



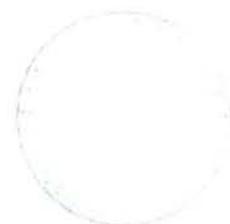
UNIVERSIDAD
DE BURGOS



**COMPLEJOS DE OXOMOLIBDENO:
SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y
ACTIVIDAD CATALÍTICA EN REACCIONES
DE TRANSFERENCIA DE OXÍGENO**

TESIS DOCTORAL

MARÍA de los REMEDIOS PEDROSA SÁEZ



610985529
11140094

**Complejos de oxomolibdeno:
Síntesis, caracterización y
actividad catalítica en
reacciones de transferencia
de oxígeno.**

FRANCISCO JAVIER ARNÁIZ GARCÍA, Profesor Titular de Química Inorgánica de la Universidad de Burgos y

RAFAEL AGUADO BERNAL, Profesor Titular Interino de Química Inorgánica de la Universidad de Burgos

CERTIFICAN

Que la presente Memoria titulada **“Complejos de oxomolibdeno: Síntesis, caracterización y actividad catalítica en reacciones de transferencia de oxígeno”** ha sido realizada en el Departamento de Química de la Universidad de Burgos, área de Química Inorgánica, bajo nuestra dirección y autorizamos su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Burgos, 7 de noviembre de 2001



Fdo. Prof. Dr. F. J. Arnáiz



Fdo. Dr. R. Aguado

MEMORIA presentada en el Departamento de
Química de la Universidad de Burgos para optar
al grado de Doctor en Químicas por la Licenciada

M^a de los Remedios Pedrosa Sáez

A las personas que tanto quiero
y que llevo conmigo:

A mi familia

A José Mari

Agradecimientos

- Al Prof. Dr. Francisco Javier Arnáiz, quien me brindó la oportunidad de comenzar este Trabajo; su constante orientación y supervisión de los resultados que hemos ido obteniendo, su esmerado interés y dedicación, han permitido la culminación del proyecto que juntos comenzamos. Gracias por tu confianza, amistad y estímulo.
- Al Dr. Rafael Aguado por su apoyo personal; sus consejos y su generosidad han contribuido de forma determinante a la realización de este Trabajo.
- A todos los compañeros del Área de Química Inorgánica, amigos dentro y fuera de ella; por los buenos momentos y el apoyo en los más difíciles: Gracias.
- A todas las personas que, mediante su labor diaria, han contribuido de una u otra forma a la realización del presente Trabajo.
- A la Universidad de Burgos, por darme la oportunidad de trabajar en lo que siempre he querido. Este Trabajo es también fruto de su confianza en mí.
- A la Universidad de Valladolid porque bajo su auspicio esta Tesis Doctoral dio sus primeros pasos.

A todos ellos mi más sincero y profundo agradecimiento.

Resumen

El presente Trabajo está centrado en la preparación de complejos de dioxomolibdeno(VI) y su utilización como catalizadores en las reacciones de transferencia de oxígeno.

En primer lugar se aborda la síntesis de cloruros de dioxomolibdeno(VI) mediante métodos más sencillos que los que hasta ahora se vienen utilizando. Además, debido a la dificultad que entraña la preparación de bromuros dada su inestabilidad, y debido al escaso número de especies de este tipo bien caracterizadas, nuestro empeño se ha centrado en la preparación de bromuros de dioxomolibdeno, con ligandos sencillos, que puedan servir como precursores para la síntesis de otros compuestos.

De modo complementario, pero no por ello menos importante, se han sintetizado algunos complejos de oxomolibdeno (IV) y (V). Y así hemos desarrollado nuevos métodos de síntesis para la preparación de especies de molibdeno(V) conteniendo las unidad $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$.

Otra parte de este Trabajo se refiere al estudio de la reactividad de los haluros a partir de reacciones de sustitución de halógeno por ligandos aniónicos quelantes. Para ello hemos utilizado tionatos de talio(I) y dipicolinato de sodio.

En cada uno de los apartados del trabajo se incluyen, para cada tipo de compuestos de oxomolibdeno sintetizados, estudios sobre la capacidad para transferir oxígeno a distintos sustratos, implicando reacciones de oxidación y en algunos casos de desoxigenación.

A lo largo de este Trabajo se incluye la determinación estructural por difracción de rayos X de los siguientes compuestos: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$, $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, (diglime), $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, (tetraglime), $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{HMPA})_2$, $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{DMF})_4$, $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_2(\text{Bipy})_2$, $\text{MoO}_2(\text{pyS})_2$, $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMF})$, $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$, $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{OPPh}_3)$ y $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$.

Abreviaturas

(L-NO)	ligando bidentado N,O-coordinado
(L-NO ₂)	ligando tridentado N,O,O-coordinado
(L-NS ₂)	ligando tridentado N,S,S-coordinado
(N,N,S)	ligando tridentado N,N,S-coordinado
(S,S)	ligando bidentado S,S-coordinado
¹³ C{ ¹ H}	RMN ¹³ C desacoplado de ¹ H
³¹ P{ ¹ H}	RMN ³¹ P desacoplado de ¹ H
³ J _{31P-¹H}}	constante de acoplamiento ³¹ P- ¹ H
4-me-pymS	2-mercapto-4-metilpirimidina
acac	acetilacetato
Ar	arilo
Bipy	2,2'-bipiridina
Bu	butilo
Bz	bencilo
bzimSH	2-mercaptobenzimidazol
bzoXS	2-mercaptobenzoxazol
bztzS	2-mercaptobenzotiazol
c	cuadruplete
C ₄ H ₈ SO	tetrametilensulfóxido
d	doblete
δ	desplazamiento químico
diglime	2,5,8-trioxanonano
dioxano	p-dioxano
DMA	dimetilacetamida
DMF	dimetilformamida
DMS	dimetilsulfuro
DMSO	dimetilsulfóxido
DMSO-d ₆	dimetilsulfóxido deuterado
dpc	piridín-2,6-dicarboxilato, (dipicolinato)
dppm	bis(difenilfosfino)metano
dppmO	monóxido de bis(difenilfosfino)metano
dppmO ₂	dióxido de bis(difenilfosfino)metano
Et	etilo
eter	dietiléter
g	gramo
GC	cromatógrafo de Gases
glime	1,2-dimetoxietano
HMPA	hexametilfosforamida
Hz	Hertzio
I.R.	infrarrojo
k ₁ ^{Obs}	constante de velocidad de primer orden

L	ligando genérico neutro
M	molar
m	multiplete
Me	metilo
MHz	megaHertzio
min	minutos
ml	mililitro
μ S	microsiemens
N-MP	N-metilpirrolidona
Oct	octilo
p-Cl-Ph	para-clorofenilo
Ph	fenilo
ppm	partes por millón
Py	piridina
pymS	2-mercaptopirimidina
pyS	2-mercaptopiridina
q	quintuplete
R	grupo alquilo
RMN	resonancia magnética nuclear
RPE	resonancia paramagnética electrónica
s	singlete
seg	segundos
t (H)	tiempo en horas
t (min)	tiempo en minutos
t (seg)	tiempo en segundos
T	temperatura
t	triplete
tetraglime	2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano
THF	tetrahidrofurano
TIN-S	tionatos de talio
TMU	tetrametilurea
Tol	tolilo
triglime	2,5,8,11-tetraoxadodecano
veratrol	o-dimetoxibenceno
X	anión haluro

1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	HALUROS DE OXOMOLIBDENO	7
2.1	Revisión Bibliográfica	9
2.2	Disoluciones de haluros de dioxomolibdeno	17
2.2.1	Disoluciones acuosas de haluros de dioxomolibdeno(VI)	17
2.2.2	Disoluciones no acuosas de haluros de dioxomolibdeno(VI)	18
2.2.2.1	<i>Extracción de $[MoO_2Br_2(H_2O)_2]$ con dietiléter</i>	19
2.2.2.2	<i>Extracción de $[MoO_2Br_2(H_2O)_2]$ con metilisobutilcetona</i>	20
2.3	Derivados de MoO_2Cl_2	23
2.3.1	Compuestos de adición de diclorodioxomolibdeno(VI) desde la disolución etérea	24
2.3.2	Estructura cristalina de $MoO_2Cl_2(DMSO)_2$	34
2.4	Actividad catalítica de los aductos de MoO_2Cl_2 con sulfóxidos	37
2.4.1	Oxidación de dppm hasta dppmO ₂ con DMSO, catalizada por $MoO_2Cl_2(DMSO)_2$	38
2.4.2	Desoxigenación de azoxianisol hasta azoanisol con PPh ₃ , catalizada por $MoO_2Cl_2(Ph_2SO)_2$	41
2.5	Derivados de MoO_2Br_2	45
2.5.1	Compuestos de adición de $[MoO_2Br_2(H_2O)_2]$ con éteres	46
2.5.1.1	<i>Preparación de $[MoO_2Br_2(H_2O)_2](éter)_2$</i>	46
2.5.1.2	<i>Compuestos del tipo $[MoO_2Br_2(H_2O)_2](poliéter)_n$</i>	49
2.5.1.3	<i>Estructura cristalina de $[MoO_2Br_2(H_2O)_2](diglime)$</i>	53
2.5.1.4	<i>Estructura cristalina de $[MoO_2Br_2(H_2O)_2](tetraglime)$</i>	57
2.5.2	Compuestos de adición de dibromodioxomolibdeno(VI) desde la disolución etérea	59
2.5.2.1	<i>Estructura cristalina de $MoO_2Br_2(HMPA)_2$</i>	66

2.6	Estudio de la capacidad oxidante de los bromuros de dioxomolibdeno (VI)	69
2.7	Otras reacciones de los haluros de dioxomolibdeno(VI)	75
2.7.1	Oxidación catalítica de tolueno por DMSO	75
2.7.2	Descomposición catalítica de dimetilsulfóxido.....	77
2.8	Preparación de cloruros de oxomolibdeno (IV) y (V)	79
2.8.1	Clorocomplejos de oxomolibdeno(IV)	80
2.8.2	Clorocomplejos de oxomolibdeno (V).....	82
2.8.2.1	<i>Estructura cristalina de $Mo_2O_4Cl_2(DMF)_4$</i>	85
2.8.2.2	<i>Estructura cristalina de $Mo_2O_4Cl_2(Bipy)_2$</i>	89
3.	REACCIONES DE COMPLEJOS DE MOLIBDENO CON TIOLES Y TIONATOS	93
3.1	Revisión Bibliográfica	95
3.2	Tionatos de oxomolibdeno	103
3.2.1	Preparación de tionatos de dioxomolibdeno(VI)	104
3.2.2	Estructura cristalina de $MoO_2(pyS)_2$	108
3.2.3	Reacciones de haluros de dioxomolibdeno con tioles: Obtención de disulfuros	111
3.3	Oxidación selectiva de tioles a disulfuros catalizada por haluros de dioxomolibdeno(VI)	113
4.	DIPICOLINATOS DE OXOMOLIBDENO	125
4.1	Revisión Bibliográfica	127
4.2	Estructuras moleculares de los dipicolinatos de dioxomolibdeno(VI)	131
4.3	Dipicolinatos de oxomolibdeno(V)	135
4.4	Estudio de la actividad catalítica de los dipicolinatos de dioxomolibdeno(VI)	137

5.	PARTE EXPERIMENTAL.....	141
5.1	Técnicas e instrumentación empleados en la caracterización de los nuevos complejos.....	143
5.1.1	Condiciones generales de trabajo experimental	143
5.1.2	Análisis cuantitativo.....	143
5.1.2.1	<i>Análisis cuantitativo de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre</i>	<i>144</i>
5.1.2.2	<i>Análisis cuantitativo de molibdeno</i>	<i>144</i>
5.1.2.3	<i>Análisis cuantitativo de Halógenos</i>	<i>144</i>
5.1.2.4	<i>Coefficiente de reparto dietiléter / agua para la especie "MoO₂Br₂(H₂O)₂"</i>	<i>144</i>
5.1.2.5	<i>Coefficiente de reparto metilisobutilcetona / agua para la especie "MoO₂Br₂(H₂O)₂.....</i>	<i>145</i>
5.1.3	Técnicas estructurales	145
5.1.3.1	<i>Espectroscopía infrarroja</i>	<i>145</i>
5.1.3.2	<i>Espectroscopía de resonancia magnética nuclear</i>	<i>146</i>
5.1.3.3	<i>Resonancia paramagnética electrónica</i>	<i>146</i>
5.1.3.4	<i>Cromatografía de gases</i>	<i>146</i>
5.1.3.5	<i>Conductimetría</i>	<i>146</i>
5.1.3.5	<i>Determinación de puntos de fusión.....</i>	<i>146</i>
5.1.3.6	<i>Difracción de rayos X.....</i>	<i>147</i>
5.2	Métodos de síntesis.....	149
5.2.1	Síntesis de ligandos.....	149
5.2.2	Productos de partida.....	151
5.2.2.1	<i>Dipicolinatos de dioxomolibdeno(VI).....</i>	<i>152</i>
5.2.3	Síntesis de complejos	157
5.2.3.1	<i>Preparación de la disolución etérea de "MoO₂Cl₂(H₂O)₂</i>	<i>157</i>
5.2.3.2	<i>Preparación de MoO₂Cl₂(DMF)₂</i>	<i>157</i>
5.2.3.3	<i>Preparación de MoO₂Cl₂(L)₂ (L = TMU, N-MP, DMA)</i>	<i>159</i>
5.2.3.4	<i>Preparación de MoO₂Cl₂(L)₂ (L = HMPA, OPPh₃)</i>	<i>164</i>

5.2.3.5 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{DMSO}, \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}, \text{Bu}_2\text{SO}, \text{MePhSO}, \text{Ph}_2\text{SO}$)	168
5.2.3.6 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{Bz}_2\text{SO}, \text{Tol}_2\text{SO}, (p\text{-Cl-Ph})_2\text{SO}$)	179
5.2.3.7 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO-}d_6)_2$	185
5.2.3.8 Preparación de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ "	187
5.2.3.9 Preparación de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$	187
5.2.3.10 Preparación de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{dioxano}, \text{glime}$)	189
5.2.3.11 Preparación de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{diglime})$	194
5.2.3.12 Preparación de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{triglime})$	197
5.2.3.13 Preparación de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{L})$ ($\text{L} = \text{triglime}, \text{tetraglime}$)	200
5.2.3.14 Preparación de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_3 \cdot (\text{tetraglime})_2$	205
5.2.3.15 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{DMF}, \text{HMPA}, \text{Ph}_2\text{SO}$)	207
5.2.3.16 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{N-MP})_2$	213
5.2.3.17 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{OPBu}_3, \text{OPOct}_3$)	215
5.2.3.18 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{dppmO}_2)$	220
5.2.3.19 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPMePh})_2$	222
5.2.3.20 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{OPPh}_3, \text{MePhSO}$)	224
5.2.3.21 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$	228
5.2.3.22 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO-}d_6)_2$	230
5.2.3.23 Preparación de $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$	231
5.2.3.24 Preparación de $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{DMF})_4$	232
5.2.3.25 Preparación de $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{Bipy})_2$	236
5.2.3.26 Preparación de $\text{MoO}_2(\text{N-S})_2$ ($\text{N-S} = \text{pyS}, \text{pymS}, \text{bzoXS}, \text{bzimSH}, \text{bztzS}, 4\text{-me-pymS}$)	238
5.2.3.27 Preparación de $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{OPPh}_3)_2$	249
5.2.3.28 Preparación de $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{HMPA})_2$	250
5.2.4 Actividad catalítica de complejos de dioxomolibdeno(VI)	251
5.2.4.1 Oxidación de dppm hasta dppmO_2	251
5.2.4.2 Desoxigenación de azoxianisol hasta azoanisol	252

5.2.4.3	Oxidación de <i>terc</i> -butilmercaptano hasta <i>di-terc</i> -butil-disulfuro.....	253
5.2.4.4	Oxidación de tolueno hasta alcohol bencílico	254
5.2.4.5	Descomposición de DMSO en paraformaldehído	255
5.2.4.6	Oxidación de <i>py</i> 2SH y <i>pym</i> 2SH hasta disulfuro	256
5.2.4.7	Oxidación de <i>bztz</i> SH hasta (<i>bztzS</i>) ₂	258
5.2.4.8	Oxidación de tioles aromáticos hasta disulfuro	259
5.2.4.9	Oxidación de <i>benciltiol</i> hasta <i>di-bencil-di-tiol</i>	269
5.2.4.10	Oxidación de <i>PPh</i> ₃ hasta <i>OPPh</i> ₃	269
6.	CONCLUSIONES.....	271
7.	BIBLIOGRAFÍA	277

1. Introducción

El molibdeno es uno de los elementos de transición más investigado, tanto por la importancia de sus compuestos en procesos catalíticos y en la industria de nuevos materiales como en el estudio de procesos biológicos.

Presenta entornos de coordinación muy diversos provocando una gran variedad de geometrías, lo que unido a la diversidad de estados de oxidación, comprendidos entre -2 y +6, hace que su química sea de las más ricas y complejas de todos los elementos de transición.

A partir de 1939 se estableció la función del molibdeno como un elemento esencial en el desarrollo vegetal. Desde este momento, su función en plantas, animales y abonos ha sido objeto de estudios cada vez más numerosos.

Es la química de coordinación del molibdeno en estado de oxidación +4, +5 y +6 la que ha recibido una mayor atención en los últimos años debido a que el molibdeno, en estos estados de oxidación, forma parte de numerosos sistemas enzimáticos que operan a través de reacciones de oxidación-reducción sobre una gran variedad de sustratos.

Algunas de estas especies adquieren especial significación dentro del contexto de las reacciones catalíticas de importancia decisiva en los procesos biológicos. Así, se ha demostrado que la actividad catalítica de muchos enzimas se debe al molibdeno, y que el cambio de este por wolframio inhibe la reacción.

La química del molibdeno en estado de oxidación +5 y +6 está dominada por oxoespecies en las que uno o más átomos de oxígeno son terminales. Actualmente es un hecho asumido que el estado de oxidación más alto, molibdeno(VI), requiere para su estabilización la presencia de ligandos que no solamente sean buenos σ -dadores sino también buenos π -dadores, o lo que es casi equivalente, que posean

orbitales p llenos. De esta manera se crea una situación en la que se forma un enlace múltiple entre el molibdeno y el ligando donador.

Por esta razón la característica común a la inmensa mayoría de estas especies es la presencia de la agrupación *cis*-[MoO₂]²⁺. Este hecho se explica en función de la naturaleza de los ligandos oxo, como fuertes σ - y π -dadores. La disposición en *cis* de estos ligandos fortalece los enlaces Mo=O ya que evita la competencia por los mismos orbitales p y d del molibdeno.

Actualmente existe un gran interés en los compuestos de dioxomolibdeno(VI) dado su papel clave en reacciones catalíticas de oxotransferencia, así como por la utilidad de otros compuestos interesantes derivados de la sustitución de oxígeno. En este sentido algunos esfuerzos han sido dirigidos al desarrollo de rutas sintéticas más sencillas, y un buen ejemplo de ello lo constituye los métodos desarrollados recientemente para la preparación de imidocomplejos de molibdeno(VI).

Los estudios cinéticos sobre las reacciones de oxotransferencia que implican especies de molibdeno(IV) y (VI), permiten postular que muchos de esos complejos serán catalizadores efectivos para este tipo de reacciones. En la actualidad, es un hecho reconocido que algunos enzimas de molibdeno actúan de este modo, y que complejos más sencillos, tales como los carbamatos, son catalizadores de una gran variedad de reacciones.

La estabilidad de los complejos de dioxomolibdeno(VI) es muy variable y se halla estrechamente relacionada con la naturaleza de los ligandos. Conviene tener presente que el molibdeno se halla en el estado de oxidación más elevado posible y que por tanto los complejos serán de variable carácter oxidante.

Cuando hacemos una revisión de las especies de este tipo, que se han aislado hasta la fecha, nos encontramos con que prácticamente no existen complejos de dioxomolibdeno con ligandos de carácter reductor fuerte. Además, si bien el número de cloruros de dioxomolibdeno(VI) caracterizados hasta el momento se puede considerar amplio, no ocurre lo mismo con los bromuros ya que el número de especies en este caso es muy reducido.

En cuanto a los métodos de síntesis de nuevos compuestos de molibdeno, los haluros de dioxomolibdeno(VI), frecuentemente necesarios para la síntesis de otros productos, no son fácilmente accesibles y habitualmente se preparan a partir de MoO_2X_2 recientemente preparado o purificado por sublimación inmediatamente antes de su uso. La solución a este problema pasa por la puesta a punto de rutas sintéticas sencillas y la preparación de precursores adecuados.

Desde el punto de vista estructural los compuestos de dioxomolibdeno(VI) más comunes y también más sencillos, considerando el centro metálico, son las especies monómeras, aunque no deben descartarse los iso- y hetero-polimolibdatos. Esto es debido esencialmente a la ausencia de electrones d en el molibdeno(VI), lo cual excluye la formación de enlaces metal-metal.

Aquí el índice de coordinación del molibdeno oscila entre cuatro y seis, no siendo descartable la posibilidad de números de coordinación superiores (en particular los heptacoordinados y más recientemente los octacoordinados).

El número de coordinación seis es con diferencia el más frecuente, incluso cuando la estequiometría no apunte en este sentido. Unas veces, los compuestos de dioxomolibdeno(VI) que teóricamente son pentacoordinados, incorporan una molécula de disolvente a modo de ligando neutro aumentando su coordinación hasta seis.

En otras ocasiones, un grupo oxo de una unidad de molibdeno interacciona con el molibdeno de otra unidad, generando estructuras oligoméricas, $\cdot\cdot\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}=\text{O}\cdot\cdot$, donde la coordinación del molibdeno es octaédrica deformada.

Este pequeño preámbulo puede ser suficiente para entender la intención del presente trabajo.

Así, un resumen de nuestros objetivos es el siguiente:

Puesta a punto de métodos de síntesis sencillos y eficaces que faciliten el acceso a nuevos compuestos de dioxomolibdeno. Esto lleva a la síntesis de distintos cloruros y bromuros de dioxomolibdeno con una amplia variedad de ligandos. Determinación y estudio de estructuras cristalinas de los haluros sintetizados.

Síntesis y determinación de la estructura de nuevos complejos obtenidos por sustitución de los aniones haluro.

Estudio de la capacidad de los complejos sintetizados para transferir átomos de oxígeno a distintos tipos de sustratos.

2. Haluros de oxomolibdeno

2.1 Revisión Bibliográfica

La solubilidad de molibdatos y de trióxido de molibdeno en ácidos hidrácidos concentrados es bien conocida. Byé en 1945¹ menciona la preparación de $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ por cristalización de una disolución de MoO_3 en HCl .

La naturaleza de las disoluciones acuosas de Mo(VI) en estos ácidos ha sido examinada por una gran variedad de técnicas espectroscópicas²⁻⁸ revelando éstas la presencia de halocomplejos de dioxomolibdeno. Especial atención merece el trabajo de Coddington⁹ en que se pone de manifiesto la existencia de especies $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) en disoluciones concentradas de HX mediante espectroscopía de infrarrojo.

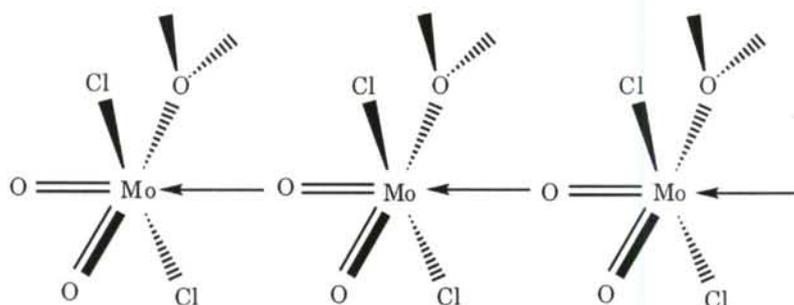
El molibdeno(VI) puede ser eficazmente extraído desde HX acuoso, aproximadamente 6M, con éteres y cetonas.⁹⁻¹² Las medidas de conductividad de los extractos etéreos junto con los resultados analíticos y el estudio de los espectros vibracionales, conducen a la conclusión de que las especies en disolución son $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)⁹⁻¹¹ adoptando los ligandos una disposición *cis-oxo*, *trans-X*, *cis-agua*.

Si la concentración, en el caso del HCl , está fuera del rango 4-7 molar, pueden existir una gran variedad de especies en disolución, siendo las mejor conocidas MoO_2Cl^+ , MoO_2Cl_2 y $\text{MoO}_2\text{Cl}_3^-$.^{4,7,11}

La coordinación de los iones cloruro al núcleo $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ ha sido confirmada por análisis de espectros de absorción de rayos X, XANES y EXAFS de disoluciones ácidas de molibdeno(VI),¹³ mostrando que en HCl 6M el cloruro se mantiene unido al molibdeno, siendo predominante en disolución la entidad " MoO_2Cl_2 ".

Los primeros estudios¹⁴⁻¹⁸ de especies “ $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ” nos hablan en todos los casos de un compuesto en que $n = 1$, “ $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})$ ”, que en algunas ocasiones se ha formulado como $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$.^{15,18,19} Si bien la estequiometría sugiere una aparente pentacoordinación, en la práctica el molibdeno está hexacoordinado debido al establecimiento de interacciones entre uno de los grupos oxo y la sexta posición vacante de una segunda unidad de molibdeno¹⁴ originando así “polímeros” del tipo “ $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ ” como se muestra en la figura 1.

Figura 1. Representación esquemática de la estructura de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$



Posteriormente se aisló el compuesto $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl})_2$,²⁰ aunque insuficientemente caracterizado desde el punto de vista estructural.

Más recientemente ha sido aislado $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Et}_4\text{NCl}$ desde Na_2MoO_4 y Et_4NCl en disolución de ácido clorhídrico y se ha determinado su estructura cristalina.²¹ En ella destaca la unidad “ $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ” con una geometría octaédrica distorsionada. De igual forma se intentó aislar especies similares con Pr_4NCl , Bu_4NCl y Et_4NBr pero los resultados fueron negativos.

Durante la década de los sesenta y primera mitad de los setenta fueron intensamente estudiados los haluros de oxomolibdeno en los estados de oxidación +5 y +6, tanto desde un punto de vista sintético como estructural.

En los últimos años han aparecido varios artículos en los que se utilizan especies del tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}$ como catalizadores en procesos de epoxidación de alquenos.²²⁻²⁸

En cuanto a las fuentes de molibdeno utilizadas para la preparación de los cloruros de dioxomolibdeno antes mencionados se debe destacar MoO_3 ,^{2,29} $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$,² MoO_2Cl_2 ,² $\text{MoO}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$,² $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$,^{9,29} $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,^{9,13,21} MoCl_5 ^{15,18} y $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$.³⁰⁻⁴²

Si bien es cierto que en la preparación de muchos compuestos de oxomolibdeno se utilizan molibdatos comunes, MoCl_5 o $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$, hay un buen número de situaciones en las que es necesario, o al menos conveniente, recurrir a oxohaluros, particularmente a MoO_2Cl_2 o bien MoOCl_3 .^{43,44}

Los métodos para la preparación de MoO_2Cl_2 son la cloración de MoO_2 a temperatura elevada,^{2,43,45-47} y el calentamiento del metal a 300°C en una corriente de Cl_2 y O_2 .⁴⁸ Dos rutas similares son utilizadas para la preparación de MoO_2Br_2 .^{45,48}

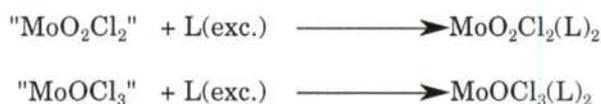
Para la preparación de MoOCl_3 se conocen una variedad de rutas sintéticas desarrolladas en la década de los sesenta,^{44,48-51} destacando el tratamiento de MoCl_5 con SO_2 líquido^{48,50} y con SOCl_2 ,⁴⁸ y la reducción de MoOCl_4 .^{43,48,50,52} Asimismo, el MoOBr_3 se obtiene por bromación del metal^{48,53} o bien por tratamiento de MoO_2Br_2 con PBr_5 .⁴⁸

En ocasiones el MoOCl_3 puede verse formulado como $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_6$ ⁴⁴ ya que presenta dos formas estructurales,^{44,52} una monoclinica y otra tetragonal con unidades puente Mo-O-Mo.

Los haluros MoO_2X_2 y MoOX_3 son mononucleares en fase gas o vapor,⁵⁴⁻⁵⁶ y di- o polinucleares como sólidos⁵⁴⁻⁵⁷ o en disolventes poco coordinantes.^{2,45,55,56}

Este tipo de haluros en presencia de disolventes coordinantes, se asocian a ellos, pudiéndose cristalizar muchos aductos^{4,19,49,58-62} que responden a la composición $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})_2$ y $\text{MoOX}_3(\text{L})_2$ (X = halógeno; L = ligando neutro monodentado o 1/2 bidentado).

El MoO_2Cl_2 se utiliza para la preparación de compuestos de adición añadiendo directamente el ligando orgánico a disoluciones o suspensiones del haluro en medios no acuosos.^{4,14,15,43,49,54,57,60-65} Del mismo modo es utilizado el MoOCl_3 .^{43,54}



La preparación de derivados de dioxomolibdeno de esta manera tiene el inconveniente de que el MoO_2Cl_2 no es fácilmente accesible como producto comercial en estado puro. Este compuesto es sensible a la hidrólisis por lo que su conservación no es fácil. Schrock⁴⁶ ha indicado que, para obtener buenos resultados con este compuesto de partida en la síntesis de imidocomplejos, es necesaria la preparación inmediatamente antes de su uso a través de la cloración de MoO_2 . Pero este producto tampoco es de bajo coste y la preparación requiere un control riguroso de las condiciones de operación.

En cuanto a compuestos de adición tanto de Mo(VI) como de Mo(V) se conocen hasta el momento una amplio número de complejos de fórmula general $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})_2$, $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})$, $\text{MoOX}_3(\text{L})_2$ y $\text{MoOX}_3(\text{L})$, siendo X = Cl o Br, y L una gran variedad de ligandos neutros N- y O-dadores .

De todos los aductos, los compuestos con ligandos O-dadores descritos en 1961¹⁹ por Krauss y Huber, son los que resultan más sensibles a la hidrólisis y en general son solubles en disolventes orgánicos. Sin embargo, el resto aunque más resistentes a la hidrólisis poseen una solubilidad bastante limitada en disolventes orgánicos, siendo la más baja la de los derivados con piridina y bipyridina.

En cuanto a las especies dinucleares de molibdeno(V) con puente oxo, bastante frecuentes en la química del molibdeno, sólo tenemos referencia de la existencia de tres derivados de haluros, dos de ellos con ligandos neutros N-dadores, $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{Bipy})_2$ ⁶⁶ y $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{Py})_4$ ⁶⁷ y el tercero con un ligando neutro O-dador, $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{glima})_2$.⁶⁰

Mención aparte merecen los haluros de monoxomolibdeno(IV), compuestos mucho más sensibles a la oxidación que los de oxomolibdeno(V). Este tipo de especies ha adquirido cierto protagonismo en las últimas tres décadas, y aún hoy es escaso el número de especies de este tipo conocidas.

En 1970,⁶⁸ aparece una serie de especies hexacoordinadas de oxomolibdeno(IV) con fosfinas terciarias del tipo MoOCl_2L_3 , $\text{MoOCl}_2\text{L}(\text{LL})$ y $\text{MoOCl}(\text{LL})_2\text{X}$ en las que $\text{L} = \text{MePPh}_2$, EtPPh_2 , PPr^nPh_2 , Me_2PPh , Et_2PPh , PPr^n_2Ph , PBu^n_2Ph ; $\text{LL} = \text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$, *cis*- $\text{Ph}_2\text{P-CH=CH-PPh}_2$, $\text{Me}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PMe}_2$, $\text{MeC}[\text{CH}_2\text{PPh}_2]_3$; y $\text{X} = \text{BF}_4^-$, BPh_4^- . Estas especies fueron obtenidas por reacción directa del molibdato sódico con alquilarilfosfinas, en presencia de HCl, usando como disolvente etanol.

Este mismo año, Butcher y Chatt⁶⁹ describen los complejos del tipo MoOX_2L_3 con un ordenamiento meridional de los ligandos fosfina, *mer*- $\text{MoOX}_2(\text{PR}_3)_3$, siendo en este caso $\text{X} = \text{Cl}$, Br , I , NCO , NCS . Uno de estos complejos, *mer*- $\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$, fue aislado en forma de dos isómeros, uno azul y otro verde, con puntos de fusión muy

similares (el azul 155-157°C y el verde 153-156°C) pero diferentes frecuencias de tensión $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ (954 cm^{-1} para el azul y 943 cm^{-1} para el verde). Originalmente estos isómeros fueron propuestos como isómeros geométricos,⁶⁹ *cis-mer-MoOCl₂(PMe₂Ph)₃* y *trans-mer-MoOCl₂(PMe₂Ph)₃*.

Cuando se consiguió hacer un análisis de difracción de rayos X del isómero azul de *MoOCl₂(PMe₂Ph)₃*⁷⁰⁻⁷² se comprobó que los ligandos cloruro poseían una configuración *cis*. La estructura del isómero verde de este compuesto no pudo ser resuelta por difracción de rayos X.

Sin embargo, partiendo del supuesto de que todos los isómeros verdes con distintas fosfinas R₂PPh deberían tener una estructura similar, se determinó la estructura del isómero verde de *MoOCl₂(PEt₂Ph)₃* encontrando, sorprendentemente, que los ligandos cloruro se encontraban también en una disposición *cis*.⁷²

Se crea en estos momentos una polémica con respecto a la estructura real de estas especies, polémica que se mantendrá durante veintidos años.

De acuerdo con estos estudios, se abandona la idea de isómeros geométricos para este tipo de compuestos, y se propone, aunque sin demasiado énfasis, una diferente orientación en los sustituyentes alquilo de los ligandos fosfina. A partir de este momento, los complejos azul y verde *cis-mer-MoOCl₂(PEt₂Ph)₃*⁷³ fueron llamados "isómeros distorsionales".^{70,72}

Los isómeros distorsionales se definen como los compuestos derivados del equilibrio entre dos ordenamientos de los ligandos, que difieren en la distorsión del poliedro de coordinación del metal manteniendo para el compuesto la misma composición y estructura espacial. Para el caso de estos compuestos, las dos formas *cis-mer-MoOCl₂(PMe₂Ph)₃* poseen diferente orientación de la fosfina, resultando una simetría C_s para el complejo azul y una simetría C₁ para el verde.^{70,72}

Se encontró además, que el isómero verde de *cis-mer*-MoOCl₂(PEt₂Ph)₃ presentaba una longitud de enlace Mo=O particularmente larga.⁷³

Las marcadas diferencias en la longitud de enlace Mo=O en estos isómeros^{71,74} condujeron a Hoffmann a hablar de “isomería de fortaleza de enlace”,^{75,76} basándose en una más precisa descripción del tipo de distorsión observado. Así propone que este tipo de isomería lo presentan especies idénticas en composición y geometría que difieren únicamente en una o más longitudes de enlace.

Una reinvestigación mas detallada^{77,78} de este sistema puso de manifiesto que no hay evidencias de isomería de fortaleza de enlace.⁷⁹ El isómero verde que se proponía consistía simplemente en una disolución sólida de *cis-mer*-MoOCl₂(PMe₃)₃, azul,^{77,78,80} y *mer-mer*-MoCl₃(PMe₃)₃, amarillo, en proporciones variables. En función de estas proporciones “varía” la longitud aparente de enlace Mo=O.^{77,78,80}

Si bien con esto parecía que la polémica quedaba definitivamente zanjada, la realidad era bien distinta. Bashall,⁸¹ en 1992, aporta datos que confirman la existencia de dos isómeros, ambos azules, dando una explicación rigurosa que justifica la afirmación de que el *cis-mer*-MoOCl₂(PMe₂Ph)₃ presenta dos “isómeros distorsionales”.

La teoría de la mezcla es correcta, pero en el caso del “verde” descrito por Chatt,⁷⁰ *cis-mer*-MoOCl₂(PMe₂Ph)₃, se trata de uno de los isómeros azules mientras que el “verde” descrito por Enemark,⁷⁸ *cis-mer*-MoOCl₂(PMe₃)₃, se corresponde al otro isómero azul. Bashall consigue aislar los dos “isómeros distorsionales”⁸¹ tanto para el *cis-mer*-MoOCl₂(PMe₂Ph)₃, como para el *cis-mer*-MoOBr₂(PMe₂Ph)₃.

La estructura⁸¹ de rayos X de uno de los isómeros distorsionales de *cis-mer*-MoOCl₂(PMe₂Ph)₃, muestra una orientación altamente simétrica para los ligandos dimetilfenilfosfina en la molécula con una simetría C_s casi perfecta,^{71,74} similar a la descrita para el isómero aislado por Chatt.⁷⁰ El otro isómero tiene una conformación con idéntica simetría de los ligandos dimetilfenilfosfina resultando una simetría C₁ que se corresponde con la descrita⁸⁰ para el isómero aislado por Enemark.⁷⁸ De este modo se confirma la existencia real de dos “isómeros distorsionales” como fue originalmente descrito por Chatt,⁷⁰ aunque se trata de unos isómeros distintos a los allí propuestos.

Es de notar que todos los compuestos hasta la fecha estudiados,^{68,69,77-81} contienen fosfinas terciarias (mono- o bidentadas). En ningún caso se han introducido especies distintas de las fosfinas para obtener familias de compuestos de tipo MoOX₂(L)₃ con ligandos O-dadores y N-dadores, ni siquiera con otros P-dadores, como los fosfitos.

2.2 Disoluciones de haluros de dioxomolibdeno

2.2.1 Disoluciones acuosas de haluros de dioxomolibdeno(VI)

La naturaleza del molibdeno(VI) en disolución acuosa de HX (X = F, Cl, Br) ha sido intensamente estudiada. Estudios recientes realizados sobre molibdatos^{9,13,21} han puesto de manifiesto que, a concentraciones de ácido en torno a 6M, las especies " $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " (X = Cl, Br) (*cis*-oxo, *trans*-X, *cis*-agua) en disolución son dominantes.

Es bien conocido que el trióxido de molibdeno, a diferencia del de wolframio, es atacado por el ácido clorhídrico.⁸² En nuestro laboratorio se ha comprobado^{83,84} que el trióxido de molibdeno, finamente pulverizado, se disuelve completamente en ácido clorhídrico 6-8 M tras dos horas de calentamiento a temperatura próxima al punto de ebullición. La disolución resultante, que soporta la ebullición durante periodos cortos de tiempo, puede conservarse indefinidamente a temperatura ambiente.

De este modo se obtiene una disolución a la que nos referiremos como *disolución acuosa de "MoO₂Cl₂(H₂O)₂"*, disolución que utilizaremos como producto de partida para conseguir la síntesis de distintos compuestos posteriormente.

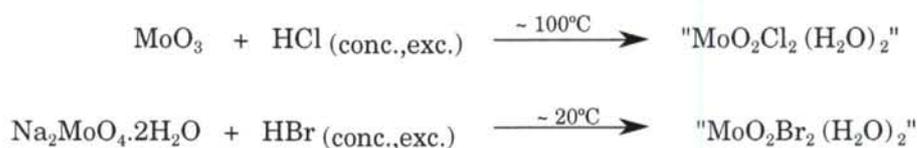
Para la preparación de la correspondiente disolución de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ no podemos proceder de la misma forma, ya que el tratamiento de trióxido de molibdeno con ácido bromhídrico y posterior calentamiento conduce a una evidente formación de bromo, y la misma reacción a temperatura ambiente resulta demasiado lenta.

Sin embargo, se consiguen muy buenos resultados partiendo de trióxido de molibdeno, tratándolo con hidróxido sódico 1M y posterior adición de ácido bromhídrico a la disolución formada. Como es de esperar, se consigue el mismo

resultado si se disuelve molibdato sódico dihidrato, finamente pulverizado, en ácido bromhídrico 6-8 M a temperatura ambiente.

La disolución resultante puede conservarse indefinidamente sin mayor alteración que una ligera tonalidad amarilla al cabo del tiempo. De este modo se obtiene una nueva disolución a la que nos referiremos como *disolución acuosa de "MoO₂Br₂(H₂O)₂"*.

Es de suponer, a la vista de lo anteriormente expuesto, que en dichas disoluciones se hallan presentes respectivamente las especies MoO₂Cl₂(H₂O)₂ y MoO₂Br₂(H₂O)₂.⁹



Con similar facilidad, partiendo de MoO₃ y ácido fluorhídrico, puede prepararse la disolución de MoO₂F₂(H₂O)₂ con la única precaución de utilizar recipientes resistentes al HF.⁸⁵

2.2.2 Disoluciones no acuosas de haluros de dioxomolibdeno(VI)

La extracción de MoO₂X₂ (X = Cl, Br) en disolución acuosa con una gran variedad de disolventes fue ampliamente estudiada en la década de los cincuenta,¹⁰⁻¹² y más recientemente por Coddington⁹ y Yokoy.¹³

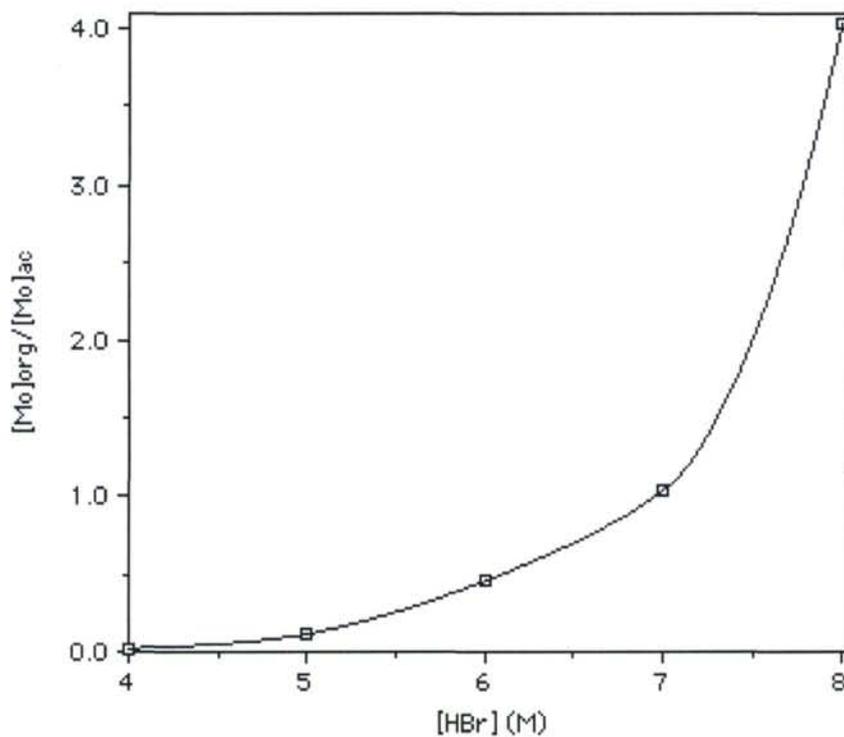
Por nuestra parte hemos estudiado la influencia que sobre la eficacia de la extracción ejerce el utilizar disoluciones acuosas de distintas concentraciones de HBr utilizando como extractante un éter como el dietiléter y una cetona como la metilisobutilcetona, debido a que Coddington⁹ únicamente hace referencia a extracciones con dietiléter partiendo de disoluciones acuosas de HBr 5M.

2.2.2.1 Extracción de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ con dietiléter

Para concentraciones de ácido bromhídrico 5 M, y realizando la extracción con dietiléter, Coddington⁹ indica que el molibdeno pasa a la fase etérea¹² en forma de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, obteniendo un coeficiente de reparto eter/agua de 1,4.

En la gráfica que sigue (figura 2) se muestra la variación del coeficiente de reparto del molibdeno entre éter y agua en función de la concentración inicial de ácido bromhídrico en la fase acuosa a 25 °C.

Figura 2. Coeficiente de reparto dietiléter/HBr(ac)



Como puede apreciarse, el coeficiente de reparto sufre un aumento de forma regular desde valores muy bajos para HBr 4M hasta valores apreciablemente mayores para HBr 8M. Se ha obtenido un valor para el coeficiente de reparto, cuando la concentración de HBr es 5M, sensiblemente inferior al propuesto por Coddington⁹ en sus estudios.

Por otra parte, cuando intentamos determinar el coeficiente de reparto usando HBr comercial del 48% (aprox. 8M), nos encontramos con que para volúmenes iguales de disolución acuosa y éter, tras la agitación, obtenemos una sola fase. Sin embargo, cuando usamos un volumen de éter igual o superior al doble del de la disolución acuosa sí conseguimos dos fases obteniendo de este modo un coeficiente de reparto de 4,0.

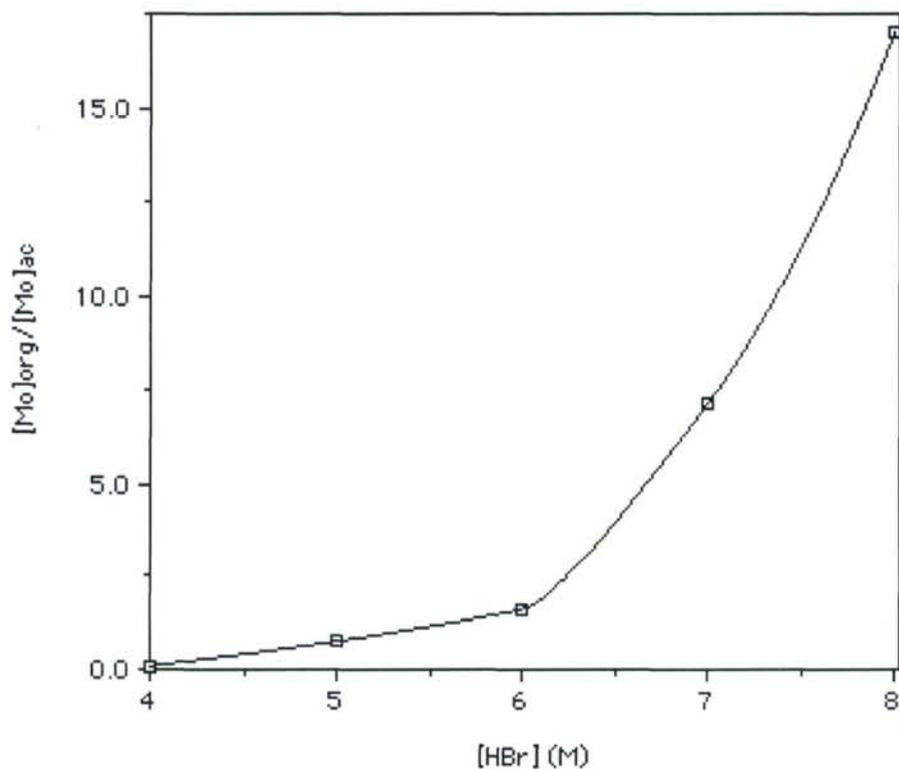
Además hemos comprobado que la disolución obtenida desde disolución acuosa de HBr 8M usando dietiléter como extractante, y a la que nos referiremos como *disolución etérea de "MoO₂Br₂(H₂O)₂"*, mantenida en recipiente cerrado bajo atmósfera inerte, permanece sin sufrir alteración apreciable a temperatura ambiente durante periodos relativamente largos, de hasta 2-3 meses.

2.2.2.2 Extracción de [MoO₂Br₂(H₂O)₂] con metilisobutilcetona

Coddington⁹ hace también referencia a la extracción de cloruro de dioxomolibdeno (VI) con metilisobutilcetona, encontrando que el coeficiente de reparto es muy superior al que obtenía para el dietiléter. Basándonos en este resultado consideramos que merecía la pena determinar el coeficiente de reparto en este disolvente, potencialmente capaz de efectuar una mejor extracción, a fin de estudiar la viabilidad de estas disoluciones en la preparación de otras especies.

En la siguiente gráfica (figura 3) se muestra la variación del coeficiente de reparto del molibdeno entre metilisobutilcetona y agua a 25°C para distintas concentraciones de ácido bromhídrico.

Figura 3. Coeficiente de reparto metilisobutilcetona/HBr(ac)



Como era de esperar el coeficiente de reparto aumenta progresivamente al aumentar la concentración de HBr en las disoluciones acuosas. En este caso se obtienen valores muy superiores a los conseguidos usando como extractante éter, alcanzando el coeficiente de reparto un valor igual a 17,0 con HBr 8M.

Estos resultados son concordantes con la propuesta de Coddington⁹ en cuanto a que la utilización de HBr en el rango 4-7 M proporciona valores para los coeficientes de reparto inferiores a los obtenidos con disoluciones acuosas de HCl de la misma concentración. Por otra parte, la extracción es mucho más eficaz cuando usamos como extractante la cetona que cuando usamos el éter.

Sin embargo las disoluciones de haluros de dioxomolibdeno(VI) en metilisobutilcetona son mucho menos estables que las obtenidas en éter y desarrollan de modo casi inmediato una coloración azul, lo que indica la presencia de productos de reducción de molibdeno(VI).

Por esta razón únicamente se ha utilizado la disolución etérea como producto de partida para la síntesis de nuevos complejos de dioxomolibdeno.

2.3 Derivados de MoO_2Cl_2

A priori, la vía más sencilla para preparar compuestos del tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ es la que utiliza como producto de partida el haluro anhidro, puesto que permite la síntesis de derivados por simples reacciones de adición. De este modo se han preparado una gran variedad de aductos, la mayor parte de los cuales responden a la composición $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ teniendo el molibdeno un entorno octaédrico.^{43,49,54,58,64}



Sin embargo, esta forma de proceder presenta una clara limitación. El oxohaluro mencionado, cuando es accesible, se halla contaminado con cantidades significativas de productos de hidrólisis.

Para salvar esta dificultad en algunos casos se pueden preparar, a partir de los productos comerciales impuros, disoluciones en disolventes débilmente coordinantes capaces de conducir a los productos deseados.

En cambio, en otros muchos casos, la preparación de compuestos suficientemente puros resulta imposible debido a las limitaciones de solubilidad o a la presencia en disolución de especies indeseadas. En consecuencia, es una práctica habitual la purificación de MoO_2Cl_2 mediante sublimación antes de su utilización con fines sintéticos.⁴⁶

En vista de estas limitaciones, consideramos un empeño no trivial el estudiar las posibilidades de acceso a este tipo de compuestos a través de rutas más sencillas.

2.3.1 Compuestos de adición de diclorodioxomolibdeno(VI) desde la disolución etérea

La preparación de compuestos del tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ con ligandos capaces de desplazar al agua de la esfera de coordinación del molibdeno partiendo de la *disolución acuosa de "MoO₂Cl₂(H₂O)₂"* es bien conocida, y un número significativo de aductos con ligandos O-dadores ha sido preparado de este modo en nuestro laboratorio.⁸⁶

Estos mismos compuestos, y otros estrechamente relacionados, pueden ser preparados con mayor rendimiento utilizando los extractos etéreos de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$.

Partiendo de disoluciones de molibdato en ácido clorhídrico 12M, se ha procedido a la realización de tres extracciones consecutivas de la disolución acuosa con cantidades iguales de dietiléter, comprobando que en estas condiciones la extracción del molibdeno es superior al 99%. Los extractos etéreos combinados se secaron con MgSO_4 anhidro y la disolución resultante se utilizó en la preparación de los aductos.

Los ligandos seleccionados para determinar la utilidad de disoluciones de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ en éter para la síntesis de aductos con ligandos O-dadores han sido los siguientes:

- Amidas: dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMA), tetrametilurea (TMU) y N-metilpirrolidona (N-MP).
- Óxidos de fosfinas y relacionados: óxido de trifenilfosfina (OPPh_3) y hexametilfosforotriamida (HMPA).

- Sulfóxidos: dimetilsulfóxido (DMSO), di-n-butilsulfóxido (Bu₂SO), fenilmetilsulfóxido (MePhSO), difenilsulfóxido (Ph₂SO), tetrametilensulfóxido (C₄H₈SO), dibencilsulfóxido (Bz₂SO), di-p-tolilsulfóxido (Tol₂SO) y di-p-clorofenilsulfóxido ((p-Cl-Ph)₂SO).

El procedimiento de síntesis ha sido en todos los casos similar y ha consistido en la simple adición de la cantidad estequiométrica del ligando disuelto en éter, acetona o CH₂Cl₂ en el caso de los sulfóxidos, a la *disolución etérea de "MoO₂Cl₂(H₂O)₂"*. De este modo se han obtenido sólidos blancos puros del compuesto correspondiente con rendimientos en todos los casos superiores al 90% respecto del molibdeno existente en la disolución acuosa desde la que se prepararon los extractos etéreos.



L = DMF, DMA, TMU, N-MP, OPPh₃, HMPA, DMSO, Bu₂SO, MePhSO, Ph₂SO, C₄H₈SO, Bz₂SO, Tol₂SO, (p-Cl-Ph)₂SO.

En las Tablas 1a y 1b se recogen los compuestos que han sido preparados por este procedimiento junto a los datos de IR y RMN que les son característicos. Es de notar que los compuestos de los que se han encontrado referencias en la literatura han sido preparados por las rutas previamente mencionadas. Sin embargo en la mayoría de los casos la caracterización se había limitado a la descripción de los puntos de fusión y las bandas en el espectro de IR.

Tabla 1a. Datos de IR y RMN de los complejos con amidas y derivados de fosfinas

Compuesto	I.R. $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ (cm^{-1})	RMN ^1H (δ , ppm) CDCl_3
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$	942, 900 ⁸⁸	2,97 (s, 3, $\text{CH}_3\text{-N-}$) 3,04 (s, 3, $\text{CH}_3\text{-N-}$) 8,19 (s, 1, H-CO-)
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{TMU})_2$	943, 904	2,96 (s, 12, $\text{CH}_3\text{-N-}$)
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N-MP})_2$	947, 907	2,95 (t, 2, $\text{CH}_2\text{-CO-}$) $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 8,24$ Hz 2,12 (q, 2H, $\text{CH}_2\text{-}$) $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,325$ Hz 3,53 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-N-}$) 3,01 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-N-}$)
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMA})_2$	950, 911	3,14 (s, 6, $\text{CH}_3\text{-N-}$) 2,42 (s, 3, $\text{CH}_3\text{-CO-}$)
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2$	940, 899	2,46 (d, 18H, $\text{CH}_3\text{-N-}$) $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7,18$ Hz
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$	946, 905 ⁸⁷	7,3-7,9 (m, 30H, CH_{ar})

Tabla 1b. Datos de IR y RMN de los complejos con sulfóxidos

Compuesto	I.R. (cm ⁻¹) ν(Mo=O)	RMN ¹ H (δ, ppm) (CDCl ₃)	RMN ¹³ C (δ, ppm) (CDCl ₃)
MoO ₂ Cl ₂ (DMSO) ₂	919, 891 ⁸⁸	2,81 (s, 6H, CH ₃ -S-)	40,9
MoO ₂ Cl ₂ (C ₄ H ₈ SO) ₂	921, 889	2,05-2,15 (m, 2, CH ₂ -) 2,45-2,55 (m, 2, CH ₂ -) 2,90-3,00 (m, 2, CH ₂ -) 3,30-3,40 (m, 2, CH ₂ -)	26,6 53,2
MoO ₂ Cl ₂ (Bu ₂ SO) ₂	923, 892	0,96 (t, 6, CH ₃ -) ³ J _{H-H} = 7,5 Hz 1,49 (m, 4, CH _{2γ} -) ³ J _{H-H} = 7,5 Hz 1,83 (q, 4, CH _{2β} -) ³ J _{H-H} = 7,7 Hz 2,91 (dt, 2, CH _{2α} -) ³ J _{H-H} = 7,5 Hz, ² J _{H-H} = 13,7 Hz 3,13 (dt, 2, CH _{2α} -) ³ J _{H-H} = 7,5 Hz, ² J _{H-H} = 13,7 Hz	13,8 22,2 24,7 49,7
MoO ₂ Cl ₂ (Bz ₂ SO) ₂	934, 897	3,97 (d, 2, CH ₂ -SO) ² J _{H-H} = 13,5 Hz 4,08 (d, 2, CH ₂ -SO) ² J _{H-H} = 13,5 Hz 7,20-7,40 (m, 10, CH _{ar} -)	53,7 129,2 130,97

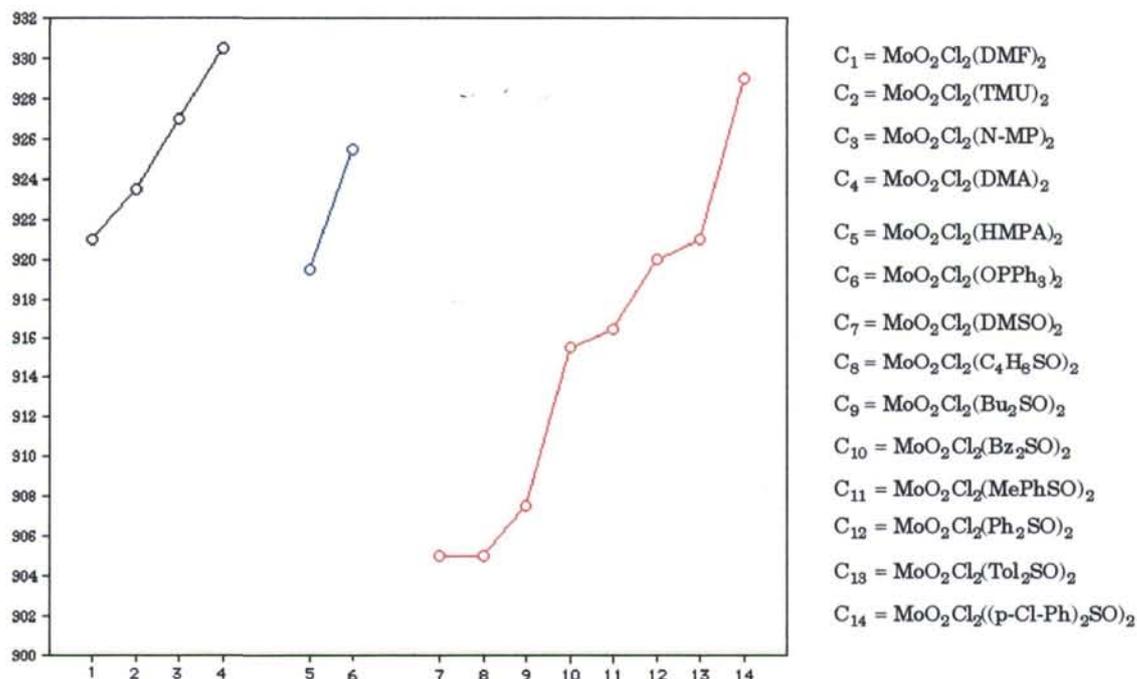
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{MePhSO})_2$	931, 902	2,92 (s, 3, CH_3^-)	41,6
		7,5-7,55 (m, 3, CH_{ar})	125
		7,65-7,70 (m, 2, CH_{ar})	130
			132,5
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_2\text{SO})_2$	935, 905	7,35-7,50 (m, 6, CH_{ar})	126,5
		7,55-7,62 (m, 4, CH_{ar})	129,5
			132,4
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Tol}_2\text{SO})_2$	937, 905	2,35 (s, 6, CH_3^-)	21,7
		7,18 (d, 4, $\text{CH}_{ar\beta}$)	126,6
		$^3J_{\text{H-H}} = 8,42 \text{ Hz}$	130,4
		7,47 (d, 4, $\text{CH}_{ar\alpha}$)	142,9
		$^3J_{\text{H-H}} = 8,42 \text{ Hz}$	
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2((p\text{-Cl-Ph})_2\text{SO})_2$	943, 915	7,42 (d, 4, $\text{CH}_{ar\beta}$)	127,1
		$^3J_{\text{H-H}} = 8,06 \text{ Hz}$	130,2
		7,54 (d, 4, $\text{CH}_{ar\alpha}$)	
		$^3J_{\text{H-H}} = 8,06 \text{ Hz}$	

Lo más destacable en el espectro I.R. en este tipo de compuestos es la presencia de dos bandas en la región $890\text{-}945 \text{ cm}^{-1}$ indicativas de la presencia en todos los casos de una disposición *cis*- MoO_2 .⁸⁹ Es destacable además que la separación de estas dos bandas es mayor para los complejos con amidas y derivados de fosfinas que para los que contienen los distintos sulfóxidos.

