veces con una disolución saturada de cloruro de amonio, la fase orgánica se secó y concentro para dar un sólido café el cual fue purificado por cromatografía en columna utilizando una mezcla hexano-acetato de etilo (9:1) como eluyente. Se obtuvo un sólido amarillo (**33a**) con un rendimiento del 37%. pf: 104-106 °C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.30 (d, 1H, *J* = 2 Hz, H-3), 8.04 (dd, 1H, *J* = 9, 2 Hz, H-5), 7.56-7.53 (m, 2H, H-10), 7.41-7.38 (m, 3H, H-11, H-12), 6.70 (d, 1H, *J* = 9 Hz, H-6), 4.99 (s, 2H, -NH₂). RMN ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 155.6 (C1), 136.2 (C4), 132.1 (C3), 131.9 (C10), 129.1 (C11), 128.9 (C12), 126.6 (C5), 122.5 (C9), 113.6 (C6), 105.2 (C2), 95.4 (C8), 84.6 (C7). IR (ATR) ν (cm⁻¹) 3473, 3355, 2923, 2203, 1622, 1485, 1303, 1284, 1260, 1141, 745. HRMS (ESI-TOF) (C₁₄H₁₀N₂O₂, [M⁺+H] 239.0815, calcd.) *m/z* = 239.0814 [M⁺+H]. UV-Vis (CHCl₃) λ_{máx}(ε)= 339 (10,282).

***N,N*-dietil-4-nitro-2-(feniletinil)anilina (33b)** El compuesto fue preparado a partir de 0.1964 g (0.9 mmol) de *N,N*-dietil-2-etinil-4-nitroanilina y 0.2 mL (1.8 mmol) de iodobenceno. Se obtiene un sólido amarillo con un rendimiento del 59%. pf: 64-65 °C. RMN ¹H (500 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.35 (d, 1H, *J* = 3 Hz, H-3), 8.00 (dd, 1H, *J* = 10, 3 Hz, H-5), 7.50-7.48 (m, 2H, H10), 7.36-735 (m, 3H, H-11, H-12), 6.73 (d, 1H, *J* = 10 Hz, H-6), 3.69 (q, 4H, *J* = 7 Hz, -CH₂-), 1.3 (t, 6H, *J* = 7 Hz, -CH₃). RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃, δ ppm): 154.9 (C1), 137.6 (C4), 132.7 (C3), 131.3 (C10), 128.58 (C11), 128.56 (C12), 125.2 (C5), 123.2 (C9), 114.6 (C6), 109.0 (C2), 93.7 (C8), 88.2 (C7), 45.9 (-CH₂-), 13.4 (-CH₃). IR (ATR) ν (cm⁻¹) 2980, 2202, 1591, 1564, 1493, 1309, 1255, 758. HRMS (ESI-TOF) (C₁₈H₁₈N₂O₂, [M⁺+H] 295.1441, calcd.) *m/z* = 295.1440 [M⁺+H]. UV-Vis (CHCl₃) λ_{máx}(ε)=373, 413 (4,472).

Procedimiento general para la síntesis de las 2,2'-(1,4-fenilenbis(etin-2,1-diil))bis(4-nitroanilinas) 7. En un matraz de fondo redondo equipado con agitador y condensador se disolvieron 0.10 g (0.3 mmol) de 1,4-diodobenceno en 20 mL de THF anhidro, se añadieron 0.07 g (0.1 mmol) of Pd(PPh₃)₄ y 0.02 g (0.01 mmol) de yoduro de cobre(I), se desgasificó la disolución con sonicador y a flujo constante de nitrógeno por cinco minutos, a dicha suspensión se agregó una disolución desgasificada de 0.10 g (0.6 mmol) la correspondiente 2-etinil-4-nitroanilina. La reacción fue purgada y bajo atmósfera de nitrógeno se agregaron con una jeringa 1 mL (7.2 mmol) de Et₃N. La reacción fue calentada bajo atmósfera inerte por 24 horas, a término se evaporó el disolvente a presión reducida, el crudo de reacción fue redisolto en 20 mL de diclorometano y se lavo con varias porciones de una disolución saturada de cloruro de amonio, la fase orgánica se secó y concentró para obtener un producto amarillo que fue purificado por cromatografía en columna. Se obtuvo un sólido amarillo (**7a**) con un rendimiento del 37%. pf: > 206 °C (desc.). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.13 (d, 2H, *J* = 2 Hz, H-3), 7.97 (dd, 2H, *J* = 9, 3 Hz, H-5), 7.74 (s, 4H, H-10), 7.05 (s, 4H, -NH₂), 6.79 (d, 2H, *J* = 9 Hz, H-6). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 155.8 (C1), 136.2 (C4), 132.1 (C10), 129.3 (C3), 126.9 (C5), 122.9 (C9), 113.7 (C2), 104.9 (C6), 95.1 (C8), 86.9 (C7). IR (ATR) ν (cm⁻¹) 3488, 3378, 2924, 1911, 1610, 1490, 1282, 1149. HRMS (ESI-TOF) (C₂₂H₁₄N₄O₄, [M⁺+1] 399.1087, calcd.) *m/z* = 399.1088 [M⁺+1]. UV-Vis (CHCl₃) λ_{máx}(ε) = 355.3 (71,770).

2,2'-(1,4-fenilenbis(etin-2,1-diil))bis(*N,N*-dietil-4-nitroanilina) (7b). El compuesto fue preparado a partir de 0.3063 g (0.6 mmol) del alquino terminal y de 0.10 g (0.3 mmol) de 1,4-diodobenceno. Se obtiene un sólido amarillo con un rendimiento del 42%. pf: > 194 °C (desc.). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 8.36 (d, 2H, *J* = 2 Hz, H-3), 8.03 (dd, 2H, *J* = 10 Hz, 2 Hz, H-5) 7.48 (s, 4H, H-10), 6.76 (d, 2H, *J* = 10 Hz, H-6), 3.70 (q, 8H, *J* = 7 Hz, -CH₂-), 1.31 (t, 12H, *J* = 7 Hz, -CH₃). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, δ ppm): 154.8 (C1), 137.7 (C4), 132.6 (C3), 131.2 (C10), 125.3 (C5), 123.1 (C9), 114.6 (C6), 108.7 (C2), 93.2 (C8), 90.2 (C7), 45.8 (-CH₂-), 13.3 (-CH₃). IR (ATR) ν (cm⁻¹) 2972,

2198, 1594, 1566, 1504, 1317, 1259. HRMS (ESI-TOF) ($C_{30}H_{30}N_4O_4$, $[M^+ + H]$ 511.2339, calcd.) m/z
= 511.2341 $[M^+ + H]$. UV-Vis ($CHCl_3$) $\lambda_{max}(\epsilon) = 393.9 (200,000)$.

6. Conclusiones.

Se logró la síntesis y caracterización espectroscópica de cinco compuestos de molibdeno **30** con ligantes tridentados ONO **29** derivados del salicilaldehído.

Se evaluaron las propiedades de ONL de los compuestos de molibdeno **30** sintetizados por el método de EFISHG, en general todos ellos presentan una buena estabilidad térmica y química y los resultados de EFISHG indican que la molécula *push-pull* **30d** presenta mejores propiedades de ONL al ser una molécula prácticamente plana con una buena deslocalización de carga intramolecular.

Con respecto al papel que juega el átomo de molibdeno, la naturaleza octaédrica del centro metálico coordinado hace que el sistema sea prácticamente plano, este hecho permite que la molécula exhiba mejores propiedades de ONL, al mismo tiempo la coordinación del grupo *cis*-dioxomolibdeno en las formas monoméricas de los compuestos obtenidos, generan moléculas no centrosimétricas, requisito indispensable para la generación del segundo armónico.

Las moléculas obtenidas fueron evaluadas con respecto a su actividad como catalizadores en la reacción de epoxidación del cicloocteno, el compuesto más activo para la catálisis es el que contiene solamente al grupo electroattractor, no obstante, todas las moléculas presentan una conversión superior al 90% con una carga catalítica verdaderamente baja (0.25% mol) lo que hace a estos sistemas muy buenos candidatos para la catálisis en reacciones de transferencia de oxígeno.

En general los compuestos **30** resultaron materiales multifuncionales con mejor respuesta de ONL y potencial uso como catalizadores en reacciones de epoxidación, esto los convierte en moléculas muy atractivas para continuar su exploración como bloques de construcción dentro de la ciencia de materiales.

En la búsqueda de aplicar moléculas con propiedades ONL a un dispositivo molecular basado en este efecto, se realizó el diseño asistido por métodos computacionales de un interruptor molecular **7**, se calculó su perfil energético dando como conclusión una molécula biestable con dos posiciones bien diferenciadas y una barrera energética que permite modular las respuestas encendida/apagada del interruptor.

Con esta información fueron sintetizados y caracterizados dos interruptores moleculares **7**, al mismo tiempo fueron obtenidos monocristales del interruptor **7a** lo que nos permitió comprobar la hipótesis sobre la planaridad del conformero de menor energía del compuesto obtenido así como refinar el cálculo computacional con la estructura de rayos X de nuestra molécula, el resultado fue una curva de histéresis que indica la factibilidad de usar esta molécula como interruptor molecular.

7. Bibliografía.

- [1] Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J., *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 195.
- [2] Coe, B. J., *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2464.
- [3] Lacroix, P. G.; Malfant, I.; Lepetit, C. *Coord., Chem. Rev.*, **2016**, *308*, 381.
- [4] Reyes, H.; Muñoz, B. M.; Farfán N.; Santillan, R.; Rojas-Lima, S.; Lacroix, P. G.; Nakatani, K., *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, 2898.
- [5] Rodríguez, M.; Maldonado, J. L.; Ramos-Ortiz, G.; Lamère, J. F.; Lacroix, P. G.; Farfán, N.; Ochoa, M. E.; Santillan, R.; Meneses-Nava, M. A.; Barbosa-García, O.; Nakatani, K., *New. J. Chem.*, **2009**, *33*, 1693.
- [6] Reyes, H.; García, C.; Farfán, N.; Santillan, R.; Lacroix, P. G.; Lepetit, C.; Nakatani, K., *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 2303.
- [7] Rivera, J. M.; Reyes, H.; Cortés, A.; Santillan, R.; Lacroix, P. G.; Lepetit, C.; Nakatani, K.; Farfán, N., *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 1174.
- [8] Xu, L.-Y.; Chen, H.-X.; Sun, X.-J.; Gu, P.-Y.; Ge, J.-F.; Li, N.-J.; Xu, Q.-F.; Lu, J.-M., *Polyhedron* **2012**, *35*, 7.
- [9] Murphy-Jolly, M. B.; Owens, Jr. S. B.; Freeman, J. L.; Gray, G. M.; Lawson, C. M.; Shelton, D. P., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 5263.
- [10] Lamère, J. F.; Lacroix, P. G.; Farfán, N.; Rivera, J. M.; Santillan, R.; Nakatani, K., *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 2913.
- [11] Kuhn, H.; Robillard, J., *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*, eds. P. N. Prasad, D. J. Williams, Wiley, New York, **1991**, Nonlinear Optical Materials, eds. CRC Press, Boca Raton, FL., **1992**.
- [12] Nalwa, H. S.; Miyata, S., *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, eds. CRC Press, New York, **1997**.
- [13] Tsunekawa, T.; Gotoh, T.; Iwamoto, M., *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *166*, 353.

- [14] Verbiest, T.; Houbrechts, S.; Kauranen, M.; Clays, K.; Persoons, A., *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 2175.
- [15] Dalton, L. R.; Harper, A. W.; Ghosn, R.; Steier, W. H.; Ziari, M.; Fetterman, H.; Shi, Y.; Mustacich, R. V.; Jen, A. K. Y.; Shea, K. J., *Chem. Mater.*, **1995**, *7*, 1060.
- [16] Burns, D. T., *Advances in Standards and Methodology in Spectrophotometry*, eds. C. Burgess, Mielenz, K. D. Elsevier, Amsterdam, **1987**.
- [17] Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G., *Phys. Rev. Lett.*, **1961**, *7*, 118.
- [18] Boyd, R. W., *Nonlinear Optics*, Ed. Academic Press, Inc. USA, **1992**;
- [19] Paresh, C. R., *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 5332.
- [20] Hahn, R. A.; Bloor, D., *Organic Materials for Nonlinear Optics II*, Spec. Publ. No. 69, Ed. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
- [21] Champagne, B.; Perpete, E.; Jacquemin, D.; Gisbergen, S. J. A. V.; Baerends, E.; Soubra-Ghaoui, C.; Robins, K. A.; Kirtman, B., *J. Phys. Chem. A*, **2000**, *104*, 4755.
- [22] Dulcic, A.; Sauteret, C., *J. Chem. Phys.*, **1978**, *69*, 3453.
- [23] Wolff, J. J.; Wortmann, R., *J. Prakt. Chem.*, **1998**, *340*, 99.
- [24] Oudar, J. L.; LePerson, H., *Opt. Commun.*, **1975**, *15*, 258.
- [25] Dulcic, A.; Flytzanis, C.; Tang, C. L.; Pepin, D.; Fitzon, M.; Hoppiliard, Y., *J. Chem. Phys.*, **1981**, *74*, 1559.
- [26] Branger, C.; Lequan, M.; Lequan, R. M.; Barzoukas, M.; Fort, A., *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 555.
- [27] Long, N. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 21.
- [28] Verbiest, T.; Kauranen, M.; Clays, K.; Persoons, A., *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 2005.
- [29] Cole, J. M., *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.*, **2003**, *361*, 2751.
- [30] Oudar, J. L.; Chemla, J., *J. Chem. Phys.*, **1977**, *66*, 2664.
- [31] Oudar, J. L., *J. Chem. Phys.*, **1977**, *67*, 446.
- [32] Guggenheim, E. A., *Trans. Faraday Soc.*, **1949**, *45*, 714.
- [33] Liptay, W., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1969**, *8*, 177.

