



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**SÍNTESIS DE COMPLEJOS DINUCLEARES DE MOLIBDENO CON LIGANTES ANTRACÉNICOS Y SU APLICACIÓN EN EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS**

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. DANIEL MARTÍNEZ MARTÍNEZ

DR. MANUEL JOSÉ AMÉZQUITA VALENCIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD UNIVERSITARIA, CIUDAD DE MÉXICO, SEPTIEMBRE 2022



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.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

SÍNTESIS DE COMPLEJOS DINUCLEARES DE MOLIBDENO CON LIGANTES ANTRACÉNICOS Y SU APLICACIÓN EN EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. DANIEL MARTÍNEZ MARTÍNEZ

DR. MANUEL JOSÉ AMÉZQUITA VALENCIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA, UNAM



Ciudad de México, Septiembre 2022

## Jurado Asignado

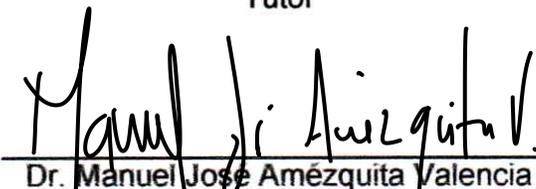
Presidente	Dr. Ronan Marie Le Lagadec	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. David Morales Morales	Instituto de Química, UNAM
Vocal	Dr. Fernando Ortega Jiménez	FES-Cuautitlán, UNAM
Vocal	Dr. Juan Leopoldo Olgún Talavera	CINVESTAV
Secretario	Dra. Itzel Guerrero Ríos	Facultad de Química, UNAM

El presente trabajo fue desarrollado bajo la tutoría del Dr. Manuel José Amézquita Valencia en el Laboratorio 2-12 del Departamento de Química Inorgánica, ubicado en el Instituto de Química de la UNAM.

Sustentante

  
Q. Daniel Martínez Martínez

Tutor

  
Dr. Manuel José Amézquita Valencia

## **Agradecimientos**

A la UNAM por todos los servicios otorgados.

Al Programa de Maestría en Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada para estudios de maestría con número 997538.

Al financiamiento económico del proyecto IA201818 y IA202722 por parte del programa DGAPA-PAPIIT de la Universidad Nacional Autónoma de México.

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, M. León y E. Tapia 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.

*A mi familia por su amor y apoyo, a mi asesor por confiar en mí y,  
sobre todo; al universo de mi vida... David.*

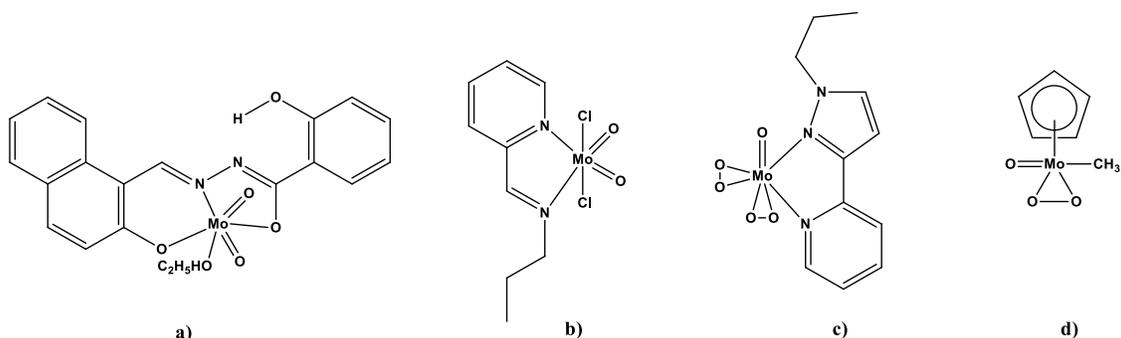
## Índice

Antecedentes .....	1
Objetivo General .....	3
Objetivos Particulares.....	3
Hipótesis .....	3
Parte Experimental.....	4
Síntesis del precursor 1,8-diaminoantraceno .....	4
Síntesis de los ligantes <b>L1-L4</b> .....	4
Síntesis de los ligantes <b>L5 y L6</b> .....	5
Síntesis de los complejos <b>C1 y C2</b> .....	5
Síntesis del complejo <b>C3</b> .....	6
Catálisis .....	6
Resultados y Discusión .....	6
Síntesis y caracterización de ligantes .....	6
Síntesis y caracterización de los complejos de molibdeno .....	10
Actividad catalítica de los complejos de molibdeno ( <b>C1-C3</b> ) en epoxidación de olefinas ...	15
Conclusiones.....	21
Referencias .....	21

## Antecedentes

La oxidación de hidrocarburos insaturados es de gran relevancia a nivel industrial y académico ya que la obtención de epóxidos permite generar intermediarios útiles y versátiles para la síntesis de poliuretanos, poliésteres, alcanoaminas, fármacos, entre otros [1]. 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. 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. [2]

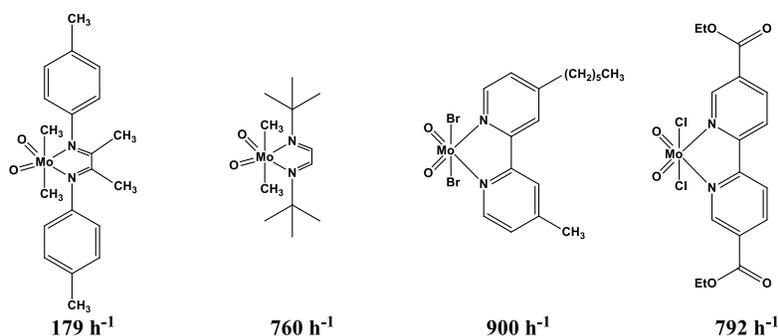
Dentro del conjunto de metales que se pueden aplicar a este tipo de reacción se encuentra el molibdeno. Los complejos de molibdeno constituyen una excelente opción para el proceso de epoxidación de olefinas, principalmente complejos con el núcleo metálico  $[\text{MoO}_2]^{2+}$  por ser buenos donadores de oxígeno y por su estabilidad a altas temperaturas [3]. Existen complejos del tipo  $[\text{MoO}_2(\text{L})_n]$ , aductos con bases de Lewis  $[\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})_n]$ , derivados organometálicos  $[\text{MoO}_2\text{R}_2(\text{L})_n]$ ,  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{MoO}_3]$ , y complejos oxodiperoxo  $[\text{Mo}(\text{O}_2)_2(\text{L})_n]$  **Figura 1.**[4]-[8]



**Figura 1.** Complejos de molibdeno utilizados en la epoxidación de olefinas, a)  $[\text{MoO}_2(\text{L})_n]$ , b)  $[\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})_n]$ , c)  $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{L})_n]$  y d)  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{MoO}_3]$ .

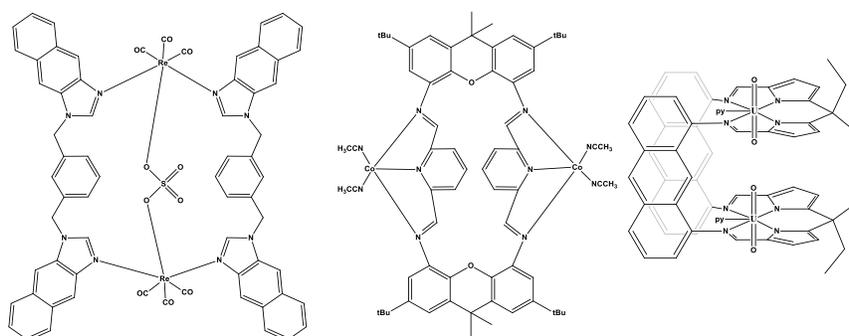
Estos complejos se sintetizan a partir de ligantes polidentados y quelantes utilizando átomos de nitrógeno y oxígeno como donadores de densidad electrónica, generalmente bases de Schiff. La variación del tipo de ligante, así como los sus sustituyentes que rodean al molibdeno; modifican sus propiedades estéricas, electrónicas y fisicoquímicas del complejo resultante; y por ende su actividad catalítica frente a la reacción de epoxidación de olefinas [9].

La actividad catalítica de los complejos de molibdeno, como ya se mencionó, se ve afectada por el tipo de ligante y puede ser expresada como un valor numérico llamado TOF (*turnover frequency*); el cual relaciona la cantidad molar de producto generado entre la cantidad de catalizador por unidad de tiempo. Encontrando así valores muy variados de TOF para la epoxidación de olefinas, desde  $170 \text{ h}^{-1}$  hasta  $1792 \text{ h}^{-1}$ , como se muestra en la **Figura 2.** [10]-[12]



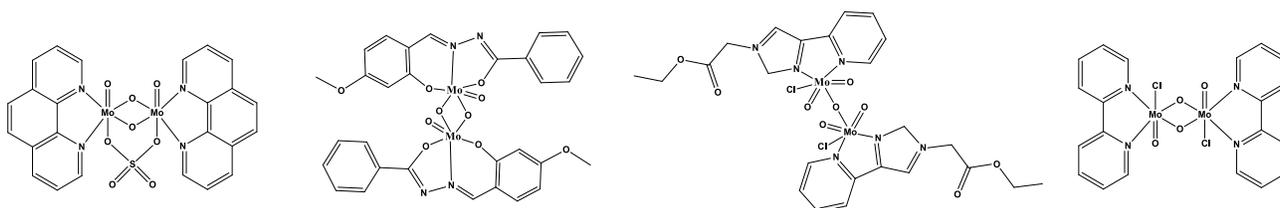
**Figura 2.** Complejos de molibdeno del tipo  $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2]$  utilizados en la epoxidación de *cis*-cicloocteno.