Asimismo puede apreciarse la relación existente entre la posición de las bandas $\nu(\text{Mo=O})$, medida como $\bar{\nu} = \frac{\nu_{\text{sim}} + \nu_{\text{as}}}{2}$, y la naturaleza del ligando neutro.

En la figura 4 se muestra esta variación para los distintos derivados de diclorodioxomolibdeno(VI) en función del ligando neutro coordinado.

Figura 4. Valor de $\bar{\nu}$ para los derivados de MoO_2Cl_2



Así, para las amidas $\bar{\nu}$ aumenta en el orden $\text{DMF} < \text{TMU} < \text{N-MP} < \text{DMA}$, lo que puede relacionarse con la fortaleza de los enlaces Mo-amida. Aunque no se dispone de datos de basicidad relativa de estas amidas, aplicables a estos compuestos, la DMF se asocia más intensamente al molibdeno, probablemente debido a los efectos electrónicos y al bajo impedimento estérico del hidrógeno del grupo formilo. La DMA en cambio es la que peor se coordina debido a la presencia del metilo acetílico.

Algo similar puede aplicarse al par de complejos con ligandos conteniendo el grupo $\text{P}=\text{O}$. El derivado de HMPA presenta un valor de $\bar{\nu}$ inferior al del derivado de OPPh_3 en consonancia con el mayor carácter básico de HMPA.

En el caso de los complejos con sulfóxidos se aprecia que $\bar{\nu}$ es mayor en los derivados con arilsulfóxidos que en los alquilsulfóxidos, siendo presumiblemente menos básicos los primeros que los segundos. El valor ligeramente superior de $\bar{\nu}$ en el derivado con Bu_2SO respecto a los derivados con DMSO y $\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}$ (estrechamente relacionados) puede atribuirse a efectos estéricos. Entre los arilsulfóxidos el valor muy elevado de $\bar{\nu}$ en el derivado con $(p\text{-Cl-Ph})_2\text{SO}$ sería consistente con la menor basicidad, inducida por la presencia del cloro sobre el anillo aromático.

Consistente con lo anterior el derivado de MePhSO presenta un valor de $\bar{\nu}$ en la frontera entre los dialquil y los diarilsulfóxidos.

La posición de las bandas de tensión $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ puede así relacionarse con la basicidad de los ligandos neutros, o para ser más precisos con el aporte efectivo de carga de estos ligandos al molibdeno. Ligandos más básicos, al situarse en posición *trans* respecto de los grupos oxo, debilitarían el enlace $\text{Mo}=\text{O}$ lo que se manifiesta en la menor frecuencia de tensión de dichos enlaces.

De acuerdo con esto los complejos con los ligandos más básicos serían los que más fácilmente podrían sufrir reducción con transferencia de átomos de oxígeno.

En todos los casos la coordinación a través del átomo de oxígeno del ligando neutro se pone de manifiesto en la disminución de las frecuencias de tensión $\text{E}=\text{O}$ ($\text{E} = \text{C}, \text{S}, \text{P}$), especialmente apreciable en los casos en que ésta se halla bien definida. Así por ejemplo $\nu(\text{C}=\text{O})$ se desplaza desde 1676 cm^{-1} en la DMF libre a 1651 cm^{-1} en la coordinada; $\nu(\text{P}=\text{O})$ se desplaza desde 1183 cm^{-1} en OPPh_3 libre a 1178 en el complejo.

Los datos de RMN son consistentes con la esperada libre rotación en torno al enlace molibdeno-ligando neutro. A la vista de los desplazamientos químicos encontrados se puede afirmar que en disolución estos complejos mantienen los ligandos coordinados presumiblemente manteniendo la geometría octaédrica característica.

También hemos comprobado que todos los aductos con fosfinas y sulfóxidos pueden obtenerse en estado puro utilizando como producto de partida el $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$.

Así, la adición del ligando neutro en exceso a una disolución de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ en acetona, tiene como resultado la reacción de desplazamiento de la dimetilformamida y la introducción del ligando esperado, formándose un precipitado del aducto correspondiente. La adición de dietiléter a la mezcla de reacción aumenta sensiblemente el rendimiento de la mayoría de los compuestos. De este modo se alcanzan en algunos casos rendimientos superiores al 98%.



Presumiblemente otros derivados con ligandos de similar naturaleza, capaces de desplazar a la dimetilformamida de la esfera de coordinación del molibdeno, podrán ser preparados de modo similar.

Es de notar que la utilización del derivado de dimetilformamida en la preparación de aductos con ligandos O-dadores no representa una ventaja sustancial con respecto a la de las disoluciones etéreas salvo la derivada de la facilidad que conlleva la utilización de cantidades bien definidas de molibdeno en las preparaciones y la comodidad de utilizar muestras sólidas de fácil conservación.

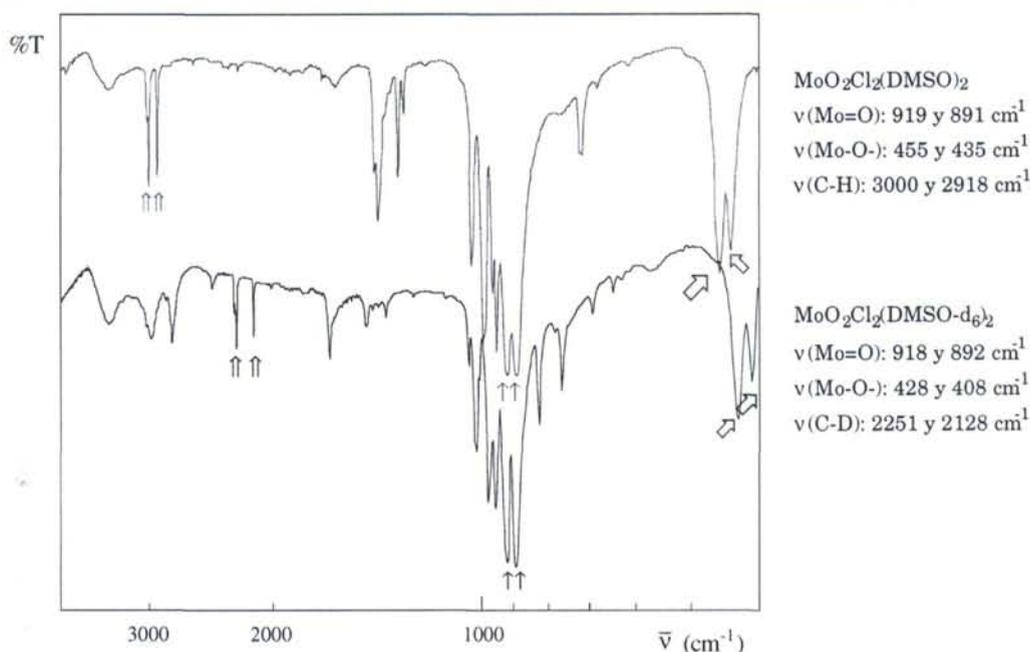
Es importante notar igualmente la limitación que las disoluciones etéreas presentan para la preparación de aductos con ligandos N-dadores y en general ligandos suficientemente básicos hacia el protón para inducir la formación de molibdatos a expensas del agua de coordinación. En este sentido el aducto con dimetilformamida es de extraordinario valor ya que es algo soluble en THF y a través de ensayos cualitativos, hemos comprobado que permite la preparación de complejos con piridina y aminas alifáticas terciarias capaces de desplazar a la dimetilformamida de la esfera de coordinación del molibdeno en medios rigurosamente apróticos.

Debido a nuestro interés en derivados de molibdeno(VI) como potenciales catalizadores en reacciones de transferencia de átomos de oxígeno se ha procedido a la preparación de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO-d}_6)_2$ para su empleo en el seguimiento de cinéticas de oxidación de sustratos orgánicos por técnicas de resonancia magnética nuclear de protón.

El compuesto se ha preparado por el método antes mencionado, aunque también puede aislarse con facilidad disolviendo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ en exceso DMSO-d_6 seguido de precipitación con metanol. Sin embargo se hace de modo más conveniente a partir del derivado de dimetilformamida puesto que apenas se requiere la utilización de un 10% de exceso de sulfóxido sobre la cantidad estequiométrica y la dimetilformamida desplazada puede eliminarse fácilmente con dietiléter.

En la figura 5 se comparan los espectros de I.R correspondientes a $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ y $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO-d}_6)_2$.

Figura 5. Espectros de IR para los compuestos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ y $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO-d}_6)_2$



Como puede apreciarse en la figura 5, donde se muestran los espectros IR de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ y $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO-d}_6)_2$, las bandas de tensión carbono-hidrógeno se desplazan a números de onda más bajos, alrededor de 800 cm⁻¹, en el compuesto deuterado. También se aprecian diferencias significativas en la región $\nu(\text{S}=\text{O})$ entre ambos compuestos. Asimismo, se detecta una separación entre las bandas $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ de 28 cm⁻¹ en el complejo con DMSO y de 26 cm⁻¹ en el que contiene DMSO-d₆, aunque el valor de $\bar{\nu}$ en ambos compuestos es el mismo, de acuerdo con lo esperado ya que el poder coordinante de ambos sulfóxidos debe ser similar. Es de destacar sin embargo la diferente posición de las bandas $\nu(\text{Mo}-\text{O}_{(\text{DMSO})})$ en ambos compuesto encontrándose las correspondientes al compuesto deuterado desplazadas alrededor de 25 cm⁻¹ hacia números de onda menores.

2.3.2 Estructura cristalina de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$

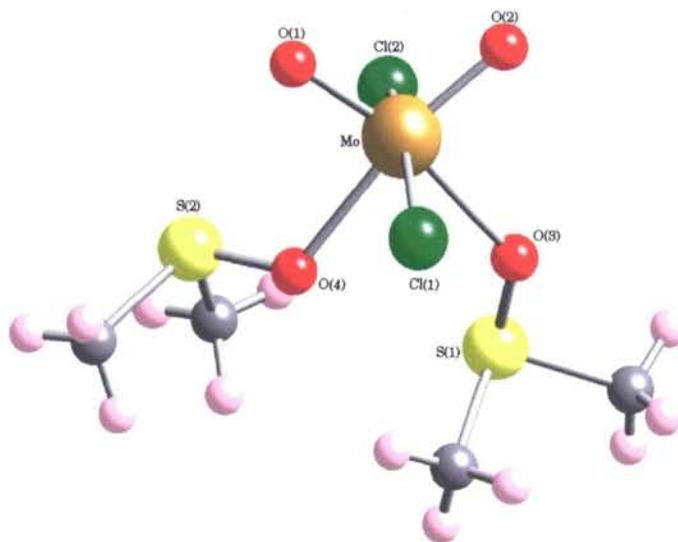
Es de notar que la estructura cristalina de algunos aductos del tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ es conocida desde hace tiempo y que no es de esperar que este compuesto pueda presentar desviaciones significativas respecto a ellas. No obstante resulta sorprendente que hasta la fecha no se haya determinado la estructura cristalina de este aducto que en nuestra experiencia resulta fácil de cristalizar.

Con objeto de conocer la estructura en estado sólido, se ha realizado la determinación estructural mediante difracción de rayos X, sobre un monocristal obtenido por lenta difusión de éter etílico en una disolución del complejo en acetona.

En la figura 6 se muestra la estructura molecular del compuesto y en tabla 2 se recogen las principales distancias y ángulos de enlace.

Tabla 2. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) más relevantes, desviaciones standard estimadas entre paréntesis

Distancias de enlace (Å)			
Mo-Cl1	2,3578 (8)	Mo-O2	1,696 (2)
Mo-Cl2	2,4188 (7)	Mo-O3	2,164 (2)
Mo-O1	1,690 (2)	Mo-O4	2,234 (2)
Ángulos de enlace (°)			
Cl1-Mo-Cl2	162,25 (3)	O1-Mo-O4	88,10 (8)
Cl1-Mo-O1	97,50 (8)	O2-Mo-O3	90,99 (8)
Cl1-Mo-O2	97,50 (8)	O2-Mo-O4	168,13 (8)
Cl1-Mo-O3	82,30 (7)	O3-Mo-O4	77,64 (7)
Cl1-Mo-O4	84,48 (5)	Cl2-Mo-O3	83,67 (6)
Cl2-Mo-O1	93,43 (8)	Cl2-Mo-O4	81,95 (5)
Cl2-Mo-O2	93,54 (8)	O1-Mo-O2	103,18 (9)
O1-Mo-O3	165,70 (9)		

Figura 6. Estructura del compuesto $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ 

Como se puede observar, el átomo de molibdeno se encuentra hexacoordinado con una geometría octaédrica distorsionada. La distorsión respecto de la geometría octaédrica es explicada en términos de repulsiones entre ligandos. Los seis ligandos responden a la disposición *cis*-oxo, *trans*-cloro, *cis*-dimetilsulfóxido, comúnmente encontrada en aductos de haluros de dioxomolibdeno. La disposición *cis*-oxo es característica de los complejos de dioxomolibdeno y se explica por la necesidad de minimizar la competencia por los orbitales d del metal para la formación de enlaces π con los ligandos oxo. Por razones similares las moléculas de DMSO se colocan en *trans*- respecto de los ligandos oxo y los halógenos se colocan en disposición *trans*-entre sí.

Las longitudes de los enlaces Mo-O(1) (1,690 Å) y Mo-O(2) (1,696 Å), así como el ángulo O1-Mo-O2 ($103,18^\circ$) se hallan dentro del rango usualmente encontrado en compuestos de dioxomolibdeno, que va de 1,65 a 1,75 Å y de 95 a 110° respectivamente.

Es más que probable que todos los complejos aquí referidos posean una estructura similar. Únicamente el compuesto con MePhSO podría presentar alguna singularidad por el hecho de ser este sulfóxido quiral. Sin embargo hasta el momento no hemos conseguido obtener cristales de suficiente calidad para comprobar si hay alguna preferencia por la formación de los isómeros d-d y l-l , o la forma meso dl.

2.4 Actividad catalítica de los aductos de MoO_2Cl_2 con sulfóxidos

Todos los clorocomplejos de dioxomolibdeno son potenciales catalizadores en reacciones de transferencia de átomos de oxígeno.⁸⁶

Es bien conocido el poder de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ para transferir átomos de oxígeno a la trifenilfosfina produciendo óxido de trifenilfosfina y dimetilsulfuro.⁸⁶

Basándonos en este hecho, cabe suponer que otros complejos con sulfóxidos se comportarán de forma similar. Así cuando se tratan disoluciones de los clorocomplejos con sulfóxidos en acetona con exceso de PPh_3 a temperatura ambiente es evidente la reducción del molibdeno(VI), ya que la disolución pasa de incolora a marrón, y la formación de OPPh_3 .

Todos los complejos con sulfóxidos se comportan de modo similar, aunque debemos destacar que con el complejo con tetrametilensulfóxido la formación de tetrahidrotiofeno es fácilmente detectable por el olor característico.

Basándonos en lo anterior, se han elegido dos complejos de sulfóxidos como catalizadores y se ha realizado el seguimiento cinético de las reacciones mediante resonancia magnética nuclear. Los sustratos utilizados fueron en un caso la dppm y en el otro azoxianisol.

La elección de dppm como oxoaceptor se basa en el interés en conocer si esta difosfina se oxida hasta el dióxido, o la oxidación se detiene en el producto intermedio dppmO. El azoxianisol fue seleccionado entre los oxidadores porque es bien conocida la dificultad de desoxidación de azoxiderivados, y este compuesto es el prototipo de azoxiderivados p,p'-disustituídos de interés como cristales líquidos.

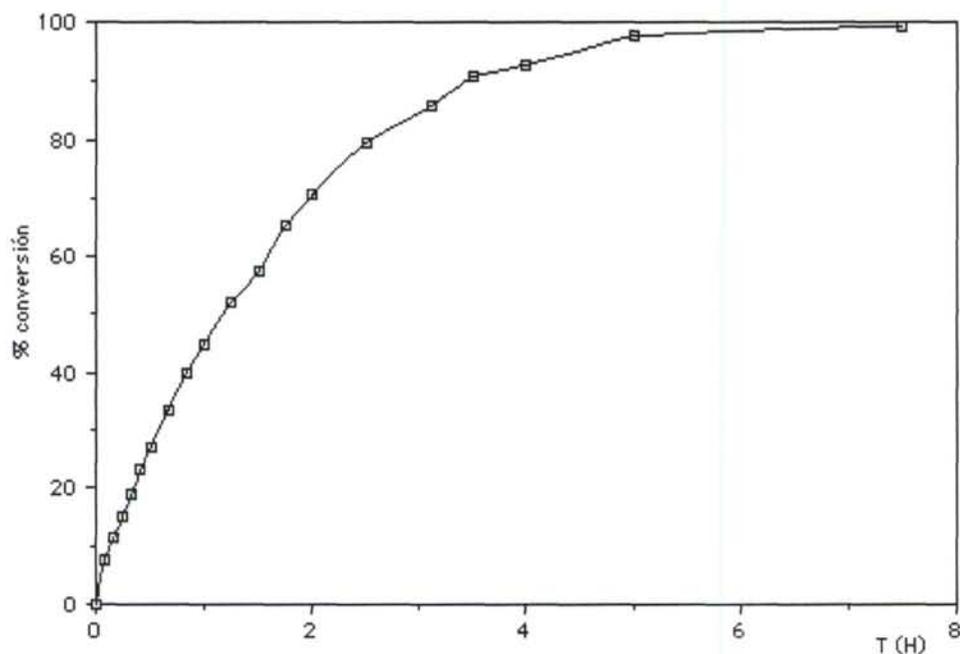
2.4.1 Oxidación de dppm hasta dppmO₂ con DMSO, catalizada por MoO₂Cl₂(DMSO)₂

La oxidación de fosfinas, y sobretodo PPh₃, es un proceso típico en reacciones que implican transferencia de átomos de oxígeno. Sin embargo fosfinas como la dppm no han sido utilizadas para pruebas de este tipo.

En este caso el catalizador empleado ha sido MoO₂Cl₂(DMSO)₂, el disolvente ha sido DMSO (20% DMSO-d₆), la relación molar inicial dppm/Mo ha sido 100/3 y el seguimiento de la reacción se ha realizado por RMN ³¹P a temperatura ambiente

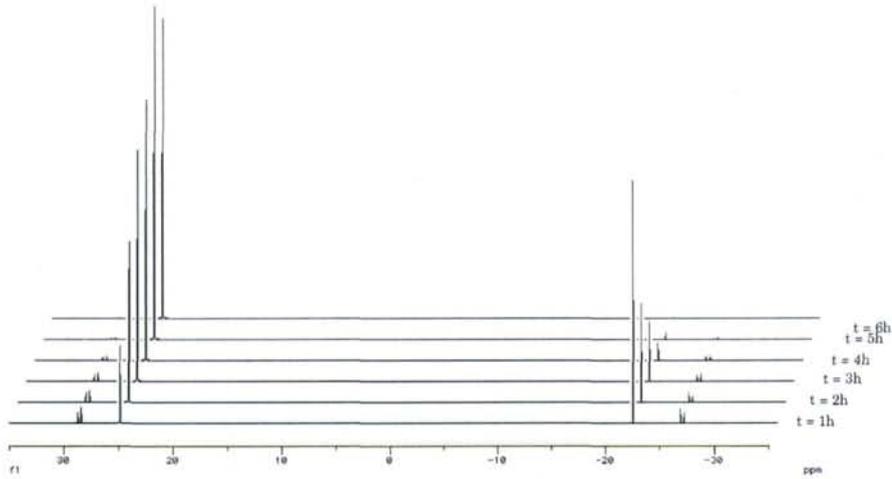
La figura 7. muestra el tanto por ciento de conversión con el tiempo en un experimento llevado a cabo a 20°C. El tiempo de reacción es relativamente corto, alcanzándose el 100% de transformación en menos de ocho horas.

Figura 7. Oxidación de dppm hasta dppmO₂, con DMSO (20% DMSO-d₆)



En la figura 8. se muestra la evolución de la reacción con el tiempo a través de RMN de ^{31}P .

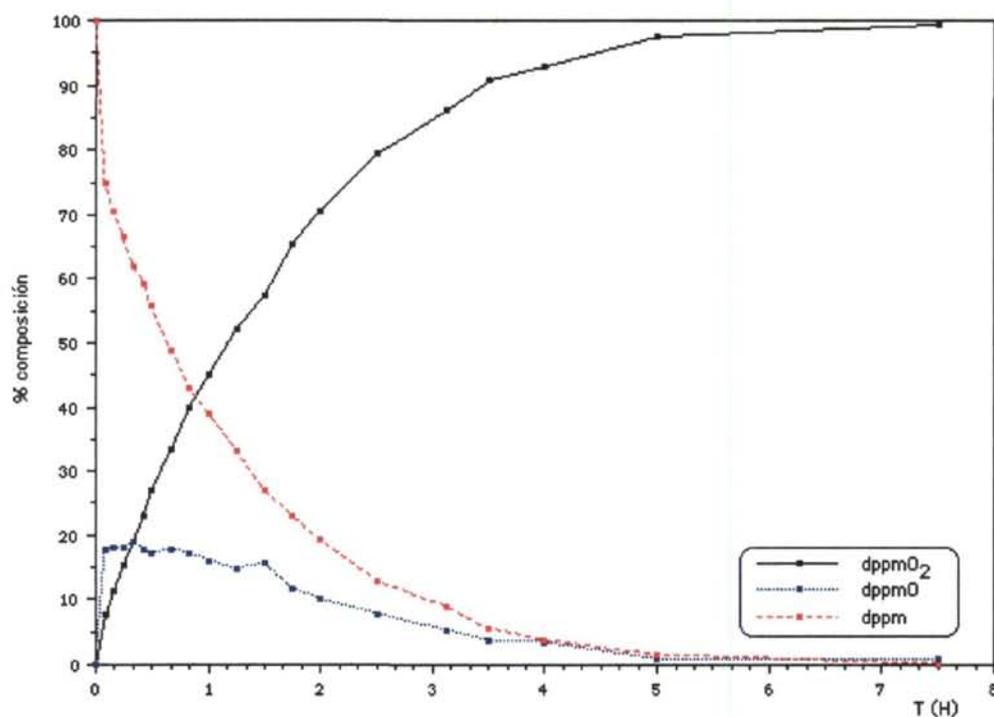
Figura 8. Muestra de la evolución de la reacción de oxidación de dppm seguida por RMN de ^{31}P



Es de destacar la coexistencia durante todo el proceso, excepto en el momento inicial y el final, de tres especies diferentes: dppm ($\delta = -22,5$ ppm), dppmO ($\delta = -27,1$ ppm y $\delta = 28,6$ ppm) y dppmO₂ ($\delta = 24,7$ ppm). Como la cantidad de dppmO no supera el 20% en ningún momento se puede deducir que el ataque al segundo de los fósforos es más rápido que el ataque a una nueva fosfina.

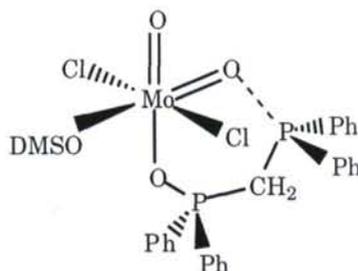
La figura 9 muestra el % de conversión con el tiempo de cada una de las especies presentes en la reacción.

Figura 9. Variación del % de dppm, dppmO y dppmO₂ con el tiempo



Basándonos en simples consideraciones sobre efectos electrónicos y estéricos se puede concluir que la transferencia de un segundo átomo de oxígeno debería ser menos favorable que la del primero. Por ello creemos que la transferencia de este segundo oxígeno se produce en buena medida por vía intramolecular. En efecto, el dppmO inicialmente formado se coordinaría fácilmente a una unidad dioxomolibdeno a través del átomo de oxígeno permitiendo así la rápida transferencia de oxígeno al otro átomo de fósforo, tal como se representa en la figura 10.

Figura 10. Coordinación de dppmO y transferencia del segundo átomo de oxígeno



A pesar del carácter potencialmente quelante del dppmO_2 no se ha observado una pérdida significativa de la actividad catalítica del MoO_2Cl_2 a lo largo del proceso, probablemente porque el DMSO es fuertemente básico y se encuentra como disolvente.

El hecho de que se llegue fácilmente a la forma oxidada de la dppm sugiere que se pueden preparar óxidos de diferentes fosfinas, incluso funcionalizadas, en DMSO a temperatura ambiente, en presencia de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$, de forma cómoda y sencilla. La recuperación del óxido de fosfina puede hacerse fácilmente añadiendo una base para destruir el catalizador y procediendo a la extracción del oxido de la fosfina formado.

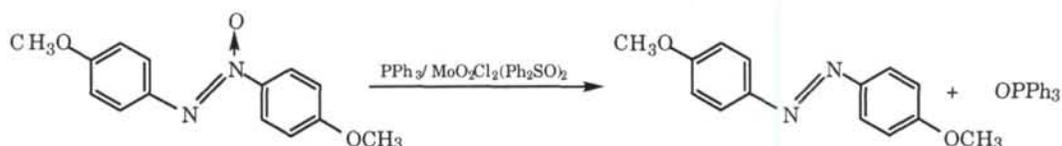
2.4.2 Desoxigenación de azoxianisol hasta azoanisol con PPh_3 , catalizada por $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_2\text{SO})_2$

Es bien conocido que tanto el azobenceno como muchos de sus derivados son difíciles de desoxigenar.⁹⁰⁻⁹³ Sin embargo hemos comprobado que la transferencia de oxígeno desde azoxianisol hacia trifenilfosfina en presencia de complejos de oxomolibdeno es posible.

No obstante, debido a la baja basicidad del grupo azoxi es deseable el uso de disolventes débilmente coordinantes para evitar la competición de disolvente y azoxiderivado por el molibdeno.

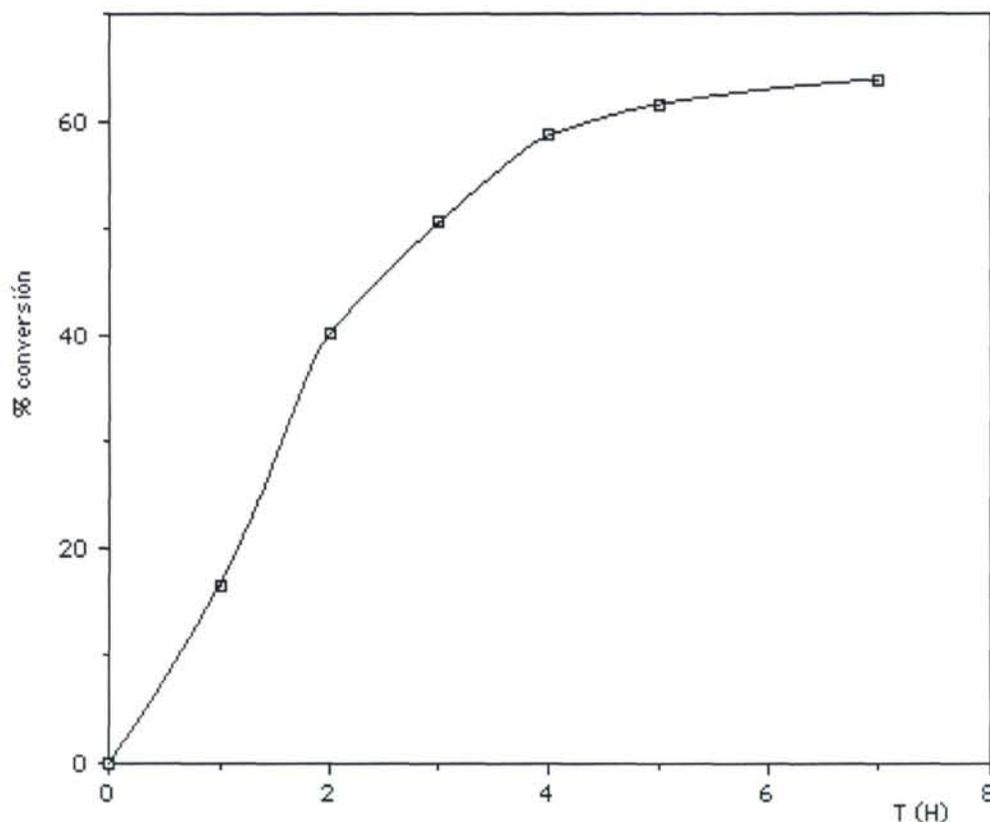
En este caso el complejo de molibdeno elegido ha sido $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_2\text{SO})_2$ a fin de comprobar si complejos de MoO_2Cl_2 con otros sulfóxidos presentan actividad catalítica. El seguimiento de la reacción se ha llevado a cabo por RMN ^1H , por lo que hemos utilizado como disolvente deuterado tolueno- d_8 ya que los reactivos son solubles en él y es un disolvente poco coordinante.

La reacción que tiene lugar en este caso se puede esquematizar de la siguiente forma:



La relación molar azoxianisol/ PPh_3 / $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_2\text{SO})_2$ ha sido 1/1,5/0,06 y la temperatura de trabajo 100°C .

Los desplazamientos de las señales del azoxianisol en tolueno- d_8 se producen 3,13(s), 3,21(s), 6,51(d), 6,70(d), 8,23(d) y 8,46(d) ppm y para el azoxianisol 3,20(s), 6,71(d) y 7,98(d) ppm. Para el seguimiento de la reacción hemos utilizado especialmente las señales a 6,51ppm (que va disminuyendo) y a 7,98ppm (que crece en el transcurso de la reacción). El porcentaje de conversión en azoanisol con el tiempo se muestra en la figura 11.

Figura 11. Desoxigenación de Azoxianisol hasta Azoanisol con PPh_3 

En estas condiciones se han requerido siete horas para alcanzar un 62% de conversión.

Se ha comprobado, sin embargo, que con un gran exceso de PPh_3 (relación molar $\text{PPh}_3/\text{azoxianisol} = 5$) la transformación de azoxianisol a azoanisol es prácticamente cuantitativa en ocho horas en tolueno a reflujo.

Estos experimentos sugieren que complejos sencillos de MoO_2Cl_2 pueden ser de aplicación como catalizadores en la oxigenación/desoxigenación de una amplia gama de sustratos.

2.5 Derivados de MoO_2Br_2

Los compuestos de adición de MoO_2Br_2 son de interés actual porque se hallan en la frontera de estabilidad de los estados de oxidación +5 y +6 del molibdeno, lo que les convierte en modelos potenciales en procesos redox.⁹⁴

Al igual que el resto de haluros de dioxomolibdeno, éstos son útiles en la preparación de otros complejos vía sustitución de halógeno u oxígeno,^{95,96} y en algunos casos muestran actividad catalítica en reacciones de transferencia de átomos de oxígeno.⁸⁶

Habitualmente estos aductos se obtienen a partir de MoO_2Br_2 por reacción con el ligando apropiado en medios apróticos.⁹⁷ Sin embargo, el MoO_2Br_2 no es un producto comercial y su preparación y manipulación no es sencilla,⁴⁵ lo que ha limitado el número de compuestos de adición de este tipo bien caracterizados hasta la fecha.^{45,48,87,94, 96,98,99}

Por otra parte, cuando se hace reaccionar un molibdato de alcalino con ácido bromhídrico concentrado es evidente la formación de la especie $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, que puede ser extraída con dietiléter de la disolución acuosa.⁹

Los antecedentes en los trabajos con clorocomplejos que ya habían sido abordados por nuestro grupo,^{84,83} así como el trabajo reciente de Taylor⁹⁴ en el que se caracteriza estructuralmente el compuesto $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 18\text{-crown-6}$, nos ha llevado al estudio de rutas sintéticas de nuevos aductos de MoO_2Br_2 .

Así, durante el estudio del comportamiento de extractos orgánicos de disoluciones de molibdato sódico en ácido bromhídrico concentrado hemos comprobado que el $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ puede aislarse en forma de aducto de esfera externa con poliéteres sencillos. De la misma forma, un número significativo de complejos con ligandos O-dadores pueden prepararse directamente desde estas disoluciones.

2.5.1 Compuestos de adición de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ con éteres

En nuestro laboratorio estamos interesados en las disoluciones acuosas de molibdeno(VI) como fuentes de otros derivados de dioxomolibdeno(VI) potencialmente útiles en síntesis o catálisis, así como en el agua coordinada a centros de molibdeno por su papel clave en algunos molibdoenzimas.¹⁰⁰

Como resultado del presente trabajo se ha aislado " $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " estabilizado en forma de solvato con varios éteres, y se han resuelto estructuralmente dos de los aductos obtenidos.

Para ello se han utilizado *disoluciones etéreas de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$* . Como hemos mencionado anteriormente el coeficiente de reparto éter/agua cuando se parte de disoluciones de molibdato sódico en HBr 8M es de 4. Por esta razón la preparación de las disoluciones etéreas se ha realizado mediante tres extracciones consecutivas de la disolución acuosa con volúmenes de éter aproximadamente el doble del volumen de la disolución acuosa, seguido de secado con MgSO_4 , de modo similar al indicado para la preparación de las disoluciones etéreas del cloruro.

2.5.1.1. Preparación de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{éter})_2$

La eliminación de disolvente de la *disolución etérea de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$* en vacío a temperatura ambiente conduce a la separación desde la disolución de una masa cristalina de color amarillo pálido.

Si bien este producto es poco estable ha podido ser analizado en cuanto a su contenido en molibdeno y bromo. Los resultados son concordantes con los esperados para un compuesto que responde a la formulación $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Et}_2\text{O})_2$. Este compuesto pierde éter con extraordinaria facilidad, tanto al aire como a presión reducida. Sin embargo, en recipiente cerrado y en atmósfera inerte puede

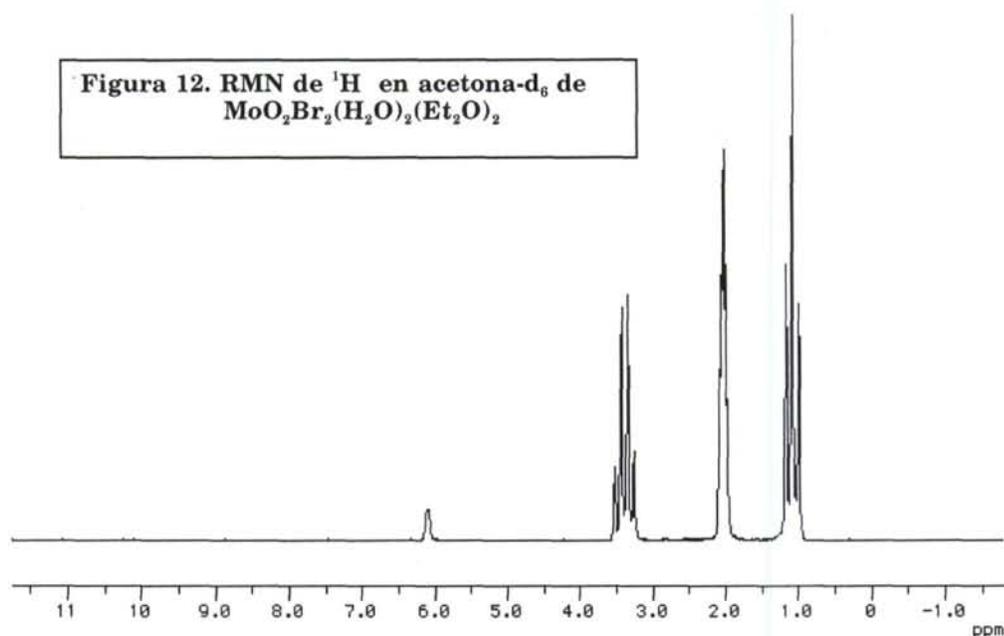
conservarse sin visible alteración durante varios días.

La caracterización de este compuesto mediante espectroscopía I.R. presenta dificultades por la facilidad con que pierde éter.

Así, el espectro de I.R. realizado en KBr no muestra indicios de la presencia de éter. Sin embargo, es de notar que presenta señales correspondientes a $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ a 957 y 918 cm^{-1} , valores semejantes a los referidos por Coddington⁹ (955 y 918 cm^{-1}) para $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ en disolución, pero todos nuestros intentos por aislar este producto mediante eliminación a vacío del éter fracasaron.

En cambio el espectro de I.R. en Nujol para la misma especie presenta absorciones características de los enlaces $\text{Mo}=\text{O}$, $\text{O}-\text{H}$ y las correspondientes al dietiléter libre. Las absorciones correspondientes a $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ en este caso, aparecen a 955 y 926 cm^{-1} , desplazadas, aunque próximas, con respecto a las anteriormente mencionadas, probablemente por la presencia del éter en muestras dispersas en Nujol.

La presencia de dietiléter es también evidente en los espectros de RMN ^1H . En la figura 12 se muestra el espectro realizado en acetona deuterada en el que puede apreciarse claramente la señal correspondiente al agua coordinada ($\delta = 6,12$ ppm) junto a señales a $\delta = 1,16$ ppm (t, $\text{CH}_3-\text{O}-$) y $\delta = 3,38$ ppm (c, $-\text{CH}_2-\text{O}-$) características de dietiléter.



La señal correspondiente al agua se halla notablemente desplazada hacia campos más bajos con respecto a la del agua libre y las del éter se hallan prácticamente en la misma posición que las correspondientes al éter libre ($\Delta\delta = 0,05$ ppm), resultados que son consistentes con lo esperado, asumiendo que el agua se halla coordinada al molibdeno y las moléculas de éter asociadas a las de agua mediante enlaces de hidrógeno. El compuesto es soluble en una amplia gama de disolventes, incluyendo diclorometano y cloroformo, aunque es el dietiléter el único disolvente desde el que ha podido ser recuperado inalterado.

Se ha intentado la síntesis de compuestos análogos con di-isopropiléter, di-n-butiltéter y tetrahidrofurano. Sin embargo de modo un tanto sorprendente todos los intentos por aislar compuestos bien definidos con estos éteres han resultado infructuosos.

2.5.1.2. Compuestos del tipo $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{poliéter})_n$

Hemos comprobado que una amplia gama de compuestos puede ser preparada mediante tratamiento de la *disolución etérea* de " $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " con varios poliéteres.



La adición de cantidades variables de poliéteres a la *disolución etérea* de " $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ", seguida de la eliminación de disolvente a vacío, conduce a la obtención de compuestos cristalinos que pueden considerarse como aductos de esfera externa de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Todos los compuestos fueron obtenidos en forma de cristales amarillo pálido muy solubles en dietiléter, acetona y cloroformo. Son sensibles en grado variable al aire y a la luz, desarrollando progresivamente tonalidad azul, por lo que deben ser mantenidos en atmósfera inerte y en la oscuridad. En estas condiciones pueden conservarse a temperatura ambiente prácticamente inalterados durante meses, algunos de ellos por tiempo indefinido.

Con p-dioxano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$) y 1,2-dimetoxietano ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$), independientemente de la cantidad de poliéter utilizada, sólo se obtiene un tipo de compuestos que corresponden a la formulación $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2, \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$). De forma similar con 2,5,8-trioxanonano (diglime) se obtiene un compuesto cuya fórmula responde a $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglime})$.

En cambio, operando con 2,5,8,11-tetraoxadodecano (triglime) y 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano (tetraglime) la composición del aducto obtenido depende de la relación molar Mo/poliéter presente en la *disolución etérea* desde la que se separan los cristales. De modo aproximado cuando la relación molar es igual o inferior a 1/1 se obtiene $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L})$ ($\text{L} = \text{triglime}, \text{tetraglime}$) y cuando es superior se obtienen los restantes.

Los compuestos han sido caracterizados mediante análisis elemental, I.R. y RMN ^1H . En la tabla 3 se incluyen los datos más representativos de estos compuestos.

Tabla 3. Datos de Infrarrojo y RMN ^1H (acetona- d_6) para los aductos $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{poliéter})_n$.

Compuesto	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$ (cm^{-1})	RMN ^1H (δ , ppm)
$[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{dioxano})_2$	953, 911	6,06 (s, 2, H_2O) 3,58 (s, 8, $\text{CH}_2\text{-O-}$)
$[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{glime})_2$	959, 922	6,44 (s, 2, H_2O) 3,42 (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$) 3,57 (s, 4, $\text{-CH}_2\text{-O-}$)
$[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglime})$	951, 912	5,08 (s, 4, H_2O) 3,29 (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$) 3,51 (s, 8, $\text{-CH}_2\text{-O-}$)
$[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{triglime})$	955, 913	4,82 (s, 8, H_2O) 3,31 (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$) 3,58 (s, 12, $\text{-CH}_2\text{-O-}$)
$[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{triglime})$	955, 913	5,42 (s, 4, H_2O) 3,31 (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$) 3,59 (s, 12, $\text{-CH}_2\text{-O-}$)
$[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_3(\text{tetraglime})_2$	952, 913	3,97 (s, 6, H_2O) 3,30 (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$) 3,58 (s, 16, $\text{-CH}_2\text{-O-}$)
$[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tetraglime})$	952, 913	3,84 (s, 4, H_2O) 3,30 (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$) 3,58 (s, 16, $\text{-CH}_2\text{-O-}$)

Los espectros de I.R. de todos los compuestos aislados son consistentes con la presencia de los éteres libres, agua coordinada y agrupaciones del tipo *cis*-[MoO₂]. Las pequeñas diferencias observadas en la posición de las bandas sugieren que en todos los compuestos se mantiene la unidad *cis-trans-cis*-MoO₂Br₂(H₂O)₂ asociada a los éteres mediante enlaces de hidrógeno, implicando este tipo de enlace al agua y los distintos poliéteres.

Los espectros de RMN ¹H en acetona deuterada muestran en todos los casos la presencia de una señal correspondiente al agua coordinada, muy desplazada con respecto a la posición del agua libre (2,5 ppm).¹⁰¹ El hecho de que esta señal varíe algo su posición de unos compuestos a otros puede atribuirse a la sensibilidad de la misma a la presencia de pequeñas cantidades adventicias de agua, incorporadas en el curso de las manipulaciones o presentes en el disolvente. Las señales características de los poliéteres aparecen prácticamente en la misma posición que las de los poliéteres libres, siendo en todos los casos los desplazamientos inferiores a 0,1 ppm. Ambos hechos son consistentes con la idea de que en acetona se mantiene la agrupación MoO₂Br₂(H₂O)₂.

Sorprende, sin embargo, el comportamiento de las disoluciones de algunos compuestos en deuterocloroformo. En la tabla 4 se incluyen los datos de RMN ¹H en este disolvente, para los compuestos derivados de los distintos poliéteres que responden a la formulación [MoO₂Br₂(H₂O)₂](poliéter)_n.

Mientras el comportamiento de los compuestos derivados de poliéteres de cadena más larga y superior denticidad es similar al observado en acetona, el de los poliéteres de menor denticidad se caracteriza por la presencia de la señal correspondiente al agua en una posición próxima a la del agua libre en este disolvente (1.5 ppm).¹⁰¹

Tabla 4. Datos de RMN ^1H (CDCl_3) para los aductos $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{poliéter})_x$.

Compuesto	RMN ^1H (δ , ppm)
$[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{dioxano})_2$	1,65 (s, 2, H_2O) 3,69 (s, 8, $\text{CH}_2\text{-O-}$)
$[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{glime})_2$	1,80 (s, 2, H_2O) 3,60 (s, 14, CH_2 , CH_3)
$[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglime})$	1,82 (s, 4, H_2O) 3,61 (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$) 3,85 (s, 8, $\text{-CH}_2\text{-O-}$)
$[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{triglime})$	1,88 (s, 8, H_2O) 3,66 (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$) 3,82 (s, 12, $\text{-CH}_2\text{-O-}$)
$[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{triglime})$	3,02 (s, 4, H_2O) 3,59 (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$) 3,83 (s, 12, $\text{-CH}_2\text{-O-}$)
$[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_3(\text{tetraglime})_2$	2,54 (s, 6, H_2O) 3,62 (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$) 3,88 (s, 16, $\text{-CH}_2\text{-O-}$)
$[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tetraglime})$	3,27 (s, 4, H_2O) 3,55 (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$) 3,82 (s, 16, $\text{-CH}_2\text{-O-}$)

El comportamiento de estos compuestos en disolución lo podemos abordar desde distintas vertientes.

Por una parte cuando usamos como disolvente acetona, ésta va a ser capaz de desplazar al poliéter en todos los casos de la segunda esfera de coordinación, lo que es consistente con el pequeño desplazamiento químico que sufren las señales de los mismos en este disolvente.

Sin embargo, cuando el disolvente utilizado es el cloroformo es de esperar que los poliéteres se mantengan unidos al agua coordinada al molibdeno, aunque también se podrían establecer enlaces de hidrógeno entre los oxígenos del poliéter y el cloroformo. Ambas condiciones explicarían el mayor desplazamiento químico de las señales de metilos y metilenos en cloroformo que en acetona.

Para terminar, de acuerdo con lo esperado para un disolvente fuertemente coordinante, los RMN ^1H de los compuestos en dimetilsulfóxido deuterado muestran únicamente las señales del agua y los poliéteres en la posición de los correspondientes ligandos libres.

2.5.1.3. Estructura cristalina de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (diglime)

Con objeto de conocer la estructura en estado sólido, se ha realizado su determinación mediante difracción de rayos X, sobre un monocristal obtenido por lenta difusión de hexano en una disolución del complejo en dietiléter.

Su estructura aparece representada en la figura 13. En la tabla 5 se recogen las principales distancias y ángulos de enlace.

Tabla 5. Distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) más relevantes, desviaciones standard estimadas entre paréntesis

Distancias de enlace (Å)			
Mo-O1	1,692 (2)	Mo-O2	1,702 (2)
Mo-O1S	2,221 (2)	Mo-O2S	2,237 (2)
Mo-Br1	2,5026 (4)	Mo-Br2	2,5421 (4)
Ángulos de enlace ($^\circ$)			
O1-Mo-O2	103,43 (11)	O1-Mo-O1S	163,25 (10)
O2-Mo-O1S	93,26 (9)	O1-Mo-O2S	86,46 (9)
O2-Mo-O2S	169,94 (9)	O1S-Mo-O2S	76,82 (8)
O1-Mo-Br1	98,13 (8)	O2-Mo-Br1	96,38 (9)
O1S-Mo-Br1	81,19 (6)	O2S-Mo-Br1	83,91 (6)
O1-Mo-Br2	97,01 (8)	O2-Mo-Br2	93,16 (9)
O1S-Mo-Br2	80,41 (6)	O2S-Mo-Br2	83,62 (6)
Br1-Mo-Br2	159,70 (2)		

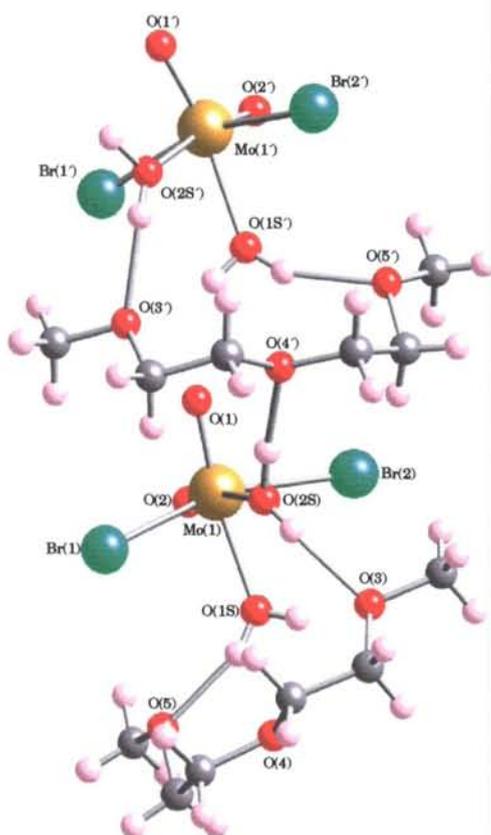


Figura 13. Estructura de dos unidades de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (diglime)

Como se puede observar en la figura 13, el átomo de molibdeno está hexacoordinado con la habitual geometría pseudo-octaédrica. La distorsión respecto de la geometría octaédrica es explicada en términos de repulsiones entre ligandos.

Las dos moléculas de agua, como débiles ligandos π -dadores que son, se disponen en *trans*- respecto de los enlaces $\text{Mo}=\text{O}$, permitiendo así que ambos ligandos oxo usen diferentes orbitales p y d del metal. Los átomos de bromo se sitúan en *trans*- uno respecto del otro.

Las longitudes de los enlaces Mo-O(1) (1,692 Å) y Mo-O(2) (1,702 Å), así como el ángulo O1-Mo-O2 (103,43°) se encuentran dentro del rango usualmente encontrado en compuestos de dioxomolibdeno ya mencionados.

La molécula de diglime se encuentra unida mediante interacciones por puente de hidrógeno que se establecen entre uno de los hidrógenos del oxígeno O1S y el oxígeno O5 de la diglime con una longitud de enlace de 1,912 Å, y uno de los hidrógenos del oxígeno O2S y el oxígeno O3 de la diglime con una longitud de enlace de 1,889 Å. Estas distancias están dentro de las consideradas normales para dicho tipo de interacción.

Cuando consideramos la estructura de dos unidades del compuesto nos encontramos con que se establece una nueva interacción por puente de hidrógeno entre el segundo átomo de hidrógeno unido al oxígeno O2S y el oxígeno O4 de la diglime, con una distancia de enlace de 1,731 Å. También puede apreciarse que sólo una de las dos moléculas de agua coordinadas al molibdeno participa en la formación de dos enlaces de hidrógeno con los poliéteres.

Aunque esta distancia 'intermolecular' (1,731 Å) es menor que las que hemos considerado intramoleculares, nos hemos decantado por hacerlo así debido a que de esta forma la diglima se halla asociada a la misma unidad $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ a través de dos átomos de oxígeno.

Este modo de asociación de la diglime conduce a la formación de cadenas, situación que se representa en la figura 14.

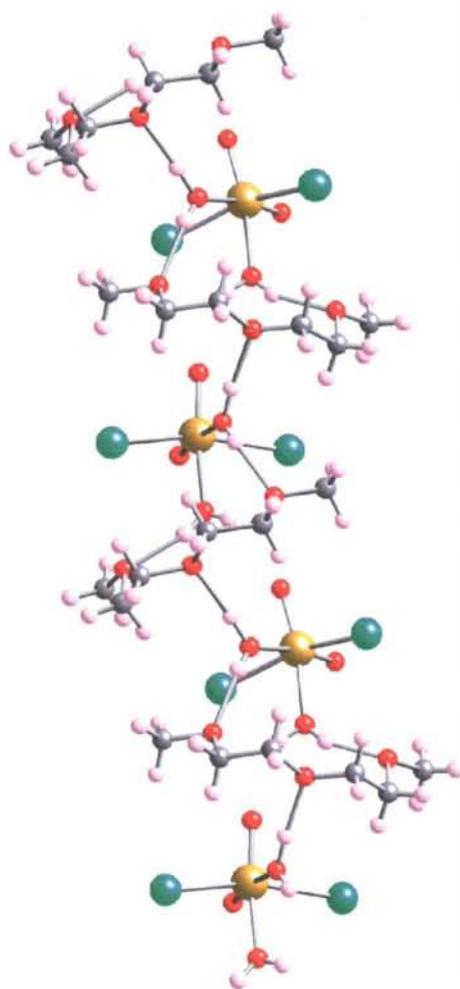


Figura 14. Estructura polímera de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglime})$

Es de notar que en estas cadenas las unidades $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglime})$ se disponen en un ordenamiento alternado del tipo A,B,A.... La naturaleza de estas cadenas puede representarse también, tomando como base el “dímero” de la figura 13, como $\{[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglime})\}_\infty$.

Por tanto, los átomos de Br en cada unidad se presentan girados 90° respecto a los de la unidad vecina dentro de la cadena. Estas cadenas no presentan ningún tipo de interacción entre ellas de superior magnitud a las fuerzas de van der Waals

2.5.1.4. Estructura cristalina de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (tetraglime)

De modo similar se ha realizado la determinación estructural mediante difracción de rayos X, utilizando un monocristal obtenido por enfriamiento de una disolución del complejo en dietiléter.

Su estructura aparece representada en la figura 15. En la tabla 6 se recogen las principales distancias y ángulos de enlace.

Tabla 6. Distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) más relevantes, desviaciones standard estimadas entre paréntesis

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-O(2)	1,680(3)	Mo(1)-O(1)	1,692(3))
Mo(1)-O(3)	2,207(3)	Mo(1)-O(4)	2,235(3)
Mo(1)-Br(2)	2,5271(7)	Mo(1)-Br(1)	2,5345(6)
Ángulos de enlace ($^\circ$)			
O(2)-Mo(1)-O(1)	103,74(18)	O(2)-Mo(1)-O(3)	166,46(15)
O(1)-Mo(1)-O(3)	89,76(15)	O(2)-Mo(1)-O(4)	91,09(14)
O(1)-Mo(1)-O(4)	165,15(15)	O(3)-Mo(1)-O(4)	75,39(11)
O(2)-Mo(1)-Br(2)	94,05(12)	O(1)-Mo(1)Br(2)	95,94(14)
O(3)-Mo(1)-Br(2)	83,47(9)	O(4)-Mo(1)Br(2)	82,25(8)
O(2)-Mo(1)-Br(1)	95,87(12)	O(1)-Mo(1)Br(1)	96,84(13)
O(3)-Mo(1)-Br(1)	83,23(9)	O(4)-Mo(1)Br(1)	81,96(8)
Br(2)-Mo(1)-Br(1)	161,48(2)		

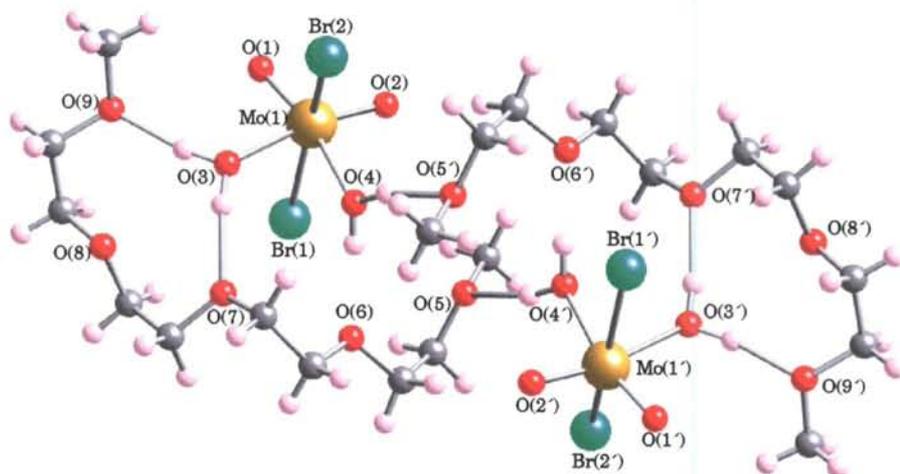


Figura 15. Estructura del compuesto $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tetraglime})$

En este caso, para el entorno de coordinación del molibdeno, se observan unas distancias y ángulos de enlace similares a los encontrados en el compuesto con diglime.