- [34] McRae, E. G., *J. Phys. Chem.*, **1957**, *61*, 562.
- [35] Levine, B. F.; Bethea, C. G., *J. Chem. Phys.*, **1975**, *63*, 2666.
- [36] Ledoux, I.; Zyss, J., *J. Chem. Phys.*, **1982**, *73*, 203.
- [37] Clays, K.; Persoons, A., *Rev. Sci. Instrum.*, **1992**, *63*, 3285.
- [38] Hendrikx, E.; Clays, K.; Persoons, A., *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 675.
- [39] Verbiest, T.; Derhaeg, L.; Kelderman, E.; Engbersen, J. F. J.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N.; Clays, K.; Persoons, A., *Determination of molecular hyperpolarizabilities by Hyper Rayleigh Scattering*, in: *Organic Materials for Nonlinear Optics III*. Royal Society of Chemistry, eds. Ashwell, G. J.; Bloor, D. Cambridge, **1994**.
- [40] Kurtz, S. K.; Perry, T. T., *J. Appl. Phys. Lett.*, **1968**, *39*, 3798.
- [41] Chen, C.; Liu, G. *Annu., Rev. Mater. Sci.*, **1986**, *16*, 203.
- [42] Dehu, C.; Meyers, F.; Bredas, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6198.
- [43] Chapoulaud, V. G.; Plé, N.; Turck, A.; Quéguiner, G., *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 5499.
- [44] Tam, W.; Guerin, B.; Calabrese, J. C.; Stevenson, S. H., *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *154*, 93.
- [45] Liu, C.-G.; Guan, W.; Song, P.; Su, Z.-M.; Yao, C.; Wang, E.-B., *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 8115.
- [46] Ashraf-Janjua, M. R. S.; Guan, W.; Yan, L.; Su, Z.-M.; Ali, M.; Bukhari, H., *J. Mol. Graph. Model.*, **2010**, *28*, 735.
- [47] Zhang, J.; Zhang, Z.; Sun, Y.; Zhang, C.; Zhang, S.; Liu, Y.; Tao, X., *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 9921.
- [48] Green, M. L. H.; Marder, S. R.; Thompson, M. E.; Brandy, J. A.; Bloor, D.; Kolinsky, P. V.; Jones, R. J., *Nature*, **1987**, *330*, 360.
- [49] Coe, B. J.; Houbrechts, S.; Asselberghs, I.; Persoons, A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, *38*, 366.
- [50] Dhenaut, C.; Ledoux, I.; Samuel, D. F.; Zyss, J.; Bourgault, M.; Le Bozec, H., *Nature*, **1995**, *374*, 339.
- [51] Kanis, D. R.; Lacroix, P. G.; Ratner, M. A.; Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 10089.

- [52] Averseng, F.; Lacroix, P. G.; Malfant, I.; Lenoble, G.; Cassoux, P.; Nakatani, K.; Maltey-Fanton, I.; Delaire, J. A.; Aukaaloo, A., *Chem. Mater.*, **1999**, *11*, 995.
- [53] Rivera, J. M.; Reyes, H.; Cortés, A.; Santillan, R.; Lacroix, P. G.; Lepetit, C.; Nakatani, K.; Farfán, N., *Chem. Mater.*, **2006**, *18*, 1174.
- [54] Entwistle, C. D.; Marder, T. B., *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 4574.
- [55] Feringa, B. L., *Molecular Switches*, ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2001**.
- [56] Lambert, C.; Stadler, S.; Bourhill, G.; Bräuchle, C., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1996**, *35*, 644.
- [57] Lequan, M.; Branger, C.; Simon, J.; Thami, T.; Chauchard, E.; Persoons, A., *Adv. Mater.*, **1994**, *6*, 851.
- [58] Sanguinet, L.; Pozzo, J. L.; Guillaume, M.; Champagne, B.; Castet, F.; Ducasse, L.; Maury, E.; Soulié, J.; Mançois, F.; Adamietz, F.; Rodríguez, V., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 10672.
- [59] Champagne, B.; Plaquet, A.; Pozzo, J.-L.; Rodríguez, V.; Castet, F., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 8101.
- [60] Lamère, J. F.; Sasaki, I.; Lacroix, P. G.; Nakatani, K., *N. J. Chem.*, **2006**, *30*, 921.
- [61] Joule, J. A.; Mills, K., *Heterocyclic Chemistry*, ed. Blackwell Science, Cambridge, **2000**.
- [62] Paquette, L. A., *Fundamentos de Química Heterocíclica*, ed. Limusa, México **2006**.
- [63] Corey, E. J.; Guzman-Perez, A.; Noe, M. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12109.
- [64] Domon, K.; Masuya, K.; Tanino, K.; Kuwajima, I., *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 465.
- [65] Prilezhaev, N., *Ber.* **1909**, *42*, 4811.
- [66] Bartlett, P. D., *Rec. Chem. Prog.*, **1950**, *11*, 47.
- [67] Zhang, W.; Loebach, J. K.; Wilson, S. R.; Jacobsen, E. N., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801.
- [68] Irie, I.; Noda, K.; Ito, Y.; Katsuki, T., *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1055.
- [69] Corey, E. J.; Chaykovsky, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 867.
- [70] Katsuki, T.; Sharpless, K. B. J., *Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974.
- [71] Sharpless, K. B.; Woodard, S. S.; Finn, M. G., *Pure Appl. Chem.*, **1983**, *55*, 1823.
- [72] Corey, E. J., *J. Org. Chem.*, **1990**, *55*, 1693.

- [73] Mimoun, H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1982**, *21*, 734.
- [74] Rajan, O. A.; Chakravorty, A., *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 660.
- [75] Morlot, J.; Uyttebroeck, N.; Dominique, A.; Poli. R., *Chem Cat Chem*, **2013**, *5*, 601.
- [76] Dominique, A.; Bibal, C.; Neveux, B.; Daran. J.C.; Poli. R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2120.
- [77] Wang, W.; Vanderbeeken, T.; Agustin, D.; Poli, R., *Catal. Commun.*, **2015**, *63*, 26.
- [78] Muñoz, B. M.; Santillan, R.; Rodríguez, M.; Méndez, J. M.; Romero, M.; Farfán, N.; Lacroix, P. G.; Nakatani, K.; Ramos-Ortíz, G.; Maldonado, J. L., *J. Organomet. Chem.*, **2008**, *693*, 1321.
- [79] Guerrero, T., *Síntesis de Compuestos Géminis*, Flóres-Pérez, B. (Asesor), Tesis de Licenciatura, Facultad de Química-Universidad Nacional Autónoma de México, México, **2010**.
- [80] Wang, L.; Feng, Y.; Xue, J.; Li, Y., *J. Serb. Chem. Soc.*, **2008**, *73*, 1.
- [81] Öztürk, B. O.; Bucak, E.; Karabulut, S., *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2013**, *376*, 53.
- [82] Rodríguez, M.; Ochoa, M. E.; Santillán, R.; Farfán, N.; Barba, V., *J. Organomet. Chem.*, **2008**, *690*, 2975.
- [83] Neeraj, K. A.; Kumar, V.; Prajapati, R.; Asthana, S.K.; Upadhyay, K. K.; Zhao, J., *Dalton Trans.*, **2014**, 5831.
- [84] Chen, G. J. J.; McDonald, J. W.; Newton, W. E., *Inorg. Chem.*, **1976**, *15*, 2612.
- [85] Allen, F.; Kennar, O.; Watson, D. G., *J. Chem. Soc. Perkin Trans II*, **1987**, *51*, 519.
- [86] Maker, P. D.; Terhune, R. W.; Nisenoff, M.; Savage, C. M., *Phys. Rev. Lett.*, **1962**, *8*, 21; Herman, W. N.; Hayden, L. M., *J. Opt. Soc. Am. B*. **1995**, *12*, 416.
- [87] Oudar, J. L.; Chemla, J., *J. Chem. Phys.*, **1977**, *66*, 2664.
- [88] Oudar, J. L., *J. Chem. Phys.*, **1977**, *67*, 446.
- [89] Jacobsen, E. N.; Pfaltz, A.; Yamamoto, H., *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer, Berlin, **1999**.
- [90] McDonald, R. N.; Steppel, R. N.; Dorsey, J. E., *Org. Synth.*, **1970**, *50*, 15.
- [91] Rose, E.; Andrioletti, B.; Zrig, S.; Quelquejeu-Etheve, M., *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 573.

- [92] Bagherzadeh, M.; Tahsini, L.; Latifi, R.; Woo, L. K., *Inorg. Chim. Acta*, **2009**, *362*, 3698.
- [93] Agustin, D.; Bibal, C.; Neveux, B.; Daran, J.-C.; Poli, R., *Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 2120.
- [94] Cordelle, C.; Agustin, D.; Daran, J.-C.; Poli, R., *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *364*, 144.
- [95] Morlot, J.; Uyttebroeck, N.; Agustin, D.; Poli, R., *ChemCatChem*, 2013, *5*, 601.
- [96] Neeraj, N.; Kumar, A.; Kumar, V.; Prajapati, R.; Asthana, S. K.; Upadhyay, K. K.; Zhao, J., *Dalton Trans.*, **2014**, *43*, 5831.
- [96] Delower, M.; Bhuiyan, H.; Mahon, A. B.; Jensen, P.; Clegg, J. K.; Try, A. C., *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, *5*, 687.
- [97] Chinchilla, R.; Nájera, C., *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 874.
- [98] Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 564.
- [99] Perdew, J. P.; Wang, Y., *Phys. Rev. B.* **1992**, *45*, 13244.

8. Publicaciones



Enhanced NLO properties of molybdenum *push–pull* coordination compounds with tridentate ONO organic ligands



Tomás Guerrero^a, Pascal G. Lacroix^b, Héctor García-Ortega^a, Omar G. Morales-Saavedra^d, Dominique Agustin^{b,c}, Norberto Farfán^{a,*}

^aFacultad de Química, Depto. de Química Orgánica, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México D.F., Mexico

^bCNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), Université de Toulouse, UPS, INPT, 205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse, France

^cUniversité de Toulouse, Institut Universitaire de Technologie Paul Sabatier – Département de Chimie, Av. Georges Pompidou, BP 20258, F-81104 Castres Cedex, France

^dLaboratorio de Óptica No Lineal, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, CCADET-UNAM, Apdo. Postal 70-186, 04510, Coyoacán, Cd. Universitaria, México D.F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 29 September 2015

Received in revised form 29 October 2015

Accepted 5 November 2015

Available online 22 November 2015

Keywords:

Molybdenum complex

Tridentate Schiff base ligands

NLO properties

EFISH

ABSTRACT

Nonlinear optical (NLO) properties of *push–pull* Mo complexes with ONO tridentate ligands have been studied. The compounds were obtained in high yields using multicomponent reactions and their structures were confirmed by NMR, IR and HRMS analysis. Furthermore, TGA studies revealed good thermal stability of the Mo complexes. The linear and NLO properties evidenced enhanced responses compared with their boron and tin analogs, indicating that Mo complexes should be further investigated as robust building blocks for NLO materials.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

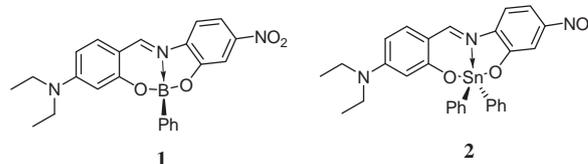
Organic and organometallic materials showing second-order NLO properties are playing an increasingly important role in a wide range of photonic applications [1]. For this reason, the design of organic molecules exhibiting large molecular hyperpolarizabilities (β) induced by asymmetric charge distribution is of great interest [1,2].

Concerning organic chromophores, several studies of the substituent effect of a variety of donor and acceptor functional groups have shown that *N,N*-dialkylamines are the best electron donor group and the nitro group is the best acceptor [3]. Other studies have analyzed the length of the conjugated system [4] demonstrating that long π -conjugated frameworks show enhanced response for second and third harmonic generations as well as multi-photon absorption processes [5,6].

Some of the advantages offered by organic materials are their high values of electronic susceptibility, fast response times and greater structural versatility powered by modern synthetic chemistry. However, purely organic compounds in some cases lack thermal and mechanical stability which represent an important

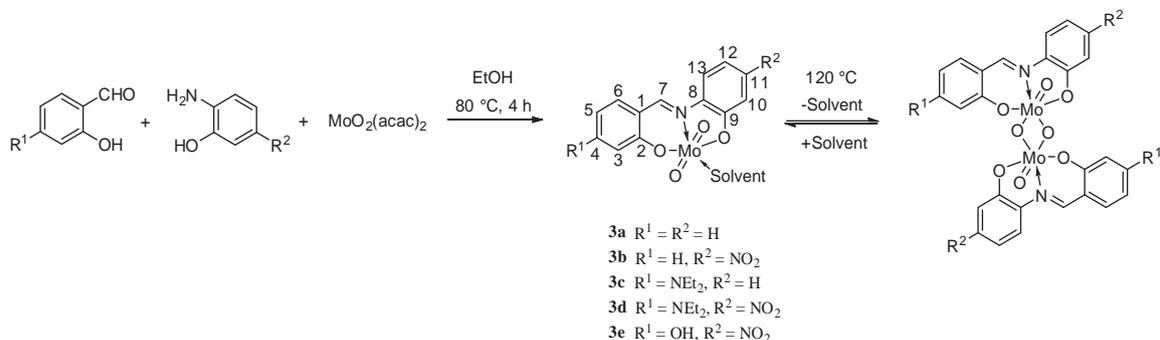
problem to overcome in the design of this class of compounds. For this reason, hybrid organic–inorganic compounds have emerged as a solution to the problem above mentioned and several of them have been proposed as good candidates for NLO materials [7,8].

In the search for developing materials with strong second-order NLO response, our group has explored the formation of coordination compounds as a means to increase the response. Thus, we have studied the second harmonic generation (SHG) process in boron and tin complexes and the relation between the coordination sphere of the metallic center and the *push–pull* ligands [3,6,9]. In this regard, the NLO properties of boron (1) and tin (2) derivatives have been studied, both theoretically and experimentally by means of the electric field induced second harmonic (EFISH) technique. Our results in these works indicate that the geometry of the metallic center of the coordination compounds plays an important role in the NLO properties of these derivatives.



* Corresponding author. Tel./Fax: +52 55 5622 3722.

E-mail address: norberto.farfán@gmail.com (N. Farfán).



Scheme 1. Synthesis of Mo coordination compounds.

In the present work, we describe the study of the NLO properties of the analogous molybdenum coordination compounds **3** in order to evaluate the effect of the attachment of molybdenum on the β value. To our knowledge, there is only one report dealing with the NLO properties of coordination compounds of molybdenum with *push-pull* Schiff bases [10]. It should be mentioned that our group reported recently the catalytic activity of the metallic center and the influence of the substituents of ligands in molybdenum complexes **3a–3d** (Scheme 1) in relation to the epoxidation reaction of cyclooctene in the presence of aqueous TBHP [11].