Los complejos metálicos no solo pueden ser mononucleares, como los mencionados anteriormente, sino que pueden contener más de un centro metálico. Generalmente para la síntesis de estos complejos se utilizan ligantes polidentados, los cuales al contar con más de un sitio de coordinación en la misma molécula generan complejos polinucleares y con esto la posibilidad de tener más de un sitio catalítico por complejo, como se muestra en la **Figura 3**. [13]-[15]



**Figura 3.** Complejos metálicos polinucleares con diferentes tipos de ligantes polidentados.

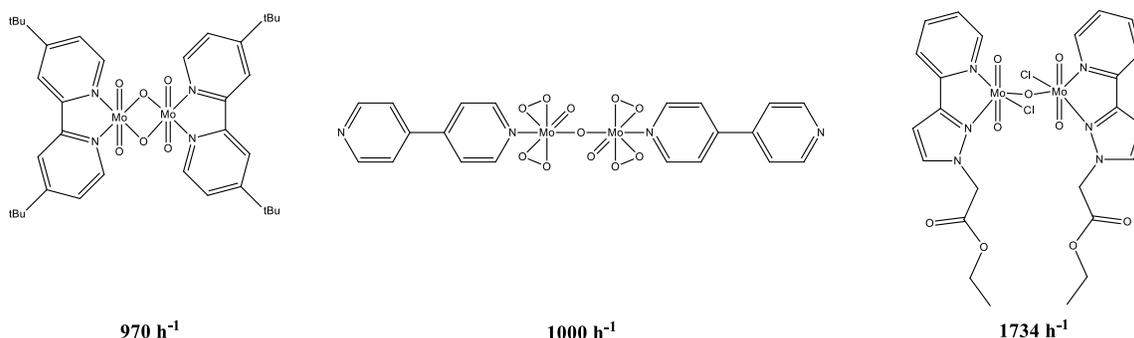
Sin embargo, la síntesis de complejos polinucleares no está limitada solo a la utilización de ligantes polidentados, ya que también se han reportado diferentes complejos dinucleares de molibdeno en donde los núcleos metálicos están unidos por medio de puentes oxo como se muestra en la **Figura 4**. [16]-[18]



**Figura 4.** Complejos dinucleares de molibdeno unidos mediante puentes oxo.

Y de igual manera que los complejos mononucleares de molibdeno, se han reportado que estos complejos con puentes oxo presentan actividad catalítica en la epoxidación de olefinas (**Figura 5**). Encontrando valores de TOF de  $970\text{h}^{-1}$  hasta  $1734\text{h}^{-1}$ ; que a pesar de encontrarse

alrededor del mismo orden de magnitud que los complejos mononucleares; se observa un ligero incremento en su actividad catalítica, esto posiblemente debido a la presencia de los puentes oxo. [19]-[21]



**Figura 5.** Complejos de molibdeno con puentes oxo, utilizados en la epoxidación de *cis*-cicloocteno.

Por lo anterior, es de interés investigar más sobre los complejos de molibdeno dinucleares con presencia de puentes oxo y para ello el precursor 1,8-diaminoantraceno, es un buen candidato para la síntesis de ligantes que permitieran la generación de puentes oxo en el complejo final. Los cuales contendrían dos posibles sitios catalíticos y que, debido a la cercanía entre los centros metálicos, se facilitaría la generación de los puentes oxo; logrando la síntesis de complejos con una posible actividad catalítica favorable en la epoxidación de olefinas.

## Objetivo General

Sintetizar complejos dinucleares de molibdeno mediante la coordinación de ligantes bases de Schiff para evaluar su actividad catalítica en la epoxidación de olefinas.

## Objetivos Particulares

- Sintetizar y caracterizar ligantes bases de Schiff derivados del precursor 1,8-diaminoantraceno.
- Obtener los complejos dinucleares de molibdeno con los ligantes sintetizados y caracterizarlos.
- Evaluar la actividad catalítica de los complejos sintetizados en la reacción de epoxidación.

## Hipótesis

En general los complejos de molibdeno con el núcleo  $[\text{MoO}_2]^{2+}$  son aptos para catalizar la epoxidación de olefinas y además se ha visto que complejos dinucleares con puentes de oxígeno presentan una mayor actividad catalítica; por lo que al trabajar con ligantes bases de Schiff derivados del precursor 1,8-diaminoantraceno; se podrían obtener complejos de molibdeno dinucleares con presencia de puentes oxo, además estos podrían ser buenos candidatos para la epoxidación de olefinas.

## Parte Experimental

Los reactivos y disolventes utilizados son de disponibilidad comercial (Sigma Aldrich) 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  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  fue realizada en un equipo Bruker de 300MHz, empleando  $\text{CDCl}_3$  como disolvente deuterado. Los espectros de masas (EM) se realizaron en un espectrómetro Jeol the ACCUTOF JMS-T100LC por el método de impacto electrónico y DART. 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 y el análisis elemental con un equipo Thermo Scientific Flash 2000.

### *Síntesis del precursor 1,8-diaminoantraceno*

La síntesis del bloque constructor deseado se realizó conforme a lo reportado en la literatura [22][23]. Se realizó la reducción de 1,8-dinitroantraquinona (20 mmol) utilizando  $\text{NaBH}_4$  (240 mmol) en presencia de  $\text{NaOH}$  (8 mmol) a reflujo de isopropanol por 18 h. Pasado el tiempo de reacción se vertió la mezcla obtenida en hielo-agua obteniéndose un precipitado verdoso el cual se filtró y se lavó con agua en repetidas ocasiones.

### **1,8-diaminoantraceno**

Sólido verdoso (87%),  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$ ,  $^1\text{H RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ -d,  $\delta$  ppm): 8.38 (d, 2H), 7.52 (d, 2H), 7.36 – 7.26 (m, 2H), 6.78 (d, 2H), 3.94 (s, 4H). **IR** (ATR-FTIR,  $\text{cm}^{-1}$ ): >3000 N-H s y 1560-1630 N-H b **EM** (DART, m/z):  $[\text{M}+1]^+$  209.

### *Síntesis de los ligantes L1-L4*

La síntesis de los ligantes **L1-L4** se realizó mediante una condensación del 1,8-diaminoantraceno (1 mmol) con los aldehídos correspondientes (2 mmol), esto mediante un reflujo de etanol (25 mL) y utilizando ácido *p*-toluensulfónico (3%) como catalizador.[17] Al finalizar el tiempo de reacción (24h) se obtuvieron sólidos de color amarillo, excepto para el ligante **L1** el cual presentó una coloración marrón. Los sólidos se filtraron y lavaron repetidas ocasiones con etanol frío.

### **1,8-bis(salicilaldiminil)-antraceno (L1)**

Sólido marrón (85%),  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $^1\text{H RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ -d,  $\delta$  ppm): 13.15 (s, 2H), 9.22 (s, 1H), 8.79 (s, 2H), 8.52 (s, 1H), 7.97 (d, 2H), 7.59 – 7.37 (m, 6H), 7.18 (d, 2H), 7.08 (d, 2H), 6.98 (t, 2H). **IR** (ATR-FTIR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1604 C=N (imina) y 3047 O-H. **EM** ( $\text{EI}^+$ , m/z): 416  $[\text{M}]^+$ .

### **1,8-bis[3,5-(di-*t*-butil)salicilaldiminil]-antraceno (L2)**

Sólido amarillo (88.3%),  $\text{C}_{44}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $^1\text{H RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ -d,  $\delta$  ppm): 13.44 (s, 2H), 9.07 (s, 1H), 8.75 (s, 2H), 8.50 (s, 1H), 7.94 (d, 2H), 7.56 – 7.44 (m, 4H), 7.28 (dd, 2H), 7.06 (d, 2H), 1.33 (d, 36H).  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  **RMN** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ -d,  $\delta$  ppm): 179.05, 165.32, 158.45, 147.80,

140.36, 136.95, 132.37, 128.28, 126.91, 126.78, 126.31, 126.22, 125.82, 118.74, 118.47, 113.65, 53.43, 34.95, 34.16, 31.49, 29.38. **IR** (ATR-FTIR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1606 C=N (imina) y 3046 O-H **EM** ( $\text{EI}^+$ ,  $m/z$ ): 640  $[\text{M}]^+$ .

### **1,8-bis[3-(metil)salicilaldiminil]-antraceno (L3)**

Sólido amarillo (88.8%),  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ ,  **$^1\text{H}$  RMN** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}$ ,  $\delta$  ppm): 13.43 (s, 2H), 9.27 (s, 1H), 8.78 (s, 2H), 8.51 (s, 1H), 7.97 (dd, 2H), 7.53 (dd, 2H), 7.37 – 7.27 (m, 4H), 7.17 (dd, 2H), 6.89 (t, 2H), 2.31 (s, 6H).  **$^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}$ ,  $\delta$  ppm): 179.07, 164.03, 159.90, 147.35, 134.26, 132.42, 130.20, 127.17, 126.72, 126.41, 125.84, 118.78, 118.45, 118.32, 113.17, 15.50. **IR** (ATR-FTIR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1608 C=N (imina) y 3051 O-H **EM** ( $\text{EI}^+$ ,  $m/z$ ): 444  $[\text{M}]^+$ .

### **1,8-bis[5-(metil)salicilaldiminil]-antraceno (L4)**

Sólido amarillo (87.5%),  $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ ,  **$^1\text{H}$  RMN** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}$ ,  $\delta$  ppm): 12.91 (s, 2H), 9.17 (s, 1H), 8.71 (s, 2H), 8.46 (s, 1H), 7.92 (d, 2H), 7.49 (dd, 2H), 7.24 (m, 4H), 7.11 (dd, 2H), 6.99 (d, 2H), 2.35 (s, 6H).  **$^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  RMN** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}$ ,  $\delta$  ppm): 163.89, 159.51, 147.36, 134.27, 132.43, 132.36, 127.86, 127.07, 126.62, 126.38, 125.81, 119.14, 118.22, 117.16, 113.15, 20.38. **IR** (ATR-FTIR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1613 C=N (imina) y 3042 O-H **EM** ( $\text{EI}^+$ ,  $m/z$ ): 444  $[\text{M}]^+$ .

### *Síntesis de los ligantes L5 y L6*

Los ligantes **L5** y **L6** se sintetizaron con las mismas cantidades de reactivos y tiempo de reacción que los anteriores, pero se utilizó tolueno (Tol) como disolvente; finalizado el tiempo de reacción se concentró la mezcla resultante y se adicionó hexano para precipitar el ligante, obteniendo sólidos anaranjados en ambos casos. Los sólidos se filtraron y lavaron con etanol frío.

### **1,8-bis(2-piridinmetaniminil)-antraceno (L5)**

Sólido naranja (72%),  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_4$ , **IR** (ATR-FTIR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1625 C=N (imina) y 1564-1583 C=N (piridina), **UV-Vis** (DMSO, nm): 265 y 412, **EPR** (factor g):  $g=2$ , **EM** ( $\text{EI}^+$ ,  $m/z$ ): 386  $[\text{M}]^+$ .

### **1,8-bis(2-quinolinmetaniminil)-antraceno (L6)**

Sólido naranja (75.5%),  $\text{C}_{34}\text{H}_{22}\text{N}_4$ . **IR** (ATR-FTIR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1617 C=N (imina) y 1558-1595 C=N (quinolina), **UV-Vis** (DMSO, nm): 267, 325 y 407, **EPR** (factor g):  $g=2$ , **EM** ( $\text{EI}^+$ ,  $m/z$ ): 486  $[\text{M}]^+$ .