Sin embargo, para $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tetraglime})$ las moléculas del poliéter se disponen de forma que dos de sus átomos de oxígeno O(7) y O(9) forman enlaces de hidrógeno con una de las moléculas de agua O(3) coordinadas a un molibdeno. Otro de los átomos de oxígeno de la tetraglime, O(5), está interaccionando con la molécula de agua coordinada a otro molibdeno, O(4'), lo que provoca un ordenamiento del compuesto en unidades diméricas.

Es de notar que en este caso dos de los oxígenos O(6) y O(8) de cada tetraglime no participan en la formación de enlaces de hidrógeno y que no se produce entre estos dímeros ningún tipo de interacción significativa.

2.5.2 Compuestos de adición de dibromodioxomolibdeno(VI) desde la disolución etérea

De acuerdo con lo esperado, la *disolución etérea de "MoO₂Br₂(H₂O)₂"* tratada con ligandos capaces de desplazar al agua de la esfera de coordinación del molibdeno conduce a la obtención de aductos MoO₂Br₂L₂.

Los ligandos seleccionados, han sido del mismo tipo que los utilizados en la preparación de los cloruros. Sin embargo en este caso aunque todos son O-dadores, hemos utilizado más derivados fosforados (OPPh₃, OPMePh₂, OPBu₃, OPOct₃, HMPA, dppmO₂) y tres sulfóxidos representativos (DMSO, MePhSO, Ph₂SO).

El procedimiento de síntesis ha sido en todos los casos similar, y ha consistido en la adición de la cantidad estequiométrica del ligando sobre la disolución de MoO₂Br₂(H₂O)₂ en dietiléter. Con excepción de los sulfóxidos, dppmO₂ y OPMePh₂, que fueron añadidos en disolución en acetona, los restantes se añadieron disueltos en éter.



L= DMF, DMA, TMU, N-MP, OPPh₃, OPMePh₂, OPBu₃, OPOct₃, DMSO, MePhSO, Ph₂SO, HMPA, 1/2 dppmO₂

En el curso de la preparación de estos compuestos se ha podido apreciar una diferencia significativa de comportamiento entre el cloruro y bromuro de dioxomolibdeno. Mientras en el caso de los cloruros no aparecieron evidencias de formación de otros productos distintos de los esperados, en el caso de los bromuros fue imposible obtener resultados satisfactorios con DMA y TMU.

Este diferente comportamiento puede que sea debido a que los bromuros se encuentran en la frontera de estabilidad entre los estados de oxidación +5 y +6 del molibdeno. Es posible que el mayor tamaño del halógeno y la inferior energía de enlace con el molibdeno jueguen un papel decisivo en el desarrollo de otros modos de reactividad que impiden la estabilización de los aductos con estos ligandos. El hecho incuestionable es que en todos los ensayos implicando a estos ligandos se pudo apreciar la formación de productos de color azul que no respondían a una estequiometría bien definida.

Sin embargo con el resto de los ligandos se obtuvieron compuestos amarillo claro, con rendimientos superiores al 90%.

En la tabla 7 se recogen las principales características de los compuestos aislados, la mayoría de los cuales no habían sido descritos hasta la fecha.

En cuanto a los espectros de infrarrojo lo más destacable en este tipo de compuestos es la presencia de dos bandas en la región 890-945 cm^{-1} indicativas de la presencia en todos los casos de una disposición *cis*- MoO_2 .⁸⁹

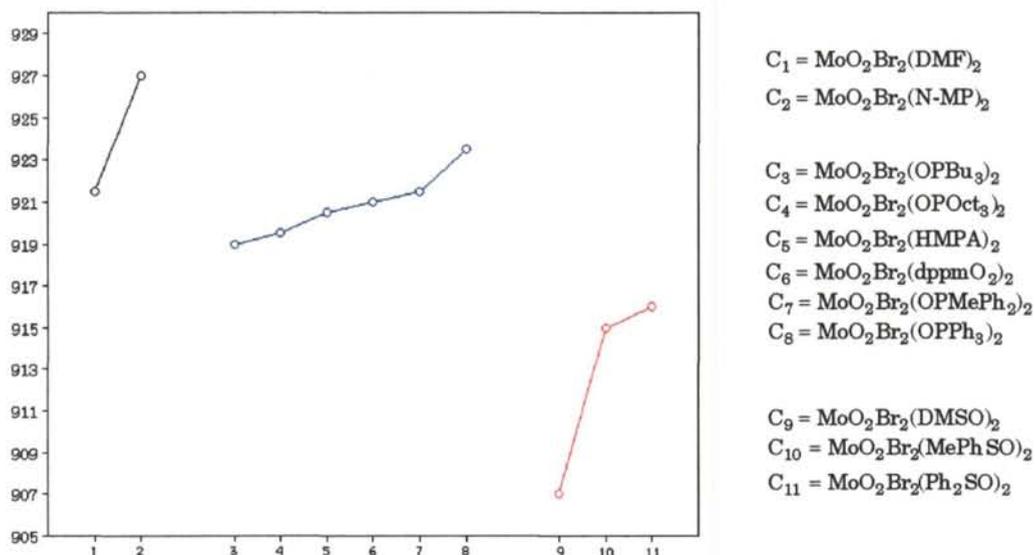
Al igual que hicimos en los cloruros, puede apreciarse la relación existente entre la posición de las bandas $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ medida como $\bar{\nu} = \frac{\nu_{\text{sim}} + \nu_{\text{as}}}{2}$, y la naturaleza del ligando neutro.

Tabla 7. Datos de Infrarrojo y RMN ¹H (CDCl₃) para los aductos [MoO₂Br₂(L)₂].

Compuesto	v(Mo=O) (cm ⁻¹)	RMN ¹ H (δ, ppm)
MoO ₂ Br ₂ (DMF) ₂	940, 903	3,07 (s, 3, CH ₃ -N-) 3,14 (s, 3, CH ₃ -N-) 8,34(s, 3, H-CO-)
MoO ₂ Br ₂ (N-MP) ₂	947, 907	3,55 (t, 4, -CH ₂ -) 2,99 (t, 4, -CH ₂ -) 2,15 (q, 4, -CH ₂ -) 3,03 (s, 6, CH ₃ -N-)
MoO ₂ Br ₂ (OPBu ₃) ₂	938, 900	1,98 (q, 4, -CH ₂ -) 1,63 (q, 4, -CH ₂ -) 1,44 (q, 4, -CH ₂ -) 0,93 (m, 6, CH ₃ -)
MoO ₂ Br ₂ (OPOct ₃) ₂	939, 900	1,96 (q, 4, -CH ₂ -) 1,60 (q, 4, -CH ₂ -) 1,30 (q, 4, -CH ₂ -) 1,26 (s, 16, -CH ₂ -) 0,87 (t, 6, CH ₃ -)
MoO ₂ Br ₂ (HMPA) ₂	939, 902	2,73 (d, 18, CH ₃ -) ² J _{H-P} =13,3 Hz
MoO ₂ Br ₂ (dppmO ₂)	942, 900	3,52 (t, 2, -CH ₂ -), ² J _{H-P} =13,5 Hz 7,25-7,73 (m, 20, CH _{ar})
MoO ₂ Br ₂ (OPMePh ₂) ₂	942, 901	2,01 (d, 3, CH ₃ -), ² J _{H-P} =13,0 Hz 7,68-7,74 (m, 4, CH _{ar}) 7,43-7,54 (m, 6, CH _{ar})
MoO ₂ Br ₂ (OPPh ₃) ₂	945, 902	7,46-7,90 (m, 30, C ₆ H ₅)
MoO ₂ Br ₂ (DMSO) ₂	923, 891	2,62 (s, 6, CH ₃ -)
MoO ₂ Br ₂ (MePhSO) ₂	930, 900	7,71-7,25 (C ₆ H ₅ -S-) 2,95 (s, 6, CH ₃ -)
MoO ₂ Br ₂ (Ph ₂ SO) ₂	931, 901	7,65-7,24 (C ₆ H ₅ -S-)

En la figura 16 se muestra la variación de $\bar{\nu}$ para los distintos derivados de dibromodioxomolibdeno(VI) dependiendo del ligando neutro que tengan coordinado.

Figura 16. Valor de $\bar{\nu}$ para los derivados de MoO_2Br_2



Como era de esperar, en el caso de los dos compuestos con amidas, la DMF se debe asociar de forma más intensa al molibdeno, lo que se traduce en un menor valor de $\bar{\nu}$ en los enlaces $\nu(\text{Mo}=\text{O})$.

Algo similar puede aplicarse a los complejos con ligandos conteniendo el grupo $\text{P}=\text{O}$. En este caso es destacable que los complejos con óxidos de fosfinas alquílicas son los de valores de $\bar{\nu}$ menores. El valor de $\bar{\nu}$ ligeramente superior en el compuesto con OPOct_3 respecto al del derivado con OPBu_3 puede atribuirse a efectos estéricos. El derivado de OPPh_3 es el de valor de $\bar{\nu}$ más alto de todos, en consonancia con su menor carácter básico, mientras que el compuesto con OPMePh_2 muestra un valor intermedio entre el de los derivados trialquílicos y triaríflicos.

En el caso de los complejos con sulfóxidos se han elegido tres ejemplos característicos para ver esta dependencia. Así el derivado de DMSO presenta el valor más bajo no sólo entre los sulfóxidos sino también de entre el resto de compuestos, lo que a priori le convertiría en el compuesto con menor fortaleza de enlace Mo=O. Los valores de $\bar{\nu}$ disminuyen desde Ph₂SO a MePhSO a DMSO en el mismo sentido que aumenta la basicidad del sulfóxido.

De acuerdo con esto el complejo con DMSO sería el que más fácilmente podría sufrir reducción con transferencia de oxígeno.

En todos los casos la coordinación a través del átomo de oxígeno del ligando neutro se pone de manifiesto en la disminución de las frecuencias de tensión E=O (E= C, S, P), especialmente apreciable en los casos en que ésta se halla bien definida. Así por ejemplo $\nu(\text{C}=\text{O})$ se desplaza desde 1676 cm⁻¹ en la DMF libre a 1642 cm⁻¹ en la coordinada y $\nu(\text{P}=\text{O})$ se desplaza desde 1183 cm⁻¹ en OPPh₃ libre a 1145 cm⁻¹ en el complejo.

Los datos de RMN son consistentes con la esperada libre rotación en torno al enlace molibdeno-ligando neutro. A la vista de los desplazamientos químicos encontrados se puede afirmar que en disolución estos complejos mantienen los ligandos coordinados, presumiblemente manteniendo la geometría octaédrica característica.

Todos los compuestos son insolubles en hexano y dietiléter, y algo solubles en acetona, cloroformo y alcoholes más ligeros, desde cuyas disoluciones pueden recuperarse inalterados. Todos ellos son muy estables a temperatura ambiente pudiéndose conservar inalterados durante prolongados periodos de tiempo.

Hay que destacar que el $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$ es muy soluble en dimetilsulfóxido comportándose como un electrolito 1:2. El compuesto no ha podido ser recuperado mediante precipitación con acetona. El producto que se obtiene en estas condiciones no posee una estequiometría definida, es de carácter higroscópico y descompone lentamente desarrollando coloración azul. Este comportamiento es probablemente debido a la dificultad del ión bromuro para desplazar al DMSO coordinado en el catión $[\text{MoO}_2(\text{DMSO})_n]^{2+}$.

Presumiblemente otros derivados con ligandos de similar naturaleza, capaces de desplazar al agua de la esfera de coordinación del molibdeno, podrán ser preparados de modo similar.

Por otra parte, la fácil preparación del derivado con dimetilformamida desde la disolución etérea, debido a la solubilidad de la amida en dietiléter, hace posible que la adición de dimetilsulfóxido, óxido de trifenilfosfina, hexametilfosforamida, dimetilacetamida o N-metilpirrolidona a una disolución de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMF})_2$ en acetona, tenga como resultado la reacción de desplazamiento de la dimetilformamida y la introducción del ligando esperado, formándose un precipitado del aducto correspondiente.

La adición de dietiléter a la mezcla de reacción provoca un aumento significativo en el rendimiento del proceso, alcanzándose valores superiores al 95% en todos los casos. Los resultados analíticos y espectroscópicos confirman la formulación propuesta.



Debido a nuestro interés en la preparación de derivados de molibdeno (VI) como potenciales catalizadores en reacciones de transferencia de átomos de oxígeno, al igual que se hizo con el clorocomplejo, se ha preparado el aducto con dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d₆) para su empleo en el seguimiento de cinéticas de oxidación de sustratos orgánicos por técnicas de resonancia magnética nuclear de protón.

El cambio de masa debido a la presencia de los átomos de deuterio hace que la frecuencia de vibración de los enlaces carbono-hidrógeno sea menor y por lo tanto las bandas $\nu(\text{C-D})$ en este compuesto se presentan a números de onda aproximadamente 750 cm⁻¹ más bajos que en el compuesto no deuterado. Por la misma razón, es destacable el desplazamiento hacia frecuencias más bajas de las bandas de tensión S=O y Mo-O(DMSO), que en este caso es de más de 20 cm⁻¹ con respecto al compuesto sin deutarar.

En la tabla 8. se recogen las principales diferencias en el espectro de infrarrojo de los aductos de MoO₂Br₂ con DMSO y DMSO-d₆.

Tabla 8. Datos de Infrarrojo de las especies MoO₂Br₂(DMSO)₂ y MoO₂Br₂(DMSO-d₆)₂

Compuesto	$\nu(\text{cm}^{-1})$			
	$\nu(\text{-C-H})$ ó $\nu(\text{-C-D})$	$\nu(\text{S=O})$	$\nu(\text{Mo=O})$	$\nu(\text{Mo-O(DMSO)})$
MoO ₂ Br ₂ (DMSO) ₂	2996, 2915	1030, 993	921, 890	450, 437
MoO ₂ Br ₂ (DMSO-d ₆) ₂	2250, 2126	1008, 974	922, 892	424, 408



2.5.2.1 Estructura cristalina de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{HMPA})_2$

Se ha realizado la determinación estructural mediante difracción de rayos X, utilizando un monocristal obtenido por difusión en dietiléter de la disolución del complejo en acetona.

La estructura aparece representada en la figura 17. En la tabla 9 se recogen las principales distancias y ángulos de enlace.

Tabla 9. Distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) más relevantes, desviaciones standard estimadas entre paréntesis

Distancias de enlace (Å)			
Mo(1)-O(1)	1,690(3)	Mo(1)-O(1A)	1,690(3)
Mo(1)-O(2A)	2,164(2)	Mo(1)-O(2)	2,164(2)
Mo(1)-Br(1A)	2,5617(3)	Mo(1)-Br(1)	2,5617(3)
Ángulos de enlace ($^\circ$)			
O(1)-Mo(1)-O(1A)	101,9(3)	O(1)-Mo(1)-O(2A)	167,96(15)
O(1A)-Mo(1)-O(2A)	90,15(13)	O(1)-Mo(1)-O(2)	90,15(13)
O(1A)-Mo(1)-O(2)	167,96(15)	O(2A)-Mo(1)-O(2)	77,85(12)
O(1)-Mo(1)-Br(1A)	94,60(9)	O(1A)-Mo(1)-Br(1A)	93,55(9)
O(2A)-Mo(1)-Br(1A)	85,40(5)	O(2)-Mo(1)-Br(1A)	84,54(5)
O(1)-Mo(1)-Br(1)	93,55(9)	O(1A)-Mo(1)-Br(1)	94,60(9)
O(2A)-Mo(1)-Br(1)	84,54(5)	O(2)-Mo(1)-Br(1)	85,40(5)
Br(1A)-Mo(1)-Br(1)	167,05(3)		

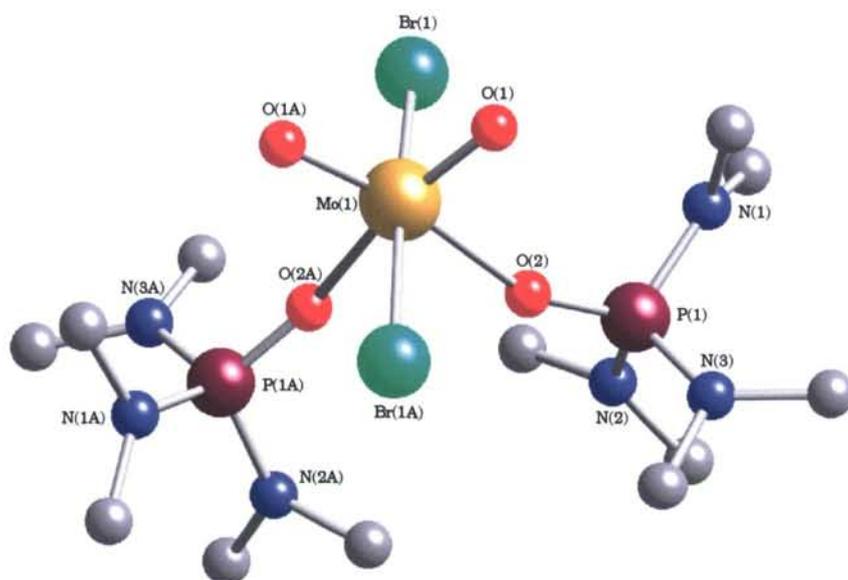


Figura 17. Estructura del compuesto $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{HMPA})_2]$

Como es de esperar, en este compuesto el átomo de molibdeno se encuentra hexacoordinado presentando la unidad una geometría octaédrica distorsionada.

La disposición de los ligandos es *cis*-oxo, *trans*-bromo y *cis*-hexametilfosforamida. Las longitudes y los ángulos de enlace se encuentran dentro del rango encontrado para compuestos de dioxomolibdeno. Es de notar sin embargo que mientras el ángulo X-Mo-X tanto en cloruros como en bromuros generalmente es inferior a 165° , debido a la disposición *cis*- y los requerimientos estéricos de los grupos oxo, en este caso es sensiblemente superior ($167,05(3)^\circ$). La mayor apertura del ángulo es probablemente debido a los requerimientos estéricos de la hexametilfosforamida.

En cuanto a las distancias de enlace, al comparar este compuesto con el correspondiente cloruro, nos encontramos que para este último hay dos estructuras publicadas por el mismo grupo y en el mismo año.^{102,103}

En una de ellas las dos distancias Mo-Cl, Mo=O y Mo-O(HMPA) son iguales entre sí¹⁰² mientras en la otra son diferentes.¹⁰³ Es decir, el complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2$ presenta polimorfismo, cristalizando la variedad α en el sistema tetragonal¹⁰² y la β en el monoclinico.¹⁰³ La primera de ellas se consigue si la cristalización se realiza en acetona anhidra, mientras que la segunda se obtiene por cristalización en etanol anhidro.

En nuestro caso hemos intentado establecer si este mismo efecto se da en el bromuro con similar facilidad. Para ello hemos obtenido cristales por evaporación de disoluciones del compuesto en MeOH, EtOH, acetona y CH_2Cl_2 , sin encontrar evidencias de distintos tipos de cristales por lo que creemos poco probable la formación de polimorfos a temperatura ambiente.

En el compuesto con bromuro el sistema cristalino es el tetragonal presentando tres pares de distancias iguales para cada uno de los enlaces Mo-Br, Mo=O y Mo-O(HMPA). Al compararlo con el correspondiente cloruro lo único destacable es la mayor distancia Mo-Br (2,5617(3) Å) frente a la Mo-Cl (2,395 Å) como era de esperar debido al mayor volumen del bromo frente al cloro. El resto de las distancias son muy similares.

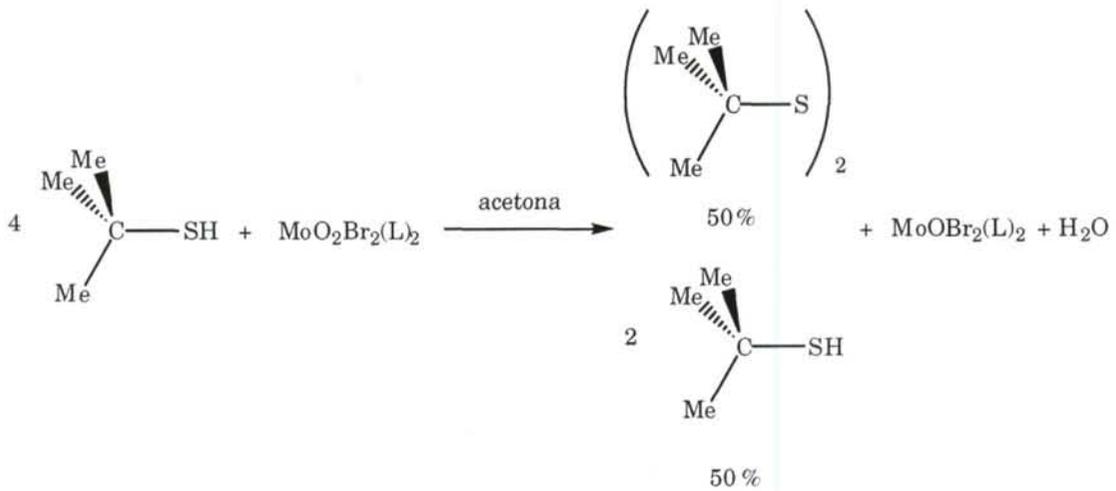
2.6 Estudio de la capacidad oxidante de los bromuros de dioxomolibdeno(VI)

Pensando en la posibilidad de utilizar especies del tipo $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{L})_2$ como catalizadores en reacciones de transferencia de átomos de oxígeno, se ha realizado un estudio de la capacidad oxidante de estas especies y la velocidad con que transcurren los procesos.

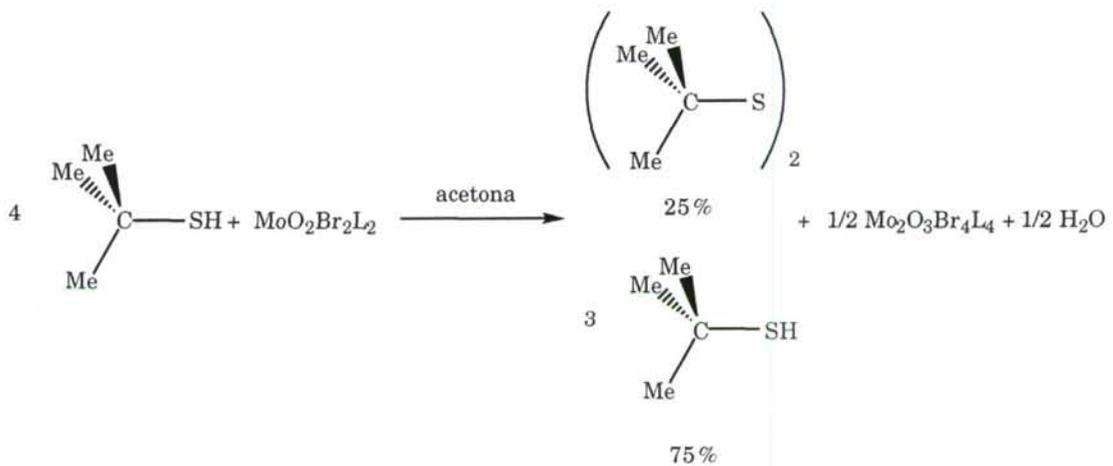
A nivel cualitativo se ha comprobado que tanto PPh_3 como PBu_3 reducen inmediatamente a todos los complejos a temperatura ambiente, conduciendo a disoluciones de color pardo característico de complejos de Mo(IV) de composición MoOX_2L_n .

Para el estudio cuantitativo se ha elegido al terc-butilmercaptano como especie reductora. Como es bien conocido los tioles terciarios son muy difíciles de oxidar hasta el disulfuro correspondiente, lo que hace de este tiol un buen candidato para estudiar la facilidad que tienen los distintos bromuros de dioxomolibdeno(VI) para actuar como oxidantes, presumiblemente vía transferencia de oxígeno.

Así cuando hacemos reaccionar cada uno de los bromuros de dioxomolibdeno con terc-butilmercaptano en una relación $\text{Mo/tiol} = 1/4$, en acetona a 55°C , se obtiene el disulfuro correspondiente. Hemos elegido esta relación molar ante la eventualidad de que pudiera producirse la sustitución de Br por 'BuS' en la esfera de coordinación del molibdeno. Con esta relación molar si la reacción fuera estequiométrica podríamos conseguir como máximo una transformación del 50% del tiol pues la reacción que tendría lugar sería:



Sin embargo, si a medida que se forma la especie de molibdeno(IV) se produce la comproporción con el molibdeno(VI) sin reaccionar, formándose la especie de molibdeno(V) tan frecuente en este tipo de procesos,^{67,124} la reacción se detendría cuando la transformación del tiol llegara al 25%. En este caso la reacción que tendría lugar sería:



El seguimiento de la reacción se ha realizado por RMN ^1H en acetona deuterada y se ha determinado la cantidad de tiol (integrando la señal a $\delta = 1,40$ ppm) y disulfuro formado (integrando la señal a $\delta = 1,29$ ppm). Previamente se ha realizado una prueba en blanco dando como resultado en estas condiciones una transformación en di-terc-butildisulfuro del 1,08% en 7 días, por lo que esta cantidad se ha restado de los resultados finales obtenidos.

En la tabla 10 se recoge el porcentaje de transformación en disulfuro para distintos tiempos de reacción.

Tabla 10. Datos de % de transformación de tiol en disulfuro con $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{L})_2]$.

Compuesto	% Transformación		
	3 horas	24 horas	7 días
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMF})_2$	21,1	25	25
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{N-MP})_2$	23,1	25	25
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPPh}_3)_2$	5,3	15,4	50
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPMePh}_2)_2$	18,4	44,3	49,1
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPBu}_3)_2$	4	21	50
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPOct}_3)_2$	33	48,7	48,7
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{HMPA})_2$	6,9	20	25
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{dppmO}_2)$	7	25	25
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$	100	----	----
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{MePhSO})_2$	57	100	----
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{Ph}_2\text{SO})_2$	37	56	100

Los datos obtenidos pueden ser interpretados del siguiente modo:

Las reacciones entre el tiol y los complejos con DMF, N-MP, HMPA y dppmO_2 concluyen cuando la oxidación del tiol es del orden del 25%. El color de las disoluciones es verde en todos los casos, siendo este color característico de halocomplejos de oxomolibdeno(V). Estas observaciones son consistentes con la idea de que las reacciones transcurren del siguiente modo:



Es probable que, si las reacciones redox se producen por la vía de la transferencia de oxígeno, las especies de oxomolibdeno(IV) resultantes sufran comproporción con las de dioxomolibdeno(VI) aún sin reaccionar para dar especies dinucleares difíciles de reducir. Sin embargo no ha sido posible obtener en ningún caso productos de molibdeno respondiendo a la formulación esperada. Al propio tiempo se puede concluir que en el curso de la reacción no se produce una sustitución significativa de bromuro por tiolato.

La observación de que el complejo con N-MP reaccione más rápidamente que los de OPPh_3 y dppmO_2 no es fácil de interpretar. Aparentemente el complejo con enlaces $\text{Mo}=\text{O}$ más fuertes ($\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{N-MP})_2$ a juzgar por las frecuencias de tensión $\nu(\text{MoO}_2)$) sería menos favorable a la reducción vía transferencia de oxígeno, y sin embargo reacciona más rápidamente. Es probable que tanto las diferencias en labilidad de los complejos como los efectos estéreos jueguen un papel importante en la cinética de estos procesos.

Las reacciones de los restantes complejos con ligandos fosforados y el tiol finalizan cuando la mitad del tiol se ha transformado en disulfuro. En estos casos el color de las disoluciones es siempre pardo, característico de especies de monoxomolibdeno(IV). Tampoco se han podido aislar estos complejos, pero los resultados son los esperados para este tipo de transformación:



Finalmente, las reacciones de los complejos con sulfóxidos y $^t\text{BuSH}$ se caracterizan por conducir a la completa oxidación del tiol, indicio inequívoco de la capacidad de estos complejos para comportarse como catalizadores en reacciones de transferencia de oxígeno. El color final de las disoluciones es solo ligeramente amarillento lo que es indicativo de que el producto final de molibdeno está formado esencialmente por especies de dioxomolibdeno(VI).

De acuerdo con lo anterior las reacciones deben transcurrir según la ecuación:



permaneciendo el MoO_2Br_2 en disolución solvatado con la acetona deuterada, más básica y abundante que el disulfuro producido y el sulfuro liberado.

Es de notar que en la serie de complejos con sulfóxidos existe una relación entre la velocidad del proceso y la naturaleza del sulfóxido. Se puede apreciar que mientras la transformación es completa para el complejo con DMSO al cabo de 3 horas, requiere 24 horas para el complejo de MePhSO y 7 días para el correspondiente de Ph_2SO .

Este resultado estaría de acuerdo con la secuencia de las frecuencias de tensión $\nu(\text{MoO}_2)$ para estos complejos. Así, según estas frecuencias, la fortaleza del enlace $\text{Mo}=\text{O}$ para los bromuros de dioxomolibdeno crecería según $\text{DMSO} < \text{MePhSO} < \text{Ph}_2\text{SO}$, lo que es consistente con que sea más fácil la transferencia de oxígeno con el complejo con DMSO que con el de MePhSO y ésta más fácil que con el de Ph_2SO . Aún con esto resulta difícil saber si estas diferencias en la velocidad de reacción son debidas únicamente a la diferente basicidad de los sulfóxidos o a simples efectos estéreos.

Este resultado es interesante desde una perspectiva práctica, tanto por la posibilidad de utilizar una amplia gama de complejos con sulfóxidos en reacciones de oxotransferencia catalíticas como por la posibilidad de abrir una nueva ruta de desoxigenación de sulfóxidos en condiciones suaves.

2.7 Otras reacciones de los haluros de dioxomolibdeno(VI)

2.7.1 Oxidación catalítica de Tolueno por DMSO

Cuando se hace reaccionar tolueno con $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}$ o Br) en DMSO a temperatura superior a 100°C es evidente la formación de dimetilsulfuro.

Por esta razón hemos realizado el seguimiento de esta reacción a partir de una relación molar tolueno/ $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ 10/1 en DMSO como disolvente a una temperatura de 140°C . De la misma forma se ha estudiado lo que ocurre en ausencia de molibdeno. Estos dos procesos se han seguido por cromatografía de gases

Los resultados obtenidos muestran que el tolueno se oxida hasta alcohol bencílico en presencia del complejo de molibdeno que actúa como catalizador, y la especie de molibdeno(IV) formada se oxida de nuevo hasta molibdeno(VI) por la presencia del DMSO.

La reacción que tiene lugar se puede esquematizar de la siguiente manera:



El porcentaje de transformación de tolueno en alcohol se recoge en la tabla 11.

Tabla 11. Transformación de tolueno en alcohol bencílico

Tiempo (h)	5	20	24	30	48
% Alcohol bencílico	5,4	9,4	9,9	10,9	12

Los resultados más destacables de esta reacción son por una parte que en ausencia del complejo de molibdeno la reacción no se produce. Además la reacción se ha probado con derivados distintos al de DMSO pero el exceso de éste presente como disolvente supone que en disolución la especie que actúa sea $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$. Aunque únicamente se han hecho pruebas cualitativas los bromuros de dioxomolibdeno también dan resultados similares.

El aspecto más importante es que se ha conseguido la funcionalización selectiva de un compuesto orgánico como el tolueno. En la reacción no hay evidencias de formación de otras especies oxidadas del tolueno como benzaldehído o ácido benzoico.

Estos hechos abren camino hacia la investigación en la oxidación de modo selectivo de compuestos orgánicos sencillos utilizando como catalizadores distintos complejos de dioxomolibdeno(VI).

2.7.2 Descomposición catalítica de dimetilsulfóxido

En el transcurso del estudio de la oxidación de tolueno por DMSO a distintas temperaturas, catalizada por $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$, nos hemos encontrado con una reacción paralela que supone la descomposición del dimetilsulfóxido.

Así cuando se trata dimetilsulfóxido con un 1% del complejo de molibdeno a temperaturas superiores a 120°C se observa la sublimación de un sólido blanco que es paraformaldehído.

Esta reacción implica una reorganización del sulfóxido utilizado y la ruptura de algunos enlaces. Se asemeja a la descrita como "reorganización de Pummerer".

Los sulfóxidos que poseen un hidrógeno en la posición α , en presencia de anhídrido acético, pueden sufrir una reorganización de forma que el azufre se reduce y el carbono adyacente se oxida.²²⁵ El producto así obtenido se hidroliza rápidamente hasta el aldehído correspondiente.²²⁶ Esta reacción también se produce en presencia de otros anhídridos y acil haluros.

Se puede proponer un mecanismo similar al descrito usando como sustrato el anhídrido acético, pero para la reacción entre una especie de dioxomolibdeno(VI) y dimetilsulfóxido:

2.8 Preparación de cloruros de oxomolibdeno (IV) y (V)

Los compuestos de dioxomolibdeno (VI) son utilizados con frecuencia en reacciones de catálisis, implicando la transferencia de un átomo de oxígeno,^{80,104,120} dando lugar por tanto a especies de monoxomolibdeno (IV), en una primera fase.

La transferencia de átomos de oxígeno se lleva a cabo en presencia de un sustrato que actúa de oxoaceptor, siendo los más frecuentemente utilizados las fosfinas y en menor medida algunos fosfitos.



Estas reacciones son potencialmente útiles para la síntesis de especies de monoxomolibdeno(IV). Sin embargo sólo se han preparado de este modo algunos derivados de molibdeno con ligandos P-dadores.^{104,117,119,120}

Cuando se intenta realizar la síntesis de este tipo de compuestos con ligandos O-dadores o N-dadores, la eliminación del átomo de oxígeno transcurre de modo parcial y no se aíslan las especies monoméricas de molibdeno(IV) sino especies dinucleares de molibdeno (V), probablemente por la rapidez con que se produce la comproporción Mo(IV)-Mo(VI) y la resistencia a la reducción de las especies dinucleares resultantes.

Así El-Essawi⁶⁷ investiga el comportamiento de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Py})_2$ frente a trifenilfosfina obteniendo únicamente la especie $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{Py})_2$. Holm¹²⁴ postula la formación de la especie $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{DMF})_4$ por reacción de MoO_2Cl_2 frente a MePh_2P en dimetilformamida, aunque sin lograr su completa caracterización.

En nuestro laboratorio, se está trabajando desde hace tiempo en la síntesis de derivados de molibdeno (IV) y (V), partiendo de especies de diclorodioxomolibdeno (VI) por eliminación de átomos de oxígeno.

Nuestro objetivo es controlar las condiciones de reacción para la formación de modo selectivo de especies de molibdeno (IV) o molibdeno (V).

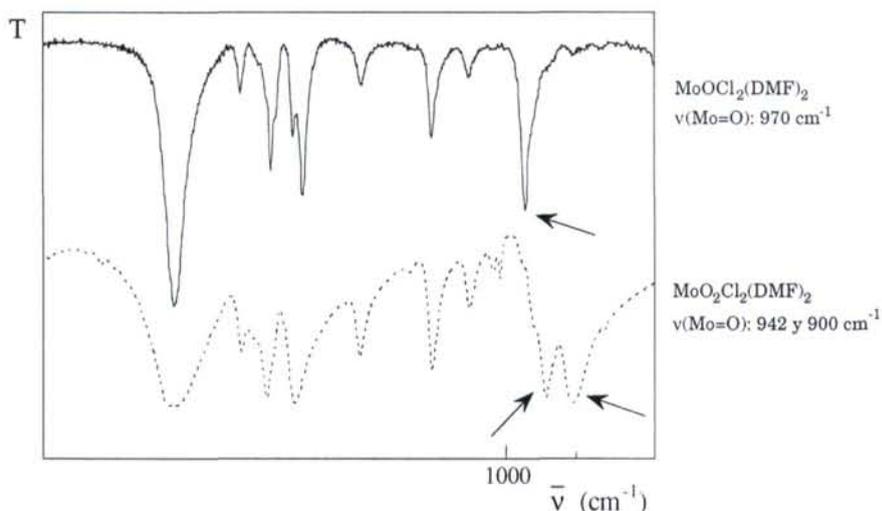
2.8.1 Clorocomplejos de oxomolibdeno(IV)

El mayor esfuerzo se ha dedicado a la síntesis de $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_n$ por reducción de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ con PPh_3 en dimetilformamida. Se ha utilizado exceso de trifenilfosfina con el fin de forzar la reducción de las especies de oxomolibdeno(V), y asegurar la no reoxidación de las especies de Mo(IV) eventualmente formadas. En estas condiciones se ha conseguido aislar un producto de color pardo que responde a la composición $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$, presumiblemente conteniendo molibdeno pentacoordinado, por analogía con otras especies de oxomolibdeno(IV) caracterizadas.

El compuesto así obtenido es soluble en metanol, etanol, acetona y dimetilformamida. Su espectro de infrarrojo presenta una sola banda a 970 cm^{-1} que se corresponde con la vibración $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ de una unidad de monoxomolibdeno(IV).^{43,69}

En la figura 18 se muestra el espectro de IR de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ sobre el de $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$, en la región $2000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, para ilustrar la principal diferencia en los espectros de dioxomolibdeno(VI) y monoxomolibdeno(IV).

Figura 18. Espectros de IR de las especies $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$ y $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ (región $2000\text{-}800\text{ cm}^{-1}$)



Es de notar que en especies monoxomolibdeno(IV) la banda correspondiente a $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ se halla a frecuencias más altas que cualquiera de las dos bandas en las especies *cis*- MoO_2 .

Ello se debe a que el enlace $\text{Mo}=\text{O}$ en especies monoxo es más fuerte que en las dioxo. En efecto, en las dioxo la disposición de los átomos de oxígeno es *cis* para utilizar más eficazmente los orbitales d del molibdeno mediante interacciones de carácter π de modo que el orden de enlace medio $\text{Mo}=\text{O}$ es realmente algo superior a dos. La remoción de un átomo de oxígeno y la adopción de una geometría de pirámide de base cuadrada con el oxígeno en posición apical conduce a un orden de enlace superior que tendría su manifestación en un aumento de $\nu(\text{Mo}=\text{O})$.

Un producto con esta estequiometría es especialmente interesante desde el punto de vista estructural ya que presumiblemente el molibdeno es pentacoordinado.

Sin embargo hasta el momento hemos sido incapaces de obtener cristales adecuados para la determinación de la estructura mediante difracción de rayos X. Ocasionalmente hemos obtenido productos cristalinos pero conteniendo Mo(V) como los descritos en el siguiente apartado, probablemente producidos por oxidación a expensas de pequeñas cantidades de aire retenidas en los disolventes utilizados.

El producto se caracteriza por la facilidad con que se reoxida en disolución al añadir dimetilsulfóxido con desprendimiento de dimetilsulfuro, incluso la facilidad con que se reoxida en disolución al aire pasando entonces la disolución del color oscuro característico de la presencia de molibdeno(IV) a incoloro característico de molibdeno(VI).

Intentos de preparación de complejos del tipo MoOCl_2L_n (L= aminas terciarias) mediante adición de las correspondientes aminas a las disoluciones de $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$ en dimetilformamida en presencia de trifenilfosfina en exceso, conducen a la precipitación de sólidos de color pardo oscuro. Es muy probable que estos productos estén formados esencialmente por complejos de oxomolibdeno(IV) puesto que poseen una única banda en la región $950\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ pero los resultados analíticos indican que no poseen una estequiometría bien definida.

2.8.2 Clorocomplejos de oxomolibdeno(V)

En nuestro laboratorio se habían preparado compuestos mononucleares de molibdeno(V) del tipo $\text{MoOCl}_3(\text{L})_2$ partiendo del derivado de dimetilsulfóxido $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ y haciéndolo reaccionar con trifenilfosfina en dimetilformamida como disolvente consiguiendo rendimientos mayores en presencia de ácido clorhídrico concentrado.

Así se aislaron algunos compuestos, con un rendimiento de hasta el 95% cuya formulación coincide con la de la especie $\text{MoOCl}_3(\text{L})_2$ ($\text{L}=\text{OPPh}_3$, HMPA).

Nuestro objetivo ahora es la síntesis de especies dinucleares de molibdeno(V) que contengan la unidad $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ tanto por el escaso número de especies de este tipo encontradas en la literatura^{125,126} y sus bajos rendimientos como por las posibilidades de isomería.

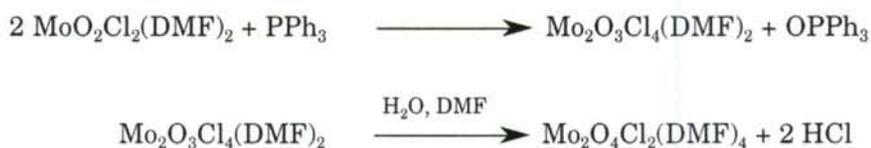
Así, hemos conseguido la síntesis controlada de especies dinucleares de molibdeno(V) del tipo $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{L})_4$ en las que las dos unidades de molibdeno se encuentran unidas a través de dos puentes μ -oxo y presentan interacción entre los dos átomos de molibdeno.

Cuando hacemos reaccionar $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ con trifenilfosfina, (relación molar Mo/fosfina=2), usando como disolvente dimetilformamida húmeda, se obtiene de modo selectivo el compuesto antes mencionado. La reacción global del proceso sería:

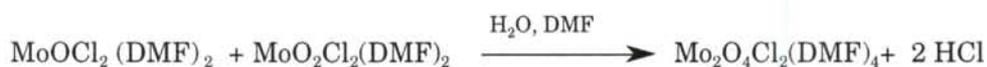


El proceso puede explicarse admitiendo que la especie que se forma en un principio es la especie dinuclear, vía reducción seguida de comproporción, de molibdeno(V) con un puente μ -oxo, $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{DMF})_4$.

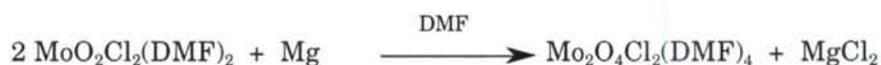
Una vez formada esta especie que ha resultado imposible aislar en condiciones rigurosamente anhidras, la presencia de agua en el seno de la reacción, o la adición de H_2O cuando se opera con DMF seca, produce la hidrólisis parcial con liberación de cloruro de hidrógeno. La adición de dietiléter conduce a la precipitación del compuesto esperado cuya formulación coincide con $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{DMF})_4$. Las reacciones implicadas serían:



Se obtiene el mismo resultado si se mezclan cantidades equimoleculares de $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$ recientemente preparado con $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ en dimetilformamida húmeda.



De igual forma se obtiene este compuesto por reacción de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ con magnesio metálico según:



aunque en este caso la separación de los productos presenta dificultades.

Por los métodos anteriores el compuesto se obtiene fácilmente con rendimientos en torno al 90%. Es de color granate y el estudio por resonancia de espín electrónico muestra que la especie es diamagnética. Por lenta difusión de dietiléter sobre una disolución del compuesto en dimetilformamida se ha conseguido aislar monocristales adecuados para la resolución de la estructura cristalina.

A partir de este compuesto, por desplazamiento de la dimetilformamida, se pueden obtener nuevos derivados en los que se conserva la entidad $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2\}$.

Hemos centrado nuestra atención en el derivado con biperidina ya que los derivados de aminas alifáticas resultan difíciles de cristalizar.

La adición de bipyridina a disoluciones de $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{DMF})_4$ en DMF seguido de la adición de éter conduce a la precipitación de $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{Bipy})_2$

Este compuesto se obtiene así con un rendimiento del 90%, es de color granate y el estudio por resonancia de espín electrónico muestra que la especie es diamagnética.



De igual forma se han conseguido monocristales adecuados para su determinación estructural.

2.8.2.1. Estructura cristalina de $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{DMF})_4$

La observación del producto de cristalización puso de manifiesto que había dos tipos de cristales diferentes, lo que nos hizo sospechar la formación de más de un producto. Sin embargo tanto los espectros de IR como los análisis elementales pusieron de manifiesto que se trataba del mismo compuesto.

Por otra parte la posibilidad de presentar isomería óptica dependiendo de cómo estén colocados los ligandos alrededor de los átomos de molibdeno nos impulsó a la resolución estructural de ambas formas cristalinas.

Esta determinación estructural confirmó que cada uno de los cristales es uno de los dos enantiómeros que puede presentar esta especie .

Su estructura aparece representada en la figura 19. En la tabla 12 se recogen las principales distancias y ángulos de enlace.

Tabla 12. Distancias (Å) y ángulos de enlace (°) más relevantes, desviaciones standard estimadas entre paréntesis

Isómero A		Isómero B	
Distancias de enlace (Å)			
Mo1-Cl1	2,475 (2)	Mo1-Mo2	2,5517 (7)
Mo1-O1	1,685 (5)	Mo1-Cl1	2,507 (2)
Mo1-O2	1,958 (5)	Mo1-O1	1,700 (5)
Mo1-O3	2,269 (5)	Mo1-O2	1,915 (5)
Mo1-O4	2,170 (5)	Mo1-O3	1,930 (5)
Mo1-O6	1,911 (5)	Mo1-O5	2,277 (5)
Mo2-Mo1	2,5530(8)	Mo1-O6	2,144 (5)
Mo2-O2	1,919 (5)	Mo2-Cl2	2,474 (2)
Mo2-Cl2	2,505 (2)	Mo2-O2	1,919 (5)
Mo2-O5	1,686 (5)	Mo2-O3	1,951 (5)
Mo2-O7	2,275 (5)	Mo2-O4	1,697 (5)
Mo2-O8	2,158 (5)	Mo2-O7	2,258 (5)
Mo2-O6	1,912 (5)	Mo2-O8	2,178 (5)
Ángulos de enlace (°)			
Cl1-Mo1-Mo2	134,35 (5)	Mo2-Mo1-Cl1	138,38 (5)
O1-Mo1- Mo2	98,0 (2)	Mo2-Mo1-O1	97,9 (2)
O2-Mo1-Mo2	48,2 (2)	Mo2-Mo1-O2	48,3 (1)
O3-Mo1-Mo2	97,2 (1)	Mo2-Mo1-O3	49,2(1)
O4-Mo1-Mo2	137,2 (1)	Mo2-Mo1-O5	97,7 (1)
Mo2-Mo1-O6	48,1 (1)	Mo2-Mo1-O6	130,8 (2)
Mo1-Mo2-O2	49,5 (1)	Mo1-Mo2-Cl2	134,35 (5)
Mo1-Mo2-Cl2	138,33 (5)	Mo1-Mo2-O2	48,2 (1)
Mo1-Mo2-O5	97,8 (2)	Mo2-Mo1-O3	48,5 (1)
Mo1-Mo2-O6	48,1 (1)	Mo1-Mo2-O4	98,0 (2)
Mo1-Mo2-O7	97,7 (1)	Mo1-Mo2-O7	97,0 (1)
Mo1-Mo2-O8	130,8 (1)	Mo1-Mo2-O8	137,3 (1)
Mo1-O6-Mo2	83,8 (2)	Mo1-O2-Mo2	82,3 (2)

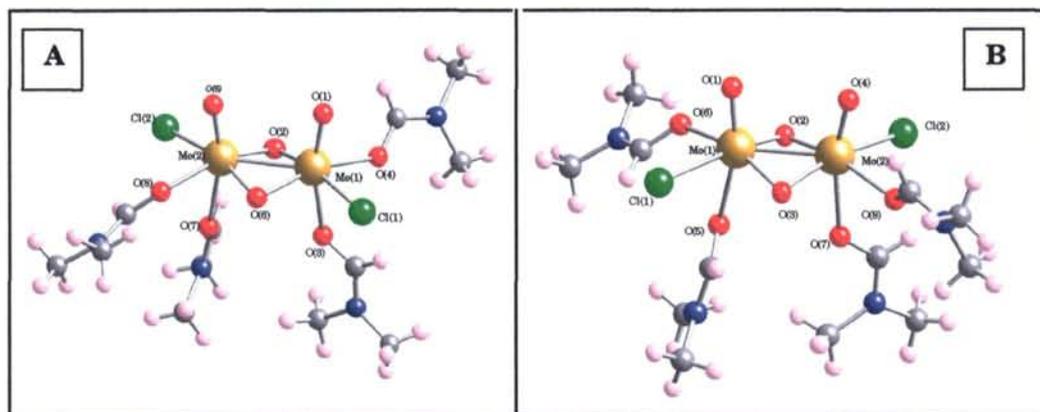


Figura 19. Estructura del compuesto $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{DMF})_4]$

En ambos enantiómeros cada uno de los átomos de molibdeno se encuentra hexacoordinado adoptando una geometría octaédrica distorsionada con una distorsión con respecto a un octaedro ideal fundamentalmente debido a los diferentes ligandos coordinados.

El compuesto es dinuclear, consta de dos unidades de molibdeno enlazadas a través de dos grupos oxo puente y un enlace Mo-Mo. Cada una de las unidades posee además otro grupo oxo en una disposición mutuamente *cis* con respecto a los ligandos puente, dos ligandos neutros *cis*-DMF y la sexta posición de coordinación ocupada por el cloruro.

Esta disposición de los ligandos provoca que esta especie no posea ejes impropios de rotación y sí presente un plano quiral, lo que supone que el complejo sea disimétrico.

Así lo que cristaliza es la mezcla racémica de los dos enantiómeros producidos en la reacción en monocristales constituidos por uno solo de los enantiómeros.

La longitud del enlace Mo(1)-Mo(2) de 2,55 Å indica que hay un enlace sencillo Mo—Mo resultado de una interacción d^1-d^1 ya que se encuentra dentro del rango encontrado para interacciones de este tipo (2,541- 2,690 Å). Este hecho concuerda con que la especie sea diamagnética.

Las distancias Mo=O en los dos enantiómeros son idénticas teniendo en cuenta el error experimental en la medida (Mo1-O1 y Mo2-O5 [1,685(5) y 1,686(5) Å]_A y (Mo1-O1 y Mo2-O4 [1,700(5) y 1,697(5) Å]_B).

El ángulo diedro definido por los átomos de molibdeno y los oxígenos puente es similar en ambos isómeros (148,85° y 148,83°). Y lo mismo sucede con el ángulo diedro formado por los átomos de molibdeno y los ligandos oxo terminales (5,56° y 5,68° para cada uno de los enantiómeros).

En cada enantiómero las distancias Mo—Cl, [2,475(2) y 2,507(2) Å]_A y [2,474(2) y 2,505(2) Å]_B difieren apreciablemente aún teniendo en cuenta los valores de las desviaciones estandar.

Si las comparamos con las correspondientes al compuesto de molibdeno(VI) MoO₂Cl₂(DMF)₂ [2,341 Å]¹²⁷ resultan bastante más largas. Esta diferencia puede deberse a que en el complejo de molibdeno(V) estos enlaces son más débiles por el hecho de tener el cloro en *trans* un átomo de oxígeno.

2.8.2.2. Estructura cristalina de $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{Bipy})_2$

La estructura de este compuesto se ha determinado mediante difracción de rayos X, sobre un monocristal obtenido por lenta difusión de éter etílico sobre una disolución del complejo en DMF.

Su estructura aparece representada en la figura 20. En la tabla 13 se recogen las principales distancias y ángulos de enlace.

Tabla 13. Distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) más relevantes, desviaciones standard estimadas entre paréntesis

Distancias de enlace (Å)			
Mo1-Mo2	2,5649(3)		
Mo1-Cl1	2,4593(9)		
Mo1-O1	1,690(2)		
Mo1-O2	1,957(2)		
Mo1-O3	1,923(2)		
Mo1-N1	2,330(2)		
Mo1-N2	2,233(3)		
Mo2-Cl2	2,4739(8)		
Mo2-O2	1,925(2)		
Mo2-O3	1,953(2)		
Mo2-O4	1,697(2)		
Mo2-N3	2,325(3)		
Mo2-N4	2,222(3)		
Ángulos de enlace ($^\circ$)			
Mo2-Mo1-Cl1	136,01(2)	Cl2-Mo2-O2	89,22(6)
Mo2-Mo1-O1	99,65(8)	Cl2-Mo2-O3	162,27(7)
Mo2-Mo1-O2	48,11(6)	Cl2-Mo2-O4	89,91(8)
Mo2-Mo1-O3	49,08(6)	Cl2-Mo2-N3	77,41(7)
Mo2-Mo1-N1-	100,76(6)	Cl2-Mo2-N4	91,30(7)
Mo2-Mo1-N2	131,58(6)	O2-Mo2-O3	91,48(8)
Cl1-Mo1-O1	92,96(8)	O2-Mo2-O4	113,03(9)
Cl1-Mo1-O2	160,08(6)	O2-Mo2-N3	86,13(9)
Cl1-Mo1-O3	87,19(7)	O2-Mo2-N4	156,27(9)
Cl1-Mo1-N1	78,19(6)	O3-Mo2-O4	106,1(1)
Cl1-Mo1-N2	90,12(7)	O3-Mo2-N3	84,96(9)
O1-Mo1-O2	105,8(1)	O3-Mo2-N4	81,04(9)
O1-Mo1-O3	112,9(1)	O4-Mo2-N3	157,1(1)
O1-Mo1-N1	157,8(1)	O4-Mo2-N4	90,7(1)
O1-Mo1-N2	89,5(1)	N3-Mo2-N4	70,86(9)
N1-Mo1-N2	70,44(6)	O4-Mo2-Mo1	99,90(4)

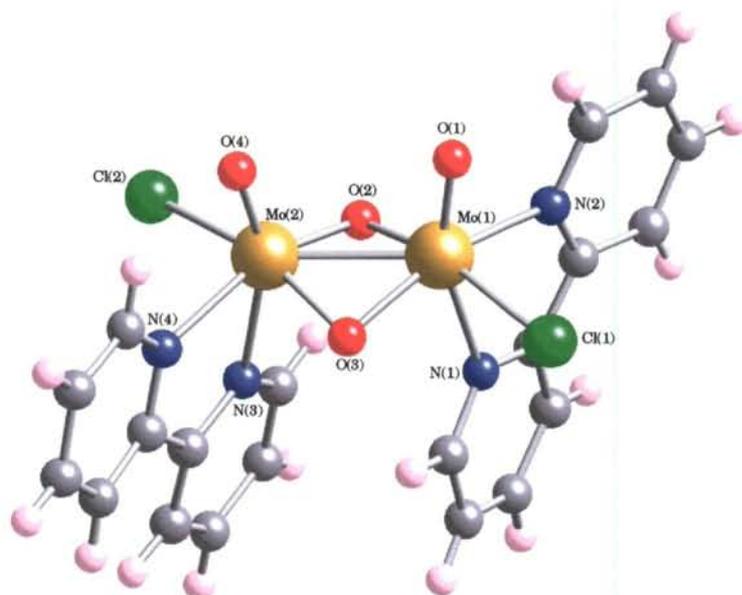


Figura 20. Estructura del compuesto $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{Bipy})_2]$

Como cabe esperar la estructura del compuesto de halla estrechamente relacionada con el de dimetilformamida del que deriva.

La geometría de la especie es aproximadamente octaédrica con una distorsión con respecto a un octaedro ideal fundamentalmente debido a los diferentes ligandos en torno al molibdeno y al hecho de contener bipyridina coordinada del modo habitual (bidentada quelante) lo que reduce los ángulos de enlace N-Mo-N de 90° a $70,44(6)$ y $70,86(9)^\circ$.

La longitud del enlace Mo(1)-Mo(2), $2,5649(3)$ Å, es algo más larga que en el complejo de DMF pero se encuentra dentro del rango encontrado para interacciones de Mo-Mo ($2,541$ - $2,690$ Å). Este hecho concuerda con que la especie sea diamagnética.

Las distancias Mo=O son iguales teniendo en cuenta el error experimental en la medida Mo1-O1 y Mo2-O4 [1,690(2) y 1,697(2) Å]. Sin embargo las distancias Mo-N son diferentes, siendo la distancia mayor la de nitrógeno que está en una disposición *trans* respecto al grupo oxo terminal (Mo1-N1 [2,330(2) Å], Mo1-N2 [2,233(3) Å] y Mo2-N3 [2,325(3) Å], Mo2-N4 [2,222(3) Å]).

Las distancias Mo—Cl (2,4593(9) y 2,4739(8) Å) son ligeramente diferentes. Además si las comparamos con las correspondientes a Mo₂O₄Cl₂(DMF)₄ resultan algo más cortas.

El ángulo diedro a partir de los planos en los que se encuentran los átomos Mo1-O2-O3-Mo2 es 142,48°, ligeramente inferior al del compuesto con DMF.

