



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE MOLIBDENO
CON BASES DE SCHIFF Y SU APLICACIÓN EN EPOXIDACIÓN DE
OLEFINAS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUIMICO**

PRESENTA

DANIEL MARTÍNEZ MARTÍNEZ



Ciudad Universitaria, CDMX.

2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Mirna Rosa Estrada Yáñez**

VOCAL: **Profesor: Claudia Paola Gómez Tagle Chávez**

SECRETARIO: **Profesor: Manuel José Amézquita Valencia**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Jacinto Eduardo Mendoza Pérez**

2° SUPLENTE: **Profesor: Jorge Alejandro Serrano Maldonado**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Química, Departamento de Química Inorgánica, Laboratorio 2-12, Ciudad Universitaria, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

DR. MANUEL JOSÉ AMÉZQUITA VALENCIA

SUSTENTANTE:

DANIEL MARTÍNEZ MARTÍNEZ

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM por todos los servicios otorgados.

Al Dr. Manuel José Amézquita Valencia por el apoyo brindado durante toda mi estancia en el laboratorio y por las enseñanzas que me dio a través de este proyecto.

A los técnicos del Instituto de Química en especial a R. Patiño, J. Pérez, L. Velazco, C. García, H. Ríos, M. A. Peña, E. Huerta, P. Orta, C. Márquez, E. García, L. Ríos, R. Toscano y S. Hernández por su apoyo con las muestras en las diferentes técnicas empleadas.

A M. Reyes y M. León del Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y la Conservación del Patrimonio Cultural (LANCIC-IQ-UNAM) por su apoyo en la técnica de cromatografía de gases acoplado a masas.

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

CONTENIDO

ABREVIATURAS	i
Introducción	ii
RESUMEN	iv
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES	1
1.1 Oxidación de alquenos y obtención de epóxidos	1
1.2 Reactividad de los epóxidos	2
1.3 Epoxidación catalizada por metales.....	3
1.4 Catálisis mediada por titanio	4
1.5 Catálisis mediada por manganeso.....	5
1.6 Catálisis mediada por vanadio	6
1.7 Catálisis mediada por renio.....	7
1.8 Catálisis mediada por hierro.....	8
1.9 Catálisis mediada por molibdeno	9
CAPÍTULO 2 OBJETIVOS E HIPÓTESIS	16
2.1 Objetivo general.....	16
2.2 Objetivos particulares	16
2.3 Hipótesis	16
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA	17
3.1 Generalidades	17
3.2 Síntesis de los Ligantes (L1-L11).....	17
3.3 Síntesis de los Complejos C1-C9	18
3.4.1 Determinación de la conversión y selectividad mediante CG-EM	19
3.4.2 Selección del oxidante y del disolvente	20
3.4.3 Perfil cinético de la reacción de epoxidación	20
3.4.4 Ajuste de la carga de catalizador	21
3.4.5 Evaluación de la actividad catalítica	21
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	22
4.1 Síntesis y caracterización de los ligantes sintetizados.....	22

4.2 Síntesis y caracterización de complejos de molibdeno	27
4.3 Catálisis	35
4.3.1 Selección del oxidante y del disolvente	35
4.3.1 Perfil cinético de la reacción de epoxidación.....	36
4.3.2 Ajuste de la carga de catalizador.....	36
4.3.3 Evaluación de la actividad catalítica de los complejos de molibdeno	37
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES	45
REFERENCIAS	46
ANEXOS	57
Resumen espectroscópico de los ligantes sintetizados.....	57
Resumen espectroscópico de los complejos sintetizados	60
Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de los ligantes sintetizados	64
Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de los complejos sintetizados.....	75

ABREVIATURAS

δ : Desplazamiento químico en partes por millón (ppm).

ν : Vibración de enlace en número de onda (cm^{-1}).

atm.: Atmósfera.

$[M]^+$: Ion molecular, relación masa carga (m/z).

ATR-FTIR: Técnica de espectroscopía infrarroja del inglés Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infra-Red.

BPMEN: N,N',bis(2piridilmetil)-1,2-diaminoetano.

CG-EM: Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas.

DART: Técnica de espectrometría de masas del inglés Direct Analysis in Real Time.

DCM: Diclorometano.

DRX: Difracción de rayos X.

EM: Espectrometría de masas.

HPTB: Hidroperóxido de terbutilo.

IR: Espectrometría en el Infrarrojo.

J: Constante de acoplamiento en Hertz (Hz).

mCPBA: Ácido meta-cloroperbenzoico.

MeCN: Acetonitrilo.

MTO: Metiltrioxorenio.

RMN: Resonancia magnética nuclear ^1H (Protón), ^{13}C (Carbono).

t.a.: Temperatura ambiente.

TOF: Del inglés Turnover Frequency, medida de la capacidad del catalizador en transformar un sustrato.

TON: Del inglés Turnover Number, medida del catalizador en la transformación del sustrato por unidad de tiempo.

TON: Del inglés Turnover Number.

TPA: tris(2-Piridilmetil)amina.

TPP: 5,10,15,20-Tetrafenilporfirina.

ESI: Del inglés electrospray ionization, técnica en espectrometría de masas para generar iones.

Introducción

La química es la ciencia que estudia la composición, estructura y las propiedades de la materia y las reacciones que la transforman de unas sustancias a otras totalmente diferentes.

La química se agrupa en diferentes disciplinas según el tipo de estudio que se realiza. Entre estas se encuentran la química orgánica, que estudia la materia orgánica; la bioquímica, que estudia las sustancias existentes en organismos biológicos; la fisicoquímica, que comprende los aspectos estructurales y energéticos de los sistemas químicos; la química analítica, que analiza muestras de materia y trata de entender su composición y estructura mediante diversos estudios de reacciones; y la química inorgánica, que se encarga del estudio de la formación, composición, estructura y reacciones químicas de los elementos y compuestos inorgánicos. La distinción de estos campos no siempre es clara como por ejemplo en la química organometálica que es una superposición de la química orgánica y la química inorgánica. La química inorgánica tiene aplicaciones en todos los campos de la industria química; incluyendo ciencia de materiales, pigmentos, surfactantes, recubrimientos, agricultura, combustibles, fármacos y catálisis.

La catálisis es el proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química, debido a la participación de una sustancia llamada catalizador. Una característica importante del catalizador es que no hace parte del producto final de la reacción, lo que lo diferencia de los reactivos, los cuales se van transformando al producto deseado gracias a la acción del catalizador.

Los catalizadores intervienen en muchos procesos industriales, así como lo hacen las enzimas en la mayoría de los procesos biológicos. La investigación en catálisis es uno de los principales campos en ciencia aplicada. Las reacciones catalíticas son de interés en el área de la química

verde ya que estas son amigables para el medioambiente. Debido a la reducida cantidad de residuos que se generan en las reacciones catalíticas, la generación de productos secundarios se ve disminuida en comparación de las reacciones estequiométricas.

RESUMEN

La oxidación de hidrocarburos insaturados es un campo muy importante en la generación de materias primas, el cual se ha encontrado avances significativos a nivel industrial y académico. Los métodos tradicionales de oxidación se llevan a cabo en presencia de oxidantes en cantidades estequiométricas, los cuales son reactivos inorgánicos altamente tóxicos y contaminantes como permanganatos y dicromatos. La relevancia de estos procesos radica en la obtención de epóxidos los cuales se han convertido en intermediarios útiles y versátiles para la síntesis de poliuretanos, poliésteres, alcianoaminas, fármacos, entre otros.

En este contexto, la catálisis mediada por metales de transición se ha convertido en la vía más sencilla y económica para la reacción de epoxidación. Dentro del conjunto de metales que se pueden aplicar a este tipo de reacción se encuentra el molibdeno. Los complejos de molibdeno constituyen una excelente opción para el proceso de epoxidación de olefinas, principalmente por ser buenos donadores de oxígeno y por su estabilidad a las altas temperaturas.

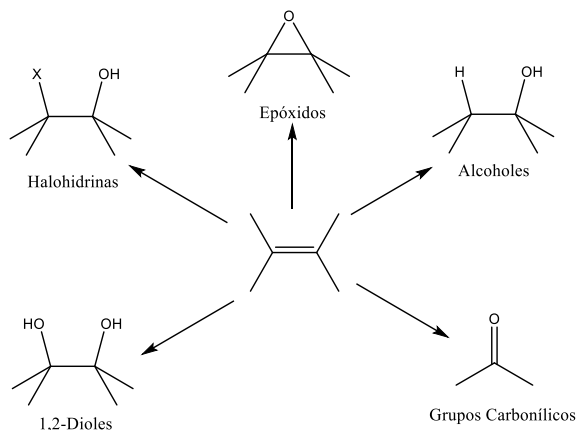
En el presente trabajo se sintetizaron complejos de molibdeno (VI) con un núcleo $\text{cis-[MoO}_2\text{]}^{2+}$ y se evaluó su actividad catalítica frente a la epoxidación de diferentes olefinas. Para ello se sintetizaron ligantes piridilimínicos partiendo de 2-piridincarboxaldehído y aminas primarias alifáticas. En general, los complejos sintetizados presentaron un excelente comportamiento frente a la epoxidación de olefinas cíclicas y lineales como el hexeno y ciclohexeno a muy bajas cargas de catalizador (0.01%mol). Para el caso de olefinas menos reactivas como el estireno y el α -metil estireno los catalizadores sintetizados fueron capaces epoxidar la doble ligadura en menor proporción. El comportamiento catalítico se mejoró al aumentar las cargas catalíticas (1%mol) y el tiempo de reacción. En el caso de olefinas de mayor complejidad como el citral y el

limoneno, se logró una oxidación de manera satisfactoria, a cargas de catalizador moderadas.

CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

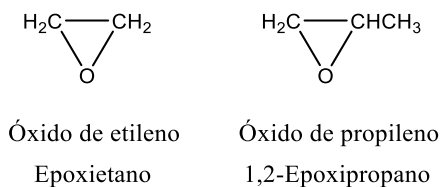
1.1 Oxidación de alquenos y obtención de epóxidos

Los alquenos, también llamados olefinas, son de gran importancia para la síntesis orgánica por su gran reactividad. Su posible reacción de oxidación conduce a varios productos como por ejemplo alcoholes, aldehídos, cetonas y epóxidos (**Esquema 1.1**)[1].



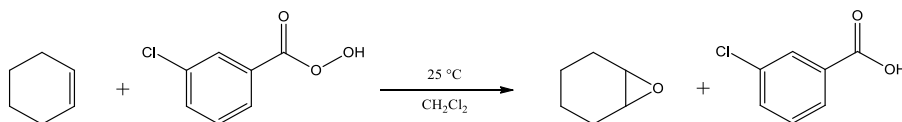
Esquema 1.1. Derivados de la oxidación de alquenos.

Los epóxidos son éteres cíclicos con un oxígeno en un anillo de tres miembros. Pueden ser llamados como óxido de alqueno o como un *epoxi* derivado de alcano (**Esquema 1.2**).



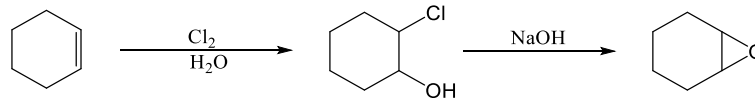
Esquema 1.2. Nomenclatura de alquenos.

Generalmente la síntesis de epóxidos se lleva a cabo haciendo reaccionar un alqueno con un peroxiácido, como el ácido meta-cloroperbenzoico (**Esquema 1.3**), mCPBA por sus siglas en inglés.



Esquema 1.3. Epoxidación del ciclohexeno utilizando mCPBA como oxidante.

También pueden ser preparados a partir de halohidrinas (**Esquema 1.4**) producidas por la reacción entre un alqueno y una solución acuosa de un halógeno. Cuando las halohidrinas se tratan con una base, se elimina el halógeno en forma de ácido (HX) y se produce el epóxido.



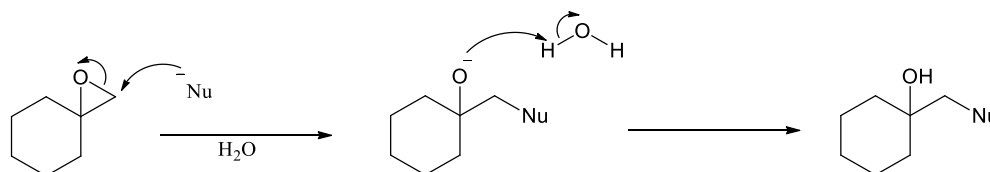
Esquema 1.4. Epoxidación del ciclohexeno vía hidrólisis de la halohidrina.

Las rutas sintéticas antes mencionadas conducen a la formación del epóxido, sin embargo, presentan bajo rendimiento, baja adaptabilidad a diferentes olefinas y reactivos tóxicos.

Industrialmente los epóxidos se constituyen como una importante y versátil clase de intermediarios de compuestos orgánicos y de bloques de construcción para la síntesis química ya que con ellos se fabrican perfumes, fármacos y polímeros. Por esta razón la epoxidación es una reacción importante que se estudia ampliamente [1].

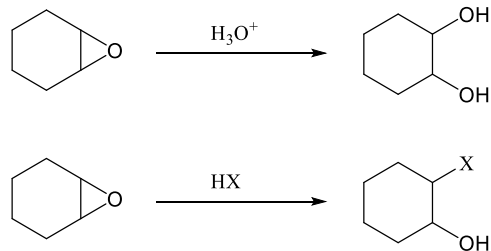
1.2 Reactividad de los epóxidos

En general los éteres son compuestos poco reactivos, empleados en muchos casos como disolventes inertes. Esto contrasta con la importante reactividad que tienen los epóxidos, los anillos de epóxidos pueden romperse por bases y nucleófilos al igual que por ácidos (**Esquema 1.5**). Aunque el oxígeno del éter es por lo general un mal grupo saliente, la tensión del anillo de tres miembros ocasiona que los epóxidos reaccionen con el ion hidróxido a elevadas temperaturas [2].



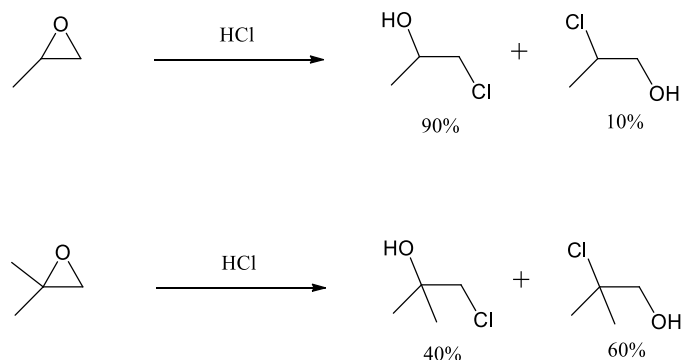
Esquema 1.5. Ataque nucleofílico hacia el anillo epóxico del óxido de metilenciclohexano.

Un ácido diluido en medio acuoso a temperatura ambiente es suficiente para ocasionar la hidrólisis de epóxidos generando 1,2-dioles (**Esquema 1.6**). Los epóxidos también pueden reaccionar con otro tipo de ácidos como los halogenuros de hidrógeno anhidros lo que genera una halohidrina.



Esquema 1.6. Hidrólisis del anillo epóxico del epoxiciclohexeno.

La regioquímica de la apertura del anillo catalizada por ácido depende de la estructura del epóxido y con frecuencia se forma una mezcla de productos (**Esquema 1.7**). Cuando ambos átomos de carbono del epóxido son primarios o secundarios, el ataque del nucleófilo ocurre principalmente en el sitio menos sustituido. Sin embargo, cuando uno de los átomos de carbono del epóxido es terciario, el ataque nucleofílico ocurre principalmente en el sitio más sustituido.



Esquema 1.7. Regioquímica de la apertura del anillo epóxico.

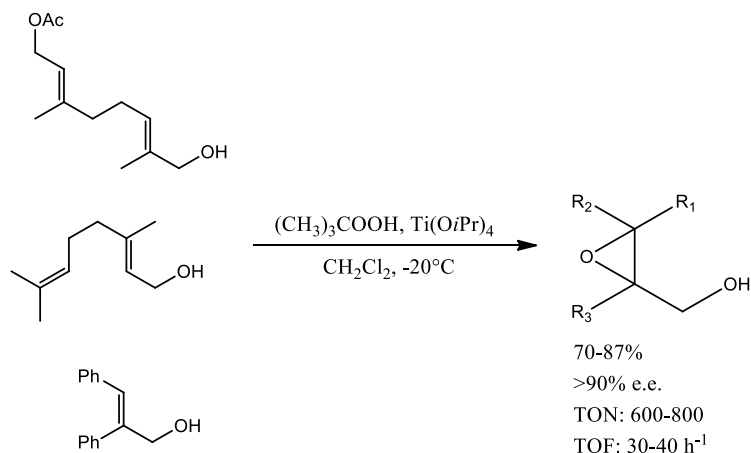
1.3 Epoxidación catalizada por metales

La obtención de epóxidos mediante la oxidación de alquenos catalizada por metales presenta una ruta sintética más amigable para el medioambiente ya que en estos sistemas se utilizan cantidades catalíticas

de los metales y no se necesita de oxidantes fuertes y contaminantes como lo son los cromatos, permanganatos y peroxiácidos. Esto es de gran importancia considerando que la conservación y la gestión de recursos deberían de ser de interés al desarrollar nuevos procesos químicos. Particularmente los epóxidos enantioméricamente puros son requeridos para la síntesis de compuestos orgánicos biológica y farmacéuticamente activos[3].

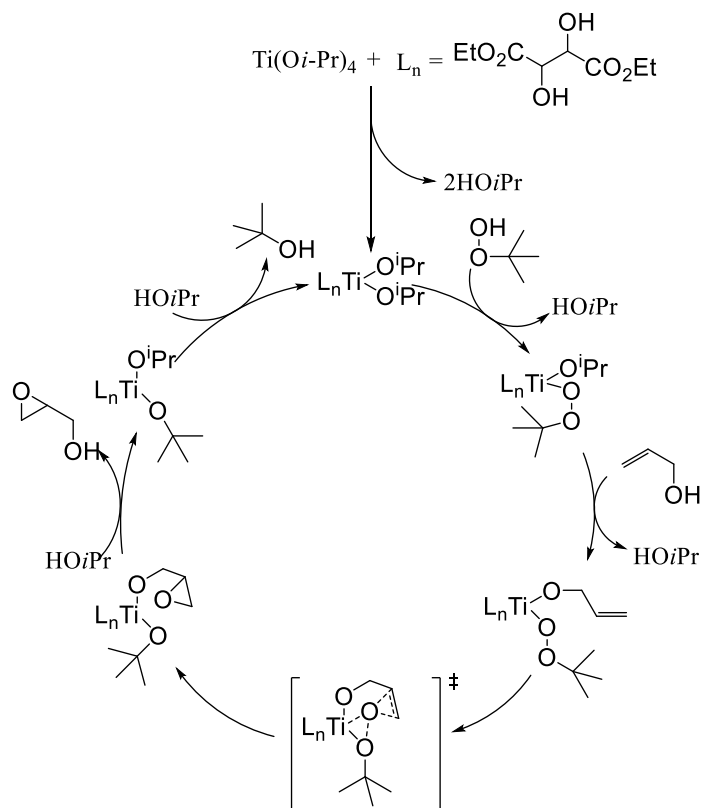
1.4 Catálisis mediada por titanio

Uno de los primeros sistemas aplicables para la epoxidación asimétrica fue descubierta por Katsuki y Sharpless en 1980. El cual puede epoxidar asimétricamente alcoholes alílicos[4] (**Esquema 1.8**). En este sistema, Katsuki y Sharpless utilizaron $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ y tartratos ópticamente puros como precursor catalítico, generando *in situ* el complejo de titanio catalíticamente activo, y como oxidante hidroperóxido de terbutilo (HPTB).



Esquema 1.8. Ejemplo de la epoxidación de Sharpless.

En el mecanismo propuesto, el alcohol alílico es coordinado al catalizador por medio del oxígeno, el catalizador forma un intermediario a través de la molécula de HPTB para posteriormente formar el epóxido[5] (**Esquema 1.9**). A pesar de que este sistema epoxida con altos rendimientos, solo funciona para alcoholes alílicos.



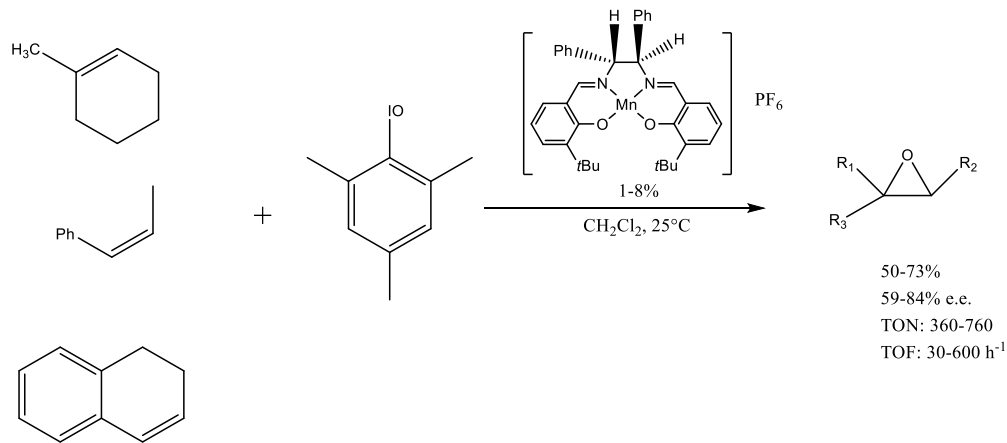
Esquema 1.9. Mecanismo de la epoxidación de alcoholes alílicos propuesto por Sharpless-Katsuki.

1.5 Catálisis mediada por manganeso

Otros sistemas empleados en la oxidación de alquenos a sus respectivos epóxidos utilizan catalizadores con manganeso como centro metálico y ligantes tipo *salen* ya que son de fácil preparación por una simple reacción de condensación entre un aldehído y una amina[6]-[13].

Jacobsen y Katsuki utilizaron complejos de Mn(III), con ligantes tipo *salen*, como catalizadores y iodosilmesitileno como oxidante, para la epoxidación de *cis*-olefinas[14] (**Esquema 1.10**). En los primeros ejemplos de la epoxidación de Jacobsen-Katsuki, se informó que las olefinas conjugadas daban mezclas de epóxidos *cis* y *trans*, lo que supone un mecanismo radicalario. Sin embargo, olefinas alquil-sustituidas, solamente dan productos *cis*-sustituidos, esto propone una ruta similar a

la propuesta por Sharpless. El mecanismo está aún en discusión pero la distribución de los productos en realidad es más dependiente de otros factores como el tipo de ligante y el oxidante utilizado[15].

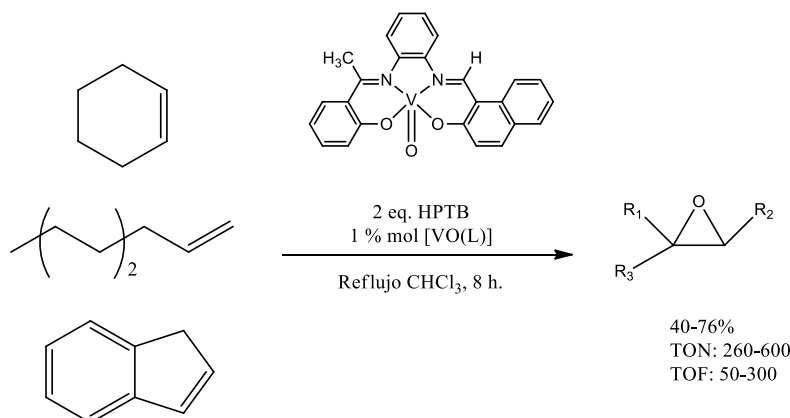


Esquema 1.10. Ejemplo de la epoxidación de Jacobsen.

1.6 Catálisis mediada por vanadio

Otro metal de transición que se ha estudiado en la reacción de epoxidación de olefinas es el vanadio. En 1950 se utilizó uno de los primeros compuestos de vanadio como catalizador heterogéneo, donde el 1-octeno fue tratado con hidroperóxido de cumeno en presencia de V₂O₅ obteniendo un rendimiento del 8% del óxido de octeno[16]. Desde entonces el pentóxido de vanadio y complejos solubles de vanadio(V) han sido estudiados como catalizadores para la epoxidación de olefinas[17]–[19] (**Esquema 1.11**). Se han reportado complejos con vanadio que, de manera similar a la reacción de Sharpless también epoxidan alcoholes alílicos[20], [21].

El tipo de mecanismo que presentan estos compuestos ha estado en debate, aunque estudios teóricos recientes muestran que, al utilizar HPTB como oxidante, se ve favorecido el mecanismo concertado tipo Sharpless.



Esquema 1.11. Epoxidación de olefinas catalizada con complejo de vanadio.

Algunos compuestos de oxovanadio pueden llevar a cabo la epoxidación de olefinas activando el oxígeno molecular, siendo este el oxidante ideal ya que no genera subproductos. Los complejos de vanadio con ligantes bases de Schiff han logrado epoxidar el 1-octeno a 75-78°C, en presencia de oxígeno molecular (O₂) a 1 bar de presión y 12 horas de reacción con una selectividad del 49% [22], [23].

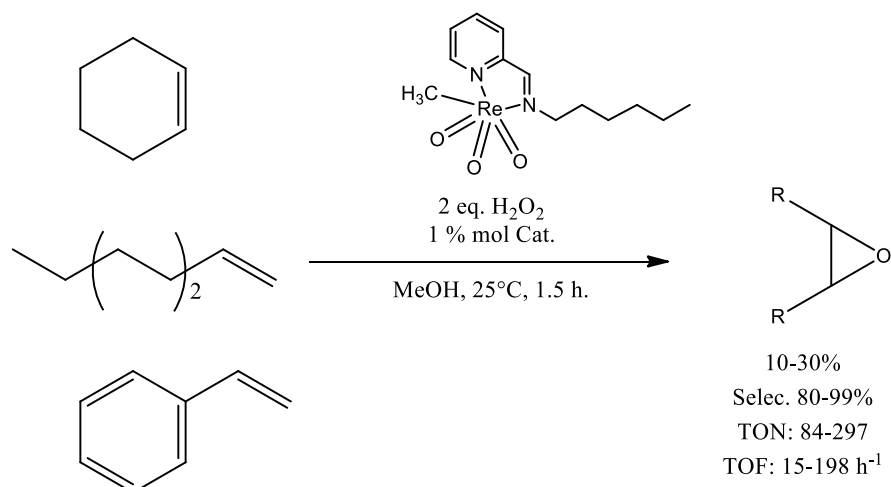
1.7 Catálisis mediada por renio

El metiltrioxorenio (MTO); por su baja toxicidad, su bajo costo de preparación y sus condiciones de reacción; es considerado el catalizador más versátil y activo en catálisis homogénea. Ha sido empleado en un amplio rango de reacciones, por ejemplo, olefinación de aldehídos, deshidratación de alcoholes, oxidación de arenos y la epoxidación de olefinas [24]–[27].

En la epoxidación de olefinas; las especies activas durante la reacción son dos, el complejo monoperóxido [(CH₃)Re(η²-O₂)O] que se forma al tratar el MTO con 1 equivalente de H₂O₂; la otra especie es el complejo biperóxido [(CH₃)Re(η²-O₂)₂O] que se forma con exceso de H₂O₂ [24].

Se han sintetizado muchos derivados de MTO, especialmente con sustituyentes ciclopentadienilo, alquilo o arilo, pero muchos de ellos no fueron lo suficientemente estables para ser aplicados en catálisis o no

mostraron una actividad catalítica significativa para las reacciones de epoxidación[28], [29].



Esquema 1.11. Epoxidación del ciclohexeno catalizada con renio.

Recientemente se sintetizaron complejos con ligantes piridilimínicos empleados en la epoxidación de ciclohexeno, n-octeno y estireno, obteniendo conversiones del 30%, 21% y 10% respectivamente[30], [31] (**Esquema 1.11**).

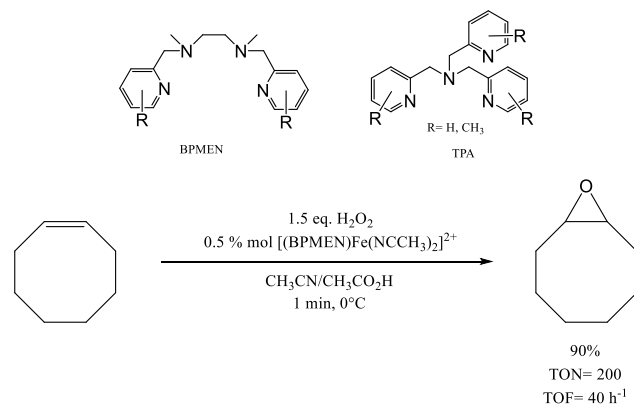
1.8 Catálisis mediada por hierro

El hierro es un elemento esencial para la función adecuada de casi todos los sistemas biológicos conocidos. En organismos vivos, el hierro generalmente se almacena en el centro de las metaloproteínas (Complejos hemo). Estos complejos son una parte esencial de los citocromos, que median numerosas reacciones redox, y de las proteínas transportadoras de oxígeno por ejemplo la hemoglobina[32].

Se han reportado complejos de hierro con ligantes tipo hemo que son capaces de oxidar olefinas con un buen rendimiento. En particular el complejo [Fe(TPP)Cl] (TPP= 5,10,15,20-meso-tetrafenilporfirina) oxida propenilbencenos a sus correspondientes epóxidos con una selectividad del 98% utilizando H₂O₂ como oxidante. El principal inconveniente de este

tipo de sistemas es la baja adaptabilidad de los catalizadores para diferentes olefinas[33].

También se sabe que los catalizadores de hierro no hemo que contienen ligantes tipo N, N'-bis(2-piridilmetil)-1,2 diaminoetano (BPMEN por sus siglas en inglés) y tris(2-piridilmetil)amina (TPA por sus siglas en inglés), activan el peróxido de hidrógeno para la epoxidación de olefinas (**Esquema 1.12**). En este sistema el ácido acético juega un rol muy importante para incrementar la actividad y la disminución de subproductos[34], [35].

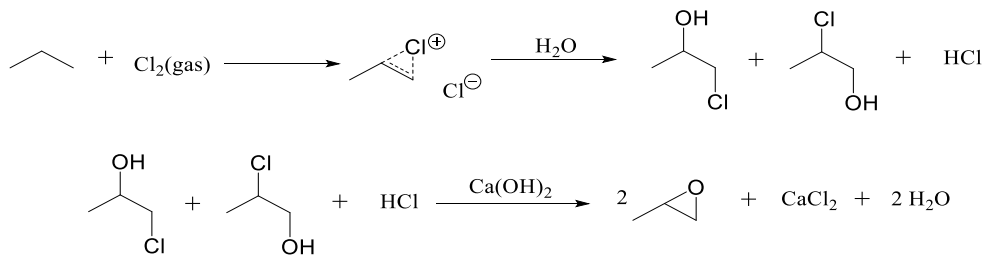


Esquema 1.12. Epoxidación del cicloocteno catalizada con complejos de hierro con ligantes tipo BPMEN y TPA.

1.9 Catálisis mediada por molibdeno

A pesar de la alta reactividad presentada por los sistemas antes mencionados, la dificultad en la construcción de los ligantes, su bajo alcance y el elevado costo de su manufacturación son desventajas a nivel industrial; por lo que es necesario emplear otro tipo de catalizadores.

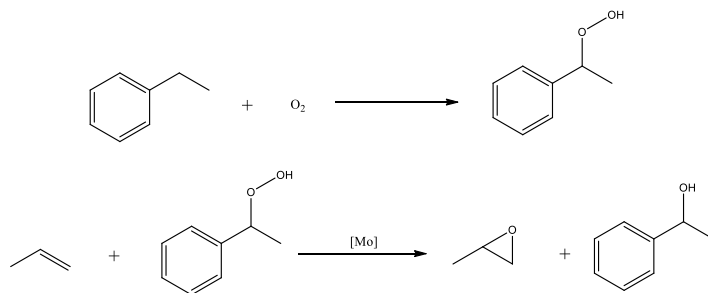
Hasta 1940, el óxido de etileno y el óxido de propileno, eran producidos por el proceso no catalítico de la clorohidrina (**Esquema 1.13**); descubierto en 1859 por Wurtz, el cual producía más del 40% del óxido de propileno. El mayor problema de este proceso es el uso de cloro gaseoso y las grandes cantidades de CaCl₂ o NaCl generadas[36].



Esquema 1.13. Obtención de propileno mediante el proceso no catalítico de la hidrólisis de la halohidrina.