As far as inorganic Mo compounds are concerned, the photo-physical properties of materials such as Mo/Cu/S clusters [12], MgTeMoO₆ crystals [13] as well as some Mo coordination compounds [10,14] have been measured including second and third order non-linear optical properties. These studies have pointed out that the NLO efficiency is mainly attributed to the geometry of the molybdate units present in the inorganic compounds and clusters. Furthermore, a theoretical study of the third order NLO properties of Mo containing polyoxometalate as an anion of the type [M₈O₂₆]⁴⁻, where M = Cr, Mo and W, indicated that the electronic nature of the metallic center has an important outcome in the third order NLO properties of these inorganic derivatives [15]. It must be pointed the fact that, to our knowledge, there are few publications dealing with NLO properties of Mo coordination compounds.

The optophysical data for the *push-pull* Mo–Schiff base complexes **3a–3e** (β value) were compared with the boron and tin analogs and analyzed within the DFT theory. The experimental data shows that the molybdenum complexes have a good thermal behavior. Moreover, the shift to higher values of λ_{abs} and the enhanced NLO properties, compared to the boron and tin analogs, can be attributed to the nearly planar geometry of the Mo-complexes.

2. Results and discussion

2.1. Synthesis

The Mo coordination compounds **3a–3e** were prepared using multicomponent reactions instead of the two-step procedure previously reported [11] (preparation of the Schiff bases followed by reaction with MoO₂(acac)₂). Thus, stoichiometric quantities of the appropriate salicylaldehyde, aminophenol and MoO₂(acac)₂ were refluxed in ethanol for 4 h (Scheme 1) to obtain the corresponding [Mo₂L(EtOH)] complexes **3** in yields from 40% to 84%.

NMR, IR and TGA studies were performed to characterize the new derivative **3e** and to ascertain the identity of the Mo complexes.

2.2. Spectroscopic properties

The ¹H and ¹³C NMR data for **3e** are reported in the experimental section. The imine hydrogen and carbon are displaced to higher frequencies evidencing the withdrawing effect of coordinated metal center (see Table 1).

Low field displacement of the NMR signal of the imine hydrogen and the absence of the signals corresponding to OH groups confirm that the complexation reaction is complete.

In agreement with the data reported by Rajan and Chakravorty [16] for similar compounds, the IR spectra of the monomeric species (Fig. 1, black line) shows two sharp bands of high intensity around 930 and 908 cm⁻¹ corresponding to the stretching vibration of the *cis* dioxomolybdenum group. In the case of the dimer (Fig. 1, red line) these two bands decrease their intensity and another broad band of high intensity appears at 820 cm⁻¹ corresponding to the vibration of the oxo bridge present in the dimer; this band is absent in the monomeric species. Table 2 shows the characteristic IR bands for both types of complexes, monomeric and dimeric species of **3d**.

Concerning IR characterization, the corresponding spectra were recorded from a sample precipitated directly from the one pot procedure in order to obtain the IR spectra of the monomeric species. To record the spectra of dimeric species, samples of the corresponding monomer were heated at 120 °C for 2 days.

The TGA analyses were obtained to ensure the stability of the molybdenum complexes. For monomeric species, the coordinated solvent was lost above 120 °C which is 42 °C above the normal boiling point of this solvent leading to formation of the dimeric species which is stable up to 300 °C.

Derived from the TGA analyses, it can be ascertain that compounds **3a–3e** decompose at a temperature higher than 300 °C which is almost 100 degrees above the normal operational temperature of common lasers implemented in NLO applications (at the focal spot on the studied sample).

The UV–Vis spectra of the coordination compounds (Fig. 2) exhibit a shift to higher wavelengths, showing that a better response could be achieved with Mo compounds. The observed solvatochromism is related to the dipole moment of the solvent

Table 1

Selected ¹H and ¹³C NMR (DMSO-*d*₆) chemical shifts of compounds **3a–3e**. The values in parenthesis correspond to the free ligands [11].

Compound	δ (H-7, ppm)	δ (C-7, ppm)
3a	9.25 (8.99)	157.2 (151.6)
3b	9.43 (8.99)	161.5 (151.6)
3c	8.89 (8.61)	154.3 (152.1)
3d	9.01 (8.77)	157.4 (156.8)
3e	9.20 (8.89)	159.6 (151.2)

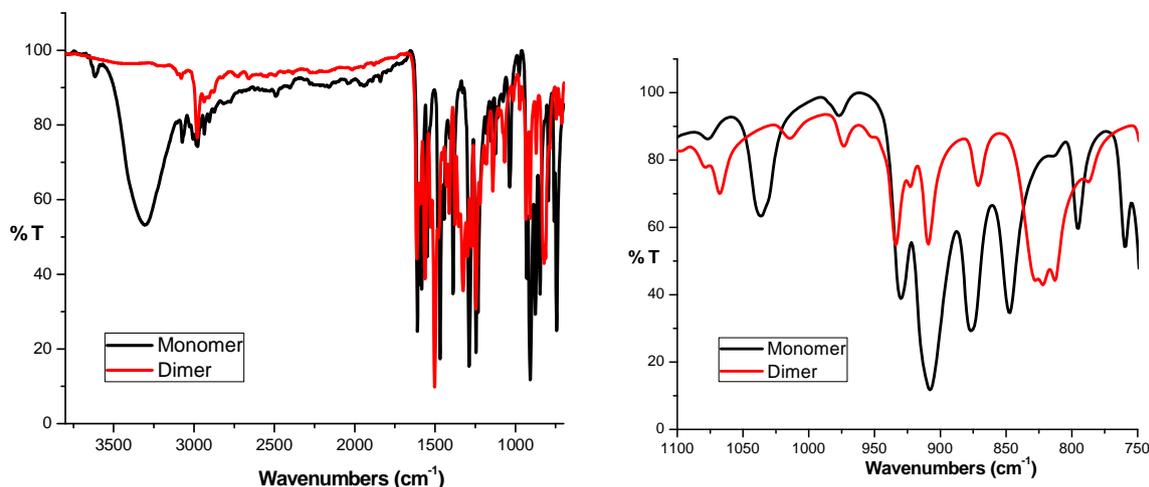


Fig. 1. Characteristic IR bands for compound **3d**: monomeric (black line) and dimeric (red line) species of the molybdenum complexes. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 2
Selected IR bands for monomeric and dimeric species of compounds **3b–3e**.

Compound	Monomeric	Dimeric
3b	C=N, 1603; Mo=O, 946, 911	C=N, 1601; M=O, 926; Mo–O–Mo, 812
3c	C=N, 1615; M=O, 927	C=N, 1564; M=O, 927; Mo–O–Mo, 844
3d	C=N, 1613; Mo=O, 930, 908	C=N, 1613; Mo=O, 934, 909; Mo–O–Mo, 822
3e	C=N, 1605; Mo=O, 929, 892	C=N, 1605; Mo=O, 929, 905; Mo–O–Mo, 856

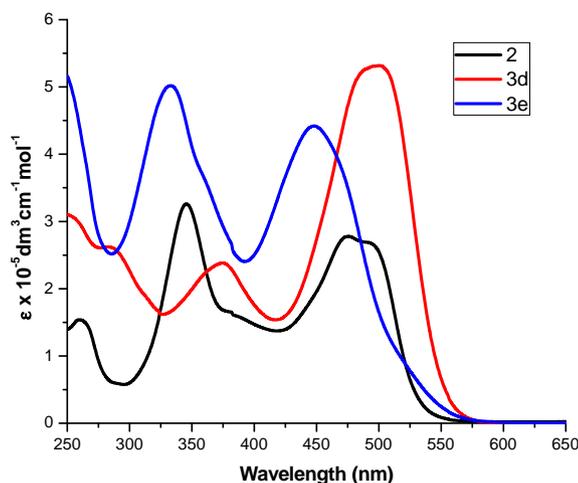


Fig. 2. Experimental UV-Vis spectra in EtOH.

in which the spectra were recorded; in EtOH the observed λ_{\max} was 506 nm, whereas in THF or acetonitrile there is a bathochromic shift to 518 nm, this effect has been known to lead to enhanced NLO responses.

It should be pointed out that boron in the analogous coordination compound is almost tetrahedral. As a consequence, the ligand skeleton is distorted, thus hampering the full electron delocalization along the entire extent of the donor–acceptor pathway [3]. The same ligand with tin yields almost planar compounds, this

geometry enhances the NLO response of the system [9]. In turn, the coordination sphere in the Mo complexes corresponds to an octahedral geometry which makes the system nearly planar and enhances the response. Therefore, the metallic center is an important component of the NLO response when a comparison between tin and molybdenum compounds is made.

3. EFISH/NLO properties

In the EFISH technique, the centrosymmetry of the medium is broken by a strong electric field (E^0) which leads to the alignment of the chromophores and the appearance of a NLO signal expressed as $\chi^{(2)} \approx NF\gamma E^0$, where N is the number of molecules per unit volume, F represents the local field factor, γ is the global EFISH hyperpolarizability given by $\gamma = \gamma_e + (\mu \cdot \beta_{VEC})/5kT$ (i.e. the sum of a purely electronic cubic contribution: γ_e , and a quadratic orientational one: $(\mu \cdot \beta_{VEC})/5kT$; being μ the ground state dipole moment of the studied chromophores and β_{VEC} the vector component of the hyperpolarizability tensor β_{ijk} along the macroscopic dipole moment direction. In strictly 1D *push–pull* compounds, β_{VEC} and μ are parallel and $\beta_{VEC} \approx \beta_{ijk}$ which simplifies the theoretical analysis. The $(\mu \cdot \beta_{VEC})$ scalar dot product can then be inferred from careful analyses of the Maker Fringe experimental data, taking into account the amplitude, period and oscillations details. Accordingly, the NLO response and $(\mu \cdot \beta)$ values of Mo-complexes **3b–3e** (see Table 3) were evaluated in ethanol-phases in the interesting range of $20\text{--}600 \times 10^{-30}$ esu. It can be seen that the incorporation of different (R^1 and R^2) functional groups drastically affects the magnitude of the $\mu \cdot \beta$ physical parameter where the NLO activity of two groups of complexes can be clearly recognized: (i) Mo-complexes containing donor–acceptor substituents (*push–pull* systems); and (ii) Mo-complexes containing only one of these groups. It is clear that the *push–pull* derivatives exhibit $\mu \cdot \beta$ values considerably larger than the Mo-complexes lacking of *push–pull* electronic driving

Table 3
Experimental determination of NLO properties of compounds **3b–3e** (β in 10^{-30} cm⁵ esu⁻¹ and μ in Debye).

Compound	$\mu_{VECT} \times \beta$ (Exp)
3b	38 ± 15
3c	18 ± 15
3d	580 ± 15
3e	332 ± 15

structures; being the largest $\mu \cdot \beta$ value found for the **3d** complex followed by the **3e** and **3b–3c**, respectively. This implies improved intramolecular charge transfer properties between the donor–acceptor groups and the central Mo–core.

We argue, based on our experimental results and the projected 3D molecular geometries, that the nearly 1D *push–pull* molecular axis defined by the R¹ and R² functional groups through the planar charge-transfer monomeric structures enhances the NLO activity of the **3d** and **3e** Mo-complexes, where the central “out-of-plane” EtOH groups seem to play a minor role in the determination of the electronic and NLO-performance of these *push–pull* Mo-derivatives. Indeed, given the stationary inner/neutral position of the ethanol group and its small influence to the planar molecular charge-transfer, this structure does not contribute to the net NLO-activity. In this case (**3d–3e**) a dominant and classical rod-like molecular approximation can be projected where β_{VEC} and μ are nearly parallel. In contrast, for Mo-complexes lacking full *push–pull* architectures (**3b–3c**), the out-of-plane EtOH groups may interfere with the dipolar excitation and molecular ordering under external DC alignment, which may drastically reduce the effective 2D molecular charge-transfer properties as the net dipolar moment becomes shorter; thus delivering reduced NLO capabilities for both acceptor (donor) endowed compounds. Here, the non-planar molecular structure of these compounds becomes more evident affecting the delocalization of electron density over the whole 3D molecular architecture. The lack of strong and peripheral donor–acceptor functional groups gives rise to multi-dimensional charge transfer systems and to complex hyperpolarizability β_{ijk} tensors where β_{VEC} and μ are no longer parallel. However, for the current family of *push–pull* Mo-derivatives (**3d–3e**) under EFISH dipolar testing, the dominant pseudo-one-dimensional and vectorial character of the quadratic NLO-response results in similar charge transfer processes occurring from the R¹ and R² functional groups through the octahedral Mo-coordinated system, and the obtained $\mu \cdot \beta$ values show enhanced or at least comparable NLO activity compared with analogous boron and tin derivatives at the studied wavelength.

Since the EFISH measurements were carried out using the available fundamental wavelength at 1064 nm, an overestimation of the experimental β values of our Mo-based complexes could have been performed. Indeed, this overestimation could be possible due to dispersion effects and resonance enhancements occurring in complexes absorbing around this excitation wavelength, although the λ_{max} of the Mo-complexes lay outside the SHG-line (532 nm). In order to further understand the NLO behavior of our compounds,

Table 4

DFT computed NLO parameters (β in $10^{-30}\text{cm}^5\text{esu}^{-1}$, μ in D, θ angle between β and μ in degree, and $\beta \cdot \mu$ product).

Compound	β	μ	Angle	$\beta \cdot \mu = \beta \times \mu \times \cos \theta$
3d	610	19.4	34.6	9741
3e	215	16.1	55.5	1961
2	450	18.0	17.5	7725

Table 5

Experimental and theoretical absorption maxima, λ_{max} (nm), intensities (extinction coefficients ϵ in $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ and oscillator strengths f) and composition of the intense low-lying transitions for **3d**, **3e** and **2**.

Compound	Transition	Experimental		Theoretical		Composition ^a
		λ_{max}	ϵ	λ_{max}	f	
3d	1 → 2	506 ^b	29 796	527	0.471	0.642 $\chi_{114 \rightarrow 115}$ + 0.233 $\chi_{114 \rightarrow 116}$
3e	1 → 2	448	7909	480	0.228	0.652 $\chi_{98 \rightarrow 99}$ + 0.236 $\chi_{98 \rightarrow 100}$
2	1 → 2	475	48 200	482	0.806	0.695 $\chi_{129 \rightarrow 130}$

^a Orbital 114 (115) is the HOMO (LUMO) for **3d**, orbital 98 (99) is the HOMO (LUMO) for **3e**, and orbital 129 (130) is the HOMO (LUMO) for **2**.