Asimismo el ángulo diedro O1-Mo1-Mo2-O4 tiene un valor de 9,55°, sensiblemente superior al encontrado en Mo₂O₄Cl₂(DMF)₄. La diferencia puede deberse a que en este caso los ángulos O1-Mo1-Mo2 (99,65°) y O4-Mo2-Mo1 (99,90°) son mayores que los correspondientes en el citado compuesto.

Por otra parte, la distancia Mo=O es comparable con la de compuestos de molibdeno(VI) con biperidina como MoO₂Cl₂(4-4'-metil-bipy) (Mo=O 1,69 Å)¹²⁸ y MoO₂Br₂(bipy) (Mo=O 1,643 Å)⁹⁸

3. Reacciones de complejos de molibdeno con tioles y tionatos.

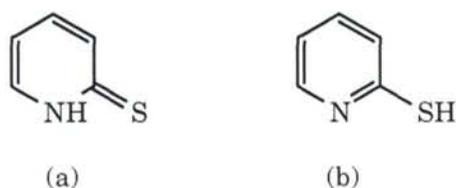
3.1 Revisión Bibliográfica

Los compuestos de metales con ligandos tiolato son conocidos desde los orígenes de la química de la coordinación. En las últimas décadas se ha producido un incremento notable del número de estudios sobre la química de estas especies,¹²⁹⁻¹³¹ principalmente como consecuencia de la observación de que muchos iones metálicos sufren la coordinación de tiolatos en las metaloenzimas.

Trabajos recientes han demostrado que ligandos tiolato estéricamente impedidos proporcionan complejos con geometrías¹³²⁻¹³⁴ o estados de oxidación^{135,136} inusuales y solubilidades muy elevadas. Además, si se regula el grado de requerimiento estérico del tiolato, la esfera de coordinación del metal puede ser modificada para permitir la reacción con otros sustratos.^{107,137,138}

Los tioles heteroaromáticos constituyen una clase especial dentro de los tioles que se caracteriza por la posibilidad de tautomerismo tiona-tiol como se muestra en la figura 21 para el caso de la 2-tiopiridina (py2SH).¹³⁹ Todos los tioles heterocíclicos monosustituídos adoptan en fase sólida la forma tiona (figura 21(a)).^{139,140} Por esta razón a los aniones derivados de esta clase de ligandos se les denomina tionatos siguiendo la nomenclatura que utiliza Raper en sus revisiones.^{141,142}

Figuras 21. Tautomerismo tiona-tiol de la 2-tiopiridina

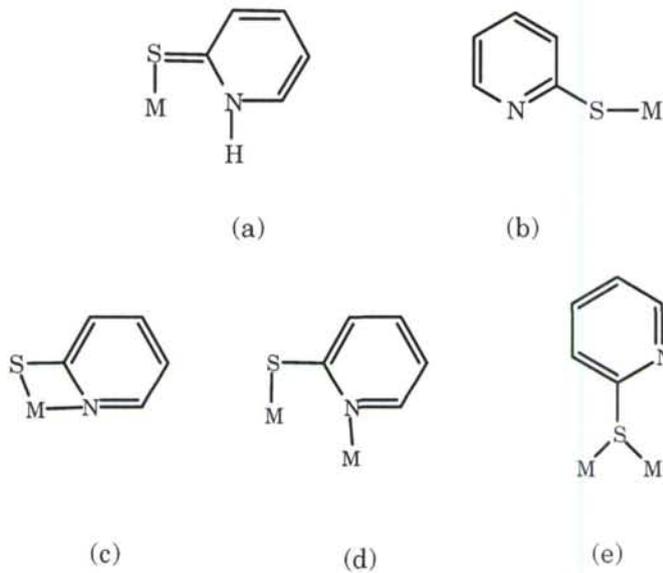


Los tioles de este tipo, que han merecido mayor atención son los derivados de bases nitrogenadas, particularmente de la 2-tioloridina y 2-tiolorimidina (pym2SH).

Los aniones tionato heteroaromáticos se forman fácilmente por desprotonación del tiol de partida.

En la figura 22 se muestran los modos más habituales de coordinación de tioles y tionatos heteroaromáticos. En el ejemplo se muestra el caso para 2-tioloridina: S-tiona^{143,144} (a), S-tionato^{145,146} (b), quelante¹⁴⁷⁻¹⁴⁹ (c), S,N-puente¹⁴⁹⁻¹⁵¹ (d) y S-puente¹⁵² (e).

Figura 22. Formas habituales de coordinación de tioles y tionatos heterocíclicos



Las tionas en disolución acuosa son ácidos débiles con un pKa comprendido entre 5 y 11. Los derivados del 2-tiolorimidazol poseen un pKa en torno a 11.¹⁵³

Estas moléculas se pueden desprotonar tanto en disoluciones acuosas como alcohólicas de hidróxido sódico¹⁵⁴ o potásico.¹⁵⁵

Asimismo, bases orgánicas como trimetilamina y trietilamina, son agentes desprotonantes efectivos en muchos disolventes orgánicos.¹⁵⁶ También actúan como agentes desprotonantes el metóxido de sodio en metanol,¹⁴⁸ el etóxido en etanol,¹⁴⁷ y el hidruro en éter.¹⁵⁷ Ocasionalmente se han empleado como desprotonantes organilos de litio, especialmente el n-butil litio en tetrahidrofurano.¹⁵⁸

Algunos tionatocomplejos se pueden preparar in situ por ruptura tanto térmica^{159,160} como fotoquímica¹⁶¹ del enlace S-S del disulfuro correspondiente. De esta manera se pueden conseguir tanto complejos organometálicos¹⁶² como compuestos de coordinación¹⁶³ que contengan tionatos heterocíclicos.

En cuanto al interés de estos ligandos debemos destacar especialmente su comportamiento como agentes biomiméticos cuando existe la entidad tioureido, N-C(=S)-N, como en los imidazol-2-tionatos..

Por esta razón los tionatos heterocíclicos, S,N- y S₂N₂- coordinados, han merecido atención en el estudio de las propiedades electrónicas y estructurales de los centros activos de algunas proteínas.^{164,165}

Los tionatocomplejos mononucleares de molibdeno presumiblemente juegan un papel importante en los procesos de reducción de nitrógeno molecular por la nitrogenasa, ya que la metaloenzima posee un centro metálico de molibdeno, enlazado a azufre y posiblemente a nitrógeno, que es esencial en la fijación del nitrógeno molecular.¹⁶⁶

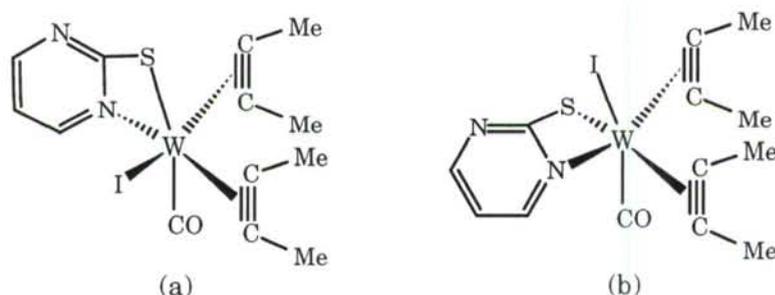
Finalmente, el uso de complejos de oro(I) con azufre coordinado en el tratamiento de la artritis reumatoide ha estimulado la química de tiones y tionatos heterocíclicos como fuente de ligandos que contienen azufre.¹⁶⁴

Con este tipo de ligandos se han descrito complejos de molibdeno y wolframio en estados de oxidación (II), (III), (IV), (V) y (VI), en los que habitualmente el metal posee un número de coordinación seis. Los mejor conocidos son los halocomplejos derivados de la 2-mercaptopiridina con uno o dos grupos sililo.¹⁶⁷ La mayoría de ellos contienen una unidad tiona neutra S-coordinada al molibdeno, siendo el ejemplo típico $[\text{MoBr}_3(3\text{-SiMe}_3\text{-py2SH})_3]$. La estructura cristalina de $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{MoOBr}_3(3\text{-SiMe}_3\text{-py2S})]$ muestra un molibdeno hexacoordinado, con los tres átomos de bromo en disposición meridional y el anión tionato como bidentado quelato, en el que el grupo oxo se encuentra en *trans*- respecto al átomo de nitrógeno piridínico. Los halógenos en estos complejos pueden desplazarse fácilmente por varios ligandos, incluyendo organohidrazinas y pseudohalógenos.

La mayoría de los complejos organometálicos conteniendo tionas o aniones tionato se sintetizan a partir de precursores con grupos carbonilo aunque también hay recogidos complejos que contienen grupos alquino. Encontramos así tionatocomplejos de molibdeno (II) y wolframio (II) conteniendo pym2S^- ,¹⁶⁸ y py2S^- ¹⁶⁹ y alquinos coordinados.¹⁷⁰

Ejemplos característicos de este tipo de compuestos son $[\text{WI}(\text{CO})(\text{N-S})(\eta^2\text{-MeC}_2\text{Me})_2]$ ($\text{N-S} = \text{py2S}^-$, pym2S^-). Dos de los posibles isómeros del complejo con pym2S^- son los recogidos en la figura 23.

Figura 23. Dos isómeros de $[\text{WI}(\text{CO})(\text{pym2S})(\eta^2\text{-MeC}_2\text{Me})_2]$

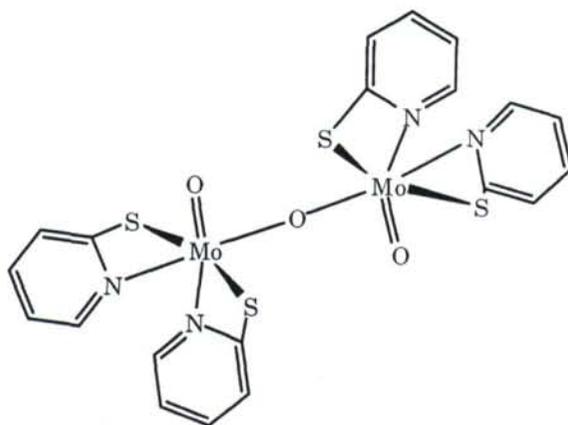


Estudios de resonancia magnética de protón a temperatura variable indican que a temperatura ambiente el isómero (a) es el más abundante. Este hecho ha sido confirmado resolviendo la estructura cristalina del complejo que pone de manifiesto una geometría octaédrica distorsionada en la que el azufre y el carbonilo están en disposición *trans* y los ligandos alquino en disposición *cis*. Los triples enlaces de los alquinos se encuentran paralelos al eje W-CO permitiendo así un solapamiento máximo para los orbitales $p\pi$ de los alquinos coordinados y optimizando sus propiedades σ -dadoras π -aceptoras.¹⁷⁰

Asimismo se han descrito algunos complejos bisquelato de molibdeno (V) y (VI) con ligandos piridin-2-tionato, a menudo estéricamente impedidos. Por ejemplo, el complejo de molibdeno(V) $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{3SiMe}_3\text{-py2S})_4]$ reacciona con 1,1-metilfenilhidrazina en diclorometano para dar $[\text{MoO}(\text{NNMePh})(\text{3-SiMe}_3\text{-py2S})_2]$.¹⁷¹

El complejo binuclear $[(\text{MoO})_2(\mu\text{-O})(\text{py2S-S,N})_4]$ (figura 24)¹⁵⁷ se obtiene por reacción de acetato de molibdeno(II) con piridin-2-tionato de sodio en etanol, oxidación al aire y posterior recristalización en cloroformo.

Figura 24.



Su estructura cristalina muestra dos unidades $\text{MoO}(\text{py}2\text{S})_2$ enlazadas a través de un oxígeno puente, conformando así una especie centrosimétrica. Consecuentemente el núcleo central Mo_2O_3 es rígido y plano, con una geometría *anti*.

En cuanto a complejos con número de coordinación siete, son bien conocidos compuestos derivados de tionatos heterocíclicos S,N-quelantes.^{172,173}

Son especialmente interesantes los complejos derivados de la hidracina, debido a que son intermedarios en la reducción de dinitrógeno coordinado. Estos compuestos se obtienen por varias rutas de síntesis. Por ejemplo el complejo $[\text{MoCl}_2(\text{N}_2\text{MePh})(3\text{SiMe}_3\text{-py}2\text{S})_2]$ ¹⁷⁴ se obtiene al tratar $[\text{MoCl}_2(\text{N}_2\text{MePh})]$ con la tiona en disolución metanólica. Por otro lado, si se trata $[\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\mu\text{-S}_2)(\mu_2\text{-S-}3\text{SiMe}_3\text{-py}2\text{S})(3\text{SiMe}_3\text{-py}2\text{S})]$ con fenilhidrazina en diclorometano se obtiene el complejo $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{Ph})(3\text{SiMe}_3\text{-py}2\text{S})_3]$.¹⁷²

Estos dos complejos adoptan una geometría de bipirámide pentagonal distorsionada. El estudio de $[\text{Mo}(\text{N}_2\text{Ph})(3\text{SiMe}_3\text{-py}2\text{S})_3]$ mediante voltametría cíclica en acetonitrilo muestra dos oxidaciones implicando un electrón a +0,31 y +0,96V. El primer proceso implica una oxidación reversible mientras que el segundo proceso es irreversible.

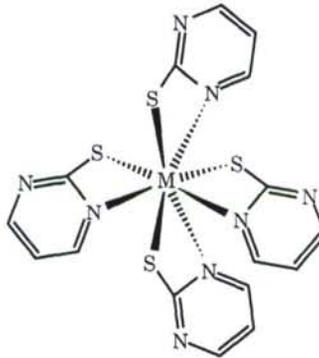
Las posibilidades de geometría e isomería para complejos de fórmula general $[\text{M}(\text{bidentado})_4]$ han sido ampliamente discutidas tanto para ligandos simétricos como asimétricos.¹⁷⁵⁻¹⁷⁷

Los complejos conocidos de esta clase de compuestos con Mo y W son derivados de pirimidin-2-tionatos y piridin-2-tionatos, de fórmula general $\text{M}(\text{N-S})_4$. Las dos estructuras examinadas corresponden a complejos de formulación $[\text{M}(\text{pym}2\text{S})_4]$ (M=Mo, W). Se obtienen respectivamente a partir de wolframio hexacarbonilo y $\text{pym}2\text{SH}$ en diglime,¹⁷⁸ y de $[\text{MoCl}_4(\text{thf})_4]$ con el ligando desprotonado por trietilamina

en tetrahidrofurano.¹⁷⁹

Estos dos complejos adoptan la esperada simetría dodecaédrica (figura 25). Esta estructura se puede describir como dos tetraedros interpenetrados, uno de ellos formado por los cuatro átomos de azufre y el otro por los cuatro de nitrógeno.

Figura 25.



El estudio por voltametría cíclica en diclorometano, muestra que el complejo de molibdeno sufre una oxidación reversible de un e⁻, controlada por difusión, a +0,40V (referido al electrodo de calomelanos) que conduce a la especie catiónica [Mo(pym2S)₄]⁺. El complejo con wolframio sufre una oxidación similar pero a +0,20V.

Ambos complejos sufren también una reducción 'reversible' para formar el anión [M(pym2S)₄]⁻ que es una especie de 19 electrones. La reducción del complejo de wolframio (E_p = -1,95V) es menos reversible que la del complejo con molibdeno (E_p = -1,17V) probablemente porque el Mo(III) es más estable que el W(III).¹⁷⁹

En resumen, la literatura de este tipo de especies indica que la desprotonación de tionas heterocíclicas produce los correspondientes tionatos, en los que la carga negativa está localizada en el átomo de azufre tionato y la densidad π-electrónica está concentrada entre los átomos de carbono y nitrógeno de la tioamida.

En consecuencia, el carácter monodentado S-dador predominante en los tionatos heterocíclicos tiene su origen en el menor impedimento estérico y la gran nucleofilia del átomo de azufre tionato. Por el contrario, el alternativo carácter N-dador (tioamido) en los tionatos heterocíclicos se manifiesta con poca frecuencia.

La formación de quelatos S,N implicando anillos de cuatro miembros con tionatos heterocíclicos está claramente más extendido de lo esperado. Tal coordinación está caracterizada por un enlace M-N corto y fuerte, enlaces M-S relativamente largos, ángulo quelato pequeño y anillos quelato mayoritariamente planos.

En ausencia de efectos estructurales extraños los enlaces M-S formados por tionatos heterocíclicos S,N-quelantes son siempre ligeramente más largos que los formados por ligandos monodentados.

La impresión general es que la flexibilidad inherente a los átomos de azufre tionato es con diferencia la responsable principal de la variedad en el comportamiento de los ligandos tionato heterocíclicos.

Aunque los complejos estudiados son principalmente especies mononucleares hay ciertas evidencias de que aquellos ligandos que contienen grupos heterocíclicos con átomos dadores adicionales, tales como algunos derivados de la pirimidina, pueden inducir la generación de especies polinucleares. Tal actividad puede ser explotada en un futuro.

3.2 Tionatos de oxomolibdeno.

El hecho de que el molibdeno en las nitrogenasas esté predominantemente coordinado al azufre ha estimulado la investigación de la química de coordinación entre el molibdeno y el azufre incluyendo los tionatos heterocíclicos.

La mayor parte de los compuestos se obtienen haciendo reaccionar especies de molibdeno en estados de oxidación bajos con el ligando correspondiente, en general tioles heteroaromáticos sustituidos con grupos voluminosos del tipo sililo,^{157,167,180-186} para obtener especies normalmente oxidadas con el ligando bien como ligando aniónico o bien como ligando neutro.

Así, en los trabajos de Cotton^{157,180,181} nos encontramos que cuando reacciona $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ con 2-tiolpirimidina o con su sal sódica en presencia de oxígeno se obtienen especies de molibdeno(V) del tipo $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{pym2S})_2(\text{py})_2$ o $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{pym2S})_4$. Si la reacción se lleva a cabo en ausencia de oxígeno se obtiene $\text{Mo}_2(\text{pym2S})_4 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Especies de dioxomolibdeno(VI)¹⁸⁷⁻¹⁸⁹ están descritas haciendo reaccionar $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ con el tiol en acetonitrilo a reflujo¹⁸⁹ o con el tiolato de litio^{187,188} correspondiente, en metanol. Se obtienen así algunas especies del tipo $\text{MoO}_2(\text{SN})_2$ entre las que cabe destacar: $\text{MoO}_2(2\text{-pymS})_2$ ¹⁸⁹ y $\text{MoO}_2(\text{tBuL-NS})_2$ ¹⁸⁷ (tBuL-NS = bis-(4-terc-butilfenil)-2-piridilmetanotiolato).

Las geometrías para los complejos de este tipo son similares y en la figura 26 se representa la correspondiente a la especie $\text{MoO}_2(2\text{-pymS})_2$.

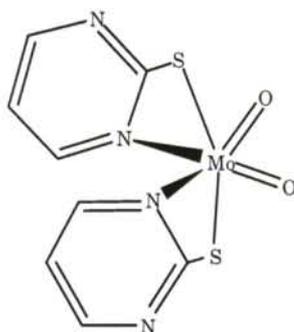


Figura 26

Presenta el átomo de molibdeno hexacoordinado, con un entorno definido por dos grupos *cis*-oxo y dos ligandos quelato 2-pymS. Los dos ligandos tionato se disponen de forma que los dos átomos de azufre aniónicos se encuentran en *trans*- mientras que los dos de nitrógeno están dispuestos en *cis*-. Las distancias Mo-S son mayores que las Mo-N y los anillos poseen una disposición casi plana.

De cualquier forma, en todos los casos encontrados para el molibdeno, si el ligando se coordina en su forma aniónica lo hace como bidentado enlazándose al molibdeno por el azufre exocíclico y por el nitrógeno del anillo aromático mientras que el modo de coordinación del ligando neutro se produce a través el átomo de azufre exocíclico.

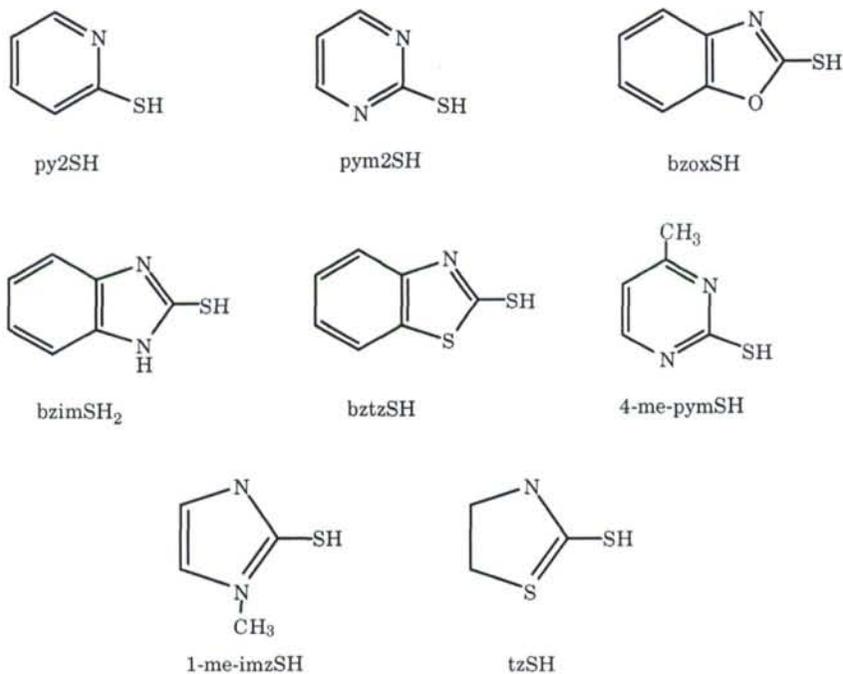
3.2.1 Preparación de tionatos de dioxomolibdeno(VI)

Nuestro empeño se ha centrado en la obtención de tionatos de dioxomolibdeno(VI), tanto porque el número de especies de este tipo conocidas es muy escaso como por las posibilidades que estas especies pueden ofrecer en el campo de la catálisis implicando transferencia de átomos de oxígeno. Hemos considerado que las mejores rutas a explorar las constituyen las reacciones de $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ¹⁹⁰ con los tioles, y los oxohaluros de molibdeno (VI) con tionatos heteroaromáticos sencillos.

En vista de la dificultades encontradas para caracterizar los productos de reacción cuando se utilizaron sales sódicas de los tioles, decidimos utilizar las correspondientes sales de talio, más fáciles de manejar y de utilizar en las relaciones estequiométricas deseadas.

Para estas reacciones hemos utilizado los tioles que se muestran en la figura 27.: 2-tiolpiridina (py2SH), 2-tiolpirimidina (pym2SH), 2-mercaptobenzoxazol (bzoSH), 2-mercaptobenzimidazol (bzimSH₂), 2-mercaptobenzotiazol (bztzSH), 2-mercapto-4-metilpirimidina (4-me-pymSH), 2-mercapto-1-metilimidazol (1-me-imzSH), 2-mercaptotiazolina (tzSH). Las sales de talio fueron preparadas por reacción de disoluciones de los tioles en NaOH diluido con sales solubles de talio(I).

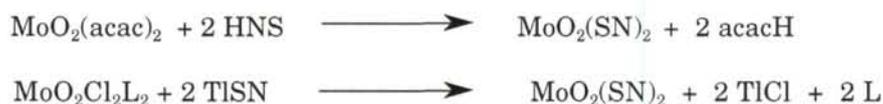
Figura 27. Relación de tioles utilizados



Los resultados obtenidos con los tioles y los tionatos de talio no siempre condujeron a los mismos resultados, apreciándose mayor complejidad y frecuencia de procesos redox con los primeros. Comenzaremos por describir los resultados obtenidos con el empleo de las sales de talio.

En el presente trabajo se ha planteado la obtención de tionatos de dioxomolibdeno desde dos vertientes. En primer lugar por reacción de $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ con las tionas en condiciones más suaves que las descritas hasta ahora. En segundo lugar, por reacción de compuestos del tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ y la sal de talio del tiol correspondiente, debido a que en la literatura no se han encontrado reacciones de este tipo. En ambos casos se han conseguido compuestos similares para los mismos tionatos.

Las reacciones que tienen lugar pueden esquematizarse:



HNS = tiol; SN = tionato

Las reacciones con el tiol se han llevado a cabo en acetona a temperatura ambiente, habiéndose logrado resultados positivos en todos los casos, excepto con 2-mercaptotiazolina (tzSH) y 2-mercapto-1-metilimidazol (1-me-imzSH). Los compuestos fueron aislados tras concentrar a vacío la disolución resultante y adición de dietiléter. Todos los compuestos obtenidos son de color amarillo claro, solubles en acetona e insolubles en éter. El análisis elemental (C, H, N, S) coincide con el esperado para la formulación $\text{MoO}_2(\text{SN})_2$.

Para las reacciones con tionatos de talio se han utilizado los haluros de dioxomolibdeno más fáciles de preparar y manipular - $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$, $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ y $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ - en acetona, metanol y diclorometano como disolventes.

Los mejores resultados se han obtenido con $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ y $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ utilizando como disolventes metanol y CH_2Cl_2 , lo que puede atribuirse a diferencias de solubilidad de los halocomplejos de partida y del TiCl_4 resultante.

Es de notar que las reacciones deben llevarse a cabo en disolventes rigurosamente anhidros ya que de lo contrario se obtienen productos impuros debido a la facilidad con que se produce la hidrólisis de los complejos resultantes.

Tampoco de este modo ha sido posible aislar productos bien definidos de las reacciones con las sales de talio de 2-mercaptotiazolina y 2-mercapto-1-metilimidazol. En la tabla 14 se recogen los valores característicos de IR ($\nu(\text{Mo}=\text{O})$) y RMN ^1H de los tionatos sintetizados:

Tabla 14. Datos de Infrarrojo y RMN ^1H (acetona- d_6) para los tionatos de dioxomolibdeno.

Compuesto	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$ (cm^{-1})	RMN ^1H (δ , ppm)
$\text{MoO}_2(\text{pyS})_2$	929, 898	7,20 (t, -CH) 7,39 (d, -CH-N-) 7,86 (t, -CH-) 8,53 (d, -CH-C-)
$\text{MoO}_2(\text{pymS})_2$	934, 901	7,35 (t, 2H, -CH-N-) $J_{\text{H-H}}^3 = 5,12$ Hz 8,7765 (d, 1H, -CH-) $J_{\text{H-H}}^3 = 5,00$ Hz
$\text{MoO}_2(\text{bzoXS})_2$	932, 906	7,6 (d, -CH-) 8,05 (d, -CH-)
$\text{MoO}_2(\text{bzimSH})_2$	944, 919	7,153 (m, -CH-) 7,24 (m, -CH-) 11,3 (s, -NH-)
$\text{MoO}_2(\text{bztzS})_2$	943, 910	7,255 (m -CH-) 7,347 (t -CH-) 7,665 (d -CH-)
$\text{MoO}_2(4\text{-me-pymS})_2$	941, 904	2,87 (s, -CH ₃) 7,41 (d, -CH-) 8,75 (d, -CH-)

Los espectros de IR y RMN ^1H indican que los compuestos formados contienen la unidad *cis*- MoO_2 y que en todos los casos el ligando neutro ha sido desplazado del entorno de coordinación del molibdeno. Los desplazamientos de las señales en los espectros de RMN hacia campos más bajos son concordantes con que en disolución se mantenga un único tipo de tionato enlazado al molibdeno.

Se ha resuelto la estructura por difracción de rayos X para $\text{MoO}_2(\text{pyS})_2$. Basándonos en esta estructura y en los ejemplos encontrados en la bibliografía es de suponer que en el resto de compuestos el tionato se enlazará al molibdeno en forma de quelato a través de los átomos de azufre exocíclico y nitrógeno del heterociclo.

3.2.2 Estructura cristalina de $\text{MoO}_2(\text{pyS})_2$

Se han obtenido monocristales por difusión de dietiléter sobre una disolución del complejo en acetona. Para conocer la estructura en estado sólido del compuesto se ha procedido a su estudio mediante difracción de rayos X.

La estructura aparece representada en la figura 28. En la tabla 15 se recogen las principales distancias y ángulos de enlace.

Tabla 15. Distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) más relevantes, desviaciones standard estimadas entre paréntesis

Distancias de enlace (Å)			
Mo1-O1	1,7012 (19)	Mo1-O2	1,7047 (18)
Mo1-S1	2,4395 (7)	Mo1-S2	2,4492 (7)
Mo1-N1	2,3089 (19)	Mo1-N2	2,3011 (19)
Ángulos de enlace ($^\circ$)			
O1-Mo1-O2	106,91 (10)	O2-Mo-N1	90,18 (8)
O1-Mo-N2	91,31 (8)	N2-Mo-N1	77,39 (7)
O2-Mo-N2	156,35 (9)	O1-Mo-S2	106,27 (7)
O1-Mo-N1	156,44 (8)	O2-Mo-S2	94,81 (7)
O1-Mo-S1	93,93 (7)	N2-Mo-S2	65,04 (5)
N1-Mo-S1	65,11 (5)	N1-Mo-S2	87,82 (5)
O2-Mo-S1	106,66 (7)	S1-Mo-S2	144,84 (3)
N2-Mo-S1	86,47 (5)		

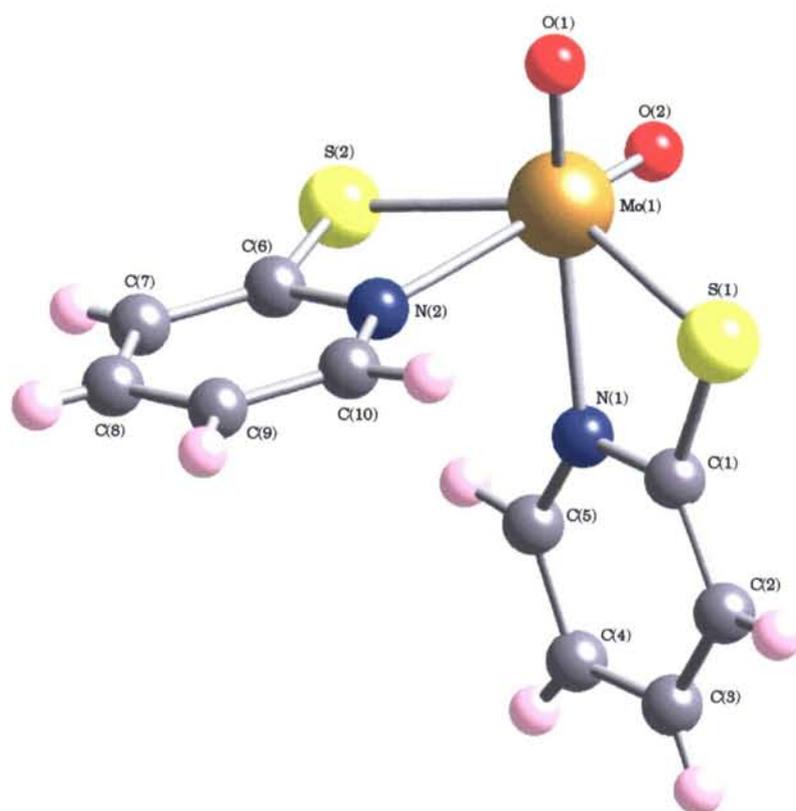


Figura 28. Estructura de $[\text{MoO}_2(\text{pyS})_2]$

Como se puede observar a partir de los datos de la tabla 15 y de la figura 28, el átomo de molibdeno se encuentra en un entorno hexacoordinado definido por dos grupos oxo colocados en posición *cis* y dos ligandos quelato py2S.

La geometría de la especie es aproximadamente octaédrica con una distorsión con respecto a un octaedro ideal fundamentalmente debido a los diferentes átomos dadores que hay alrededor y al hecho de estar enlazado a los tionatos que fuerzan los ángulos de enlace al molibdeno de $65,11(5)$ y $65,04(5)^\circ$.

Los ligandos py2S se disponen de forma que los dos átomos de azufre se colocan aproximadamente en *trans* un respecto al otro [S1-Mo-S2 144,84(3)] contrastando con los átomos de nitrógeno que ocupan una posición aproximadamente *cis* [N2-Mo-N1 77,39(7)].

Las dos distancias Mo=O son equivalentes teniendo en cuenta el error experimental en la medida. Sin embargo las distancias Mo-S no son equivalentes, Mo-S1 [2,4395(7) Å] es significativamente más corta que Mo-S2 [2,4492(7) Å]. De igual forma las distancias Mo-N tampoco son equivalentes. Aunque en este caso se pueden encontrar las diferencias en el rango del error experimental cabe destacar que la distancia Mo-N más larga es la del nitrógeno que pertenece al ligando tionato cuya distancia Mo-S es menor; es decir, Mo-N1 [2,3089(19) Å] está asociada al py2S que implica al S1, mientras que Mo-N2 [2,3011(19) Å] implica al tionato al que pertenece el átomo S2.

La causa de esta disparidad en el modo de coordinación de los ligandos py2S no es obvia y no se puede explicar en términos del efecto *trans* ya que los átomos de nitrógeno ocupan posiciones aproximadamente *trans* respecto a los grupos oxo. Sin embargo mientras en disolución los dos ligandos py2S son equivalentes, debe haber algún tipo de interacción intermolecular en estado sólido que hace que estos dos ligandos sean ligeramente diferentes.

En cuanto a otros complejos de molibdeno con ligandos similares cuya estructura se haya resuelto nos encontramos con el *cis*-MoO₂(pym2S)₂.¹⁸⁹ Este compuesto posee una geometría similar a la aquí presentada y unas distancias Mo-S (2,432(1) y 2,456(2) Å) y Mo-N (2,331(4) y 2,317(5) Å) más largas que las correspondientes para MoO₂(pyS)₂. Las distancias Mo=O (1,697(4) y 1,692(5) Å) son más cortas que las correspondientes para MoO₂(pyS)₂, seguramente debido a la menor basicidad del ligando pym2S respecto a py2S.

3.2.3 Reacciones de haluros de dioxomolibdeno con tioles: Obtención de disulfuros

De forma un tanto inesperada cuando se hacen reaccionar especies del tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{L} = \text{DMSO}, \text{DMF}, \text{OPPh}_3$), con tioles tanto heteroaromáticos como alifáticos obtenemos de forma selectiva el disulfuro del tiol de partida.

Así, en las reacciones de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$, $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ y $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ con los tioles heteroaromáticos (relación molar 1:2) se producen cambios de color en la reacción que evidencian la reducción del molibdeno(VI) a especies de molibdeno(IV) o en algunos casos molibdeno(V). Estas especies no han podido ser aisladas, pero un seguimiento de la reacción por RMN ^1H indica la formación del disulfuro correspondiente.

La reacción de forma simplificada puede escribirse:



Si el seguimiento de la reacción se realiza en dimetilsulfóxido deuterado puede apreciarse la reoxidación del molibdeno y la formación de dimetilsulfuro. Se pone así de manifiesto la capacidad de los haluros para actuar como catalizadores en el proceso de oxidación de los tioles heteroaromáticos a disulfuros.

En la tabla 16 se encuentran recogidas las señales de RMN ^1H para cada uno de los disulfuros:

Tabla 16. Datos de RMN ^1H (CDCl_3) para los disulfuros formados

Compuesto	RMN ^1H (δ , ppm)
$(\text{pyS})_2$	7,23 (t, -CH) 7,67 (m, -CH-) 8,47 (d, -CH-)
$(\text{pymS})_2$	7,35 (t, 2H, -CH-N-) 8,77 (d, 1H, -CH-)
$(\text{bzimSH})_2$	7,55 (m, -CH-) 7,76 (m, -CH-) 13,51 (s, -NH-)
$(\text{bztzS})_2$	8,09 (m -CH-) 7,51 (m-CH-)
$(1\text{-me-imzS})_2$	7,35 (m, -CH ₂ -) 3,51 (s, -CH ₃)
$(\text{tzS})_2$	3,90 (t, -CH ₂ -) 4,60 (t, -CH ₂ -)

Es de notar la diferencia de comportamiento del $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ y de los haluros $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ frente a las tionas y a los tionatos de talio. De un lado las tionas son capaces de desplazar al acetilacetato del $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ en forma de acetilacetona sin reacción redox en condiciones suaves, mientras en similares condiciones son incapaces de liberar HX de los haluros conduciendo a procesos redox. De otro lado los tionatos de talio reaccionan con los haluros, en similares condiciones, produciendo únicamente la sustitución del halógeno del ligando neutro. Estos resultados son sin embargo consistentes con observaciones previamente realizadas en nuestro laboratorio: Los haluros de dioxomolibdeno(VI) se reducen mucho más fácilmente, y son mejores catalizadores en reacciones de transferencia de átomos de oxígeno, que el acetilacetato. Se debe destacar que el proceso de transferencia de oxígeno se produce mucho más fácilmente si va acompañado de la eliminación de H_2O , por lo que puede explicarse la diferencia de comportamiento entre tioles y tiolatos.

3.3 Oxidación selectiva de tioles a disulfuros catalizada por haluros de dioxomolibdeno(VI)

En la literatura encontramos que tanto los tioles aromáticos como los alifáticos pueden ser oxidados hasta disulfuros si bien en la mayor parte de los casos, dependiendo de las condiciones de reacción, se obtienen contaminados con otros productos de azufre de estados de oxidación mayores.

Los métodos utilizados para la obtención de disulfuros se basan esencialmente en la oxidación de tioles por métodos electroquímicos, la oxidación con peróxidos, con halógenos o con sulfóxidos.

La oxidación por métodos electroquímicos^{191,192} únicamente da resultados satisfactorios cuando la oxidación se lleva a cabo en disolución acuosa usando como electrodo platino u oro.¹⁹³ De esa forma el disulfuro formado no experimenta de nuevo reducción.

La oxidación con peróxido de hidrógeno, hidroperóxidos de alquilo y peroxoácidos¹⁹⁴⁻¹⁹⁸ presenta la dificultad de que un exceso de oxidante da como resultado especies más oxidadas que los disulfuros. Sin embargo, este tipo de reacciones atrajo interés en el campo de la purificación de hidrocarburos.

Los productos de oxidación de tioles con halógenos¹⁹⁹⁻²⁰² varían con el halógeno utilizado y con el medio de reacción obteniéndose en muchos casos haluros de sulfonilo o ácidos sulfónicos. Cuando se emplea este método, las reacciones se deben llevar a cabo con un control riguroso del pH.

La oxidación de tioles por sulfóxidos ha sido ampliamente estudiada.²⁰³⁻²⁰⁵

Wallace y colaboradores²⁰⁴ estudiaron la reacción de varios tioles con un gran exceso de DMSO a una temperatura de 100°C y, en ausencia de disolvente se observó que la cinética era de segundo orden y que la velocidad de reacción se veía aumentada al añadir distintas aminas. La velocidad de oxidación depende, según los autores,²⁰⁴ tanto de la acidez del tiol cómo de la estructura de sulfóxido implicado.

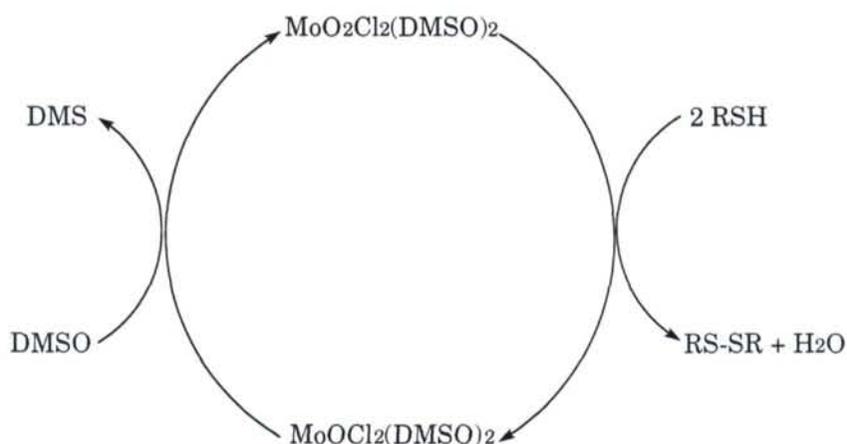
Sin embargo, los tioles terciarios no reaccionan con los sulfóxidos o bien lo hacen con rendimientos muy bajos en disulfuro en presencia de aminas como catalizadores. Además, a temperatura ambiente la reacción no se produce a una velocidad mensurable y a temperaturas superiores a 100°C se hace incontrolable.

La oxidación de tioles con sulfóxidos presenta varios atractivos, especialmente la simplicidad de la reacción así como el alto rendimiento conseguido y la selectividad en la formación del disulfuro.

En el capítulo anterior ya mostramos la posibilidad de oxidar terc-butylmercaptano hasta el disulfuro correspondiente con diferentes complejos de molibdeno, para comprobar la distinta capacidad redox de los haluros de dioxomolibdeno.

Asimismo, a la vista de los resultados obtenidos en algunas de las reacciones intentando preparar tionatos de dioxomolibdeno, pensamos en la posibilidad de preparar disulfuros en condiciones mucho más suaves que las descritas en la literatura, haciendo uso de haluros de dioxomolibdeno como catalizadores.

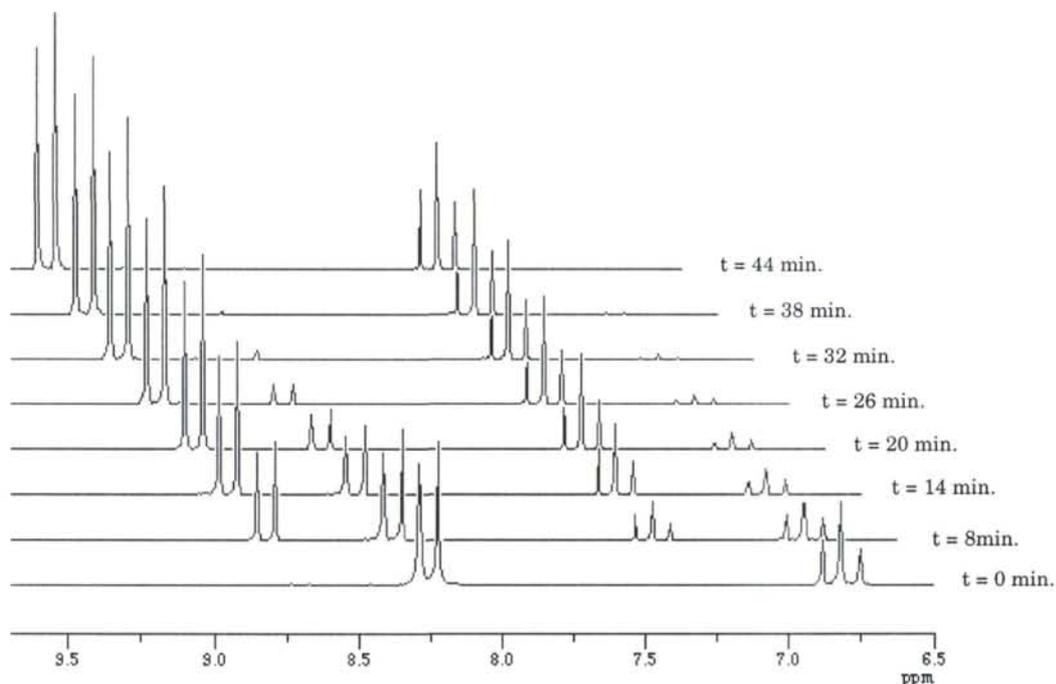
El ciclo catalítico implicado en estas reacciones, utilizando $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ como catalizador puede representarse de la forma siguiente:



En primer lugar hemos realizado el estudio cinético de las reacciones implicando tioles heterocíclicos. Los tioles elegidos han sido 2-tiolpirimidina, 2-tiolpiridina y 2-mercaptobenzotiazol. En estos casos el seguimiento de la reacción se ha realizado por RMN ^1H . Los compuestos elegidos como catalizadores han sido $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO-d}_6)_2$ y $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO-d}_6)_2$ debido a que como oxidante y disolvente usamos DMSO-d_6 .

Las reacciones se han llevado a cabo a temperatura ambiente para pym2SH y py2SH y a 60°C para bztzSH . La relación molar inicial empleada para los tres tioles ha sido $[\text{tiol}] / [\text{Mo}] = 20$, siendo en todos los casos la concentración de tiol $0,2273 \text{ M}$ y la de catalizador $0,0114 \text{ M}$.

La siguiente gráfica (figura 29) muestra el seguimiento por RMN ^1H del curso de la reacción de 2-tiolpirimidina con DMSO-d_6 y $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO-d}_6)_2$ como catalizador. En la gráfica se observan las señales del tiol (doblete a $8,27 \text{ ppm}$ y triplete a $6,83$) que van desapareciendo y las señales del disulfuro (doblete a $8,77 \text{ ppm}$ y triplete a $7,35 \text{ ppm}$) que van apareciendo en el transcurso de la reacción. La transformación es completa en 44 minutos.

Figura 29. Seguimiento de la oxidación de 2-tiolpirimidina hasta el disulfuro

Ha resultado imposible hacer el seguimiento completo de la reacción con 2-mercaptobenzotiazol debido a que con un 75% de conversión empezó a cristalizar el disulfuro que se forma lo que supone un error en la medida del % de conversión por RMN ^1H . Sin embargo los puntos recogidos sí nos han servido a efectos comparativos con los otros tioles.

En la tabla 17 se muestra el tiempo de conversión para cada uno de los tioles y los dos catalizadores.

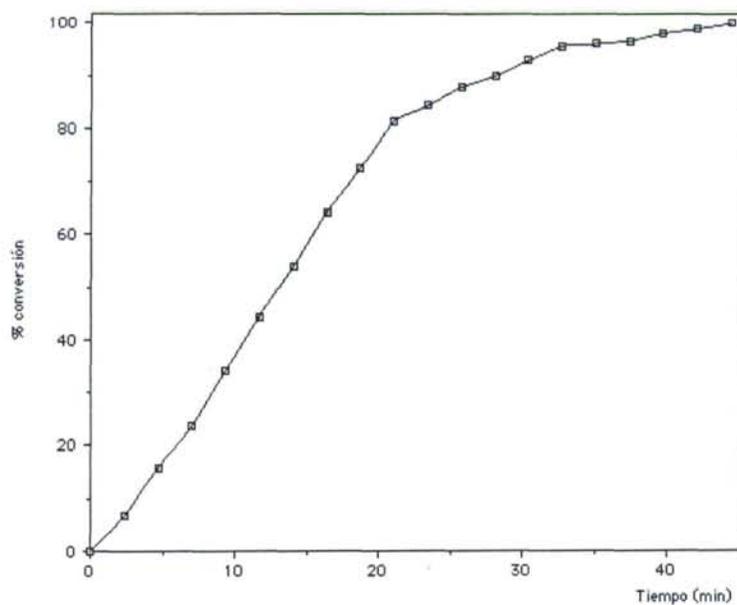
Tabla 17. Tiempo de reacción para la oxidación completa de tioles heteroaromáticos

	2-pymSH	2-pySH	bztzSH
MoO ₂ Cl ₂ (DMSO-d ₆) ₂	44 min.	590 min	60min (75%)
MoO ₂ Br ₂ (DMSO-d ₆) ₂	190 min	600 min.	-----

Se trata por tanto de transformaciones relativamente rápidas, ya que incluso en las que utilizamos 2-pySH se alcanza un 50% de conversión en apenas tres horas a temperatura ambiente.

En la siguiente gráfica (figura 30) se muestra el % de conversión con el tiempo para la 2-tiolpirimidina catalizada por MoO₂Cl₂(DMSO-d₆)₂

Figura 30. Seguimiento cinético de 2-tiolpirimidina utilizando como catalizador MoO₂Cl₂(DMSO-d₆)₂



Para el estudio cinético realizado hemos partido de la ley general de velocidad:

$$\frac{-d [NSH]}{dt} = k [Mo^{VI}O_2]^m [NSH]^n [DMSO]^p$$

en la que suponemos que la velocidad de la reacción depende de las concentraciones de tiol, catalizador y dimetilsulfóxido.

La concentración de catalizador la podemos suponer constante ya que la disolución se mantiene incolora durante todo el proceso lo que indica que en el medio no existen cantidades significativas de monoxomolibdeno(IV) siendo éstas reoxidadas rápidamente por el dimetilsulfóxido a medida que se van generando. Por otra parte la concentración de DMSO también se puede considerar constante debido al gran exceso de éste en el sistema ya que lo utilizamos como disolvente, y la cantidad de agua que se genera es relativamente pequeña.

En estas condiciones la ley de velocidad puede expresarse:

$$\frac{-d [NSH]}{dt} = k_{obs} [NSH]^n \quad \text{donde } k_{obs} = k [Mo^{VI}O_2]^m [DMSO]^p$$

Admitiendo como más probable que $n=1$, la ley de velocidad queda reducida a:

$$\frac{-d [NSH]}{dt} = k_{obs} [NSH]$$

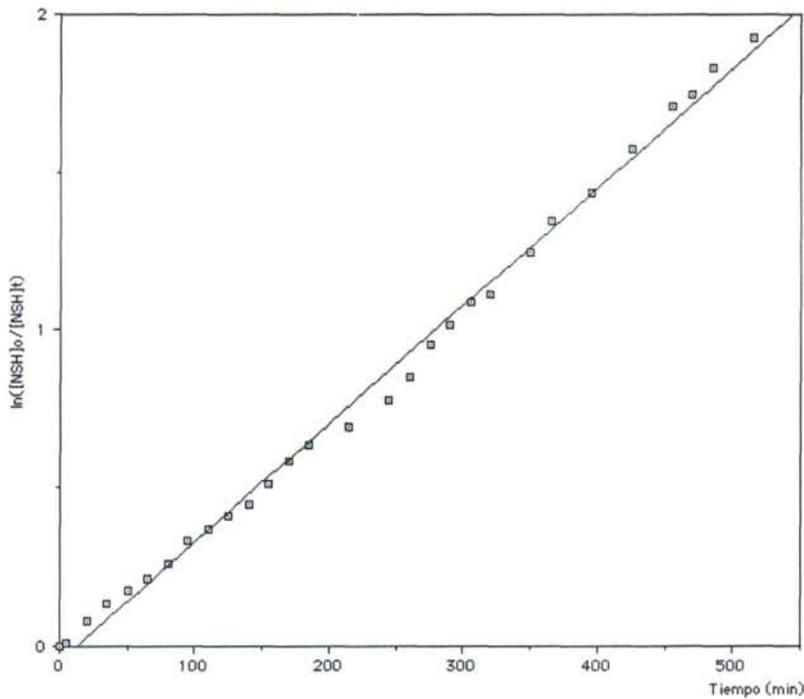
La forma integrada de esta ecuación da como resultado la siguiente expresión:

$$\ln \frac{[NSH]_t}{[NSH]_0} = -k_{obs}t \quad \text{o lo que es lo mismo,} \quad \ln \frac{[NSH]_0}{[NSH]_t} = k_{obs}t$$

Se trata de la ecuación de una recta cuya pendiente es el valor de la constante de velocidad observada para cada proceso.

Así, para cada uno de los estudios realizados bajo condiciones de pseudoprimer orden, la representación de $\ln([\text{NSH}]_0/[\text{NSH}]_t)$ en función del tiempo es prácticamente lineal. En la figura 31 se muestra este comportamiento para 2-tiolpiridina utilizando como catalizador $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO-d}_6)_2$.

Figura 31. Ajuste cinético para la 2-tiolpiridina utilizando como catalizador $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO-d}_6)_2$



La constante de velocidad observada en cada caso se muestra en la tabla 18:

Tabla 18. Valor de la constante de velocidad observada

	k_{obs} (min ⁻¹)		
	2-pymSH	2-pySH	bztzSH
MoO ₂ Cl ₂ (DMSO-d ₆) ₂	(1,0 ± 0,1) 10 ⁻¹	(3,8 ± 0,1) 10 ⁻³	(2,2 ± 0,1) 10 ⁻²
MoO ₂ Br ₂ (DMSO-d ₆) ₂	(1,3 ± 0,1) 10 ⁻²	(3,7 ± 0,1) 10 ⁻³	-----

La reacción depende del catalizador utilizado y del tiol implicado. Así el pKa de la 2-tiolpiridina es²⁰⁶ 9,97 mientras que el de 2-tiolpirimidina es²⁰⁶ 7,10. Esto parece indicar que los tioles más ácidos presentan mayor facilidad para transferir el protón lo que se traduce en que la velocidad de la reacción es mayor para pym2SH que para py2SH a temperatura ambiente.

Este hecho es importante porque puede dar idea de cómo es el mecanismo de este tipo de reacciones ya que sería el protón el que ataca al oxígeno oxo explicando entonces por qué la transferencia del átomo de oxígeno del molibdeno conduce a la formación de H₂O y no hacia la formación de otras especies más oxidadas de los tioles.

Por otra parte la reacción es más rápida cuando se utiliza como catalizador el MoO₂Cl₂(DMSO-d₆)₂ lo que no es de extrañar pensando que, como ya hemos indicado, en DMSO el MoO₂Br₂(DMSO)₂ es un electrolito 1:2 por lo que en disolución tenemos especies del tipo [MoO₂(DMSO)_n]²⁺. En trabajos anteriores de nuestro grupo⁸⁶ ya se puso de manifiesto que en DMSO el complejo MoO₂Cl₂(DMSO)₂ presenta mayor actividad catalítica que el correspondiente bromuro en la oxidación de PPh₃.

Basándonos en los resultados obtenidos pensamos en el posible atractivo que para Química Orgánica puede tener la síntesis de disulfuros. Por esto, hemos hecho un estudio de diferentes tioles buscando las condiciones más suaves y rápidas que llevan a una transformación de 100% del tiol de partida.

Por una parte hemos realizado el estudio con cinco tioles aromáticos. Los tioles utilizados han sido tiofenol, 4-clorotiofenol, 2-clorotiofenol, 4-metiltiofenol y 2-aminotiofenol. En este caso se ha utilizado un 1% de catalizador ($\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$) y la reacción se ha llevado a cabo en DMSO a temperatura ambiente.

El seguimiento de la reacción se ha realizado por cromatografía de gases con detección de masas y los tiempos obtenidos para transformaciones totales están recogidos en la siguiente tabla.

Tabla 19. Tiempo de reacción para la oxidación de tioles aromáticos

Tiol	Tiempo (100% transformación)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-SH}$	5 minutos
$4\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$	5 minutos
$2\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$	5 minutos
$4\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$	22 minutos
$2\text{-NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$	25 minutos

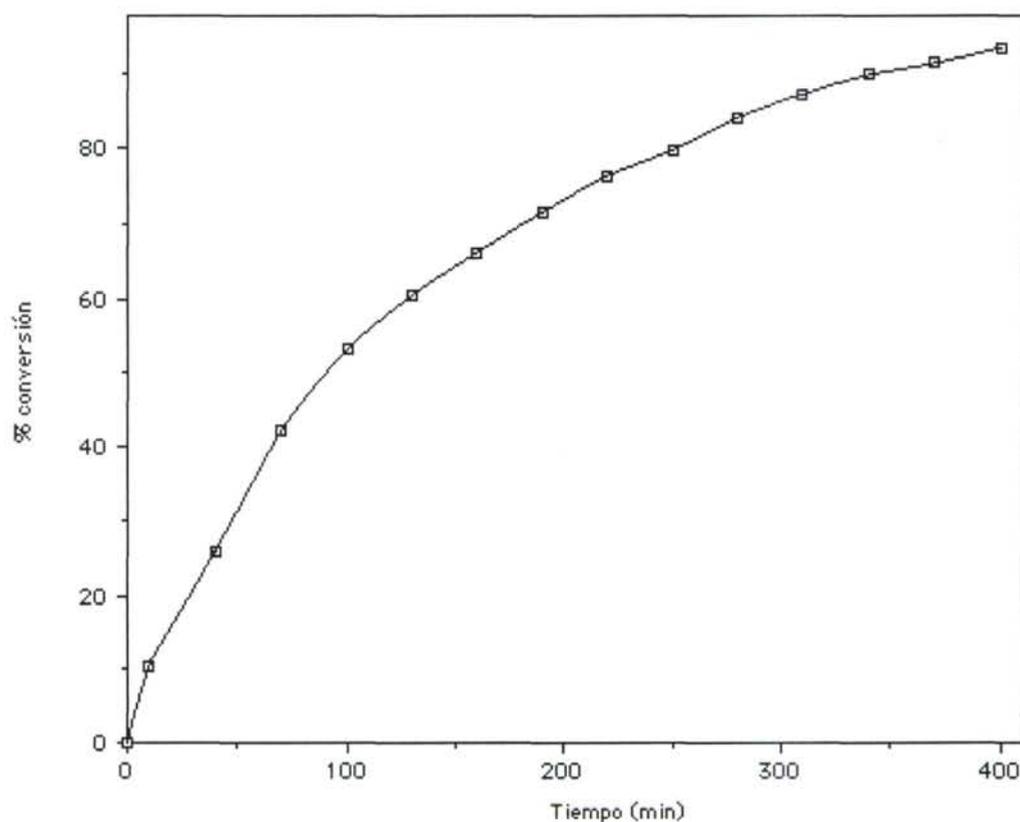
Las reacciones son tan rápidas en los primeros tres casos que parece que en ningún caso influye la posición de los sustituyentes en el anillo en la velocidad de la reacción.