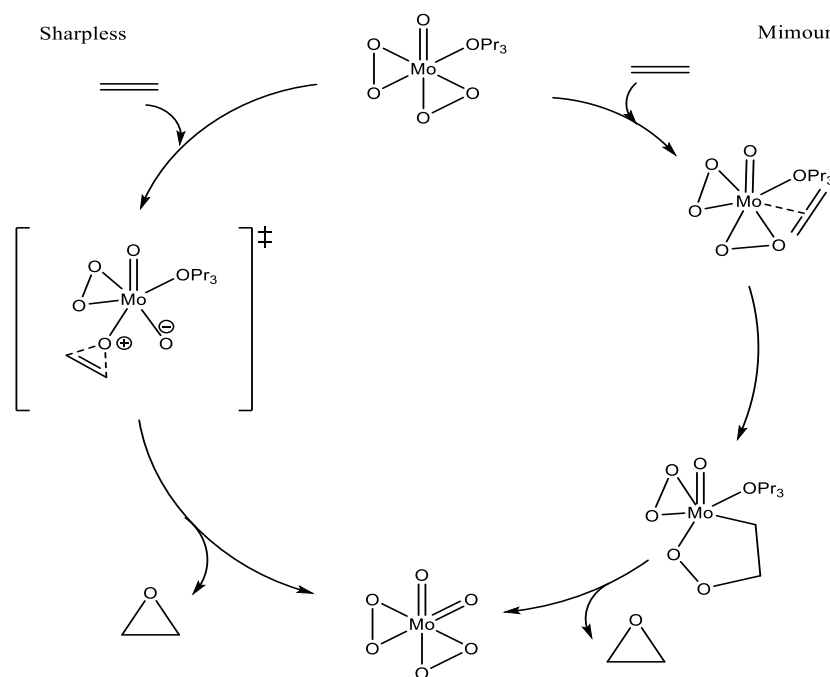
Un nuevo proceso, para la producción del óxido de etileno, fue descubierto en 1940, usando plata sobre β -alumina como catalizador y oxígeno como oxidante. Pese a que este proceso utiliza un catalizador robusto de bajo costo y un oxidante ideal, sufre de una baja selectividad, alrededor del 20% hacia el óxido deseado. Además, el proceso hasta el momento no es adaptable a otros tipos de olefinas[36].

En 1967 se estableció el proceso Halcon-ARCO o "proceso del hidropéroxido", el cual produce alrededor del 50% del óxido de propileno que actualmente se emplea en la generación de otro tipo de compuestos de importancia industrial. En este proceso, el etilbenceno o el isobuteno se oxidan no catalíticamente a su correspondiente hidropéroxido con aire. Este hidropéroxido luego reacciona catalíticamente con propileno para formar su correspondiente óxido (**Esquema 1.14**). El precatalizador utilizado suele ser $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$, oxidado a una especie activa de oxo/peroxo molibdeno (VI) durante el proceso[37].



Esquema 1.14. Obtención de propileno mediante el "proceso del hidropéroxido".

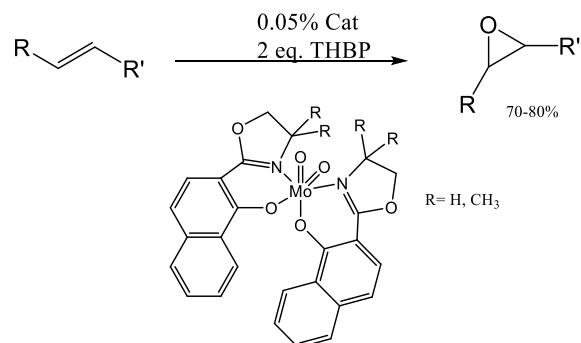
Existe un debate respecto a cómo procede el mecanismo en presencia de los oxidantes H₂O₂ o HPTB: dos de estos mecanismos son los propuestos por Mimoun y por Sharpless (**Esquema 1.15**). El primero sugiere que se trata de un mecanismo de varios pasos donde la olefina se coordina al centro metálico seguido de la inserción de la olefina al enlace peroxo-metal, formando un metalaciclo de cinco miembros como intermediario[38], [39]. En contraste con este mecanismo, Sharpless propuso un mecanismo concertado, donde la olefina reacciona directamente con uno de los átomos de oxígeno del peróxido [40].



Esquema 1.15. Mecanismos propuestos por Mimoun y sharpless en la epoxidación de olefinas con peróxidos.

Los compuestos que contienen el núcleo inorgánico *cis* [MoO₂]²⁺ han sido ampliamente estudiados ya que son potentes catalizadores en reacciones de transferencia de átomos de oxígeno. El tratamiento de estas especies de molibdeno a partir de MoO₂Cl₂ en presencia de ligantes bases de Lewis generan complejos de tipo MoO₂X₂(N-O), MoO₂(N-N')₂ o MoO₂X₂(N-N'), los cuales han mostrado ser buenos catalizadores para la epoxidación de alquenos en presencia de hidroperóxidos de alquilo o arilo. En este tipo de sistemas, diversas propiedades importantes como la solubilidad del

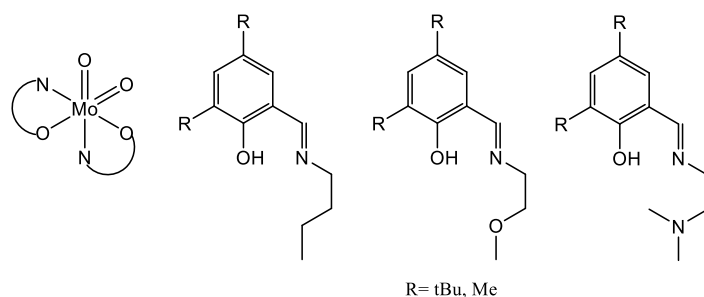
complejo y la acidez del centro metálico pueden ser ajustadas con la variación del halógeno o del ligante. Estos ajustes permiten la síntesis de catalizadores altamente activos y selectivos[41]–[49].



Esquema 1.16. Epoxidación de olefinas con complejos de molibdeno utilizando ligantes naftolato oxazolinatos.

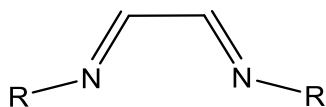
Entre los complejos sintetizados con ligantes N-O, se encuentran los complejos con naftolato-oxazolinatos (**Esquema 1.16**) los cuales presentan actividad catalítica en la epoxidación de olefinas con un rendimiento del 70-80%, con una selectividad del 95%, con un número de conversión o TON (Por su siglas en inglés, *turnover number*) mayor a 3000 y TOF (Por su siglas en inglés, *turnover frequency*) mayor a 600 h⁻¹ [50].

Otro tipo de complejos de molibdeno con ligantes N-O, que han demostrado tener actividad catalítica en la epoxidación de olefinas, son los complejos con ligantes 2-iminofenol (**Esquema 1.17**). Estos compuestos epoxidan al cicloocteno utilizando 1% mol del complejo como catalizador obteniendo rendimientos del 80-90%, selectividades mayores al 95% y con TON y TOF de 900 y 450 h⁻¹ respectivamente[51].



Esquema 1.17. Ligantes iminofenólicos utilizados en la epoxidación del cicloocteno.

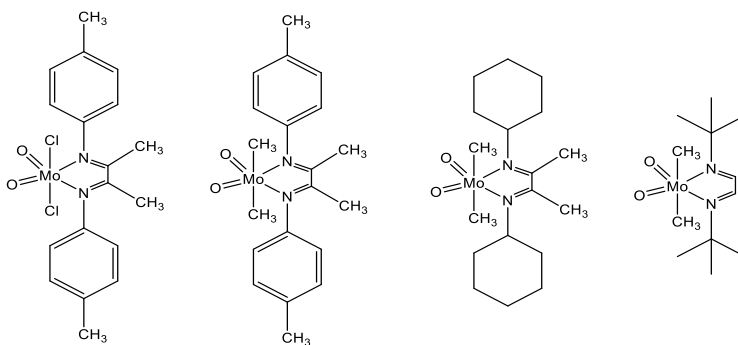
Dentro del grupo de ligantes tipo N-N se encuentran las α -diiminas o 1,4-diazabutadienos (**Esquema 1.18**), los cuales son una clase de ligantes de interés debido a su habilidad σ donador y π aceptor, así como por ser económicos y de fácil preparación ya que se sintetizan en un paso de reacción a partir de las correspondientes α -diacetonas y aminas. La versatilidad de estos ligantes radica en la estabilidad del anillo de cinco miembros por su efecto quelato al coordinarse y a su resistencia a un ambiente oxidativo.



R= alquil, aril

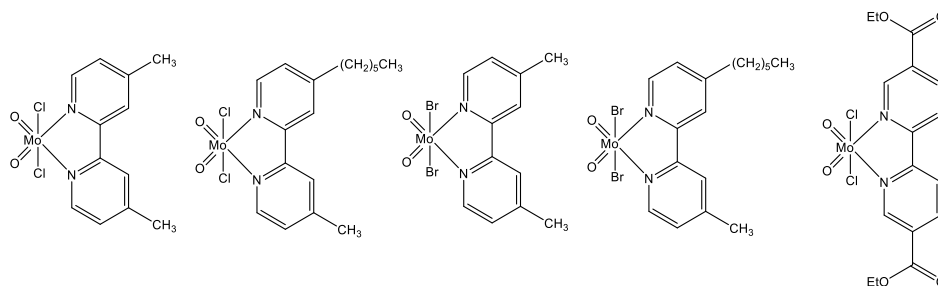
Esquema 1.18. Estructura general de ligantes α -diimínicos.

Los complejos de molibdeno con este tipo de ligantes (**Esquema 1.19**) han mostrado actividad catalítica en la epoxidación de olefinas con rendimientos del 50-60% con una selectividad mayor al 80%, hacia el epóxido deseado, TON y TOF de 760 y 200 h⁻¹ respectivamente, utilizando HPTB como oxidante y 1%mol del complejo como catalizador[52].



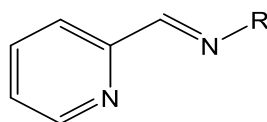
Esquema 1.19. Complejos de molibdeno con ligantes α -diimínicos empleados en la epoxidación de olefinas.

Dentro de este grupo de ligantes también están los ligantes bipyridínicos. Los complejos de molibdeno con bipyridinas (**Esquema 1.20**) muestran una epoxidación del cicloocteno del 80-90% de rendimiento, con selectividad mayor al 95% y TON y TOF del 900 y 1080 h⁻¹; utilizando HPTB como oxidante y 1%mol de complejo como catalizador[53].



Esquema 1.20. Complejos de molibdeno con ligantes bipyridínicos empleados en la epoxidación del cicloocteno.

Otro grupo de ligantes nitrogenados N-N son los piridilimínicos (**Esquema 1.21**). Este tipo de ligantes se han utilizado para la formación de complejos de paladio y platino que catalizan reacciones de polimerización e hidrogenación, en los cuales se ha observado que la contribución electrónica de los grupos R es significativa. Dentro de los sustituyentes empleados se ha observado que los grupos alquilo contribuyen con más densidad electrónica al enlace con el centro metálico favoreciendo su comportamiento catalítico[54]–[60].

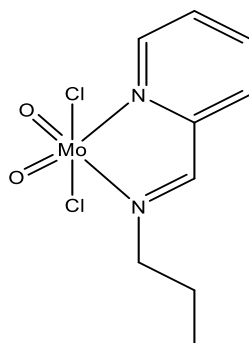


R= alquil, aril

Esquema 1.21. Estructura general de ligantes piridilimínicos.

A pesar de las posibilidades de sintetizar estos ligantes con diferentes sustituyentes cambiando las propiedades estéricas y electrónicas, aunado a su fácil preparación, solo se encontró un complejo de molibdeno reportado en la literatura (**Esquema 1.22**). El complejo reportado presentó conversiones mayores al 90% para olefinas cíclicas y menores

a 80% para olefinas lineales con una selectividad hacia el epóxido del 100% (En ambos casos), utilizando HPTB como oxidante y 0.3% de complejo[61], con valores de TON y TOF de 300 y 1800 h⁻¹.



Esquema 1.22. Estructura del complejo de molibdeno con ligante piridilimínico reportado en la literatura.

En general este catalizador presentó una gran actividad y selectividad en la epoxidación catalítica de olefinas comparable con los otros catalizadores ya mencionados. Teniendo en cuenta la fácil preparación de los ligantes piridilimínicos (Condensación entre 2-piridincarboxaldehído con una amina primaria), sus propiedades estéricas, electrónicas y fisicoquímicas; las propiedades de estos ligantes se pueden modificar fácilmente lo cual podría originar a una variedad de catalizadores eficientes.

CAPÍTULO 2 OBJETIVOS E HIPÓTESIS

2.1 Objetivo general

Sintetizar diferentes complejos de molibdeno con ligantes piridilimínicos y evaluar su actividad catalítica en la epoxidación de olefinas.

2.2 Objetivos particulares

Sintetizar ligantes piridilimínicos a partir de 2-piridincarboxaldehído con once aminas primarias.

Caracterizar los ligantes sintetizados mediante técnicas convencionales.

Obtener los complejos de molibdeno con los ligantes sintetizados, a partir de MoCl_2O_2 .

Caracterizar los complejos de molibdeno sintetizados mediante técnicas convencionales.

Utilizando un sustrato y uno de los complejos como modelos, encontrar las condiciones óptimas de reacción; disolvente, oxidante, tiempo de reacción y carga catalítica; para probar la actividad catalítica de los complejos de molibdeno en la epoxidación de olefinas.

Evaluar la eficiencia catalítica de los complejos de molibdeno sintetizados con diferentes tipos de olefinas.

2.3 Hipótesis

Las bases de Schiff son ligantes estables bajo condiciones de epoxidación y a partir de estos es posible sintetizar complejos de Molibdeno. Por lo tanto al trabajar con ligantes piridilimínicos coordinados al núcleo $[\text{MoO}_2]^{2+}$ se podrían obtener complejos de Mo(VI) activos en la reacción de epoxidación.

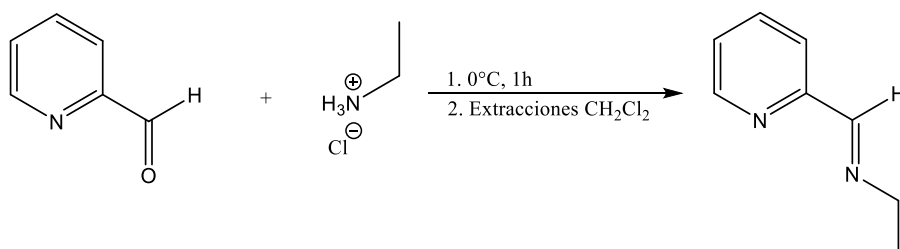
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA

3.1 Generalidades

Los reactivos y disolventes utilizados son de disponibilidad comercial y se utilizaron sin previa purificación. Los productos obtenidos fueron caracterizados por diferentes técnicas espectroscópicas. Los espectros de absorción infrarroja (IR) se realizaron en un equipo Bruker Alpha-ATR con la técnica de reflexión total atenuada. La espectroscopía de resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C fue realizada en un equipo Bruker de 300MHz, empleando CDCl_3 como disolvente deuterado. Los espectros de masas (EM) se realizaron en un espectrómetro Jeol the ACCUTOF JMS-T100LC por el método DART y en el equipo Bruker Esquire 6000 para la técnica ESI. El análisis elemental se realizó en un equipo Thermo Scientific Flash 2000 Los datos de DRX fueron colectados en un equipo Bruker P4. El análisis por cromatografía de gases se llevó a cabo en un equipo Agilent 7890B-5977A-MSD.

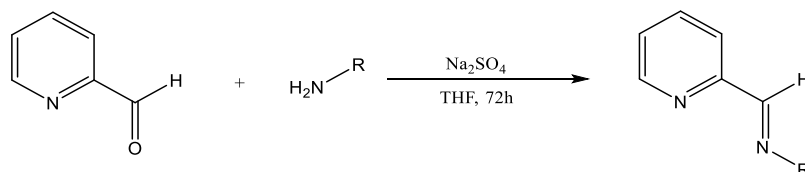
3.2 Síntesis de los Ligantes (L1-L11)

El ligante **L1** se sintetizó mezclando 0.1 mol de 2-Piridincarboxaldehído con 10 mL de una disolución acuosa de clorhidrato de etilamina al 40 % (0.1 mol) en baño de hielo por 1h, al finalizar el tiempo de reacción se realizaron cuatro extracciones con CH_2Cl_2 , finalmente el disolvente orgánico fue removido en un rota evaporador obteniéndose un aceite amarillo [62] (**Esquema 3.1**).



Esquema 3.1. Síntesis del ligante **L1** partiendo del clorhidrato de etilamina con 2-piridincarboxaldehído.

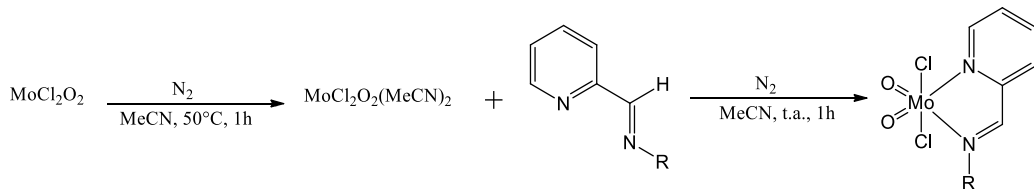
Los ligantes **L2-L11** fueron sintetizados disolviendo 2-piridincarboxaldehído (2.1mmol) en tetrahidrofurano (THF, 10mL), posteriormente se agregó la amina correspondiente (2.1mmol) y Na₂SO₄ como agente desecante. La mezcla de reacción se dejó en agitación por 72 horas. Al finalizar el tiempo de reacción la mezcla fue filtrada sobre Na₂SO₄ para retirar el agua residual. Finalmente, el disolvente fue removido en un rota evaporador obteniéndose el producto deseado [63], [64] (**Esquema 3.2**).



Esquema 3.2. Síntesis de los ligantes **L2-L11** partiendo de 2-piridincarboxaldehído con la amina primaria correspondiente, donde R= -CH₂CH₃, -(CH₂)₃CH₃, -(CH₂)₅CH₃, -(CH₂)₉CH₃, -C(CH₃)₃, -C₆H₁₁, -C₇H₁₃, -CH₂(C₆H₅), -CH₂CH₂(C₆H₅), -(CH₂)₂N(CH₃)₂, -(CH₂)₂N(CH₂-CH₃)₂.

3.3 Síntesis de los Complejos C1-C9

Los complejos (**C1-C9**) se sintetizaron bajo atmósfera inerte (N₂) en un matraz Schlenk, disolviendo 0.5 mmol de MoO₂Cl₂ en 10mL de acetonitrilo (MeCN), la disolución resultante se mantiene en agitación constante a 50°C durante 1 h para generar los sitios de coordinación. Al finalizar el tiempo de reacción, se enfría la disolución a temperatura ambiente y se agrega el ligante correspondiente (0.5 mmol), dejándolo en agitación por 1 h más. El disolvente se evapora en una línea de nitrógeno-vacío y el sólido resultante se lava tres veces con éter etílico. Finalmente, el sólido resultante se redisuelve en DCM (3 mL) y se precipita agregando hexano (15 mL) a la solución, obteniéndose el complejo deseado [63] (**Esquema 3.3**).



Esquema 3.3. Síntesis de los complejos **C1-9** partiendo de MoCl_2O_2 y el ligante correspondiente, donde $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_3, -(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3, -(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3, -(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3, -\text{C}(\text{CH}_3)_3, -\text{C}_6\text{H}_{11}, -\text{C}_7\text{H}_{13}, -\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5), -\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$.

3.4 Catálisis

3.4.1 Determinación de la conversión y selectividad mediante CG-EM

La cromatografía de gases es una técnica con la cual se pueden separar los diferentes constituyentes presentes en una mezcla de compuestos químicos. Como resultado se obtiene un cromatograma en el cual se pueden observar picos a diferentes tiempos de retención, lo que significa la separación de la mezcla inicial. Con la ayuda del analizador másico se logra determinar el peso molecular de cada componente en la mezcla, permitiendo la determinación de una posible fórmula molecular para cada uno.

Los valores de conversión y selectividad se obtuvieron mediante el análisis por CG-EM de una alícuota de la mezcla de reacción (**Figura 3.1**).

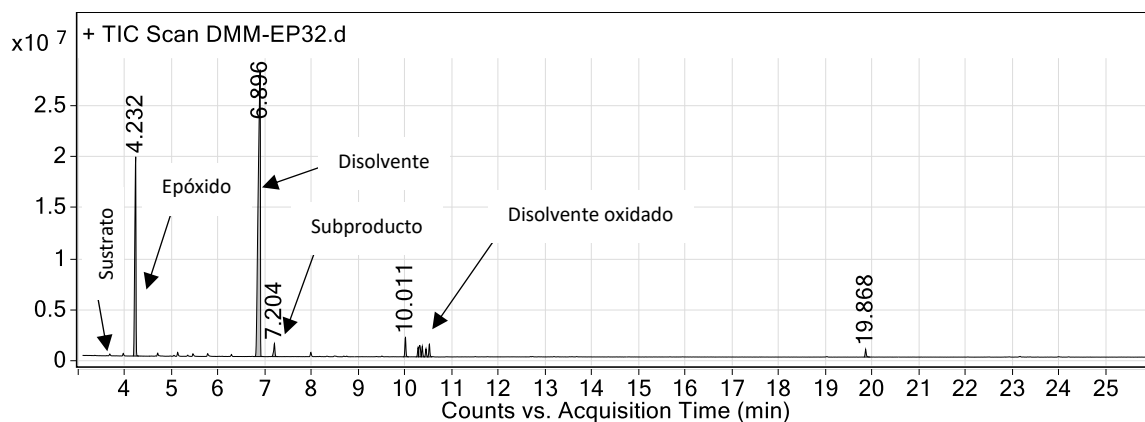


Figura 3.1 Cromatograma de la reacción de epoxidación del ciclohexeno.

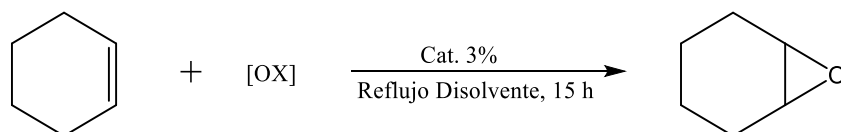
Para calcular estos valores, se integran las áreas (A) de las diferentes señales y se procede a realizar las operaciones matemáticas mostradas en las ecuaciones **Ec.1** y **Ec.2**

$$\% \text{ Conversión} = \frac{A_{\text{epóxido}} + A_{\text{Subproductos}}}{A_{\text{sustrato}} + A_{\text{epóxido}} + A_{\text{Subproductos}}} * 100 \quad \text{Ec.1}$$

$$\% \text{ Selectividad} = \frac{A_{\text{epóxido}}}{A_{\text{epóxido}} + A_{\text{Subproductos}}} * 100 \quad \text{Ec.2}$$

3.4.2 Selección del oxidante y del disolvente

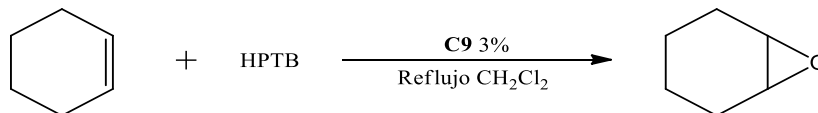
Se disolvió 0.59 mmol de sustrato y 3% mol de catalizador en 5 mL de disolvente y se adicionó 0.88 mmol de oxidante; la mezcla resultante se dejó en reflujo por 15 h, finalizando el tiempo de reacción se tomó una alícuota de 0.5 mL para ser analiza por CG-EM. Como sustrato modelo se utilizó ciclohexeno, como complejos de prueba se usaron **C4**, **C8** y **C9**; diclorometano, cloroformo, dicloroetano y acetonitrilo, como disolventes, los oxidantes utilizados fueron, peróxido de hidrógeno 30% (H₂O₂), hidroperóxido de terbutilo (HPTB) en agua al 70% y en decano 5.5M (**Esquema 3.4**).



Esquema 3.4 Reacción de la epoxidación del ciclohexeno para la selección del oxidante y disolvente.

3.4.3 Perfil cinético de la reacción de epoxidación

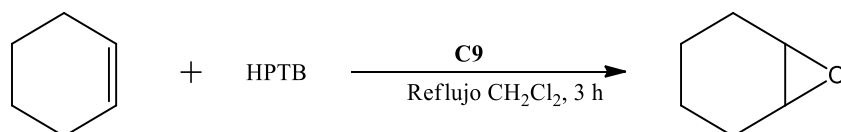
Se hizo un barrido del tiempo de reacción de 1-15 h; utilizando 0.59 mmol de ciclohexeno, 3% mol de catalizador (**C9**), 5 mL de disolvente (diclorometano) y 0.88 mmol del oxidante seleccionados (HPTB en decano). Se tomó una alícuota de 0.5 mL para ser analizar por CG-EM (**Esquema 3.5**).



Esquema 3.5 Reacción de la epoxidación del ciclohexeno para la optimización del tiempo de reacción.

3.4.4 Ajuste de la carga de catalizador

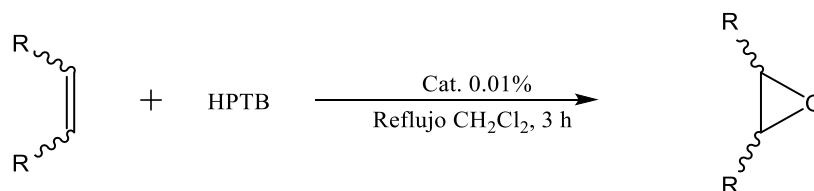
Se utilizaron las mismas cantidades de reactivos y disolvente de la sección anterior. La carga del catalizador se varió de 0.01 a 3% mol y 3h de reacción. Se tomó una alícuota de 0.5 mL para ser analizar por CG-EM (**Esquema 3.6**).



Esquema 3.6 Reacción de la epoxidación del ciclohexeno para la optimización de la carga catalítica.

3.4.5 Evaluación de la actividad catalítica

Se disolvieron de 2.4 mmol a 3.0 mmol de sustrato y 0.01% mol de catalizador (Carga catalítica optimizada) en 5 mL de disolvente y se adicionó 3.6 mmol-4.4mmol de oxidante; la mezcla resultante se dejó en reflujo por 3 h, pasado el tiempo de reacción se tomó una alícuota de 0.5 mL para ser analizar por CG-EM (**Esquema 3.7**).



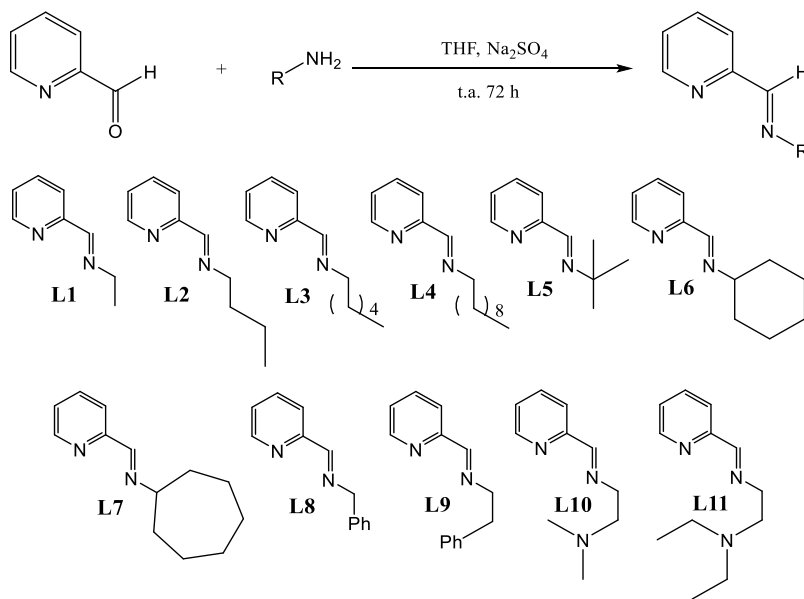
Esquema 3.7 Evaluación de la actividad catalítica de los complejos de molibdeno sintetizados (**C1-C9**) en la epoxidación de diferentes olefinas (Ciclohexeno, hexeno, estireno, α -metilestireno, limoneno y citral).

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se comenta y se discute los resultados de este trabajo.

4.1 Síntesis y caracterización de los ligantes sintetizados

A excepción del ligante **L1**, en el cual se utilizó el clorhidrato de etilamina, los demás ligantes **L2-L11** se sintetizaron a partir de la condensación de 2-piridincarboxaldehído con diferentes aminas primarias (**Esquema 4.1**).



Esquema 4.1. Síntesis de los ligantes imínicos, donde R = -CH₂CH₃, -(CH₂)₃CH₃, -(CH₂)₅CH₃, -(CH₂)₉CH₃, -C(CH₃)₃, -C₆H₁₁, -C₇H₁₃, -CH₂(C₆H₅), -CH₂CH₂(C₆H₅), -(CH₂)₂N(CH₃)₂, -(CH₂)₂N(CH₂-CH₃)₂.

El rendimiento obtenido en general fue bastante bueno mayor a >90% en la mayoría de los casos (**Tabla 4.1**). Los ligantes se caracterizaron por RMN ¹H y ¹³C, IR y EM; los cuales fueron aceites amarillos estables a temperatura ambiente y solubles en la mayoría de los disolventes orgánicos como acetona, diclorometano, cloroformo, acetonitrilo y acetato de etilo.

Tabla 4.1. Rendimiento de síntesis de los ligantes **L1-L11**^a

Ligante	Sustituyente (R)	% Rendimiento ^b
L1	-CH ₂ CH ₃	97
L2	-(CH ₂) ₃ CH ₃	92
L3	-(CH ₂) ₅ CH ₃	98
L4	-(CH ₂) ₉ CH ₃	89
L5	-C(CH ₃) ₃	88
L6	-C ₆ H ₁₁	89
L7	-C ₇ H ₁₃	92
L8	-CH ₂ (C ₆ H ₅)	81
L9	-CH ₂ CH ₂ (C ₆ H ₅)	98
L10	-(CH ₂) ₂ N(CH ₃) ₂	88
L11	-(CH ₂) ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂	98

^aCondiciones de reacción: 2-piridincarboxialdehído (2.1 mmol), amina correspondiente (2.1 mmol), Na₂SO₄ (3.0 Equivalentes), 72 h, temperatura ambiente, tetrahidrofurano (15 mL). ^bRendimiento del producto aislado con una pureza estimada con ¹H-RMN del 96% para **L5**, **L6** y **L8** y del 99% para el resto de los ligantes.

Todos los ligantes presentaron un comportamiento similar, por lo que a manera de ejemplo se describirá el ligante **L1**. El espectro de IR corrobora la presencia de las vibraciones carbono-nitrógeno presentes en el ligante, la banda a 1648 cm⁻¹ corresponde a la vibración del enlace C=N imínico formado por la condensación entre 2-piridincarboxialdehído y el clorohidrato de la etilamina, las dos bandas en 1586-1566 cm⁻¹ se asocian al esqueleto piridínico presente en la molécula (**Figura 4.1**). Esto contrasta con los espectros de IR de los reactivos ya que se observa que desaparecen las bandas correspondientes al enlace N-H de la amina, las cuales aparecen alrededor de 3400 cm⁻¹ y 1600 cm⁻¹ (**Figura 4.2**), también se encuentra ausente la banda C=O del aldehído la cual aparece alrededor de 1700 cm⁻¹ (**Figura 4.2**). Esto indica la condensación entre

los dos reactivos dando paso a la generación del producto imínico esperado; el espectro de masas reafirma lo anterior ya que se encontró el ion molecular $[M+1]^+$ 135 m/z correspondiente al peso del compuesto sintetizado.

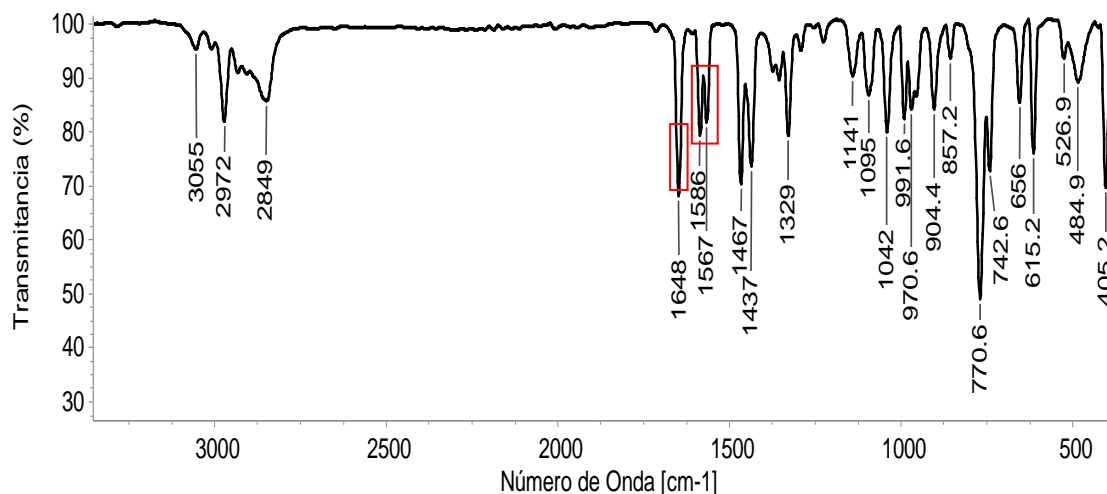


Figura 4.1. Espectro IR del ligante **L1**.

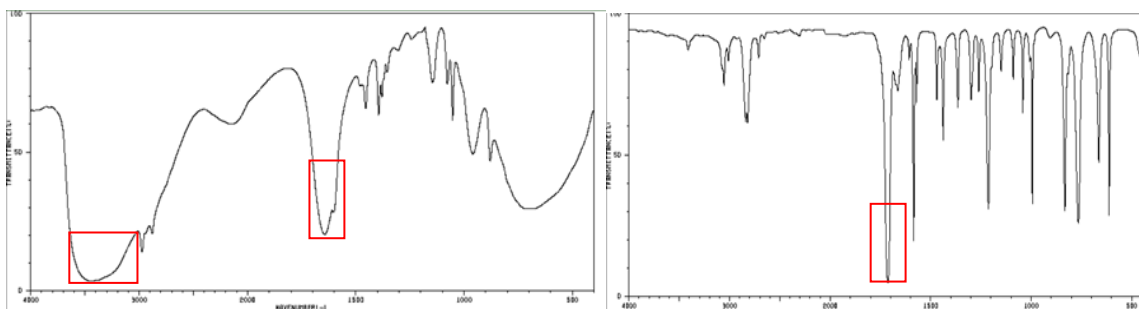


Figura 4.2. Espectros IR de etilamina (Izquierda) y 2-Piridincarboxaldehído (Derecha) obtenidos de la base de datos del Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología Industrial Avanzada, Japón.