^b This value is dependent on the dipolar moment of the solvent, thus in THF and acetonitrile we have found a displacement up to 518 nm.

theoretical considerations and numerical evaluations of the β values are presented in the next section.

3.1. Theoretical studies

The computed NLO parameters involved in the EFISH experiment are gathered in Table 4 and compared to those of the related molecule **2**. The overestimation of the computed β values by DFT hybrid methods has long been reported, and will not be discussed here [17]. Instead, the present discussion will be restricted to the investigation of the general tendency observed along the salicylaldehyde molybdenum and tin Schiff-base complexes.

A further examination of Table 4 reveals that the θ value is larger in the molybdenum species, than in the tin reference. Indeed, while μ lies in the mean plane of the organic ligand in the tin derivative, the situation is different in the Mo complexes, in which the dipole moments are significantly influenced by the out of plane MoO₂(EtOH) inorganic moieties. Nevertheless, this effect, which modulates the EFISH signal and is especially important in **3e**, does not affect the intrinsic NLO property (β).

In order to provide a picture of the NLO effects at the microscopic level, further computations were performed in an attempt to relate β to a set of dominant electronic transitions. Within the sum-over-state (SOS) formalism, the whole molecular electronic transitions are involved in the β expression [18]. Nevertheless, the SOS expression is greatly simplified in *push–pull* 1-dimensionnal chromophores in which an electron donor is linked to an electron acceptor through a long π -conjugated organic skeleton. In this case, a single (usually HOMO → LUMO based) dominant transition with low energy and charge transfer character contributes to the overall NLO effect through the following “two-level” expression [19]:

$$\beta = \frac{3e^2 hf \Delta\mu}{2mE^3}$$

In this expression, which corresponds to the static limit (laser field = 0), E is the energy of the transition, f its oscillator strength (intensity) and $\Delta\mu$ the change in dipole moment occurring during the transition. The computed electronic spectra of **3d**, **3e** and **2** are presented in Table 5 to identify the electronic features related to these transitions. In the three molecules, the dominant low-lying HOMO → LUMO based transition appears strongly located on the organic ligand. The *push–pull* character on these transitions is evidenced on Fig. 3 where the frontier orbitals (HOMO, LUMO, LUMO₊₁) are drawn for the three materials.

In Fig. 3, the HOMO level of **3d** appears more strongly located on the aniline moiety than those of the other chromophores, while the dominant contribution of the nitrophenyl moieties at the LUMO level appears less pronounced on **3e**. Therefore, the overall HOMO → LUMO *push–pull* effect varies as follows in the series: **3e** < **2** < **3d**. The red-shift reported in Table 5 varies as follows: **3e** ~ **2** < **3d**. Both effects support the idea of enhanced NLO properties in **3d**, which leads to a computed β equal to 610 esu^{-1} .

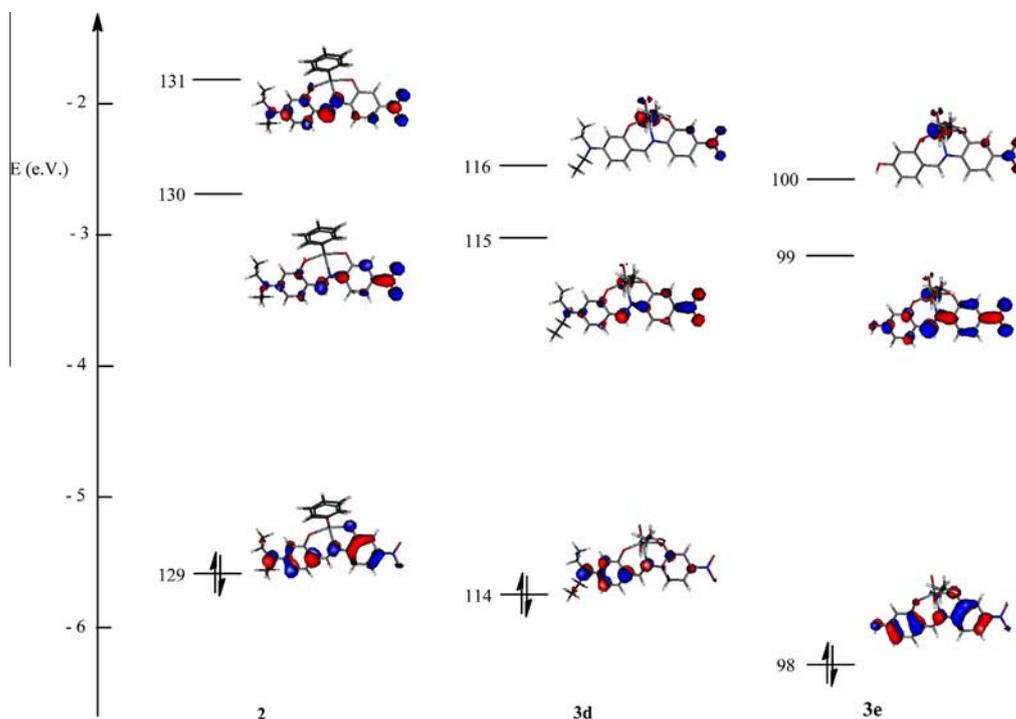


Fig. 3. Calculated frontier orbitals (HOMO, LUMO, LUMO₊₁) drawn for **2**, **3d** and **3e**.

4. Conclusions

NLO properties of *push–pull* dioxomolybdenum complexes with organic ligands have been studied. The corresponding coordination compounds have been prepared in a one pot procedure in good yields. The NLO properties of the Mo-complexes were compared with previously reported boron and tin Schiff base analogs resulting in enhanced NLO properties in the molybdenum derivatives. Theoretical studies show that the NLO response is slightly enhanced in **3d** due to the geometry resulting from the coordination environment of the complex which affects the net charge transfer of the *push–pull* compound. The results show that these molybdenum derivatives are promising molecules in the design of NLO materials, they are easy-to-prepare, planar with excellent thermal resistance which could lead to the design of good candidates for molecular materials with enhanced NLO properties.

5. Experimental

All preparations were carried out in air. Organic solvents were used as received and solid reactants were purchased from Aldrich and used without any further purification. $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ was freshly synthesized as previously described [20]. The thermogravimetric analyses were performed on a Mettler-Toledo TGA/SDTA thermal analyzer. The sample was placed into an alumina crucible and heated at $0.83\text{ }^\circ\text{C s}^{-1}$ in the presence of oxygen from $25\text{ }^\circ\text{C}$ to $800\text{ }^\circ\text{C}$. An empty crucible was used as a reference. IR spectra were recorded using the ATR technique with a Perkin Elmer FTIR/FIR 400 spectrometer. ^1H and ^{13}C NMR experiments were carried out in solution using $\text{DMSO-}d_6$ and were recorded on a Varian Unity Inova 7.2 T spectrometer. UV–Vis spectra were recorded on a Perkin Elmer lambda 2 spectrophotometer using 1 cm quartz cells and spectrophotometric solvents, extinction coefficients (ϵ) were calculated from calibration curves and are reported in $\text{dm}^3\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$, and λ_{max} are reported in nm.

5.1. General procedure for the synthesis Mo complexes of the type $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{Solvent})]$

In a round bottom flask equipped with a magnetic bar, 9.1 mmol of the selected salicylaldehyde, 9.1 mmol of the corresponding 2-aminophenol and 10 mmol of $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ were suspended in 50 mL of ethanol. The resulting suspension was stirred at reflux temperature for 4 h; after that time, two thirds of the solvent were evaporated and the solution was cooled in an ice bath, the solid obtained was filtered and washed with cold ethanol and diethyl ether. The compounds were dried at room temperature and the molybdenum complexes were characterized by ^1H and ^{13}C NMR, IR, HRMS and TGA. NMR and characterization data of **3a** [21] and **3b–3d** [13] were compared with our previous work; NMR spectra of all compounds are compiled in the [Supplementary material](#).

5.1.1. $[\text{MoO}_2(\text{L})]$ (**3e**)

84% yield. Yellow solid (monomer), about $120\text{ }^\circ\text{C}$ start to dimerize; orange solid (dimer), $\text{mp} > 300\text{ }^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 9.20 (s, 1H, H-7), 7.87 (d, 1H, $J = 9.2\text{ Hz}$, H-13), 7.75 (dd, 1H, $J = 9.0, 2.6\text{ Hz}$, H-12), 7.59 (d, 1H, $J = 8.4\text{ Hz}$, H-6), 7.52 (d, 1H, $J = 2.4\text{ Hz}$, H-10), 6.51 (dd, 1H, $J = 8.6, 2.2\text{ Hz}$, H-5), 6.25 (d, 1H, $J = 2.0\text{ Hz}$, H-3). ^{13}C NMR (100 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ : 166.9 (C4), 164.1 (C2), 159.6 (C7), 159.5 (C9), 146.9 (C11), 142.7 (C8), 138.4 (C6), 116.4 (C13), 115.7 (C12), 114.9 (C1), 111.8 (C10), 111.2 (C5), 104.9 (C3). IR (ATR, γ (cm^{-1})): 3077, 2981, 1761, 1605 (C=N), 1551, 1525, 1349, 1247, 929 (Mo=O), 892 (Mo=O). HRMS (+TOF) ($\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{N}_4\text{O}_{14}\text{Mo}_2$, $[\text{M}^+(\text{Dimer})+1]$ 804.8849 Calcd.), $m/z = 804.8850$ $[\text{M}^+(\text{Dimer})+1]$, 402.9459 $[\text{M}^+(\text{Monomer})+1]$. UV–Vis (EtOH), ϵ (λ_{max}) = 7909 (448). TGA: 37.1% MoO_3 residue (32.26% Calcd.).

5.1.2. Theoretical studies

The geometries of the two molybdenum complexes (**3d** and **3e**) and those of the previously reported Sn(DEA) (**2**) reference were

tentatively optimized at the B3PW91 level in the presence of ethanol, which was modeled by the Polarizable Continuum Model (SCRF=PCM method) [22] available in the GAUSSIAN09 package [23]. The double- ζ basis set 6-31G* was used for all atoms except the heavy molybdenum [24] and tin [25] atom, for which the LANL2DZ basis set was applied to account for relativistic effects. The B3PW91 functional was selected in relation to its satisfactory use in similar salicylaldehyde metal Schiff base complexes previously investigated in our group [9,26]. Nevertheless, and while the optimization process and geometry are found satisfactory for Sn (DEA), a decomposition is observed in the molybdenum complexes, due to the weakness of the Mo–EtOH interactions. To overpass this difficulty, the PBEPBE/6-31G* level of computation was then preferred for these species, using the D3 version of Grimme's dispersion with the original D3 damping function [27], which accounts well for weak interactions. Vibrational analyses were performed in any case, in order to establish the presence of a minimum on the potential energy surface.

In a second step, the quadratic ($\propto E^2$) molecular hyperpolarizabilities (β) responsible for the NLO effects were computed at the B3PW91/6-31G** level, using the Finite-Field (FF) procedure and a field strength of 0.0005 atomic units. It was carefully checked that, in this range of strength, β is independent of the field. In the FF approach, β is obtained as the numerical partial derivative of the energy (W) with respect to the electric field (E), evaluated at zero field according to the following equation:

$$\beta_{ijk} = - \left(\frac{\partial^3 W}{\partial E_i \partial E_j \partial E_k} \right)_{E=0}$$

An expression that is valid only for the static field limit. Following this approach, β is the magnitude of the vectorial hyperpolarizability ($\beta = \sqrt{(\beta_x)^2 + (\beta_y)^2 + (\beta_z)^2}$) with $\beta_i = \beta_{ixx} + \beta_{iyy} + \beta_{izz}$, after assumption of the Kleinman symmetry conditions [27]. The electronic spectra were computed at the B3PW91/6-31G* level.

5.1.3. NLO properties

The second-harmonic generation (SHG) activity and the experimental evaluation of the molecular hyperpolarizabilities (β) of the Mo-based complexes were performed according to the electric field induced second harmonic (EFISH) technique [19]. In the current case, ethanol-based dissolutions (at $\sim 4.7 \times 10^{-4}$ M) of compounds **3b–3e** were prepared for EFISH measurements. A nanosecond-pulsed Q-switched Nd:YAG laser system (at 10 Hz) was implemented as the fundamental excitation beam ($\lambda_{\omega} = 1.064 \mu\text{m}$) inducing the representative SHG Maker-fringe patterns in the organic liquid samples. The Maker-fringe amplitude oscillations were obtained by translating a home-made wedge-shaped glass cell (BK7 glass blades fixed at $\theta = 4^\circ$) orthogonally to the laser beam direction. The glass cells were placed between two flat large-area stainless steel electrodes connected to a high voltage supply (at 5.5 kV) triggered by the available laser source. The generated SHG-signals ($\lambda_{2\omega} = 0.532 \mu\text{m}$) were conveniently filtered and detected by a photomultiplier tube connected to a digital oscilloscope. Both a quartz wedge and an ethanol liquid sample were used for reference and calibration purposes. In order to obtain the same intensity and confocal parameters in the quartz crystal as in the EFISH cell, the reference crystal was placed between two BK7 glass windows.

Acknowledgements

The authors thank the UNAM (PAPIIT IN-214513), ECOS-Nord-ANUIES-CONACyT program (ECOS action #M11P01), CNRS and

CONACyT for a scholarship to T. Guerrero. The present work has been carried out within the framework of the LIA France Mexique Laboratoire de Chimie Moléculaire avec applications dans les Matériaux et la Catalyse. We thank M. Gutiérrez (FQ-USAI) for IR and UV–Vis spectra and G. Cuellar for HRMS.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2015.11.008>.