### *Síntesis de los complejos C1 y C2*

Los complejos **C1** y **C2** se sintetizaron bajo atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ) en un matraz Schlenk [24], disolviendo 0.5 mmol de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  en 10mL de THF, la disolución resultante se mantuvo en agitación constante a  $50^\circ\text{C}$  durante 1h. Al finalizar el tiempo de reacción, se enfrió la disolución hasta temperatura ambiente y se agregó el ligante correspondiente (0.25 mmol), se dejó en agitación por 1h más. El disolvente se evaporó a presión reducida en una línea de nitrógeno-vacío y el sólido resultante se lavó tres veces con éter etílico, obteniendo un rendimiento promedio del 75%.

### **[Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>(L<sub>5</sub>)(H<sub>2</sub>O)] (C1)**

Sólido café (73%), C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>. IR (ATR-FTIR, cm<sup>-1</sup>): 1630 C=N (imina), 1596 C=N (piridina), 944 y 917 Mo=O, 778 y 745 O-Mo-O, UV-Vis (DMSO, nm): 267, 377 y 417, EPR (factor g): g<sub>1</sub>=1.9314, g<sub>2</sub>= 1.9438 y g<sub>3</sub>=1.9534 y g<sub>4</sub>=2, Anal. Elem. para C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>: teórico 38.83% C, 2.76% H y 6.97% N, experimental 38.86% C, 2.88% H y 6.35% N.

### **[Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(L<sub>6</sub>)] (C2)**

Sólido café (78%), C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>. IR (ATR-FTIR, cm<sup>-1</sup>): 1636 C=N (imina) y 1598 C=N (quinolina), 953 y 907 Mo=O, UV-Vis (DMSO, nm): 267, 325 y 407, EPR (factor g): g=2, Anal. Elem. para C<sub>34</sub>H<sub>22</sub>Cl<sub>4</sub>Mo<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: teórico 46.18% C, 2.51% H y 6.34% N, experimental 50.10% C, 3.45% H y 6.53% N.

### *Síntesis del complejo C3*

El complejo **C3** se sintetizó de manera similar a los anteriores, disolviendo 0.5 mmol de MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> en 10mL de THF y agregando NEt<sub>3</sub> (0.25 mmol), dejando la mezcla de reacción en agitación a temperatura ambiente por 1h. Pasado el tiempo de reacción se obtuvo un sólido blanco, el cual se filtró y se lavó con THF frío, obteniendo un rendimiento del 80%.

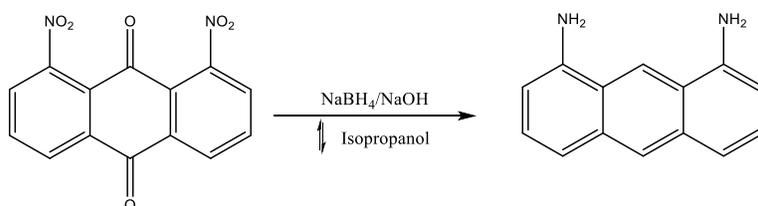
### *Catálisis*

Para las reacciones de epoxidación se utilizaron 0.59 mmol de sustrato en 5 mL de disolvente, 0.88 mmol de oxidante, 0.1% de catalizador (**C1** y **C2**) y 6% para **C3**, finalizando el tiempo de reacción se tomó una alícuota de 0.5 mL para ser analizada por CG-EM. Como sustratos se utilizaron *cis*-cicloocteno, *cis*-ciclohexeno, *n*-hexeno, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, limoneno, citral, 1,5-ciclooctadieno, pineno, norborneno y estilbena. Los disolventes utilizados fueron diclorometano, cloroformo, 1,2-dicloroetano, acetonitrilo, dimetilformamida, tetrahidrofurano, etanol y metanol. Los oxidantes utilizados fueron, hidroperóxido de *tert*-butilo (HPTB<sub>ac</sub>) en agua al 70%, hidroperóxido de *tert*-butilo (HPTB<sub>dec</sub>) en decano a una concentración 5.5M y peróxido de hidrógeno al 30% (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Para calcular los valores de conversión y selectividad se tomó como referencia el consumo del sustrato; para ello se integraron las áreas del sustrato y productos.

## **Resultados y Discusión**

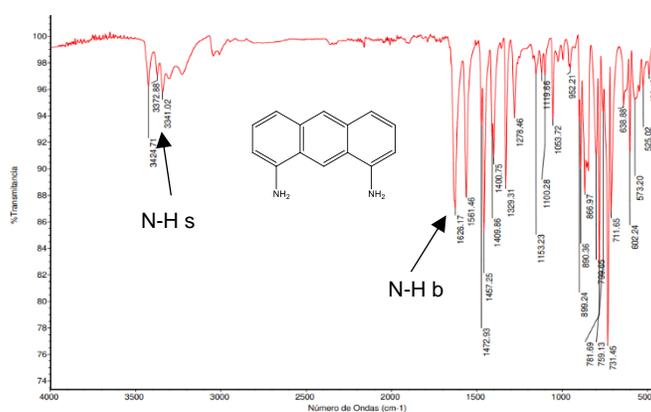
### *Síntesis y caracterización de ligantes*

En el presente proyecto se desarrolló la síntesis de nuevos complejos de molibdeno dinucleares, conteniendo ligantes bases de Schiff estables a las condiciones de epoxidación. Para ello se sintetizaron los ligantes partiendo de una diamina antracénica para lograr la coordinación de dos núcleos metálicos.



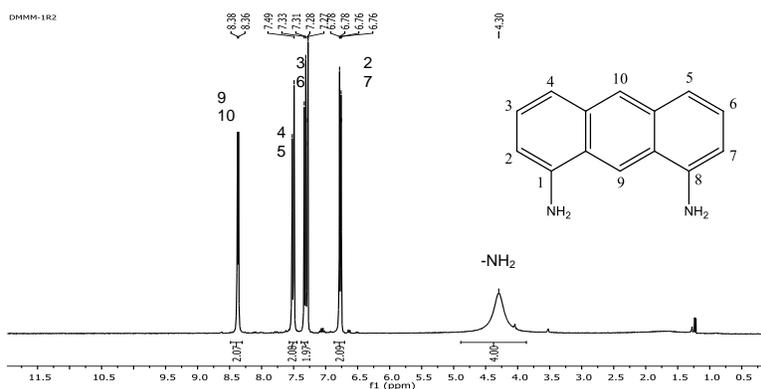
**Esquema 1.** Reducción de la 1,8-dinitroantraquinona.

Para la síntesis de los ligandos (**L1-L6**), se realizó una reducción del reactivo 1,8-dinitroantraquinona para obtener 1,8-diaminoantraceno (**Esquema 1**); el cual se caracterizó mediante IR,  $^1\text{H-RMN}$  y espectrometría de masas. En el espectro de IR (**Figura 6**) se observan alrededor de  $3000\text{ cm}^{-1}$  las bandas de tensión asociadas a los enlaces N-H, asimismo se pueden observar las bandas N-H de deformación entre  $1560\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$ .



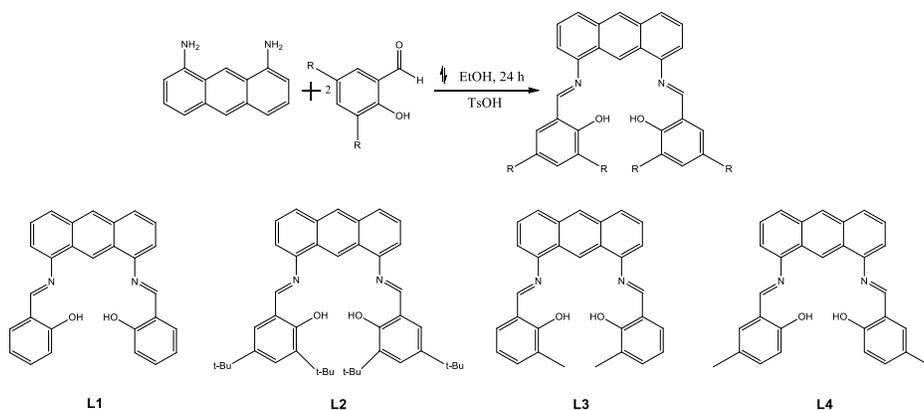
**Figura 6.** Espectro de IR del 1,8-diaminoantraceno.

En el espectro de  $^1\text{H-RMN}$  (**Figura 7**) se observan las señales aromáticas entre 6.76-8.38 ppm del núcleo antracénico y la señal característica de los protones amínicos en 4.30 ppm. En espectrometría de masas mediante la técnica DART se obtuvo el ion molecular esperado  $[\text{M}+1]= 209\text{ m/z}$ .



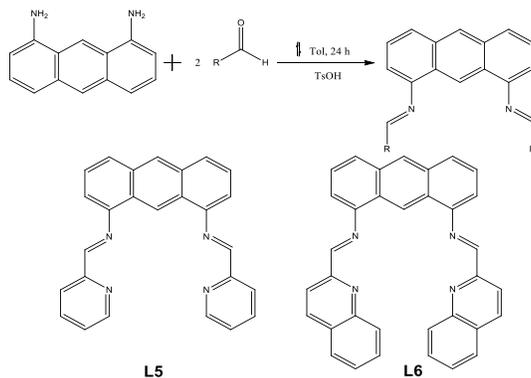
**Figura 7.** Espectro de protón del 1,8-diaminoantraceno.

Caracterizado el núcleo antracénico se procedió a realizar la síntesis de los ligandos (**L1-L4**) mediante una condensación con los aldehídos derivados del salicilaldehído a reflujo de EtOH de acuerdo con el **Esquema 2** obteniendo sólidos amarillos con rendimientos mayores al 85%.



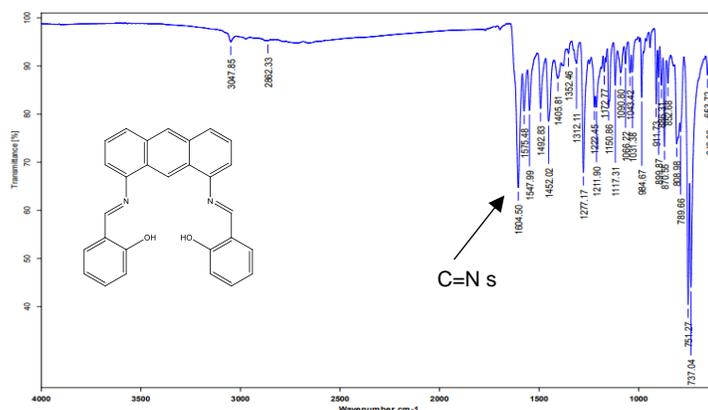
**Esquema 2.** Ligantes sintetizados derivados del salicilaldehído.