Por otra parte se ha escogido como tiol alifático el benciltiol. En este caso la reacción se ha llevado a cabo a 70°C y se ha utilizado un 10% de catalizador de forma que el proceso sea lo suficientemente rápido como para ser mensurable. La lentitud de la reacción hace pensar que juega un papel crucial la acidez del tiol.

El seguimiento de esta reacción se ha llevado a cabo por RMN ^1H y la conversión total ha tenido lugar en 7 horas.

La gráfica de conversión con el tiempo se muestra en la figura 32.:

Figura 32. Seguimiento cinético de benciltiol



Todos los disulfuros han sido aislados con facilidad añadiendo a la reacción un gran exceso de una disolución 0,1 molar de NaOH, de forma que se produzca la destrucción del catalizador, que queda disuelto como molibdato, y a la vez haya agua suficiente como para que precipite el disulfuro formado.

Los disulfuros se han caracterizado por espectroscopía infrarroja, resonancia magnética nuclear y punto de fusión y sus propiedades coinciden con las previamente descritas.

4. Dipicolinatos de oxomolibdeno

4.1 Revisión Bibliográfica

El interés en Química por especies conteniendo ácido dipicolínico (H_2dpc)²⁰⁷ o su forma dianiónica (dpc) ha conducido a la preparación de un gran número de complejos de metales de transición di- o trivalentes.

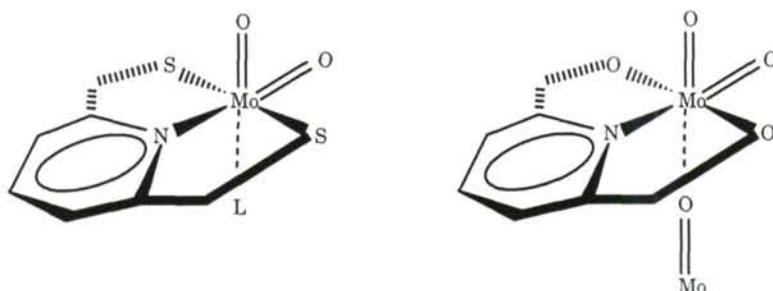
El ligando piridin-2,6-dicarboxilato se puede comportar como tridentado a través de los átomos de oxígeno de los dos grupos carboxilato y del átomo de nitrógeno piridínico.

Así, su forma de coordinación habitual es como ligando tridentado colocado en posición meridional,²⁰⁸⁻²¹¹ aunque hay algunos ejemplos de coordinación en posición facial,^{212,213} como ligando bidentado^{214,215} y como ligando puente entre dos átomos metálicos,²¹⁶ a veces conduciendo a la formación de polímeros.²¹⁷

Han sido preparados varios compuestos de dioxomolibdeno con ligandos relacionados con el dipicolinato como son el piridín-2,6-dimetanolato^{218,219} y piridín-2,6-dimetanotiolato.^{218,33}

Para esta clase de especies, se describe una geometría octaédrica distorsionada, común en la mayoría de especies de dioxomolibdeno,²²⁰ en la que el ligando tridentado se coloca en posición meridional, ocupando el nitrógeno piridínico la posición *trans* respecto a uno de los grupos oxo y la sexta posición de coordinación puede estar ocupada bien por un ligando neutro bien por otra unidad de molibdeno con un enlace $Mo=O \cdots \cdots Mo$ formando un polímero,²¹⁸ tal como se muestra en la figura 33.

Figura 33.



Los complejos de oxomolibdeno con ligandos relacionados con el dipicolinato que merecen mayor atención son del tipo $\text{MoO}_2(\text{L-NO}_2)(\text{L}')$, en los que L' es un ligando neutro monodentado (DMSO o MeOH) y L-NO_2 es un dialcóxido, derivado de la piridina, N,O,O-coordinado. Este tipo de complejos fueron descritos por Holm³⁰ y poseen una estructura octaédrica distorsionada. En este mismo trabajo se citan también compuestos dinucleares de molibdeno (V) con un puente μ -oxo.

En cuanto a dipicolinatos de dioxomolibdeno (VI) sólo tenemos conocimiento de una referencia marginal²²¹ en la que se describe la preparación de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$.

Este compuesto se obtiene²²¹ a partir de $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ y ácido dipicolínico en CH_2Cl_2 . En estas condiciones se obtiene una disolución verde, lo que sugiere que ha debido tener lugar algún tipo de proceso redox probablemente implicando la acetilacetona desplazada.

La caracterización de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$ en el citado trabajo²²¹ se realiza mediante espectroscopía infrarroja ($\nu_{\text{Mo=O}}$ 935 y 912 cm^{-1}), por resonancia magnética nuclear y punto de fusión (240-243°C). Aunque su estructura en estado sólido no es confirmada en este trabajo, se postula el compuesto como una especie octaédrica²²¹ en la que los dos grupos oxo estarían en posición *cis*, y el ligando dipicolinato ocuparía una posición meridional y plana.

En un trabajo más recientes se utiliza $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$ así preparado como catalizador en reacciones de aminación de alquenos por hidroxilaminas.²²² En este trabajo se compara la actividad catalítica de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$ con la de $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ en las mismas condiciones.

También en el trabajo de Moller,²²³ se utiliza $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$ como producto de partida para la preparación de oxaziridinas de molibdeno. Aquí se postula la existencia de la especie $\text{MoO}(\text{dpc})(\text{HMPA})$ generada por reducción del dipicolinato de dioxomolibdeno con trialquilfosfinas y trialquilfosfitos, así como la formación de la especie $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{HMPA})_2$ en el proceso de reducción. En ningún caso estas especies fueron aisladas ni caracterizadas.

En nuestro laboratorio, trabajos anteriores,²²⁷ supusieron la síntesis de nuevos dipicolinatos a partir de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ ($\text{L}=\text{DMF}$, DMSO)⁸³ por reacción con la sal sódica del ácido dipicolínico a reflujo en acetona.

Así se favorecía el desplazamiento de los dos aniones cloruro y uno de los ligandos neutros monodentados por el anión dipicolinato según la reacción:



De igual forma se estudiaron reacciones de desplazamiento del ligando neutro por otros, tanto O-dadores (DMSO, DMF, OPPh₃, HMPA) como N-dadores (piridina, 2-metilpiridina; 3-metilpiridina; 4-metilpiridina; trietilamina; tripropilamina y tributilamina).

Todos estos compuestos fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas habituales, sin embargo en ningún caso se consiguieron cristales de suficiente calidad como para resolver su estructura por difracción de rayos X.

Además a partir de algunas pruebas cualitativas para el estudio de su actividad catalítica se consiguieron aislar dos especies de molibdeno(V) cuya formulación coincidía con Mo₂O₃(dpc)₂L₂ (L=OPPh₃, HMPA).

Basándonos en los estudios anteriores,²²⁷ en este trabajo siguiendo el mismo método de síntesis que en el citado, se han conseguido cristales de calidad suficiente como para resolver la estructura de cuatro dipicolinatos de dioxomolibdeno con ligandos O-dadores.

Asimismo se han cuantificado las reacciones que implican la formación de los complejos de molibdeno(V) antes citados y, debido al interés que los dipicolinatos de dioxomolibdeno tienen como potenciales catalizadores, se ha comprobado su capacidad para la oxidación de trifenilfosfina y se ha comparado con las ya conocidas de algunos haluros.

4.2 Estructuras moleculares de los dicolinatos de dioxomolibdeno

Han sido resueltas las estructuras de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMF})$, $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$, $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{OPPh}_3)$ y $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$ a partir de monocristales adecuados, conseguidos a partir del correspondiente compuesto disuelto en acetona por lenta difusión en dietiléter.

Las distancias y ángulos de enlace para los cuatro compuestos se encuentran recogidas en la tabla 20

Tabla 20. Distancias (Å) y ángulos de enlace ($^\circ$) más relevantes con las desviaciones standard estimadas entre paréntesis para los compuestos: $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMF})$, $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$, $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{OPPh}_3)$ y $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$

	DMF	DMSO	OPPh ₃	HMPA
<i>Distancias de enlace</i>				
Mo(1)—O(5)	1.674(2)	1.696(2)	1.687(2)	1.699(3)
Mo(1)—O(6)	1.702(2)	1.703(2)	1.700(2)	1.703(3)
Mo(1)—O(1)	2.009(2)	2.008(2)	2.003(2)	2.023(2)
Mo(1)—O(4)	2.010(2)	2.017(2)	2.000(2)	2.009(3)
Mo(1)—N(1)	2.190(2)	2.198(2)	2.205(2)	2.200(3)
Mo(1)—O(7)	2.308(2)	2.312(2)	2.247(2)	2.188(2)
O(4)—C(7)	1.320(4)	1.335(3)	1.326(3)	1.331(5)
O(1)—C(1)	1.325(4)	1.334(3)	1.325(3)	1.329(4)
O(7)—X	1.233(4)	1.544(2)	1.502(2)	1.502(2)

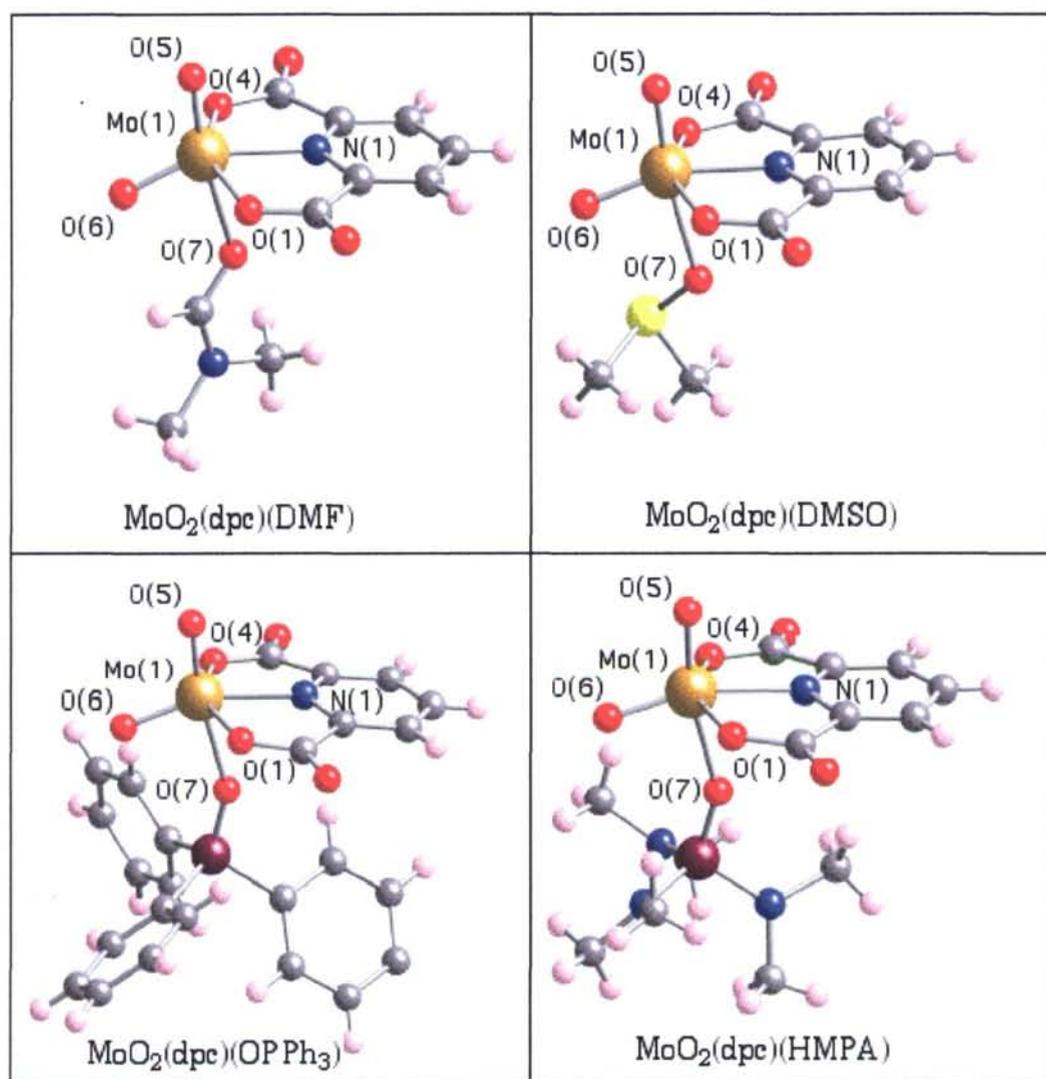
Ángulos de enlace

O(5)—Mo(1)—O(6)	105.5(1)	104.7(1)	104.6(1)	104.5(1)
O(1)—Mo(1)—O(4)	144.68(9)	144.81(7)	145.43(8)	145.2(1)
O(6)—Mo(1)—O(4)	106.5(1)	101.82(8)	103.86(9)	104.3(1)
O(6)—Mo(1)—O(1)	101.8(1)	106.90(9)	104.73(8)	105.7(1)
N(1)—Mo(1)—O(4)	72.48(8)	72.56(7)	72.95(8)	73.2(1)
N(1)—Mo(1)—O(1)	72.79(8)	73.12(7)	73.03(7)	72.75(9)
O(5)—Mo(1)—O(4)	95.8(1)	94.49(9)	72.95(8)	95.9(1)
O(5)—Mo(1)—O(1)	96.6(1)	97.40(8)	95.79(9)	93.3(1)
O(6)—Mo(1)—O(7)	82.3(1)	83.86(8)	85.04(8)	87.6(1)
N(1)—Mo(1)—O(7)	71.76(8)	73.97(6)	71.31(7)	73.72(9)
N(1)—Mo(1)—O(5)	100.5(1)	97.40(8)	99.06(9)	94.1(1)
O(5)—Mo(1)—O(7)	172.0(1)	171.37(8)	170.36(9)	167.7(1)
N(1)—Mo(1)—O(6)	153.9(1)	157.58(8)	156.35(9)	161.3(1)

En la figura 34 se muestra la estructura en estado sólido de los diferentes dipicolinatos.

Como se puede apreciar el átomo de molibdeno adopta la usual geometría octaédrica como es de esperar para complejos de Mo(VI) en los que se encuentra la entidad *cis*-MoO₂. La desviación con respecto a la geometría octaédrica ideal viene dada por los diferentes átomos dadores que hay alrededor del molibdeno y por la presencia del anión dipicolinato que fuerza los ángulos de enlace al molibdeno. Así nos encontramos O1-Mo1-O4 144,68(9), 144,81(7), 145,43(8) y 145,2(1)° respectivamente para cada uno de los compuestos en lugar del valor ideal (180°).

Figura 34. Estructuras moleculares de distintos dipicolinatos de dioxomolibdeno



Todos los ligandos neutros se colocan en posición *trans* respecto a Mo-O5 con un ángulo O5-Mo-O7 de 172,0(1), 171,37(8), 170,36(9) y 167,7(1)°. Esta diferencia en los ángulos es probablemente debida a requerimientos espaciales de los ligandos neutros.

La basicidad de los ligandos se refleja en las distancias de enlace Mo-O7 y así nos encontramos que cuanto más básico es el ligando neutro más fuerte es su enlace con el molibdeno y por lo tanto más corto Mo-O7. Así mientras que para MoO₂(dpc)(DMF) y MoO₂(dpc)(DMSO) las distancias Mo-O7 son las más largas aunque similares, para MoO₂(dpc)(OPPh₃) esta distancia disminuye y lo hace aún más para MoO₂(dpc)(HMPA).

La distancia Mo-O6 permanece constante ya es la que implica al oxígeno que está en *trans*- respecto al N del dipicolinato.

En cuanto a los efectos estéricos debidos al diferente volumen de los ligandos neutros se manifiestan sobretodo en la variación del ángulo O6-Mo1-O7 82,3(1), 83,86(8), 85,04(8) y 87,6(1)°. De forma que los ligandos más voluminosos (OPPh₃ y HMPA) hacen que se cierre el ángulo con el grupo oxo que tienen situado en posición *cis*.

Los ángulos para el grupo *cis*-MoO₂, O5-Mo-O(6), son muy similares en los cuatro compuestos (aproximadamente 105°), y se corresponde con los encontrados para otros compuestos con ligandos N- y O- coordinados.^{58,104,224}

4.3 Dipicolinatos de oxomolibdeno(V)

En el transcurso de los estudios previos sobre la actividad catalítica que pueden mostrar los dipicolinatos de dioxomolibdeno(VI), hemos conseguido aislar y caracterizar dos dipicolinatos de molibdeno(V), $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{OPPh}_3)_2$ y $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{HMPA})_2$.

Así cuando se trata una disolución de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMF})$, $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$ o $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{OPPh}_3)$ en acetona con exceso de trifenilfosfina, en ausencia de otro oxidante, se produce una reacción de transferencia de un átomo de oxígeno desde el compuesto de molibdeno hacia la trifenilfosfina. Esta reacción se podría representar de la siguiente forma:



Sin embargo como ya se indicó en el capítulo de haluros, especies de molibdeno(IV) en presencia de especies de molibdeno(VI) sufren una comproportación dando lugar en estos casos a una especie dinuclear μ -oxo de molibdeno (V).

Curiosamente la especie detectada para estos tres casos ha sido $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{OPPh}_3)_2$. Sin embargo la misma reacción con $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$ da como resultado la síntesis del complejo $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{HMPA})_2$. Estos dos compuestos de molibdeno(V) son insolubles en acetona.

Estos resultados pueden ser explicados si tenemos en cuenta la cantidad de PPh_3 consumida en cada proceso así como la cantidad de compuesto dinuclear aislado.

Así, en las reacciones de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{L})$ L= DMF, OPPh_3 y HMPA por cada mol de compuesto de molibdeno se consume únicamente 1/2 mol de PPh_3 .

Para el caso del compuesto con DMF además el rendimiento de la formación del compuesto dinuclear está en torno a un 50% ya que el OPPh₃ formado va a ser capaz de desplazar a la DMF del entorno de coordinación del molibdeno. La reacción que tiene lugar se puede esquematizar de la siguiente forma:



Para el caso del compuesto de molibdeno(VI) con OPPh₃ y HMPA se consume la misma cantidad de PPh₃ que en el caso anterior, sin embargo se aísla aproximadamente el doble del compuesto dinuclear de molibdeno (V). Además, debido a la capacidad coordinante de la HMPA, el OPPh₃ formado no es capaz de desplazarla. El esquema de la reacción sería en este caso:



Sin embargo en la reacción con MoO₂(dpc)(DMSO) por cada mol de compuesto se consumen 1,5 moles de PPh₃ y se obtiene Mo₂O₃(dpc)₂(OPPh₃)₂ con un rendimiento de más del 90%. Por otra parte en esta reacción es evidente la formación de dimetilsulfuro. La reacción que tiene lugar en este caso la podemos describir como sigue:



En esta reacción lo que se produce es una reoxidación de la especie de molibdeno (IV) que pasa de nuevo a molibdeno(VI) y por lo tanto puede oxidar a otra molécula de PPh₃. La reoxidación se produce gracias al DMSO coordinado al molibdeno, que pasa a DMS, por lo que en esas condiciones el DMS puede ser desplazado fácilmente por el OPPh₃ presente, de la esfera de coordinación del molibdeno obteniéndose Mo₂O₃(dpc)₂(OPPh₃)₂.

Estos resultados hacen que los dipicolinatos de dioxomolibdeno y en concreto el de DMSO muestren una evidente disposición para ser utilizados como catalizadores en reacciones de transferencia de átomos de oxígeno.

4.4 Estudio de la actividad catalítica de los dipicolinatos de dioxomolibdeno(VI)

A la vista de los resultados obtenidos en los estudios previos se ha considerado la conveniencia de estudiar la oxidación de PPh_3 con DMSO en presencia de cada uno de los dipicolinatos de dioxomolibdeno con ligando O-dador.

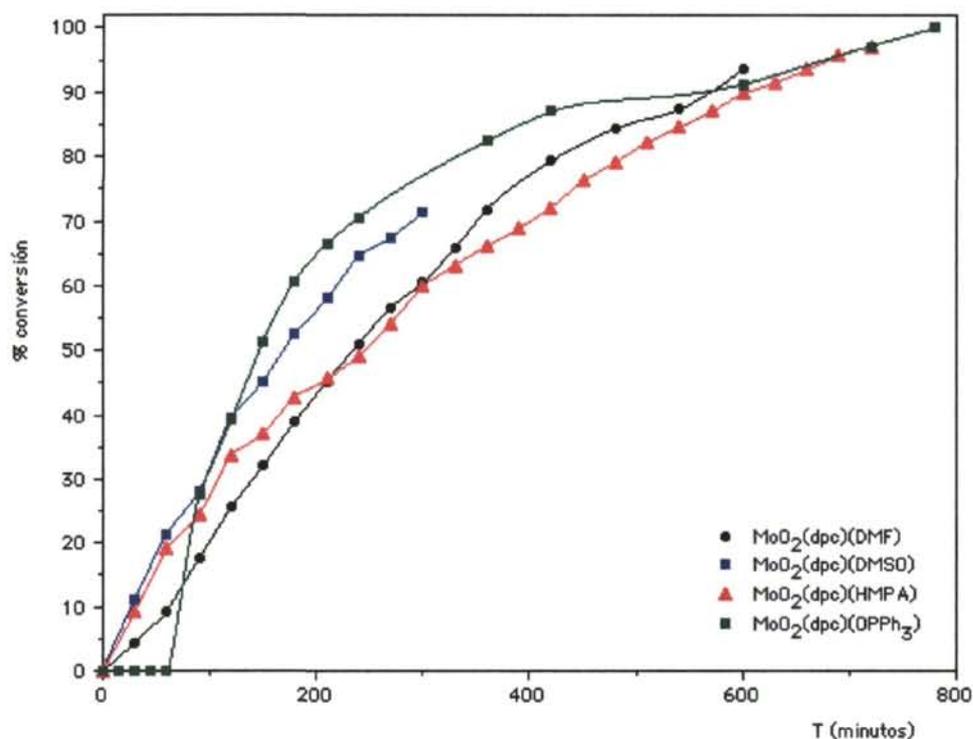
El seguimiento de la reacción se ha realizado por RMN ^{31}P . De esta forma se ha seguido la transformación de PPh_3 ($\delta = -7$ ppm) en OPPh_3 ($\delta = 21$ ppm). La temperatura del proceso ha sido de 25°C .

El resultado se muestra en la figura 35. donde se compara el % de conversión con cada uno de los dipicolinatos.

De la figura se desprende que aunque la diferencia en la actividad catalítica para los distintos dipicolinatos no es grande en estas condiciones, como el disolvente utilizado es DMSO y en el medio de reacción se genera OPPh_3 es de suponer que las especies activas presentes sean sobretodo $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$ y $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{OPPh}_3)$.

Sin embargo la diferencia es suficiente como para que la presencia de los otros ligandos haga que la reacción muestre diferente velocidad en cada caso, siendo la correspondiente a $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$ intermedia entre las demás.

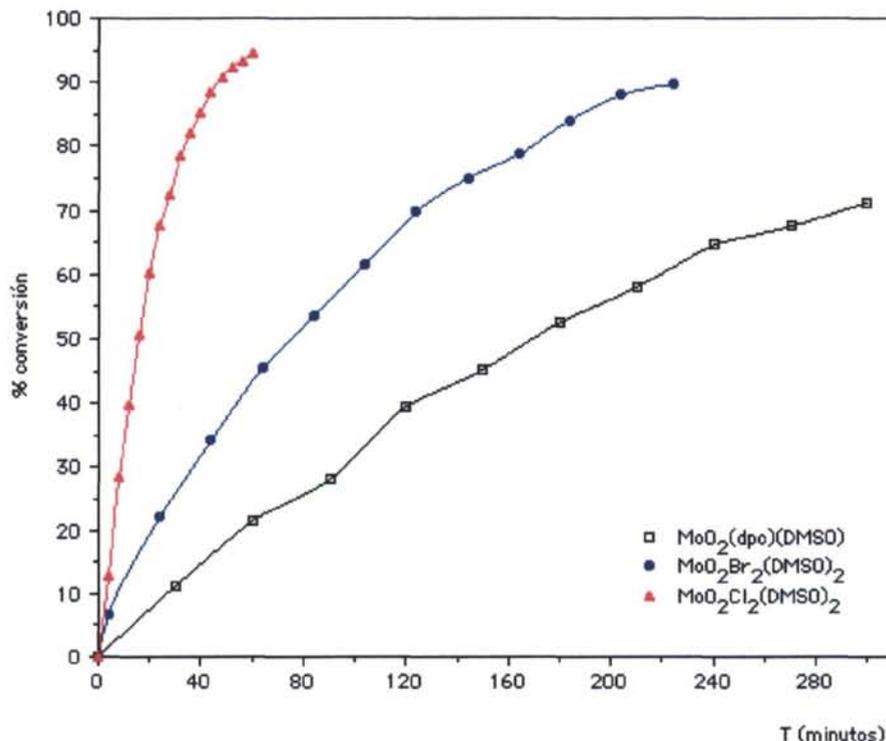
Figura 35. Oxidación de PPh_3 hasta OPPh_3 con DMSO, usando como catalizadores los dipicolinatos de dioxomolibdeno(VI)



La actividad catalítica de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$ se ha comparado con la previamente estudiada por nuestro grupo de trabajo⁸⁶ para el $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ y $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$ en estas mismas condiciones.

En la figura 36 se muestra el % de conversión de la PPh_3 en OPPh_3 para cada uno de los tres catalizadores.

Figura 36. Oxidación de PPh_3 hasta OPPh_3 , usando como catalizadores $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$, $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$ y $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$



De la figura se desprende que la velocidad de reacción cuando usamos como catalizadores los haluros de dioxomolibdeno es mayor que cuando usamos el dipicolinato. El haluro que presenta mayor actividad catalítica es el cloruro de dioxomolibdeno seguramente debido a que en disolución de DMSO el bromuro está ionizado y por lo tanto el número de especies activas se reduce.

El dipicolinato de dioxomolibdeno aunque en estas condiciones es de los tres el de menor actividad catalítica es un complejo que se mantiene estable a temperaturas próximas a 100°C . Esto abre para este compuesto una vía para ser explotado en reacciones catalíticas que requieren temperaturas mayores como son los procesos de desoxigenación de azoxiderivados.

5. Parte experimental

5.1 Técnicas e instrumentación empleados en la caracterización de los nuevos complejos

5.1.1 Condiciones generales de trabajo experimental

Todos los disolventes empleados en las reacciones han sido destilados bajo nitrógeno y secados según los métodos habituales.²²⁸

La dimetilformamida ha sido destilada a vacío antes de su uso.

Asimismo, los disolventes utilizados para las pruebas catalíticas han sido desoxigenados inmediatamente antes de su uso.

Todas las reacciones se han llevado a cabo en atmósfera de nitrógeno (excepto donde se indique lo contrario).

Los restantes productos han sido utilizados directamente tal como fueron suministrados sin ser sometidos a posterior purificación.

5.1.2 Análisis cuantitativo

Para todos los complejos obtenidos hemos realizado un análisis cuantitativo elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y en algunos casos de molibdeno, azufre y cloro o bromo. Además dentro de este apartado se describen las extracciones realizadas para los bromuros de dioxomolibdeno(VI)

5.1.2.1 Análisis cuantitativo de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre

Parte de los análisis elementales carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre han sido realizados por la Universidad de La Coruña en un microanalizador Perkin-Elmer 2400. Otra parte han sido realizados con un microanalizador LECO CHNS-932 por el servicio I+D+i de la Universidad de Burgos. Todos ellos han sido realizados a partir de muestras sólidas (3-5 mg)

5.1.2.2 Análisis cuantitativo de molibdeno

En cuanto al los análisis de metal, hemos determinado la cantidad de molibdeno a partir del siguiente método:²²⁹

El molibdeno se valora en forma de molibdato con solución 0,05 M de nitrato de plomo utilizando como indicador la sal monosódica de 4-(piridil-2'-azo)-resorcina, (PAR). El molibdato precipita en forma de molibdato de plomo y la primera gota de exceso de solución de nitrato de plomo da coloración roja con el indicador.

5.1.2.3 Análisis cuantitativo de halógenos

Para la determinación cuantitativa de haluro se destruye el complejo con NaOH. La disolución resultante se separa por filtración, se neutraliza con HNO₃ y el halógeno se determina gravimétricamente como AgCl o AgBr.

5.1.2.4 Coeficiente de reparto dietiléter/lagua para la especie "MoO₂Br₂(H₂O)₂"

Se preparan distintas disoluciones de 4,84 g (20 mmol) de Na₂MoO₄·2H₂O en 25 ml de HBr (4M, 5M, 6M, 7M y 8M).

A cada una de estas disoluciones se añaden 25 ml de dietiléter (excepto las preparadas con HBr 6-8M a las que se añaden 50 ml de dietiléter). Se agita la mezcla vigorosamente a temperatura ambiente durante una hora en un baño a 20°C. Se deja decantar durante una hora a la misma temperatura. Se toman por separado 2 ml de cada una de las fases y se analiza su contenido en molibdeno como se ha indicado anteriormente.

5.1.2.5 Coeficiente de reparto metilisobutilcetona/agua para la especie $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$

Se preparan distintas disoluciones de 4,84 g (20 mmol) de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 25 ml de HBr (4M, 5M, 6M, 7M y 8M).

A cada una de estas disoluciones se añaden 25 ml de metilisobutilcetona y se procede del modo indicado anteriormente.

5.1.3 Técnicas estructurales

5.1.3.1 Espectroscopía infrarroja

Los espectros de infrarrojo se han registrado en espectrofotómetros Perkin-Elmer 843 (rango de frecuencias 4000-200 cm^{-1}), y Nicolett Impact 410 (rango de frecuencias 4000-400 cm^{-1}).

Habitualmente se ha usado una dispersión en bromuro potásico y, en algunas ocasiones, una dispersión en nujol entre dos bandas de polietileno. El nujol es un aceite mineral cuyo espectro presenta las siguientes bandas de absorción: 3000-2850, 1470, 1380 y 1320 cm^{-1} . Además el polietileno presenta dos bandas muy intensas a 728 y 718 cm^{-1} .

5.1.3.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear

Los espectros R.M.N ^1H (80, 200, 400 MHz), $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100,58 MHz) y $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (161,92 MHz), han sido registrados en espectrómetros Bruker AC-80, Varian Gemini XR-200 y Varian Unity Inova-400. Los desplazamientos químicos están expresados en partes por millón (ppm) y usando como referencia SiMe_4 (^1H , ^{13}C) y H_3PO_4 al 85 % (^{31}P). Las constantes de acoplamiento están expresadas en hertzios (Hz)

5.1.3.3 Resonancia paramagnética electrónica

Las medidas de RPE se han realizado en un espectrómetro Bruker EMX, que opera únicamente en banda X, equipado con un criostato de nitrógeno. Las medidas se han realizado a muestras policristalinas en polvo.

5.1.3.4 Cromatografía de gases

Los productos orgánicos de algunas reacciones catalíticas se han analizado por cromatografía de gases. Se han utilizado cromatógrafos de gases Shimadzu modelo GC-17A con detector de ionización de llama (columna TR-140553, 30m x 0,32mm, Dix 0,5nm, Film Tracsil TR-Wax) y Hewlett-Packard (GC/MS-5890 serie II/5971A) con detector de masas.

5.1.3.5 Conductimetría

Los valores de la conductividad se han determinado a 25°C usando un conductímetro CRISON 522, a partir de disoluciones aproximadamente 10^{-3}M .

5.1.3.6 Determinación de puntos de fusión

La determinación de puntos de fusión se ha realizado en un aparato Electrotermal 9100 con velocidad de calentamiento variable.

5.1.3.7 Difracción de rayos X

La determinación de estructuras moleculares se ha llevado a cabo mediante un estudio de difracción de rayos X sobre monocristales montados en capilares.

Las estructuras cristalinas de los complejos $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$.(diglime), $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$.(tetraglime), $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{HMPA})_2$ y $\text{MoO}_2(\text{pyS})_2$ han sido resueltas por los Dres. Miguel A. Maestro y José Mahía (Universidad de La Coruña) utilizando un difractómetro Bruker SMART CCD. En el proceso de refinamiento de las moléculas los hidrógenos han sido calculados por el método del "riding mode".

Las estructuras de los complejos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$, $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMF})$, $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$, $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$, $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{OPPh}_3)$, $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{DMF})_4$ y $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{bipy})_2$ han sido resueltas por los Dres. André de Cian y Jean Fischer (Universidad Louis Pasteur, Strasbourg, Francia), utilizando dos difractómetros Enraf-Nonius MACH3 y KappaCCD. Las posiciones de los átomos de hidrógeno en estos casos han sido calculadas a partir de mapas de Fourier.

5.2 Métodos de síntesis

En este apartado se exponen los métodos de obtención de los diferentes ligandos y productos de partida, se continúa con la síntesis de los complejos expuestos en la memoria, para finalizar con un apartado sobre actividad catalítica.

5.2.1 Síntesis de ligandos

OPPh₃.⁸⁶ Se disuelven 0,5 g (1,9 mmol) de PPh₃ en 2,5 g (32 mmol) de DMSO a temperatura ambiente. A la disolución resultante se le añaden 0,050 g (0,14 mmol) de MoO₂Cl₂(DMSO)₂. La mezcla se mantiene a 100°C durante 15 minutos. La disolución incolora obtenida se vierte sobre un vaso de precipitados que contiene 12 ml de una disolución acuosa aproximadamente 1 M de NaOH (0,5 g en 12 ml de agua destilada). El precipitado formado se filtra, se lava con 3x2 ml de agua y se seca en estufa a 120°C durante 30 minutos. Se obtiene un sólido blanco cristalino. Rendimiento: 0,49 g (92 %). Análisis calculados: C: 77,69; H: 5,43. Análisis encontrados: C: 77,65; H: 5,41.

OPBu₃. Se disuelven 0,384 g (1,9 mmol) de PBu₃ en 2,5 g (32 mmol) de DMSO a temperatura ambiente. A la disolución resultante se le añaden 0,050 g (0,14 mmol) de MoO₂Cl₂(DMSO)₂. La mezcla se mantiene a 100°C durante 15 minutos. La disolución incolora obtenida se vierte sobre un vaso de precipitados que contiene 12 ml de una disolución acuosa aproximadamente 1 M de NaOH (0,5 g en 12 ml de agua destilada). El OPBu₃ formado se extrae con 25 ml de CH₂Cl₂. La disolución obtenida se seca con 3 g de MgSO₄ y se concentra a vacío. Se obtiene un sólido final blanco cristalino. Rendimiento: 0,386 g (93%). Análisis calculados: C: 66,02; H: 12,47. Análisis encontrados: C: 65,81; H: 12,05.

OPOct₃. Se disuelven 0,70 g (1,9 mmol) de POct₃ en 2,5 g (32 mmol) de DMSO a temperatura ambiente. A la disolución resultante se le añaden 0,050 g (0,14 mmol) de MoO₂Cl₂(DMSO)₂. La mezcla se mantiene a 100°C durante 15 minutos. La disolución incolora obtenida se vierte sobre un vaso de precipitados que contiene 12 ml de una disolución acuosa aproximadamente 1 M de NaOH (0,5 g en 12 ml de agua destilada). El OPOct₃ formado se extrae con 25 ml de CH₂Cl₂. La disolución obtenida se seca con 3 g de MgSO₄ y se concentra a vacío. Se obtiene un sólido blanco cristalino. Rendimiento: 0,65 g (89 %). Análisis calculados: C: 74,56; H: 13,30. Análisis encontrados: C: 74,10; H: 12,91.

dppmO₂. Se disuelven 0,365 g (0,95 mmol) de dppm en 2,5 g (32 mmol) de DMSO a temperatura ambiente. A la disolución resultante se le añaden 0,050 g (0,14 mmol) de MoO₂Cl₂(DMSO)₂. La mezcla se mantiene a 100°C durante 15 minutos. La disolución incolora obtenida se vierte sobre un vaso de precipitados que contiene 12 ml de una disolución acuosa aproximadamente 1 M de NaOH (0,5 g en 12 ml de agua destilada). El dppmO₂ formado se extrae con CH₂Cl₂. La disolución obtenida se seca con 3 g de MgSO₄ y se concentra a vacío. Se obtiene un sólido final blanco cristalino. Rendimiento: 0,36 g (90 %). Análisis calculados: C: 72,11; H: 5,33. Análisis encontrados: C: 72,54; H: 5,42.

OPMePh₂. Se disuelven 3,65 g (0,95 mmol) de dppm en 2,5 g (32 mmol) de DMSO a temperatura ambiente. A la disolución resultante se le añaden 0,050 g (0,14 mmol) de MoO₂Cl₂(DMSO)₂. La mezcla se mantiene a 100°C durante 15 minutos. La disolución incolora obtenida se vierte sobre un vaso de precipitados que contiene 12 ml de una disolución acuosa aproximadamente 1 M de NaOH (0,5 g en 12 ml de agua destilada) y se calienta a 100°C durante dos horas. El OPMePh₂ formado se extrae con 25 ml de CH₂Cl₂. La disolución obtenida se seca con 3 g de MgSO₄ y se concentra a vacío. Se obtiene un sólido blanco cristalino. Rendimiento: 0,38 g (94%). Análisis calculados: C: 72,21; H: 6,06. Análisis encontrados: C: 72,58; H: 5,81.

5.2.2 Productos de partida

Azoxianisol. La oxidación de azoanisol hasta azoxianisol se realiza con peróxido de hidrógeno en medio acético. Se disuelven 2 g de azoanisol en 20 g de ácido acético y se añaden 5 g de peróxido de hidrógeno. Se mantiene la agitación durante 30 minutos a una temperatura entre 70-75°C. La disolución va cambiando desde el color anaranjado (azoanisol) hasta el amarillo (azoxianisol). Se deja enfriar en reposo. La disolución acética se vierte sobre agua fría (100 ml), en la que es insoluble el azoxianisol y se extrae con hexano (3x50 ml). La fase orgánica se seca con cloruro cálcico, se filtra y se deja evaporar el hexano. Se recogen los cristales y se pesan. Rendimiento: 1,855 g (87%). Análisis calculados: C: 65,11; H: 5,46; N: 10,85. Análisis encontrados: C: 65,23; H: 5,60; N: 10,75.

Tionatos de talio. Todas las sales de talio han sido preparados a partir de una disolución de 0,040 g (1 mmol) de NaOH en 10 ml de agua a la que se añade 1 mmol del correspondiente tiol. La disolución resultante se añade sobre otra que contiene 0,252 g (0,5 mmol) de Tl_2SO_4 . La mezcla se agita durante 5 minutos. El precipitado formado se filtra, se lava con tres porciones de 3 ml de agua y se deja secar. Los rendimientos obtenidos han oscilado entre 86-91%.

$MoO_2(acac)_2$.¹⁹⁰ Se disuelven 0,25 g (1,7 mmol) de MoO_3 en 1 ml de NH_4OH (12%). La mezcla se agita hasta que todo el MoO_3 se ha disuelto. Se añade entonces 0,75 g (7,5 mmol) de 2,4-pentanodiona y se mantiene la agitación durante 15 minutos. Se adiciona gota a gota 1 g (10 mmol) de HNO_3 (63%). Se enfría la mezcla hasta temperatura ambiente. El sólido amarillo formado se filtra, se lava sucesivamente con 4x2ml de agua, 2x2ml de etanol y 2x2ml de dietiléter y se seca al aire. Rendimiento: 0,478 g (86%)

Na₂(dpc).H₂O. Se prepara una disolución de 8 g (48 mmol) del ácido dipicolínico en 100 ml de agua destilada y se añade gradualmente, en caliente y con agitación constante, 5,09 g (48 mmol) de carbonato sódico. Cuando la efervescencia ha concluido, se evapora la disolución a sequedad en baño de vapor, resultando un sólido blanco. Este sólido se mantiene en estufa a 100°C hasta peso constante (5 horas). Se obtiene así un sólido blanco. Rendimiento: 10,04 g (99%). Análisis calculados: C: 36,70; H: 2,20; N: 6,11. Análisis encontrados: C: 37,18; H: 2,38; N: 6,17.

El compuesto es soluble en agua e insoluble en acetona, cloroformo, DMF, DMSO, y en general en disolventes orgánicos.

5.2.2.1 *Dipicolinatos de dioxomolibdeno(VI)*

MoO₂(dpc)(DMF).²²⁷ A una disolución de 3,45 g (10 mmol) de MoO₂Cl₂(DMF)₂ en 60 ml de acetona se le añade 2,11 g (10,5 mmol) de la sal sódica del ácido dipicolínico. Se mantiene la mezcla a reflujo (60-65°C) con agitación durante 20-30 minutos. Se filtra en caliente el NaCl formado que se lava con 3x10 ml acetona caliente. La disolución se concentra hasta aprox. 5 ml y se precipita por adición de 50 ml de éter etílico. El precipitado blanco microcristalino formado se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico y se seca a vacío. Rendimiento 3,07 g (83,84%). Análisis calculados: C: 32,81; H: 2,75; N: 26,20. Análisis encontrados: C: 30,64; H: 2,87; N: 7,54.

IR (KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 942 y 905 cm⁻¹, $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$ 418 y 395 cm⁻¹, $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{DMF}}$ 1637 cm⁻¹.

RMN ¹H(acetona-d₆): $\delta = 8,4-8,9$ ppm (m, 3, dpc), $\delta = 8,13$ ppm (s, 1, H-CO-), $\delta = 3,05$ ppm (s, 3, CH₃-N-), $\delta = 2,74$ (s, 3, CH₃-N-).

MoO₂(dpc)(DMSO).²²⁷ Se disuelven 1,42 g (4 mmol) de MoO₂Cl₂(DMSO)₂ en 60 ml de acetona. Se añade a la disolución 0,84 g (4,2 mmol) de la sal sódica del ácido dipicolínico. Se mantiene con agitación a reflujo (60-65°C) durante 20-30 minutos. Se filtra en caliente el NaCl formado que se lava con 3x10 ml acetona caliente. La disolución transparente ligeramente verdosa se concentra hasta 5 ml. Se precipita por adición de 50 ml de éter etílico, y el precipitado blanco pulverulento formado se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, y seca a vacío. Rendimiento: 1,36 g (91%). Análisis calculados: C: 29,12; H: 2,44; N: 3,77. Análisis encontrados: C: 29,24; H: 2,29; N: 3,79.

IR (KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 942 y 909 cm⁻¹, $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$ 450 y 432 cm⁻¹, $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1081 cm⁻¹

RMN ¹H(acetona-d₆): $\delta = 8,4-8,9$ ppm (m, 3, dpc), $\delta = 2,68$ ppm (s, 6, CH₃-).

MoO₂(dpc)(HMPA).²²⁷ A una disolución de 1,38 g (4 mmol) de MoO₂Cl₂(DMF)₂ en 60 ml de acetona se le añaden 0,84 g (4,2 mmol) de la sal sódica del ácido dipicolínico y 0,8 g (4,46 mmol) de HMPA. Se mantiene con agitación a reflujo (60-65°C) durante 20-30 minutos. Se filtra en caliente el NaCl formado que se lava con 3x10 ml acetona caliente. La disolución se concentra hasta aprox. 5 ml y se precipita por adición de 50 ml de dietiléter. El precipitado blanco formado se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter, y seca a vacío. Rendimiento: 1,45 g (77%). Análisis calculados: C: 33,06; H: 4,48; N: 11,86. Análisis encontrados: C: 32,48; H: 4,10; N: 11,38.

IR (KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 934 y 912 cm⁻¹, $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$ 483 y 446 cm⁻¹, $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1192 cm⁻¹.

RMN ¹H(acetona-d₆): $\delta = 8,3-8,9$ ppm(m, 3, dpc), $\delta = 2,54$ ppm (s, 9, CH₃-), $\delta = 2,42$ ppm (s, 9, CH₃-).

MoO₂(dpc)(OPPh₃).²²⁷ Se prepara una disolución con 1,38 g (4 mmol) de MoO₂Cl₂(DMF)₂ en 60 ml de acetona se le añaden 0,84 g (4,2 mmol) de la sal sódica del ácido dipicolínico y 1,2 g (4,21 mmol) de OPPh₃. Se mantiene con agitación a reflujo (60-65°C) durante 20-30 minutos. Se filtra en caliente el NaCl formado que se lava con 3x10 ml acetona caliente. La disolución se concentra hasta aprox. 5 ml. Se precipita por adición de 50 ml de dietiléter. El precipitado blanco pulverulento formado se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 1,68 g (73%). Análisis calculados: C: 52,56; H: 3,27; N: 2,45. Análisis encontrados: C: 52,32; H: 3,17; N: 2,80.

IR (KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 940 y 910 cm⁻¹, $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$ 445 y 412 cm⁻¹, $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1154 cm⁻¹

RMN ¹H(acetona-d₆): $\delta = 8,2-8,9$ ppm (m, 3, dpc), $\delta = 7,4-7,9$ ppm (m, 15, Ph-).

Se han obtenido cristales de calidad para resolver las estructuras moleculares de los dipicolinatos de dioxomolibdeno(VI) con ligandos O-dadores.

Disolviendo cada uno de los complejos en acetona por difusión líquido-líquido de dielíter se han conseguido monocristales de las cuatro especies: MoO₂(dpc)(DMF), MoO₂(dpc)(DMSO), MoO₂(dpc)(HMPA) y MoO₂(dpc)(OPPh₃).

En la tabla 28 se recogen los datos experimentales en la resolución de las estructuras para cada uno de los complejos.

Tabla 21. Datos cristalográficos de los complejos: MoO₂(dpc)(DMF), MoO₂(dpc)(DMSO), MoO₂(dpc)(HMPA) y MoO₂(dpc)(OPPh₃)

	MoO ₂ (dpc)(DMF)	MoO ₂ (dpc)(DMSO)	MoO ₂ (dpc)(HMPA)	MoO ₂ (dpc)(OPPh ₃)
Fórmula empírica	C ₁₀ H ₁₀ MoN ₂ O ₇	C ₉ H ₉ MoNO ₇ S	C ₁₃ H ₂₁ MoN ₄ O ₇ P	C ₂₅ H ₁₈ MoNO ₇ P
Molecular weight	366.14	371.18	472.25	571.34
Crystal system	triclinic	triclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	P-1	P-1	P 1 2 ₁ /n 1	P 1 2 ₁ /n 1
a [Å]	7.1627(9)	6.627(1)	8.0230(2)	9.5225(3)
b [Å]	7.991(1)	7.619(1)	18.8320(9)	17.9542(6)
c [Å]	13.486(4)	12.793(1)	12.3090(5)	14.5104(4)
α [°]	72.21(2)	97.164(4)	-----	-----
β [°]	79.49(2)	101.912(4)	90.840(3)	107.537(2)
γ [°]	62.19(1)	93.063(4)	-----	-----
V [Å] ³	649.4(2)	625.0(2)	1859.6(2)	2365.5(2)
Z	2	2	4	4
Color	yellow	yellow	yellow	yellow
Crystal dim(mm)	0.40 × 0.40 × 0.30	0.20 × 0.14 × 0.12	0.16 × 0.14 × 0.12	0.16 × 0.14 × 0.10
D _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.87	1.97	1.69	1.60
F000	364	368	960	1152
μ [l ⁻¹]	1.043	1.244	0.834	0.669
Trans. min and max	0.9294/1.0000	-----	-----	-----
Wavelength(Å)	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Radiation	MoKα graphite monochromated	MoKα graphite monochromated	MoKα graphite monochromated	MoKα graphite monochromated
Diffractometer	Enraf Nonius MA	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Number of data meas	2737	8656	16331	18322
Number of data with I > 3 σ(I)	2320	2586	4169	5009
Scan mode	θ/2θ	'φ and ω scans'	phi scans	phi scans
T [K]	294	294	173	173
hkl limits	-8,8/-9,9/0,16	0,8/-9,9/-16,16	0,10/0,26/-18,18	0,14/0,26/-21,20
Theta limits(deg)	2.5/26.29	2.5/27.53	2.5/32.52	2.5/32.41
Number of variables	181	172	235	316
R	0.025	0.027	0.047	0.040
Rw	0.041	0.043	0.063	0.056
Goodness of fit (GOF)	1.012	1.094	1.359	1.043
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	0.330	0.315	0.584	0.391

5.2.3 Síntesis de complejos

5.2.3.1 Preparación de la disolución etérea de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$

Se prepara una disolución de 4,84 g (20 mmol) de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en 8 ml de H_2O , se añaden lentamente y con agitación 16,66 g (200 mmol) de HCl (35%) a temperatura ambiente hasta conseguir una disolución incolora desde la que pronto se separa una cantidad significativa de NaCl cristalizado. A esta mezcla se le añaden 30 ml de dietiléter, se agita vigorosamente durante 2 minutos y se deja decantar. Se recoge la fase orgánica y se repite la extracción con la misma cantidad de éter dos veces más. El conjunto de los extractos se secan con 4 g de MgSO_4 anhidro. La disolución resultante se recoge por filtración y el sulfato se lava con éter (3x3 ml). Se obtienen alrededor de 90 ml de disolución, que contiene aproximadamente el 99% del molibdeno original, y se añade éter hasta 100 ml.

5.2.3.2 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$

A 10 ml de la disolución etérea, preparada anteriormente, que contiene aproximadamente 2 mmol de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ se le añaden, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, 0,307 g (4,2 mmol) de DMF disueltos en 5 ml de dietiléter. Se agita la mezcla durante 5 minutos hasta que se forma una cantidad abundante de precipitado.

El sólido blanco microcristalino obtenido se filtra, lava con tres porciones de 3 ml de dietiléter y se seca a vacío. Rendimiento 0,673 g (97.51%). Análisis calculados: C: 20,89; H: 4,09; N: 8,12. Análisis encontrados: C: 21,03; H: 4,18; N: 8,72. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 942 y 900 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1651 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2,97$ ppm (s, 3, CH_3^-), $\delta = 3,04$ ppm (s, 3, CH_3^-), $\delta = 8,19$ ppm (s, 1, H-CO-). Los espectros de IR y RMN de ^1H aparecen representados en las figuras 37 y 38 respectivamente.

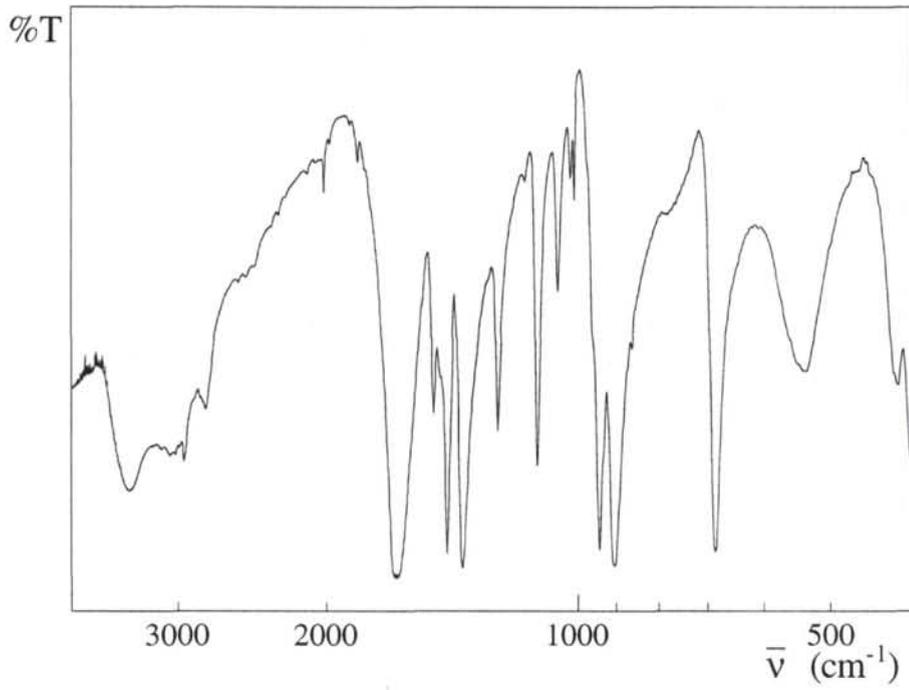


Figura 37. Espectro de I.R de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$

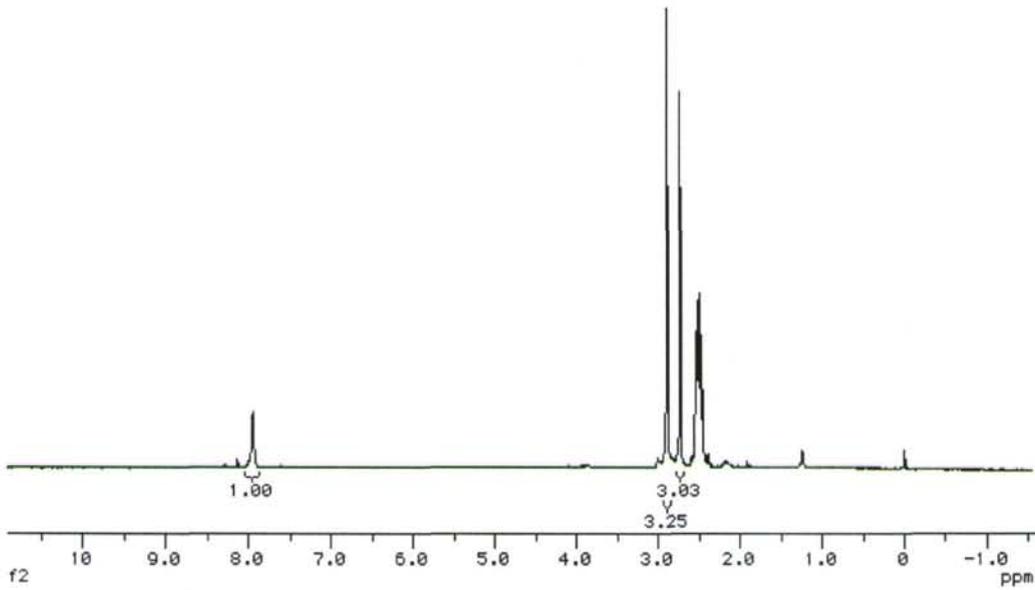


Figura 38. Espectro de RMN de ¹H en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$

5.2.3.3 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{TMU}, \text{N-MP}, \text{DMA}$)

La preparación se ha realizado por dos vías diferentes:

Método a) Sobre 10 ml de la disolución etérea antes preparada, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, que contiene aproximadamente 2 mmol de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, se añaden 4,2 mmol de L disueltos en 5 ml de dietiléter. Se agita la mezcla durante 15 minutos.

El sólido blanco microcristalino obtenido se filtra, se lava con tres porciones de 3 ml de dietiléter y se seca a vacío. Rendimiento: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{TMU})_2$, 0,802 g (93%); $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N-MP})_2$, 0,723 g (91%); $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMA})_2$, 0,67g (90%).

Método b) Se hace reaccionar 1g (2,9 mmol) de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ disuelto en 5 ml de acetona con 6 mmol de L disueltos en 2 ml de acetona. Tras agitar la mezcla durante 10 minutos se añaden 25 ml de dietiléter. El sólido obtenido se filtra, se lava con dos porciones de 3 ml de éter y se seca a vacío. Rendimiento: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{TMU})_2$, 1,21 g (97%); $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N-MP})_2$, 1,13 g (98%); $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMA})_2$, 1,04 g (96%).

Caracterización de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{TMU})_2$:

Análisis calculados: C: 27,86; H: 5,61; N: 12,99. Análisis encontrados: C: 27,51; H: 5,24; N:12,14. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 943 y 904 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1548 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2,96$ ppm (s, 12, CH_3^-).

En las figuras 39 y 40 aparecen los espectros de I.R y RMN de ^1H correspondientes a este complejo.