References

- [1] H.S. Nalwa, S. Miyata (Eds.), *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1997.
- [2] T. Verbiest, S. Houbrechts, M. Kauranen, K. Clays, A. Persoons, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 2175.
- [3] H. Reyes, B. Muñoz, N. Farfán, R. Santillan, S. Rojas-Lima, P.G. Lacroix, K. Nakatani, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 2898.
- [4] B.F. Levine, C.G. Bethea, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 2666.
- [5] T. He, S. Sreejith, Y. Gao, A.C. Grimsdale, Y. Zhao, X. Lin, H. Sun, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 111904.
- [6] C.-C. Jiménez, N. Farfán, M. Romero-Avila, M. Rodríguez, L. Aparicio-Ixta, G. Ramos-Ortiz, J.-L. Maldonado, R. Santillan, N.E. Magaña-Vergara, M.-E. Ochoa, *J. Organomet. Chem.* 755 (2014) 33.
- [7] N.J. Long, *Angew. Chem., Int. Ed.* 34 (1995) 21.
- [8] (a) S.D. Bella, C. Dragonetti, M. Pizzotti, D. Roberto, F. Tessore, R. Ugo, *Top. Organomet. Chem.* 28 (2010) 1; (b) O. Maury, H.L. Bozec (Eds.), *Molecular Materials*, Wiley, Chichester, 2010; (c) P.G. Lacroix, I. Malfant, C. Lepetit, *Coord. Chem. Rev.* (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2015.05.015> (in Press).
- [9] H. Reyes, C. García, N. Farfán, R. Santillan, P.G. Lacroix, C. Lepetit, K. Nakatani, *J. Organomet. Chem.* 689 (2004) 2303.
- [10] L.-Y. Xu, H.-X. Chen, X.-J. Sun, P.-Y. Gu, J.-F. Ge, N.-J. Li, Q.-F. Xu, J.-M. Lu, *Polyhedron* 35 (2012) 7.
- [11] W. Wang, T. Guerrero, S.R. Merecias, H. García-Ortega, R. Santillan, J.-C. Daran, N. Farfán, D. Agustín, R. Poli, *Inorg. Chim. Acta* 431 (2015) 176.
- [12] Z.-Y. Zhang, W.-J. Gong, F. Wang, M.-M. Chen, L.-K. Zhou, Z.-G. Ren, Z.-R. Sun, *J. P. Lang. Dalton Trans.* 42 (2013) 9495.
- [13] J. Zhang, Z. Zhang, Y. Sun, C. Zhang, S. Zhang, Y. Liu, X. Tao, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 9921.
- [14] M.B. Murphy-Jolly, S.B. Owens Jr., J.L. Freeman, G.M. Gray, C.M. Lawson, D.P. Shelton, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 5263.
- [15] F. Li, X. Hu, R. Sa, L. Niu, *Struct. Chem.* 25 (2014) 539.
- [16] O.A. Rajan, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 660.
- [17] K. Yu, S. Suponitsky, A. Tafur, E. Masunov, *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 044109.
- [18] J.F. Ward, *Rev. Mod. Phys.* 37 (1965) 1.
- [19] (a) J.L. Oudar, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 446; (b) J.L. Oudar, D.S. Chemla, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 2664.
- [20] P. Reyes, G. Borda, J. Gnecco, B.L. Rivas, *J. Appl. Polym. Sci.* 93 (2004) 1602.
- [21] D. Agustín, C. Bibal, B. Neveaux, J.-C. Daran, R. Poli, Z. Anorg. Allg. Chem. 635 (2009) 2120.
- [22] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, *Chem. Rev.* 105 (2005) 2999.
- [23] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [24] A.W. Ehlers, M. Böhme, S. Dapprich, A. Gobbi, A. Höllwarth, V. Jonas, K.F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* 208 (1993) 111.
- [25] A. Höllwarth, M. Böhme, S. Dapprich, A.W. Ehlers, A. Gobbi, V. Jonas, K.F. Köhler, R. Stegmann, A. Veldkamp, G. Frenking, *Chem. Phys. Lett.* 208 (1993) 237.
- [26] (a) J.M. Rivera, H. Reyes, A. Cortés, R. Santillan, P.G. Lacroix, C. Lepetit, K. Nakatani, N. Farfán, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1174; (b) J.M. Rivera, D. Guzmán, M. Rodríguez, J.F. Lamère, R. Santillan, P.G. Lacroix, K. Nakatani, N. Farfán, *J. Organomet. Chem.* 691 (2006) 1722; (c) B.M. Muñoz-Flores, R. Santillan, N. Farfán, V. Álvarez-Venicio, V.M. Jiménez-Pérez, M. Rodríguez, O.G. Morales-Saavedra, P.G. Lacroix, C. Lepetit, K. Nakatani, *J. Organomet. Chem.* 769 (2014) 64.
- [27] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 154104.



Substituent effects on solvent-free epoxidation catalyzed by dioxomolybdenum(VI) complexes supported by ONO Schiff base ligands



Weili Wang^{a,b}, Tomas Guerrero^c, Saul R. Merencias^c, Héctor García-Ortega^c, Rosa Santillan^d, Jean-Claude Daran^a, Norberto Farfán^{c,*}, Dominique Agustin^{a,b,*}, Rinaldo Poli^{a,e,*}

^a CNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), Université de Toulouse, UPS, INPT, 205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse, France

^b Université de Toulouse, Institut Universitaire de Technologie Paul Sabatier – Département de Chimie, Av. Georges Pompidou, BP 20258, F-81104 Castres Cedex, France

^c Facultad de Química, Depto. de Química Orgánica, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México D. F., Mexico

^d Departamento de Química, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, 07000, Apdo. Postal. 14-740, México D. F., Mexico

^e Institut Universitaire de France 103, bd Saint-Michel, 75005 Paris, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 18 September 2014

Received in revised form 8 December 2014

Accepted 10 December 2014

Available online 30 January 2015

Keywords:

Molybdenum

Tridentate Schiff-base ligands

Epoxidation

Organic solvent-free

Catalysis

ABSTRACT

Molybdenum complexes of type $[\text{MoO}_2\text{L}]_n$ (L = tridentate ONO Schiff base ligands based on the salicylidene-2-aminophenolato structure) have been synthesized and used as catalysts for the solvent-free epoxidation of olefins. The effect of donor (diethylamino) and/or acceptor (nitro) substituents has been studied.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Epoxides are among the most interesting and versatile intermediates in organic chemistry [1]. Traditionally, they are obtained from olefins using strong oxidants such as *m*-CPBA, PhIO, and NaOCl in organic solvents (often chlorinated ones) [2]. These procedures are time consuming, produce waste and do not comply with the principles of green chemistry [3]. Metal catalysis with use of milder oxidants (H_2O_2 , TBHP or O_2) is a way to promote environmentally friendlier processes [4]. Molybdenum has been shown to be one of the most active metals for olefin epoxidation catalysis and is currently used in industrial processes. The use of milder oxidant generates less toxic or useful by-products and less waste [5] but the majority of the industrial processes that have been implemented so far need the use of an organic solvent [6]. Diminishing or avoiding the use of organic solvents is one of the challenges of green chemistry to be taken into account. We are currently studying the solvent-free epoxidation of olefins using coordination

complexes of molybdenum [7], vanadium [8] and polyoxometalates [9]. Within these investigations, we have shown that the molybdenum complexes with the salicylideneaminophenolato (SAP) Schiff base ligand are stable and active under solvent-free conditions. Theoretical calculations on the catalytic cycle have shown that these complexes promote O atom transfer from TBHP to the olefin in a way reminiscent of Bartlett's mechanism [10] for the stoichiometric epoxidation by peracids. Since it is known that modification of the ligand backbone through simple functionalization affects the electrochemical properties of the molybdenum complexes [11], we wondered whether the addition of electron donor and/or withdrawing substituents in the SAP ligand would affect the catalytic performance of this molybdenum system. Thus, dimethylamino (donor) and/or nitro (withdrawing) groups have been introduced in the SAP backbone and the resulting complexes have been tested and compared in epoxidation catalysis.

2. Experimental

2.1. General

All preparations were carried out in air. Water was deionised twice before use. Organic solvents (ethanol, methanol, diethylether from ACROS) were used as received; 2-amino-phenol, salicylalde-

* Corresponding authors at: CNRS, LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination), Université de Toulouse, UPS, INPT, 205, route de Narbonne, F-31077 Toulouse, France (D. Agustin and R. Poli). Fax: +33 563351910 (D. Agustin), +33 561553003 (R. Poli).

E-mail addresses: norberto.farf@gmail.com (N. Farfán), dominique.agustin@iut-tlse3.fr (D. Agustin), rinaldo.poli@lcc-toulouse.fr (R. Poli).

hyde, 2-amino-5-nitrophenol, 4-(*N,N*-diethylamino) salicyl aldehyde, *cis*-cyclooctene (98% Aldrich), cyclooctene oxide (Aldrich) and TBHP (70% in water, ACROS) were commercially available and used as received. Complex $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ was freshly synthesized as previously described [12]. The Schiff base ligands H_2L^{1-4} were prepared according to the literature procedures [13–16]. The physical and spectroscopic properties of these compounds are given in the SI. Complex $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_2$ was synthesized as previously described [7c].

2.2. Characterization methods

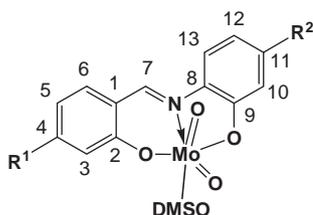
The thermogravimetric analyses were performed on a SETARAM TGA 92-16.18 thermal analyzer. The sample was placed into an alumina crucible and heated at 0.83 K s^{-1} in a reconstituted air flow from 15°C to 700°C . An empty crucible was used as a reference. Infrared spectra were recorded using the ATR technique with a Perkin Elmer FTIR/FIR 400 spectrometer. NMR experiments were carried out in solution using DMSO- d_6 as solvent, ^1H , ^{13}C and ^2D NMR experiments were recorded on a Varian Unity Inova 7.2 (300 and 400 MHz) and a JEOL ECA 500 (500 MHz) spectrometer. High resolution mass spectra were recorded in an Agilent G1969A mass spectrometer. Catalytic reactions were followed by gas chromatography on an Agilent 6890A chromatograph equipped with FID detector, a HP5-MS capillary column ($30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$) and automatic sampling, or on a Fisons GC 8000 chromatograph equipped with FID detector and with a SPB-5 capillary column ($30\text{m} \times 0.32\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$). The GC parameters were quantified with authentic samples of the reactants and products. The conversion of *cis*-cyclooctene and the formation of cyclooctene oxide were calculated from calibration curves ($r^2 = 0.999$) relatively to an internal standard.

2.3. General procedure for the synthesis of molybdenum complexes $[\text{MoO}_2\text{L}^{2-4}]_2$

In a round bottom flask equipped with a magnetic stirrer bar, 9.1 mmol of the selected Schiff base H_2L^{1-4} and 10 mmol of $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ were suspended in 50 mL of ethanol. The resulting suspension was stirred at reflux temperature for 2 h. After that time, two thirds of the solvent were evaporated and the solution was cooled in an ice bath. The solid obtained was filtered and washed with cold ethanol and diethyl ether. The compounds were then dried under vacuum at 50°C for several days. The molybdenum complexes were characterized by ^1H and ^{13}C NMR, IR, HRMS and TGA. The carbon atoms numbering used for the assignment of the ^{13}C NMR resonances of each complex is depicted in Scheme 1.

2.3.1. Characterization data for $[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2$

Yellow solid, 38% yield, mp $> 300^\circ\text{C}$. NMR ^1H (500 MHz, DMSO- d_6) δ 9.43 (s, 1H, H-7), 8.02 (d, 1H, $J = 9.5$ Hz, H-13), 7.82–7.79 (m, 2H, H-6, H-10), 7.62–7.58 (m, 2H, H-4, H-12), 7.09 (ddd, 1H, $J = 7.5$, 6.5, 1.0 Hz, H-5), 6.95 (d, 1H, $J = 6.5$ Hz, H-3). ^{13}C (125 MHz, DMSO- d_6) δ 162.0 (C2), 161.5 (C7), 160.4 (C9), 148.3 (C11), 141.8 (C8), 137.5 (C4), 136.6 (C6), 122.3 (C1), 121.9 (C5), 119.6 (C3), 117.7



Scheme 1. Atom numbering for the assignment of the ^{13}C NMR resonances.

(C13), 115.8 (C12), 112.6 (C10). IR (ATR) ν (cm^{-1}) 1603 (C=N), 1511 (NO_2), 1342 (NO_2), 922 (MoO_2), 798 (Mo–O–Mo). HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_6\text{Mo}$, $[\text{M}^+ + 1]$ 386.9509, found 386.9511 $[\text{M}^+ + 1]$. TGA: 37.1% MoO_3 residue (requires 37.4%). Anal. Calc. for $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{MoN}_2\text{O}_6$ (Mr = 384.15): C, 40.6; H, 2.1; N, 7.3. Found: C, 40.5; H, 1.5; N, 7.1%.

2.3.2. Characterization data for $[\text{MoO}_2(\text{L}^3)]_2$

Brown solid, 44% yield, mp $> 300^\circ\text{C}$. NMR ^1H (500 MHz, DMSO- d_6) δ 8.89 (s, 1H, H-7), 7.59 (dd, 1H, $J = 8.0$, 1.0 Hz, H-13), 7.44 (d, 1H, $J = 9.0$ Hz, H-6), 7.04 (ddd, 1H, $J = 7.8$, 7.5, 1.5 Hz, H-11), 6.82 (ddd, 1H, $J = 7.8$, 7.5, 1.5 Hz, H-12), 6.72 (dd, 1H, $J = 8$, 1.5 Hz, H-10), 6.41 (dd, 1H, $J = 9.0$, 2.5 Hz, H-5), 6.07 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz, H-3), 3.39 (q, 4H, $J = 7$ Hz, NCH_2), 1.09 (t, 6H, $J = 7$ Hz, CH_3). ^{13}C (125 MHz, DMSO- d_6) δ 163.5 (C2), 159.7 (C4), 154.8 (C7), 154.2 (C9), 137.6 (C8), 137.1 (C6), 128.0 (C11), 120.5 (C12), 117.0 (C10), 115.6 (C13), 111.6 (C1), 106.4 (C5), 99.5 (C3), 44.7 (NCH_2), 13.1 (CH_3). IR (ATR) ν (cm^{-1}) 1615 (C=N), 927 (MoO_2), 844 (Mo–O–Mo). HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_4\text{Mo}$ $[\text{M}^+ + 1]$ 413.0393, found 413.0400 $[\text{M}^+ + 1]$. TGA: 35.6% MoO_3 residue (requires 35.1%). Anal. Calc. for $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{MoN}_2\text{O}_4$ (Mr = 410.28): C, 49.8; H, 4.4; N, 6.8. Found: C, 49.6; H, 3.8; N, 6.7%.