Para lograr la síntesis de los ligandos **L5** y **L6** se utilizó la metodología anterior, pero cambiando el disolvente por tolueno de acuerdo con el **Esquema 3**, obteniéndose sólidos anaranjados con rendimientos mayores al 70%.



**Esquema 3.** Síntesis de los ligandos **L5** y **L6**.

Los ligandos obtenidos se caracterizaron mediante IR,  $^1\text{H-RMN}$ ,  $^{13}\text{C-RMN}$  y espectrometría de masas. En general, todos los compuestos presentaron comportamiento similar en sus espectros así que a manera de ejemplo se analizará el ligante **L1**.



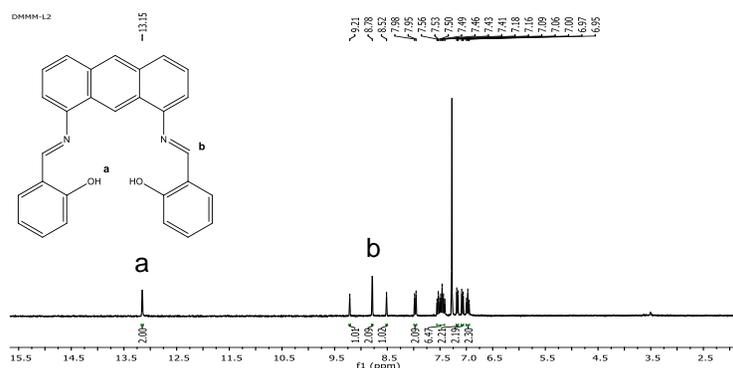
**Figura 8.** Espectro IR del ligante **L1**.

El espectro IR del ligante **L1** muestra la ausencia de las bandas características del grupo funcional amino y en cambio presenta una banda asociada a la vibración C=N del grupo imino en  $1604\text{ cm}^{-1}$  (**Figura 8**), lo cual da indicio de la reacción de condensación entre la amina y el aldehído, también se observa una banda en  $3047\text{ cm}^{-1}$  asociada a la vibración O-H, estas mismas bandas se vieron para los ligantes **L2-L4**. Para los ligantes **L5** y **L6** además de la banda alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , también presentaron dos bandas alrededor de  $1590\text{ cm}^{-1}$  y  $1560\text{ cm}^{-1}$  asociadas a la vibración C=N del anillo piridínico y quinolínico respectivamente (**Tabla 1**).

**Tabla 1.** Resumen espectroscópico de las vibraciones y desplazamientos químicos característicos de los ligantes sintetizados.

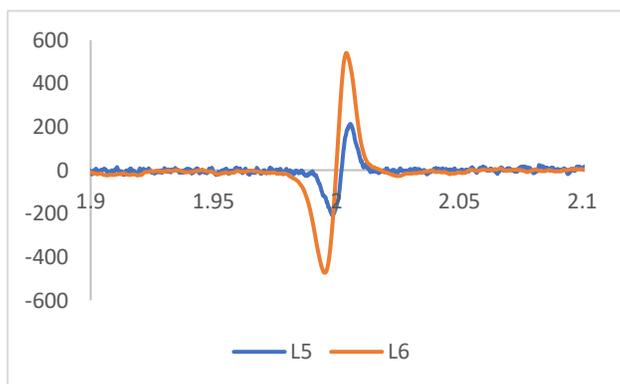
Ligante	IR (ATR, $\text{cm}^{-1}$ )		$^1\text{H-RMN}$ (ppm)	
	$\nu\text{ C=N}$	$\nu\text{ O-H}$	$\delta\text{ O-H}$	$\delta\text{ imina}$
<b>L1</b>	1604	3047	13.15	8.78
<b>L2</b>	1606	3046	13.44	8.75
<b>L3</b>	1608	3051	13.43	8.78
<b>L4</b>	1613	3042	12.91	8.71
<b>L5</b>	1625 <sub>imina</sub> , 1583 y 1564 <sub>pyr</sub>	-----	-----	-----
<b>L6</b>	1617 <sub>imina</sub> , 1595 y 1558 <sub>quin</sub>	-----	-----	-----

En el espectro  $^1\text{H-RMN}$  del ligante **L1** (**Figura 9**) se observa en 13.15 ppm la señal correspondiente a los protones base de oxígeno y en 8.78 ppm la señal correspondiente a los protones imínicos, mientras que el resto de las señales entre 6.95 y 9.21 ppm corresponden a los protones del sistema aromático. En espectrometría de masas mediante la técnica de impacto electrónico, se observa el ion molecular  $[\text{M}] = 416\text{ m/z}$  que es el esperado para este ligante.



**Figura 9.** Espectro de protón del ligante **L1**.

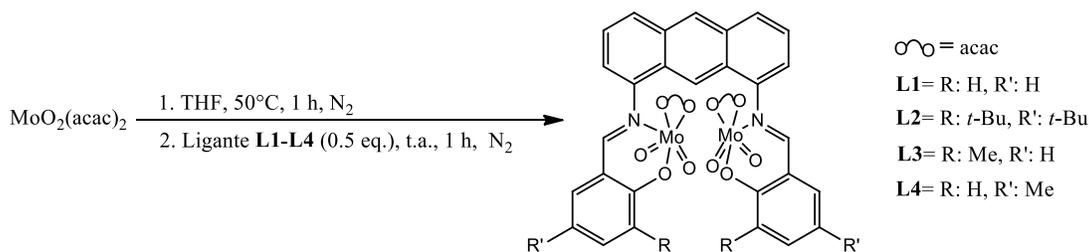
Los ligantes **L5** y **L6** no se lograron caracterizar mediante RMN ya que es posible que las señales de éstos estén fuera de la ventana clásica de  $^1\text{H}$ -RMN, esto puede ser debido a la gran conjugación del sistema aromático presente en los ligantes y a la posible presencia de algún radical en los ligantes; ya que, como se puede ver en la **Figura 10**, estos ligantes presentaron actividad en resonancia paramagnética electrónica (EPR). Los espectros EPR de ambos ligantes presentan similitud en la región y forma de su señal, con valores alrededor de  $g=2$ , las cuales son características para radicales aromáticos [25][26]. Sin embargo, como ya se mencionó, los espectros de IR muestran la presencia de bandas asociadas al grupo imínico y los iones moleculares encontrados en la espectrometría de masas corresponden con el peso molecular de los ligantes esperados.



**Figura 10.** Espectro EPR de los ligantes **L5** y **L6** tomados en sólido a temperatura ambiente.

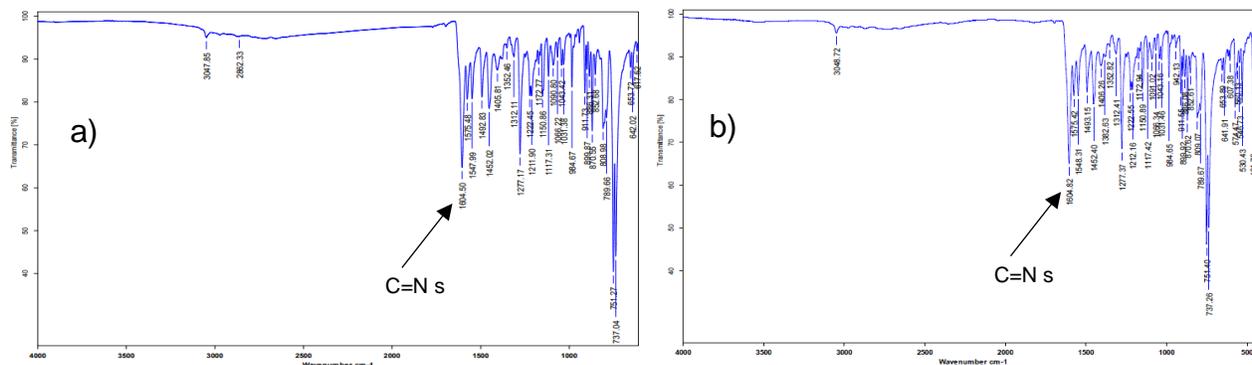
#### *Síntesis y caracterización de los complejos de molibdeno*

Una vez sintetizados y caracterizados los ligantes, se procedió a realizar la síntesis de los complejos de molibdeno con los ligantes salicílicos (**L1-L4**) trabajando con técnica Schlenk, partiendo del precursor  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ , el cual se disolvió en THF y se dejó en agitación por una hora a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ . Posteriormente la disolución se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, se adicionó el ligante correspondiente y se dejó en agitación por una hora más de acuerdo con el **Esquema 4**. Finalizado el tiempo de reacción se concentró la mezcla de reacción y adicionó hexano obteniendo un precipitado amarillo el cual se decantó y se le hicieron lavados con hexano.



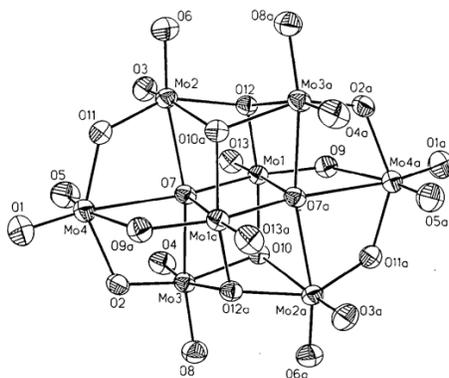
**Esquema 4.** Síntesis de los complejos de molibdeno con ligantes salicílicos.

El sólido obtenido se analizó por infrarrojo y al compararlo resultó ser el mismo que el del ligante libre **L1** (**Figura 11**). Las bandas características del ligante no presentaron deformación ni desplazamiento en el IR, además no se observaron las bandas Mo=O alrededor de  $900\text{ cm}^{-1}$  características del núcleo  $[\text{MoO}_2]^{2+}$  [10]-[12]. Lo cual indica que no se logró la coordinación del ligante al centro metálico, esto mismo sucedió para todos los ligantes salicílicos **L1-L4**.



**Figura 11.** a) Espectro IR de la síntesis del complejo de molibdeno con el ligante **L1**, b) Espectro IR del Ligante **L1**.