En cuanto al espectro de RMN 1H , se observó un triplete a 1.26 ppm con una constante de acoplamiento de 7.2 Hz y un cuádruplete a 3.65 ppm con constante de $J=7.2Hz$, estas señales son asociadas al metilo y metileno respectivamente; La señal observada en 8.33 ppm es el singulete corresponde al hidrógeno del carbono imínico, mientras que las demás señales en campo bajo corresponden al anillo piridínico (**Figura 4.3**).

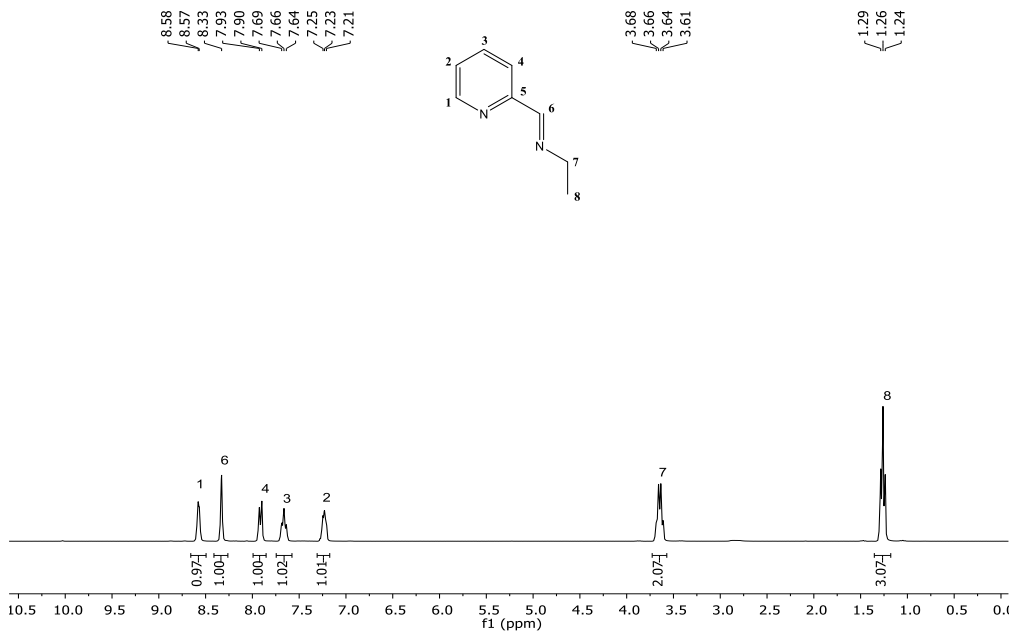


Figura 4.3. Espectro de RMN ^1H del ligante **L1**.

En el espectro de RMN ^{13}C aparecen las señales correspondientes a los ocho carbonos presentes en el ligante, siendo la señal a 161.26 ppm asociada al carbono imínico, las señales en 16 y 55.59 corresponden a los carbonos del metilo y metileno respectivamente, mientras que las demás señales entre 120 ppm y 162 ppm se deben a los carbonos del anillo piridínico (**Figura 4.4**). Con esto se puede asegurar que se lograron sintetizar los diferentes ligantes imínicos.

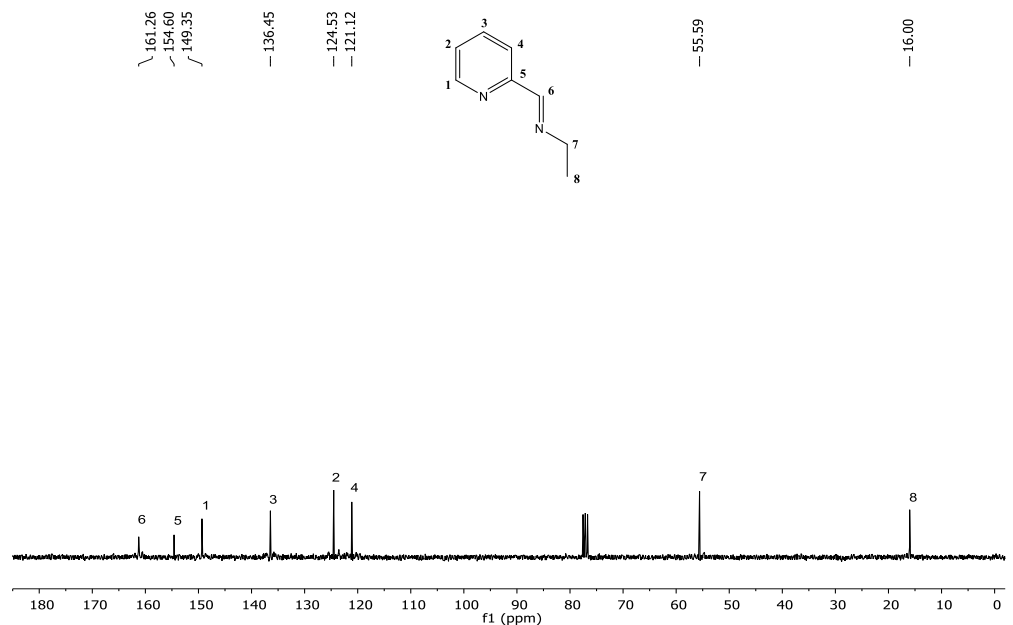


Figura 4.4. Espectro de RMN ^{13}C del ligante **L1**.

El resumen espectroscópico de los diferentes ligantes se encuentra en la **Tabla 4.2**. Para los ligantes sintetizados es posible observar en la espectroscopía en el infrarrojo las señales asociadas a la imina y piridina sin mayores cambios en el desplazamiento. Un resultado similar se puede observar para las señales en RMN de ^1H y ^{13}C del fragmento imínico ($\text{C}=\text{N}$) en el ligante.

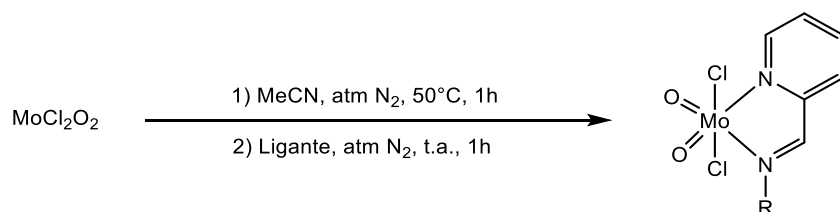
Tabla 4.2. Resumen espectroscópico de los ligantes **L1-L11**.

Ligante	$[\text{M}+1]^+$ (m/z)	IR v $\text{C}=\text{N}$ (cm^{-1})			RMN (ppm) Imina	
		Imina	Piridina		^1H	^{13}C
L1	135	1648	1586	1567	8.33	161.26
L2	163	1648	1586	1566	8.30	161.65
L3	191	1648	1586	1566	8.37	161.66
L4	247	1649	1586	1567	8.30	161.65
L5	163	1644	1587	1567	8.30	156.41
L6	189	1646	1587	1566	8.33	159.49
L7	203	1644	1586	1566	8.34	158.72
L8	197	1645	1585	1566	8.52	162.84
L9	211	1647	1585	1566	8.21	162.33
L10	178	1648	1586	1566	8.41	162.75
L11	206	1648	1586	1566	8.33	162.64

La metodología implementada para la síntesis de los ligantes fue eficiente ya que, como se puede observar en la **Tabla 4.1**, los rendimientos son buenos y no es necesario realizar una purificación previa para la síntesis de los complejos ya que al realizar una estimación con los espectros de RMN ^1H se encuentran purzas mayores al 95%. La evidencia espectroscópica nos indica que la condensación entre 2-piridincarboxaldehído y las aminas utilizadas se llevó a cabo de manera casi cuantitativamente.

4.2 Síntesis y caracterización de complejos de molibdeno

Con los diferentes ligantes obtenidos se procedió a realizar la síntesis de los complejos de molibdeno. Para ello se utilizó MoCl_2O_2 como precursor metálico, el cual se disolvió en MeCN bajo atmosfera de nitrógeno, calentando la disolución por una hora a 50°C ; con la finalidad de generar un aducto de tipo $[\text{MoCl}_2\text{O}_2(\text{MeCN})_2]$, generando así los sitios activos para la posterior coordinación del ligante. Pasado el tiempo de reacción se agregó el ligante correspondiente disuelto en MeCN, la mezcla de reacción se dejó en agitación por una hora más a temperatura ambiente (**Esquema 4.2**).



Esquema 4.2. Síntesis de complejos de molibdeno, donde $\text{R} = -\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, $-\text{C}_6\text{H}_{11}$, $-\text{C}_7\text{H}_{13}$, $-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$.

Tabla 4.3. Rendimiento de síntesis de los complejos **C1-C9**^a

Complejo	Sustituyente (R)	% Rendimiento ^b
C1	$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	92
C2	$-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	82
C3	$-(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	76
C4	$-(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	90
C5	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	86
C6	$-\text{C}_6\text{H}_{11}$	74
C7	$-\text{C}_7\text{H}_{13}$	91
C8	$-\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	80
C9	$-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$	79

^aCondiciones de reacción: atmósfera de N_2 , MoCl_2O_2 (0.5 mmol), acetonitrilo (10 mL), 1 h 50°C , ligante correspondiente (0.5 mmol) a temperatura ambiente y 1 h de reacción. ^bRendimiento del producto aislado con una pureza estimada con ^1H -RMN del 94% para **C9** y del 99% para el resto de los ligantes.

El disolvente se retiró por evaporación, obteniendo sólidos de coloraciones grisáceas y púrpuras pálidos a excepción de los complejos constituidos por los ligantes **L8** y **L9** que presentaron una coloración café; los sólidos se disolvieron en DCM y se precipitaron con hexano para su purificación, obteniendo buenos rendimientos que van del 70% al 90% (**Tabla 4.3**). Los complejos fueron parcialmente solubles en disolventes clorados, acetona, THF y MeCN.

Todos los sólidos obtenidos se caracterizaron por análisis elemental, ESI, IR, RMN ^1H y ^{13}C , los datos espectroscópicos se resumen en la **Tabla 4.4**. A continuación se describe a manera de ejemplo el complejo **C1**. En el espectro de masas se encontró un fragmento asociado a la pérdida $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ con una relación masa/carga de 298 m/z , en el caso de los demás complejos los iones moleculares que se encontraron tienen una contribución por parte de iones Na^+ y/o K^+ , lo cual es común en la técnica ESI.

Tabla 4.4. Resumen espectroscópico de los complejos sintetizados **C1-C9**.

Complejo	IR (cm^{-1})			RMN Imina (ppm)	
	$\nu \text{C}=\text{N}$		$\nu \text{Mo}=\text{O}$	^1H	^{13}C
	Imina	Piridina			
C1	1647	1598	939-905	8.38	152.53
C2	-----	1597	937-904	8.33	152.54
C3	1647	1597-1568	936-901	8.32	152.52
C4	1646	1598	937-910	8.41	152.51
C5	1634	1597	938-908	8.37	152.40
C6	1637	1594	938-905	8.39	152.40
C7	1639	1595	939-910	8.42	152.32
C8	1642	1598	938-910	7.88	152.62
C9	1645	1598-1567	939-901	7.97	152.54

En el espectro de IR se pudo observar una banda a 1647 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace imínico $\text{C}=\text{N}$, mientras que la banda a 1598 cm^{-1} está asociada al fragmento piridínico, la deformación de las bandas antes mencionadas se asocia al efecto de coordinación al

centro metálico. También se observaron dos nuevas bandas a 939 cm^{-1} y 904 cm^{-1} las cuales son características de las vibraciones del enlace Mo=O del núcleo *cis*-[MoO₂] [65] (**Figura 4.5**), este conjunto de señales en el infrarrojo indica la obtención del complejo deseado **C1**.

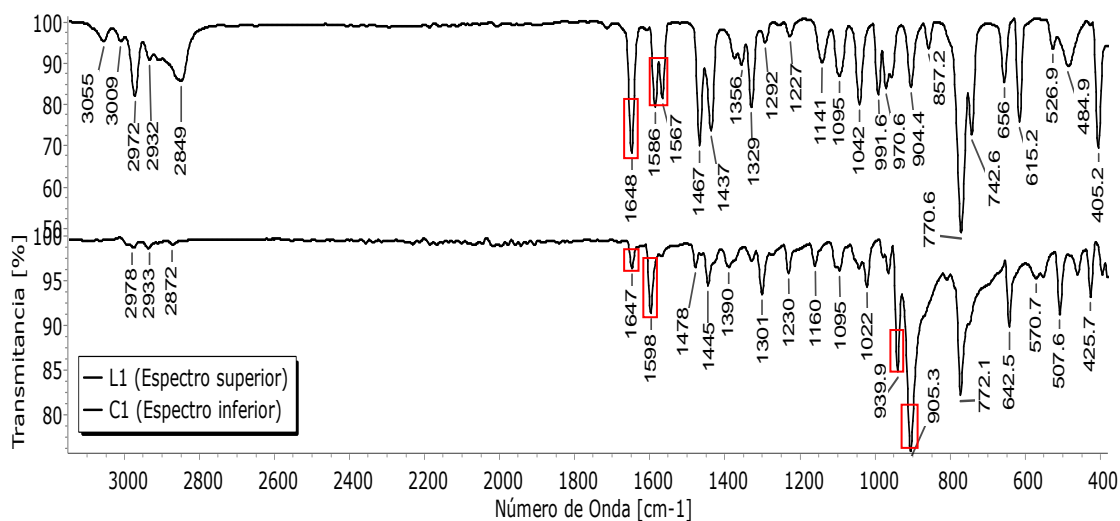


Figura 4.5. Espectros de ligante **L1** y del complejo **C1**, en los cuales se observa el desplazamiento de las bandas imina y piridina debido a la coordinación del ligante al centro metálico.

En cuanto al espectro de RMN ¹H, se observan dos señales en campo alto, un triplete en 1.64 ppm y un cuadruplete en 4.35 ppm debidas al metilo y metileno respectivamente con una constante de acoplamiento de J=7.2 Hz; la señal observada en 8.37 ppm es el singulete corresponde al hidrógeno del carbono imínico, mientras que las demás señales en campo bajo corresponden al anillo piridínico (**Figura 4.6**).

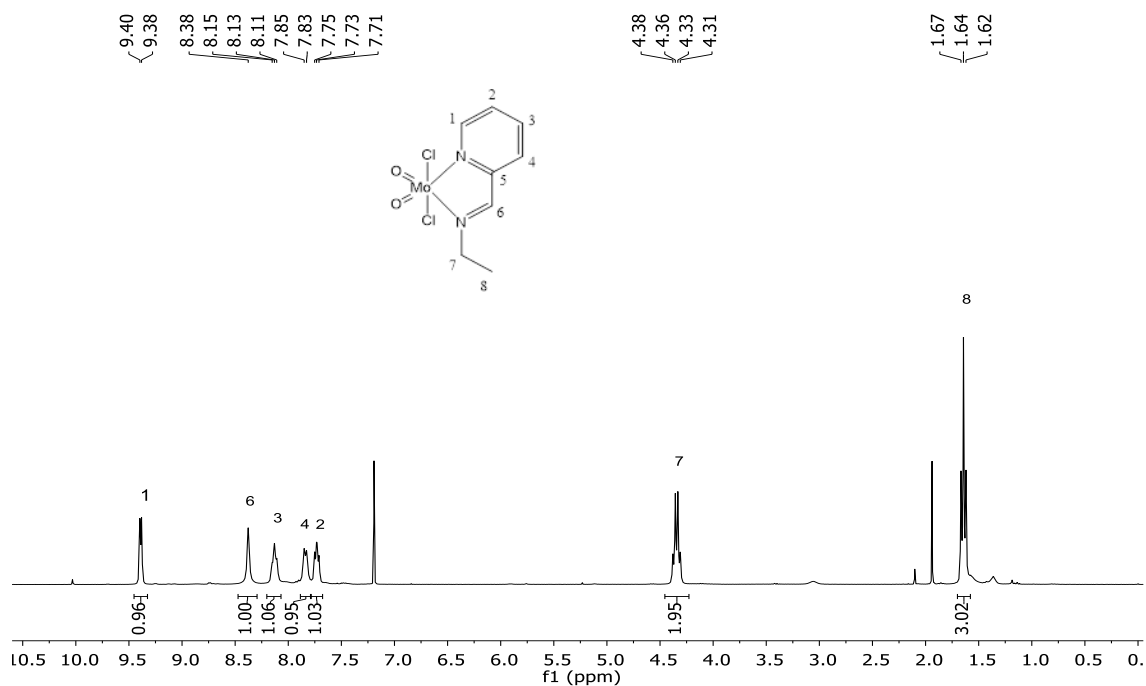


Figura 4.6. Espectro de RMN ^1H del complejo **C1**.

El espectro de RMN ^{13}C aparecen las señales correspondientes a los ocho carbonos presentes en el ligante, siendo la señal de 152.53 ppm la asociada al carbono imínico (**Figura 4.7**).

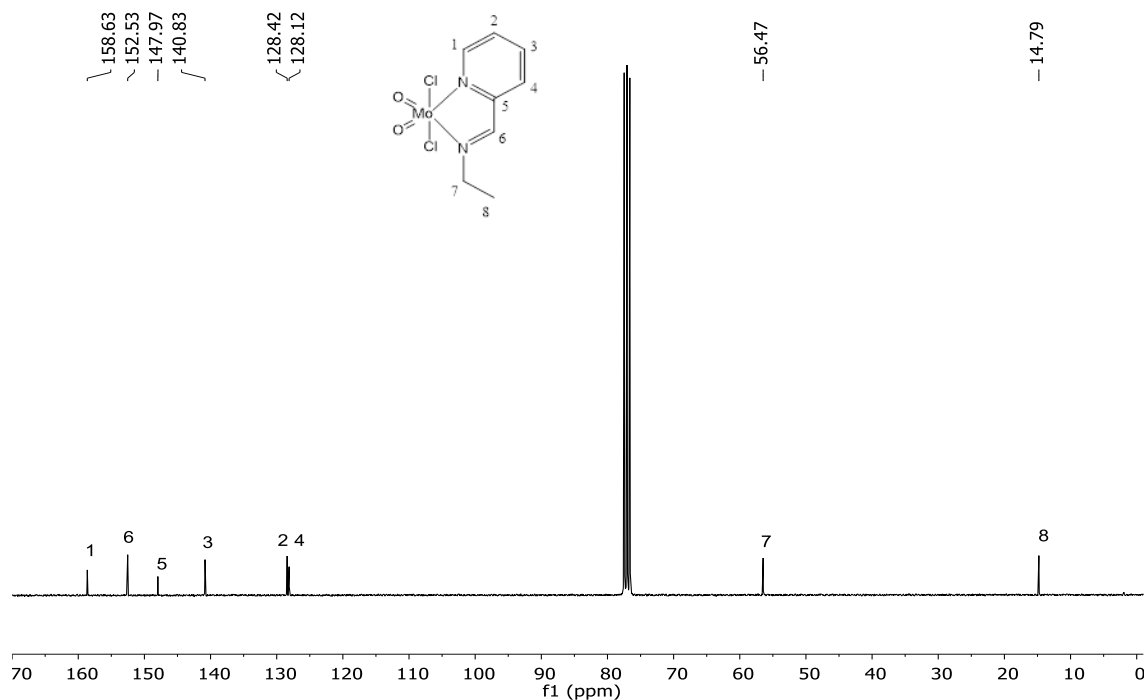
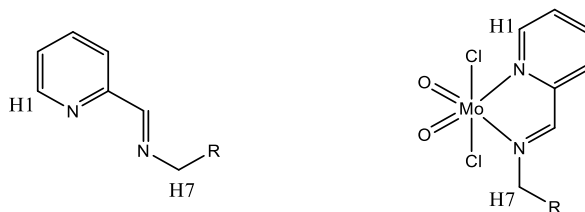


Figura 4.7. Espectro de RMN ^{13}C del complejo **C1**.

Las bandas de IR y las señales tanto de RMN ^1H y RMN ^{13}C se ven desplazadas en el complejo **C1** en comparación al ligante libre **L1** (Comportamiento observado para todos los complejos sintetizados), esto es debido a la coordinación del ligante al centro metálico. Otras señales en RMN ^1H y ^{13}C que se ven afectadas por la coordinación del ligante son las de carbono base nitrógeno y el carbono del anillo piridínico **Tabla 4.5**.

Tabla 4.5. Comparación de los desplazamientos de RMN ^1H y RMN ^{13}C de las posiciones adyacentes a los nitrógenos del ligante.



Ligante	RMN ^1H (ppm)		Complejo	RMN ^1H (ppm)	
	H1	H7		H1	H7
L1	8.58	3.65	C1	9.39	4.34
L2	8.56	3.60	C2	9.38	4.25
L3	8.64	3.67	C3	9.39	4.24
L4	8.57	3.60	C4	9.49	4.33
L5	8.55	-----	C5	9.42	-----
L6	8.66	3.32	C6	9.41	4.22
L7	8.65	3.48	C7	9.38	4.35
L8	8.67	4.90	C8	9.42	5.56
L9	8.53	3.84	C9	9.47	4.57

Por otra parte, se logró obtener cristales adecuados para difracción de rayos-X de los compuestos **C1**, **C6**, **C8** y **C9** por difusión de hexano en una disolución de los respectivos complejos en DCM a temperatura ambiente por una semana. El análisis cristalográfico confirma las estructuras propuestas para los diferentes complejos sintetizados (**Figura 4.8**).

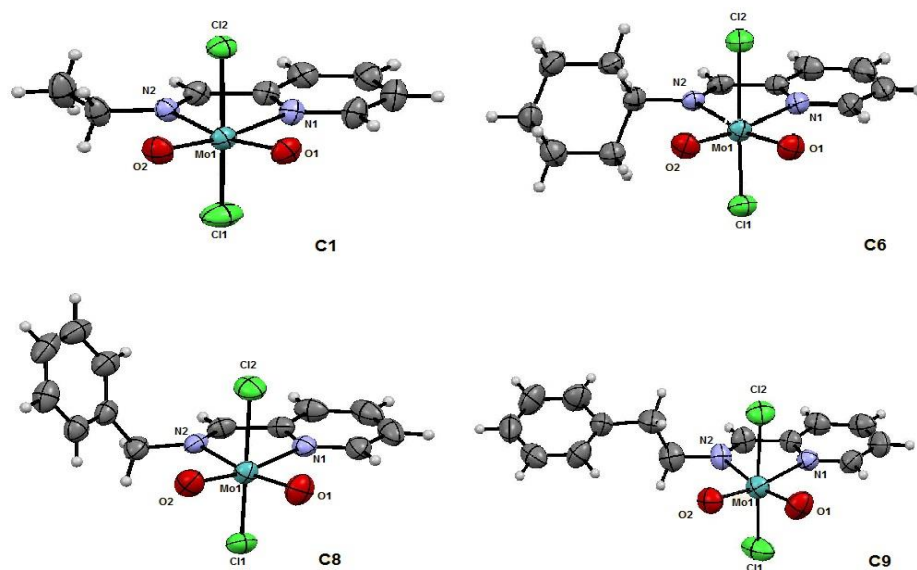


Figura 4.8. Estructura de DRX de los complejos **C1**, **C6**, **C8** y **C9**.

Los cuatro complejos son isoestructurales, con una geometría del centro metálico Mo(VI) octaédrica distorsionada, a manera de ejemplo se describirán las distancias y ángulos de enlace para el complejo **C1** (**Figura 4.9**).

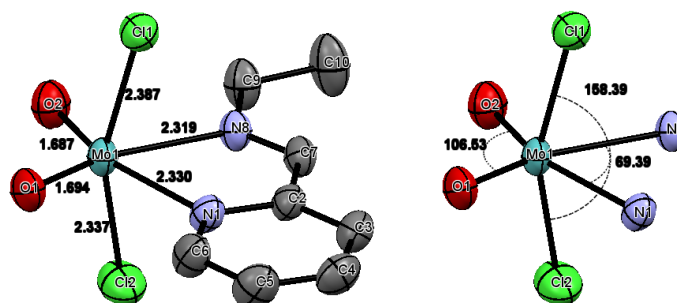


Figura 4.9. Estructura de DRX del complejo **C1**. A la izquierda se muestran las distancias de enlace (Å) y a la derecha los ángulos de enlace ($^{\circ}$) del centro octaédrico distorsionado.

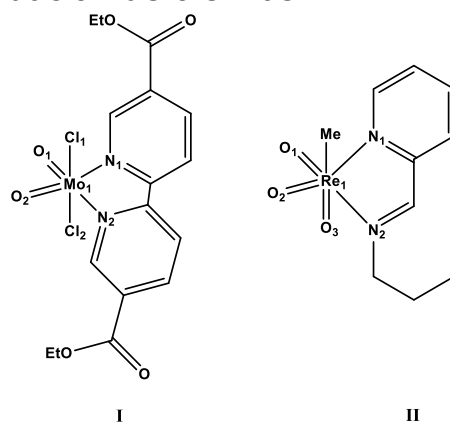
Se observa que los nitrógenos del ligante se encuentran en posición *cis* entre sí con distancias de enlace de Mo(1)-N(1) 2.330(2) y Mo(1)-N(2) 2.3191(19). El ángulo de mordida del ligante N(1)-Mo(1)-N(2) es de 69.39(7). Los átomos de oxígeno están en posición *cis* con distancias de Mo(1)-O(1) 1.6940(17) y Mo(1)-O(2) 1.6865(19) los cuales forman un ángulo de O(1)-Mo(1)-O(2) 106.53(9). Por otra parte, los átomos de cloro se encuentran en posición apical con distancias de enlace de Mo(1)-Cl(1) 2.3369(8) y Mo(1)-Cl(2) 2.3870(7), el ángulo de enlace que forman los átomos de cloro con el molibdeno es de Cl(1)-Mo(1)-Cl(2) 158.39(3). Tanto las distancias y los ángulos de enlace no difieren mayormente de los otros complejos (**C9**, **C8** y **C9**). Los datos se encuentran resumidos en la **Tabla 4.6**.

Tabla 4.6. Distancia y ángulos de enlace de los cristales de los complejos de molibdeno

Enlace/Ángulo	C1	C6	C8	C9
Distancias De Enlace (Å)				
MO(1)-O(1)	1.6940(17)	1.691(2)	1.686(2)	1.688(6)
MO(1)-O(2)	1.6865(19)	1.683(2)	1.683(2)	1.683(6)
MO(1)-N(1)	2.330(2)	2.324(2)	2.342(2)	2.342(5)
MO(1)-N(2)	2.3191(19)	2.347(2)	2.324(2)	2.302(6)
MO(1)-Cl(1)	2.3369(8)	2.3673(9)	2.3603(9)	2.368(2)
MO(1)-Cl(2)	2.3870(7)	2.3646(9)	2.3714(9)	2.338(2)
N(1)-C(1)	1.349(3)	1.344(3)	1.351(4)	1.344(8)
N(2)-C(6)	1.265(3)	1.270(3)	1.268(4)	1.278(9)
C(1)-C(6)	1.467(3)	1.452(4)	1.458(4)	1.433(10)
Ángulos De Enlace (°)				
N(1)-MO(1)-N(2)	69.39(7)	70.05(8)	69.77(8)	69.4(2)
Cl(1)-MO(1)-Cl(2)	158.39(3)	157.15(3)	158.11(3)	158.82(6)
O(1)-MO(1)-O(2)	106.53(9)	105.78(10)	106.76(12)	106.7(3)

Las distancias y ángulos de enlace encontrados son semejantes a complejos reportados con ligantes similares como se puede ver en la **Tabla 4.7** [30], [53].

Tabla 4.7. Distancia (Å) y ángulos (°) de enlace de diferentes complejos empleados en la epoxidación de olefinas.



I				II			
Mo1-O1	1.69	O1-Mo1-O2	106.12	Re1-O1	1.72	O1-Re1-O2	107.00
Mo1-N1	2.33	N1-Mo1-N2	69.24	Re1-Me	2.22	N1-Re1-N2	71.67
Mo1-Cl1	2.35	Cl1-Mo1-Cl2	157.29	Re1-N1	2.26	Me-Re1-O3	152.20

Con los ligantes **L10** y **L11** no se lograron aislar los complejos ya que los sólidos que precipitaron en la mezcla de reacción se descompusieron inmediatamente al retirar el disolvente, por lo que no se logró obtener evidencia espectroscópica de la coordinación de los ligantes al centro metálico. Esto podría deberse a que tienen la posibilidad de coordinarse de otras formas al tener nitrógeno en la cadena lateral, volviendo inestables a los complejos correspondientes.

4.3 Catálisis

4.3.1 Selección del oxidante y del disolvente

Para establecer las condiciones de reacción para la epoxidación de olefinas, se trabajó utilizando ciclohexeno como sustrato modelo, inicialmente se utilizaron como catalizadores los complejos **C4**, **C8** y **C9**; también se probaron diferentes disolventes y oxidantes. Se utilizó el oxidante en una relación estequiométrica de 1.5 mol con respecto al sustrato y una carga de catalizador del 3% dejando la mezcla de reacción a reflujo por 15 horas. Los porcentajes de conversión se obtuvieron por medio de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas. Como se puede observar en la **Tabla 4.8**, a las condiciones de trabajo la conversión del sustrato fue superior al 90% en todos los casos sin embargo las mejores selectividades hacia el epóxido se obtuvieron utilizando hidroperóxido de tertulito (HPTB) en decano y DCM como disolvente (**Entradas 2, 6, 10**). Por lo que estos fueron el oxidante y disolvente apropiados para continuar con la optimización de la reacción de epoxidación propuesta.

Tabla 4.8. Conversión y selectividad de la epoxidación de ciclohexeno frente a diferentes oxidantes y disolventes.^a

Complejo	Entrada	Oxidante / Disolvente	Conversión / Selectividad (%) ^b
C4	1	H ₂ O ₂ /DCM	94/41
	2	HPTB _{Decano} /DCM	100/80
	3	H ₂ O ₂ /CHCl ₃	93/38
	4	TBHP _{Decano} /CHCl ₃	94/22
C8	5	H ₂ O ₂ /DCM	96/8
	6	HPTB _{Decano} /DCM	100/92
	7	H ₂ O ₂ /CHCl ₃	95/33
	8	TBHP _{Decano} /CHCl ₃	100/69
C9	9	H ₂ O ₂ /DCM	99/35
	10	HPTB _{Decano} /DCM	100/93
	11	H ₂ O ₂ /CHCl ₃	91/38
	12	TBHP _{Decano} /CHCl ₃	100/62

^aCondiciones de reacción: 0.59 mmol de sustrato, 0.88 mmol de oxidante, 3 % mol catalizador, 5 mL disolvente y 15 h de reflujo. ^bLos valores se obtuvieron por medio de CG-EM.

4.3.1 Perfil cinético de la reacción de epoxidación

Para la optimización del tiempo de reacción se eligió el complejo **C9** por su alta estabilidad a la humedad del ambiente. Para el perfil cinético se trabajó a diferentes intervalos de tiempo desde 1h hasta 15h de reacción. Como se puede observar en el gráfico **4.1**, cuando la reacción se somete a tiempos menores de 3 horas, la selectividad y la conversión se ven afectados, a diferencia de tiempos de reacción de 3 horas o superiores en los cuales no se observó cambio alguno en la conversión y en la selectividad de la reacción. Estos resultados indican que el tiempo óptimo de reacción es de 3 h.

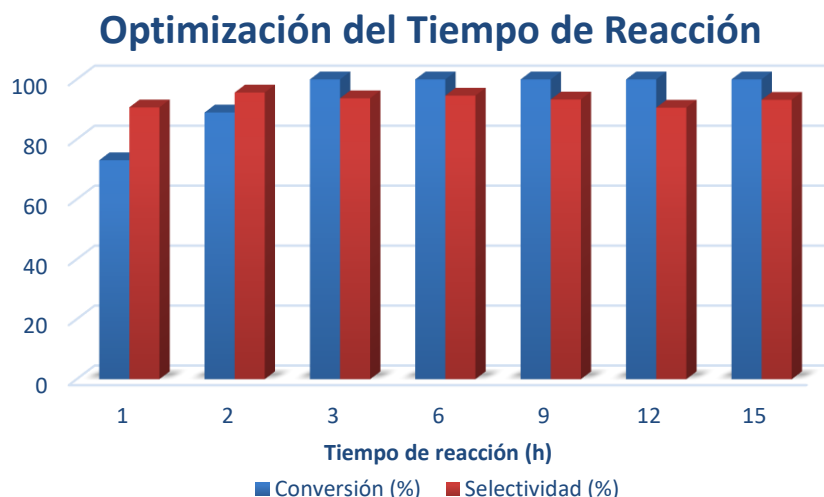


Gráfico 4.1. Conversión y selectividad del ciclohexeno utilizando el complejo **C9** como catalizador con una carga catalítica de 3% mol y CH_2Cl_2 como disolvente.

4.3.2 Ajuste de la carga de catalizador

Una vez fijado el tiempo de reacción se realizó el análisis correspondiente a la carga de catalizador en la reacción, trabajando en intervalos del 3% a 0.01% molar, los resultados se muestran en el **Gráfico 4.2**. En este caso se encontró que, aun llegando a una carga catalítica de 0.01% mol la conversión y selectividad se mantienen por arriba del 90%, por lo que se decidió trabajar a 0.01% molar de catalizador para el resto de las pruebas.