2.3.3. Characterization data for $[\text{MoO}_2(\text{L}^4)]_2$

Brown solid, 42% yield, mp $> 300^\circ\text{C}$. NMR ^1H (500 MHz, DMSO- d_6) δ 9.01 (s, 1H, H-7), 7.75 (d, 1H, $J = 9$ Hz, H-13), 7.74 (dd, 1H, $J = 8.9$, 2.3 Hz, H-12), 7.49 (d, 1H, $J = 5.5$ Hz, H-6), 7.48 (d, 1H, $J = 2.3$ Hz, H-10), 6.50 (dd, 1H, $J = 9.0$, 2.5 Hz, H-5), 6.12 (d, 1H, $J = 2.5$ Hz, H-3), 3.44 (q, 4H, $J = 7$ Hz, NCH_2), 1.11 (t, 6H, $J = 7$ Hz, CH_3). ^{13}C (125 MHz, DMSO- d_6) δ 164.1 (C2), 159.3 (C9), 157.4 (C7), 155.5 (C4), 146.0 (C11), 144.3 (C8), 138.3 (C6), 116.1 (C12), 115.5 (C13), 111.9 (C1), 111.5 (C10), 107.5 (C5), 99.4 (C3), 44.9 (NCH_2), 13.2 (CH_3). IR (ATR) ν (cm^{-1}) 1614 (C=N), 1503 (NO_2), 1325 (NO_2), 934 (MoO_2), 809 (Mo–O–Mo). HRMS (ESI) calcd. for $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_6\text{Mo}$, $[\text{M}^+ + 1]$ 458.0244, found 458.0250 $[\text{M}^+ + 1]$. TGA: 30.8% MoO_3 residue (requires 31.6%). Anal. Calc. for $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{MoN}_3\text{O}_6$ (Mr = 455.27): C, 44.8; H, 3.8; N, 9.2. Found: C, 44.7; H, 3.2; N, 9.1%.

2.4. Catalysis experiments

In a typical experiment, cyclooctene (1 equiv) and the catalyst (0.0025 equiv) were mixed and stirred in air in a round bottom flask. Acetophenone was added as internal standard (ca. 2% versus substrate). After the reaction temperature was regulated at 80°C , wet TBHP (70% in water, 2 equiv) was added to the mixture, starting the reaction. All complexes are only slightly soluble at room temperature but appear to completely dissolve after addition of TBHP at the reaction temperature. The color indicates that both complexes are confined in the organic phase, whereas the water phase is colorless or only slightly colored. Samples of the organic phase were periodically withdrawn. The reaction was quenched by addition of MnO_2 , followed by the addition of diethylether and removal of the manganese oxide and residual water by filtration through silica before GC analysis.

2.5. DFT calculations

The geometries of all species were optimized without any symmetry constraint with the GAUSSIAN 09 program suite [17]. The input geometries were adapted from the X-ray structures of $[\text{MoO}_2(\text{SAP})(\text{EtOH})]$ [18], replacing one hydrogen by NEt_2 and/or NO_2 fragment depending on the molecule studied. The standard B3LYP three-parameter functional was used in conjunction with the 6-31G** basis set for C, H, N and O atoms and with the CEP-31G* basis set for molybdenum. The transition states were optimized using a preliminary scan of a relevant internal coordinate, followed by full

optimization of the TS guided by knowledge of such coordinate. All optimized geometries were confirmed to be local minima (for stable molecules or reaction intermediates) or first order saddle points (for the TS's) by frequency analyses. For the TS's, analysis of the imaginary frequency confirmed the expected motion along the reaction coordinate. The calculated frequencies were also used to derive the thermochemical parameters at 298 K according to the standard ideal gas approximation.

2.6. X-ray crystallographic study

Single crystals of **[MoO₂(L¹)(DMSO)]** and **[MoO₂(L³)(DMSO)]** suitable for X-ray structural analyses were mounted on an Enraf Nonius Kappa-CCD and the data recorded at ambient temperature whereas the compound **[MoO₂(L⁴)(DMSO)]** was mounted under inert perfluoropolyether on the tip of a loop and cooled in the cryostream of an Enraf Nonius fitted with a Bruker ApexII CCD detector. The three structures were solved by direct methods using SHELXS97 [19] or SIR97 [20] and refined by least-squares procedures on F² using SHELXL-2013 [21]. All H atoms attached to the C, atoms were introduced at idealized positions and treated as riding on their parent atoms in the calculations. In the first two compounds, the DMSO ligand is disordered over two positions, moreover in **[MoO₂(L¹)(DMSO)]**, the L¹ ligand is disordered by pseudo symmetry around a pseudo mirror which is also involved in the disorder of the DMSO. All disordered parts were treated with the tools available in SHELXL-2013. The drawing of the molecules was realized with the help of ORTEP3 [22]. Crystal data and refinement parameters are shown in Table 1.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis of molybdenum complexes

The molybdenum complexes **[MoO₂L¹⁻⁴]₂** were obtained by refluxing the corresponding Schiff bases H₂L¹⁻⁴ in ethanol with

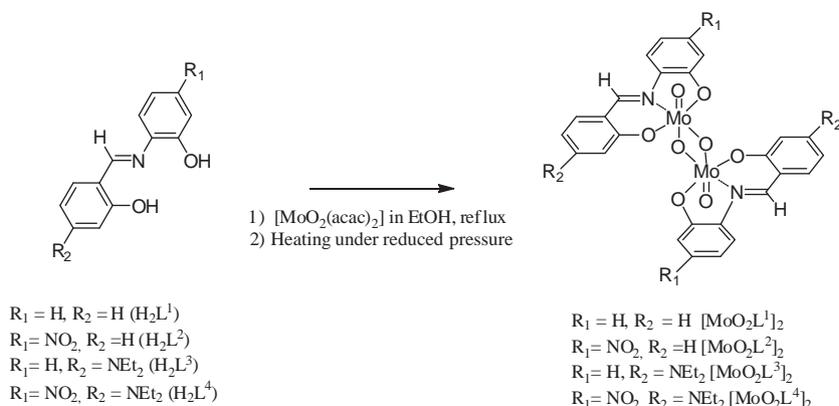
[MoO₂(acac)₂] (Scheme 2). After two hours of reflux, evaporation of the solvent yielded red–orange colored solids, presumably corresponding to the monomeric complexes **[MoO₂(L)(EtOH)]**. As previously shown for the **[MoO₂(L¹)(EtOH)]** complex, [7c,18,23] the slow release of the coordinated ethanol molecule leads to the dimeric complex **[MoO₂(L¹)₂]**. For accurate stoichiometry control in the catalytic experiments and easier handling, the ethanol molecule was completely removed under reduced pressure from each product to yield dark solids corresponding to the binuclear complexes **[MoO₂(L¹⁻⁴)₂]**. The IR and TGA analyses confirmed the absence of residual ethanol in the isolated products. Thermal analyses gave one mass loss with MoO₃ as residue, as seen earlier with **[MoO₂(L¹)₂]** [7c,18]. The IR spectra of the dinuclear complexes (see Table 2) show a band for the C=N vibration in the 1603–1615 cm⁻¹ range and two major and narrow Mo–O bands, one corresponding to the Mo=O stretching vibration (around 922–935 cm⁻¹) and another one to a Mo–O–Mo vibration (around 798–844 cm⁻¹) indicating the dimeric nature of these species. Indeed, for polymeric forms the latter vibration is broader and displaced to lower frequencies. Mass spectrometry showed in all cases the presence of the **[MoO₂L]** fragment with a m/z value corresponding to the mass of the molecular ion + 1. The ¹H NMR investigations of the molybdenum complexes were performed in DMSO-d₆, yielding the expected signals for the Schiff base ligand, displaced from those of the H₂L molecule. In particular, the imine signal was significantly downfield shifted (see Table 1). It should be noted that under these conditions the observed compounds are probably the mononuclear DMSO adducts, since these can be obtained as single crystals from the DMSO solutions (see Section 3.2). The imine proton shows a characteristic shift depending on the substituent present in the ligand backbone.

3.2. X-ray characterization

Tridentate Schiff bases complexes of type **[MoO₂L(DMSO)]** are known to be easily crystallized in DMSO [24]. Single crystals of

Table 1
Crystal data and structure refinement for the complexes **[MoO₂(L¹)(DMSO)]**, **[MoO₂(L³)(DMSO)]** and **[MoO₂(L⁴)(DMSO)]**.

Empirical formula	[MoO₂(L¹)(DMSO)](DMSO) C ₁₇ H ₂₁ MoNO ₆ S ₂	[MoO₂(L³)(DMSO)] C ₁₉ H ₂₄ MoN ₂ O ₅ S	[MoO₂(L⁴)(DMSO)](H₂O)_{0.5} C ₁₉ H ₂₄ MoN ₃ O _{7.5} S
Formula weight	495.41	488.40	542.41
Temperature	293(2)	293(2)	293(2)
Wavelength	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic
Space group	P2 ₁ /c	P2 ₁	P1
Unit cell parameters			
a (Å)	12.5387(5)	9.210	7.7016(11)
b (Å)	6.8015(2)	7.947	12.3088(16)
c (Å)	24.0157(10)	14.503	12.8230(19)
α (°)	90	90	117.249(5)
β (°)	93.460(2)	102.46	91.073(6)
γ (°)	90	90	92.406(6)
V (Å ³)	2044.37(13)	1036.5	1078.7(3)
Z	4	2	2
ρ _{calcd} (g cm ⁻³)	1.610	1.565	1.670
μ (mm ⁻¹)	0.878	0.766	0.754
F(000)	1008	500	554
Crystal size (mm ³)	0.25 × 0.1 × 0.05	0.25 × 0.125 × 0.05	0.45 × 0.025 × 0.013
θ range for data collection (°)	2.91–27.48	2.91–27.48	2.65–26.43
Reflections collected	12 136	10 413	29 410
Reflections independent	4053 [R _{int} = 0.0498]	3770 [R _{int} = 0.0275]	4574 [R _{int} = 0.0736]
Completeness to θ _{max} (%)	96.7	99.3	97.0
Absorption correction	multiscan	multiscan	multiscan
Maximum/minimum transmission	0.9591/0.8953	0.9496/0.8971	0.7454/0.5136
Refinement method	full-matrix least-squares on F ²	full-matrix least-squares on F ²	full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	4053/9/304	3770/8/295	4574/2/299
Goodness-of-fit (GOF) on F ²	1.049	1.045	1.047
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0520, wR ₂ = 0.1144	R ₁ = 0.0267, wR ₂ = 0.0622	R ₁ = 0.0638, wR ₂ = 0.1616
R indices (all data)	R ₁ = 0.0741, wR ₂ = 0.1279	R ₁ = 0.0301, wR ₂ = 0.0636	R ₁ = 0.0727, wR ₂ = 0.1710
Largest difference in peak/hole	1.022/−0.768 e Å ⁻³	0.304/−0.415 e Å ⁻³	2.860/−2.130 e Å ⁻³



Scheme 2. Synthesis pathway of dimeric Mo complexes.

Table 2
Selected IR and ^1H NMR data for ligands and complexes.

Compound	IR ^a			^1H NMR ^b
	C=N	Mo=O	Mo–O–Mo	CH=N
$[\text{MoO}_2(\text{L}^1)]_2$	1608	935	808	9.25 (8.99)
$[\text{MoO}_2(\text{L}^2)]_2$	1603	922	798	9.43 (8.99)
$[\text{MoO}_2(\text{L}^3)]_2$	1615	927	844	8.89 (8.61)
$[\text{MoO}_2(\text{L}^4)]_2$	1614	934	809	9.01 (8.77)

^a Solid state.

^b In $\text{DMSO}-d_6$ solution (values for the corresponding H_2L molecule in parentheses).

compounds $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{DMSO})]$, $[\text{MoO}_2(\text{L}^3)(\text{DMSO})]$ and $[\text{MoO}_2(\text{L}^4)(\text{DMSO})]$ have been obtained by slow evaporation of ethanol from ethanol/DMSO solutions and analyzed X-ray diffraction. The resulting molecular structures are described herein. While compound $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{DMSO})]$ crystallized with one additional DMSO molecule and compound $[\text{MoO}_2(\text{L}^4)(\text{DMSO})]$ with one water molecule per two molecules of complex, the structure of compound $[\text{MoO}_2(\text{L}^3)(\text{DMSO})]$ did not contain any solvent of crystallization. Views of the three molecular structures are in Figs. 1–3, and relevant bond distances and angles are compared in Table 3.

For all compounds, the system shows the presence of a *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ fragment surrounded by a tridentate ONO ligand in doubly deprotonated form (L^{2-}). An octahedral geometry around the molybdenum is observed, two *cis*-positions of the octahedron being occupied by two oxido oxygen atoms (angles in the range $104.8(2)^\circ$ – $105.4(1)^\circ$), and three *mer*-positions being occupied by the ONO tridentate ligand. The sixth position is occupied by a molecule of DMSO with binding through its O atom.

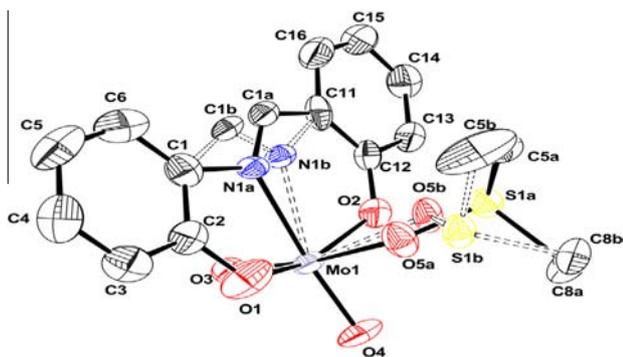


Fig. 1. ORTEP view of $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{DMSO})]$. The ellipsoids are drawn at the 30% probability level. The second form is represented by dotted lines.

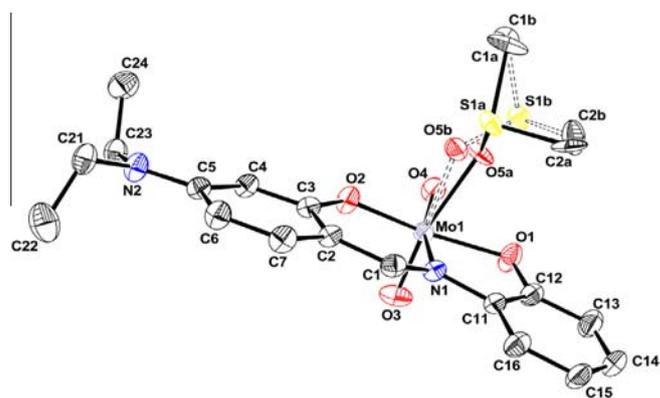


Fig. 2. ORTEP view of $[\text{MoO}_2(\text{L}^3)(\text{DMSO})]$. The ellipsoids are drawn at the 30% probability level. The second position of DMSO is represented by dotted lines.