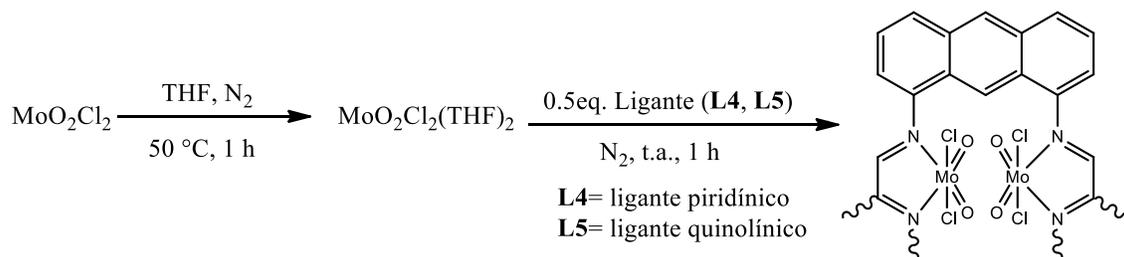
Por el motivo anterior, se procedió a intentar la síntesis del complejo con el ligante **L1** variando el disolvente (THF, MeCN, Tol y MeOH) y tiempo de reacción (1h, 12h y 24h) pero no se logró llevar a cabo la coordinación del ligante. Finalmente se probó adicionar  $\text{NEt}_3$  como base para desprotonar el alcohol presente en el ligante con la finalidad de favorecer el enlace Mo-O, usando THF como disolvente. De esta mezcla de reacción se obtuvo un sólido blanco del cual se lograron obtener cristales incoloros (**C3**). El análisis de DRX demostró que el sólido blanco se trata de un polimolibdato ya reportado con formula  $(\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**Figura 12**) [27]. Este mismo sólido blanco se obtuvo utilizando los demás ligantes salicílicos, por lo que no se logró la síntesis de los complejos deseados.



**Figura 12.** Estructura DRX del octamolibdato(VI) tetrakis(trietilamonio) dihidrato.

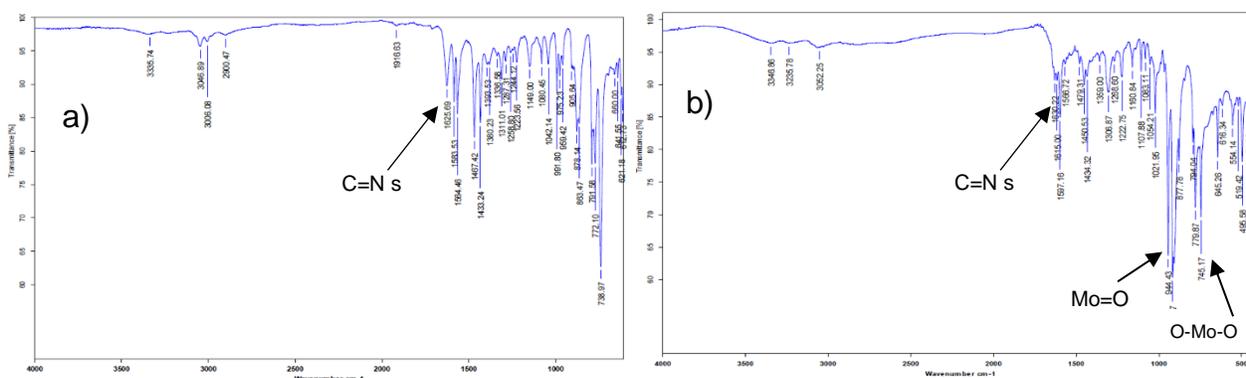
Para la síntesis de los complejos de molibdeno con los ligantes **L5** y **L6** se trabajó con técnica Schlenk partiendo del precursor  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  y adicionando el ligante correspondiente de acuerdo con el **Esquema 5**. Finalizado el tiempo de reacción se obtuvo un precipitado café oscuro en

ambos casos, los cuales se filtraron y lavaron con THF y éter etílico, obteniendo un rendimiento promedio del 75%.



**Esquema 5.** Síntesis de los complejos de molibdeno con ligantes nitrogenados.

Los complejos obtenidos no pudieron ser analizados por RMN, por la misma razón que los ligantes correspondientes; por lo que se intentó caracterizar mediante IR-ATR, EPR, espectroscopía UV-Vis, ESI y análisis elemental.



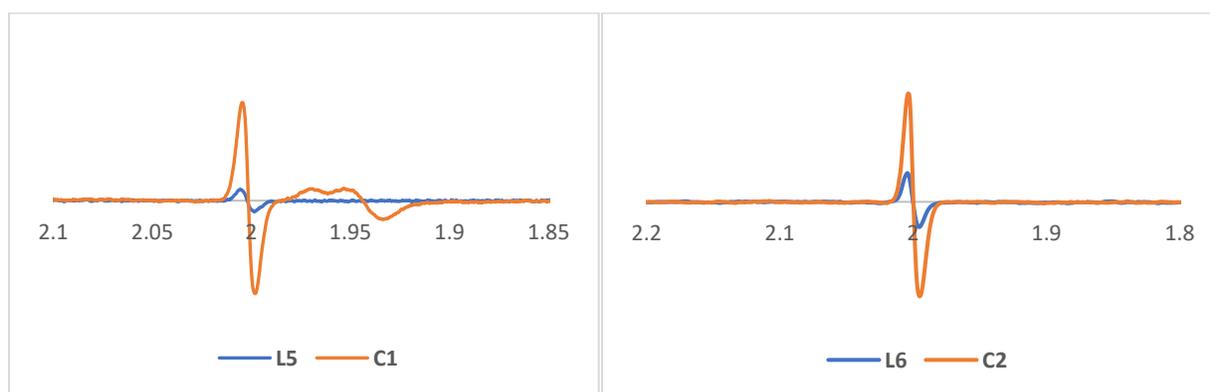
**Figura 13.** a) Espectro IR del ligante **L5**, b) Espectro IR complejo de molibdeno **C1**.

Como se puede observar en el espectro IR del complejo de molibdeno **C1**, alrededor de  $1620\text{ cm}^{-1}$  se ven deformadas las bandas correspondientes a los dobles enlaces C=N respecto al ligante libre (**Figura 13**) lo cual da un indicio de la coordinación del ligante al centro metálico, además existen bandas muy intensas alrededor de  $900\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a las vibraciones simétrica y asimétrica de los dobles enlaces Mo=O. El complejo **C2** presentó un comportamiento parecido como se puede ver en la **Tabla 2**.

**Tabla 2.** Resumen espectroscópico de las vibraciones características de los complejos **C1** y **C2**.

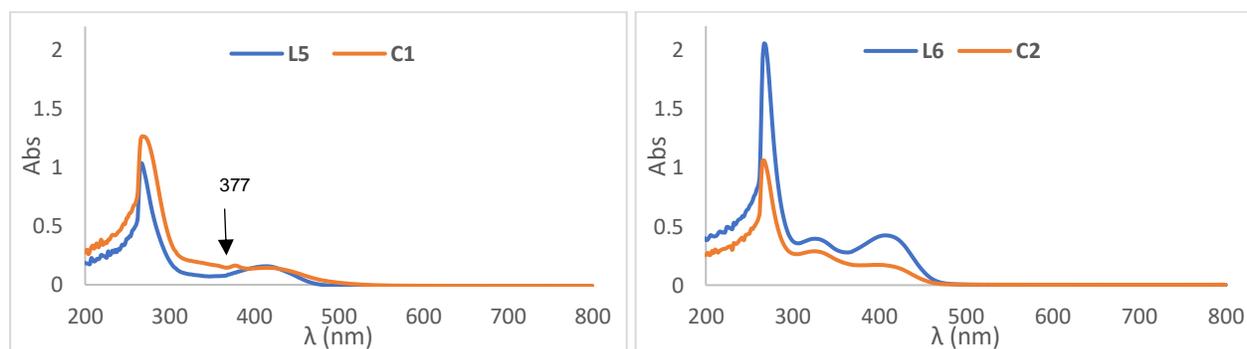
Complejo	IR (ATR, $\text{cm}^{-1}$ )		
	$\nu\text{ C=N}$	$\nu\text{ Mo=O}$	$\nu\text{ O-Mo-O}$
<b>C1</b>	1630 (1625 <sub>L5</sub> )	944, 917	778, 745
<b>C2</b>	1636 (1617 <sub>L6</sub> )	953, 907	-----

Los complejos de molibdeno **C1** y **C2** presentaron actividad en EPR (**Figura 14**). El espectro de **C1** presenta tres señales con valores de  $g_1=1.9314$ ,  $g_2= 1.9438$  y  $g_3=1.9534$ , las cuales presentan patrones muy característicos para complejos de molibdeno(V) reportados en la literatura [28]-[33]; además también está presente la señal del ligante en  $g_4=2$ , siendo estos dos factores los que interfieren en su caracterización mediante RMN. En el caso de **C2**, se observa solo una señal en  $g=2$  que al compararla con la del ligante libre son prácticamente la misma. Sin embargo, no hay presencia de señales que sugieran la existencia de núcleos de molibdeno(V) como en el caso de **C1**, esto reitera el hecho de que la gran conjugación del sistema aromático o la posible presencia de un radical es lo que interfiere en la caracterización tanto de los ligantes como de los complejos mediante RMN.



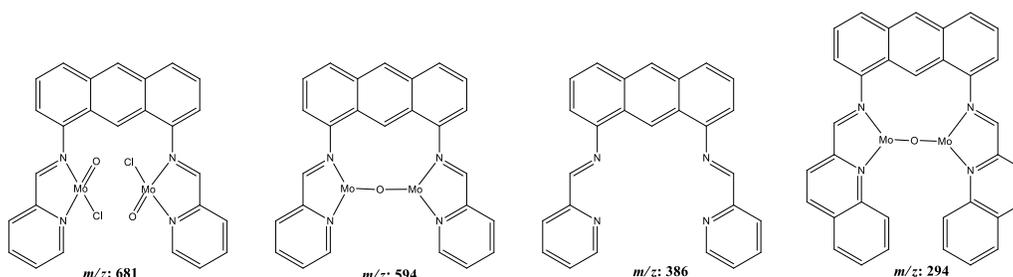
**Figura 14.** Espectros EPR de los complejos **C1** y **C2** y sus respectivos ligantes, tomados en sólido a temperatura ambiente.