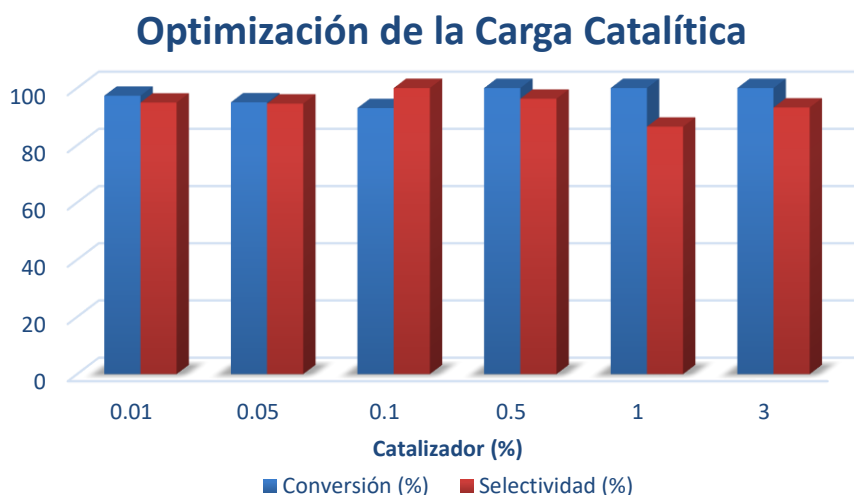


Gráfico 4.2. Conversión y selectividad del ciclohexeno utilizando el complejo **C9** como catalizador a tres horas de reacción y CH_2Cl_2 como disolvente.

4.3.3 Evaluación de la actividad catalítica de los complejos de molibdeno

Una vez optimizadas las variables de reacción antes mencionadas se procedió a realizar las pruebas catalíticas utilizando los diferentes complejos de molibdeno sintetizados (**C1-C9**) en la epoxidación de diferentes olefinas.

En el **Gráfico 4.3** se resume el porcentaje de conversión de las diferentes olefinas, aquí se observa que los complejos sintetizados son excelentes catalizadores para la epoxidación de olefinas cíclicas y lineales como el ciclohexeno y hexeno, obteniéndose conversiones hasta del 100% y 80% respectivamente, para estos casos se observó TON y TOF de 8972 y 2991 h^{-1} para el ciclohexeno y de 7524 y 2508 h^{-1} para el hexeno, demostrando la alta actividad catalítica de estos sistemas hacia este tipo de olefinas.

Epoxidación de Sustratos

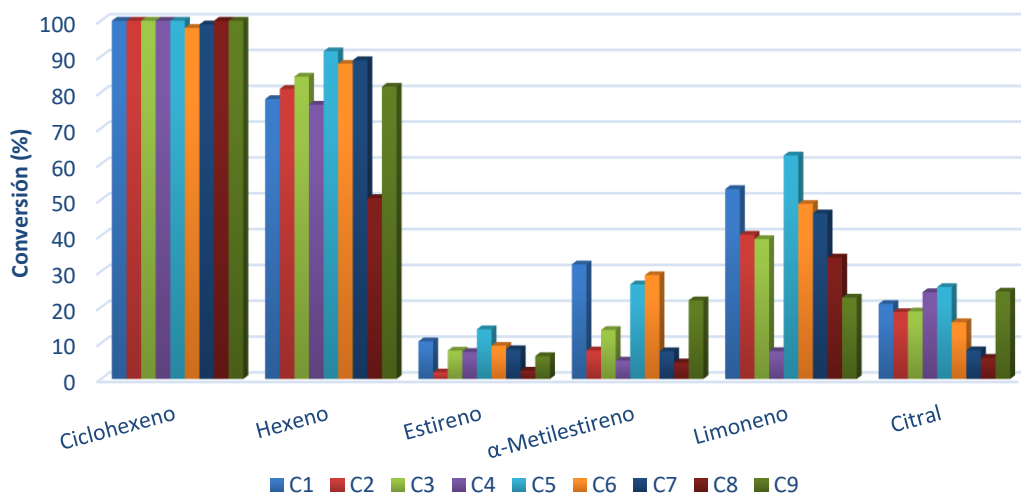


Gráfico 4.3. Conversión de los diferentes sustratos hacia el epóxido catalizada con los complejos de molibdeno a una carga catalítica de 0.01% mol, CH₂Cl₂ como disolvente y 3 horas de reacción.

Para el caso del estireno y α-metilestireno la conversión disminuyó drásticamente, este comportamiento se ha reportado para sistemas catalíticos con características similares [31], [50]; la disminución de la actividad está asociada principalmente al carácter electrónico del anillo aromático el cual retira densidad electrónica generando una desactivación de la doble ligadura alílica. Sin embargo, se pudo notar que los complejos **C1** y **C5** y **C6** presentaron la mayor actividad catalítica con relación a los sustituyentes presentes en el fragmento imínico (etilo, terbutilo y ciclohexilo respectivamente). El porcentaje de conversión fueron del 12% para el estireno y del 29% para α-metilestireno; mientras que los valores de TON y TOF encontrados son 946 y 315 h⁻¹ y de 2629 y 876h⁻¹ respectivamente.

Al trabajar con olefinas más complejas como el limoneno y el citral, se observó un comportamiento variado por parte de los sistemas catalíticos. En el caso del limoneno se logró una conversión promedio del 39%, con una alta selectividad hacia la doble ligadura interna en lugar de la externa; la selectividad hacía la doble ligadura interna se ve favorecida

por la densidad electrónica que aportan sus sustituyentes activándola más que a la doble ligadura externa. Nuevamente se pudo observar como el sustituyente del ligante refleja un factor importante en la actividad catalítica, donde el complejo **C1** que tiene al sustituyente etilo logró epoxidar al limoneno en un 52%, y en el caso del complejo **C5** que tiene el sustituyente terbutilo se obtuvo una conversión del 61%. Esto da indicio de que el aporte de densidad electrónica del sustituyente aumenta la actividad catalítica del catalizador. Los valores de TON y TOF promedios encontrados fueron de 3557 y 1186 h⁻¹.

Respecto a los resultados en la epoxidación del citral se observó una disminución considerable de la actividad del catalizador obteniendo una conversión promedio del 18%, lo anterior podría estar asociado a la baja nucleofilia por parte de la doble ligadura α,β -carbonílica ya que el grupo carbonilo retira densidad electrónica volviéndola más inactiva. Los valores de TON y TOF promedios encontrados fueron de 1760 y 587 h⁻¹.

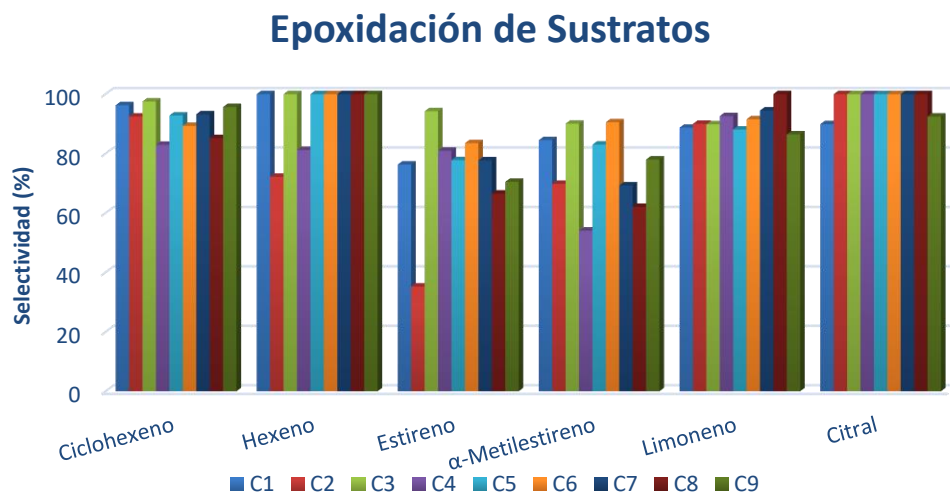
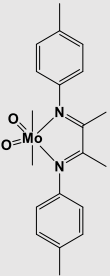
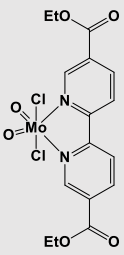
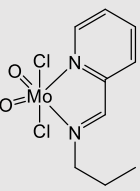
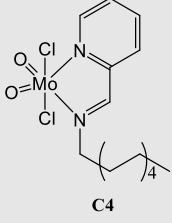
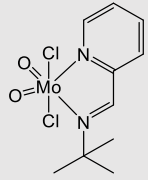


Gráfico 4.4. Selectividad de los diferentes sustratos catalizada con los complejos de molibdeno. A una carga catalítica de 0.01% mol, CH₂Cl₂ como disolvente y 3 horas de reacción.

Es importante mencionar que la selectividad lograda por parte de los diferentes sistemas catalíticos sintetizados hacia el epóxido correspondiente fue en la mayoría de los casos desde el 80% hasta un 99% (**Grafico 4.4**).

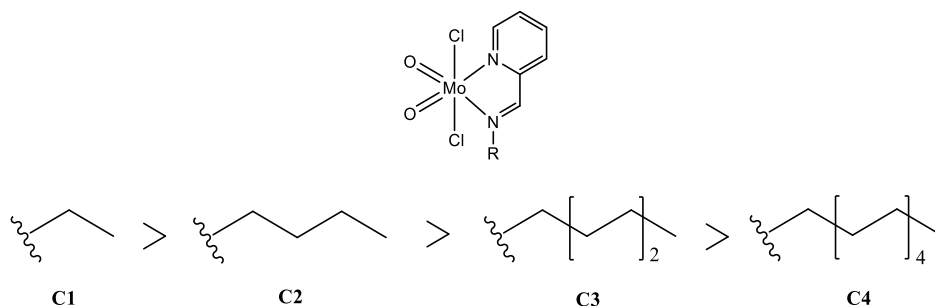
Los catalizadores de molibdeno sintetizados presentan mayor actividad catalítica en la epoxidación de olefinas que otros catalizadores ya reportados, esto se aprecia en la **Tabla 4.9** al comparar los TON y TOF [52], [53], [61]. Los valores obtenidos para los complejos **C4** y **C5** son mucho mayores ya que con estos complejos se logro trabajar a cargas catalíticas de 0.01% mientras que, para los complejos reportados, la carga de catalizador a la que trabajaron fue del 1%.

Tabla 4.9. Comparación de la actividad catalítica de los catalizadores de molibdeno sintetizados con los de la literatura en la epoxidación de olefinas.

		TON / TOF (h⁻¹)				
Catalizador^a						
Sustrato						
Ciclohexeno	NR ^b	NR	NR	8291 / 2763	10826 / 3608	
Cicloocteno	1140 / 285	900 / 1080	310 / 1860	NR	NR	
1-Hexeno	NR	NR	NR	6216 / 2072	10673 / 3557	
1-Octeno	120 / 30	NR	143 / 6	NR	NR	
Limoneno	576 / 144	NR	330 / 73	721 / 240	6410 / 2136	

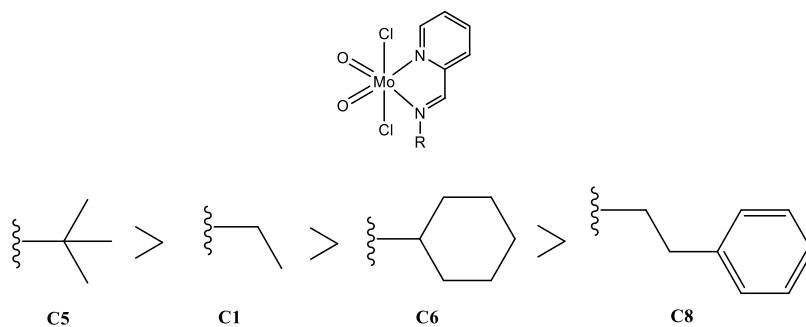
^a La carga catalítica utilizada para los complejos **C4** y **C5** fue el 0.01% mientras que la del resto de complejos del 1%. ^b NR: no reportado.

Se observó que la tendencia en la reactividad de los catalizadores sintetizados fue influenciada directamente por la densidad electrónica que aportan los sustituyentes presentes en los ligantes y por el impedimento estérico (**Gráfico 4.3**). En el caso de los complejos con cadenas lineales de diferentes tamaños, se observó que la actividad decae al aumentar el largo de la cadena alifática siendo el compuesto **C1** el que presentó la mayor actividad catalítica de los sustituyentes lineales (**Esquema 4.3**). El complejo **C5** el cual presenta el grupo terbutilo en su estructura generó la mayor actividad catalítica, seguido por los sustituyentes cíclicos hexil- y heptil- de los complejos **C6** y **C7** (**Esquema 4.4**).



Esquema 4.3. Influencia del tamaño del sustituyente en la reactividad de los complejos de molibdeno.

En el caso del complejo **C6** se esperaría que su reactividad fuera mayor a la del complejo **C1** ya que el sustituyente ciclohexilo aporta más densidad electrónica que el etilo pero al ser un sustituyente más voluminoso el impedimento estérico afecta su actividad catalítica.



Esquema 4.4. Tendencia en la reactividad de los complejos de molibdeno.

Con el fin de mejorar la reacción de epoxidación del estireno, α -metilestireno, limoneno y citral se aumentó la carga catalítica a 1% mol y se monitorio la reacción a diferentes tiempos, para este fin se trabajó con los complejos **C5**, **C6** y **C9**. Estos resultados se muestran en **Gráfico 4.5**, **Gráfico 4.6** y **Gráfico 4.7**.

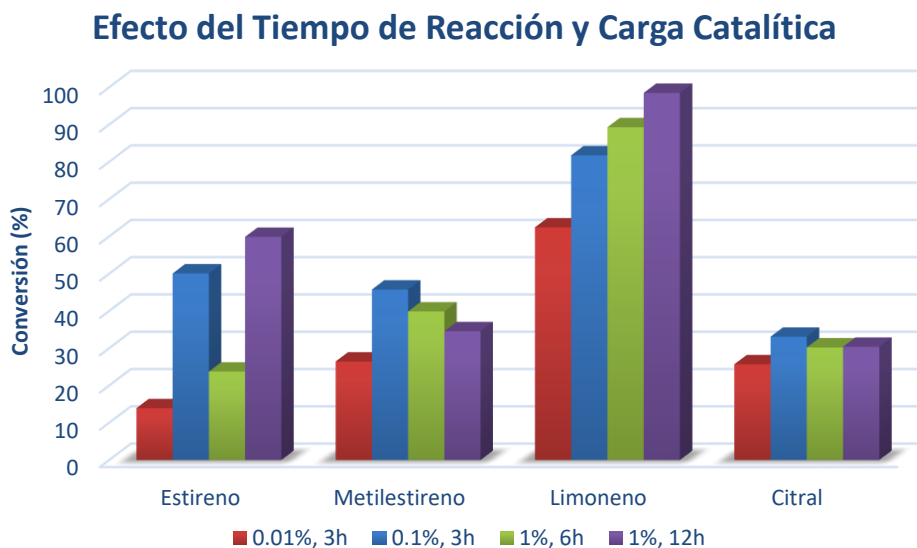


Gráfico 4.5. Reacción de epoxidación de diferentes olefinas catalizada con el complejo **C5** utilizando CH_2Cl_2 como disolvente a diferentes tiempos de reacción y cargas catalíticas.

Se puede observar que a pesar de aumentar la carga del catalizador al 1% mol y llevar la reacción hasta 12 horas, la conversión de la olefina al epóxido no aumento considerablemente, a excepción del limoneno para el cual fue posible obtener una conversión del 96% a 12 horas de reacción.

Efecto del Tiempo de Reacción y Carga Catalítica

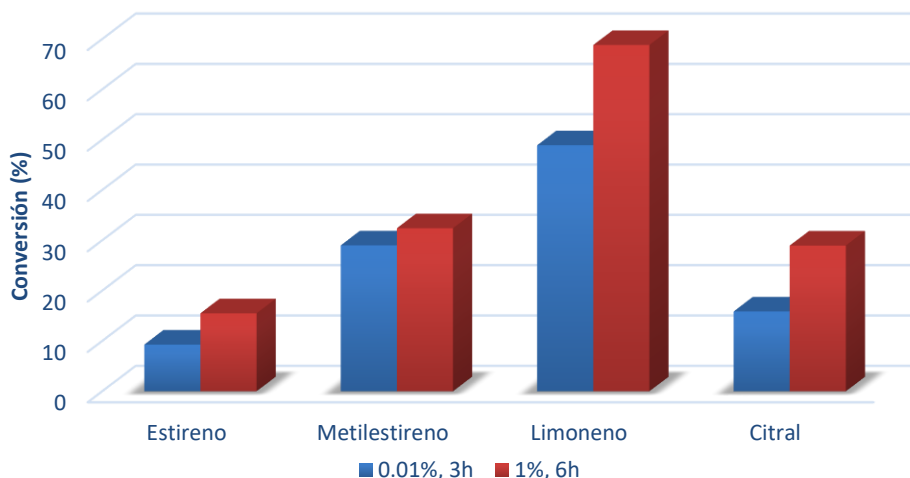


Gráfico 4.6. Reacción de epoxidación de diferentes olefinas catalizada con el complejo **C6** utilizando CH_2Cl_2 como disolvente a diferentes tiempos de reacción y cargas catalíticas.

De estas dos variables, se ve que la más relevante es el tiempo de reacción ya que hay una conversión más significativa que al aumentar la carga de catalizador. En todos estos casos la selectividad hacia el epóxido fue de más del 80%.

Efecto del Tiempo de Reacción y Carga Catalítica

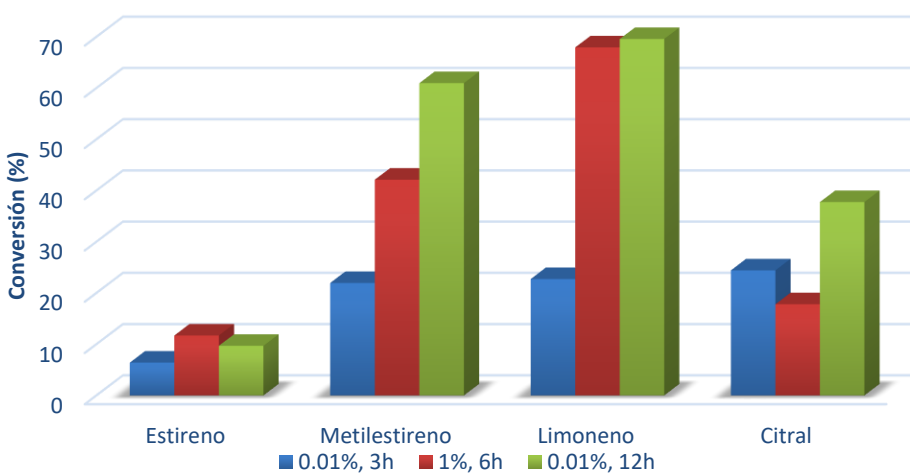


Gráfico 4.7. Reacción de epoxidación de diferentes olefinas catalizada con el complejo **C9** utilizando CH_2Cl_2 como disolvente a diferentes tiempos de reacción y cargas catalíticas.

Con la finalidad de evaluar la actividad catalítica del complejo **C5** en la epoxidación del ciclohexeno, se redujo la carga del catalizador a 0.001% molar y los resultados se compararon frente a los complejos **C6** y **C9**. Como se muestra en el **Gráfico 4.8**, a pesar de trabajar a muy bajas cargas los catalizadores presentaron un excelente comportamiento frente a la epoxidación generando conversiones mayores al 90%; demostrando nuevamente que el complejo **C5** es el mejor sistema, logrando una alta selectividad 91% y muy altos valores de TON y TOF de 72000 y 24000 h⁻¹ respectivamente.

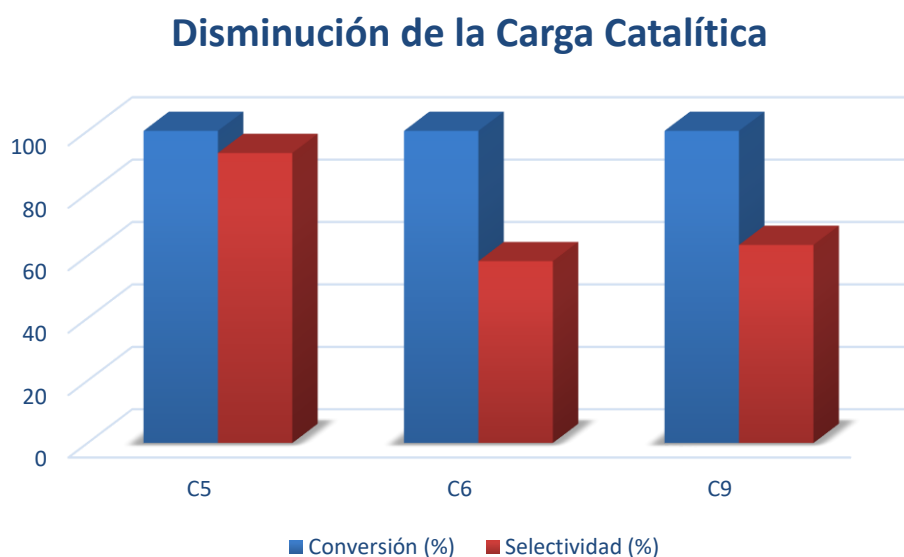


Gráfico 4.8. Reacción de epoxidación del ciclohexeno con los complejos **C5**, **C6** y **C9** a una carga catalítica de 0.001% mol, CH₂Cl₂ como disolvente y 3 horas de reacción.

CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES

Se sintetizaron once ligantes piridilimínicos (**L1-L11**), con la metodología empleada no fue necesaria la purificación de estos para llevar a cabo la síntesis de sus respectivos complejos.

Se sintetizaron nueve complejos de molibdeno (VI) (**C1-C9**), estos fueron polvos grisáceos y cafés. De cuatro de ellos se lograron obtener cristales (**C1, C6, C8 y C9**) los cuales presentaron geometría octaédrica distorcionada, con el ligante piridilimínico coordinado en posición *cis* al igual que los átomos de oxígeno y los átomos de cloro en posición apical.

Se encontró que todos los complejos tienen gran actividad catalítica para la epoxidación de olefinas lineales y cíclicas como el hexeno y ciclohexeno obteniendo conversiones de más del 90%. Mientras que, para olefinas como el limoneno, citral, estireno y α -metilestireno; la actividad catalítica decae drásticamente hasta 45%, 23% 10% y 15% respectivamente. En todos los casos se obtuvieron selectividades mayores al 80%.

Se encontró que la actividad catalítica de los complejos aumenta al tener sustituyentes más ramificados en la cadena lateral del ligante y disminuye al aumentar la longitud de la cadena.

Al disminuir la carga catalítica a 0.001% mol empelando los complejos **C5, C6 y C9**, se encontró que los tres catalizadores siguen teniendo actividad hacia la epoxidación del ciclohexeno, siendo el mejor catalizador el complejo **C5**, ya que logró la conversión del ciclohexeno a más del 95% con una selectividad del epóxido del 90%. Los valores de TON y TOF de este catalizador fueron de 72000 y 24000 h⁻¹ respectivamente, dicha actividad es mayor que catalizadores similares reportados en la literatura.

REFERENCIAS

- [1] J. McMurry, *Química Orgánica*, 8 ed., México: CENGAGE Learning, 2012, pp. 688-690.
- [2] P. Y. Bruice, *Química Orgánica*, 5 ed., México: Pearson Education, 2008, pp. 452-455.
- [3] F. Cavani and J. H. Teles, "Sustainability in catalytic oxidation: An alternative approach or a structural evolution?," *ChemSusChem*, vol. 2, no. 6. pp. 508–534, 2009.
- [4] T. Katsuki and K. B. Sharpless, "The first practical method for asymmetric epoxidation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 102, no. 18, pp. 5974–5976, 1980.
- [5] K. B. Sharpless, "Searching for New Reactivity," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 41, no. 12, pp. 2024–2032, 2002.
- [6] A. Murphy and T. D. P. Stack, "Discovery and optimization of rapid manganese catalysts for the epoxidation of terminal olefins," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 251, no. 1–2, pp. 78–88, 2006.
- [7] M. Çakıcı, H. Kılıç, S. Ulukanlı, and D. Ekinci, "Evidence for involvement of cationic intermediate in epoxidation of chiral allylic alcohols and unfunctionalised alkenes catalysed by MnIII(quinazolinone) complexes," *Tetrahedron*, vol. 74, no. 1, pp. 49–57, 2018.
- [8] S. Yu, C. X. Miao, D. Wang, S. Wang, C. Xia, and W. Sun, "Mn^{II} complexes with tetradentate N₄ ligands: Highly efficient catalysts for the epoxidation of olefins with H₂O₂," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 353–354, pp. 185–191, 2012.

- [9] D. E. De Vos, S. de Wildeman, B. F. Sels, P. J. Grobet, and P. A. Jacobs, "Selective Alkene Oxidation with H₂O₂ and a Heterogenized Mn Catalyst: Epoxidation and a New Entry to Vicinal cis-Diols," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 38, no. 7, pp. 980–983, 1999.
- [10] A. Bloodsworth, "Manganese-porphyrin reactions with lipids and lipoproteins," *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 28, no. 7, pp. 1017–1029, Apr. 2000.
- [11] I. Batinic-Haberle, A. Tovmasyan, and I. Spasojevic, "An educational overview of the chemistry, biochemistry and therapeutic aspects of Mn porphyrins - From superoxide dismutation to H₂O₂-driven pathways," *Redox Biol.*, vol. 5, pp. 43–65, 2015.
- [12] P. J. Pospisil, D. H. Carsten, and E. N. Jacobsen, "X-ray structural studies of highly enantioselective Mn(salen) epoxidation catalysts," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 2, no. 8, pp. 974–980, 1996.
- [13] K. Srinivasan and S. Perrier, "DUAL PATHWAYS FOR MANGANESE CATALYSIS OF OLEFIN," *J. Mol. Catal.*, vol. 36, pp. 297–317, 1986.
- [14] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, and E. N. Jacobsen, "Enantioselective Epoxidation of Unfunctionalized Olefins Catalyzed by (salen)manganese Complexes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 112, no. 7, pp. 2801–2803, 1990.
- [15] C. Linde, N. Koliaï, P. O. Norrby, and B. Åkermark, "Experimental evidence for multiple oxidation pathways in the (salen)Mn-catalyzed epoxidation of alkenes," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 8, no. 11, pp. 2568–2573, 2002.

- [16] S. Huber, M. Cokoja, and F. E. Kühn, "Historical landmarks of the application of molecular transition metal catalysts for olefin epoxidation," *J. Organomet. Chem.*, 2014.
- [17] G. Grivani, A. Ghavami, V. Eigner, M. Dušek, and A. D. Khalaji, "A new oxidovanadium(IV) Schiff base complex containing asymmetric tetradentate ONN'O' Schiff base ligand: Synthesis, characterization, crystal structure determination, thermal study and catalytic activity," *Chinese Chem. Lett.*, vol. 26, no. 6, pp. 779–784, 2015.
- [18] G. Grivani, G. Bruno, H. A. Rudbari, A. D. Khalaji, and P. Pourteimouri, "Synthesis, characterization and crystal structure determination of a new oxovanadium(IV) Schiff base complex: The catalytic activity in the epoxidation of cyclooctene," *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 18, no. 1, pp. 15–20, Apr. 2012.
- [19] M. Sedighipoor, A. H. Kianfar, W. A. K. Mahmood, and M. H. Azarian, "Epoxidation of alkenes by an oxidovanadium(IV) tetradentate Schiff base complex as an efficient catalyst with tert-butyl hydroperoxide," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 457, pp. 116–121, 2017.
- [20] C. C. Su, J. W. Reed, and E. S. Gould, "Metal Ion Catalysis of Oxygen-Transfer Reactions. II. Vanadium and Molybdenum Chelates as Catalysts in the Epoxidation of Cycloalkenes¹," *Inorg. Chem.*, vol. 12, no. 2, pp. 337–342, 1973.
- [21] R. A. Sheldon and J. A. Van doorn, "Metal-Catalyzed Epoxidation of Olefins with Organic Hydroperoxides," *J. Catal.*, vol. 31, pp. 427–437, 1973.

- [22] D. M. Boghaei and S. Mohebi, "Non-symmetrical tetradentate vanadyl Schiff base complexes derived from 1,2-phenylene diamine and 1,3-naphthalene diamine as catalysts for the oxidation of cyclohexene," *Tetrahedron*, vol. 58, no. 26, pp. 5357–5366, 2002.
- [23] D. M. Boghaei and S. Mohebi, "Synthesis, characterization and study of vanadyl tetradentate Schiff base complexes as catalyst in aerobic selective oxidation of olefins," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 179, no. 1–2, pp. 41–51, 2002.
- [24] F. E. Kühn, A. Scherbaum, and W. A. Herrmann, "Methyltrioxorhenium and its applications in olefin oxidation, metathesis and aldehyde olefination," *J. Organomet. Chem.*, vol. 689, no. 24 SPEC. ISS., pp. 4149–4164, 2004.
- [25] Z. Zhu and J. H. Espenson, "Organic reactions catalyzed by methylrhenium trioxide: Dehydration, amination, and disproportionation of alcohols," *J. Org. Chem.*, vol. 61, no. 1, pp. 324–328, 1996.
- [26] W. A. Herrmann, J. J. Haider, and R. W. Fischer, "Rhenium-catalyzed oxidation of arenes - An improved synthesis of vitamin K₃," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 138, no. 2–3, pp. 115–121, 1999.
- [27] F. E. Kühn, A. M. Santos, and W. A. Herrmann, "Organorhenium(VII) and organomolybdenum(VI) oxides: syntheses and application in olefin epoxidation," *Dalt. Trans.*, vol. 10, no. 15, p. 2483, 2005.
- [28] A. H. Klahn-Oliva and D. Sutton, "(Pentamethylcyclopentadienyl)trioxorhenium, (η^5 -C₅Me₅)ReO₃," *Organometallics*, vol. 3, no. 8, pp. 1313–1314, 1984.

- [29] C. Mealli, J. A. López, M. J. Calhorda, C. C. Romão, and W. A. Herrmann, "Re-C Bond Homolysis in Alkyl- and Arylrhenium Trioxides: A Qualitative MO Interpretation," *Inorg. Chem.*, vol. 33, no. 6, pp. 1139–1143, 1994.
- [30] C. J. Qiu, Y. C. Zhang, Y. Gao, and J. Q. Zhao, "Novel Schiff-base complexes of methyltrioxorhenium (VII) and their performances in epoxidation of cyclohexene," *J. Organomet. Chem.*, vol. 694, no. 21, pp. 3418–3424, 2009.
- [31] Y. Gao, Y. Zhang, C. Qiu, and J. Zhao, "Synthesis of di-nitrogen Schiff base complexes of methyltrioxorhenium(VII) and their application in epoxidation with aqueous hydrogen peroxide as oxidant," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 25, no. 1, pp. 54–60, 2011.
- [32] D. H. Woodmansee and A. Pfaltz, *Iron Catalysis*, vol. 33. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011.
- [33] G. Olivo, O. Cussó, and M. Costas, "Biologically Inspired C–H and C=C Oxidations with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Iron Coordination Complexes," *Chem. - An Asian J.*, vol. 11, no. 22, pp. 3148–3158, Nov. 2016.
- [34] N. A. Stephenson and A. T. Bell, "A study of the mechanism and kinetics of cyclooctene epoxidation catalyzed by iron(III) tetrakis(pentafluorophenyl) porphyrin," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 24, pp. 8635–8643, 2005.
- [35] A. R. McDonald and L. Que, "High-valent nonheme iron-oxo complexes: Synthesis, structure, and spectroscopy," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 257, no. 2, pp. 414–428, 2013.

- [36] T. A. Nijhuis, M. Makkee, J. A. Moulijn, and B. M. Weckhuysen, "The production of propene oxide: Catalytic processes and recent developments," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 10, pp. 3447–3459, 2006.
- [37] M. N. Sheng and J. G. Zajacek, "Hydroperoxide Oxidations Catalyzed by Metals," in *Journal of Organic Chemistry*, vol. 33, no. 2, 1968, pp. 418–432.
- [38] H. Mimoun, I. Sere de Roch, and L. Sajus, "Epoxydation des olefines par les complexes peroxydiques covalents du molybdene-VI," *Tetrahedron*, vol. 26, no. 1, pp. 37–50, 1970.
- [39] P. Chaumette, H. Mimoun, L. Saussine, J. Fischer, and A. Mitschler, "Peroxo and alkylperoxidic molybdenum(VI) complexes as intermediates in the epoxidation of olefins by alkyl hydroperoxides," *J. Organomet. Chem.*, vol. 250, no. 1, pp. 291–310, 1983.
- [40] K. B. Sharpless, "Mechanism of epoxidation of olefins by covalent peroxides of molybdenum(VI)," no. 1, pp. 295–296, 1972.
- [41] I. Sheikhsaie, A. Rezaeifard, N. Monadi, and S. Kaafi, "A novel tridentate Schiff base dioxo-molybdenum(VI) complex: Synthesis, crystal structure and catalytic performance in green oxidation of sulfides by urea hydrogen peroxide," *Polyhedron*, vol. 28, no. 4, pp. 733–738, 2009.
- [42] A. C. Coelho *et al.*, "Chemistry and catalytic activity of molybdenum(VI)-pyrazolylpyridine complexes in olefin epoxidation. Crystal structures of monomeric dioxo, dioxo- μ -oxo, and oxodiperoxo derivatives," *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 2, pp. 525–538, 2011.