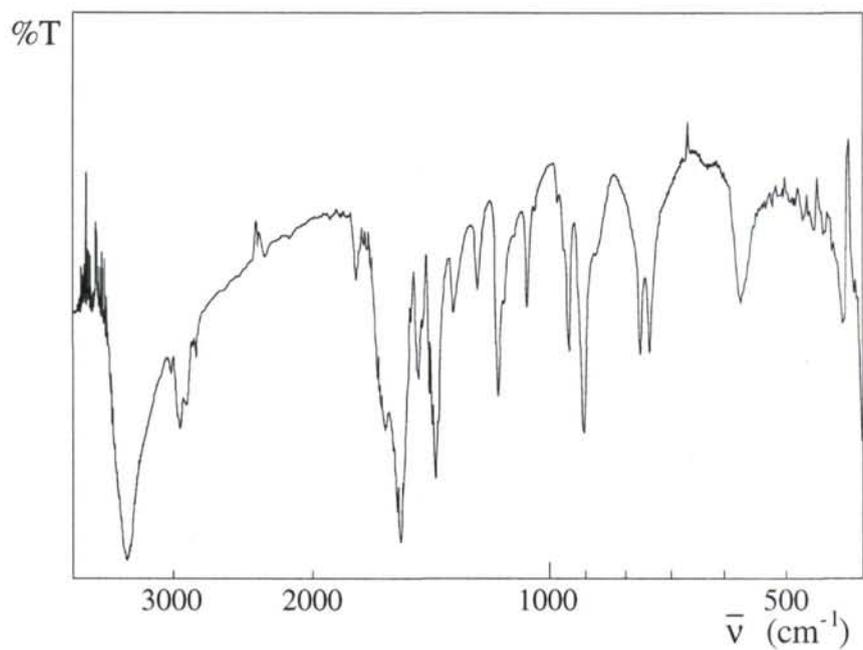


Figura 39. Espectro de I.R de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{TMU})_2$

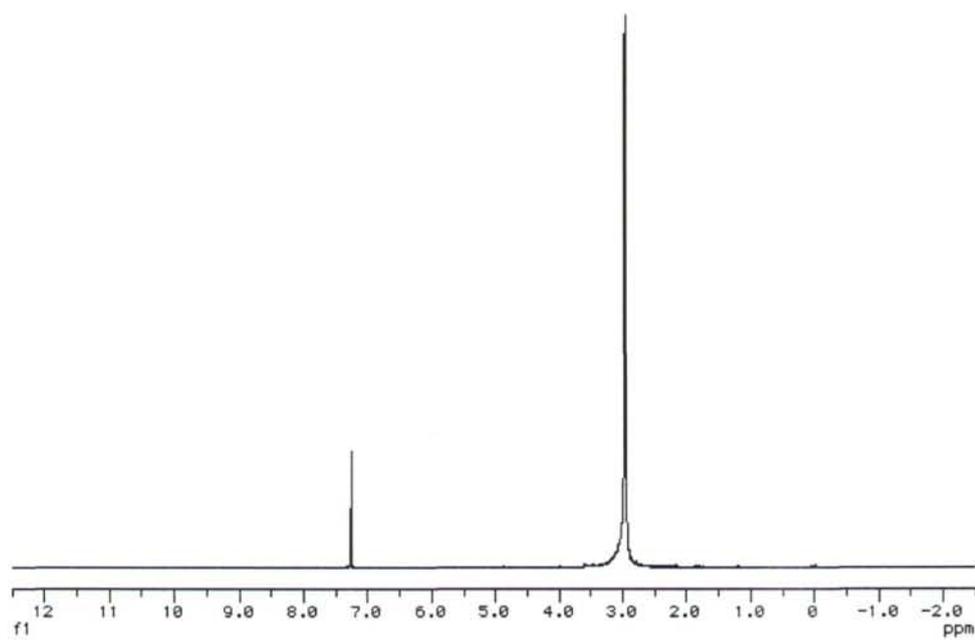


Figura 40. Espectro de RMN de ^1H , en cloroformo deuterado, de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{TMU})_2$

Caracterización de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N-MP})_2$:

Análisis calculados: C: 30,25; H: 4,57; N: 7,05. Análisis encontrados: C: 29,98; H: 4,35; N:7,21. IR(KCl): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 947 y 907 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1642 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2,95$ ppm (t, 2, $\text{CH}_2\text{-CO-}$), $\delta = 2,21$ ppm (q, 2, $\text{CH}_2\text{-}$), $\delta = 3,53$ ppm (t, 2 $\text{CH}_2\text{-N-}$), $\delta = 3,01$ ppm (s, 3 $\text{CH}_3\text{-N-}$).

Su espectro de IR aparece representado en la figura 41 mientras el correspondiente al RMN ^1H lo hace en la figura 42.

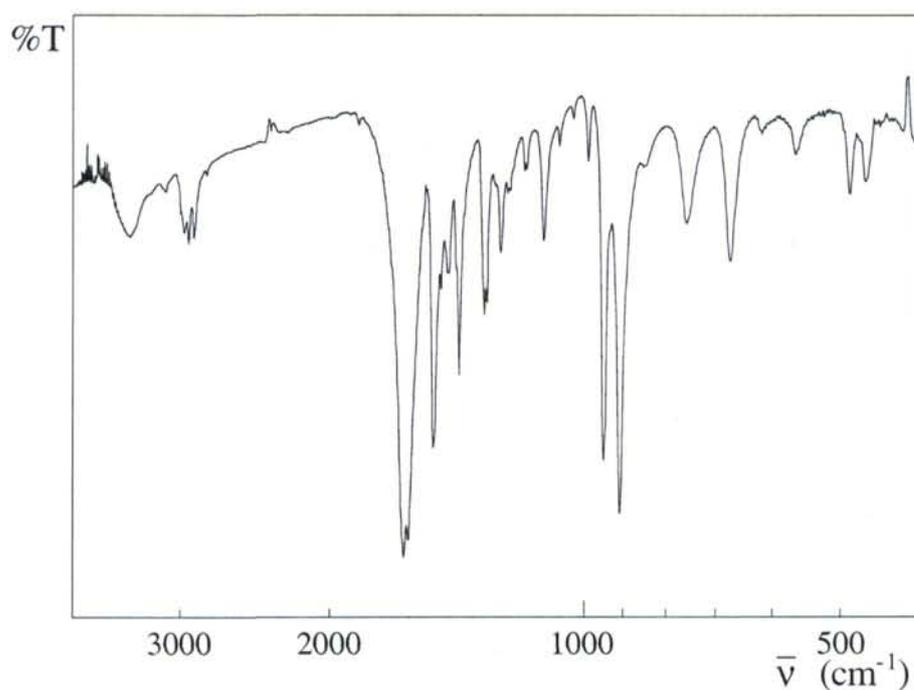


Figura 41. Espectro de I.R. de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N-MP})_2$

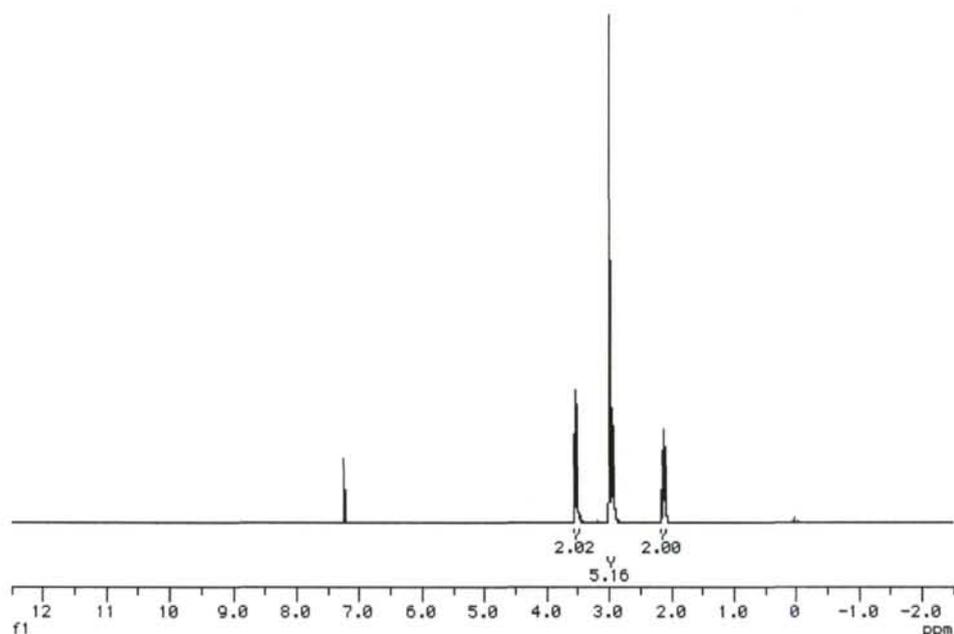


Figura 42. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{N-MP})_2$

Caracterización de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMA})_2$:

Análisis calculados: C: 25,75; H: 4,86; N: 7,51. Análisis encontrados: C: 25,23; H: 4,35; N:7,63. IR(KCl): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 950 y 911 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1606 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 3,14$ ppm (s, 6, CH_3^-), $\delta = 2,42$ ppm (s, 3, $\text{CH}_3\text{-CO}^-$).

Sus espectros de IR y RMN de ^1H se representan en las figuras 43 y 44 respectivamente.

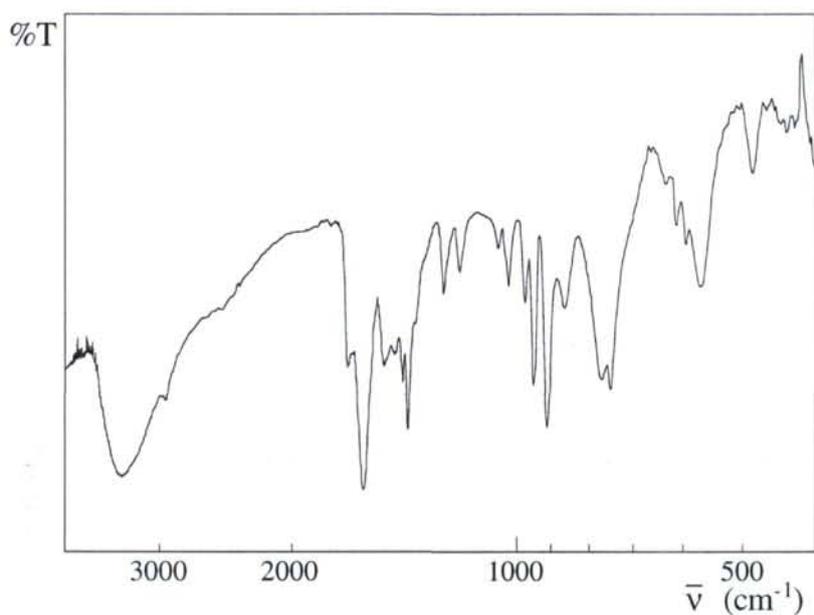


Figura 43. Espectro de IR de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMA})_2$

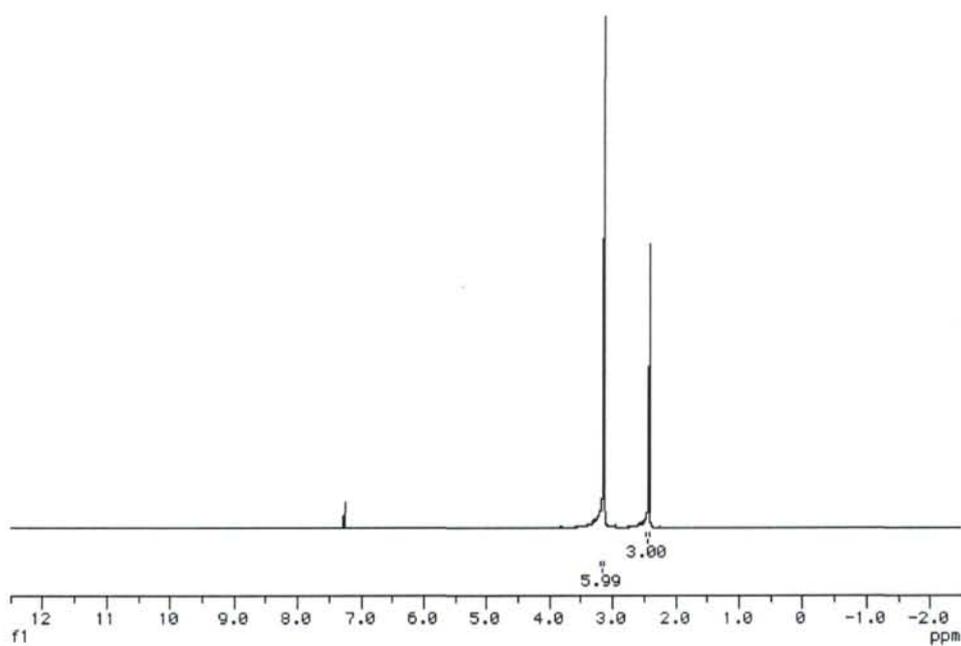


Figura 44. Espectro de RMN de ^1H de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMA})_2$ en CDCl_3

5.2.3.4 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{HMPA}, \text{OPPh}_3$)

La preparación se ha realizado por dos vías diferentes:

Método a) A 10 ml de la disolución etérea preparada anteriormente, que contiene aproximadamente 2 mmol de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, se añaden a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 4,2 mmol de L disueltos en 10 ml de acetona. Se agita la mezcla durante 5 minutos. Así se forma una cantidad abundante de precipitado.

El sólido blanco microcristalino obtenido se filtra y se lava con tres porciones de 1 ml de acetona y se seca a vacío. Rendimiento: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2$, 1,05 g (94%); $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$, 1,40 g (93%).

Método b) Los mismos complejos se obtienen al tratar 1g (2,9 mmol) de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ disuelto en 5 ml de acetona con 6 mmol de L disueltos en 2 ml de acetona. La mezcla resultante se agita durante 10 minutos y se añaden 25 ml de dietiléter. El sólido obtenido se filtra, lava con dos porciones de 3 ml de éter y se seca a vacío. Rendimiento: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2$, 1,62 g (97%); $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$, 2,14 g (98%).

Caracterización de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2$:

Análisis calculados: C: 25,86; H: 6,51; N: 15,08. Análisis encontrados: C: 26,02; H: 6,15; N: 14,51. IR(KCl): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 940 y 899 cm^{-1} , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1191 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2,46$ ppm (d, 18, $\text{CH}_3\text{-N}$).

El espectro de IR aparece representado en la figura 45. En la figura 46 se muestra el RMN de ^1H del complejo.

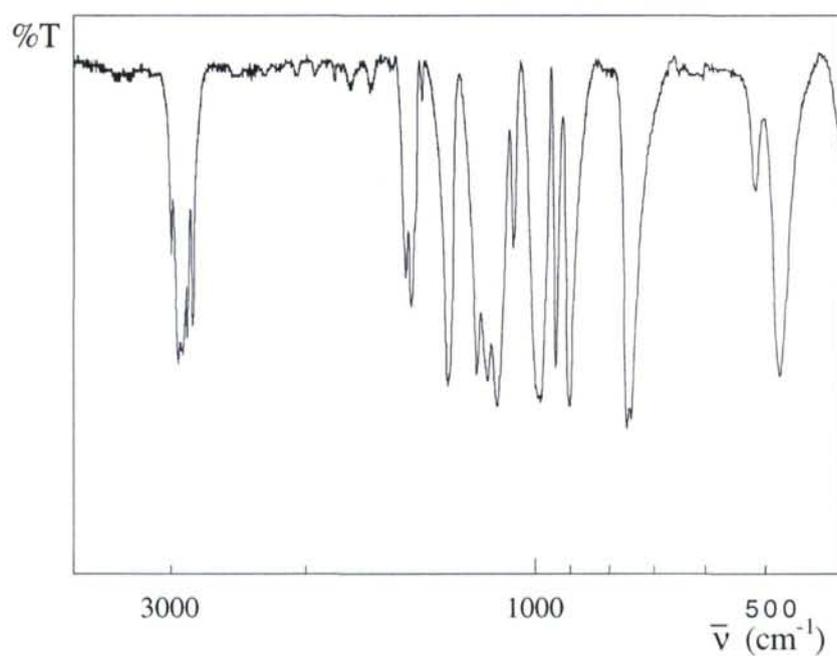


Figura 45. Espectro de I.R de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2$

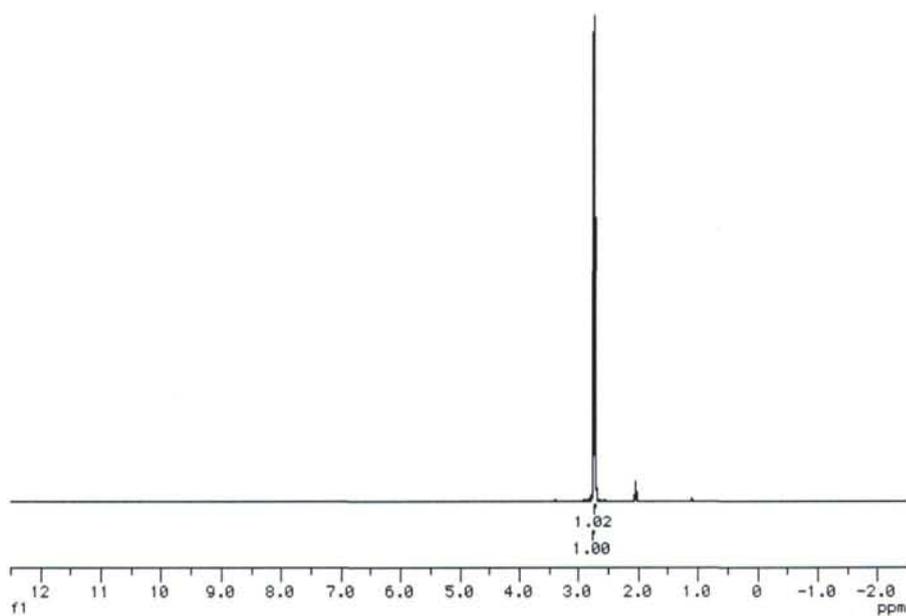


Figura 46. Espectro de RMN de ^1H de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2$

Caracterización de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$:

Análisis calculados: C: 57,24; H: 4,00. Análisis encontrados: C: 56,98; H: 3,89.

IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 946 y 905 cm^{-1} , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1178 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$:

$\delta = 7,9\text{-}7,3$ ppm (m, 30, Ph-). RMN de $^{31}\text{P}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 40$ ppm (P=O).

Su espectro de IR aparece representado en la figura 47, mientras los correspondientes a la RMN de ^1H y ^{31}P lo hacen en las figuras 48 y 49 respectivamente.

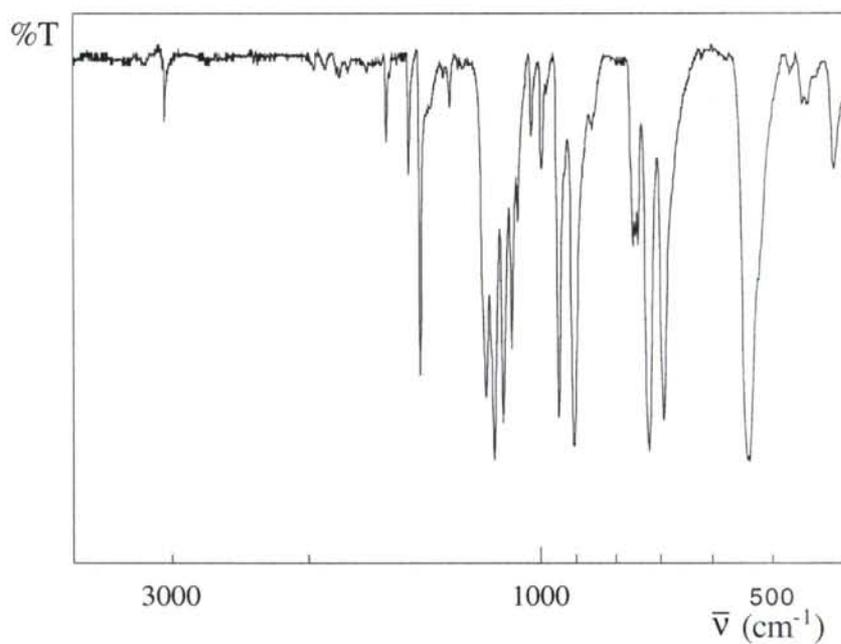


Figura 47. Espectro de I.R. de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$.

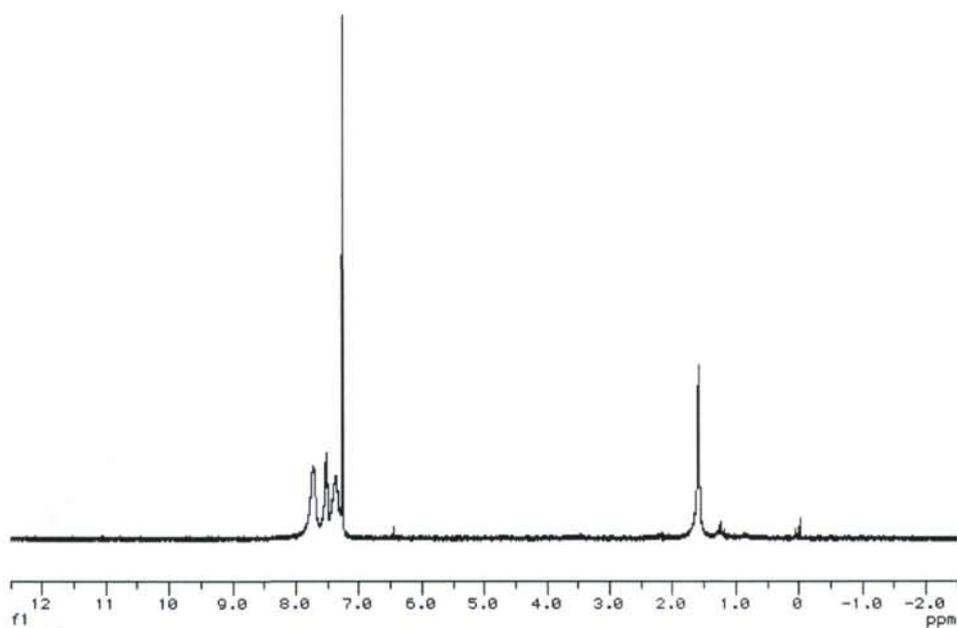


Figura 48. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$

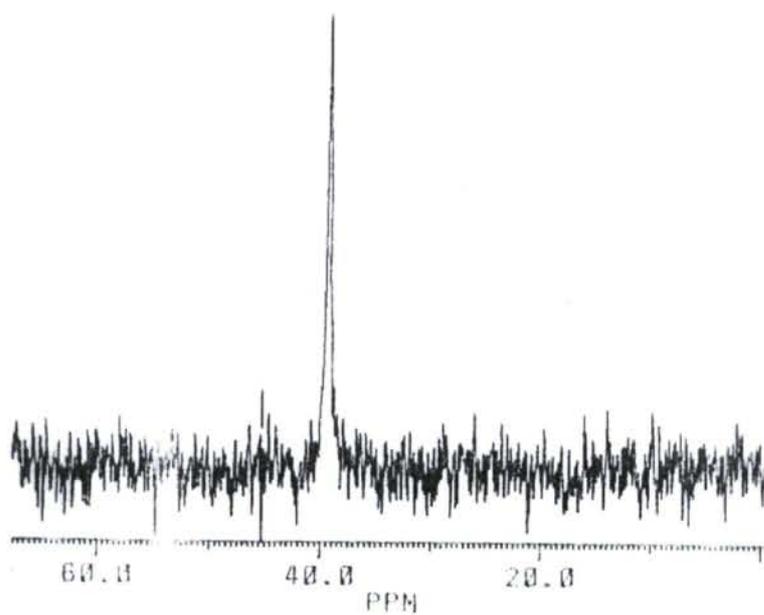


Figura 49. Espectro de RMN de ^{31}P de la especie $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$

5.2.3.5 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2$ $\text{L} = (\text{DMSO}, \text{C}_4\text{H}_8\text{SO}, \text{Bu}_2\text{SO}, \text{MePhSO}, \text{Ph}_2\text{SO})$

Estos complejos se han sintetizado por dos rutas:

Método a) Sobre 10 ml de la disolución etérea preparada anteriormente, que contiene aproximadamente 2 mmol de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, se añaden 4,2 mmol de L disuelto en 5 ml de CH_2Cl_2 . Se agita la mezcla durante 5 minutos.

El sólido blanco microcristalino obtenido se filtra, se lava con tres porciones de 1 ml de CH_2Cl_2 y tres porciones de 2 ml de éter y se seca a vacío. Rendimiento: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$, 0,66 g (93%); $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{SO})_2$, 0,77 g (95%); $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Bu}_2\text{SO})_2$, 1,02 g (97%); $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{MePhSO})_2$, 0,92 g (96%); $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_2\text{SO})_2$, 1,17 g (97%).

Método b) Se obtienen los mismos compuestos al tratar 1g (2,9 mmol) de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ disuelto en 5 ml de acetona con 6 mmol de L en 4 ml de acetona. Tras agitar la mezcla durante 10 minutos se añaden 25 ml de dietiléter. El sólido obtenido se filtra, lava con dos porciones de 1 ml de acetona y tres porciones de 3 ml de éter y se seca a vacío. Rendimiento: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$, 1,020 g (99%); $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{SO})_2$, 1,16 g (98%); $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Bu}_2\text{SO})_2$, 1,50 g (99%); $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{MePhSO})_2$, 1,36 g (98%); $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_2\text{SO})_2$ 1,32 g (99%).

Caracterización de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$:

Análisis calculados: C: 13,59; H: 3,41; S: 18,06; Mo: 27,02. Análisis encontrados: C: 13,21; H: 3,54; S: 16,54; Mo: 27,14. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 919 y 891 cm^{-1} , $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1034 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2,81$ ppm (s, 6, $\text{CH}_3\text{-S}$).

RMN de $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 4,9$ ppm.

El espectro IR aparece representado en la figura 50 mientras que el espectro de RMN ^1H lo hace en la figura 51.

La resolución de su estructura cristalina ha dado como resultado los siguientes datos cristalográficos recogidos en la tabla 22.:

Tabla 22: Datos cristalográficos para el complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$

Formula		$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{MoO}_4\text{S}_2$	
Molecular weight	355.11	Diffractometer	KappaCCD
Crystal system	orthorhombic	Scan mode	phi scans
Space group	P b c a	hkl limits	0,17/0,19/0,16
a(Å)	12.2860(6)	Theta limits(deg)	2.5/32.48
b(Å)	14.3550(4)	Number of data meas.	16331
c(Å)	13.7290(7)	Number of data with	2626
V(Å ³)	2421.3(3)	I > 3 σ (I)	
Z	8	Weighting scheme	$4\text{Fo}^2/(\sigma^2(\text{Fo}^2) +$
Color	yellow	$0.0064 \text{Fo}^4)$	
Crystal dim(mm)	0.20 x 0.14 x	Number of variables	118
	0.12	R	0.039
Dcalc(gcm ⁻³)	1.95	Rw	0.055
F000	1408	GOF	1.086
$\mu(\text{mm}^{-1})$	1.851	Largest peak in final	0.523
Temperature(K)	173	difference (eÅ ⁻³)	
Wavelength(Å)	0.71073		
Radiation	MoK α graphite monochromated		

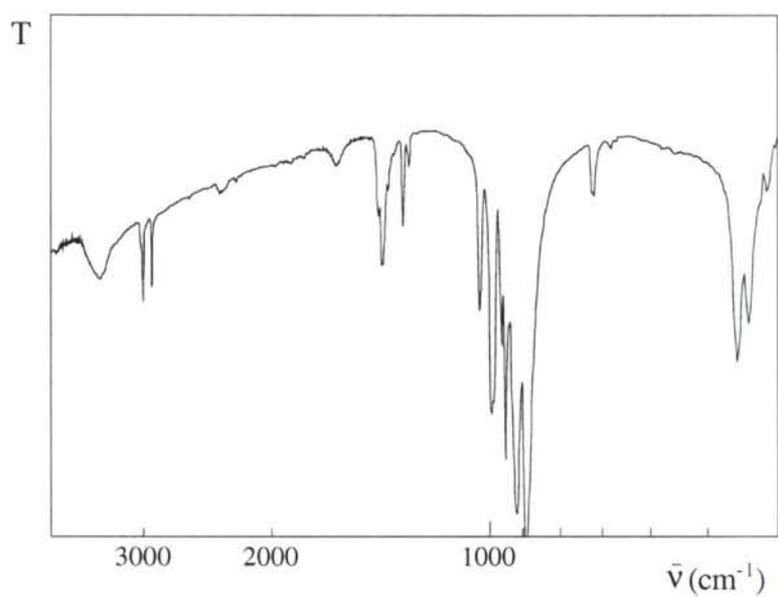


Figura 50. Espectro de IR de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$

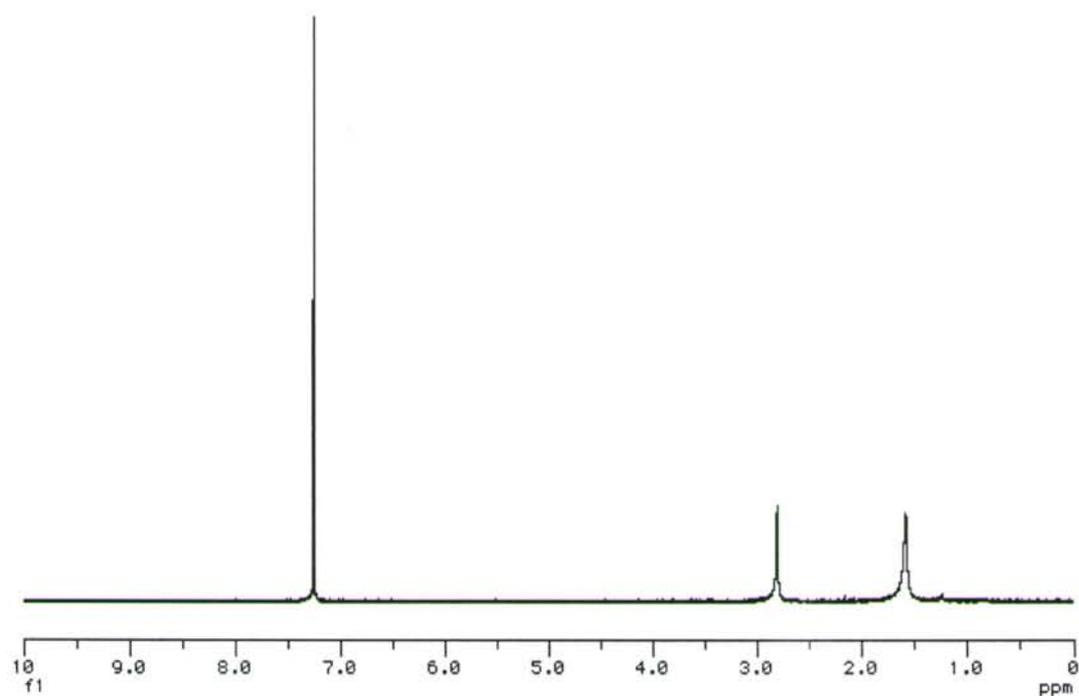


Figura 51. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$

Caracterización de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{SO})_2$:

Análisis calculados: C: 23,60; H: 3,96; S: 15,75; Mo 23,56. Análisis encontrados: C: 23,45; H: 3,87; S: 15,05; Mo: 23,48. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 921 y 889 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2,05\text{-}2,15$ ppm (m, 2, CH_2^-), $\delta = 2,45\text{-}2,55$ ppm (m, 2, CH_2^-), $\delta = 2,90\text{-}3,00$ ppm (m, 2, CH_2^-), $\delta = 3,30\text{-}3,40$ ppm (m, 2, CH_2^-). RMN de $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 26,6$ ppm, $\delta = 53,2$ ppm.

El espectro IR aparece representado en la figura 52, mientras los correspondientes a los RMN de ^1H y ^{13}C se muestran en las figuras 53 y 54.

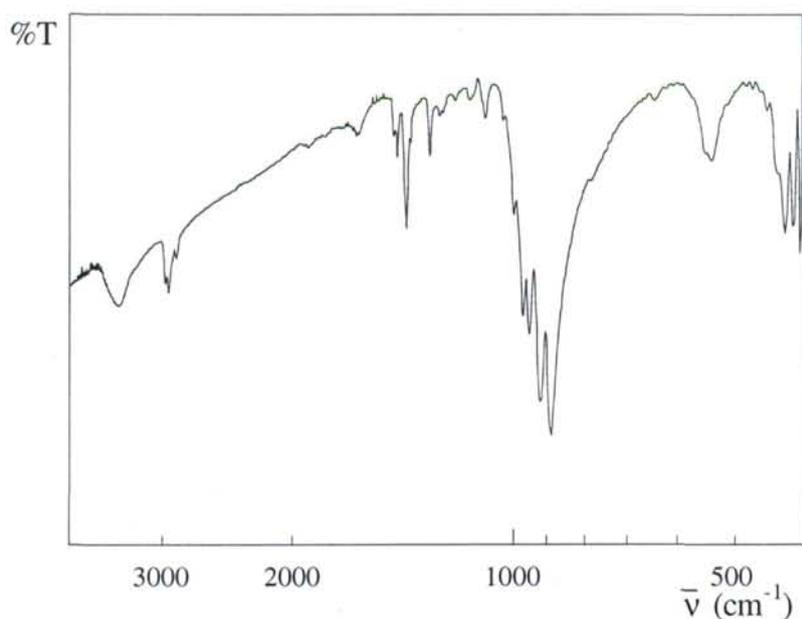


Figura 52. Espectro de I.R. del compuesto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{SO})_2$

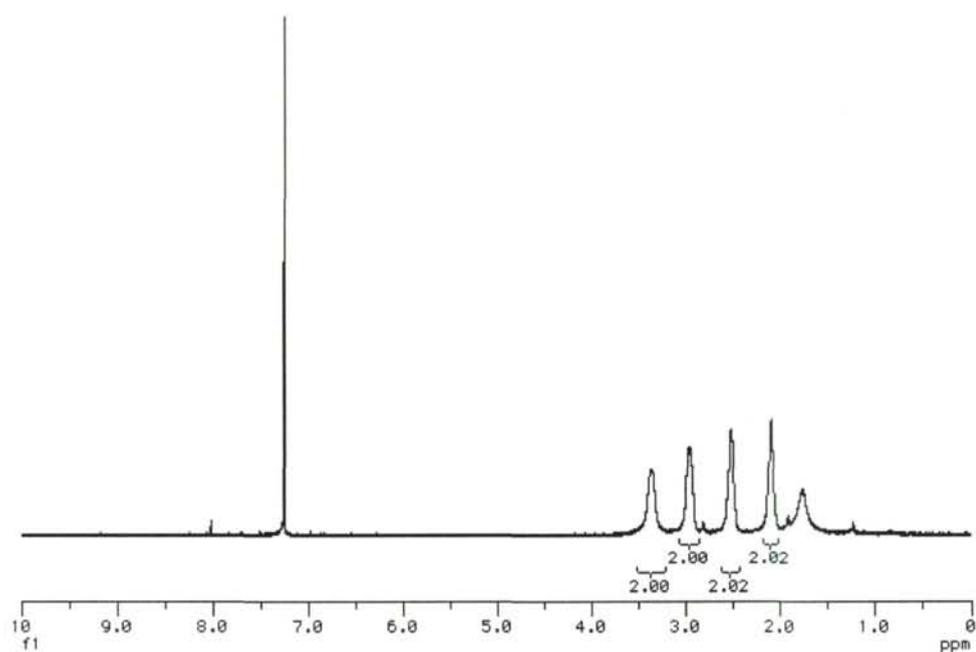


Figura 53. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del compuesto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{SO})_2$

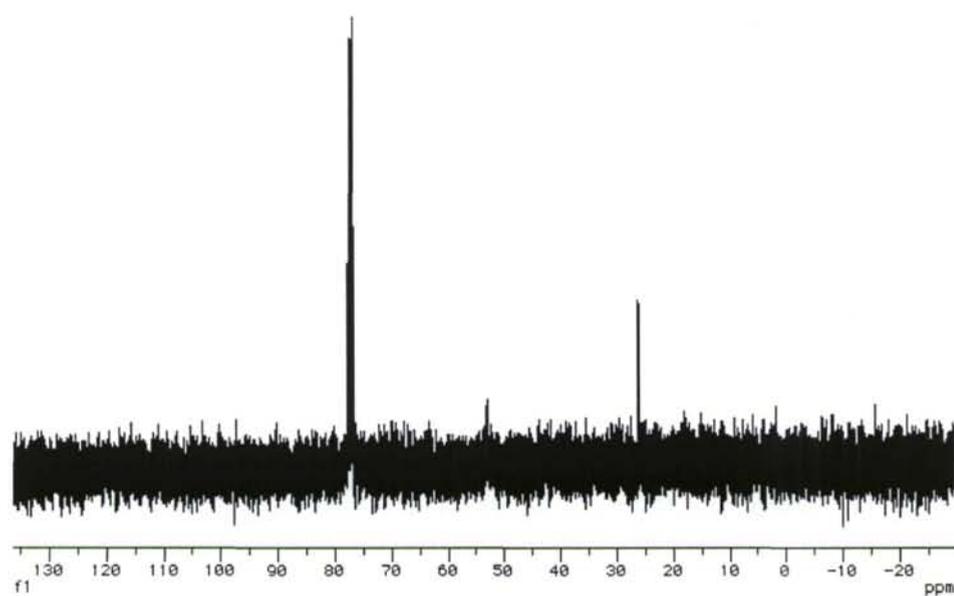


Figura 54. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 del compuesto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{SO})_2$

Caracterización de MoO₂Cl₂(Bu₂SO)₂:

Análisis calculados: C: 36,71; H: 6,93; S: 12,25; Mo 18,33. Análisis encontrados: C: 35,91; H: 7,14; S:13,02; Mo: 18,41. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 923 y 892 cm^{-1} . RMN de ¹H(CDCl₃): $\delta = 0,96$ ppm (t, 6, CH₃-), $\delta = 1,49$ ppm (m, 4, CH₂-), $\delta = 1,83$ ppm (q, 4, CH₂-), $\delta = 2,91$ ppm (dt, 2, CH₂-), $\delta = 3,13$ ppm (dt, 2, CH₂-). RMN de ¹³C(CDCl₃): $\delta = 13,8$ ppm, $\delta = 22,2$ ppm, $\delta = 24,7$ ppm, $\delta = 49,7$ ppm.

Los espectros de IR y RMN de ¹H y ¹³C se representan en las figuras 55, 56 y 57 respectivamente.

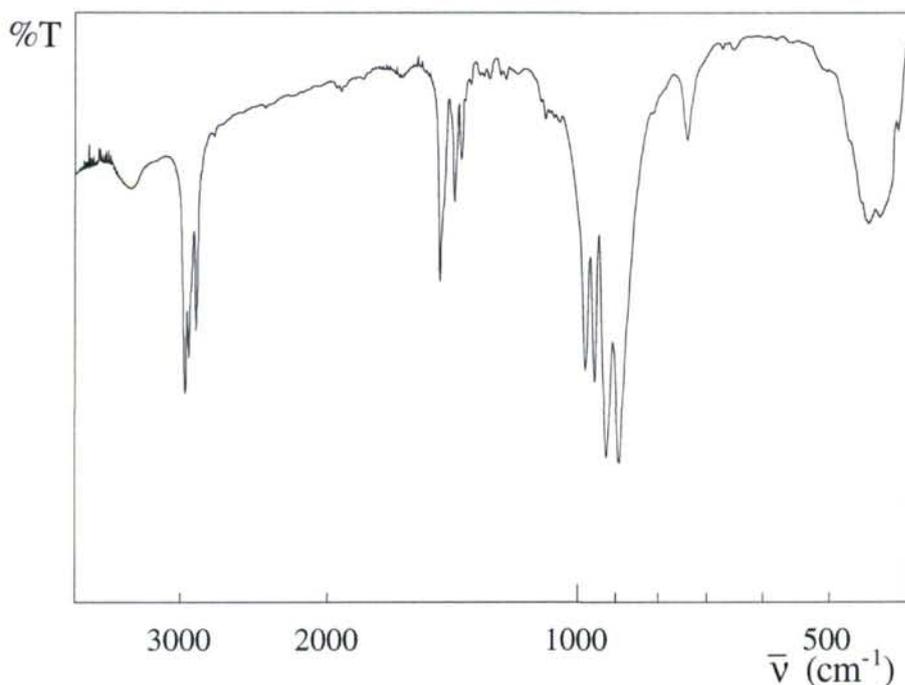


Figura 55. Espectro de IR del compuesto MoO₂Cl₂(Bu₂SO)₂

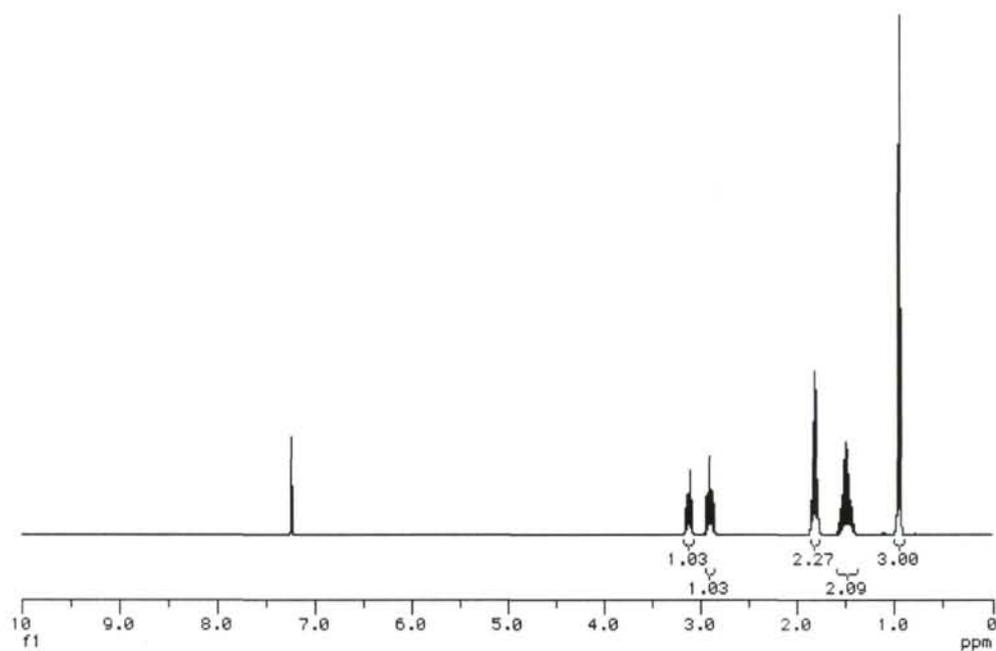


Figura 56. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del compuesto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Bu}_2\text{SO})_2$

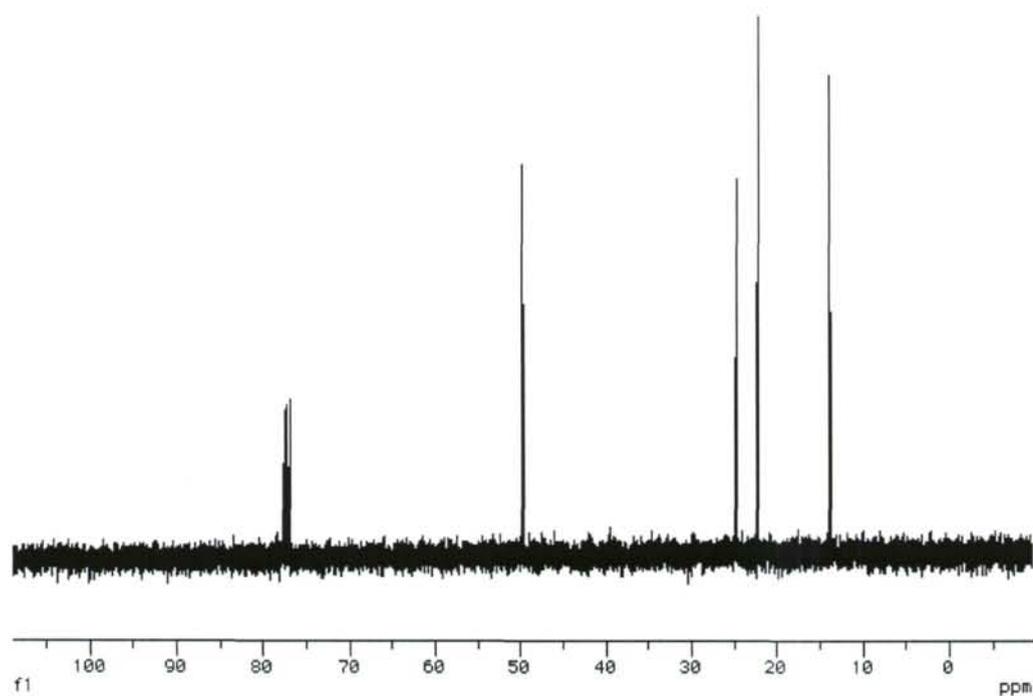


Figura 57. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 del compuesto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Bu}_2\text{SO})_2$

Caracterización de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{MePhSO})_2$:

Análisis calculados: C: 35,09; H: 3,37; S: 13,38; Mo 20,02. Análisis encontrados: C: 35,62; H: 3,41; S: 12,96; Mo: 20,15. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 931 y 902 cm^{-1} , $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1080 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2,92$ ppm (s, 3, CH_3 -), $\delta = 7,50$ - $7,55$ ppm (m, 3, CH_{ar} -), $\delta = 7,65$ - $7,70$ ppm (m, 2, CH_{ar} -). RMN de $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 41,6$ ppm, $\delta = 125$ ppm, $\delta = 130$ ppm, $\delta = 132,4$ ppm .

En las figuras 58, 59 y 60 se muestran sus espectros de IR, RMN de ^1H y ^{13}C .

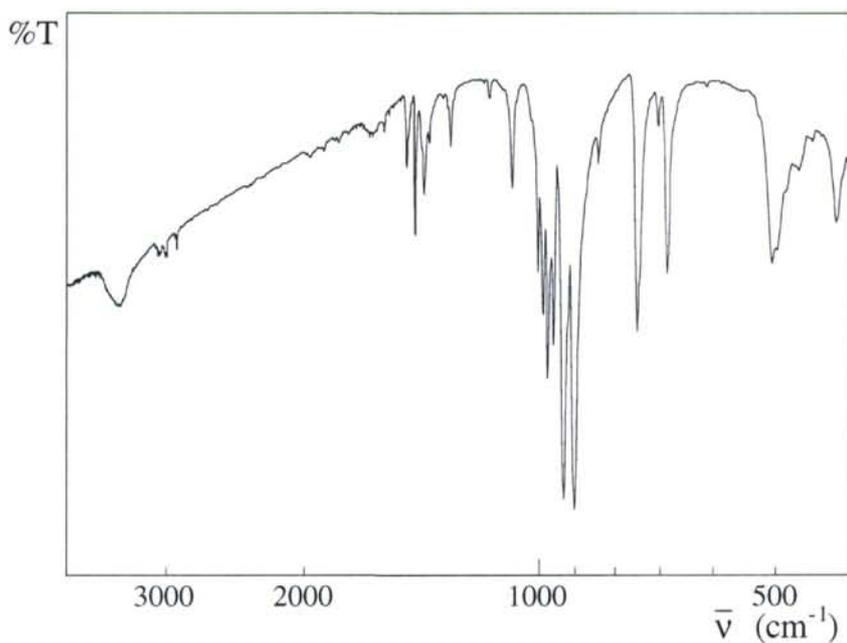


Figura 58. Espectro de I.R. del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{MePhSO})_2$

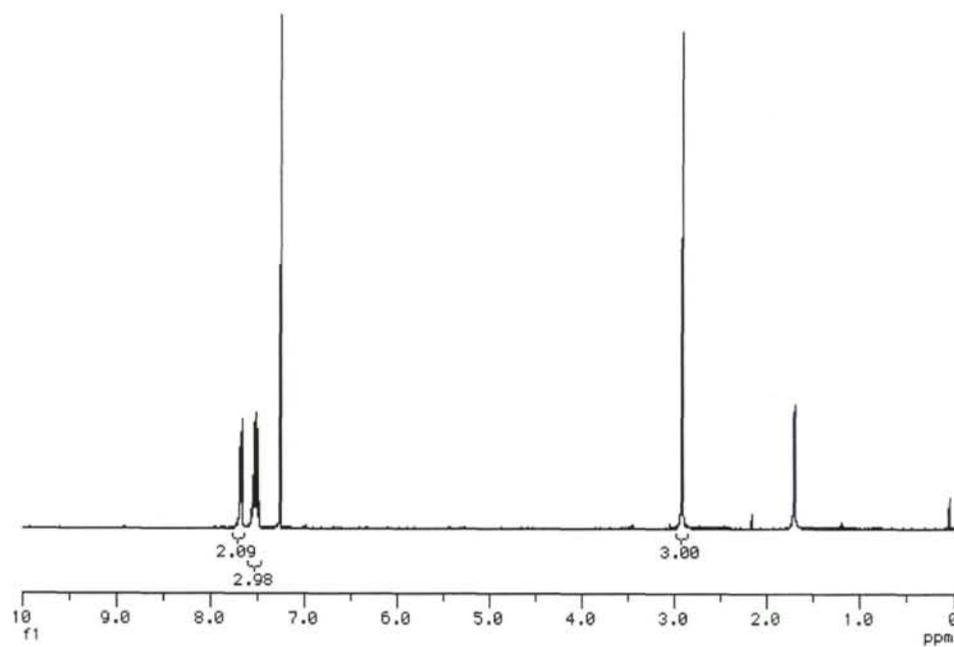


Figura 59. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{MePhSO})_2$

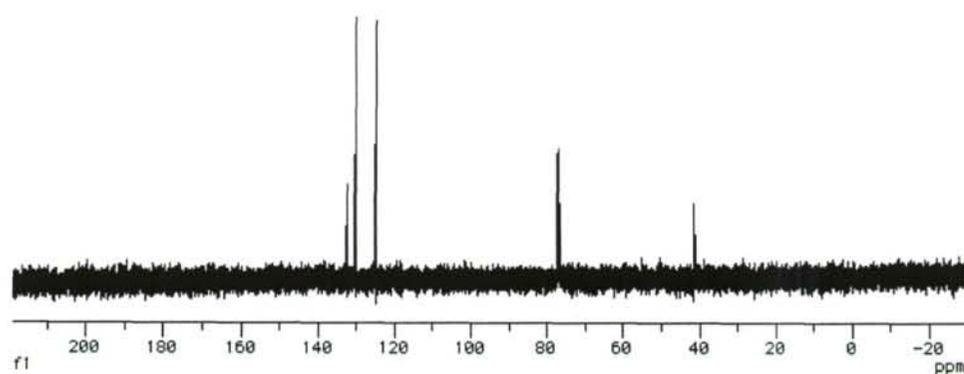


Figura 60. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{MePhSO})_2$

Caracterización de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_2\text{SO})_2$:

Análisis calculados: C: 47,77; H: 3,34; S: 10,63; Mo 15,90. Análisis encontrados: C: 47,52; H: 3,31; S:10,01; Mo: 16,00. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 935 y 905 cm^{-1} , $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1088 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 7,35\text{-}7,50$ ppm (m, 6, CH_{ar}^-), $\delta = 7,55\text{-}7,62$ ppm (m, 4, CH_{ar}^-). RMN de $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 126,5$ ppm, $\delta = 129,5$ ppm, $\delta = 132,4$ ppm.

El espectro de IR aparece representado en la figura 61 mientras los correspondientes a la RMN de ^1H y ^{13}C lo hacen en las figuras 62 y 63 respectivamente.

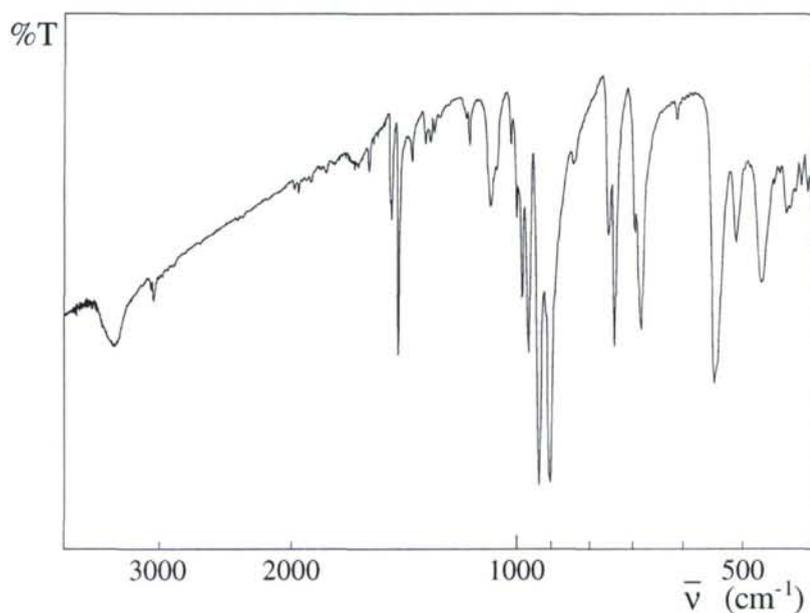


Figura 61. Espectro de I.R. del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_2\text{SO})_2$.

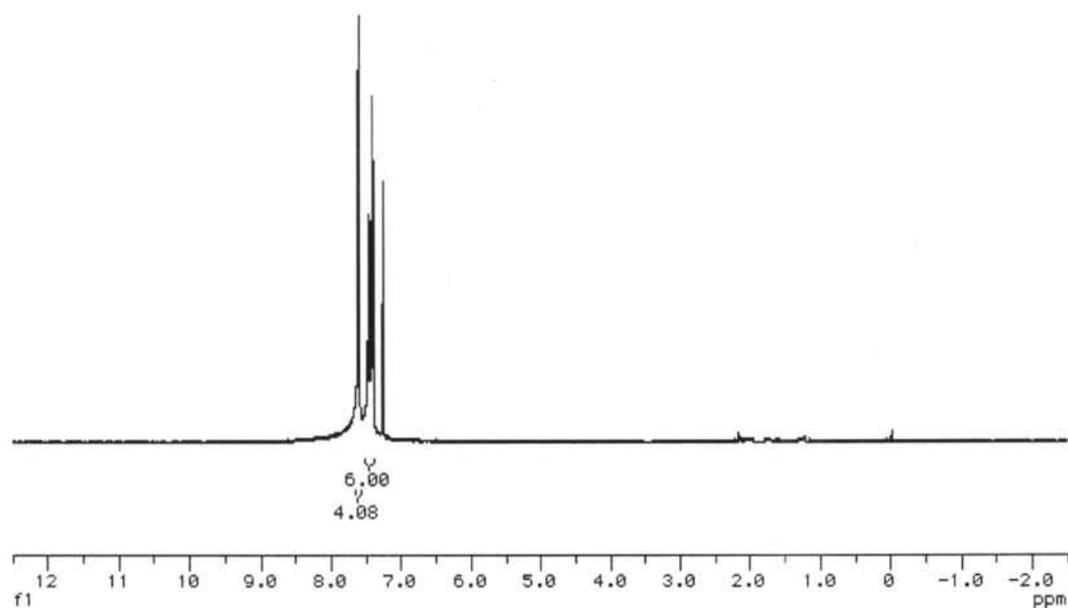


Figura 62. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_2\text{SO})_2$

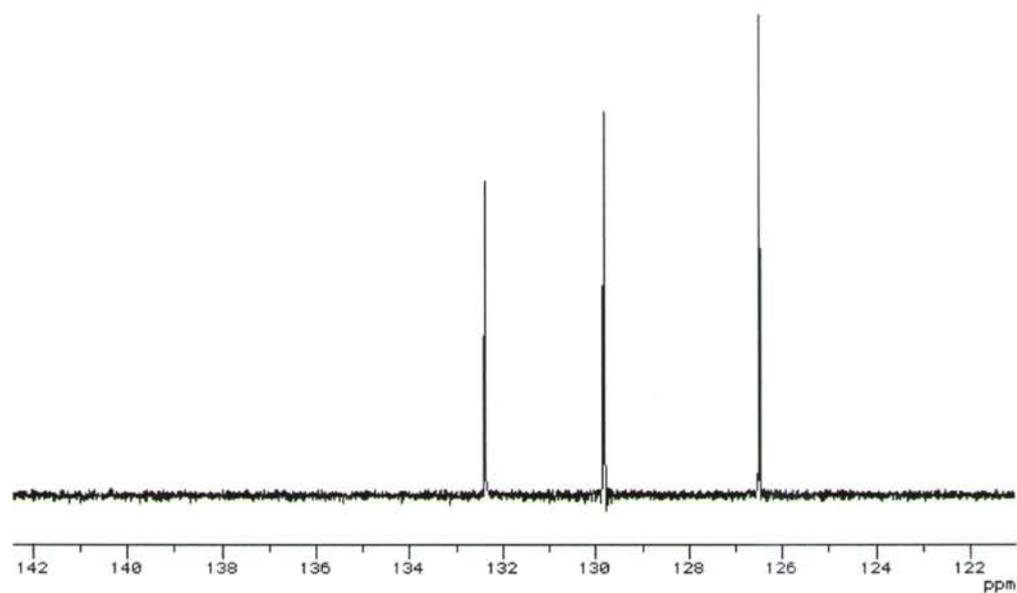


Figura 63. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_2\text{SO})_2$

5.2.3.6 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{Bz}_2\text{SO}$, ToI_2SO , $(p\text{-ClPh})_2\text{SO}$)

Los compuestos han sido preparados por dos vías:

Método a) Sobre 10 ml de la disolución etérea antes preparada, que contiene aproximadamente 2 mmol de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, se añaden, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, 4,2 mmol de L disuelto en 20 ml de CH_2Cl_2 . Se agita la mezcla durante 15 minutos.

El sólido blanco microcristalino obtenido se filtra y se lava con tres porciones de 1 ml de dietiléter y se seca a vacío. Rendimiento: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Bz}_2\text{SO})_2$, 1,253 g (95%); $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{ToI}_2\text{SO})_2$, 1,23 g (93%); $\text{MoO}_2\text{Cl}_2((p\text{-ClPh})_2\text{SO})_2$, 1,36 g (92%).

Método b) A una disolución de 1g (2,9 mmol) de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ en 5 ml de acetona se añaden 6 mmol de L disueltos en 5 ml de acetona. Tras agitar la mezcla durante 10 minutos se añaden 25 ml de dietiléter. El sólido obtenido se filtra, se lava con dos porciones de éter y se seca a vacío. Rendimiento: $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Bz}_2\text{SO})_2$, 1,853 g (97%); $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{ToI}_2\text{SO})_2$, 1,85 g (97%); $\text{MoO}_2\text{Cl}_2((p\text{-ClPh})_2\text{SO})_2$, 2,06 g (96%).