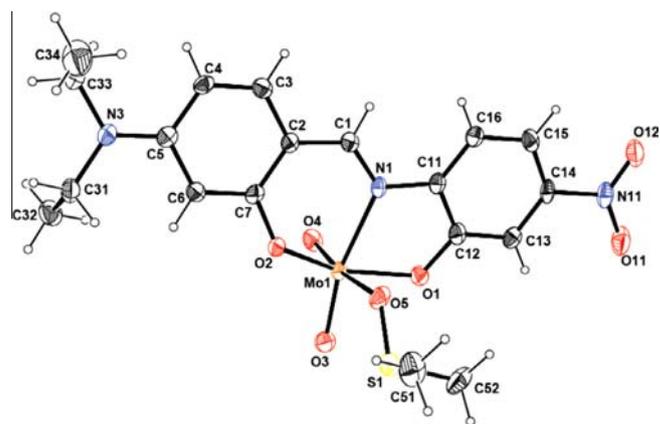


Fig. 3. ORTEP view of $[\text{MoO}_2(\text{L}^4)(\text{DMSO})]$. The ellipsoids are drawn at the 30% probability level.

In the case of L^1 and L^3 , the DMSO ligand shows disorder. For $[\text{MoO}_2(\text{L}^1)(\text{DMSO})]$, the DMSO disorder may be related to a disorder of the imine function linking the two aromatic rings. The $\text{Mo}(1)\text{--O}(1)$ and $\text{Mo}(1)\text{--O}(2)$ bonds are identical and the aromatic rings of the two forms are superimposed. The two different ligand positions around the molybdenum atom, particularly the different orientations of the Mo–N bond in the two possible arrangements, possibly induce the DMSO positional disorder. The same explanation, however, cannot be valid for the $[\text{MoO}_2(\text{L}^3)(\text{DMSO})]$ structure, since there is no disorder in the Schiff base orientation. The

Table 3
Selected bond lengths and angles for all compounds.

	[MoO ₂ (L ¹)(DMSO)]	[MoO ₂ (L ³)(DMSO)]	[MoO ₂ (L ⁴)(DMSO)]
<i>Bonds</i>			
Mo=O	1.696(4)	1.687(4)	1.701(3)
	1.686(4)	1.698(3)	1.707(2)
Mo–O	1.929(4)	1.926(3)	1.941(3)
	1.943(4)	1.973(3)	1.980(3)
Mo–O(DMSO)	2.267(6)	2.23(1)	2.318(3)
Mo–N	2.281(8)	2.266(3)	2.245(3)
CH=N	1.27(1)	1.297(5)	1.308(5)
<i>Angles</i>			
O=Mo=O	104.8(2)	105.2(2)	105.4(1)
O–Mo–O	151.9(2)	152.7(1)	152.4(1)

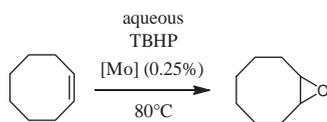
diethylamino group is quasi-coplanar with the aromatic group in the structures of [MoO₂(L³)(DMSO)] and [MoO₂(L⁴)(DMSO)] (dihedral angles between the phenyl C₆ ring and the NC₂ fragment of 11.2(4)° and 4.8(5)°, respectively), showing π conjugation (sp^2 hybridization for the N atom), which is confirmed by the N atom trigonal planarity with a sum of the three bond angles of 360.0(4)° and 359.8(4)°, respectively). Finally, the NO₂ group in the structure of [MoO₂(L⁴)(DMSO)] is also quasi coplanar with the aromatic ring, with a dihedral angle of 5.0(6)° for O11–N11–C14–C13.

3.3. Catalysis results

Molybdenum tridentate complexes with structures very close to L¹ have been tested in epoxidation by several authors in organic solvents [25]. With the aim of designing a cleaner process, we are exploring solvent-free epoxidation conditions [7–9], i.e. using aqueous TBHP as oxidant (water only being the oxidant carrier and not a solvent for the catalytic reaction) and no added organic solvent (Scheme 3).

All complexes have been tested under the same experimental solvent-free conditions and using the same substrate (cyclooctene) already used for the previously reported epoxidation with [MoO₂(L¹)₂] [7c] in order to evaluate the potential role of the substituents in the ligand backbone on the catalytic activity. In order to ensure solubility of all complexes in the reaction medium, a very low catalyst/substrate ratio (0.25/100) was used. While the complexes do not dissolve in the substrate phase at room temperature, they become fully soluble in the organic phase upon warming in the presence of the TBHP oxidant, which is also transferred to the organic substrate phase. The small amount of water originating from the oxidant solution remains as a separate colorless phase. The results have been compiled in Table 4 and the kinetic results are shown in Fig. 4.

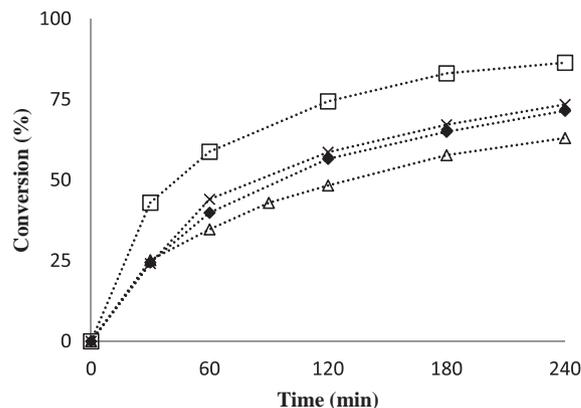
The cyclooctene conversion after 4 h decreases in the following order [MoO₂L²] > [MoO₂L⁴] ≈ [MoO₂L¹] > [MoO₂L³]. The selectivity, however, is always high (always greater than 90%). The presence of the electron withdrawing NO₂ group (ligand L²) has a small beneficial effect on the activity, while the NEt₂ donor group (ligand L³) shows a weak detrimental effect. When both groups are present within the structure (ligand L⁴), the activity is very close to that of the parent SAP backbone (ligand L¹).

**Scheme 3.** Catalyzed epoxidation reaction with [MoO₂(L⁴)₂] complexes.**Table 4**
Relevant results for the cyclooctene epoxidation catalysis.^a

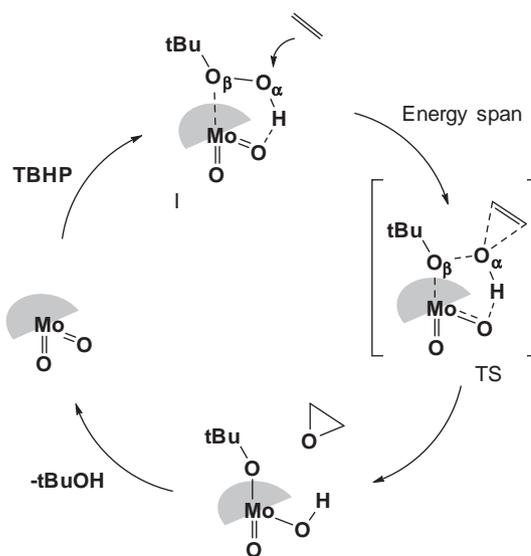
Complex	Conversion	Epoxide selectivity	TON	TOF ^b (h ⁻¹)
[MoO ₂ (L ¹) ₂]	71	94	286	195
[MoO ₂ (L ²) ₂]	86	96	346	344
[MoO ₂ (L ³) ₂]	62	93	252	167
[MoO ₂ (L ⁴) ₂]	73	91	293	192

^a Conditions: substrate/[Mo] = 400:1; T = 80 °C; time = 4 h.

^b Calculated from initial slope (30 min).

**Fig. 4.** Kinetic profile of converted cyclooctene vs. time with dioxidomolybdenum(VI) catalysts: [MoO₂(L¹)₂] (◆), [MoO₂(L²)₂] (□), [MoO₂(L³)₂] (△), [MoO₂(L⁴)₂] (×). Conditions: substrate/[Mo] = 400:1; T = 80 °C.

The mechanism of the catalytic cycle for the reaction catalyzed by complex [MoO₂(L¹)₂], as suggested by experimental evidence and a DFT study, is recalled in Scheme 4 [7c]. The catalytically active species is the 5-coordinate [MoO₂(L¹)] monomer, which is able to activate the oxidant by coordination with assistance by H-bonding to one oxido ligand. The [MoO₂(L¹)]··TBHP adduct is able to transfer the O_α atom to the external olefin in a way reminiscent of the Bartlett mechanism of stoichiometric olefin epoxidation by peracids [10]. The [Mo(OtBu)(OH)(L¹)] intermediate generated by the O_α atom transfer step then closes the cycle by eliminating tBuOH. Under the hypothesis that the mechanism of is the same

**Scheme 4.** Most plausible mechanism for the epoxidation catalytic cycle with [MoO₂(L)] [7c].

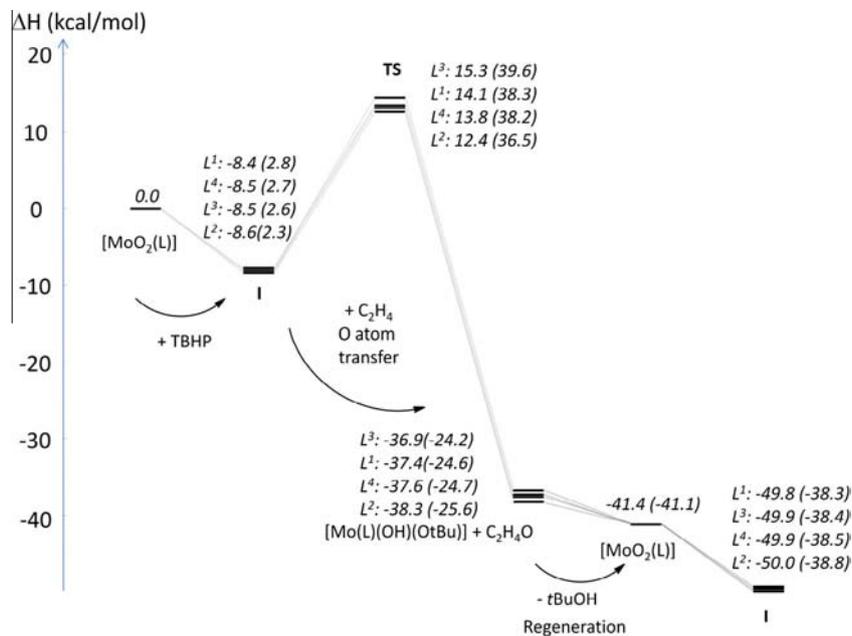


Fig. 5. Energy profile of the reaction along the three catalytic cycles of Scheme 4. The indicated values are relative enthalpies (with Gibbs energies in parentheses) at 298 K in kcal/mol.

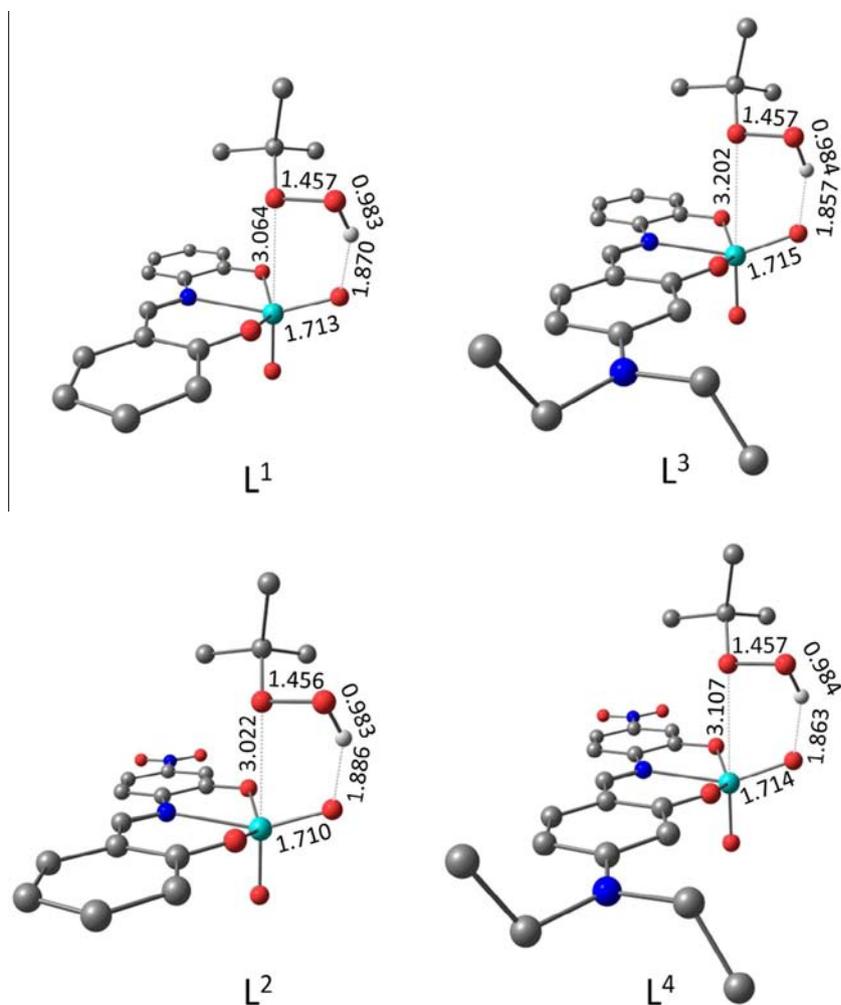


Fig. 6. Views and selected distances of the optimized [MoO₂(L)]··TBHP adducts for the four different catalysts. All H atoms except the H atom of the TBHP reagent have been removed for the sake of clarity.

for all complexes, we can intuitively estimate that the electron-withdrawing nitro substituent on the SAP ring favors the approach of TBHP to the molybdenum atom and logically also the atom transfer. However, since the cycle energy span is given by the gap between the TBHP adduct (resting state) and the O atom transfer transition state, it is necessary that the NO₂ stabilizes the latter more than the former in order to provide an accelerating effect. The opposite situation would occur upon introduction of the electron-donating diethylamino group. These assumptions have been supported by theoretical calculation.