- [43] S. Gago *et al.*, "Synthesis and catalytic properties in olefin epoxidation of octahedral dichloridodioxidomolybdenum(VI) complexes bearing N,N-dialkylamide ligands: Crystal structure of $[\text{Mo}_2\text{O}_4(\mu_2\text{-O})\text{Cl}_2(\text{dmf})_4]$," *Eur. J. Inorg. Chem.*, no. 29–30, pp. 4528–4537, 2009.
- [44] A. Rezaeifard, I. Sheikhsheiaie, N. Monadi, and M. Alipour, "Synthesis, characterization and pronounced epoxidation activity of cis-dioxo-molybdenum(VI) tridentate Schiff base complexes using tert-butyl hydroperoxide," *Polyhedron*, vol. 29, no. 13, pp. 2703–2709, 2010.
- [45] A. Günyar and F. E. Kühn, "Bidentate Lewis base adducts of molybdenum(VI): Ligand impact on catalytic performance and stability," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 319, no. 1–2, pp. 108–113, 2010.
- [46] M. Tašner, B. Prugovečki, Ž. Soldin, S. Prugovečki, L. Rukavina, and D. Matković-Čalogović, "Synthesis and characterization of oxomolybdenum(V) dinuclear complexes with β -alanine, L-serine and DL-isoleucine," *Polyhedron*, vol. 52, pp. 268–275, 2013.
- [47] W. Wang *et al.*, "Substituent effects on solvent-free epoxidation catalyzed by dioxomolybdenum(VI) complexes supported by ONO Schiff base ligands," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 431, pp. 176–183, 2015.
- [48] M. K. Hossain, J. A. Schachner, M. Haukka, A. Lehtonen, N. C. Mösch-Zanetti, and E. Nordlander, "Dioxidomolybdenum(VI) and tungsten(VI) complexes with tripodal amino bisphenolate ligands as epoxidation and oxo-transfer catalysts," *Polyhedron*, vol. 134, pp. 275–281, 2017.

- [49] M. Moshref Javadi *et al.*, "Oxidation of alkenes and sulfides catalyzed by a new binuclear molybdenum bis-oxazoline complex," *Polyhedron*, vol. 72, no. 3, pp. 19–26, Apr. 2014.
- [50] P. Traar, J. A. Schachner, B. Stanje, F. Belaj, and N. C. Mösch-Zanetti, "Dioxomolybdenum(VI) complexes with naphtholate-oxazoline ligands in catalytic epoxidation of olefins," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 385, pp. 54–60, Apr. 2014.
- [51] M. E. Judmaier, C. Holzer, M. Volpe, and N. C. Mösch-Zanetti, "Molybdenum(VI) dioxo complexes employing schiff base ligands with an intramolecular donor for highly selective olefin epoxidation," *Inorg. Chem.*, vol. 51, no. 18, pp. 9956–9966, 2012.
- [52] A. A. Valente *et al.*, "Dichloro and dimethyl dioxomolybdenum(VI)-diazabutadiene complexes as catalysts for the epoxidation of olefins," *New J. Chem.*, vol. 28, no. 2, pp. 308–313, 2004.
- [53] A. Günyar *et al.*, "Studies on bis(halogeno) dioxomolybdenum(VI)-bipyridine complexes: Synthesis and catalytic activity," *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, no. 40, pp. 8746–8754, 2009.
- [54] J. Cloete and S. F. Mapolie, "Functionalized pyridinyl-imine complexes of palladium as catalyst precursors for ethylene polymerization," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 243, no. 2, pp. 221–225, 2006.
- [55] S. Kim, E. Kim, H. J. Lee, and H. Lee, "Palladium(II) complexes containing N,N'-bidentate N-cycloalkyl 2-iminomethylpyridine and 2-iminomethylquinoline: Synthesis, characterisation and methyl methacrylate polymerisation," *Polyhedron*, vol. 69, pp. 149–155, 2014.

- [56] J. R. Pioquinto-Mendoza *et al.*, "A simple and facile to prepare Pd(II) complex containing the pyridyl imine ligand [C₅H₄N-2-CH₃C=N-(CH₂)₃NH₂]. Structural characterization and catalytic evaluation in Suzuki-Miyaura C-C coup," *J. Organomet. Chem.*, vol. 797, pp. 153–158, 2015.
- [57] J. M. Sibanyoni, G. B. Bagihalli, and S. F. Mapolie, "Binuclear Pd-methyl complexes of N,N'-{1,n}-alkanediyl-bis(pyridinyl-2-methanimine) ligands (n=5,8,9,10 and 12): Evaluation as catalysts precursors for phenylacetylene polymerization," *J. Organomet. Chem.*, vol. 700, pp. 93–102, 2012.
- [58] R. Chen, J. Bacsá, and S. F. Mapolie, "{N-alkyl-N-[pyridin-2-ylmethylene] amine} dichloro palladium(II) complexes: Synthesis, crystal structures and evaluation of their catalytic activities for ethylene polymerization," *Polyhedron*, vol. 22, no. 20, pp. 2855–2861, 2003.
- [59] B. A. Miles *et al.*, "Synthesis, characterization, and anticancer activities of lipophilic pyridinecarboxaldimine platinum(II) complexes," *Polyhedron*, vol. 108, pp. 23–29, 2016.
- [60] E. L. Stewart *et al.*, "Synthesis, characterization, and bioactivities of platinum(II) complexes bearing pyridinecarboxaldimines containing aliphatic groups," *Can. J. Chem.*, vol. 91, no. 2, pp. 131–136, Feb. 2013.
- [61] S. S. Balula *et al.*, "Epoxidation of olefins using a dichlorodioxomolybdenum(VI)-pyridylimine complex as catalyst," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 387, pp. 234–239, 2012.

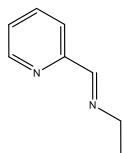
- [62] M. Schulz, M. Klopfleisch, H. Görls, M. Kahnes, and M. Westerhausen, "Synthesis and structural diversity of 2-pyridylmethylideneamine complexes of zinc(II) chloride," *Inorganica Chim. Acta*, 2009.
- [63] Amezcuita M. J. (2013). Síntesis de ligantes nitrogenados quirales: Aplicación a la preparación y su valoración en catálisis por coordinación (Tesis de doctorado). Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX.
- [64] M. Zeng, L. Li, and S. B. Herzon, "A highly active and air-stable ruthenium complex for the ambient temperature anti-markovnikov reductive hydration of terminal alkynes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 19, pp. 7058–7067, 2014.
- [65] C. W. Kee, "Assignment of O-O and Mo=O Stretching Frequencies of Molybdenum/Tungsten Complexes Revisited," *J. Chem.*, vol. 2015, 2015.
- [66] D. M. Haddleton *et al.*, "Atom transfer polymerization of methyl methacrylate mediated by alkylpyridylmethanimine type ligands, copper(I) bromide, and alkyl halides in hydrocarbon solution," *Macromolecules*, vol. 32, no. 7, pp. 2110–2119, 1999.
- [67] J. M. Gichumbi, H. B. Friedrich, and B. Omondi, "Synthesis and characterization of half-sandwich ruthenium(II) complexes with N-alkyl pyridyl-imine ligands and their application in transfer hydrogenation of ketones," *Transit. Met. Chem.*, 2016.
- [68] Y. Gao, Y. Zhang, C. Qiu, and J. Zhao, "Synthesis of di-nitrogen Schiff base complexes of methyltrioxorhenium(VII) and their application in epoxidation with aqueous hydrogen peroxide as oxidant," *Appl. Organomet. Chem.*, vol. 25, no. 1, pp. 54–60, 2011.

- [69] I. Yenmez, "Strukturanalyse und Darstellung einer neuen Gruppe von Fe(II)-, Co(II)- und Ni(II)-Komplexen nach synergistischer Extraktion," *Fresenius Z. Anal. Chem.* vol. 395, pp. 392–395, 1982.
- [70] S. Kim, E. Kim, H. J. Lee, and H. Lee, "Palladium(II) complexes containing N,N'-bidentate N-cycloalkyl 2-iminomethylpyridine and 2-iminomethylquinoline: Synthesis, characterisation and methyl methacrylate polymerisation," *Polyhedron*, vol. 69, pp. 149–155, 2014.
- [71] C. Binnani, R. K. Rai, D. Tyagi, S. M. Mobin, and S. K. Singh, "Ligand-Tuned C–H Bond Activation/Arylation of 2-Arylpyridines over Pyridine-Based N,O/N,N Ligated Ruthenium–Arene Complexes," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 2018, no. 12, pp. 1435–1445, 2018.
- [72] B. A. Miles *et al.*, "Synthesis, characterization, and anticancer activities of lipophilic pyridinecarboxaldimine platinum(II) complexes," *Polyhedron*, vol. 108, pp. 23–29, 2016.
- [73] K. A. Thompson, C. Kadwell, P. D. Boyle, and R. J. Puddephatt, "Reactivity of organoplatinum complexes containing appended alcohol functional groups: Activation of dioxygen and hydrogen peroxide," *J. Organomet. Chem.*, vol. 829, pp. 22–30, 2017.
- [74] G. S. Nyamato, S. O. Ojwach, and M. P. Akerman, "Potential Hemilabile (Imino)pyridine Palladium(II) Complexes as Selective Ethylene Dimerization Catalysts: An Experimental and Theoretical Approach," *Organometallics*, vol. 34, no. 23, pp. 5647–5657, 2015.

ANEXOS

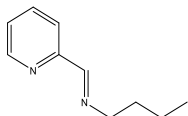
Resumen espectroscópico de los ligantes sintetizados

N-(piridin-2-il-metilen)-etanimina L1[66]



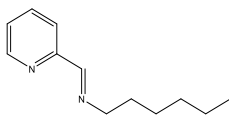
Aceite amarillo (98%), $C_8H_{10}N_2$. **1H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$ -d, δ ppm): 8.62–8.52 (d, 1H), 8.33 (s, 1H), 7.91 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.74–7.61 (t, 1H), 7.30–7.17 (t, 1H), 3.65 (q, $J = 7.2, 1.7$ Hz, 2H), 1.26 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). **^{13}C { 1H } RMN** (75 MHz, $CDCl_3$ -d, δ ppm): 161.2, 154.5, 149.3, 136.4, 124.5, 121.1, 55.5, 16.0. **IR** (ATR-FTIR, cm^{-1}), 1648 C=N (Imina) y 1585-1566 C=N (Pi). **EM** (DART, m/z): $[M+1]^+$ 135.

N-(piridin-2-il-metilen)-1-butanimina L2[67]



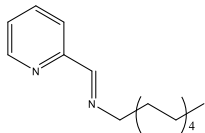
Aceite ámbar (93%), $C_{10}H_{14}N_2$. **1H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$ -d, δ ppm): 8.56 (d, $J = 4.8$ Hz, 1H), 8.30 (s, 1H), 7.91 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.66 (t, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.22 (t, $J = 7.5, 4.9$ Hz, 1H), 3.60 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.64 (p, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.41–1.23 (m, 2H), 0.87 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H). **^{13}C { 1H } RMN** (75 MHz, $CDCl_3$ -d, δ ppm): 161.65, 154.65, 149.37, 136.50, 124.56, 121.15, 61.24, 32.75, 20.41, 13.85. **IR** (ATR-FTIR, cm^{-1}): 1648 C=N (Imina) y 1586-1566 C=N (Pi). **EM** (DART, m/z): $[M+1]^+$ 163.

N-(piridin-2-il-metilen)-1-hexanimina L3[68]



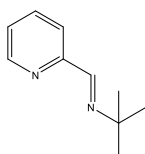
Aceite ámbar (99%), $C_{12}H_{18}N_2$. **1H RMN** (300 MHz, $CDCl_3$ -d, δ ppm): 8.64 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 8.37 (s, 1H), 7.98 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.73 (t, $J = 7.7, 1.5$ Hz, 1H), 7.33–7.25 (t, 1H), 3.67 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 1.72 (p, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.44–1.23 (m, 6H), 0.91–0.85 (t, 3H). **^{13}C { 1H } RMN** (75 MHz, $CDCl_3$ -d, δ ppm): 161.66, 154.67, 149.39, 136.53, 124.58, 121.18, 61.61, 31.64, 30.67, 27.02, 22.61, 14.07. **IR** (ATR-FTIR, cm^{-1}): 1648 C=N (Imina) y 1586-1566 C=N (Pi). **EM** (DART m/z): $[M+1]^+$ 191.

N-(piridin-2-il-metilen)-1-decanimina L4[69]



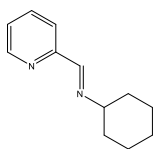
Aceite ámbar (90%), C₁₆H₂₆N₂. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 8.57 (d, *J* = 4.8 Hz, 1H), 8.30 (s, 1H), 7.91 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.66 (t, *J* = 7.7, 1.5 Hz, 1H), 7.26 – 7.21 (t, 1H), 3.59 (t, *J* = 7.0, 1.2 Hz, 2H), 1.70 – 1.59 (m, 2H), 1.22 (m, *J* = 22.2 Hz, 14H), 0.80 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H). **¹³C {¹H} RMN** (75 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 161.67, 154.70, 149.41, 136.53, 124.58, 121.18, 61.62, 31.90, 30.70, 29.59, 29.43, 29.33, 27.34, 22.68, 14.11. **IR** (ATR-FTIR, cm⁻¹): 1649 C=N (Imina) y 1586-1567 C=N (Pi). **EM** (DART, m/z): [M+1]⁺ 247.

N-(piridin-2-il-metilen)-1-tert-butylimina L5[67]



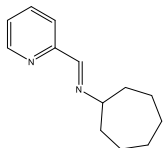
Aceite ámbar (92%), C₁₀H₁₄N₂. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 8.56 (d, *J* = 5.0, 1.8, 0.9 Hz, 1H), 8.30 (s, 1H), 7.95 (d, *J* = 8.0, 1.1 Hz, 1H), 7.65 (t, *J* = 7.6, 1.5 Hz, 1H), 7.33–7.06 (t, 1H), 1.25 (s, 9H). **¹³C {¹H} RMN** (76 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 156.41, 155.50, 149.24, 136.52, 124.40, 120.97, 57.83, 29.58. **IR** (ATR-FTIR, cm⁻¹): 1644 C=N (Imina) y 1587-1567 C=N (Pi). **EM** (DART, m/z): [M+1]⁺ 163.

N-(piridin-2-il-metilen)-1-Ciclohexanimina L6[67]



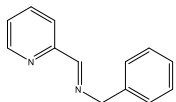
Aceite ámbar (93%), C₁₂H₁₆N₂. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 8.65–8.50 (d, 1H), 8.33 (s, 1H), 7.92 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.65 (t, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 1H), 7.22 (t, *J* = 7.4, 4.9, 1.2 Hz, 1H), 3.37–3.08 (m, 1H), 1.92–1.45 (m, 8H), 1.38–1.24 (m, 2H). **¹³C {¹H} RMN** (75 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 159.49, 154.93, 149.37, 136.48, 124.48, 121.38, 69.64, 34.17, 25.62, 24.71. **IR** (ATR-FTIR, cm⁻¹): 1646 C=N (Imina) y 1587-1566 C=N (Pi). **EM** (DART, m/z): [M+1]⁺ 189.

N-(piridin-2-il-metilen)-1-Cicloheptanimina L7[70]



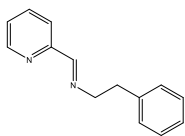
Aceite ámbar (93%), C₁₃H₁₈N₂. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 8.63 (d, J = 4.9, 1.3 Hz, 1H), 8.34 (s, 1H), 7.99 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.72 (t, J = 7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.28 (t, J = 7.5, 4.8, 1.2 Hz, 1H), 3.46 (m, J = 6.4 Hz, 1H), 1.83–1.74 (m, 6H), 1.65–1.52 (m, 6H). **¹³C {¹H} RMN** (75 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 158.72, 155.05, 149.38, 136.49, 124.44, 121.37, 72.25, 36.17, 28.49, 24.66. **IR** (ATR-FTIR, cm⁻¹): 1644 C=N (Imina) y 1586-1566 C=N (Pi). **EM** (DART, m/z): [M+1]⁺ 203.

N-(piridin-2-il-metilen)-1-Bencilimina L8[71]



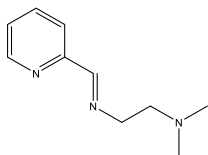
Aceite ámbar (84%), C₁₃H₁₂N₂. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 8.68 (d, J = 4.8, 0.9 Hz, 1H), 8.52 (s, 1H), 8.09 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.76 (t, J = 7.8, 1.7 Hz, 1H), 7.42–7.25 (m, 6H), 4.90 (s, 2H). **¹³C {¹H} RMN** (75 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 162.84, 154.52, 149.41, 138.68, 136.58, 128.58, 128.19, 127.18, 124.86, 121.37, 64.95. **IR** (ATR-FTIR, cm⁻¹): 1645 C=N (Imina) y 1585-1566 C=N (Pi). **EM** (DART, m/z): [M+1]⁺ 197.

N-(piridin-2-il-metilen)-1-bencenetanimina L9[72]



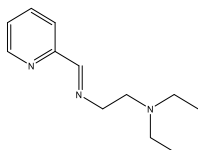
Aceite ámbar (99%), C₁₄H₁₄N₂. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 8.53 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 8.21 (s, 1H), 7.89 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.63 (t, J = 7.7, 1H), 7.24–7.07 (m, 6H), 3.84 (t, J = 7.6, 1.3 Hz, 2H), 2.95 (t, J = 7.5 Hz, 2H). **¹³C {¹H} RMN** (75 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 162.33, 154.48, 149.44, 139.69, 136.56, 128.95, 128.40, 126.21, 124.71, 121.27, 62.92, 37.33. **IR** (ATR-FTIR, cm⁻¹): 1647 C=N (Imina) y 1585-1566 C=N (Pi). **EM** (DART, m/z): [M+1]⁺ 211.

N¹, N¹-dimetil-N²-(piridin-2-il-metilen)-1-etanimina L10[73]



Aceite ámbar (89%), C₁₀H₁₅N₃. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 8.63 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 8.41 (s, 1H), 7.98 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.72 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.30 (t, J = 7.5, 4.9 Hz, 1H), 3.80 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 2.67 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 2.31 (s, 6H). **¹³C {¹H} RMN** (75 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 162.75, 154.44, 149.39, 136.50, 124.69, 121.35, 59.87, 59.47, 45.74. **IR** (ATR-FTIR, cm⁻¹): 1648 C=N (Imina) y 1586-1566 C=N (Pi). **EM** (DART, m/z): [M+1]⁺ 178.

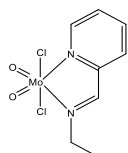
N¹, N¹-dietil-N²-(piridin-2-il-metilen)-1-etanimina L11[74]



Aceite ámbar (99%), C₁₂H₁₉N₃. **¹H NMR** (300 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 8.57 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 8.33 (s, 1H), 7.90 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.66 (t, J = 7.7, 1H), 7.28 – 7.20 (t, 1H), 3.72 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.82 – 2.69 (m, 2H), 2.55 (q, J = 7.1 Hz, 4H), 0.98 (t, J = 7.1 Hz, 6H). **¹³C {¹H} RMN** (75 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 162.64, 154.54, 149.41, 136.52, 124.64, 121.23, 59.53, 53.24, 47.50, 11.94. **IR** (ATR-FTIR, cm⁻¹): 1648 C=N (Imina) y 1586-1566 C=N (Pi). **EM** (DART, m/z): [M+1]⁺ 206.

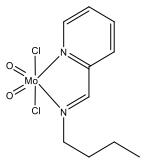
Resumen espectroscópico de los complejos sintetizados

[MoCl₂O₂(L1)] C1



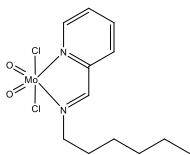
Sólido gris (92%), p.f. 125-127 °C, C₈H₁₀Cl₂MoN₂O₂, **Anal. Elem.** C: 27.28%, H: 3.12%, N: 7.65%. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 9.39 (d, J = 4.7 Hz, 1H), 8.38 (s, 1H), 8.13 (t, J = 6.4 Hz, 1H), 7.84 (d, J = 6.7 Hz, 1H), 7.77–7.69 (t, 1H), 4.34 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 1.64 (t, J = 7.1 Hz, 3H). **¹³C {¹H} RMN** (75 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 158.63, 152.53, 147.97, 140.83, 128.42, 128.12, 56.47, 14.79. **IR** (ATR-FTIR, cm⁻¹): 1647 C=N (Imina), 1597-1569 C=N (Pi), 939-904 (Mo=O). **EM** (ESI, m/z): [M-Cl]⁺ 298.

[MoCl₂O₂(L2)] C2



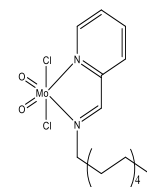
Sólido gris (82%), p.f. 94-96 °C, C₁₀H₁₄Cl₂MoN₂O₂, **Anal. Elem.** C: 34.98%, H: 3.99%, N: 6.31%. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 9.38 (d, J = 4.9 Hz, 1H), 8.33 (s, 1H), 8.13 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.83 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.73 (t, J = 7.6, 1H), 4.25 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.17–2.00 (p, 2H), 1.48–1.33 (m, 2H), 0.93 (t, J = 7.3 Hz, 3H). **¹³C {¹H} RMN** (75 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 159.21, 152.54, 147.90, 140.83, 128.44, 128.13, 62.12, 30.81, 20.22, 13.70. **IR** (ATR-FTIR, cm⁻¹): 1597 C=N (Pi), 937-904 (Mo=O). **EM** (ESI, m/z): [M+4Na]⁺ 453.

[MoCl₂O₂(L3)] C3



Sólido gris (76%), p.f. 122-123 °C, C₁₂H₁₈Cl₂MoN₂O₂, **Anal. Elem.** C: 34.39%, H: 4.97%, N: 6.42%. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 9.39 (d, J = 5.0 Hz, 1H), 8.32 (s, 1H), 8.12 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.82 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.72 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 4.24 (t, J = 7.3 Hz, 2H), 2.10 (p, J = 7.3 Hz, 2H), 1.37–1.24 (m, 6H), 0.82 (t, J = 6.9 Hz, 3H). **¹³C {¹H} RMN** (75 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 159.0, 152.52, 147.89, 140.73, 128.35, 127.98, 62.39, 31.35, 28.78, 26.67, 22.53, 14.03. **IR** (ATR-FTIR, cm⁻¹): 1647 C=N (Imina), 1597-1568 C=N (Pi), 936-901 (Mo=O). **EM** (ESI, m/z): [M+K+2Na]⁺ 492.

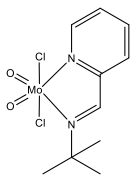
[MoCl₂O₂(L4)] C4



Sólido gris (90%), p.f. 94-96 °C, C₁₆H₂₆Cl₂MoN₂O₂, **Anal. Elem.** C: 40.81%, H: 6.06%, N: 5.67%. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 9.49 (d, J = 4.6 Hz, 1H), 8.41 (s, 1H), 8.21 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.90 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.82 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 4.33 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 2.19 (p, J = 7.4 Hz, 2H), 1.44–1.24 (m, 14H), 0.93 – 0.86 (t, 3H). **¹³C {¹H} RMN** (75 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 159.16, 152.51, 147.91, 140.84, 128.42, 128.12, 62.40, 31.89, 29.54, 29.51, 29.29, 29.20, 28.85, 27.01, 22.69, 14.14. **IR** (ATR-FTIR, cm⁻¹):

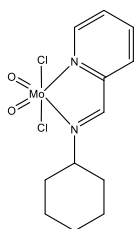
1646 C=N (Imina), 1598 C=N (Pi), 937-910 (Mo=O). **EM** (ESI, m/z): [M+4K]⁺ 604.

[MoCl₂O₂(L5)] **C5**



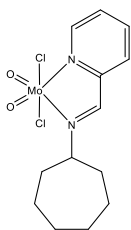
Sólido gris (86%), p.f. 137 °C (Desc.). C₁₀H₁₄Cl₂MoN₂O₂, **Anal. Elem.** C: 37.86%, H: 7.01%, N: 9.49%. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 9.42 (d, J = 4.7 Hz, 1H), 8.37 (s, 1H), 8.12 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.82 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.72 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 1.94 (s, 2H), 1.70 (s, 7H). **¹³C {¹H} RMN** (75 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 155.87, 152.40, 148.55, 140.62, 128.49, 128.20, 65.03, 29.43. **IR** (ATR-FTIR, cm⁻¹): 1634 C=N (Imina), 1597 C=N (Pi), 938-908 (Mo=O). **EM** (ESI, m/z): [M+2K]⁺ 436

[MoCl₂O₂(L6)] **C6**



Sólido gris (74%), p.f. 160 °C (Desc.). C₁₂H₁₆Cl₂MoN₂O₂, **Anal. Elem.** C: 36.96%, H: 4.44%, N: 6.80%. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 9.49 (d, J = 4.8 Hz, 1H), 8.39 (s, 1H), 8.11 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.79 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.71 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 4.26-4.18 (m, 1H), 2.28-2.24 (m, , 2H), 2.03-1.19 (m, 8H). **¹³C {¹H} RMN** (75 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 157.5, 152.4, 148.3, 140.6, 128.2, 128.0, 71.5, 33.0, 25.4, 25.2. **IR** (ATR-FTIR, cm⁻¹): 1637 C=N (Imina), 1594 C=N (Pi), 938-905 (Mo=O). **EM** (ESI, m/z): [M+2K+Na]⁺ 488.

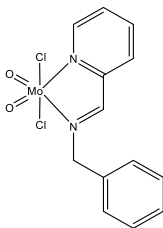
[MoCl₂O₂(L7)] **C7**



Sólido gris (91%), p.f. 170 °C (Desc.), C₁₃H₁₈Cl₂MoN₂O₂, **Anal. Elem.** C: 37.26%, H: 4.86%, N: 6.11%. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 9.38 (d, J = 4.9 Hz, 1H), 8.42 (s, 1H), 8.11 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.81 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.74-7.67 (t, 1H), 4.35 (m, 1H), 2.36-2.12 (m, 4H), 1.88-1.74 (m, 2H), 1.65-1.50 (m, 6H). **¹³C {¹H} RMN** (75 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 157.58,

152.32, 148.42, 140.70, 128.24, 128.11, 74.56, 35.09, 27.16, 25.05. **IR** (ATR-FTIR, cm^{-1}): 1639 C=N (Imina), 1595 C=N (Pi), 939-910 (Mo=O). **EM** (ESI, m/z): $[\text{M}+3\text{K}]^+$ 518.

[MoCl₂O₂(L8)] **C8**

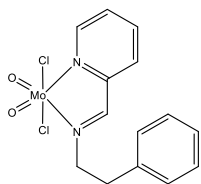


Sólido café (80%), p.f. 128 °C (Desc.). C₁₃H₁₂Cl₂MoN₂O₂,

Anal. Elem. C: 44.18%, H: 4.29%, N: 7.53%. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 9.42 (d, J = 4.6 Hz, 1H), 8.05 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.88 (s, J = 2.0 Hz, 1H), 7.73–7.67 (m, 1H), 7.64 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.44–7.35 (m, 5H), 5.56 (s, 2H).

¹³C {¹H} RMN (75 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 158.68, 152.62, 148.04, 140.63, 133.08, 130.64, 129.50, 129.29, 128.28, 128.24, 63.07. **IR** (ATR-FTIR, cm^{-1}): 1642 C=N (Imina), 1598 C=N (Pi), 938-910 (Mo=O). **EM** (ESI, m/z): $[\text{M}+\text{K}]^+$ 434.

[MoCl₂O₂(L9)] **C9**

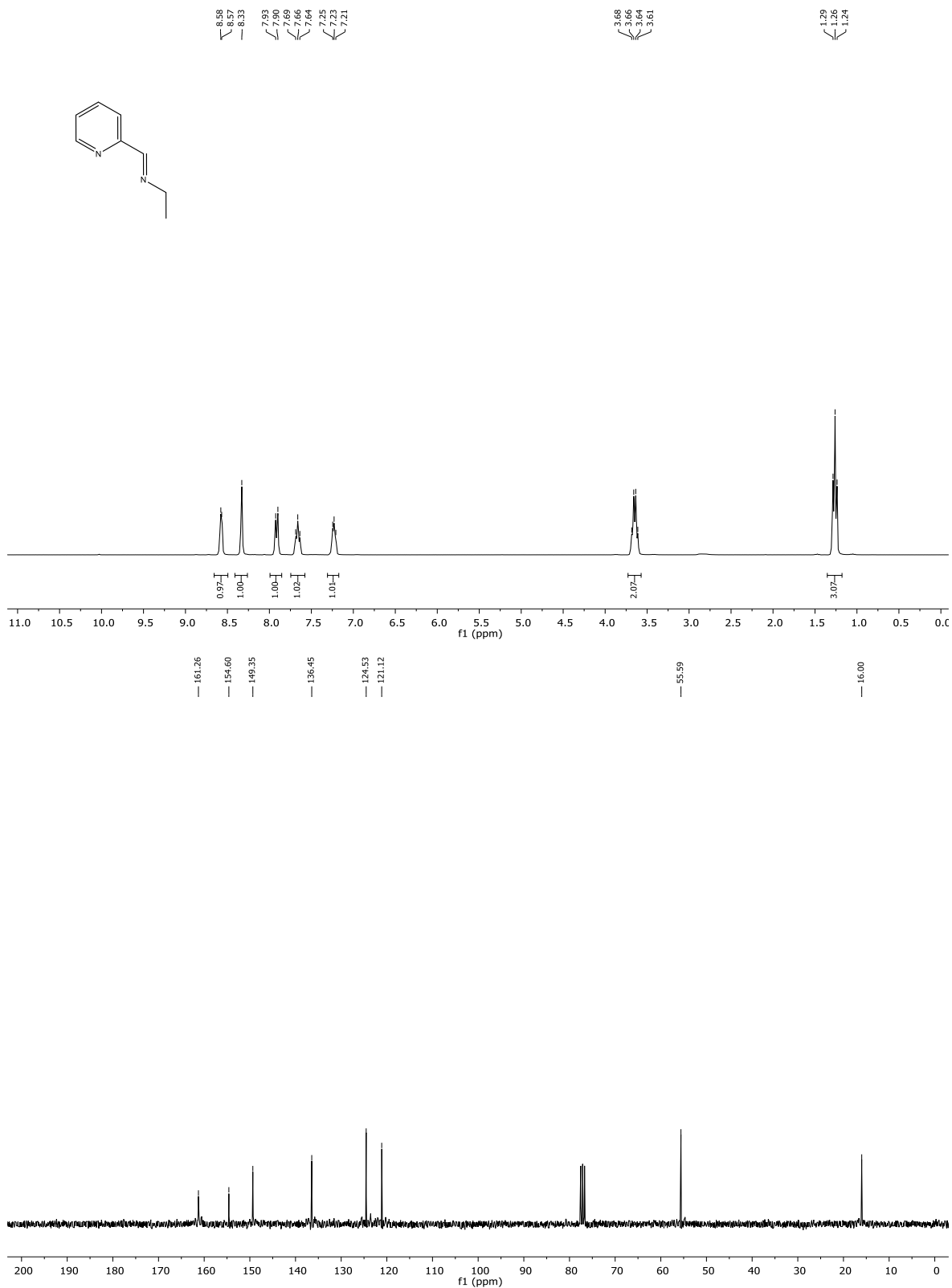


Sólido café (79%), p.f. 121-124 °C, C₁₄H₁₄Cl₂MoN₂O₂,

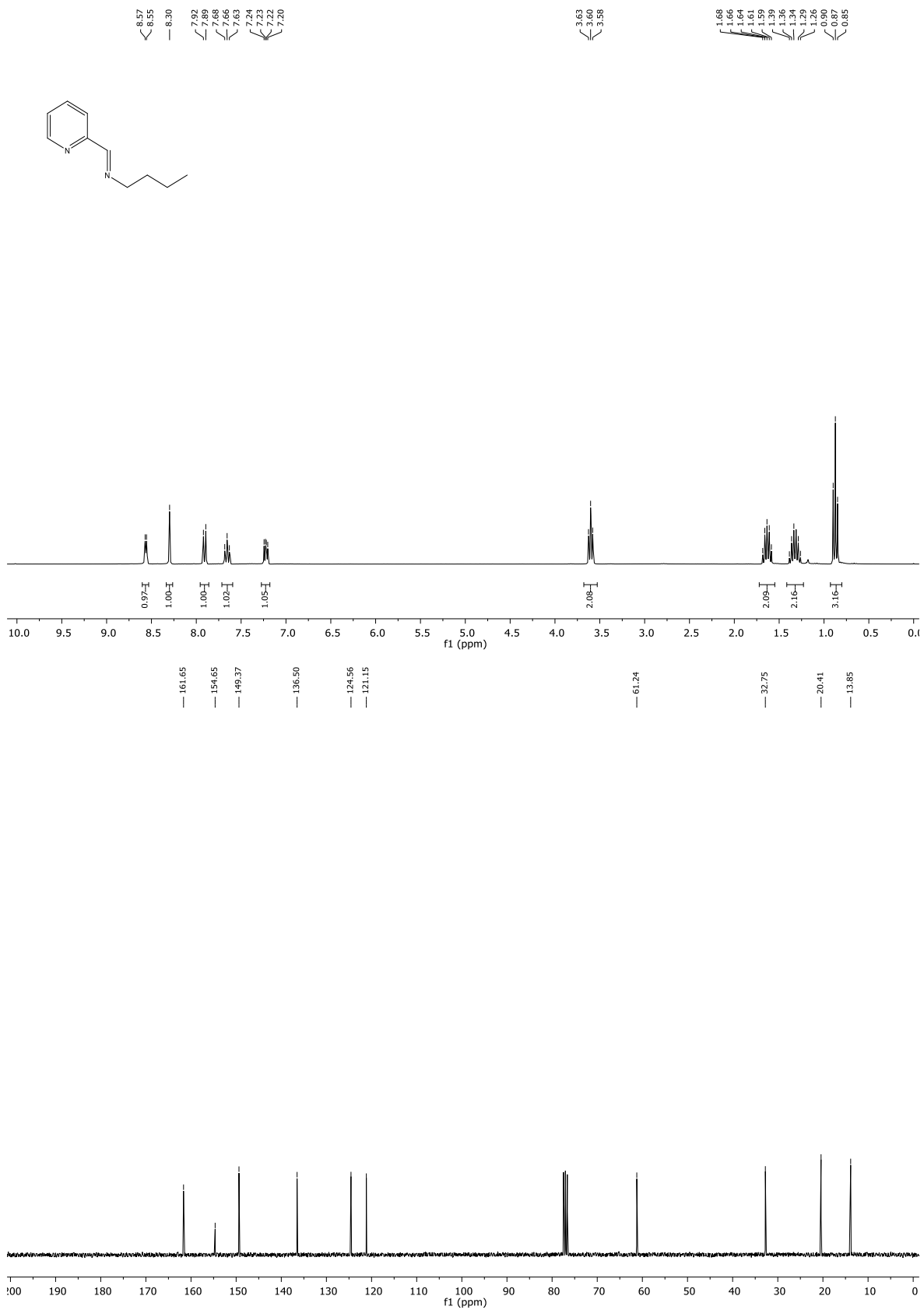
Anal. Elem. C: 40.48%, H: 3.54%, N: 6.27%. **¹H RMN** (300 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 9.52–9.42 (d, 1H), 8.15 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.97 (s, 1H), 7.83–7.74 (t, 1H), 7.71 (d, J

= 7.6 Hz, 1H), 7.40–7.23 (m, 5H), 4.57 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 3.46 (t, J = 7.1 Hz, 2H). **¹³C {¹H} RMN** (75 MHz, CDCl₃-d, δ ppm): 159.67, 152.54, 147.68, 140.75, 137.83, 129.28, 128.76, 128.49, 128.02, 126.94, 63.28, 35.09. **IR** (ATR-FTIR, cm^{-1}): 1645 C=N (Imina), 1598-1567 C=N (Pi), 939-901 (Mo=O). **EM** (ESI, m/z): $[\text{M}+3\text{K}+\text{Na}]^+$ 548.