Caracterización de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Bz}_2\text{SO})_2$:

Análisis calculados: C: 50,99; H: 4,28; S: 9,72; Mo: 14,55. Análisis encontrados: C: 50,03; H: 4,17; S: 9,24; Mo: 14,62. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 934 y 897 cm^{-1} , $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1072 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 3,97$ ppm (d, 2, CH_2^-), $\delta = 4,08$ ppm (d, 2, CH_2^-), $\delta = 7,20\text{-}7,40$ ppm (m, 10, CH_{ar}^-). RMN de $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 53,7$ ppm, $\delta = 130,97$ ppm, $\delta = 129,2$ ppm.

Los espectros de IR y RMN de ^1H y ^{13}C se representan en las figuras 64, 65 y 66.

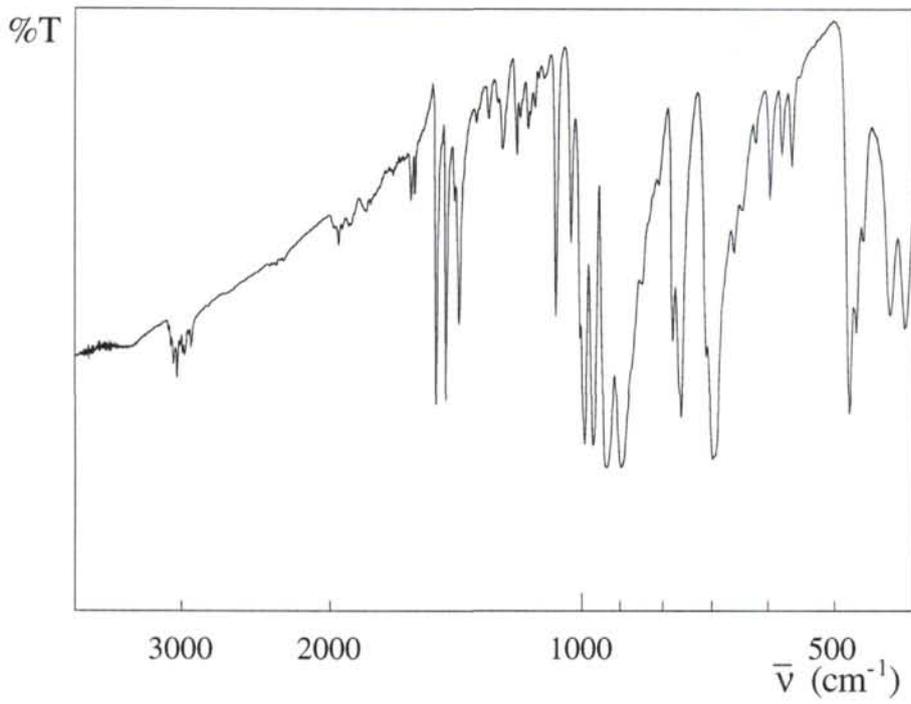


Figura 64. Espectro de I.R. del compuesto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Bz}_2\text{SO})_2$

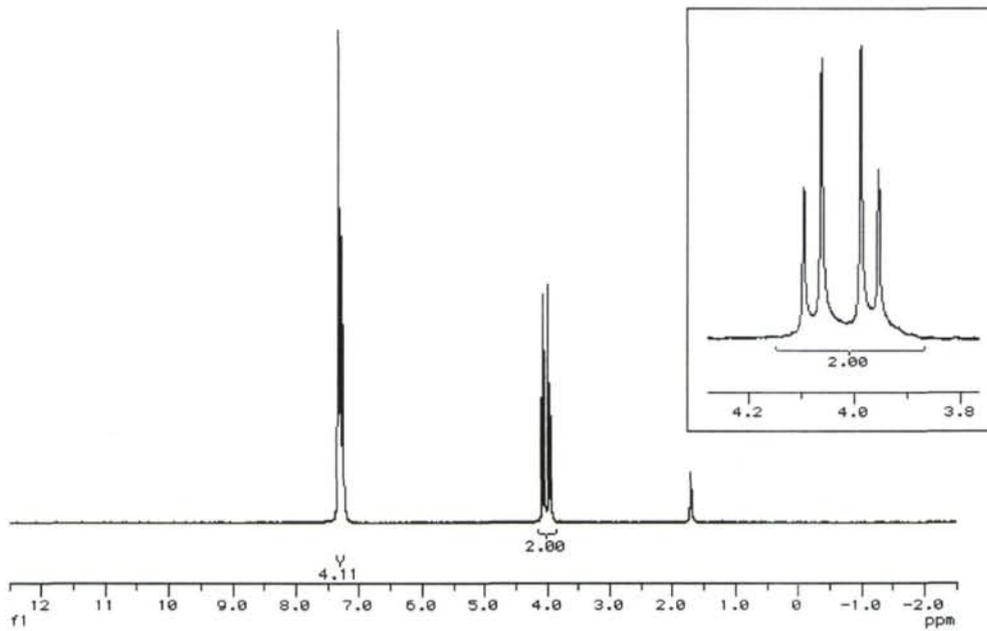


Figura 65. Espectro de RMN de ¹H en CDCl_3 del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Bz}_2\text{SO})_2$

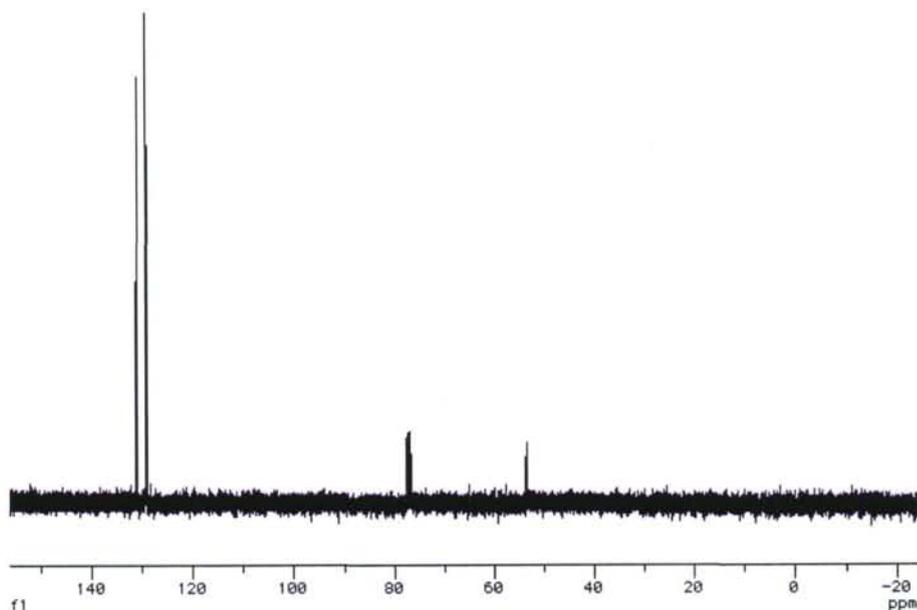


Figura 66. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Bz}_2\text{SO})_2$

Caracterización de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Tol}_2\text{SO})_2$:

Análisis calculados: C: 50,99; H: 4,28; S: 9,72; Mo 14,55. Análisis encontrados: C: 51,13; H: 4,39; S: 8,97; Mo: 14,85. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 937 y 905 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2,35$ ppm (s, 6, CH_3^-), $\delta = 7,18$ ppm (d, 4, $\text{CH}_{\text{ar}\beta^-}$), $\delta = 7,47$ ppm (d, 4, $\text{CH}_{\text{ar}\alpha^-}$). RMN de $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 21,7$ ppm, $\delta = 142,9$ ppm, $\delta = 130,4$ ppm, $\delta = 126,6$ ppm.

El espectro de IR aparece representado en la figura 67 mientras los correspondientes a la RMN de ^1H y ^{13}C lo hacen en las figuras 68 y 69.

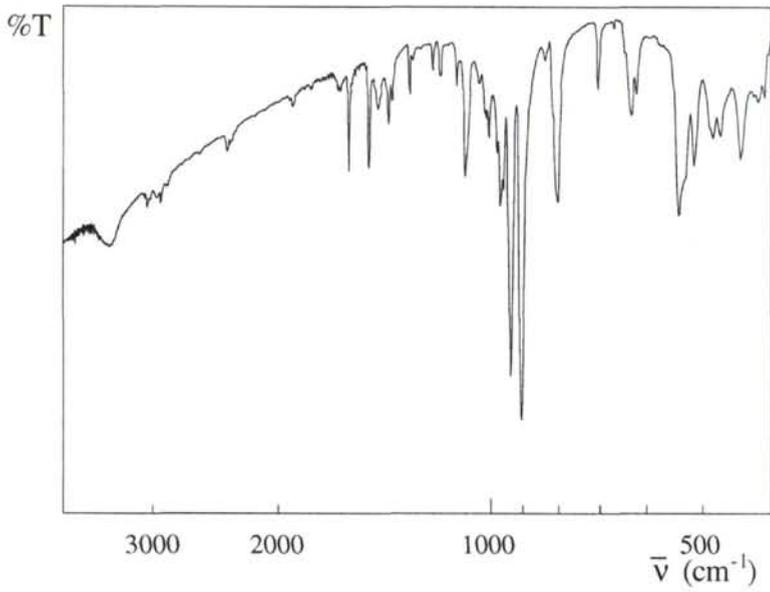


Figura 67. Espectro de I-R. del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Tol}_2\text{SO})_2$

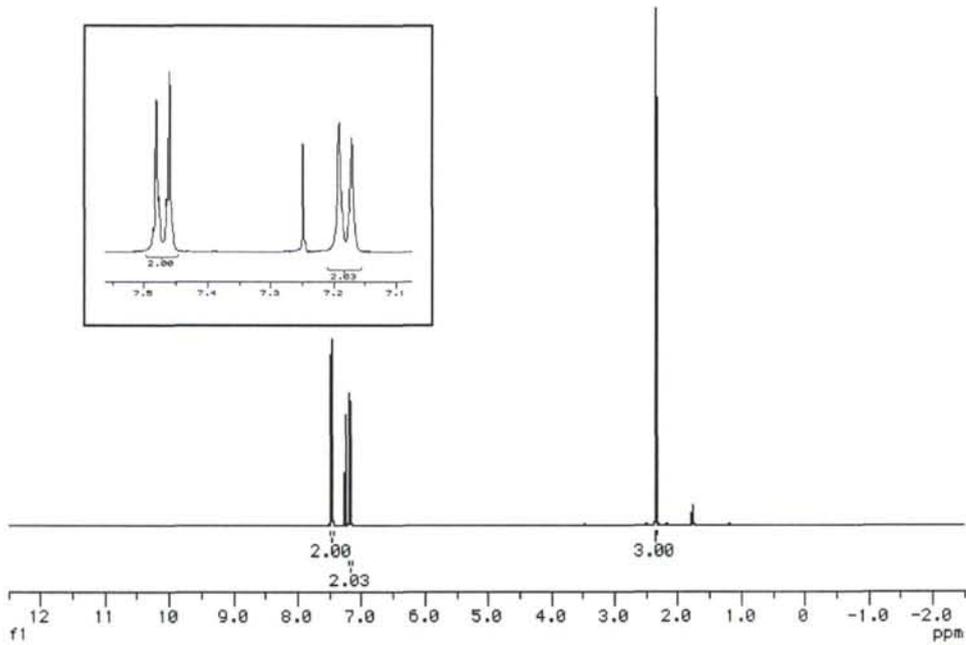


Figura 68. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Tol}_2\text{SO})_2$

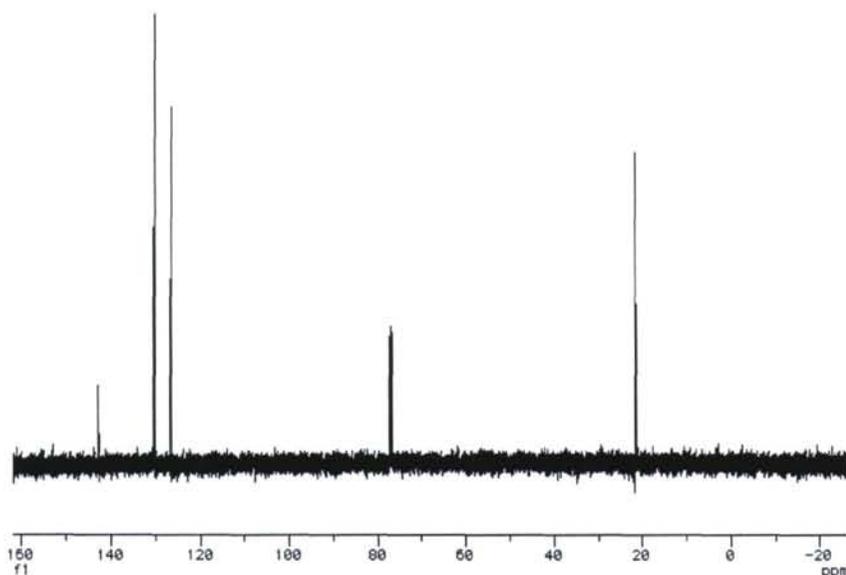


Figura 69. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Tol}_2\text{SO})_2$

Caracterización de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2((p\text{-Cl-Ph})_2\text{SO})_2$:

Análisis calculados: C: 38,89; H: 2,18; S: 8,65; Mo 12,94. Análisis encontrados: C: 38,61; H: 2,07; S: 8,13; Mo: 12,85. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 943 y 915 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 7,42$ ppm (d, 4, $\text{CH}_{\text{ar}\beta^-}$), $\delta = 7,54$ ppm (d, 4, $\text{CH}_{\text{ar}\alpha^-}$). RMN de $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 130,2$ ppm, $\delta = 127,1$ ppm.

En las figuras 70, 71 y 72 se muestran los espectros de I.R, RMN de ^1H y ^{13}C del compuesto.

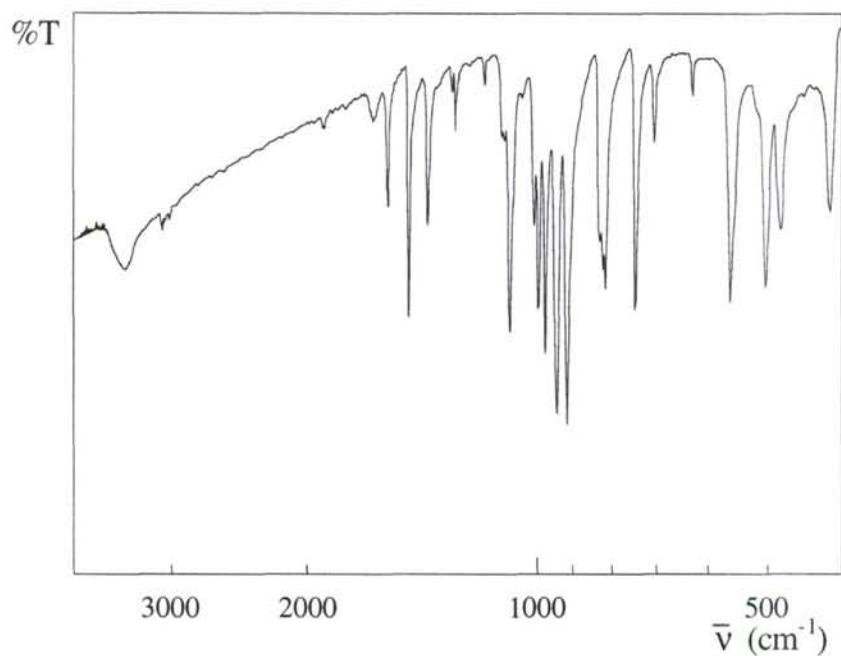


Figura 70. Espectro de I.R. del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2((p\text{-Cl-Ph})_2\text{SO})_2$

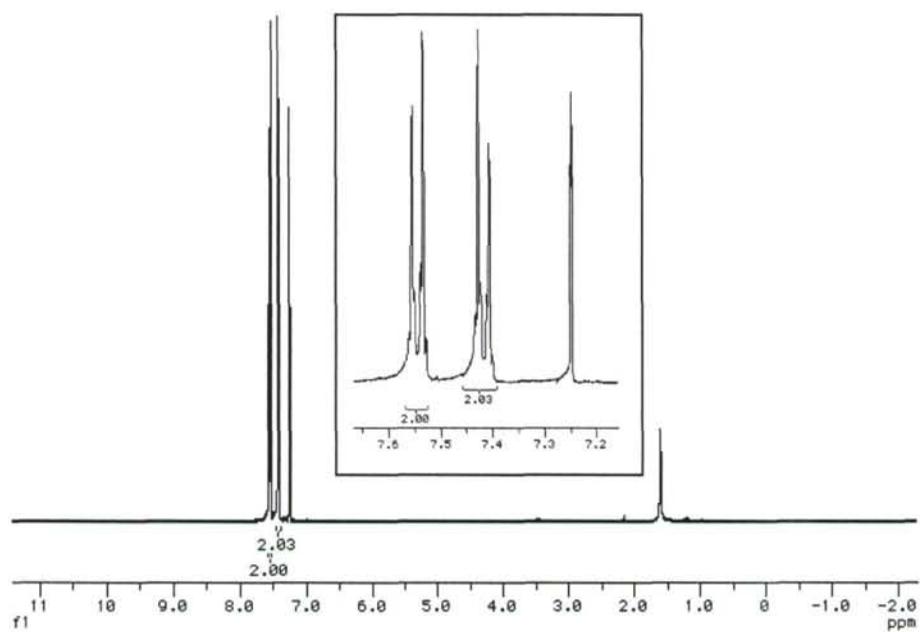


Figura 71. Espectro de RMN de ¹H en CDCl_3 del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2((p\text{-Cl-Ph})_2\text{SO})_2$

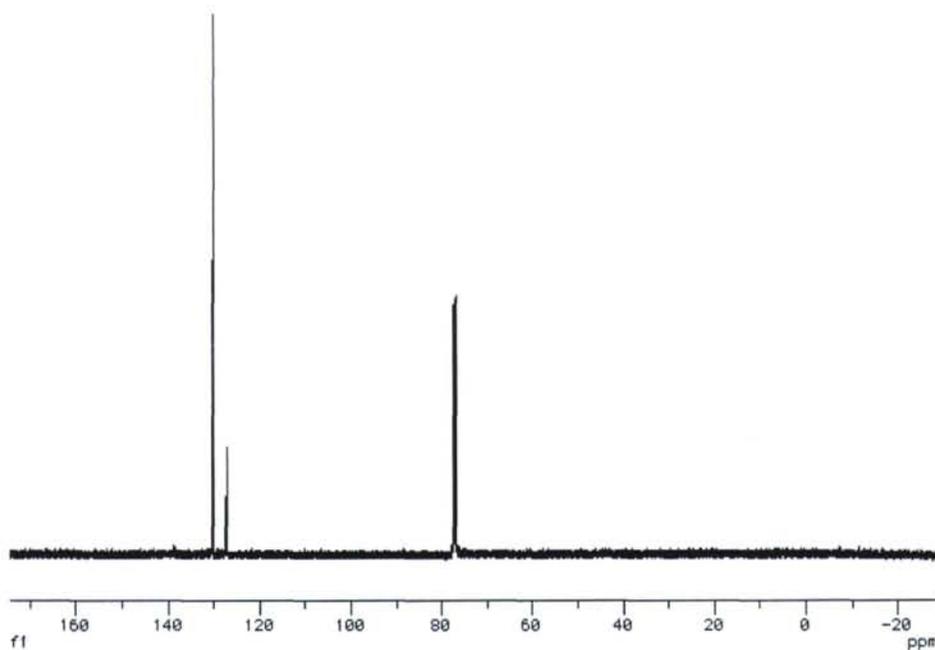


Figura 72. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2((\text{p-Cl-Ph})_2\text{SO})_2$

5.2.3.7 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO-}d_6)_2$

Son tres las vías por las que se ha preparado este compuesto:

Método a) Sobre 5 ml de la disolución etérea preparada anteriormente, que contiene aproximadamente 1 mmol de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, se añaden a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 0,177 g (2,1 mmol) de $\text{DMSO-}d_6$ disueltos en 1 ml de CH_2Cl_2 . Se agita la mezcla durante 5 minutos con lo que se ha formado una cantidad abundante de precipitado.

El sólido blanco microcristalino obtenido se filtra y se lava con tres porciones de 1 ml de dietiléter y se seca a vacío. Rendimiento: 0,345 g (94%).

Método b) El mismo complejo se obtiene al tratar 0,25 g (0,725 mmol) de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ disuelto en 2 ml de acetona con 0,067 g (0,8 mmol) de DMSO-d_6 disuelto en 0,25 ml de acetona. Tras agitar la mezcla durante 10 minutos se añaden 8 ml de dietiléter. El sólido obtenido se filtra, se lava con dos porciones de éter y se seca a vacío. Rendimiento: 0,261 g (98%).

Método c) Se obtiene la misma especie disolviendo 0,25 g (0,700 mmol) de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ en 2 g (23,8 mmol) de DMSO-d_6 . Tras agitar la disolución durante 10 minutos a temperatura ambiente, se añaden 10 ml de metanol. El precipitado obtenido se filtra, se lava con dos porciones de metanol y se seca a vacío. Rendimiento: 0,247 g (96%).

Análisis calculados: C: 13,08; H(D): 6,58; S: 17,47. Análisis encontrados: C: 13,14; H(D): 6,51; S: 17,39. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 918 y 892 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{D})$ 2251 y 2128 cm^{-1} , $\nu(\text{Mo}-\text{O})$ 428 y 408 cm^{-1} . El espectro de IR se muestra en la figura 73.

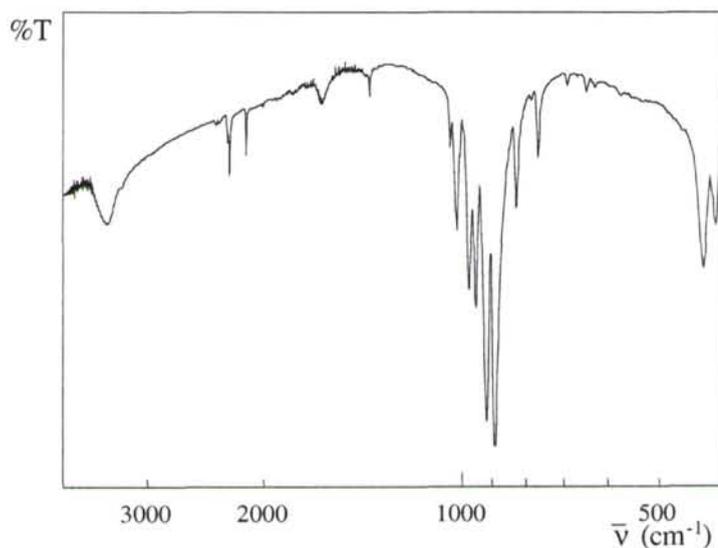


Figura 73. Espectro de I.R. del compuesto $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO-d}_6)_2$

5.2.3.8 Preparación de la disolución etérea de "MoO₂Br₂(H₂O)₂"

Se prepara una disolución de 4,84 g (20 mmol) de Na₂MoO₄·2H₂O en 25 ml de HBr (47%) a temperatura ambiente. A esta mezcla se le añaden 50 ml de dietiléter, se agita vigorosamente durante 2 minutos y se dejan decantar las dos fases. Se recoge la fase orgánica y se repite la extracción con la misma cantidad de éter dos veces más. El conjunto de los tres extractos se seca con 5 g de MgSO₄ anhidro. La disolución resultante se recoge por filtración y el sulfato se lava con 3x3ml de éter. Se consiguen así alrededor de 150 ml de disolución que contiene aproximadamente el 99% del molibdeno original

5.2.3.9 Preparación de [MoO₂Br₂(H₂O)₂].(Et₂O)₂

Se prepara una disolución de 4,84 g (20 mmol) de Na₂MoO₄·2H₂O en 25 ml de HBr (47%) a temperatura ambiente. Se realizan tres extracciones con 50 ml de éter cada una de ellas. El conjunto de los tres extractos se seca con 5 g de MgSO₄ anhidro. La disolución resultante se recoge por filtración, y el sulfato se lava con 3x3ml de éter. La disolución se concentra a vacío en un baño de hielo hasta un volumen aproximado de 25 ml.

Los cristales amarillos formados se filtran, se lavan con 2 ml de dietiléter y se secan a temperatura ambiente en una atmósfera saturada de dietiléter. Rendimiento: 6,25 g (71%).

Análisis calculados: Mo: 21,80; Br: 36,32 Análisis encontrados: Mo: 21,65; Br: 36,51. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 957 y 918 cm⁻¹. IR(Nujol): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 955 y 926 cm⁻¹. RMN de ¹H (acetona-d₆): δ = 6,12 ppm (s, 2H, H₂O); δ = 3,40 ppm (q, 4, CH₂); δ = 1,16 ppm (t, 6, CH₃). Los espectros de IR aparecen representados en las figuras 74 y 75. En la figura 76 se muestra el correspondiente RMN de ¹H en acetona-d₆.

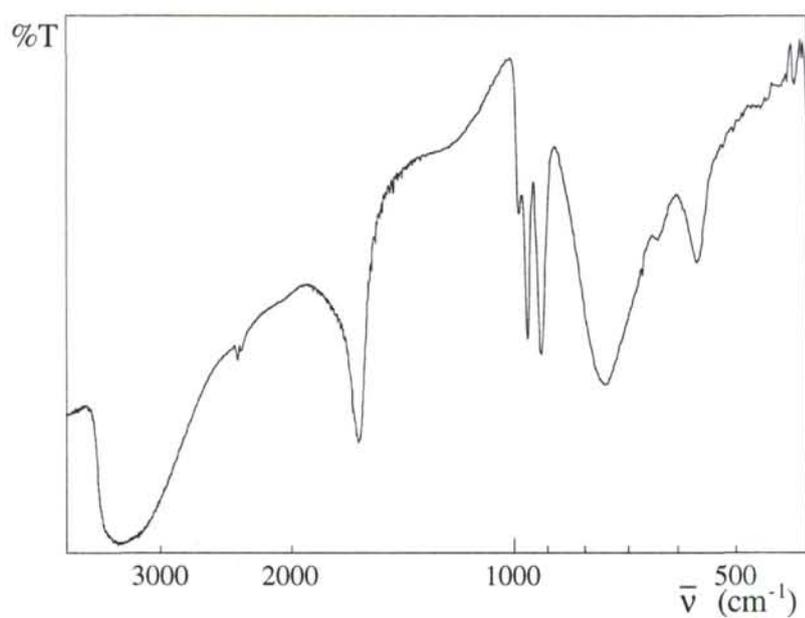


Figura 74. Espectro de I.R.(KBr) del compuesto $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{Et}_2\text{O})_2$

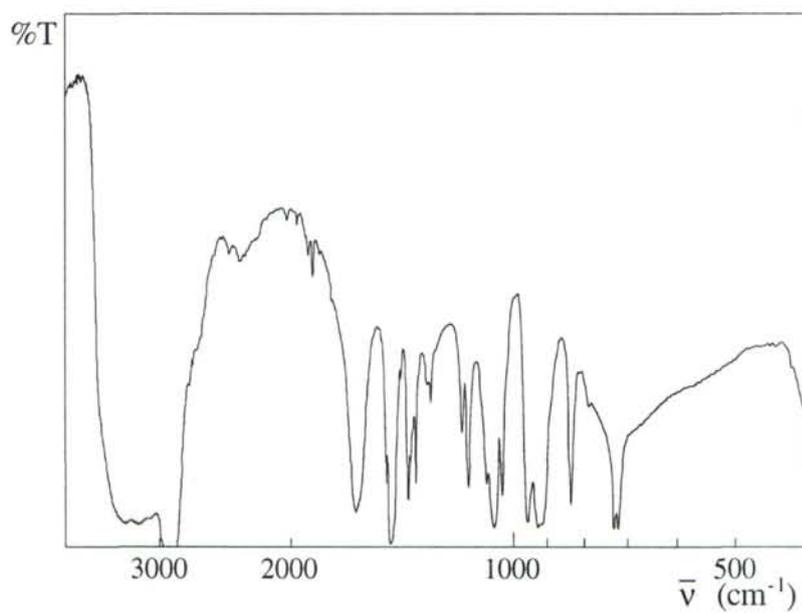


Figura 75. Espectro de I.R.(nujol) del compuesto $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{Et}_2\text{O})_2$

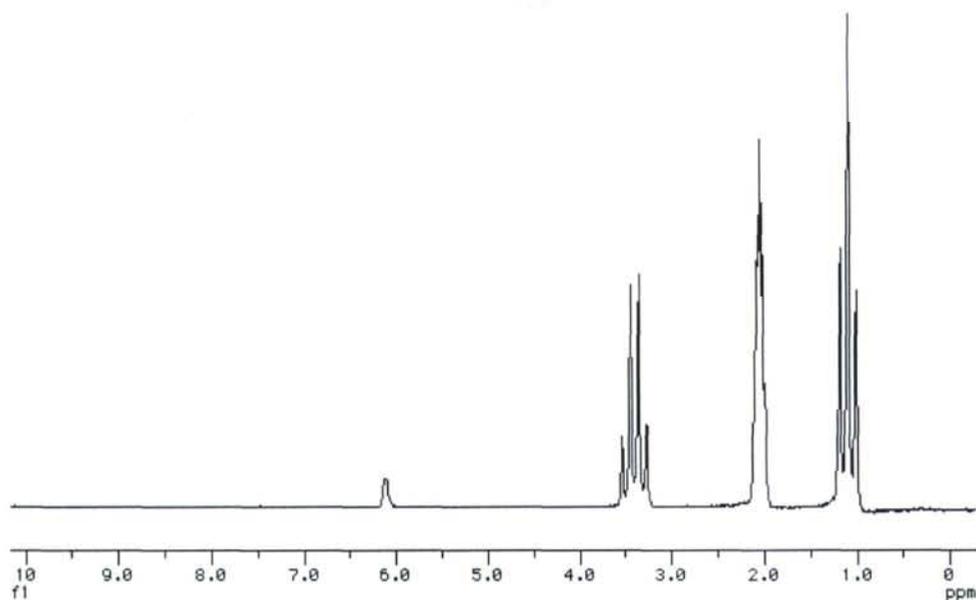


Figura 76. Espectro de RMN de ^1H en acetona- d_6 de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{Et}_2\text{O})_2$

5.2.3.10 Preparación de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{dioxano, glime}$)

Sobre 15 ml de la disolución etérea preparada anteriormente, que contiene aproximadamente 2 mmol de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, se añaden a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 4 mmol de L. La disolución resultante se concentra a vacío hasta tener alrededor de 10 ml y se enfría a -40°C .

Los cristales amarillos formados se filtran, se lavan con 2 ml de dietiléter y se secan a temperatura ambiente en una atmósfera saturada del eter correspondiente. Rendimiento: $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2\cdot(\text{dioxano})_2$, 0,76 g (76%); $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2\cdot(\text{glime})_2$, 0,75 g (74%).

Caracterización de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{dioxano})_2$:

Análisis calculados: C: 19,22; H: 4,03, Mo: 19,19, Br: 31,96. Análisis encontrados: C: 19,32; H: 4,12. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 953 y 911 cm^{-1} . RMN de ^1H (acetona- d_6): $\delta = 6,06$ (s, 2, H_2O); $\delta = 3,59$ (s, 8, CH_2). RMN de ^1H (CDCl_3): 1,65 (s, 2, H_2O); 3,69 (s, 8, CH_2).

El espectro de IR aparece representado en la figura 77, mientras los correspondientes al RMN ^1H lo hacen en las figuras 78 y 79.

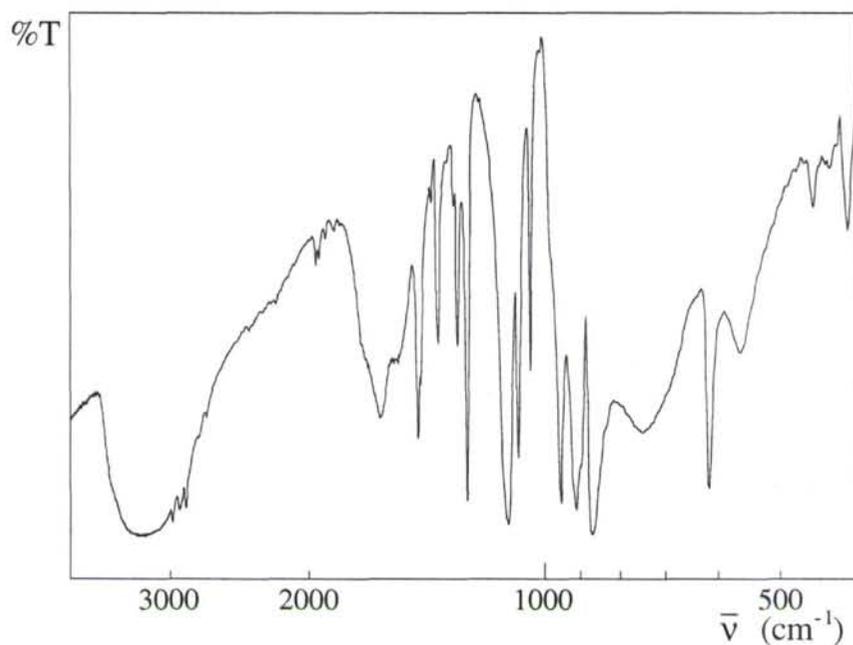


Figura 77. Espectro de I.R del compuesto $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{dioxano})_2$

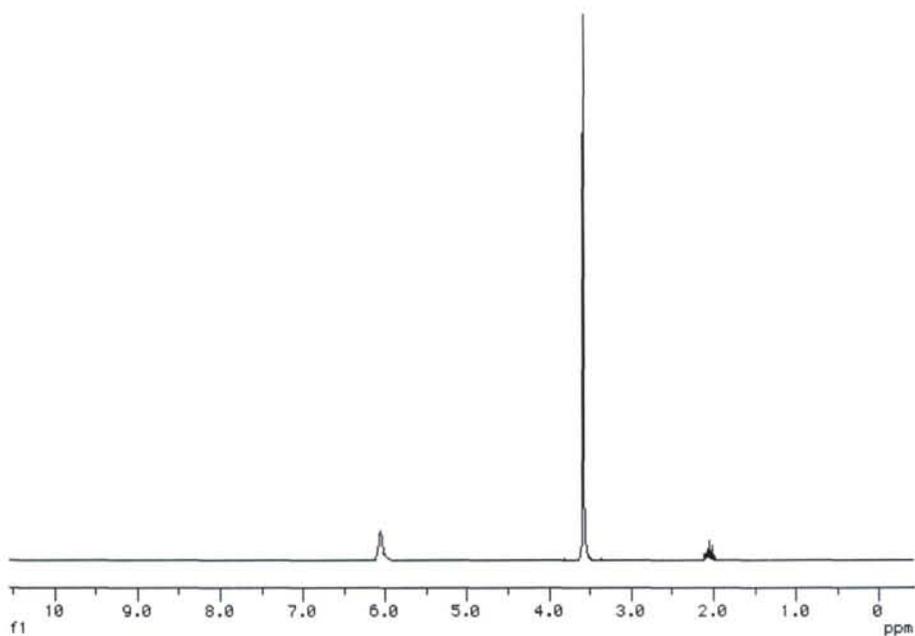


Figura 78. Espectro de RMN de ^1H en acetona- d_6 de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{dioxano})_2$

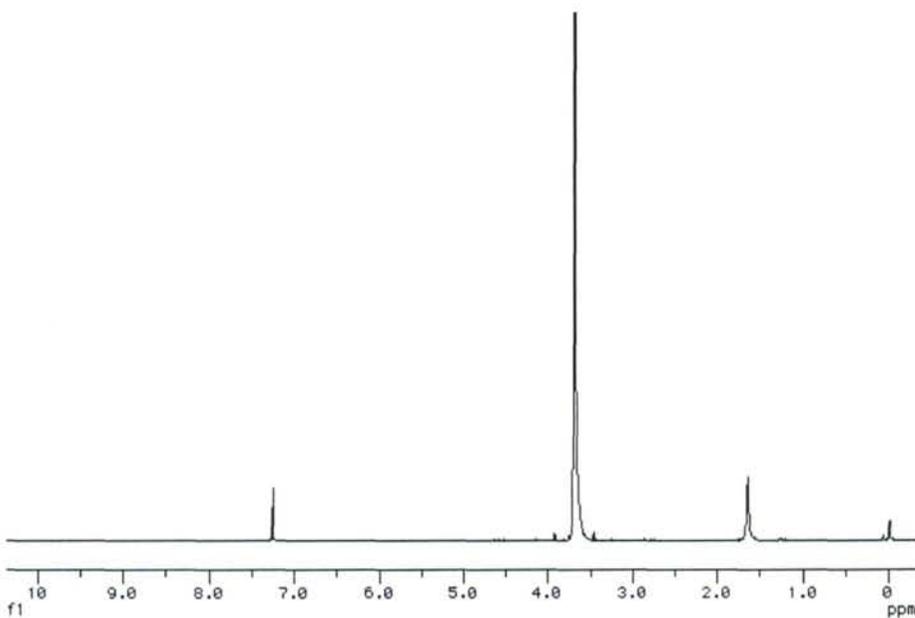


Figura 79. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{dioxano})_2$

Caracterización de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{glime})_2$:

Análisis calculados: Mo: 19,03; Br: 31,71 Análisis encontrados: Mo: 19,15; Br: 31,90. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 959 y 922 cm^{-1} . RMN de ^1H (acetona- d_6): $\delta = 6.44\text{ ppm}$ (s, 2H, H_2O), $\delta = 3.57\text{ ppm}$ (s, 4H, CH_2), $\delta = 3.42\text{ ppm}$ (s, 6H, CH_3). RMN de ^1H (CDCl_3): $\delta = 1,80\text{ ppm}$ (s, 2, H_2O); $\delta = 3,60\text{ ppm}$ (s, 8, CH_2).

Los espectros IR se muestran en las figuras 80 y 81. En las figuras 82 y 83 aparecen representados los correspondientes RMN de ^1H en acetona y cloroformo deuterados.

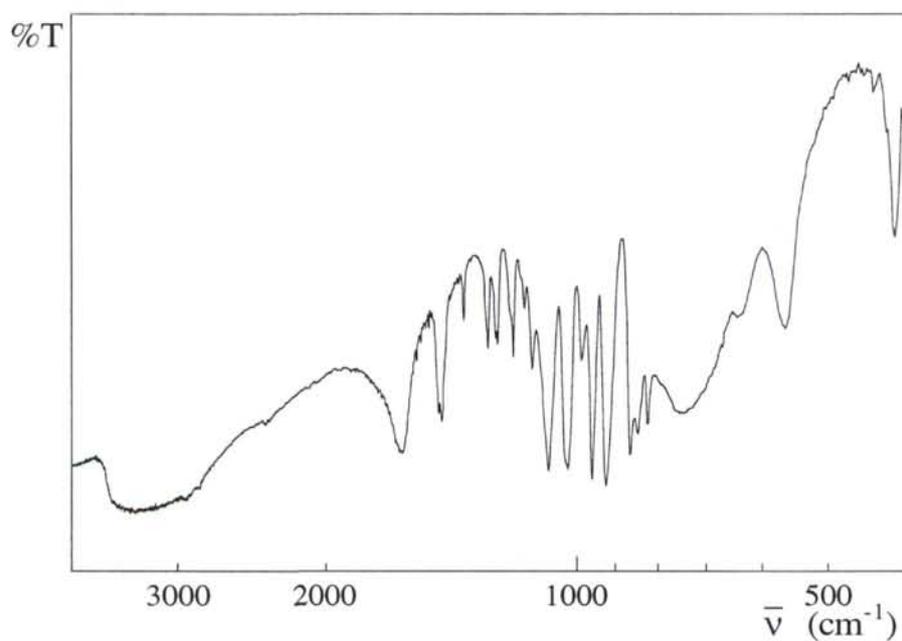


Figura 80. Espectro de I.R.(KBr) del compuesto $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2].(\text{glime})_2$

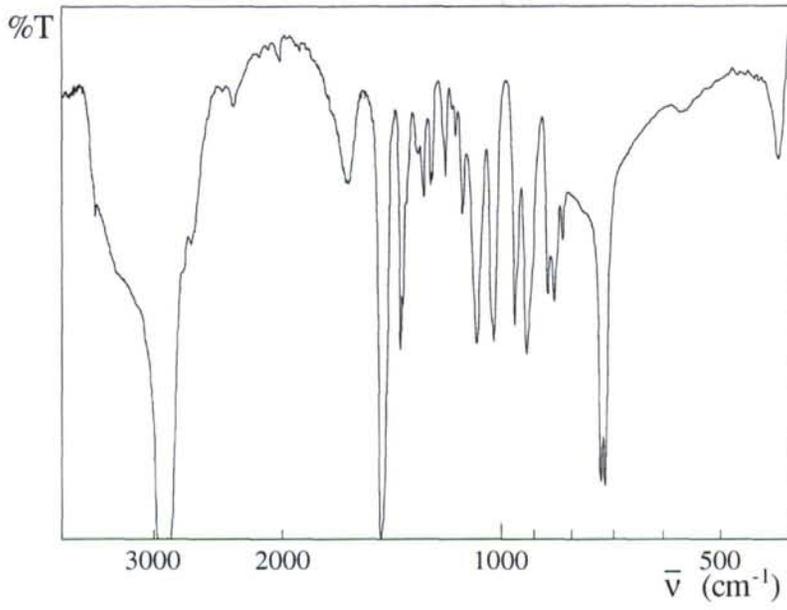


Figura 81. Espectro de I.R.(nujol) del compuesto $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{glime})_2$

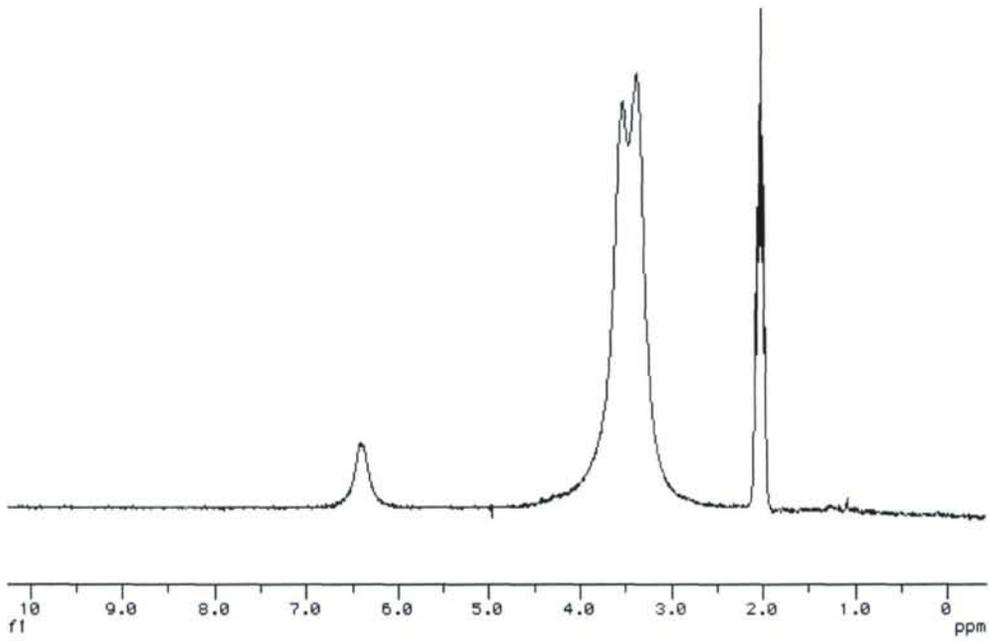


Figura 82. Espectro de RMN de ^1H en acetona- d_6 de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{glime})_2$

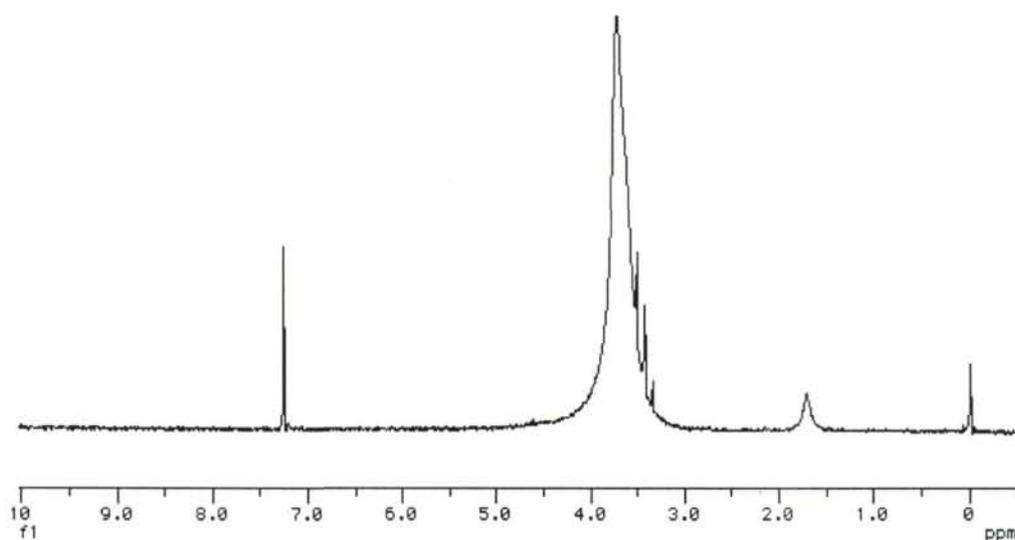


Figura 83. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{glime})_2$

5.2.3.11 Preparación de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{diglime})$

Sobre 15 ml de la disolución etérea, preparada anteriormente que contiene aproximadamente 2 mmol de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ se añaden, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, 0,537 g (4 mmol) de diglime. La disolución resultante se concentra a vacío hasta tener alrededor de 10 ml y se enfría a -40°C .

Los cristales amarillos formados se filtran, se lavan con 2 ml de dietiléter y se secan a temperatura ambiente en una atmósfera dinámica de aire saturado de diglime. Rendimiento: 0,75 g (82%).

Análisis calculados: C: 15,74; H: 3,96; Mo:20,95; Br:34,90. Análisis encontrados: C: 15,84; H: 3,89. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 951 y 913 cm^{-1} . RMN de ^1H (acetona- d_6): $\delta = 5,08$ ppm (s, 4, H_2O), $\delta = 3,51$ ppm (s, 8, CH_2), $\delta = 3,29$ ppm (s, 6, CH_3). RMN de ^1H (CDCl_3): $\delta = 1,82$ (s, 4, H_2O); $\delta = 3,92$ (s, 8, CH_2), $\delta = 3,62$ ppm (s, 6, CH_3).

El espectro IR aparece representado en la figura 84 mientras los correspondientes al RMN de ^1H en acetona- d_6 y CDCl_3 se muestran en las figuras 85 y 86 respectivamente.

En la tabla 23 se recogen los datos cristalográficos del compuesto.

Tabla 23: Datos cristalográficos para el complejo $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. (diglime)

Fórmula empírica		$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{MoO}_7$	
Formula weight	457.96	Index ranges	-16<=h<=16, -18<=k<=13, -20<=l<=22
Temperature	298(2) K	Reflections collected	14977
Wavelength	0.71073 Å	Independent reflections	3527
Crystal system	Orthorhombic	Absorption correction	[R(int) = 0.0509] Sadabs
Space group	Pbca	Max. and min. Transmission	1.000000 and 0.619621
Unit cell dimensions	a = 12.3461(4) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 13.8164(4) Å $\beta = 90^\circ$ c = 16.8341(5) Å $\gamma = 90^\circ$	Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Volume	2871.5(2) Å ³	Data / restraints / parameters	3527 / 0 / 150
Z	8	Goodness-of-fit on F^2	1.025
Density (calculated)	2.119 Mg/m ³	Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0301, wR2 = 0.0705
Absorption coefficient	6.493 mm ⁻¹	R indices (all data)	R1 = 0.0452, wR2 = 0.0759
F(000)	1776	Extinction coefficient	0.00232(11)
Crystal size	0.50 × 0.40 × 0.25 mm ³	Largest diff. peak and hole	0.827 and -1.343 e.Å ⁻³
Theta range for data collection	2.42 to 28.24°.		

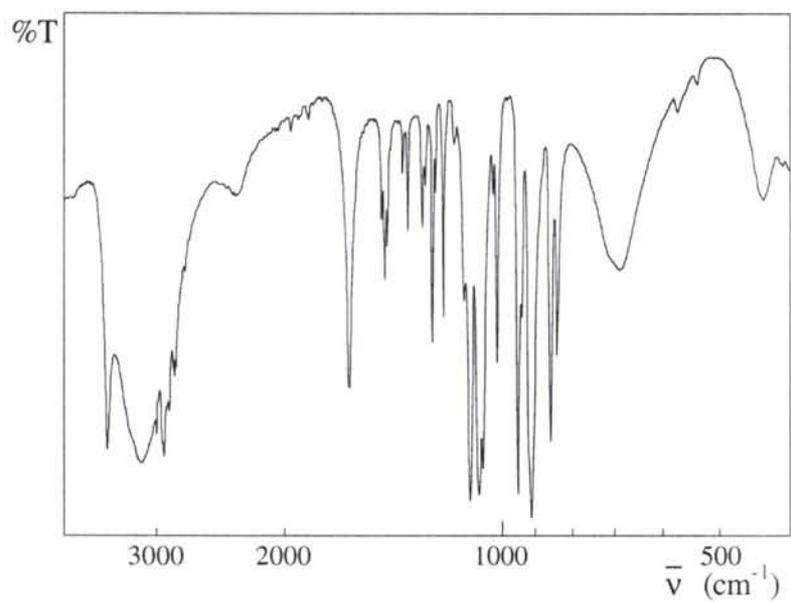


Figura 84. Espectro de I.R del compuesto $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{diglime})$

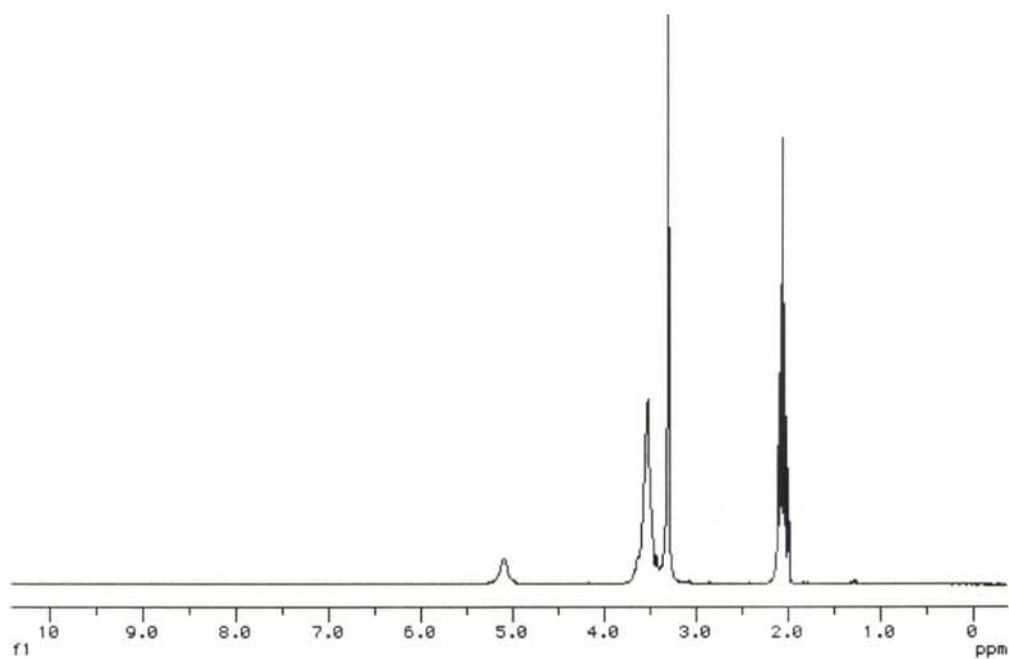


Figura 85. Espectro de RMN de ¹H en acetona-d₆ de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{diglime})$

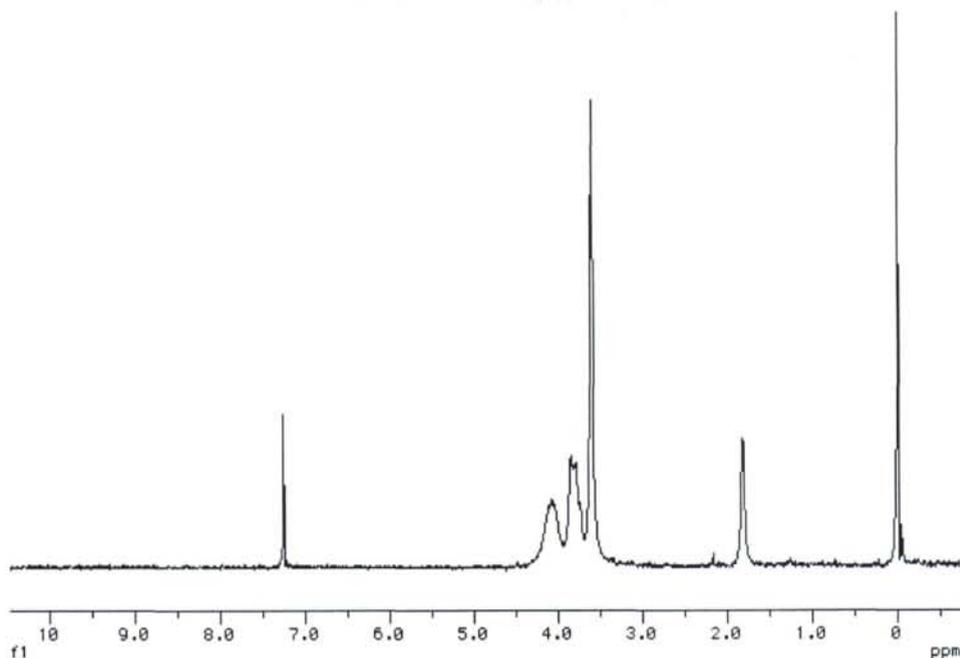


Figura 86. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{diglime})$

5.2.3.12 Preparación de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ (triglime)

Sobre 15 ml de la disolución etérea, preparada anteriormente que contiene aproximadamente 2 mmol de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ se añaden, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, 0,178 g (1 mmol) de triglime. Se mantiene la agitación durante 5 minutos.

Los cristales amarillos formados se filtran, se lavan con 2 ml de dietiléter y se secan a temperatura ambiente en una atmósfera dinámica de aire saturado de triglime. Rendimiento: 1,338 g (81%).

Análisis calculados: C: 11,64; H: 3,17; Mo: 23,24; Br: 38,70. Análisis encontrados: C: 11,86; H: 3,21, Mo: 22,98; Br: 39,12. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 955 y 913 cm^{-1} . RMN de ^1H (acetona- d_6): $\delta = 4,82$ ppm (s, 8, H_2O), $\delta = 3,58$ ppm (s, 12, CH_2), $\delta = 3,31$ ppm (s, 6, CH_3). RMN de ^1H (CDCl_3): $\delta = 1,88$ (s, 8, H_2O); $\delta = 3,82$ (s, 12, CH_2), $\delta = 3,66$ ppm (s, 6, CH_3).