3.4. Mechanistic rationalization through DFT calculations

We have extended the recently published DFT investigation of the catalytic cycle for the SAP (L¹) system, using ethylene as the model olefin, to the corresponding systems containing L², L³ and L⁴. As mentioned above, on the basis of experimental mechanistic information gathered on the SAP (L¹) system [7c] it was concluded that the active form of the catalyst is the mononuclear 5-coordinate [MoO₂(L¹)] species and the most plausible (lowest energy span) pathway is recalled in Scheme 4, with an energy span of 22.5 kcal/mol on the enthalpy scale.

The results of the calculations with the four systems have been summarized in Fig. 5. The coordination of TBHP to [MoO₂(L)] stabilizes the system by 8.4–8.6 kcal/mol on the enthalpy scale, the electronic effect of the ligand substituents being very small. Entropic effects are rather equivalent for the various systems, yielding Gibbs energy changes that are also restrained within a small range. The greater stabilization is provided by the L² ligand, containing the electron-withdrawing nitro group, but the electron-donating diethylamino group in L³ also provides a weak stabilizing effect. The very small extent of these changes is certainly related to the weakness of the Mo···TBHP interaction, as suggested by the long Mo···O_β distance and to the competing electronic effects on the Mo···O_β and Mo=O···H interactions in the [MoO₂(L¹)]···TBHP

adduct (I in Scheme 4). Fig. 6 shows views of these resting states for the four different catalysts, with relevant distances. Indeed, the Mo···O_β distance follows the trend L³ > L⁴ > L¹ > L², the longer one being associated to the ligand with the electron-donating Et₂N group and the shorter one to the electron-withdrawing NO₂ group. The presence of both groups yields an intermediate distance, close to that observed with the parent L¹ ligand. Conversely, the Mo=O···H becomes progressively longer along the same series: L³ < L⁴ < L¹ < L². The O–O and O–H distances in the TBHP molecule and the M=O distance in the pentacoordinated [MoO₂(L)] species do not appear significantly altered by the electronic effects of the ligand substituent.

On the other hand, the effect of the ligand substituents on the energy of the rate determining transition state is more substantial. Taking the pentacoordinated [MoO₂(L)] complex as the reference for the energy scale, the more electron withdrawing L² ligand stabilizes the TS by 1.7 kcal/mol relative to the parent L¹ ligand, whereas the more electron donating L³ ligand destabilizes it by 0.8 kcal/mol. The combination of both substituents in L⁴ provides a very weak stabilizing effect of 0.2 kcal/mol. The structural analysis of the TS geometries (see Fig. 7) rationalizes the stronger energetic effect as being essentially related to the stronger Mo···O_β interaction. Indeed, the trend observed for the Mo···O_β distance (L³ > L⁴ > L¹ > L²) is the same as for intermediate I. Although the span of the Mo···O_β distance in the transition state on going from L³ to L² (0.055 Å) is in fact smaller than in intermediate I (0.180 Å), the effect on the energy span is of course greater because of the greater strength of the incipient covalent bond. The Mo=O···H distances in the TS are significantly shorter than in the corresponding intermediates I because of the incipient proton transfer from TBHP to the oxido ligand, but the interaction remains weak and the electronic effect of the substituents in the two systems is similar (span from L² to L³ of 0.032 Å in the TS, versus 0.029 Å in intermediate I). Thus, the competing effect on the O···H interaction is less relevant than for intermediate I. The contribution of the O···O breaking

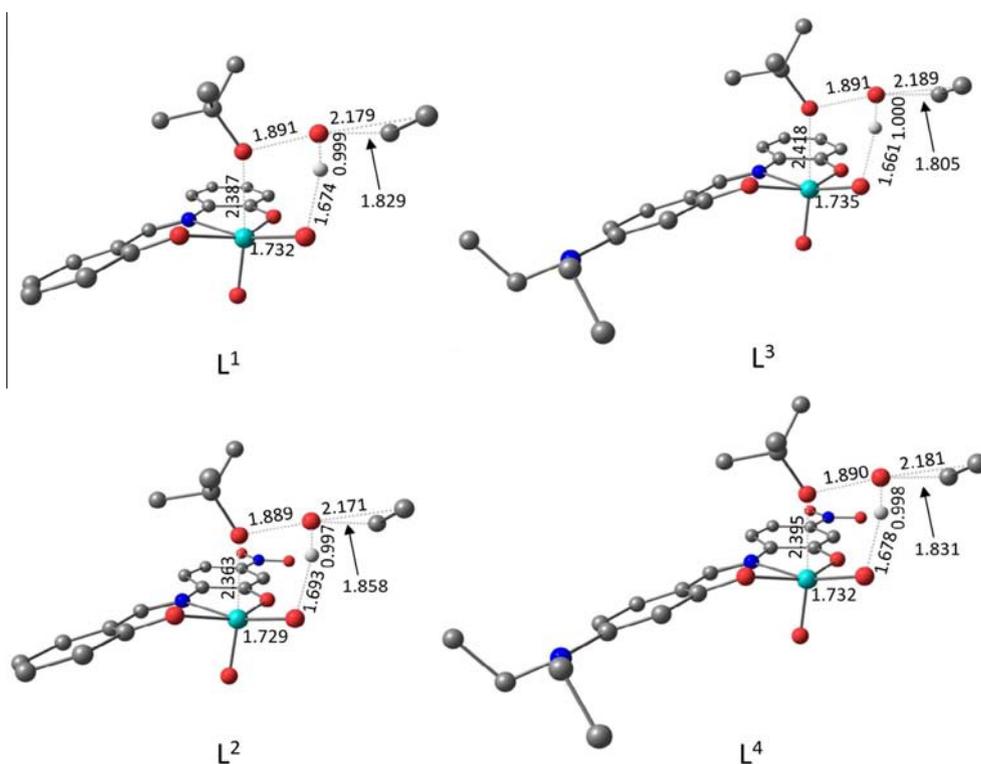


Fig. 7. Views and selected distances of the optimized transition states for the rate-determining O atom transfer step with the four different catalysts. All H atoms except the H atom involved in the proton transfer process have been removed for the sake of clarity.

process does not seem to be affected by the L substituents, as judged by the relatively uniform O···O distance.

The most important parameter is the energy span of the catalytic cycle [26]. On the enthalpy scale, it goes in the order L^3 (23.8 kcal/mol) > L^1 (22.5 kcal/mol) \sim L^4 (22.3 kcal/mol) > L^2 (21.0 kcal/mol). The same trend is calculated on the Gibbs energy scale (L^3 , 37.0; L^1 , 35.5; L^4 , 35.5; L^2 , 34.2 kcal/mol), since the entropic contribution is essentially the same for all systems. This trend is in agreement with the experimentally observed faster epoxidation in the presence of the L^2 complex, with the slower epoxidation in the presence of the L^3 complex, and with an intermediate and nearly equivalent activity in the presence of the L^1 and L^4 complexes.

4. Conclusions

We have explored in this study the electronic effect of substituents on tridentate ONO-type Schiff base ligands (L), which are based on the salicylidene-2-aminophenolato structure, on the solvent-free molybdenum catalyzed epoxidation of cyclooctene. The presence of an electron-withdrawing nitro group increases the catalytic activity, whereas the electron-donating diethylamino group decreases it, although the measured effects are rather small. A DFT computational analysis, building on the recently established catalytic cycle that involves the $[\text{MoO}_2(\text{ONO})]\cdots\text{TBHP}$ adduct as resting state and a Bartlett-style oxygen atom transfer to external olefin as the rate-determining transition state of the cycle, suggests that the substituent electronic effects affect the cycle energy span mostly through their effect on the transition state energy, whereas their effect on the resting state energy is relatively unimportant, given the weakness of the Mo–TBHP interaction and the compensation of the opposite effects on the $\text{Mo}\cdots\text{O}_\beta$ and $\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{H}$ interactions.

Acknowledgements

The present work has been carried out within the framework of the French–Mexican International Laboratory (LIA) LCMCC-CONACYT. We acknowledge the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) and the Institut Universitaire de France (IUF) for financial support. We thank the Universidad Nacional Autónoma de México, the Université Paul Sabatier and its Institut Universitaire Technologique for the facilities, the China Scholarship Council for the fellowship of W.W. (No. 201208370239), and CONACYT for the grant (No. 318435) to T.G.

Appendix A. Supplementary material

CCDC 1025022–1025024 contains the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge from The Cambridge Crystallographic Data Centre via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif. Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2014.12.022>.

References

- [1] E.N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer, Berlin, 1999.
- [2] (a) R.N. McDonald, R.N. Steppel, J.E. Dorsey, *Org. Synth.* 50 (1970) 15; (b) E. Rose, B. Andrioletti, S. Zrig, M. Quelquejeu-Etheve, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 573; (c) M. Bagherzadeh, L. Tahsini, R. Latifi, L.K. Woo, *Inorg. Chim. Acta* 362 (2009) 3698.
- [3] (a) P. Tundo et al., *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1207; (b) P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 1998, 30.
- [4] R.A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley VCH, 2007.
- [5] R. Landau, G.A. Sullivan, D. Brown, *ChemTech* 9 (1979) 602.
- [6] J. Kollar (Halcon International), US 3350422, 1967; J. Kollar (Halcon International), US 3351635, 1967; J. Kollar (Halcon International), US 3507809, 1970; J. Kollar (Halcon International), US 3625981, 1971.
- [7] (a) J. Pisk, D. Agustin, V. Vrdoljak, R. Poli, *Adv. Synth. Catal.* 353 (2011) 2910; (b) J. Pisk, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, R. Poli, D. Agustin, V. Vrdoljak, *Polyhedron* 33 (2012) 441; (c) J. Morlot, N. Uyttebroeck, D. Agustin, R. Poli, *ChemCatChem* 5 (2013) 601; (d) M. Loudidi, D. Agustin, A. Benharref, R. Poli, C. R. Chimie 17 (2014) 549; (e) J. Pisk, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, T. Jednačak, P. Novak, D. Agustin, V. Vrdoljak, *RSC Adv.* 4 (2014) 39000; (f) W. Wang, T. Vanderbeeken, D. Agustin, R. Poli, *Cat. Commun.* (2014), in press, <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2014.08.018>; (g) V. Vrdoljak, J. Pisk, D. Agustin, P. Novak, J. Parlov Vuković, D. Matković-Čalogović, *New J. Chem.* 38 (2014) 617.
- [8] C. Cordelle, D. Agustin, J.-C. Daran, R. Poli, *Inorg. Chim. Acta* 364 (2010) 144.
- [9] B. Guérin, D. Mesquita Fernandes, J.-C. Daran, D. Agustin, R. Poli, *New J. Chem.* 37 (2013) 3466.
- [10] P.D. Bartlett, *Rec. Chem. Prog.* 11 (1950) 47.
- [11] (a) J. Topich, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3704; (b) J. Topich, *Inorg. Chim. Acta* 46 (1980) L37.
- [12] G.J.J. Chen, J.W. McDonald, W.E. Newton, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2612.
- [13] B.O. Öztürk, E. Bucak, S. Karabulut, *J. Mol. Catal. A* 376 (2013) 53.
- [14] M. Rodríguez, M.E. Ochoa, R. Santillán, N. Farfán, V. Barba, *J. Organomet. Chem.* 690 (2008) 2975.
- [15] K.A. Neeraj, V. Kumar, R. Prajapati, S.K. Asthana, K.K. Upadhyay, J. Zhao, *Dalton Trans.* (2014) 5831.
- [16] B. Muñoz, R. Santillán, M. Rodríguez, J.M. Méndez, M. Romero, N. Farfán, P. Lacroix, K. Nakatani, G. Ramos-Ortiz, J.L. Maldonado, *J. Organomet. Chem.* 693 (2008) 1321.
- [17] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N.J. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, *GAUSSIAN 09, Revision D.01*, Gaussian Inc, Wallingford, CT, 2009.
- [18] D. Agustin, C. Bibal, B. Neveux, J.-C. Daran, R. Poli, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 635 (2009) 2120.
- [19] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* 64 (2008) 112.
- [20] A. Altomare, M.C. Burla, M. Camalli, G.L. Casciaro, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A.G.G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* 32 (1999) 115.
- [21] G.M. Sheldrick, *SHELXL-2013*, University of Göttingen (2013).
- [22] (a) L.J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* 30 (1997) 565; (b) M.N. Burnett, C.K. Johnson, *ORTEP11*, Report ORNL-6895, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1996.
- [23] O.A. Rajan, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 660.
- [24] M. Cindric, N. Strukan, V. Vrdoljak, B. Kamenar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 630 (2004) 585.
- [25] (a) M. Bagherzadeh, S.G. Eshfahani, *Scientia Iranica C* 17 (2010) 131; (b) C. Bibal, J.-C. Daran, S. Deroover, R. Poli, *Polyhedron* 29 (2010) 639; (c) J.M. Sobczak, J.J. Ziolkowski, *Appl. Catal. A* 248 (2003) 261; (d) D.D. Agarwal, S. Shrivastava, *Polyhedron* 7 (1988) 2569; (e) D.D. Agarwal, *J. Mol. Catal.* 44 (1988) 65; (f) Z. Dawoodi, R.L. Kelly, *Polyhedron* 5 (1986) 271; (g) A. Rezaeifard, M. Jafarpour, H. Raissi, M. Alipour, H. Stoeckli-Evans, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 638 (2012) 1023; (h) A. Rezaeifard, I. Sheikhsheoie, N. Monadi, M. Alipour, *Polyhedron* 29 (2010) 2703; (i) A. Rezaeifard, I. Sheikhsheoie, N. Monadi, H. Stoeckli-Evans, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2010) 799; (j) Y. Sui, X. Zeng, X. Fang, X. Fu, Y. Xiao, L. Chen, M. Li, S. Cheng, *J. Mol. Catal. A* 270 (2007) 61; (k) X. Zhou, J. Zhao, A.M. Santos, F.E. Kuehn, *Z. Naturforsch. B* 59 (2004) 1223; (l) J. Zhao, X. Zhou, A.M. Santos, E. Herdtweck, C.C. Romao, F.E. Kuehn, *Dalton Trans.* (2003) 3736; (m) L. Casella, M. Gullotti, A. Pintar, S. Colonna, A. Manfredi, *Inorg. Chim. Acta* 144 (1988) 89.
- [26] S. Kozuch, S. Shaik, *Acc. Chem. Res.* 44 (2011) 101.