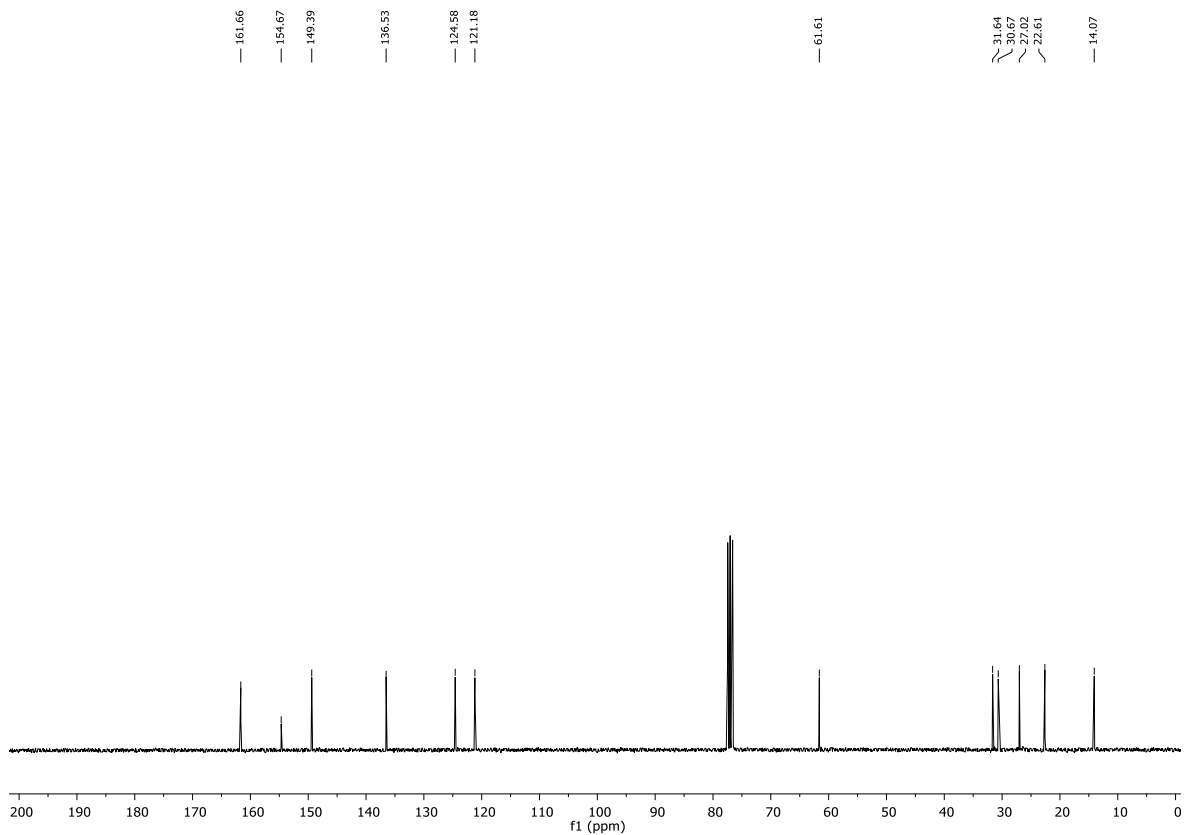
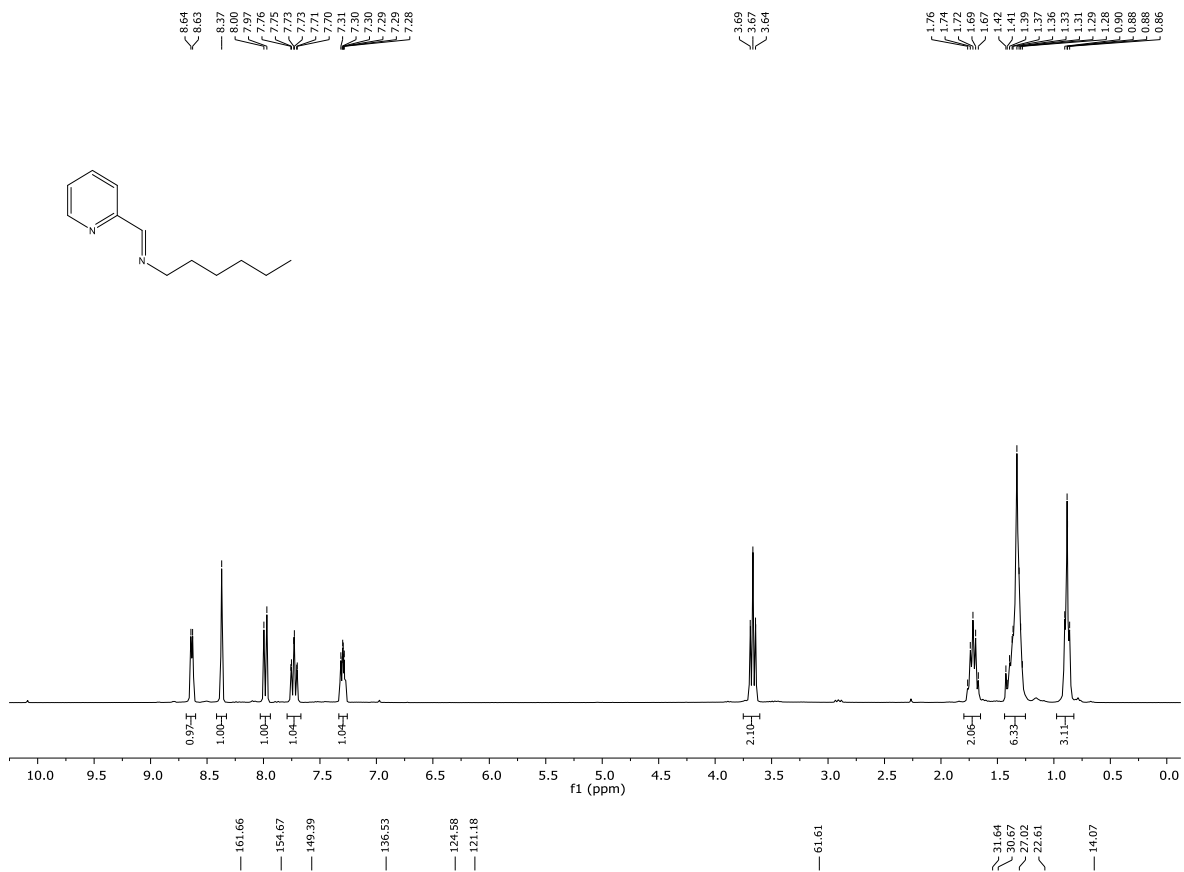
Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de los ligandos sintetizados



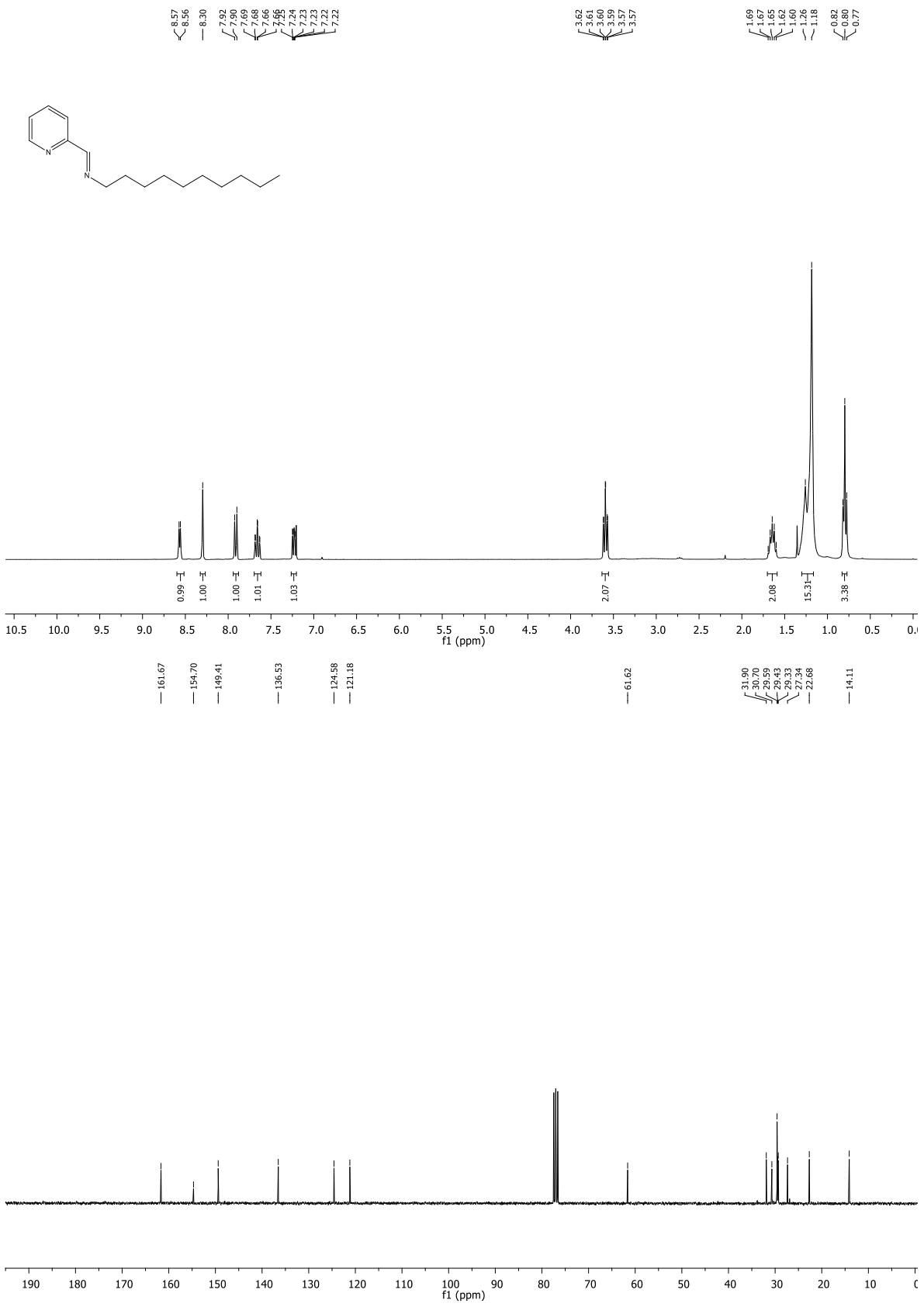
N-(Piridin-2-il-metilen)-1-etanimina L1



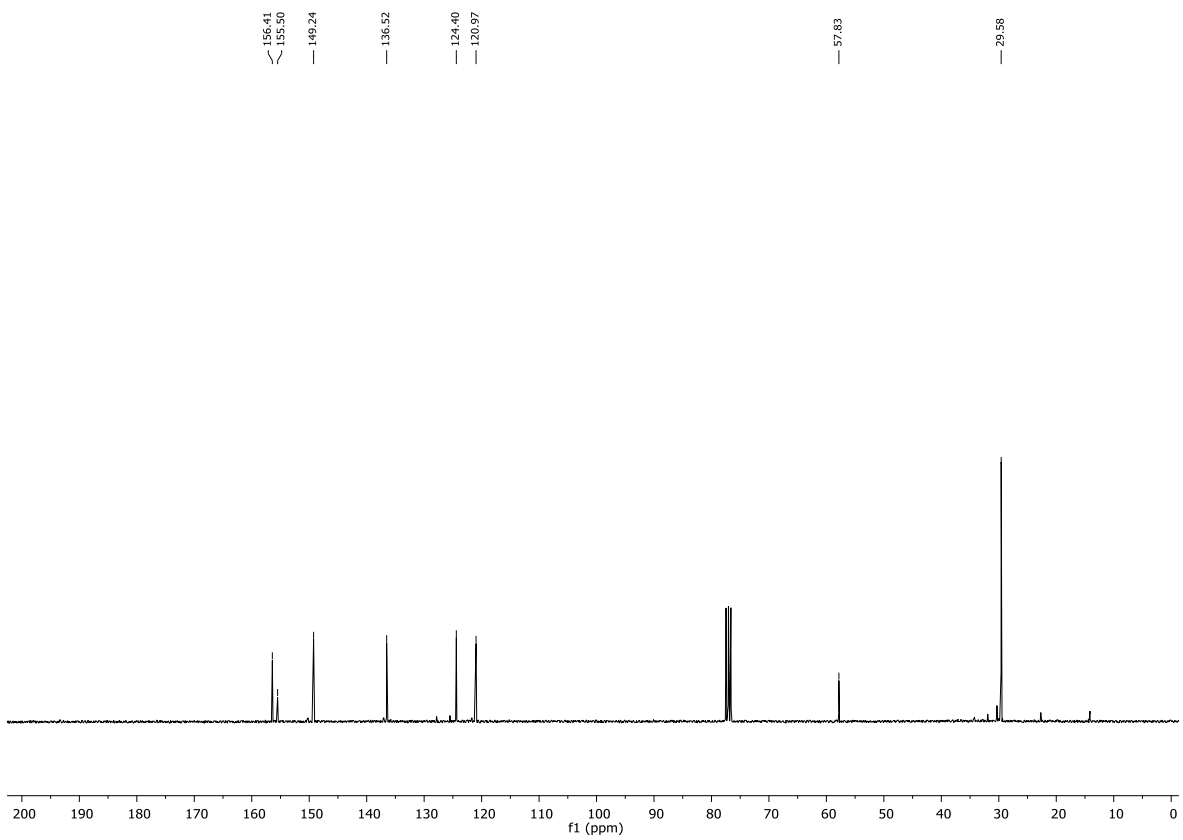
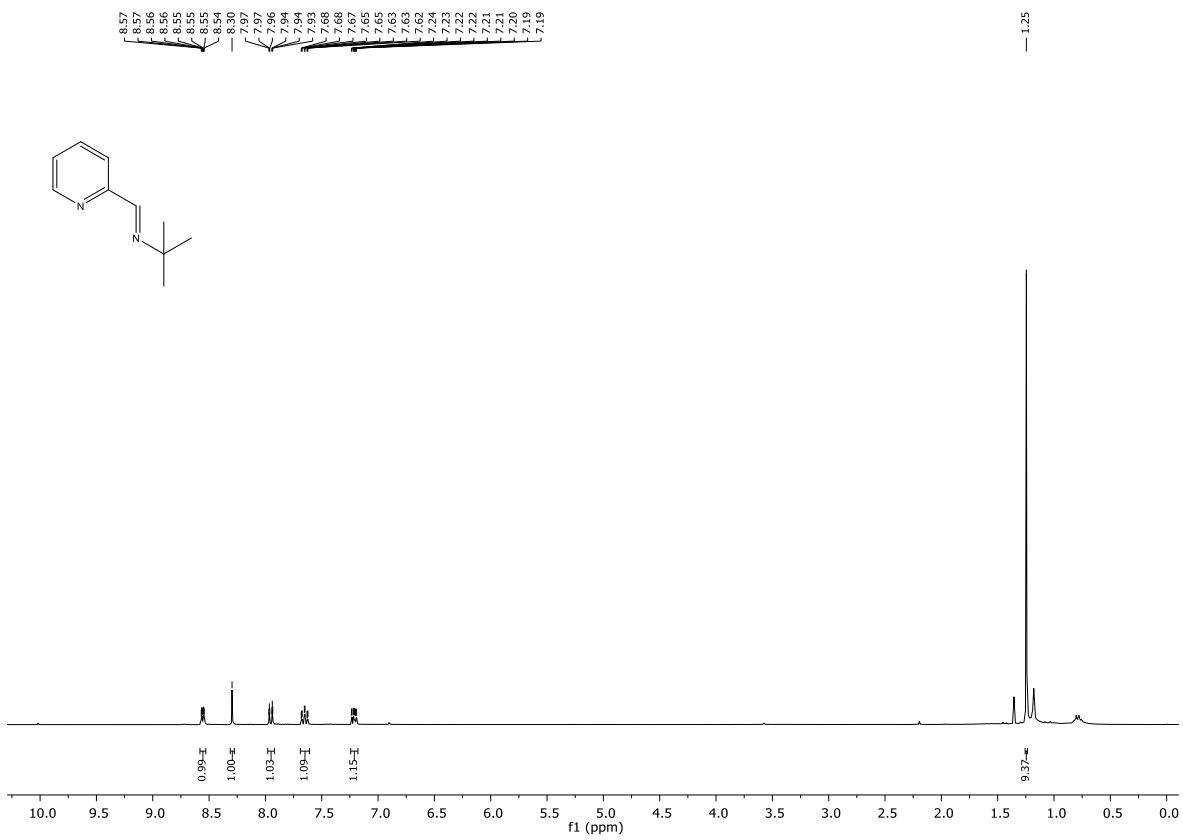
N-(Piridin-2-il-metilen)-1-butanimina L2



N-(Piridin-2-il-metilen)-1-hexanimina L3

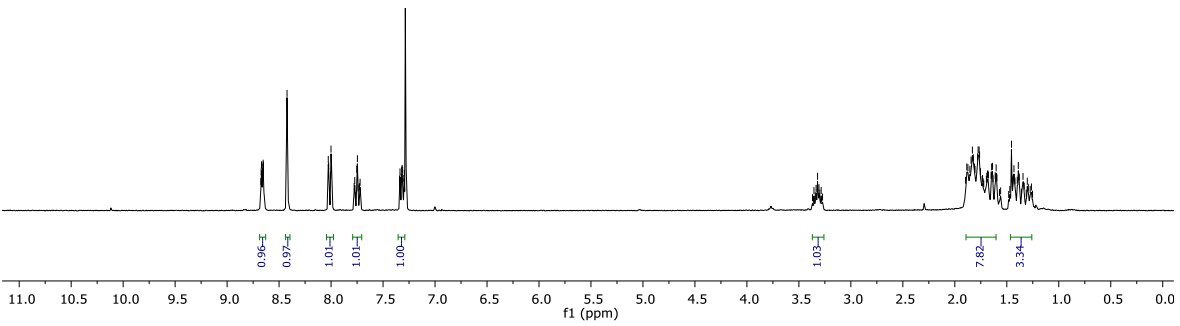
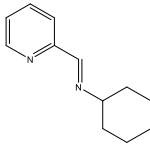


N-(Piridin-2-il-metilen)-1-decanimina L4



N-(Piridin-2-il-metilen)-1-tert-butylimina L5

8.68
8.67
8.67
8.66
8.66
8.65
8.65
8.42
8.03
8.02
8.00
8.00
7.78
7.77
7.76
7.75
7.74
7.73
7.72
7.72
7.34
7.34
7.32
7.32
7.32
7.31
7.30
7.30
3.36
3.33
3.32
3.31
3.30
3.29
3.29
1.89
1.87
1.86
1.84
1.83
1.83
1.81
1.81
1.78
1.78
1.77
1.75
1.75
1.74
1.73
1.73
1.72
1.72
1.69
1.69
1.68
1.68
1.65
1.65
1.64
1.63
1.61
1.61
1.60
1.60
1.59
1.59
1.57
1.57
1.48
1.47
1.45
1.45
1.44
1.44
1.42
1.42
1.39
1.38
1.38
1.36
1.36
1.33
1.33
1.31
1.30
1.29
1.27
1.25

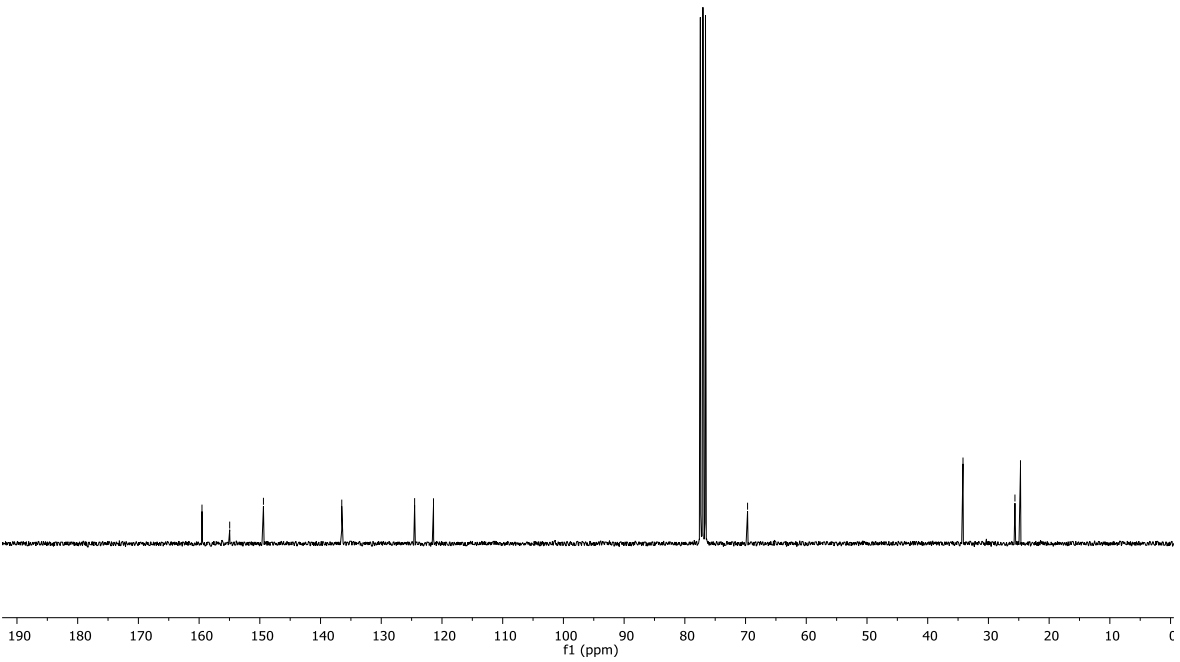


DMM-L9.30.fid

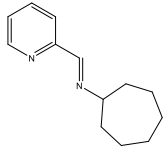
159.53
154.96
149.41
136.51
124.51
121.40

69.67

34.19
25.53
24.72

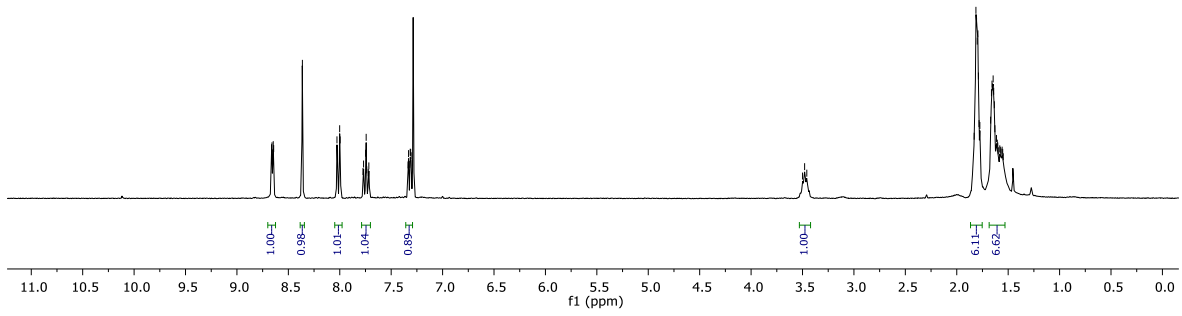


N-(Piridin-2-il-metilen)-1-Ciclohexanimina L6



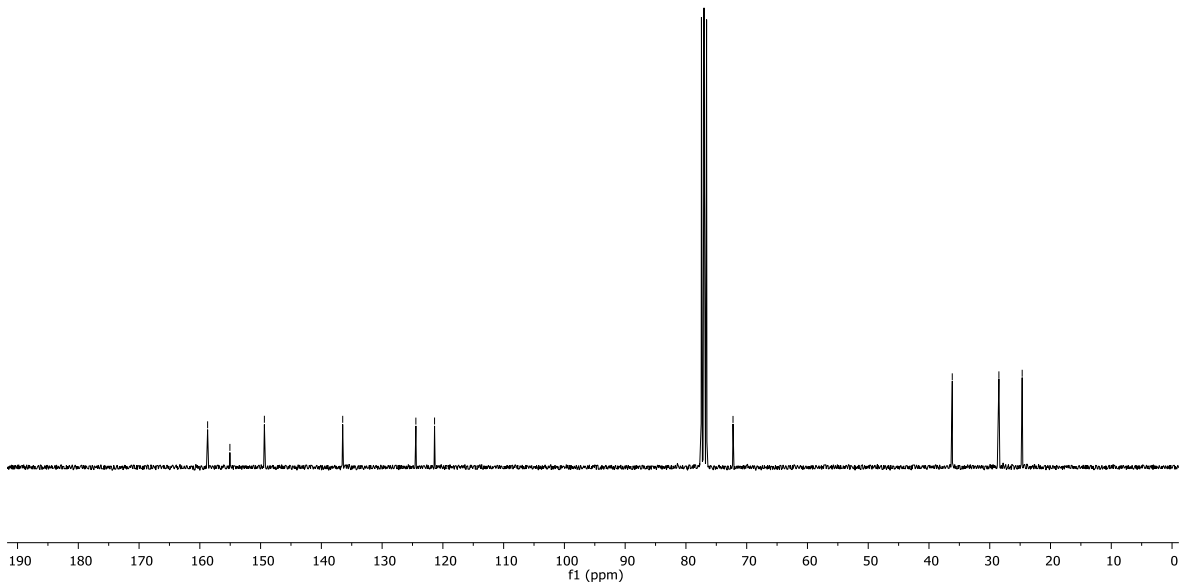
8.66
8.64
8.65
8.64
8.36
8.03
8.02
8.00
8.00
7.77
7.75
7.74
7.74
7.74
7.72
7.34
7.33
7.32
7.32
7.31
7.31
7.29

3.50
3.48
3.46
1.83
1.81
1.80
1.79
1.78
1.78
1.67
1.66
1.65
1.65
1.65
1.64
1.63
1.63
1.61
1.61
1.60
1.60
1.59
1.59
1.57
1.55
1.55

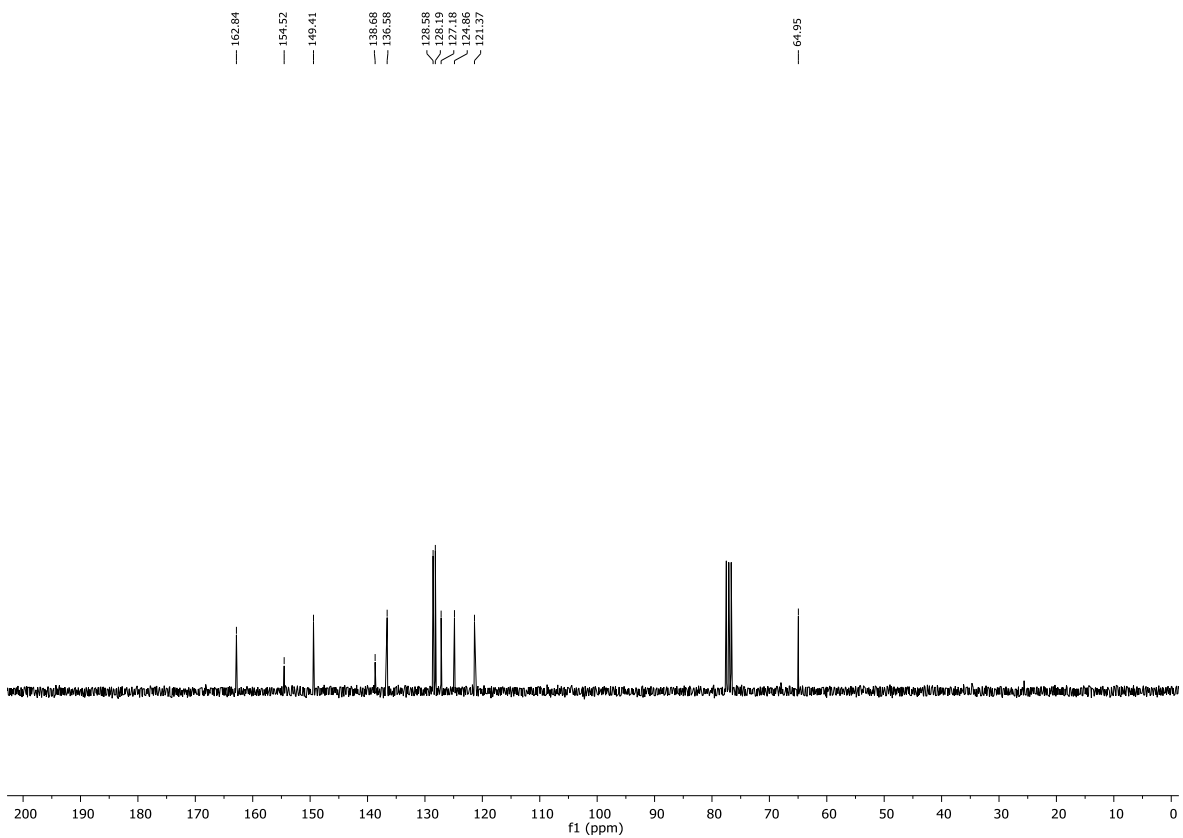
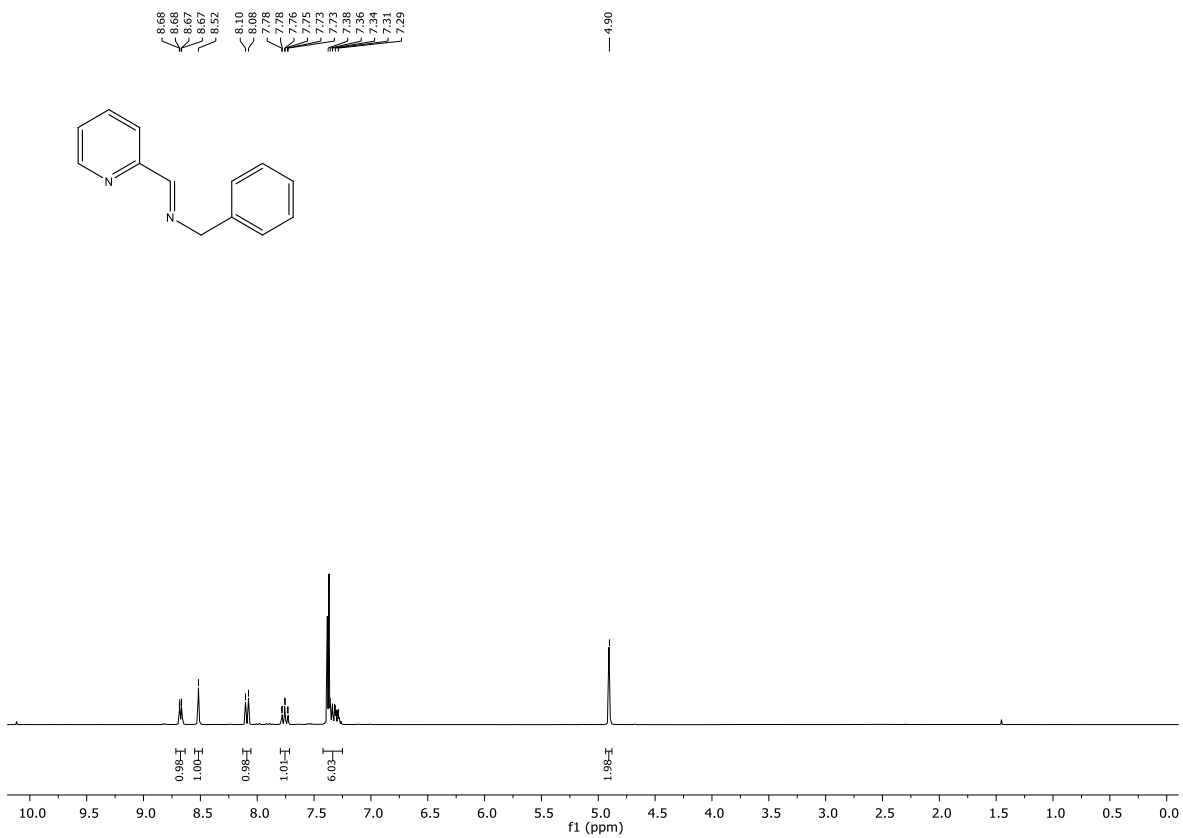