Al analizar los complejos **C1** y **C2** mediante espectroscopía UV-Vis (**Figura 15**), se observa que para el complejo **C1** los máximos de absorción del ligante libre se ven desplazados ligeramente de 265 nm y 412 nm hasta 267 nm y 417 nm respectivamente; lo cual nos daría un indicio de la coordinación del ligante, además se observa otro máximo alrededor de 377 nm atribuible a la transición d del electrón del núcleo de molibdeno(V) que se observó en EPR. En el caso del complejo **C2** se pueden observar tres máximos correspondientes al sistema aromático del ligante, las cuales solo se ven atenuadas respecto al ligante libre, ya que presentan los mismos valores de 267 nm, 325 nm y 407 nm en ambos casos. Esta atenuación de la absorbancia puede ser atribuida a la coordinación del ligante.



**Figura 15.** Espectros UV-Vis de los complejos **C1** y **C2** y sus respectivos ligantes.

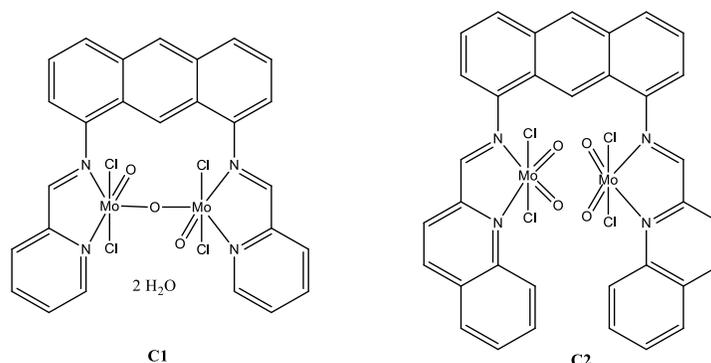
Los complejos se analizaron mediante la técnica ESI, encontrando tres iones de fragmentación principales para el **C1** y uno solo para el **C2**. En la **Figura 16** se muestran las posibles estructuras que concuerdan con los valores  $m/z$  de los iones encontrados. También se caracterizaron mediante análisis elemental encontrando 38.86% C, 2.88% H y 6.35% N para el complejo **C1**; donde estos porcentajes corresponden con los calculados para la fórmula mínima  $C_{26}H_{22}Cl_4Mo_2N_4O_5$  (38.83% C, 2.76% H y 6.97% N). En el caso del complejo **C2** se encontró 50.10% C, 3.45% H y 6.53% N, estos porcentajes difieren de los esperados para la estructura esperada (con base en la estequiometría de la reacción) de fórmula  $C_{34}H_{22}Cl_4Mo_2N_4O_4$  (46.18% C, 2.51% H y 6.34% N), esto podría deberse a impurezas como disolvente ocluido o la posibilidad de que se trate de una estructura diferente.



**Figura 16.** Posible estructura de los iones detectados en ESI para los complejos **C1** y **C2**.

Con la información recopilada para complejo **C1**: bandas en IR alrededor de  $1620\text{ cm}^{-1}$  para C=N del ligante y  $900\text{ cm}^{-1}$  para Mo=O, actividad en EPR con  $g=1.96$  (Mo,  $d^1$ ) y el corrimiento de máximos en UV-Vis, se propone una posible estructura del complejo **C1** planteando la presencia de puentes de oxígeno entre ambos núcleos de molibdeno(V) (**Figura 17**) ya que en su espectro de IR alrededor de  $750\text{ cm}^{-1}$  (**Tabla 2**) existen bandas que han sido reportadas en la literatura para complejos de molibdeno dinucleares con puentes de oxígeno [16]-[18],[34].

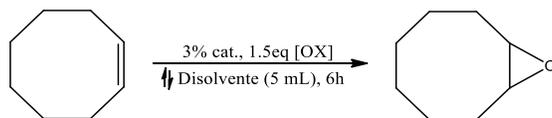
Para el caso del complejo **C2** se plantea una estructura dinuclear de molibdeno(VI) sin puentes oxo (**Figura 17**) ya que en infrarrojo se aprecian solo las bandas alrededor de  $1620\text{ cm}^{-1}$  para C=N del ligante y  $900\text{ cm}^{-1}$  para Mo=O del centro metálico, la actividad en EPR debida solo al ligante y la ligera atenuación de los máximos en UV-Vis.



**Figura 17.** Posible estructura para los complejos de molibdeno sintetizados.

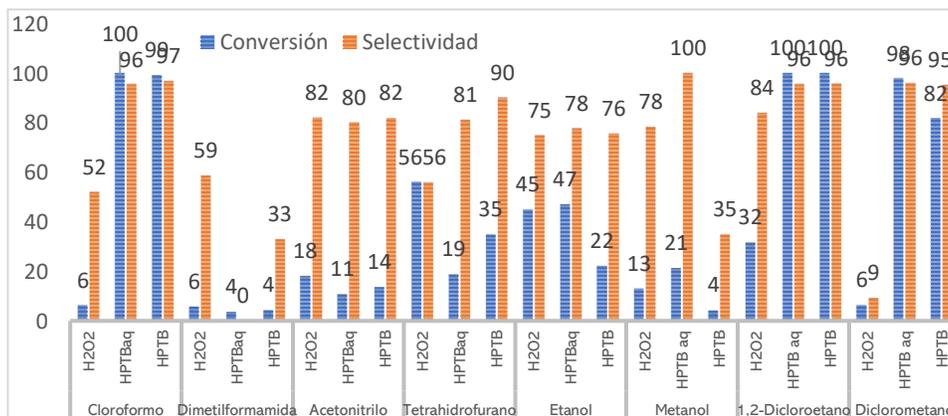
### Actividad catalítica de los complejos de molibdeno (C1-C3) en epoxidación de olefinas

Con los complejos sintetizados se procedió a realizar las pruebas catalíticas para la epoxidación de olefinas. Para esto se utilizó *cis*-cicloocteno como sustrato modelo y se llevó a cabo la reacción utilizando el complejo de molibdeno **C1** (4%) como catalizador y 1.5 equivalentes de oxidante en 5 mL de disolvente a reflujo durante 6 h (**Esquema 5**).



**Esquema 5.** Reacción general de la epoxidación del *cis*-cicloocteno.

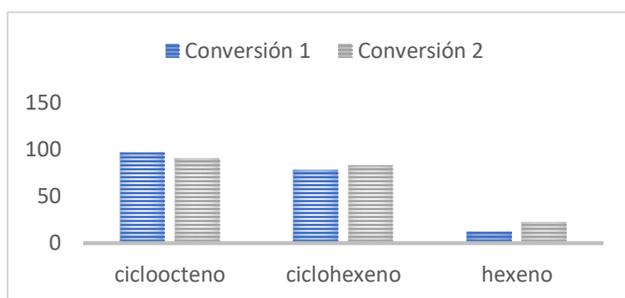
Los resultados de estas pruebas catalíticas quedan resumidos en el **Gráfico 1**. Aquí se puede observar que, en general, de los ocho disolventes probados, los disolventes clorados (cloroformo, dicloro metano y 1,2-dicloroetano) son los mejores para llevar a cabo la reacción ya que en estos, tanto la conversión como la selectividad fueron superiores al 90%. También se encontró que el hidropéroxido de terbutilo tanto acuoso (HPTB<sub>ac</sub>) como en decano (HPTB<sub>dec</sub>) son mejores oxidantes para la reacción en comparación con el peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>); ya que éste último presenta una conversión máxima de 47% mientras que los primeros llegan a más del 90%.



**Gráfico 1.** Determinación del oxidante y disolvente ideal para la reacción de epoxidación.

Condiciones: *cis*-cicloocteno (0.59 mmol), 1.5 eq. oxidante, catalizador C1 (4%mol), disolvente (5 mL) a reflujo, 5 h. La conversión y selectividad se determinaron mediante CG-EM.

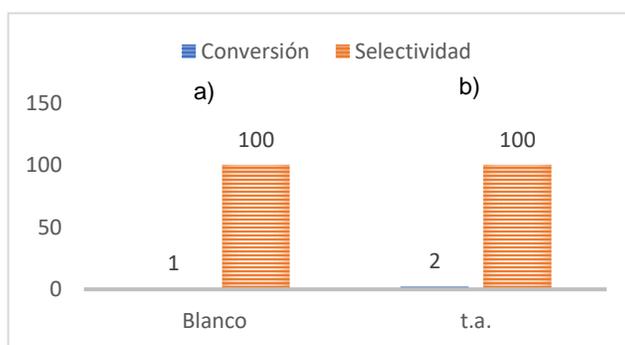
De los datos obtenidos anteriormente el HPTB<sub>ac</sub> y el diclorometano serían el oxidante y el disolvente ideal, sin embargo, al realizar algunas pruebas de repetibilidad éstas no resultaron congruentes ya que se encontraron conversiones menores a las esperadas. Ya que estos datos no fueron consistentes, se procedió a realizar otras pruebas utilizando HPTB<sub>dec</sub> y diclorometano. Se hicieron dos pruebas de repetibilidad utilizando el complejo **C1** con el *cis*-cicloocteno y el *cis*-ciclohexeno. Como se puede observar en el **Gráfico 2** la conversión se mantiene constante en los sustratos evaluados, esto garantiza que el HPTB<sub>dec</sub> y el diclorometano son el oxidante y el disolvente ideal para la epoxidación utilizando *cis*-cicloocteno para optimizar los demás parámetros de reacción.



**Gráfico 2.** Pruebas de repetibilidad en la epoxidación de olefinas.

Condiciones: sustrato (0.59 mmol), HPTB<sub>dec</sub> (1.5 eq.), catalizador **C1** (4%mol), DCM (5 mL) a reflujo, 5 h. La conversión y selectividad se determinaron mediante CG-EM.

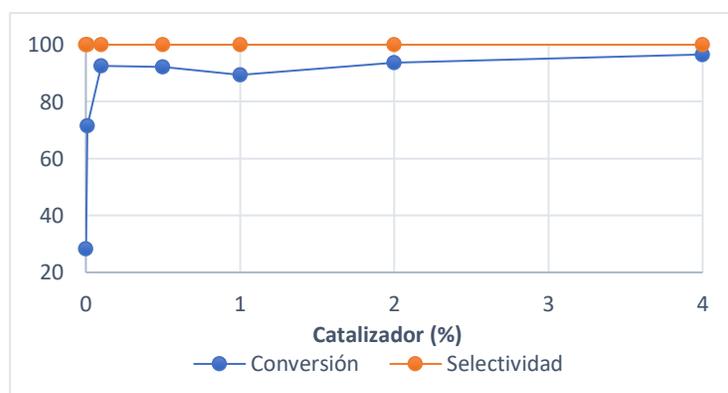
Como se puede observar en el **Gráfico 3** la reacción prácticamente no procede en ausencia de catalizador y a temperatura ambiente tampoco ocurre la reacción a pesar de utilizar el complejo **C1** como catalizador.