DMM-L16.50.fid

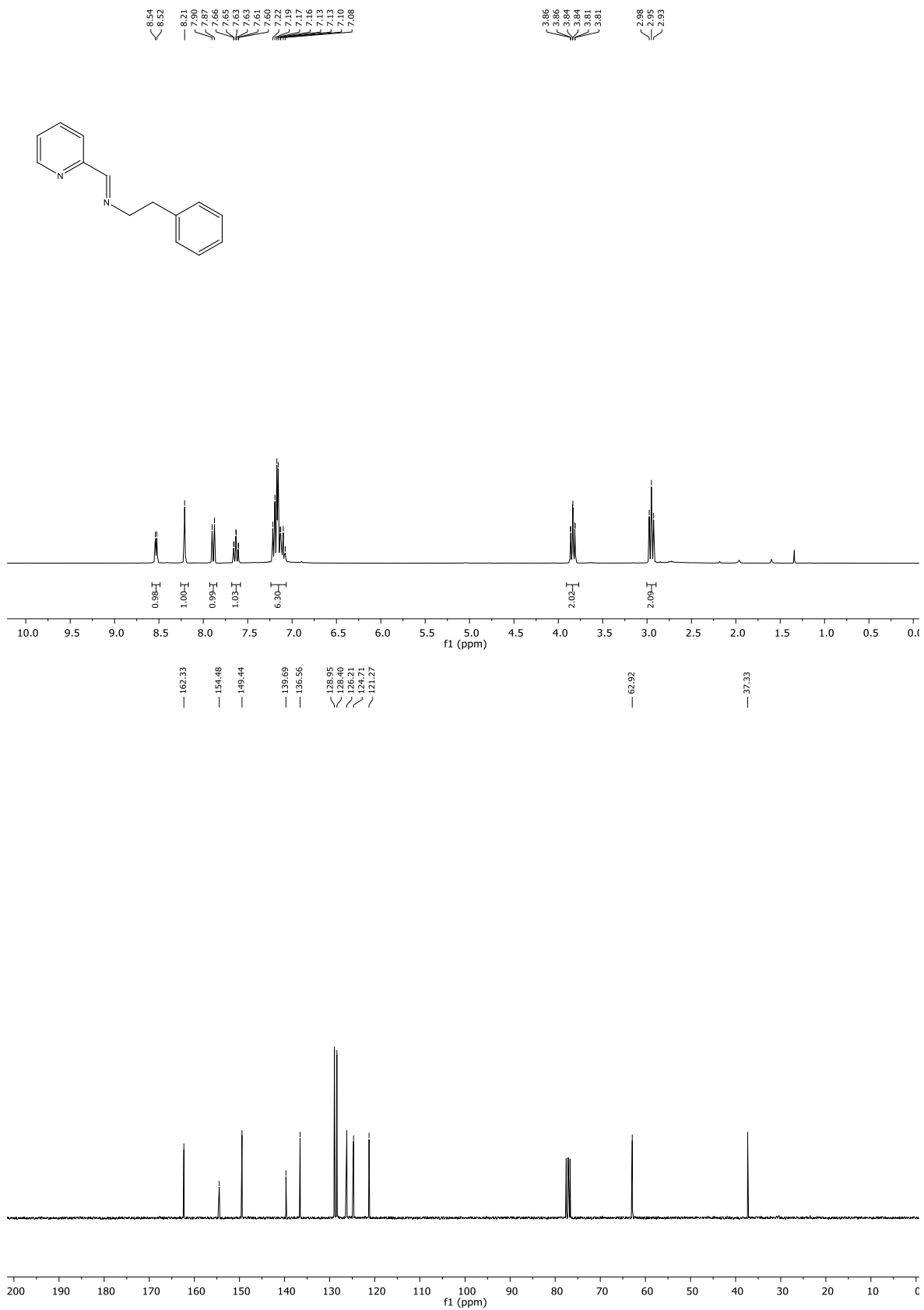
158.72
155.05
149.38
136.49
124.44
121.37
72.25
36.17
28.49
24.66



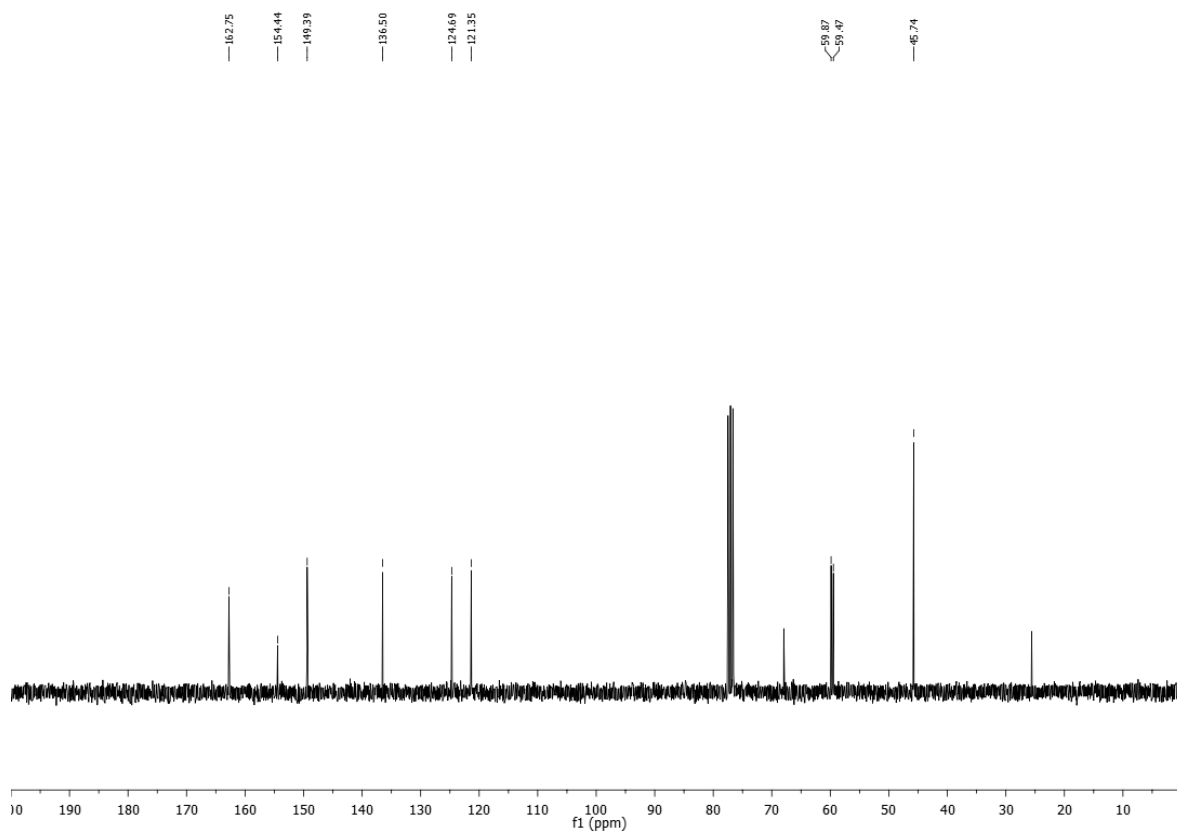
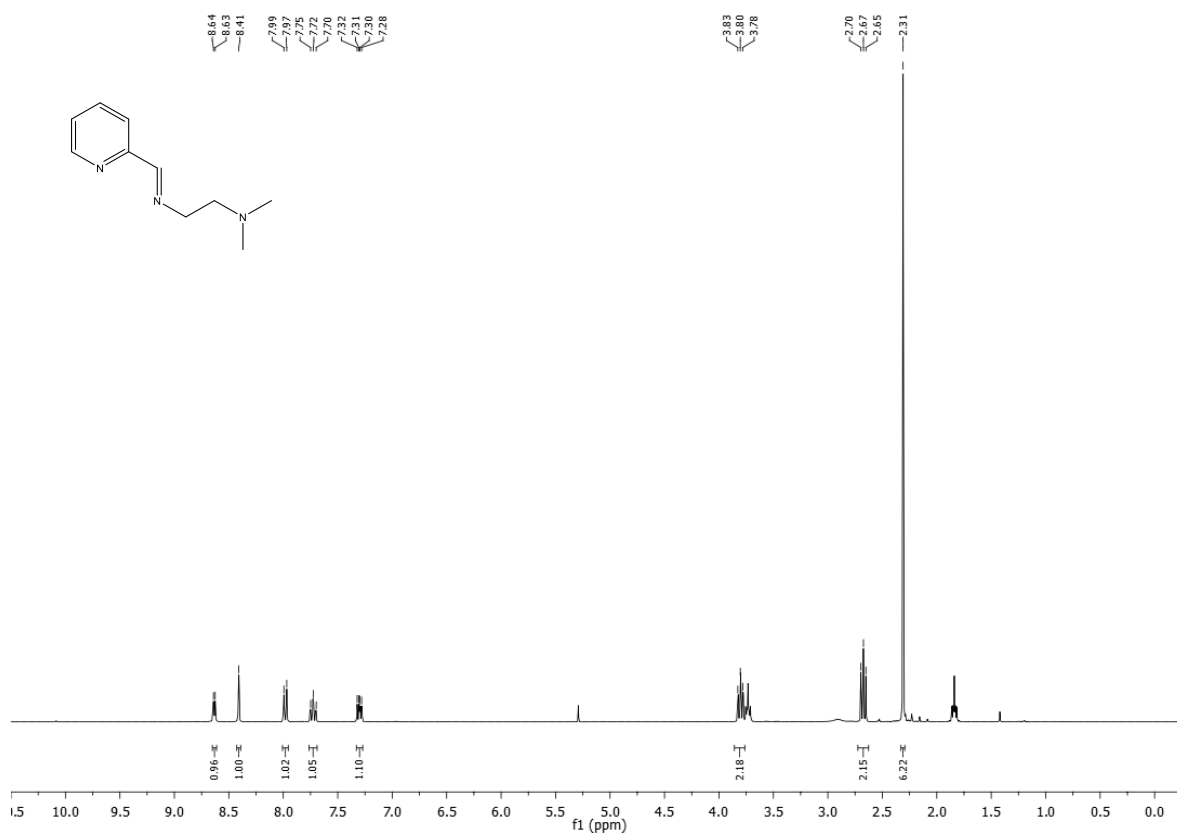
N-(Piridin-2-il-metilen)-1-Cicloheptanimina L7



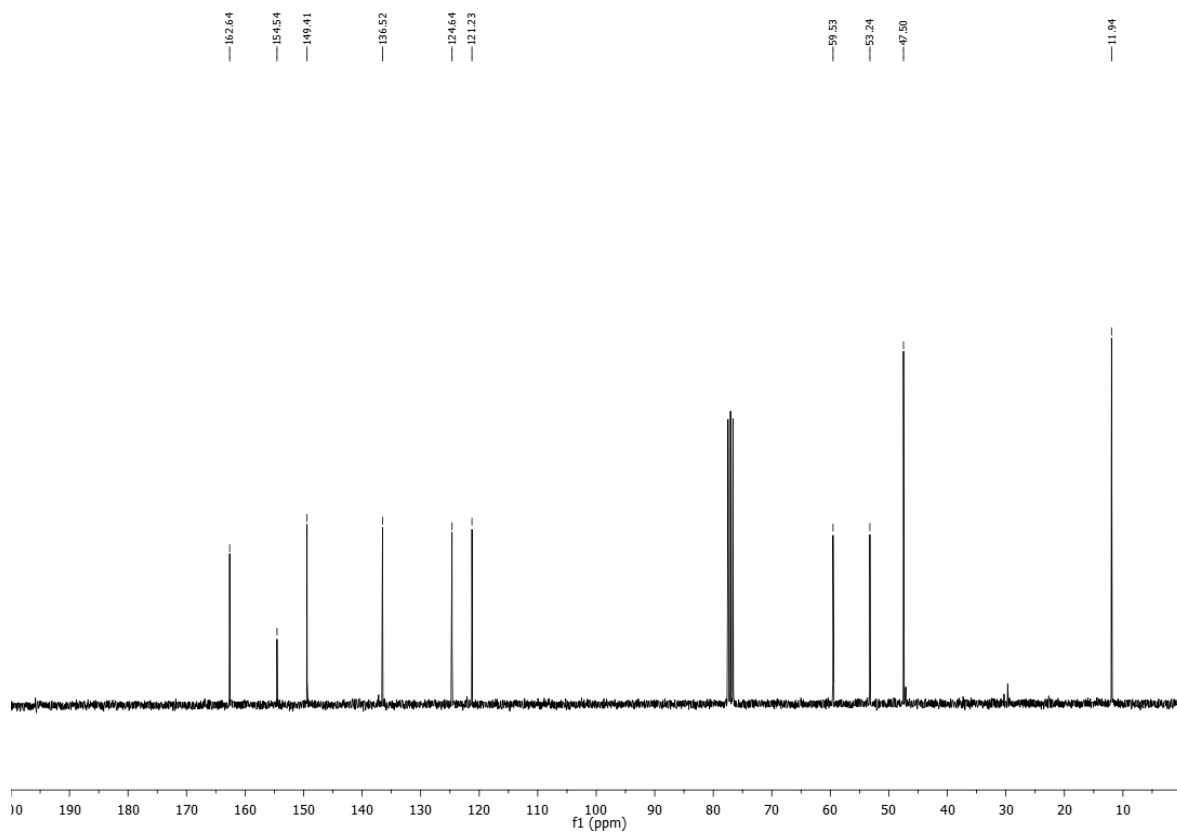
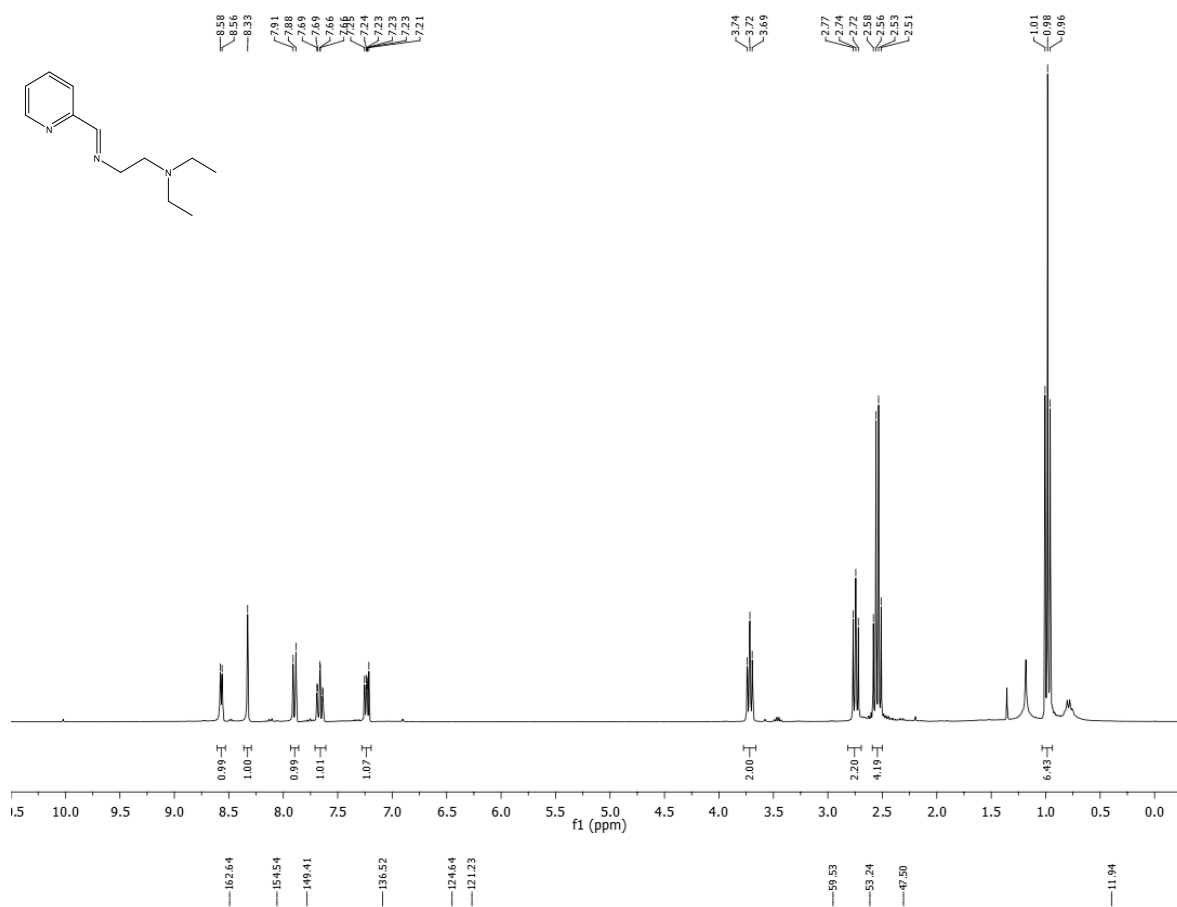
N-(Piridin-2-il-metilen)-1-Bencilimina L8



N-(Piridin-2-il-metilen)-1-bencenetanimina L9

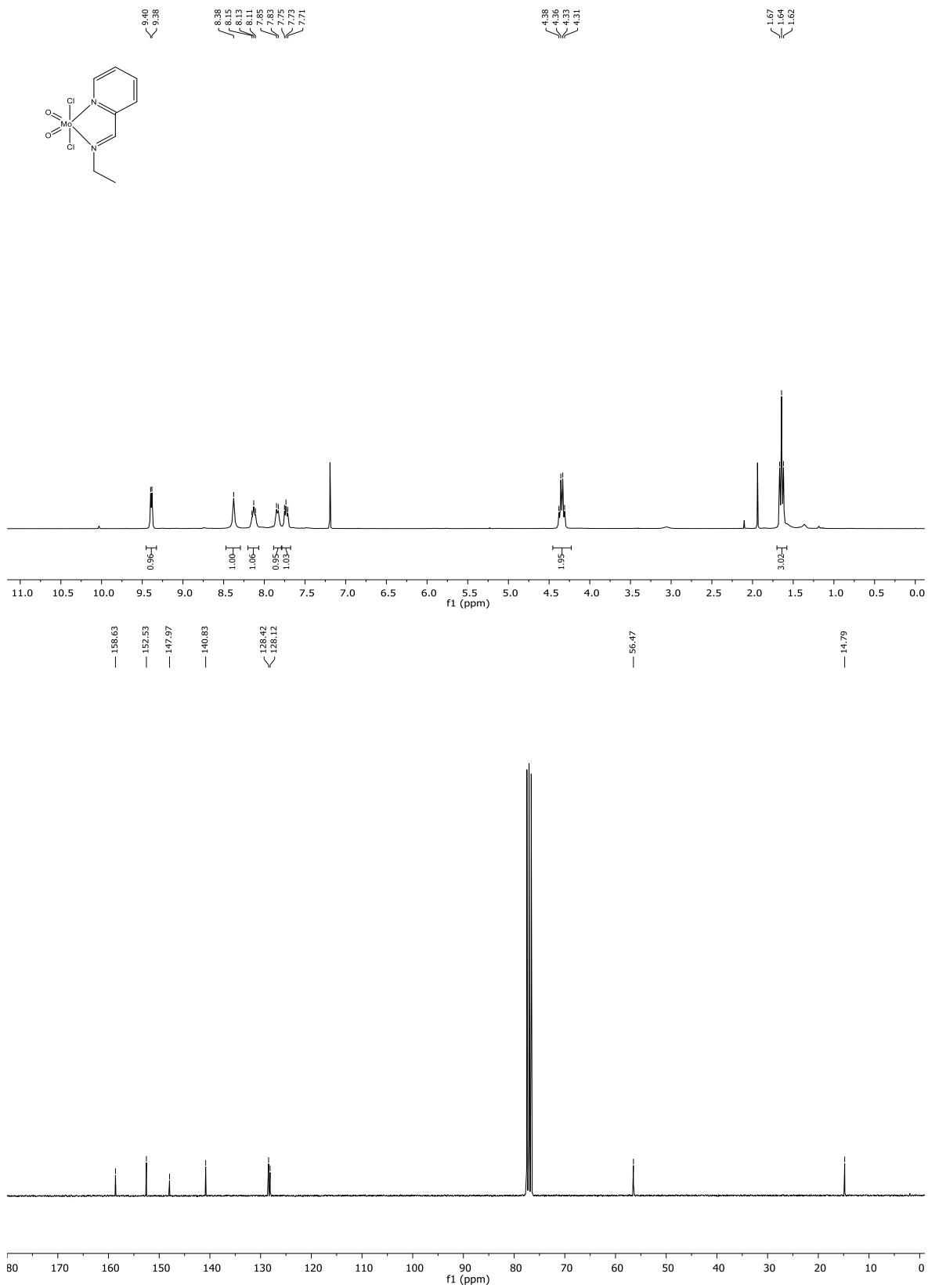


N¹, N¹-Dimetil-N²-(piridin-2-il-metilen)-1-etanimina L10

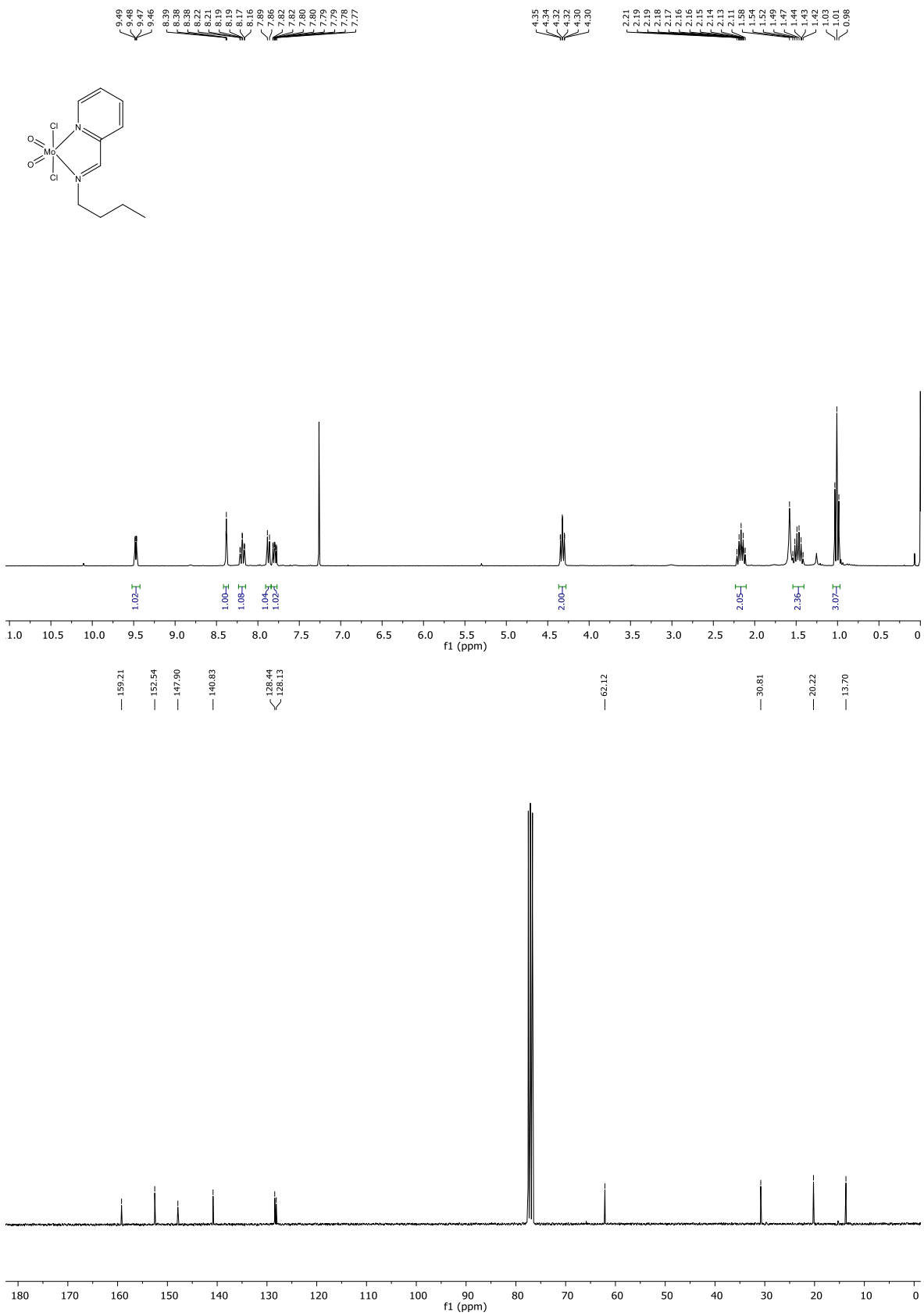


N¹,N¹-Dietil-N²-(piridin-2-il-metilen)-1-etanimina L11

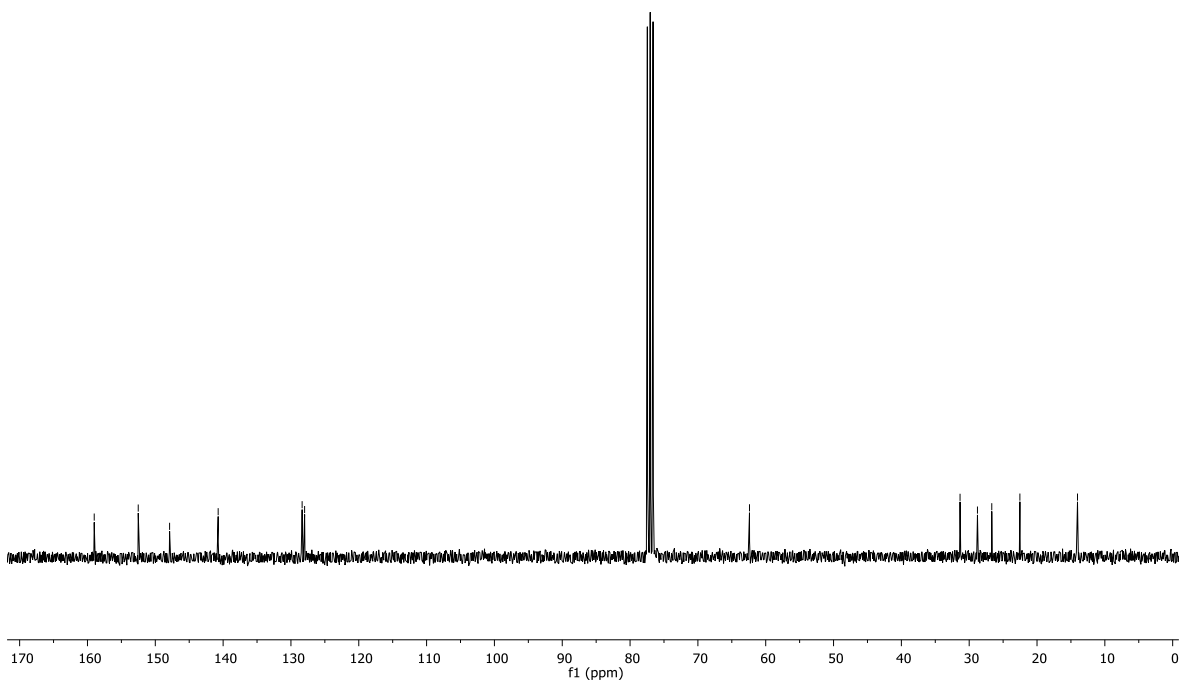
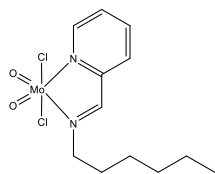
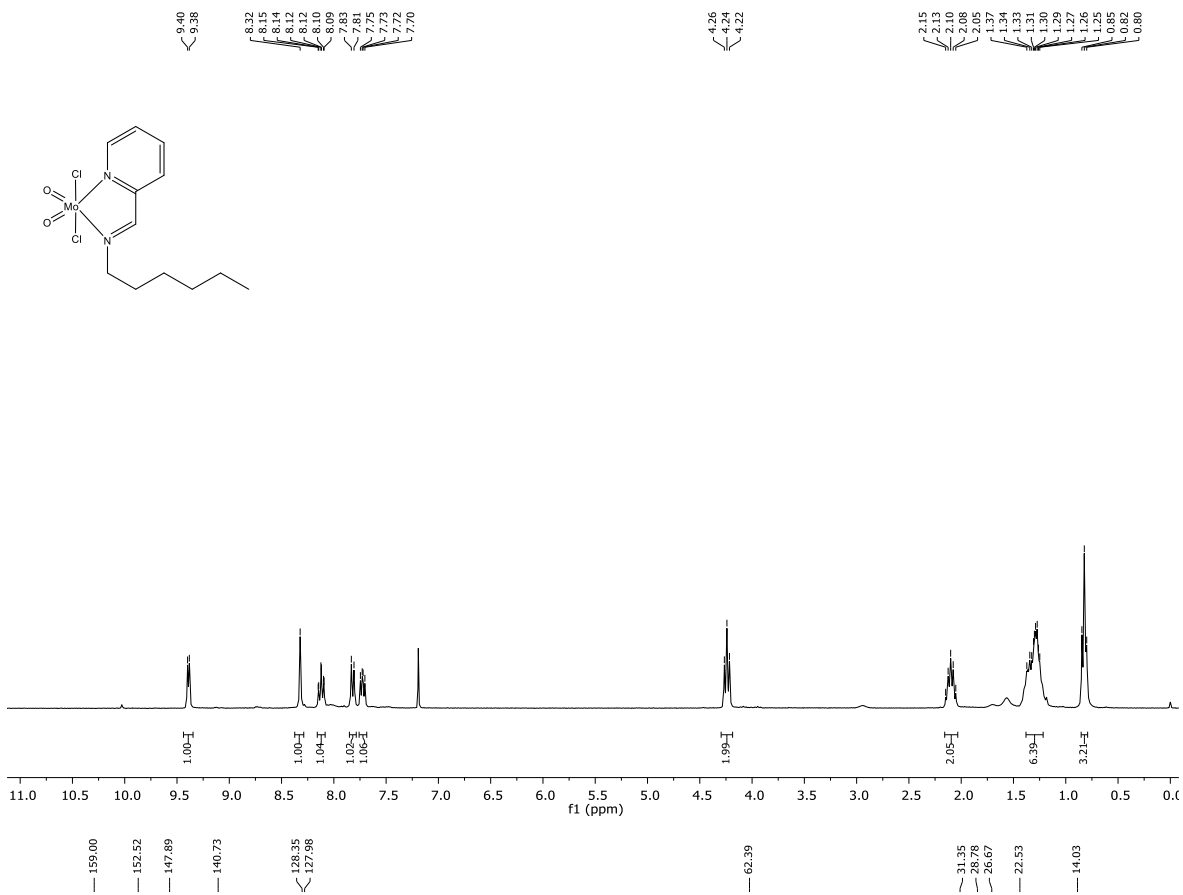
Espectros de RMN de ^1H y ^{13}C de los complejos sintetizados