**Gráfico 3.** Epoxidación de *cis*-cicloocteno

Condiciones: a) sustrato (0.59 mmol), HPTB<sub>dec</sub> (1.5 eq.), catalizador **C1** (0%mol), DCM (5 mL) a reflujo, 6 h. b) sustrato (0.59 mmol), HPTB<sub>dec</sub> (1.5 eq.), catalizador **C1** (4%mol), DCM (5 mL) t.a., 5 h. La conversión y selectividad se determinaron mediante CG-EM.

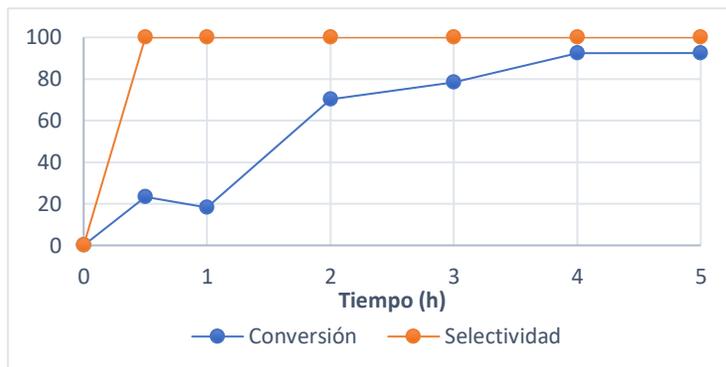
Para optimizar la carga catalítica, ésta se varió de un 4% hasta un 0.001% encontrando que por debajo de 0.1% la conversión empieza a disminuir (**Gráfico 4**), por lo que se decidió trabajar a esta carga catalítica.



**Gráfico 4.** Variación de la carga catalítica utilizando *cis*-cicloocteno como sustrato.

Condiciones: sustrato (0.59 mmol), HPTB<sub>dec</sub> (1.5 eq.), catalizador **C1** (0.001%-4%mol), DCM (5 mL) a reflujo, 5 h. La conversión y selectividad se determinaron mediante CG-EM.

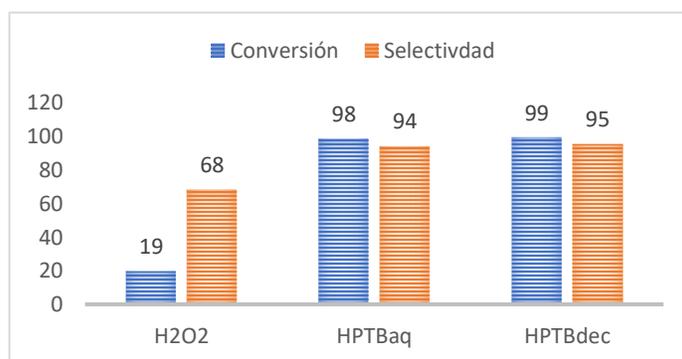
También se realizó un perfil cinético variando el tiempo desde 0 a 5 h, encontrando que el tiempo óptimo de reacción es de 4h ya que, como se puede observar en el **Gráfico 5** por debajo de este tiempo empieza a disminuir la conversión del sustrato.



**Gráfico 5.** Variación del tiempo de reacción utilizando *cis*-cicloocteno como sustrato. Condiciones: sustrato (0.59 mmol), HPTB<sub>dec</sub> (1.5 eq.), catalizador **C1** (0.1%mol), DCM (5 mL) a reflujo, 0-5 h. La conversión y selectividad se determinaron mediante CG-EM.

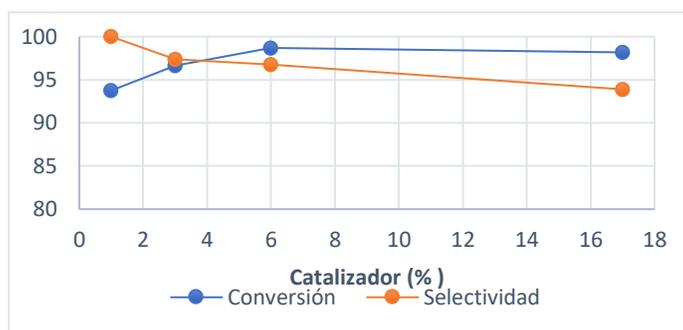
Con los experimentos anteriores se establecieron las condiciones óptimas para la reacción de epoxidación utilizando el complejo **C1** a 0.1% mol de carga catalítica, 1.5 equivalentes de HPTB en decano y 4h a reflujo de diclorometano, estas mismas condiciones se utilizaron con el complejo **C2**. Para el complejo **C3** se determinaron otras condiciones ya que se trata de un compuesto totalmente diferente a **C1** y **C2**.

Se probó la actividad catalítica del complejo de molibdeno **C3** realizando la epoxidación de *cis*-cicloocteno a reflujo de DCM utilizando aproximadamente 17% p/p del complejo y utilizando los tres oxidantes antes utilizados.

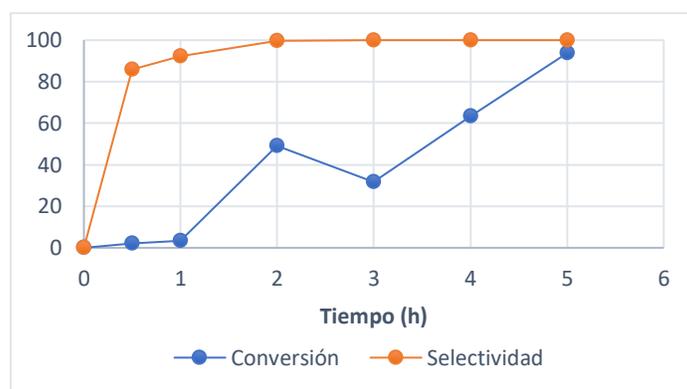


**Gráfico 6.** Epoxidación de *cis*-cicloocteno utilizando el complejo **C3** como catalizador. Condiciones: sustrato (0.59 mmol), oxidante (1.5 eq.), catalizador C3 (17% p/p), DCM (5 mL) a reflujo, 5 h. La conversión y selectividad se determinaron mediante CG-EM.

Como se observa en el **Gráfico 6** se encontró que el **C3** presentó buena actividad catalítica utilizando HPTB tanto acuoso como en decano, pero una baja actividad con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, así que se decidió trabajar con HPTB acuoso. De igual forma que con el complejo **C1**, se optimizó la carga de catalizador y el tiempo de reacción para el complejo **C3** y como se puede observar en los **Gráfico 7** y **Gráfico 8**; 6% en peso y 5 h de reacción son las condiciones óptimas.



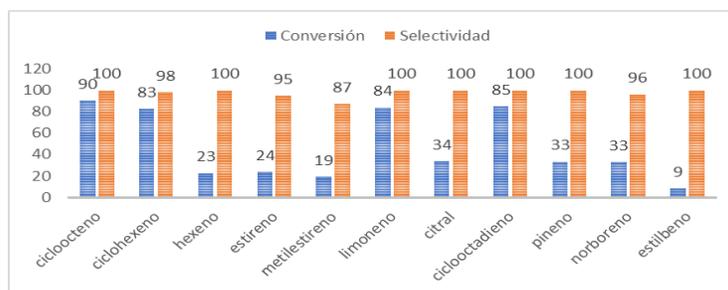
**Gráfico 7.** Variación de la carga catalítica de **C3** utilizando *cis*-cicloocteno como sustrato. Condiciones: sustrato (0.59 mmol), HPTB<sub>ac</sub> (1.5 eq.), catalizador **C3** (1-17% p/p), DCM (5 mL) a reflujo, 5 h. La conversión y selectividad se determinaron mediante CG-EM.



**Gráfico 8.** Variación del tiempo de reacción utilizando *cis*-cicloocteno como sustrato. Condiciones: sustrato (0.59 mmol), HPTB<sub>ac</sub> (1.5 eq.), catalizador **C3** (6% p/p), DCM (5 mL) a reflujo, 0-5 h. La conversión y selectividad se determinaron mediante CG-EM.

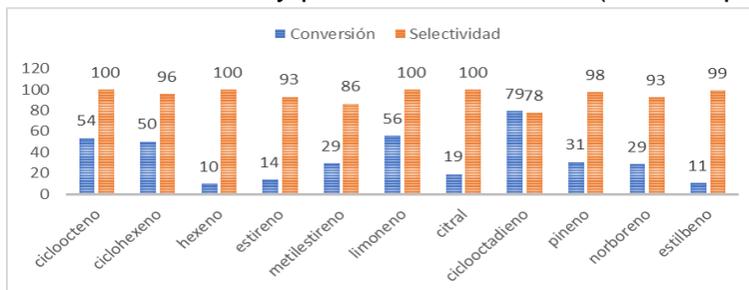
Con las condiciones optimizadas de reacción se procedió a probar la actividad catalítica de los tres complejos de molibdeno **C1**, **C2** y **C3** frente a diferentes olefinas, tanto cíclicas como lineales (**Tabla 3**).

Como se puede apreciar en el **Gráfico 9**, el complejo de molibdeno **C1** presentó buena actividad catalítica con olefinas cíclicas poco impedidas ya que logró conversiones de más del 80% para el cicloocteno, ciclohexeno, limoneno y ciclooctadieno; sin embargo, para olefinas cíclicas como el pineno y el norborneno apenas logró conversiones del 30%, esto debido probablemente al impedimento estérico que generan los carbonos puente de los ciclos. También presentó una baja actividad catalítica frente a olefinas lineales como lo son el hexeno y citral, con apenas el 24% y 34% de conversión, respectivamente. En olefinas como el estireno y el metilestireno solo logró una conversión alrededor del 20%, esto debido muy probablemente a la baja densidad electrónica en el doble enlace C=C del alqueno provocada por la influencia del anillo aromático; esto se hace más evidente con el estilbeno, ya que el alqueno al estar unido a dos anillos aromáticos, solo se logró una conversión del 9%.