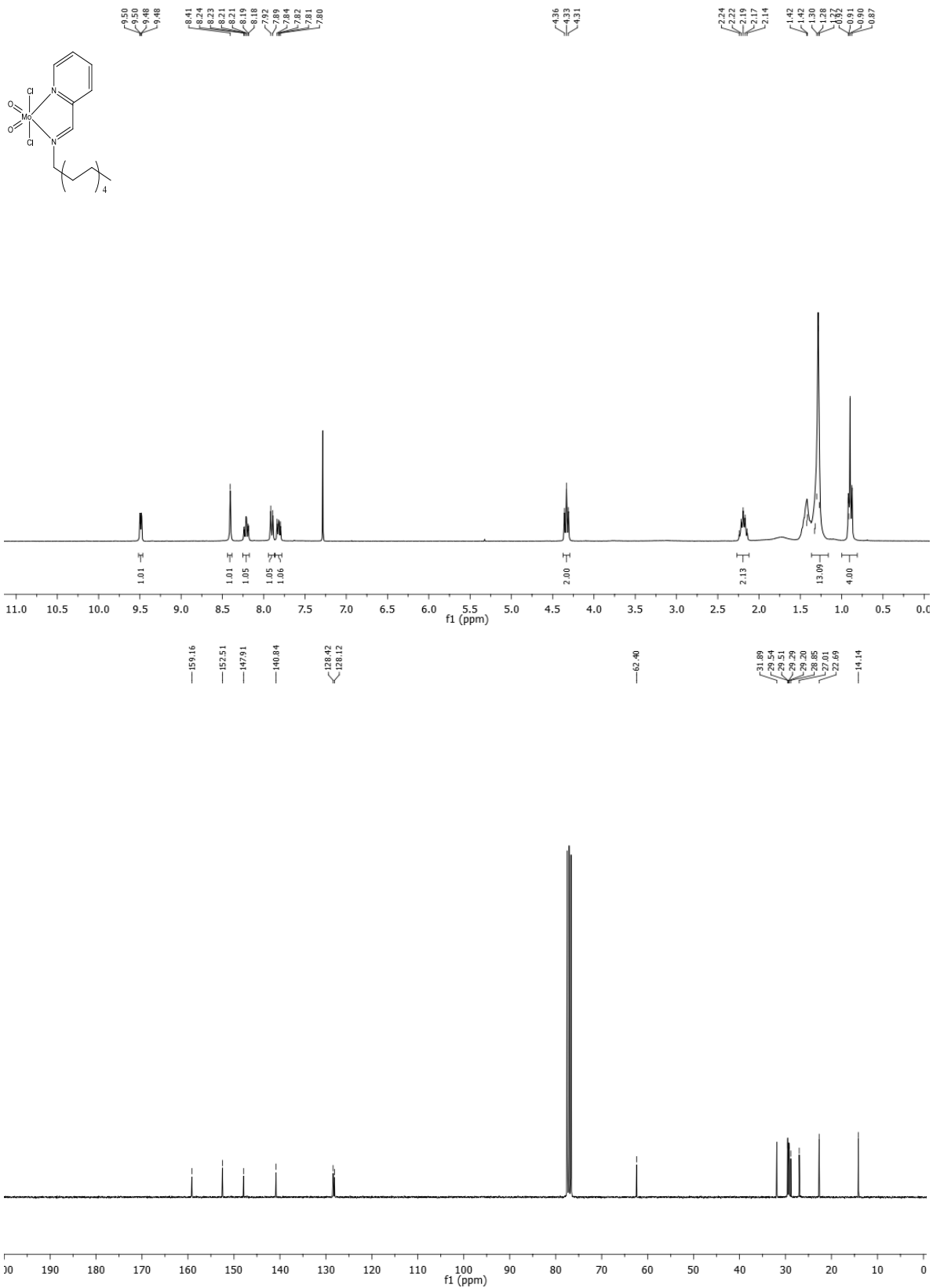
[MoCl₂O₂(L1)] **C1**



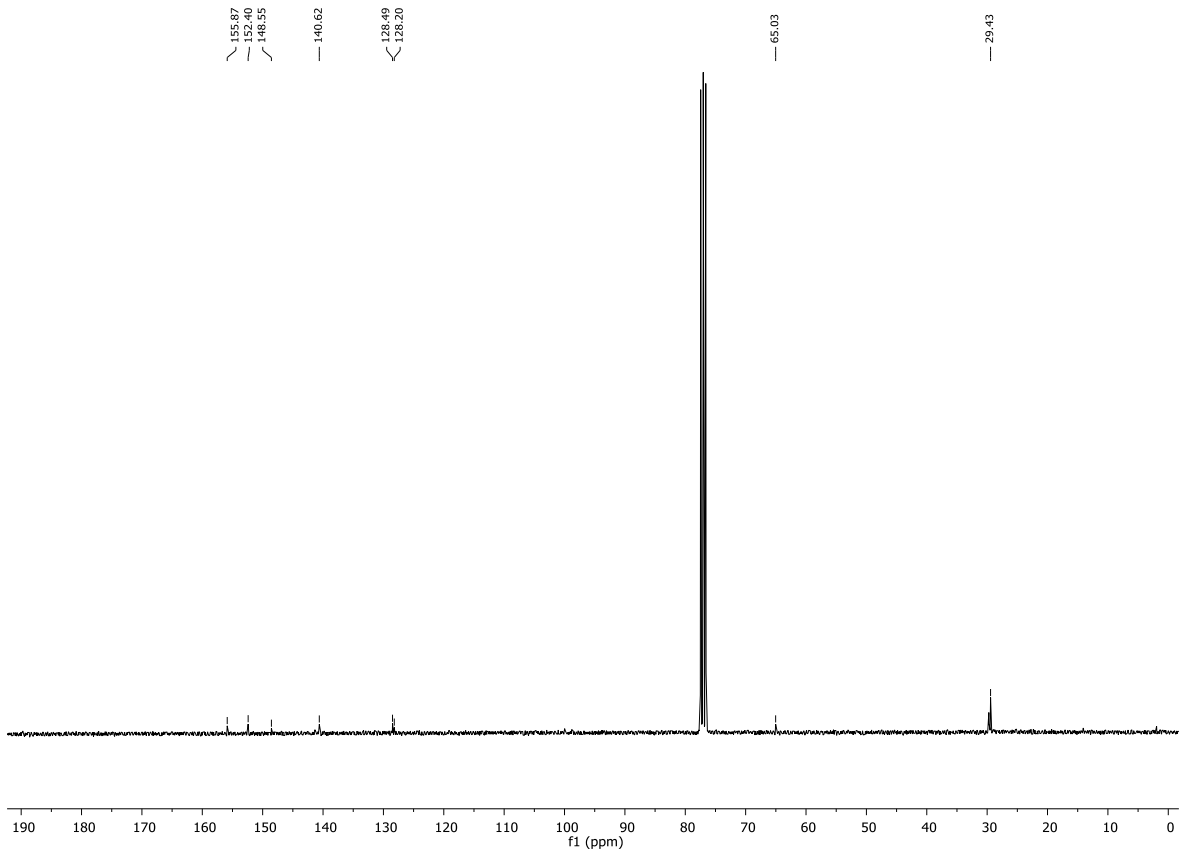
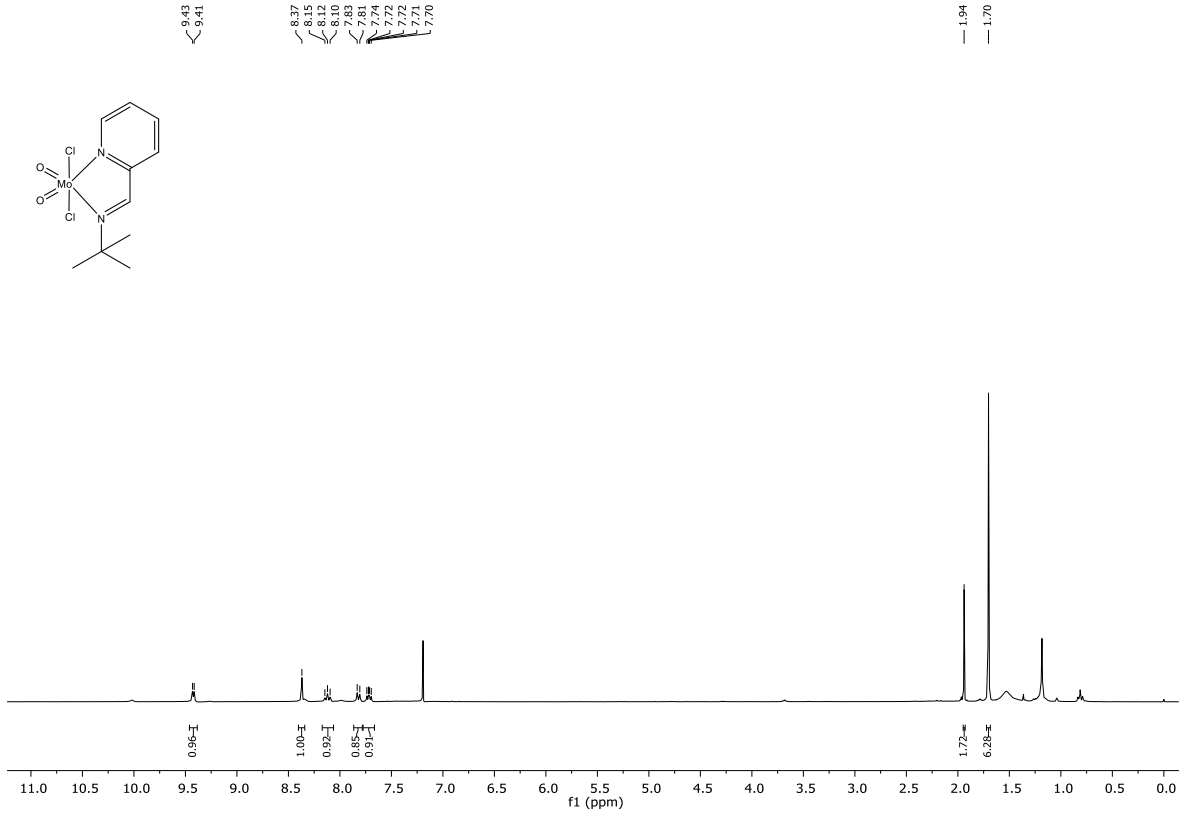
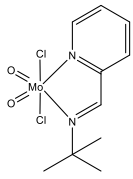
[MoCl₂O₂(L2)] C2



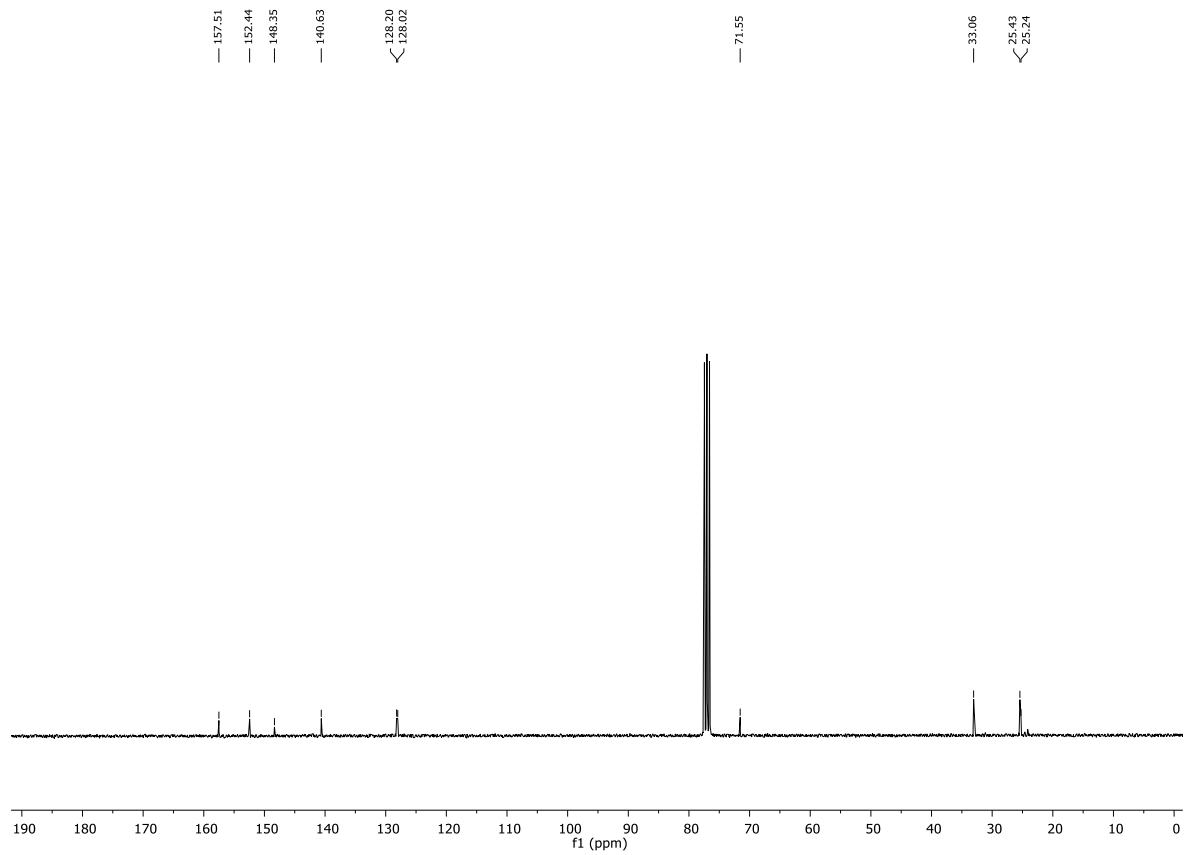
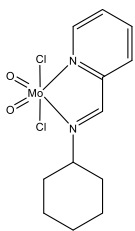
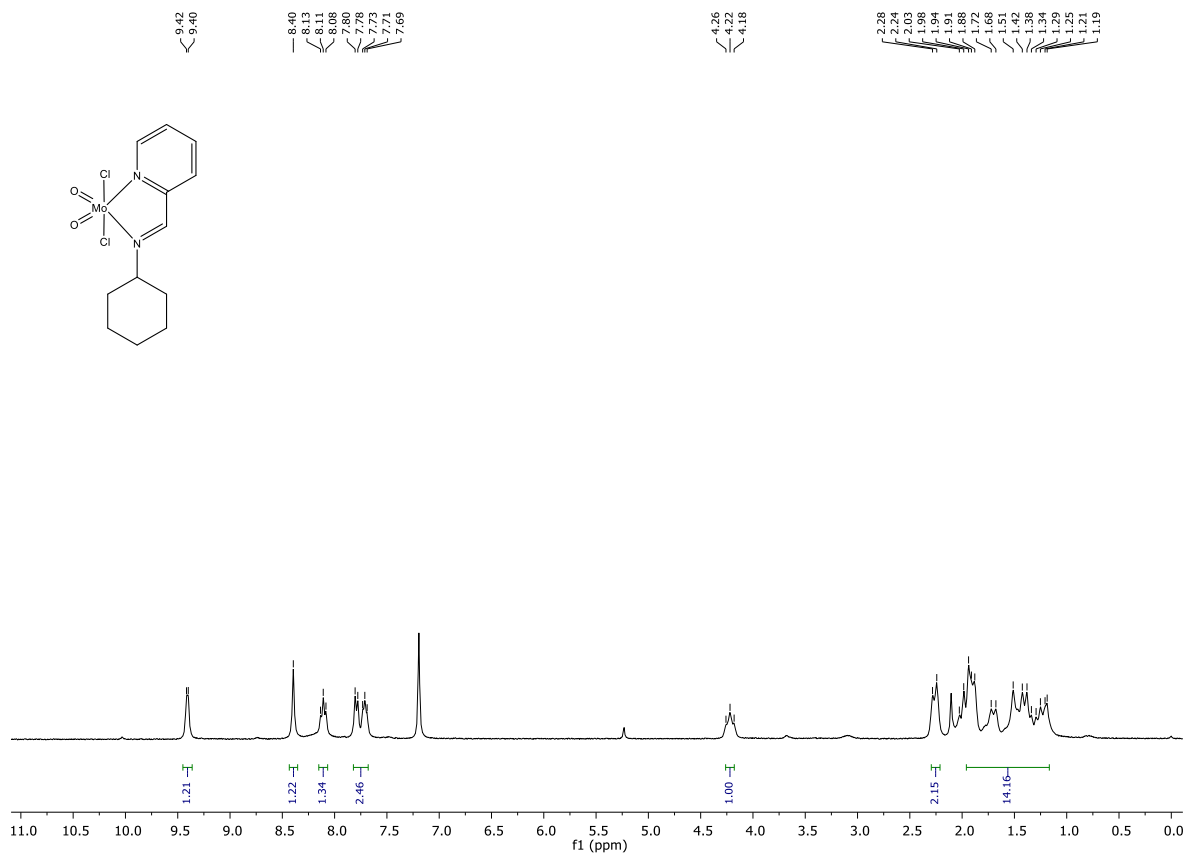
[MoCl₂O₂(L3)] C3



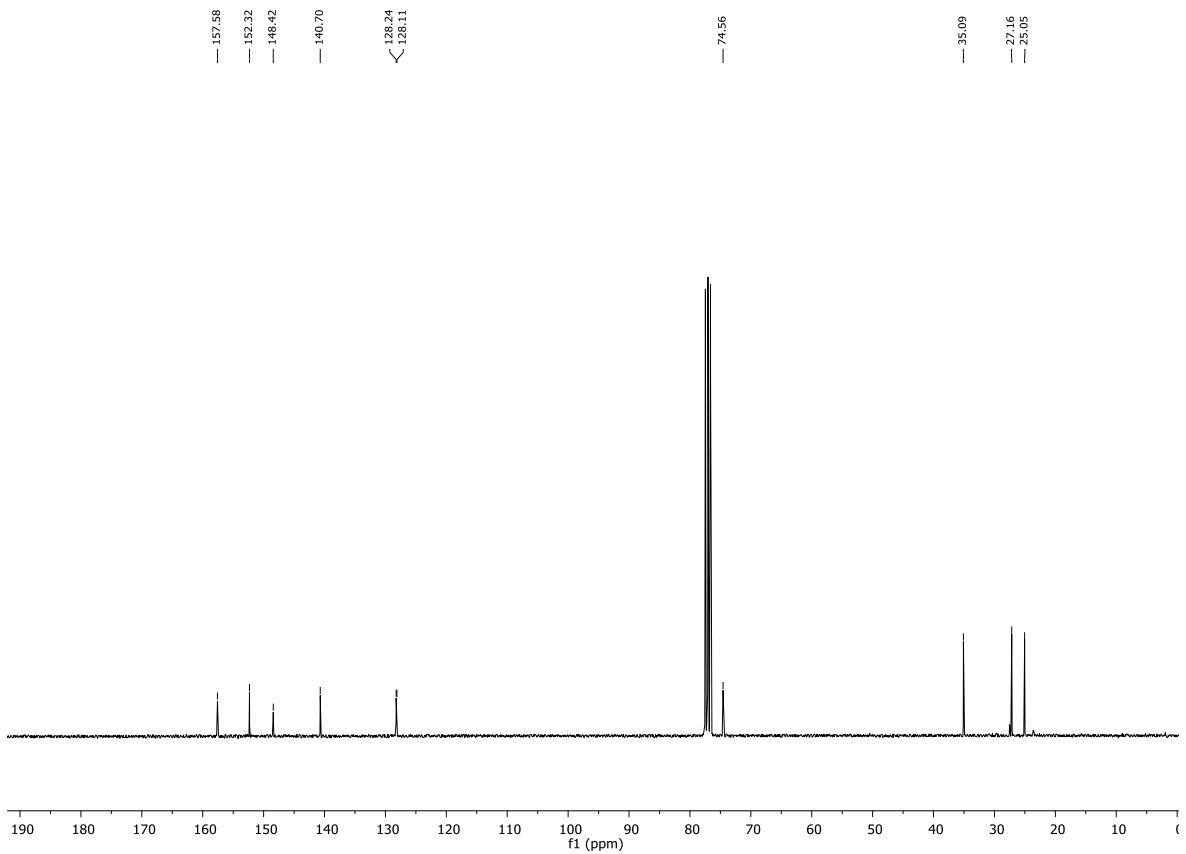
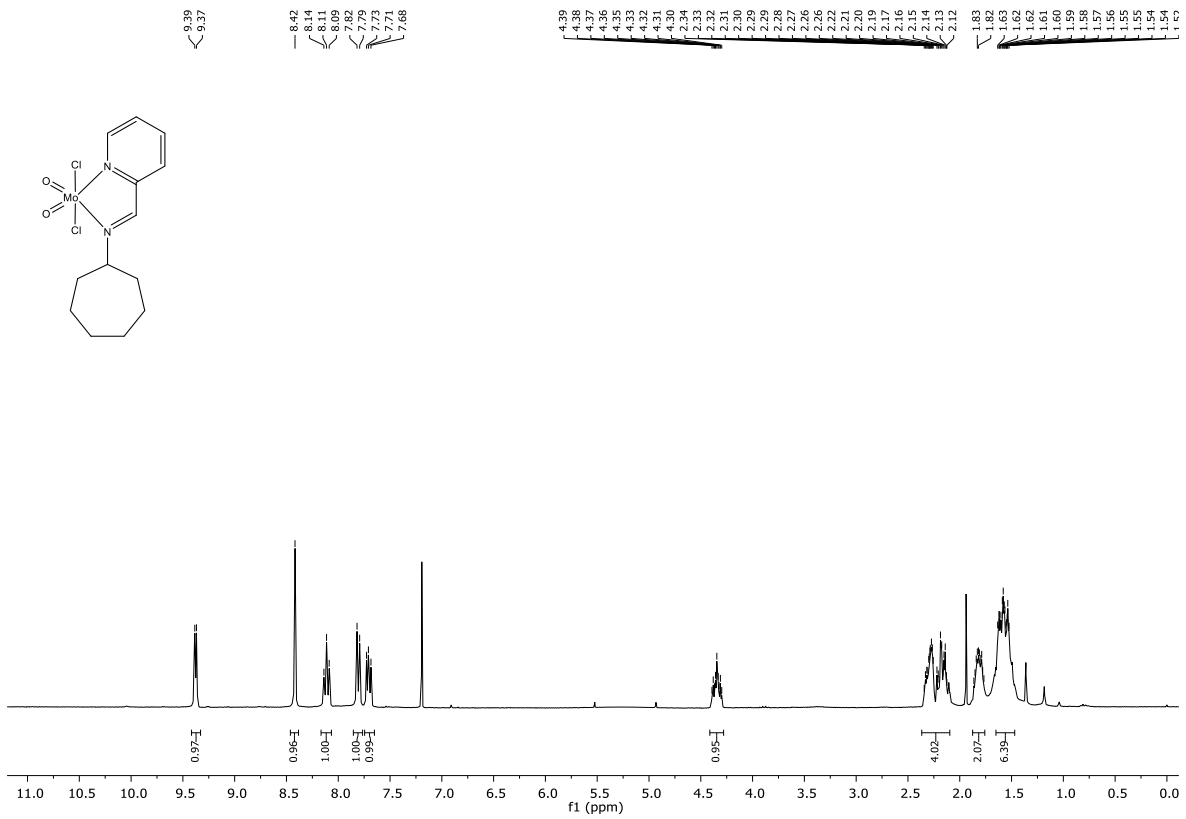
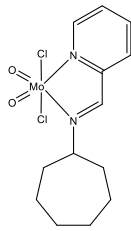
[MoCl₂O₂(L4)] C4



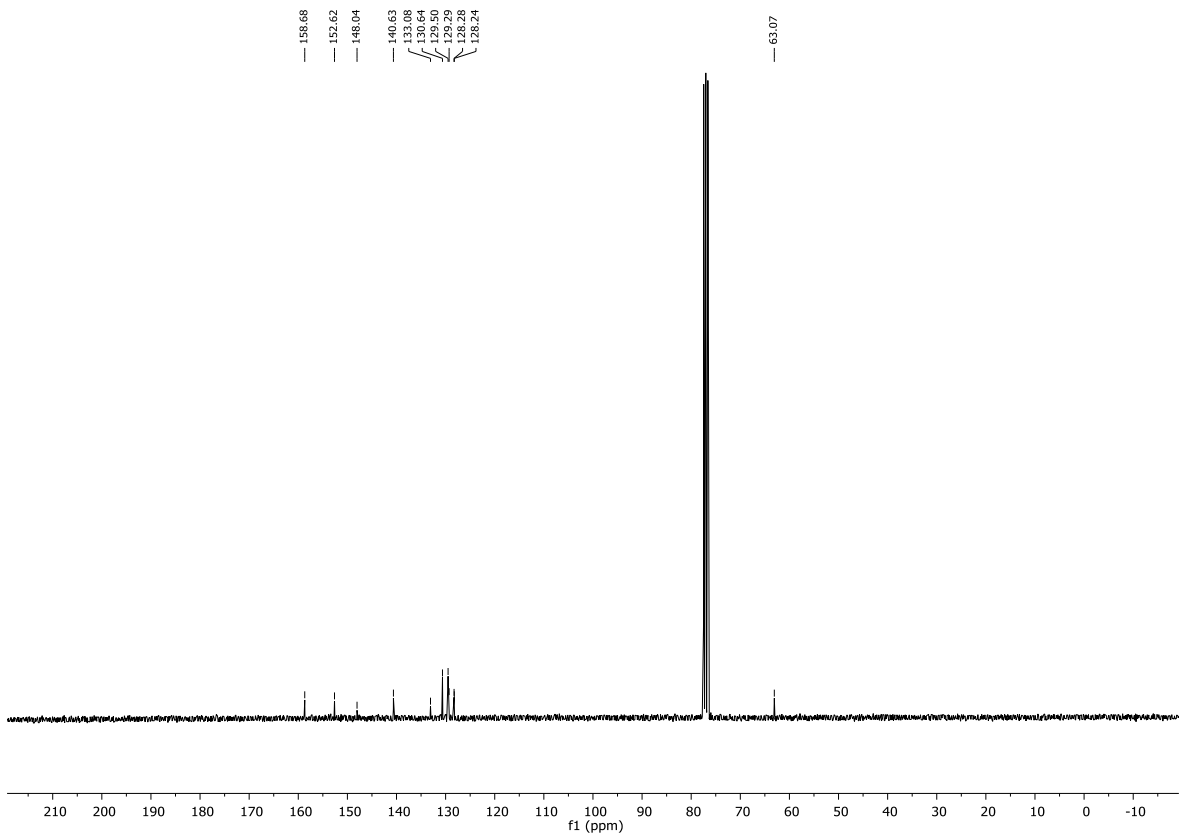
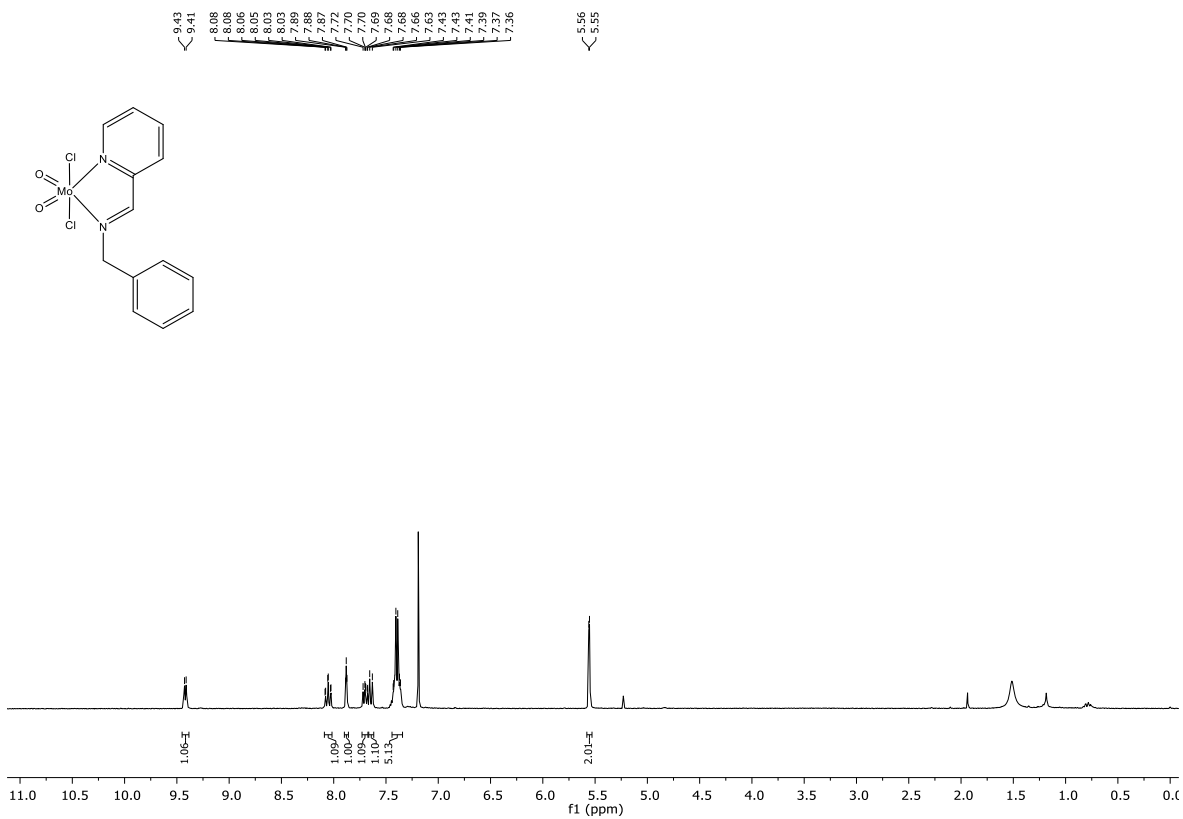
[MoCl₂O₂(L5)] C5



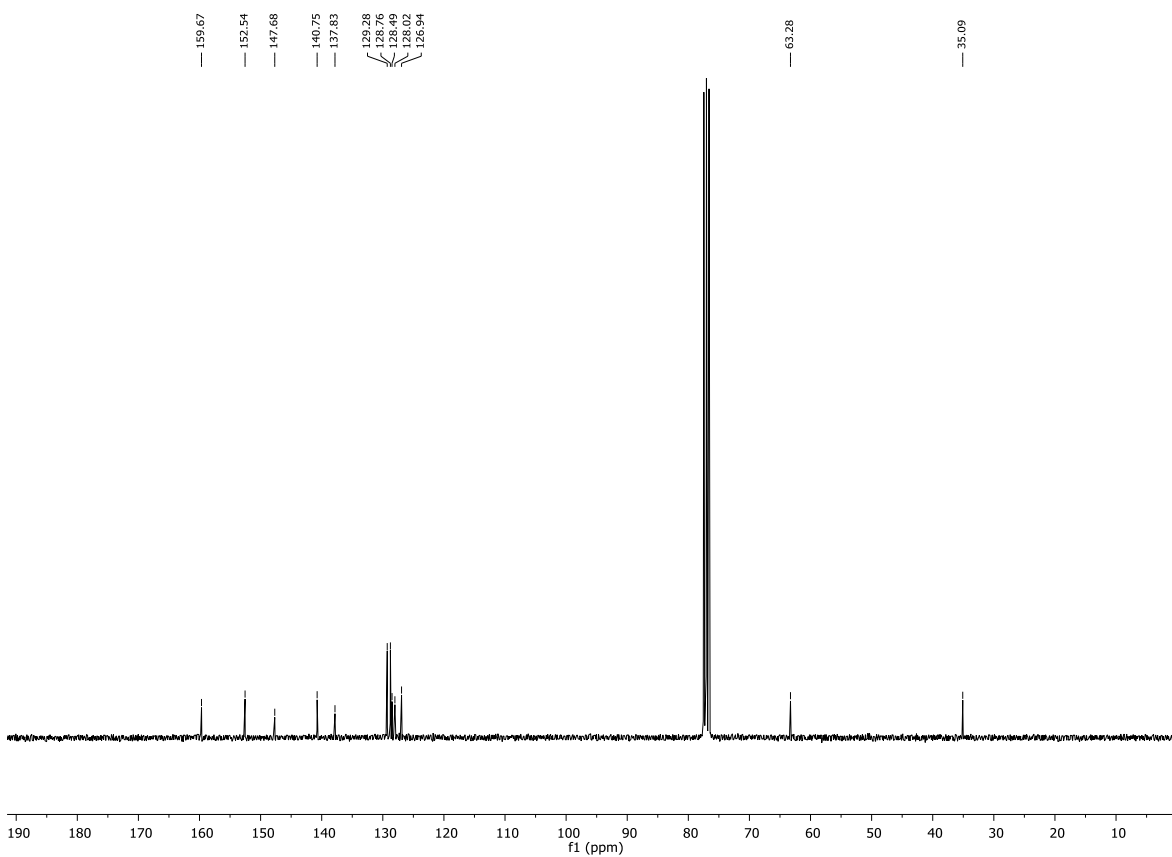
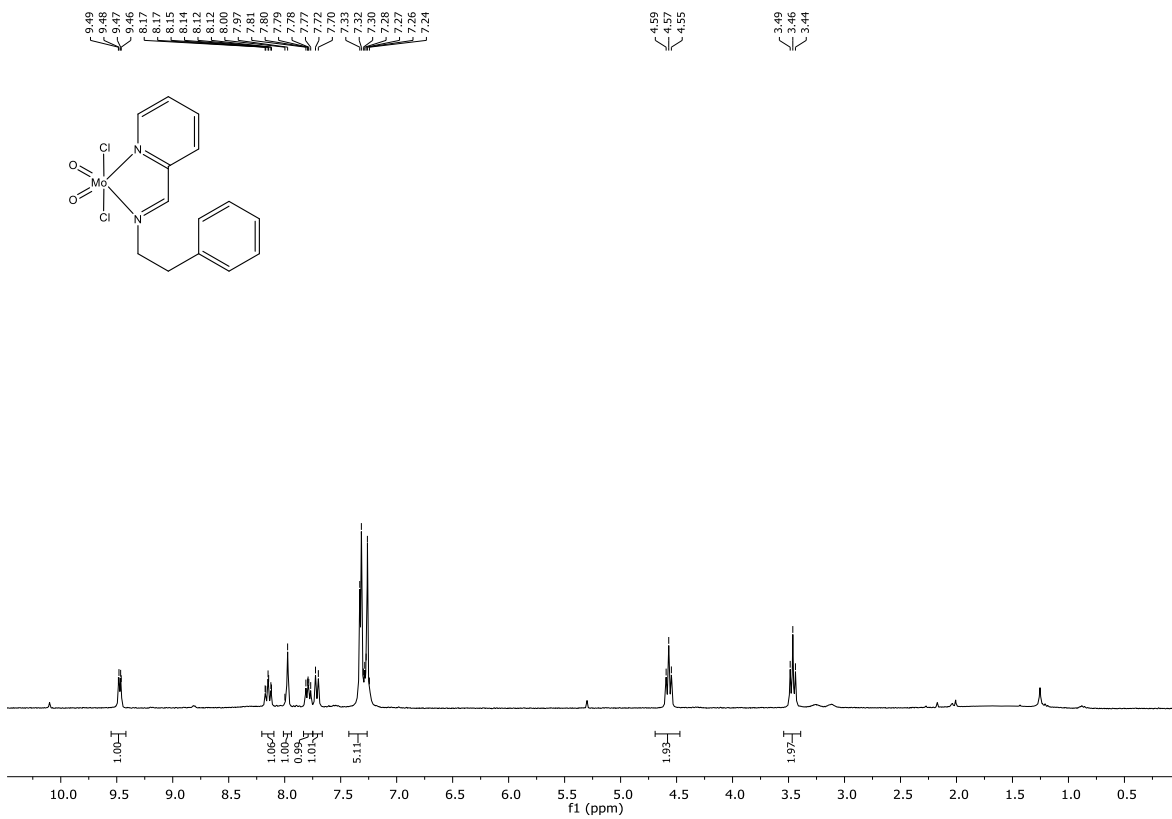
[MoCl₂O₂(L6)] C6



[MoCl₂O₂(L7)] C7



[MoCl₂O₂(L8)] C8



[MoCl₂O₂(L9)] C9