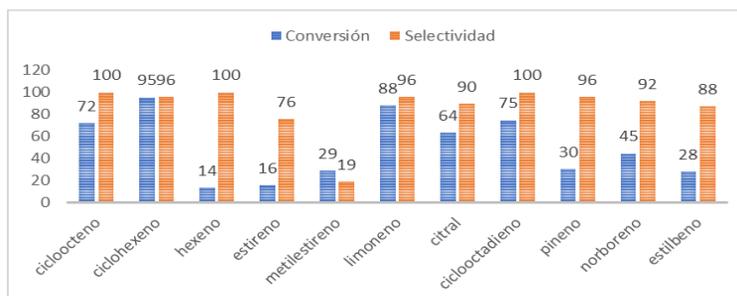
**Gráfico 9.** Conversión y selectividad de los diferentes sustratos hacia el epóxido.  
 Condiciones: sustrato (0.59 mmol), HPTB<sub>dec</sub> (1.5 eq.), catalizador **C1** (0.1%mol), DCM (5 mL) a reflujo, 4 h.  
 La conversión y selectividad se determinaron mediante CG-EM.

El complejo **C2** presenta una menor actividad catalítica en comparación al **C1** ya que, como se puede observar en el **Gráfico 10**, la mayor conversión es para el ciclooctadieno con un 79%. Pero la tendencia que presenta es la misma que el caso anterior ya que se ve una conversión favorable en olefinas cíclicas, ésta disminuye para olefinas lineales y con impedimento estérico con una conversión promedio del 15% y 30% respectivamente; mientras que para las olefinas aromáticas es muy pobre su conversión (18% en promedio).



**Gráfico 10.** Conversión y selectividad de los diferentes sustratos hacia el epóxido.  
 Condiciones: sustrato (0.59 mmol), HPTB<sub>dec</sub> (1.5 eq.), catalizador **C2** (0.1%mol), DCM (5 mL) a reflujo, 4 h.  
 La conversión y selectividad se determinaron mediante CG-EM.

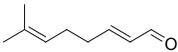
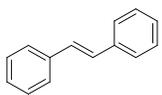
En el caso del complejo **C3** la tendencia fue similar (**Gráfico 11**) con una conversión promedio del 80% para las olefinas cíclicas poco impedidas, 14% para el hexeno y 24% para las aromáticas. Sin embargo, este complejo presentó mayor conversión con el citral (64%) y el norborneno (45%) en comparación a los complejos **C1** y **C2**. Algo a destacar es el hecho que, al utilizar estos complejos de molibdeno, la selectividad de la reacción en la mayoría de los sustratos fue superior al 85%.



**Gráfico 11.** Conversión y selectividad de los diferentes sustratos hacia el epóxido.  
 Condiciones: sustrato (0.59 mmol), HPTB<sub>ac</sub> (1.5 eq.), catalizador **C3** (6% p/p), DCM (5 mL) a reflujo, 5 h. La conversión y selectividad se determinaron mediante CG-EM.

Se realizaron los cálculos pertinentes para determinar los valores del parámetro TOF en la evaluación catalítica de los tres complejos sintetizados frente a la epoxidación de diferentes olefinas. Como se puede observar en la **Tabla 3**, el complejo **C1** es quien presenta la mayor actividad catalítica ya que ésta es en promedio 1.5 veces mayor que el complejo **C2**. Este aumento de la actividad catalítica de **C1** se le podría atribuir a la presencia del puente de oxígeno, el cual no está presente en **C2**. Aun así, los valores de TOF obtenidos para **C1** y **C2** son mayores a los que generalmente se reportan para los complejos de molibdeno [10]-[12],[19]-[21]. En el caso del complejo **C3**, los valores de TOF obtenidos, son del mismo orden de magnitud a los que generalmente se reportan en la epoxidación de olefinas con complejos de molibdeno; sin embargo, lo destacable de esto es el hecho de que **C3** cataliza la reacción usando HPTB<sub>ac</sub> el cual es menos contaminante que HPTB<sub>dec</sub>.

**Tabla 3.** Valores TOF calculados para la epoxidación de las olefinas utilizando **C1-C3**<sup>[a]</sup>.

Sustrato	TOF (h <sup>-1</sup> )		
	C1	C2	C3
	22593	13436	239
	20372	12078	305
	5636	2483	45
	5618	3319	41
	4142	6374	18
	20976	13910	281
	8394	4845	190
	21242	15397	249
	8342	7512	97
	7971	6640	137
	2170	2712	83

[a] Condiciones: Sustrato (0.59 mmol), TBHP<sub>dec</sub> (1.5 equivalentes), catalizador (0.1 mol% C1 y C2, 6% C3), 40°C, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL), 4 h (C1 y C2), 5h (C3).

## Conclusiones

Se sintetizaron seis ligantes diiminantracénicos (**L1-L6**), con la metodología utilizada no fue necesaria la purificación de estos para llevar a cabo la síntesis de los complejos.

Se sintetizaron tres complejos de molibdeno de los cuales dos son nuevos (**C1** y **C2**) y uno ya reportado (**C3**). Siendo el **C1** un complejo de molibdeno(V).

Se encontró que los tres complejos presentaron actividad catalítica en la epoxidación de olefinas utilizando tan solo 0.1% de catalizador en el caso de **C1** y **C2** y del 6 % para el **C3**. Todos los complejos presentaron la misma tendencia catalítica, siendo mayor para olefinas cíclicas y menor para lineales y aromáticas. Además, el complejo **C1** presentó una mayor actividad catalítica frente al **C2**, esto muy probablemente debido a la presencia de los puentes oxo en **C1**, favoreciendo la formación de una especie de molibdeno más activa.

## Referencias

- [1] J. M. Brégeault, *Dalton Trans.* **2003**, 3289-3302.
- [2] F. Cavani, J. H. Teles, *Chem. Sus. Chem.* **2009**, 2 (6), 508–534.
- [3] M. E. Minyaev, A. A. Vinogradov, A. V. Churakov, B. Kimmich, I. E. Nifant'ev, S. M. Nagy, P. V. Ivchenko, *Mendeleev Commun.* **2018**, 28 (5), 508–510.
- [4] F. G. Resketi, S. Salehi, B. Bahramian, M. Mirzaee, *J. Phys. Org. Chem.* **2019**, 32 (4), 1–11.
- [5] M. Bagherzadeh, *Inorganica Chim. Acta* **2014**, 411, 61–66.
- [6] S. S. Balula, S. M. Bruno, A. C. Gomes, A. A. Valente, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, D. J. Macquarrie, J. H. Clark, *Inorganica Chim. Acta* **2012**, 387, 234–239.
- [7] M. A. A. Ahmad, D. Veljanovski, A. Capapé, J. Zhao, E. Herdtweck, M. J. Calhorda, F. E. Kühn, *Organometallics* **2009**, 28 (2), 639–645.
- [8] W. R. Thiel, T. Priermeier, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1995**, 34 (16), 1737–1738.
- [9] M. Amini, M. M. Haghdoost, M. Bagherzadeh, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, 257, 1093-1121.
- [10] A. A. Valente, J. Moreira, A. D. Lopes, M. Pillinger, C. D. Nunes, C. C. Romão, F. E. Kühn, I. S. Gonçalves, *New. J. Chem.* **2004**, 28, 308–313.
- [11] A. Günyar, M. D. Zhou, M. Drees, P. N. W. Baxter, G. Bassioni, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *Dalton Trans.* **2009**, 40, 8746–8754.
- [12] F. E. Kühn, A. M. Santos, A. D. Lopes, I. S. Gonçalves, E. Herdtweck, C. C. Romão, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, 164, 25-38.
- [13] K. R. Soumya, R. Arumugam, B. Shankar, M. Sathiyendiran, *Inorg. Chem.* **2018**, 57 (17), 10718–10725.
- [14] B. E. Cowie, G. S. Nichol, J. B. Love, P. L. Arnold, *Chem. Commun.* **2018**, 54 (31), 3839–3842.
- [15] R. L. Hollingsworth, T. S. Hollingsworth, S. Groysman, *ACS Symp. Ser.* **2019**, 1317, 1–18.
- [16] S. Y. Wang, X. Dong, Z. H. Zhou, *Inorganica Chim. Acta* **2018**, 478, 1–7.
- [17] N. Mathew, M. R. P. Kurup, *Spectrochim. Acta A* **2011**, 78 (5), 1424–1428.
- [18] T. R. Amarante, A. C. Gomes, P. Neves, F. A. A. Paz, A. A. Valente, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, 32, 59–63.

- [19] T. R. Amarante, P. Neves, F. A. A. Paz, M. Pillinger, A. A. Valente, I. S. Gonçalves, *Inorg. Chem. Commun.* **2012**, *20*, 147-152.
- [20] T. R. Amarante, A. C. Gomes, P. Neves, F. A. A. Paz, A. A. Valente, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *32*, 59-63.
- [21] P. Neves, A. C. Gomes, F. A. A. Paz, A. A. Valente, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, *Mol. Catal.* **2017**, *432*, 104-114.
- [22] A. Dahan, T. Ashkenazi, V. Kuznetsov, S. Makievski, E. Drug, L. Fadeev, M. Bramson, S. Schokoroy, E. R. Kemelmakher, M. Gozin, *J. Org. Chem.* **2007**, *72* (7), 2289-2296.
- [23] T. Shi, Q. D. Zheng, W. W. Zuo, S. F. Liu, Z. B. Li, *Chinese J. Polym. Sci.* **2018**, *36* (2), 149-156.
- [24] D. M. Martínez, M. L. Santiago, R. A. Toscano, M. A. Valencia, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, 243-251.
- [25] Z. X. Chen, Y. Li, F. Huang, *Chem* **2021**, *7*, 288-332.
- [26] H. Zhang, H. Dong, Y. Li, W. Jiang, Y. Zhen, L. Jiang, Z. Wang, W. Chen, A. Wittmann, W. Hu, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 7466-7471.
- [27] H. K. Fun, B. C. Yip, J. Y. Niu, X. Z. You, *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *52* (3), 506-509.
- [28] A. Kumar, O. B. Chanu, R. Borthakur, R. A. Lal, *J. Struct. Chem.* **2012**, *53* (5), 866-875.
- [29] M. Schubert, J. Leppin, K. Wehming, D. Schollmeyer, K. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2494-2497.
- [30] J. Selbin, J. Sherrill, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 120.
- [31] K. Heinze, A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1020-1026.
- [32] Z. Xiao, M. A. Bruck, J. H. Enemark, C. G. Young, A. G. Wedd, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7508-7515.
- [33] K. Heinze, A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1939-1947.
- [34] M. R. Maurya, L. Rana, F. Avecilla, *New J. Chem.* **2017**, *41* (2), 724-734.