El espectro IR aparece representado en la figura 87. Los correspondientes RMN de ^1H en acetona- d_6 y CDCl_3 se muestran en las figuras 88 y 89 respectivamente

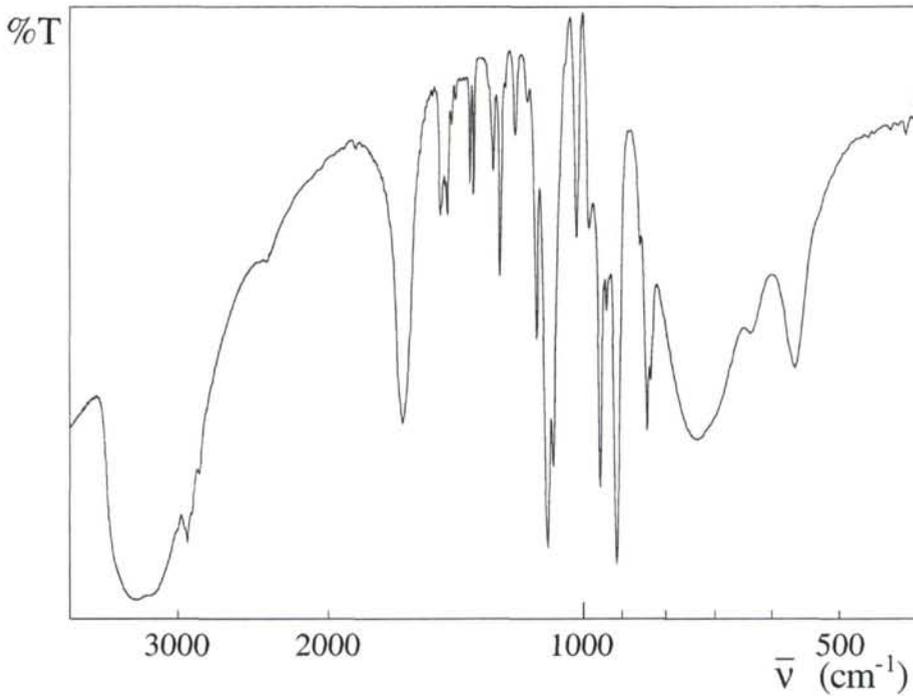


Figura 87. Espectro de I.R del compuesto $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot (\text{triglime})$

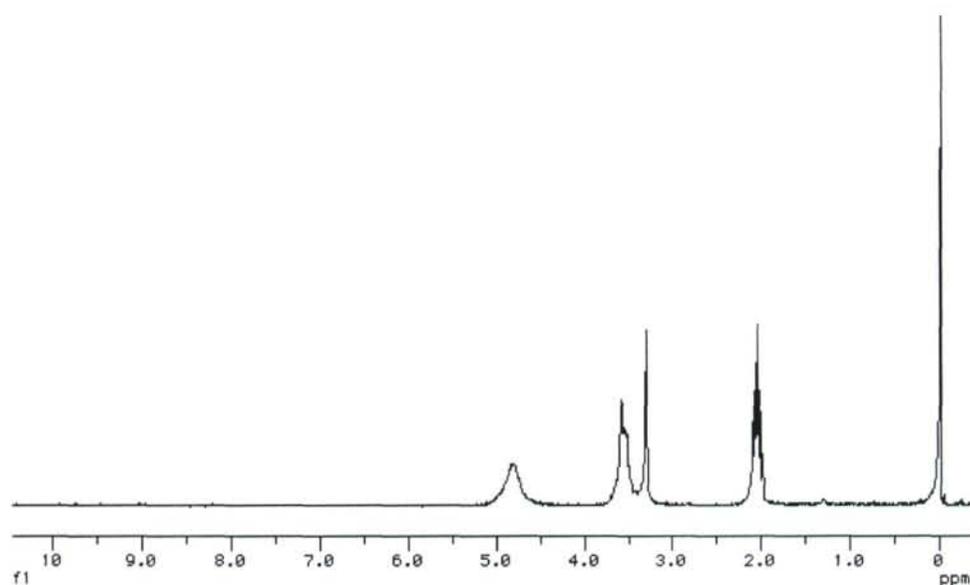


Figura 88. Espectro de RMN de ^1H en acetona- d_6 de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$.(triglime)

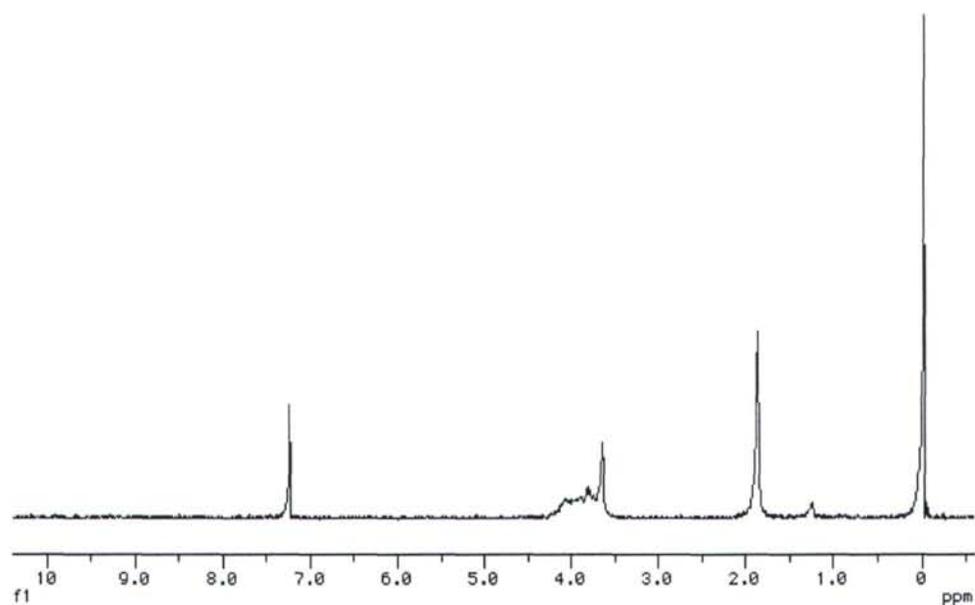


Figura 89. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$.(triglime)



5.2.3.13 Preparación de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{L})$ ($\text{L} = \text{triglime, tetraglime}$)

Sobre 15 ml de la disolución etérea, preparada anteriormente que contiene aproximadamente 2 mmol de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, se añaden a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 2 mmol de L. Se mantiene la agitación durante 5 minutos.

Los cristales amarillos formados se filtran, se lavan con 2 ml de dietiléter y se secan a temperatura ambiente en una atmósfera dinámica de aire saturado de triglime. Rendimiento: $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{triglime})$, 0,85 g (85%); $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{tetraglime})$, 0,98 g (90%).

Caracterización de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot (\text{triglime})$:

Análisis calculados: C: 19,14; H: 4,42; Mo: 19,11; Br: 31,83. Análisis encontrados: C: 19,06; H: 4,25. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 955 y 913 cm^{-1} . RMN de ^1H (acetona- d_6): $\delta = 5,42$ ppm (s, 4, H_2O), $\delta = 3,59$ ppm (s, 12, CH_2), $\delta = 3,31$ ppm (s, 6, CH_3). RMN de ^1H (CDCl_3): $\delta = 3,02$ (s, 4, H_2O); $\delta = 3,83$ (s, 12, CH_2), $\delta = 3,59$ ppm (s, 6, CH_3).

En la figura 90 se muestra el espectro de I.R del complejo, y en las figuras 91 y 92 los correspondientes RMN de ^1H en acetona- d_6 y cloroformo deuterado.

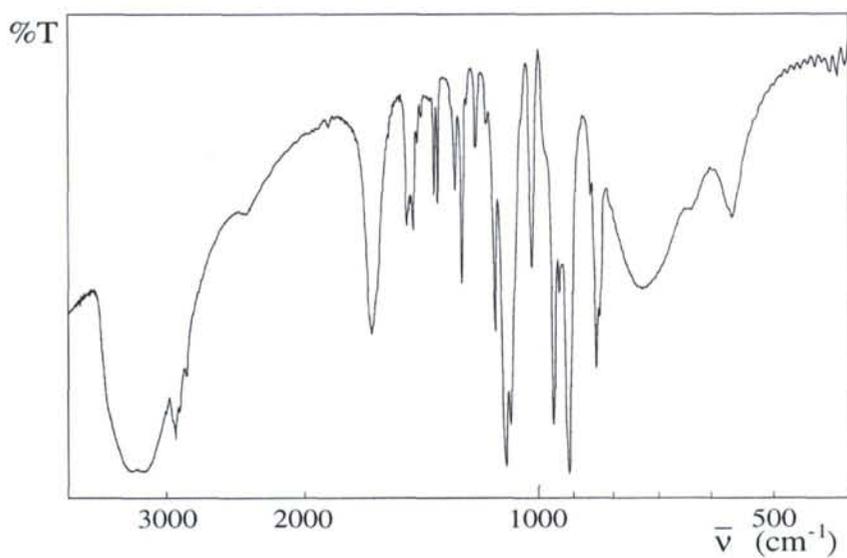


Figura 90. Espectro de I.R del compuesto $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{triglime})$

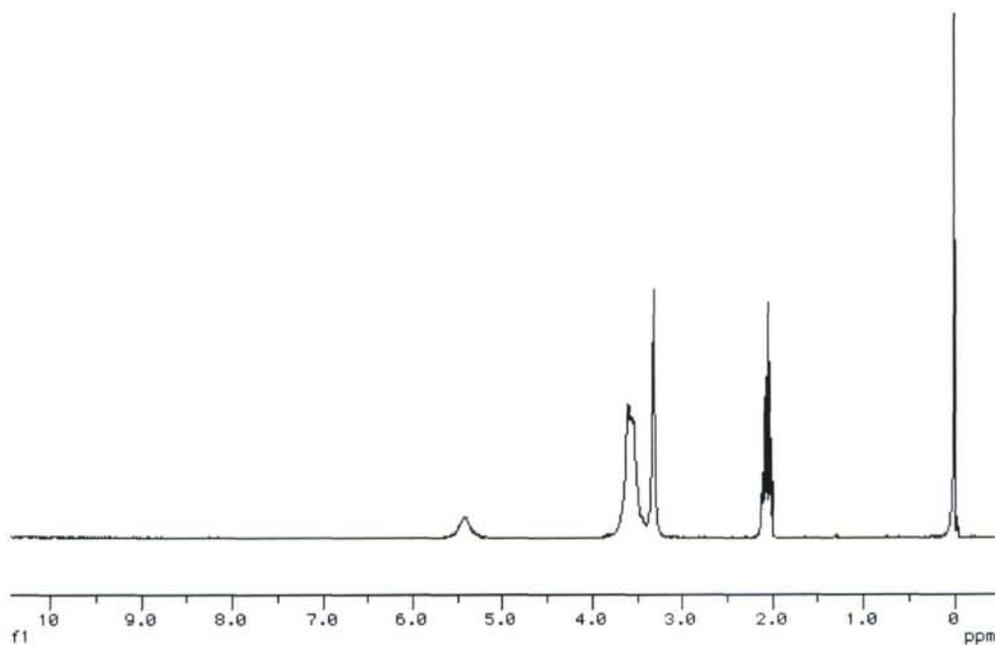


Figura 91. Espectro de RMN de ¹H en acetona-d₆ de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{triglime})$

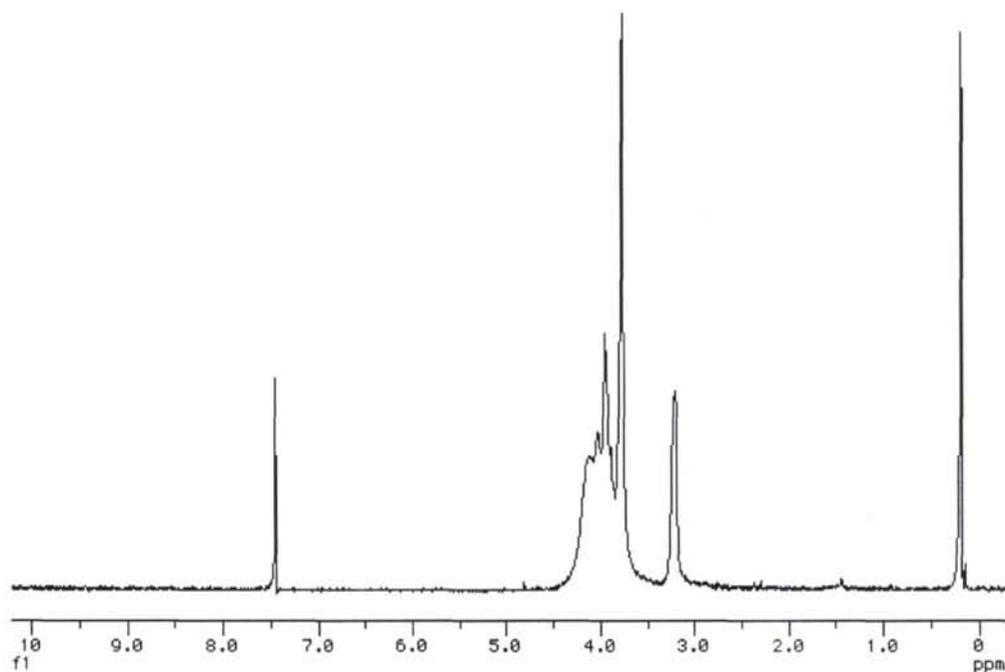


Figura 92. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{triglime})$

Caracterización de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{tetraglime})$:

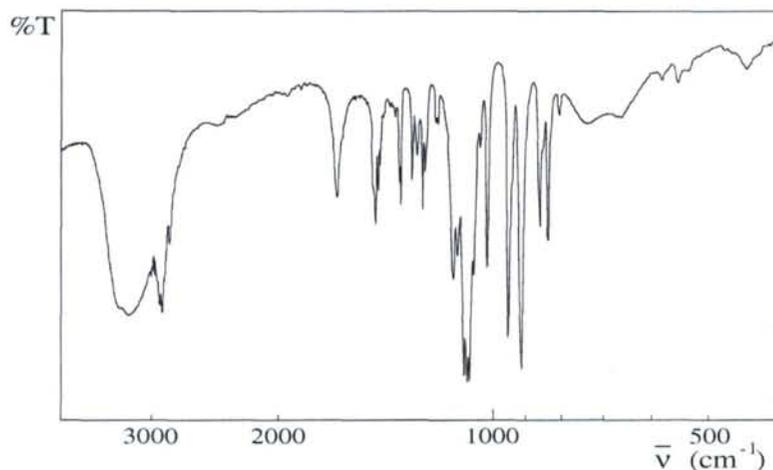
Análisis calculados: C: 22,00; H: 4,80; Mo: 17,57; Br: 29,27. Análisis encontrados: C: 22,09; H: 4,72. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 952 y 913 cm^{-1} . RMN de ^1H (acetona- d_6): $\delta = 3,84$ ppm (s, 4, H_2O), $\delta = 3,58$ ppm (s, 16, CH_2), $\delta = 3,30$ ppm (s, 6, CH_3). RMN de ^1H (CDCl_3): $\delta = 3,27$ (s, 4, H_2O); $\delta = 3,82$ (s, 16, CH_2), $\delta = 3,55$ ppm (s, 6, CH_3).

En la tabla 24 se recogen los datos cristalográficos correspondientes al complejo $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot(\text{tetraglime})$.

El espectro IR aparece representado en la figura 93 mientras los correspondientes al RMN de ^1H lo hacen en las figuras 94 y 95.

Tabla 24: Datos cristalográficos para el complejo $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{tetraglime})$

Fórmula empírica		$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{Br}_2\text{MoO}_9$	
Formula weight	546.07	Index ranges	-11<=h<=11, -38<=k<=32, -11<=l<=8
Temperature	298(2) K	Reflections collected	13721
Wavelength	0.71073 Å	Independent reflections	4945 [R(int) = 0.0727]
Crystal system	Monoclinic	Completeness to theta = 28.25°	98.9 %
Space group	P2(1)/c	Absorption correction	Empirical
Unit cell dimensions	a = 9.01090(10) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 29.2417(4) Å $\beta = 115.65^\circ$ c = 8.506 Å $\gamma = 90^\circ$	Max. and min. Transmission	0.2937 and 0.2051
Volume	2020.38(4) Å ³	Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Z	4	Data / restraints / parameters	4945 / 0 / 200
Density (calculated)	1.795 Mg/m ³	Goodness-of-fit on F ²	0.940
Absorption coefficient	4.637 mm ⁻¹	Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0432, wR2 = 0.0858
F(000)	1080	R indices (all data)	R1 = 0.0815, wR2 = 0.1128
Crystal size	0.50 × 0.40 × 0.35mm ³	Extinction coefficient	0.0067(4)
Theta range for data collection	1.39 to 28.25°	Largest diff. peak and hole	1.055 and - 0.879 e.Å ⁻³

Figura 93. Espectro de I.R del compuesto $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{tetraglime})$

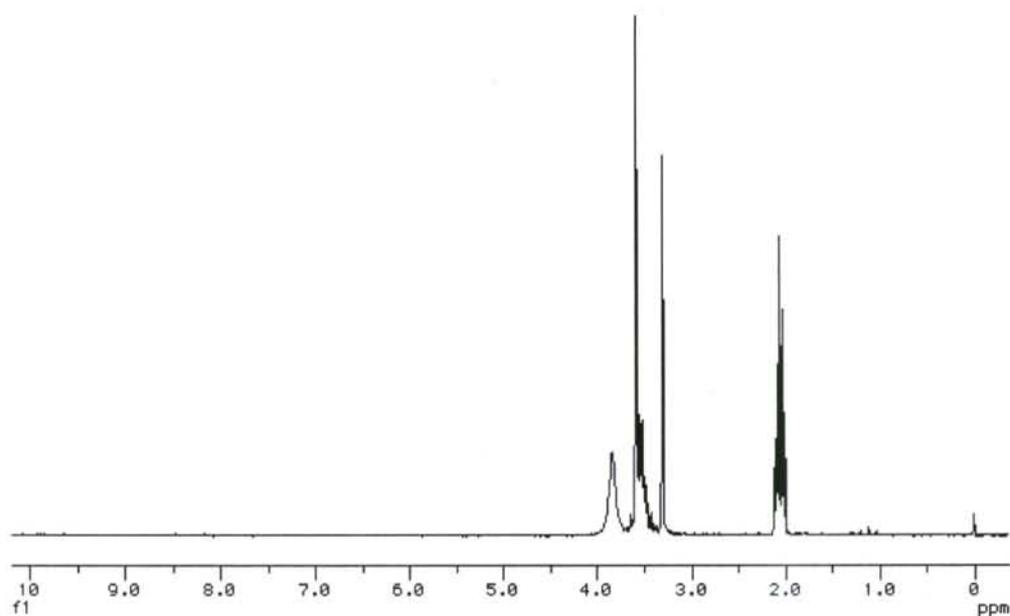


Figura 94. Espectro de RMN de ¹H en acetona-d₆ de [MoO₂Br₂(H₂O)₂].(tetraglime)

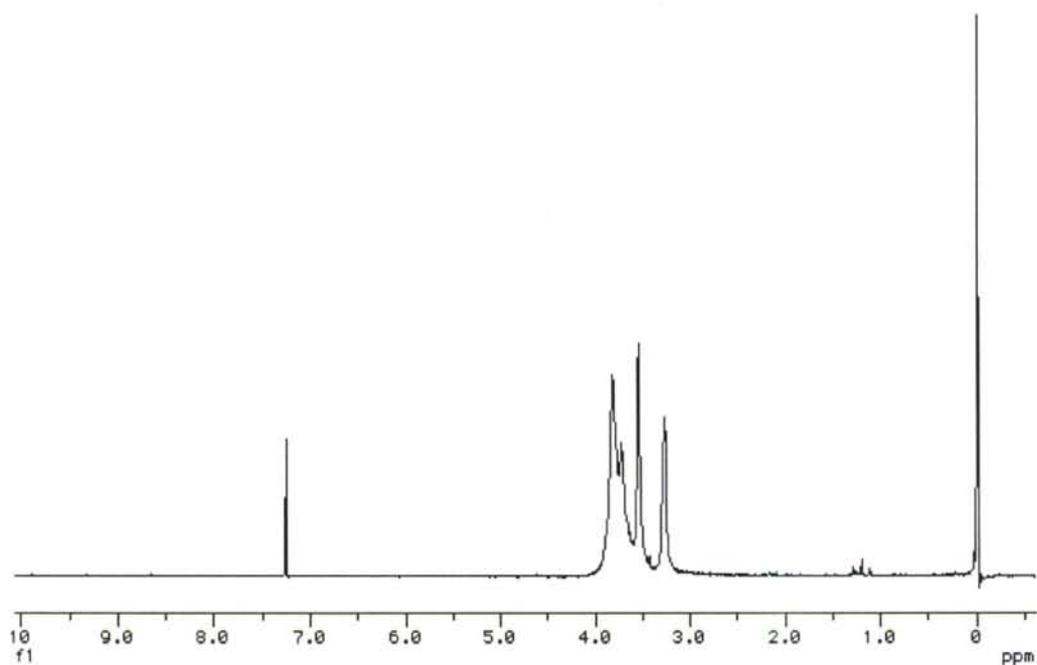


Figura 95. Espectro de RMN de ¹H en CDCl₃ de [MoO₂Br₂(H₂O)₂].(tetraglime)

5.2.3.14 Preparación de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_3 \cdot (\text{tetraglime})_2$

Sobre 15 ml de la disolución etérea, preparada anteriormente que contiene aproximadamente 2 mmol de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, se añaden, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, 0,22 g (1 mmol) de tetraglime. Se mantiene la agitación durante 15 minutos.

Los cristales amarillos formados se filtran, se lavan con 2 ml de dietiléter y se secan a temperatura ambiente en una atmósfera dinámica de aire saturado de tetraglime. Rendimiento: con respecto a la tetraglime: 0,49 g (70%).

Análisis calculados: C: 16,97; H: 3,99; Mo: 20,33; Br: 33,86. Análisis encontrados: C: 17,21; H: 3,79, Mo: 20,54. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 952 y 913 cm^{-1} . RMN de ^1H (acetona- d_6): $\delta = 3,97$ ppm (s, 6, H_2O), $\delta = 3,58$ ppm (s, 16, CH_2), $\delta = 3,30$ ppm (s, 6, CH_3). RMN de ^1H (CDCl_3): $\delta = 2,54$ (s, 6, H_2O); $\delta = 3,88$ (s, 16, CH_2), $\delta = 3,62$ ppm (s, 6, CH_3). El espectro de I.R. del compuesto se muestra en la figura 96 y los RMN de ^1H lo hacen en las figuras 97 y 98.

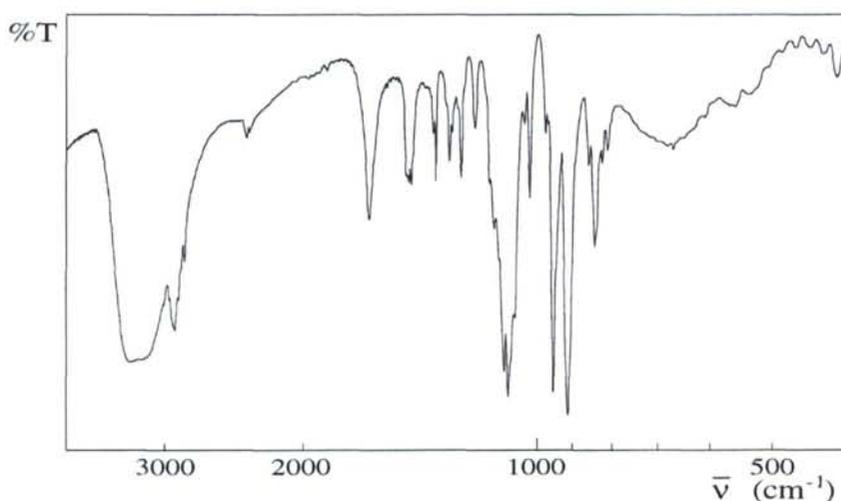


Figura 96. Espectro de I.R. del compuesto $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_3 \cdot (\text{tetraglime})_2$

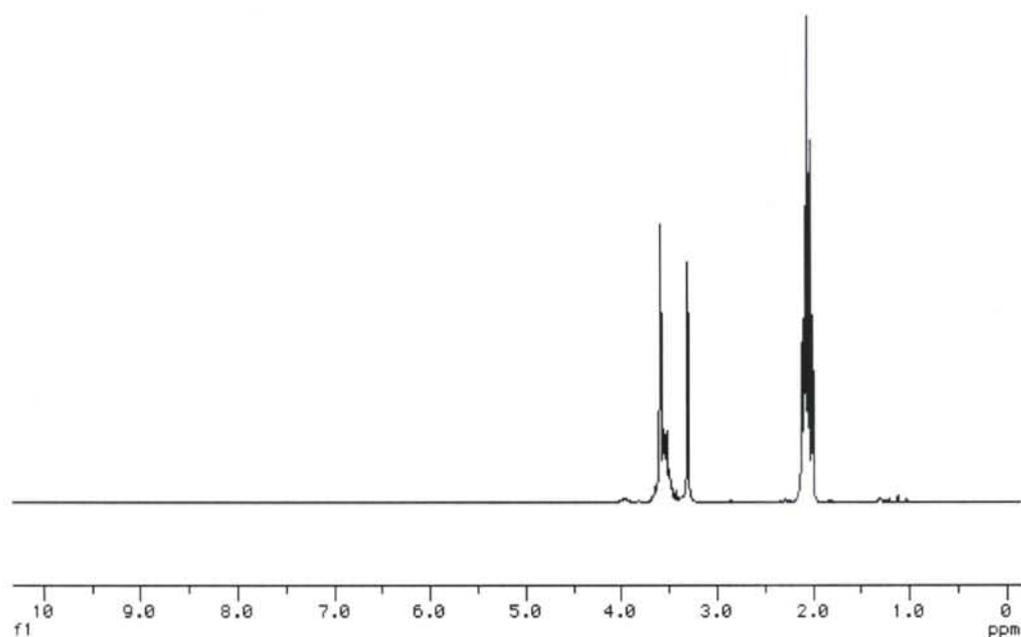


Figura 97. Espectro de RMN de ^1H en acetona- d_6 de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_3 \cdot (\text{tetraglime})_2$

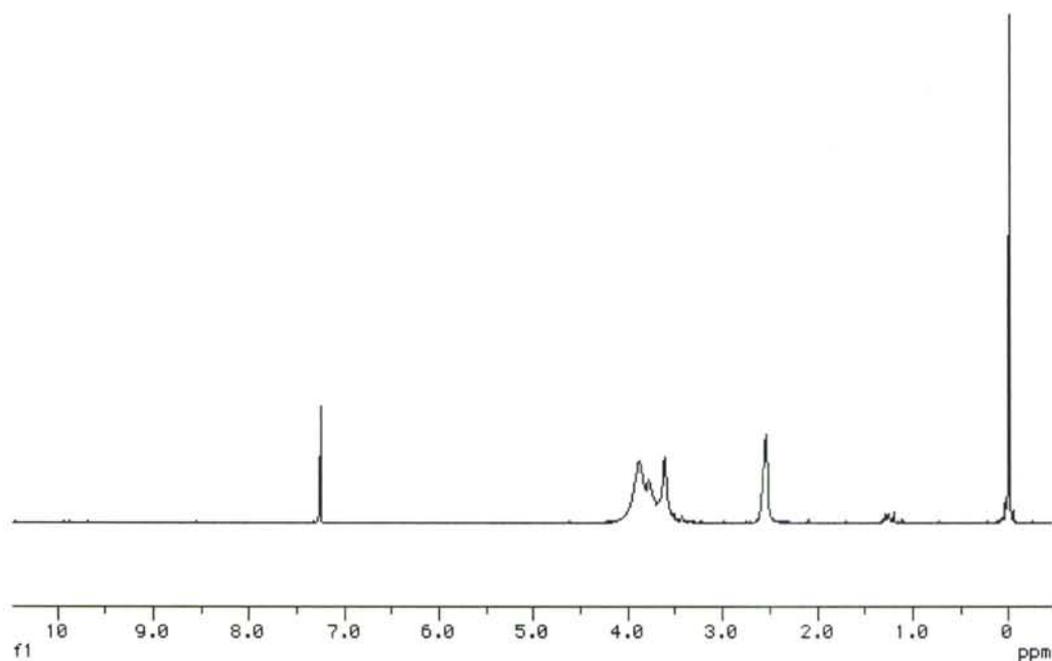


Figura 98. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_3 \cdot (\text{tetraglime})_2$

5.2.3.15 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{DMF}, \text{HMPA}, \text{Ph}_2\text{SO}$)

Sobre 15 ml de la disolución etérea preparada anteriormente que contiene aproximadamente 2 mmol de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, se añaden, bajo atmósfera de nitrógeno, 4 mmol de L disuelto en 5 ml de dietiléter. Se agita la mezcla durante cinco minutos con lo que se ha formado una cantidad abundante de precipitado.

Los sólidos amarillos formados se filtran, lavan con 3 porciones de 3 ml de dietiléter y secan a vacío. Rendimiento: $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMF})_2$, 0,81 g (93%); $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{HMPA})_2$, 1,25 g (97%); $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{Ph}_2\text{SO})_2$, 1,26 g (91%).

Caracterización de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMF})_2$:

Análisis calculados: C: 16,61; H: 3,25; N: 6,46. Análisis encontrados: C: 16,58; H: 3,17; N: 6,38. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 940 y 903 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1642 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 3,14$ ppm (s, 3, CH_3), $\delta = 3,07$ ppm (s, 3, CH_3), $\delta = 8,34$ ppm (s, 1, HCO).

El espectro IR aparece representado en la figura 99, mientras el correspondiente al RMN ^1H lo hace en la figura 100.

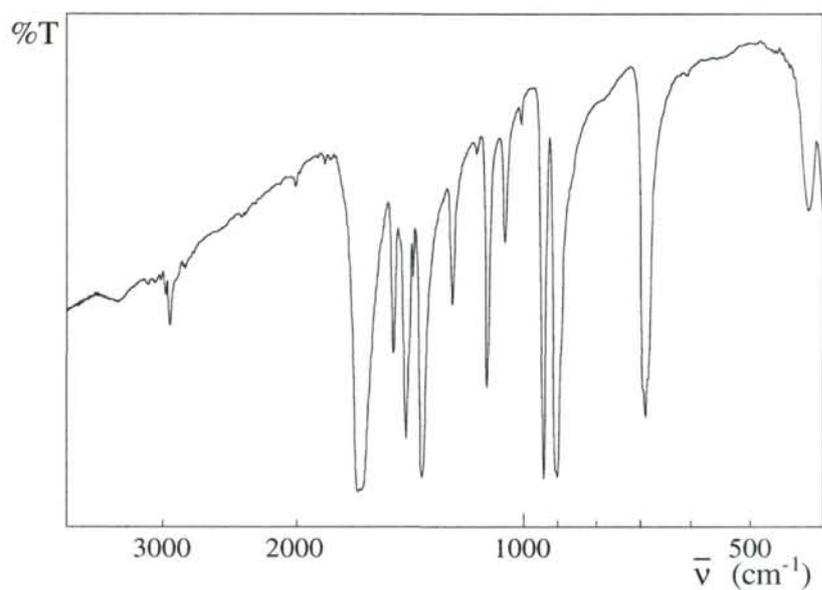


Figura 99. Espectro de I.R. de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMF})_2$

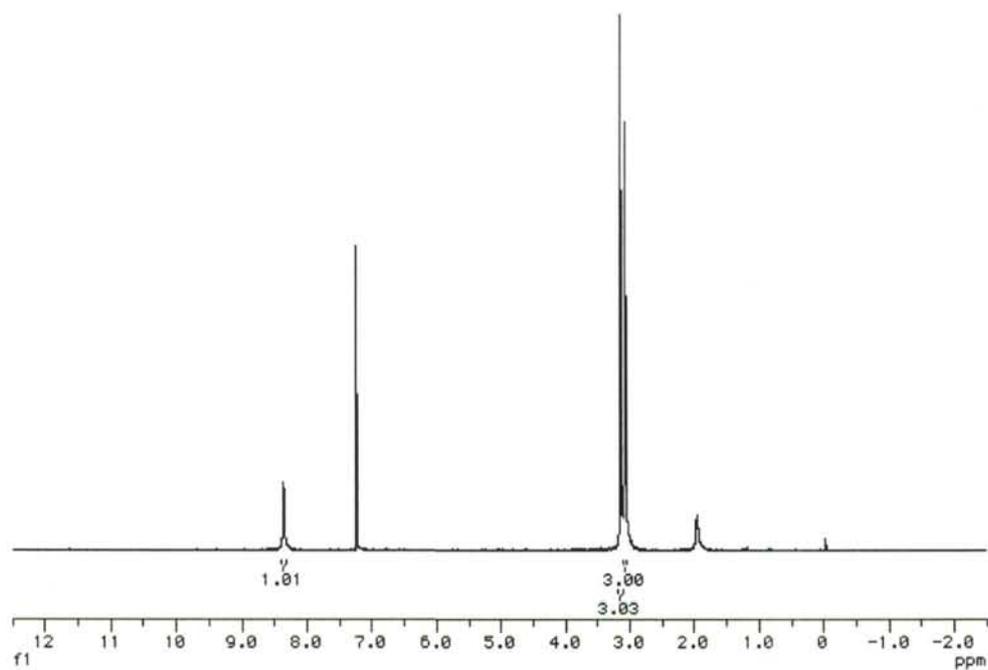


Figura 100. Espectro de RMN de ¹H en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMF})_2$

Caracterización de MoO₂Br₂(HMPA)₂:

Análisis calculados: C: 22,31; H: 5,62; N: 13,01. Análisis encontrados: C: 22,64; H: 6,00; N: 13,18. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 939 y 902 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2,73$ ppm (d, 18, CH₃). RMN de $^{31}\text{P}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 29,07$ ppm (s, P=O),

En la tabla 25 se recogen los datos cristalográficos del compuesto.

El IR se muestra en la figura 101, así como en las figuras 102 y 103 se representan los RMN de ^1H y ^{31}P .

Tabla 25: Datos cristalográficos para el complejo [MoO₂Br₂(HMPA)₂]

Fórmula empírica		C ₁₂ H ₃₆ Br ₂ MoN ₆ O ₄ P ₂	
Formula weight	646.17	Index ranges	-15<=h<=19, -19<=k<=19, -25<=l<=32
Temperature	298(2) K	Reflections collected	16760
Wavelength	0.71073 Å	Independent reflections	2992
Crystal system	Tetragonal	[R(int) = 0.0358]	
Space group	I4(1)cd	Completeness to theta = 28.27°	100.0 %
Unit cell dimensions	a = 14.61730(10) Å $\alpha = 90^\circ$ b = 14.61730(10) Å $\beta = 90^\circ$ c = 24.4423(3) Å $\gamma = 90^\circ$	Absorption correction	Empirical
Volume	5222.48(8) Å ³	Max. and min. Transmission	0.8362 and 0.4572
Z	8	Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Density (calculated)	1.644 Mg/m ³	Data / restraints / parameters	2992 / 1 / 129
Absorption coefficient	3.711 mm ⁻¹	Goodness-of-fit on F ²	0.996
F(000)	2592	Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0277, wR2 = 0.0574
Crystal size	0.25 x 0.15 x 0.05 mm ³	R indices (all data)	R1 = 0.0446, wR2 = 0.0635
Theta range for data collection	2.58 to 28.27°	Absolute structure parameter	0.020(8)
		Largest diff. peak and hole	0.192 and -0.619 e.Å ⁻³

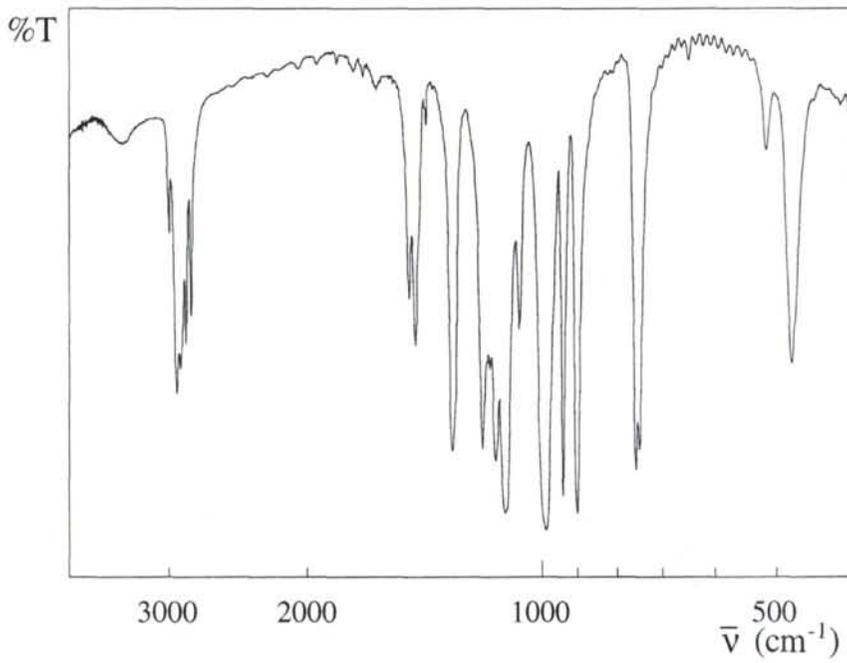


Figura 101. Espectro de I.R. de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{HMPA})_2$

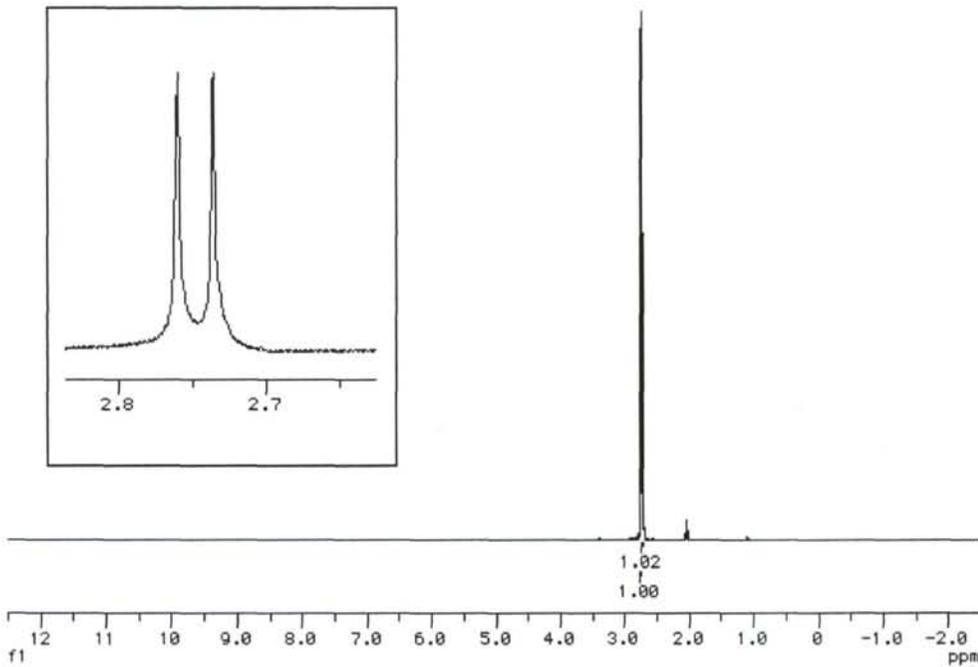


Figura 102. Espectro de RMN de ¹H en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{HMPA})_2$

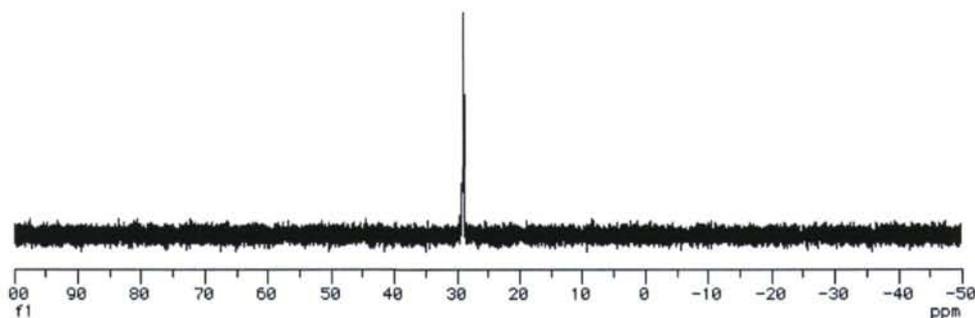


Figura 103. Espectro de RMN de ^{31}P en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{HMPA})_2$

Caracterización de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{Ph}_2\text{SO})_2$:

Análisis calculados: C: 41,64; H: 2,91; S: 9,26; Br: 23,08; Mo: 13,86. Análisis encontrados: C: 41,17; H: 2,61; S: 10,21; Br: 23,26; Mo: 13,67. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 931 y 901 cm^{-1} , $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1080 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 7,65\text{-}7,24$ ppm (m, 20, CH_{ar}). RMN de $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 131$ ppm ($\text{C}_{\text{ar},\alpha}$), $\delta = 125$ ppm ($\text{C}_{\text{ar},\beta}$), $\delta = 129$ ppm ($\text{C}_{\text{ar},\gamma}$).

Los espectros de IR y RMN de ^1H y ^{13}C se muestran en las figuras 104, 105 y 106 respectivamente.

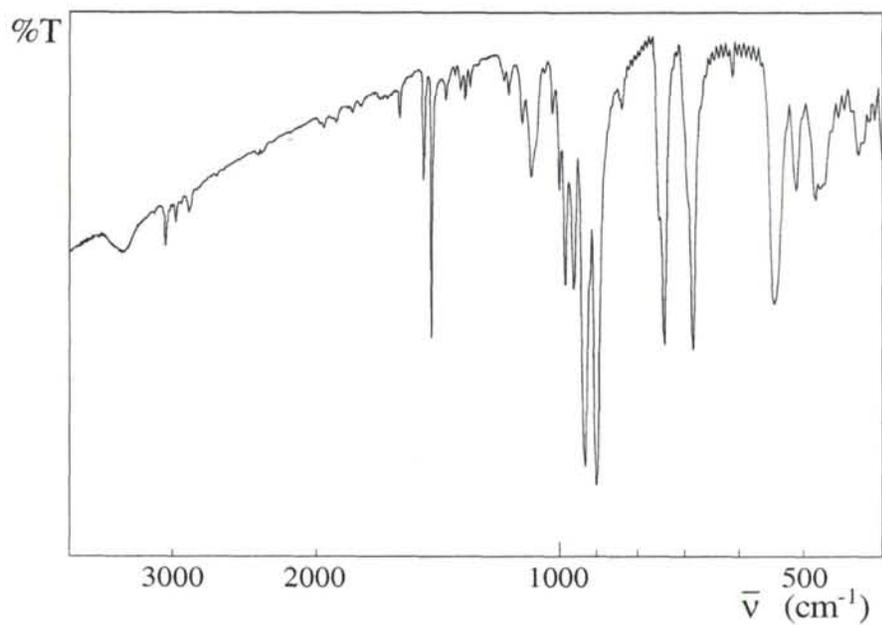


Figura 104. Espectro de I.R. de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{Ph}_2\text{SO})_2$

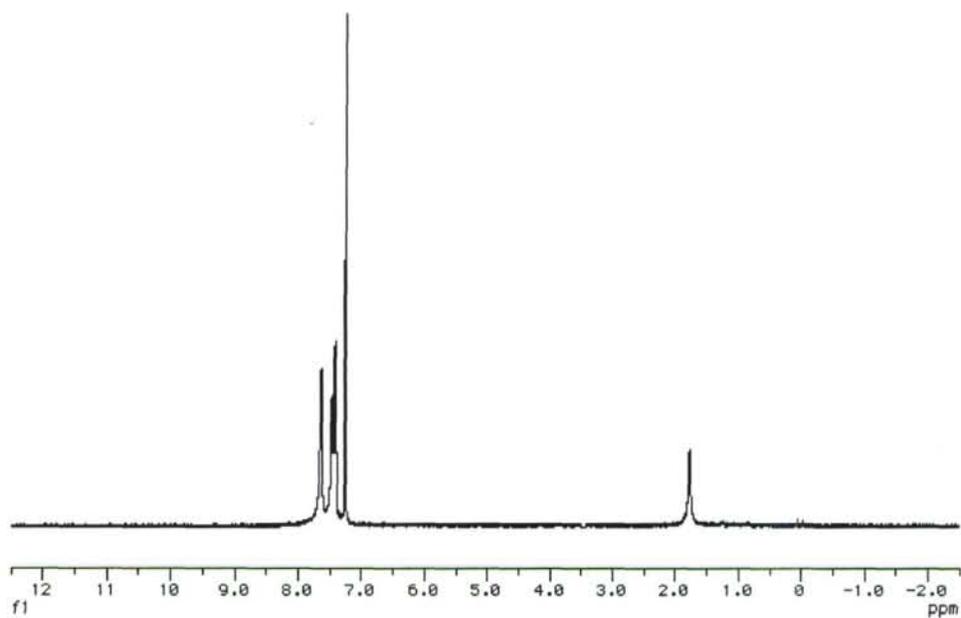


Figura 105. Espectro de RMN de ¹H en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{Ph}_2\text{SO})_2$

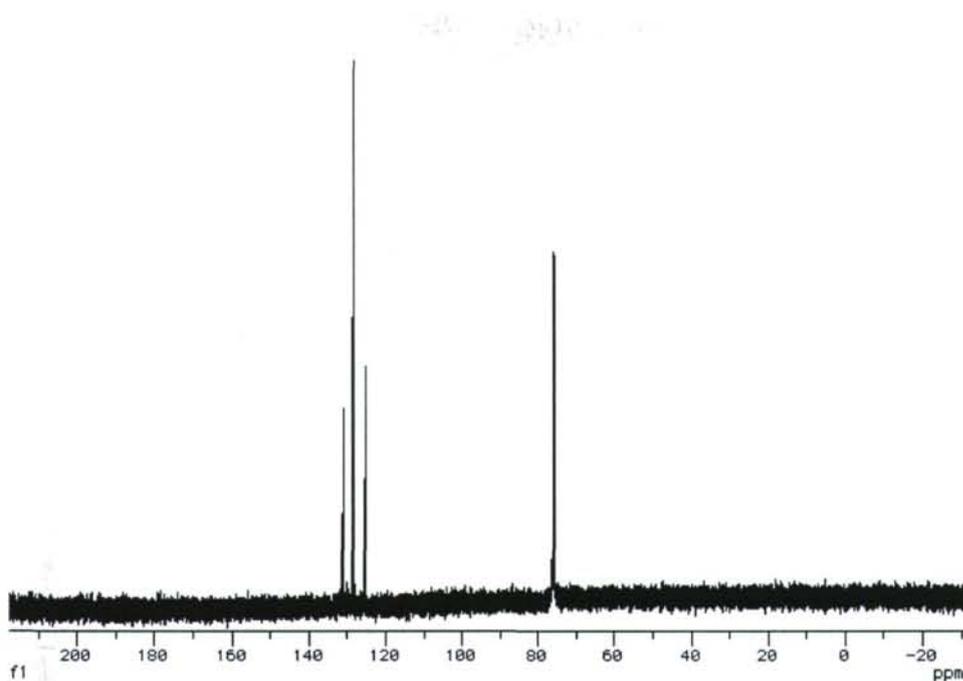


Figura 106. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{Ph}_2\text{SO})_2$

5.2.3.16 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{N-MP})_2$

Sobre 15 ml de la disolución etérea, preparada anteriormente que contiene aproximadamente 2 mmol de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, se añaden, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 0,41 g (4,14 mmol) de N-MP disuelto en 5 ml de dietiléter. Inmediatamente se forma un aceite de color verde que se recoge por decantación y se disuelve en 5 ml de acetona. Se añaden 25 ml de dietiléter y se agita durante 10 minutos hasta que se forma una cantidad abundante de precipitado.

El sólido amarillo claro formado se filtra, se lava con 3 porciones de 3 ml de dietiléter y se seca a vacío. Rendimiento: 0,885 g (91%).

Análisis calculados: C: 24,71; H: 3,73; N: 5,76. Análisis encontrados: C: 24,43; H: 3,32; N: 5,54. IR(KCl): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 947 y 907 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1630 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 3,03$ ppm (s, 6, CH_3), $\delta = 2,15$ ppm (q, 4, CH_2), $\delta = 2,99$ ppm (t, 4, CH_2), $\delta = 3,55$ ppm (t, 4, CH_2).

El espectro de IR aparece representado en la figura 107 y el RMN de ^1H en la 108.

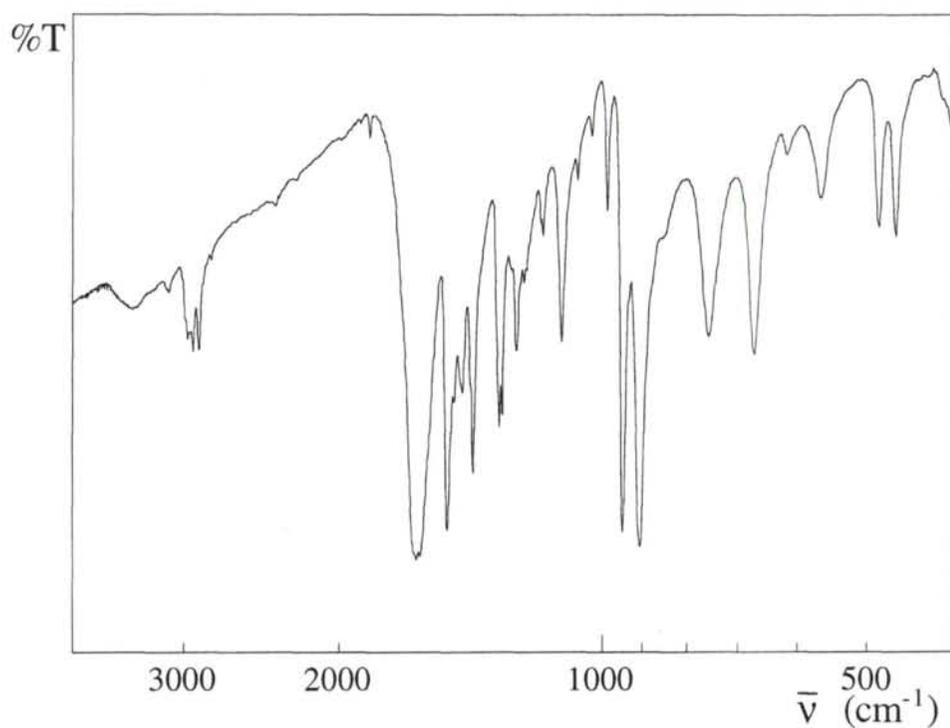


Figura 107. Espectro de I.R. de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{N-MP})_2$

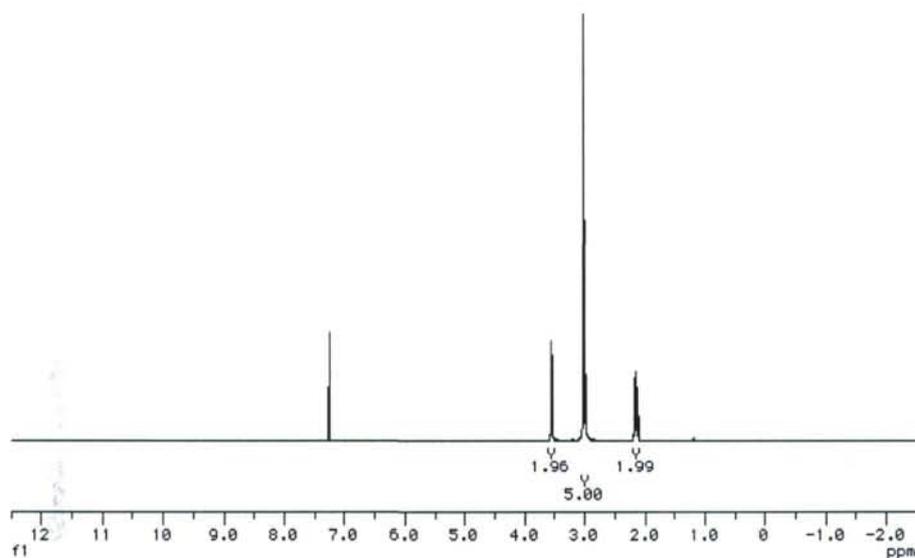


Figura 108. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{N-MP})_2$

5.2.3.17 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{OPBu}_3, \text{OPOct}_3$)

Sobre 15 ml de la disolución etérea preparada anteriormente, que contiene aproximadamente 2 mmol de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, se añaden, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 4 mmol de L disuelto en 5 ml de dietiléter. La disolución resultante se concentra a vacío hasta que todo el disolvente ha sido eliminado.

Se consiguen así productos de aspecto cerúleo de color amarillo claro. Rendimiento: $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPBu}_3)_2$, 1,42 g (98%); $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPOct}_3)_2$, 2,08 g (98%).

Caracterización de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPBu}_3)_2$:

Análisis calculados: Br: 22,06; Mo: 13,24. Análisis encontrados: Br: 22,12; Mo: 13,18. IR(Nujol): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 938 y 900 cm^{-1} , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1104 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 0,93$ ppm (m, 6, CH_3), $\delta = 1,44$ ppm (q, 4, CH_2), $\delta = 1,63$ ppm (q, 4, CH_2), $\delta = 1,98$ ppm (q, 4, CH_2). RMN de $^{31}\text{P}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 67,92$ ppm (s, $\text{P}=\text{O}$).

En la figura 109 se muestra el espectro de I.R. en nujol, y en las figuras 110 y 111 los RMN de ^1H y ^{31}P respectivamente.

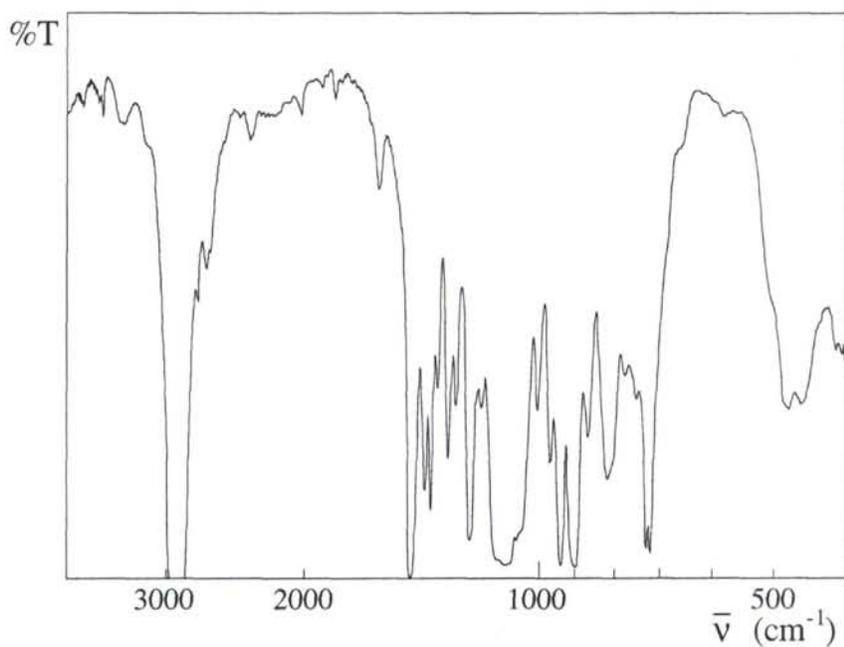


Figura 109. Espectro de IR(nujol) de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPBu}_3)_2$

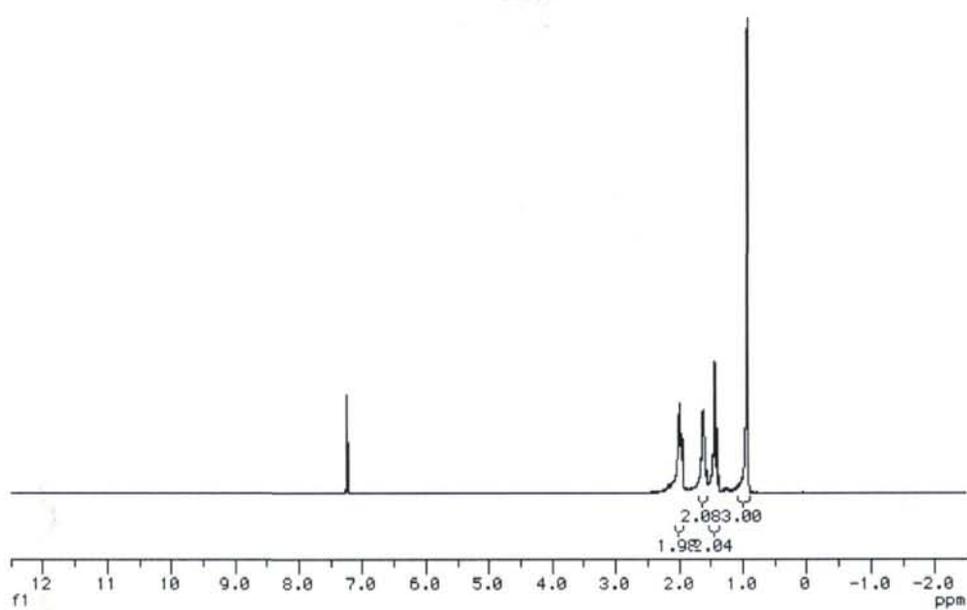


Figura 110. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPBu}_3)_2$

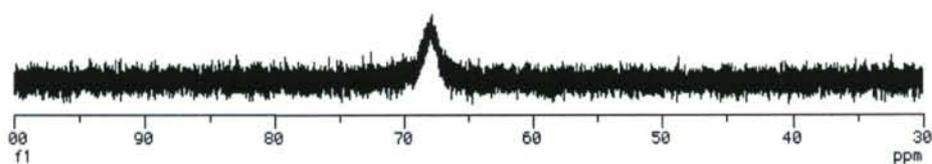


Figura 111. Espectro de RMN de ^{31}P en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPBu}_3)_2$

Caracterización de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPOct}_3)_2$:

Análisis calculados: Br: 15,06; Mo: 9,04. Análisis encontrados: Br: 15,21; Mo: 8,88. IR(Nujol): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 939 y 900 cm^{-1} , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1103 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 0,87 \text{ ppm}$ (t, 6, CH_3), $\delta = 1,26 \text{ ppm}$ (s, 16, CH_2), $\delta = 1,30 \text{ ppm}$ (q, 4, CH_2), $\delta = 1,60 \text{ ppm}$ (q, 4, CH_2), $\delta = 1,98 \text{ ppm}$ (q, 4, CH_2). RMN de $^{31}\text{P}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 67,15 \text{ ppm}$ (s, $\text{P}=\text{O}$).

El espectro de IR aparece representado en la figura 112 mientras los correspondientes RMN de ^1H y ^{31}P se muestran en las figuras 113 y 114.

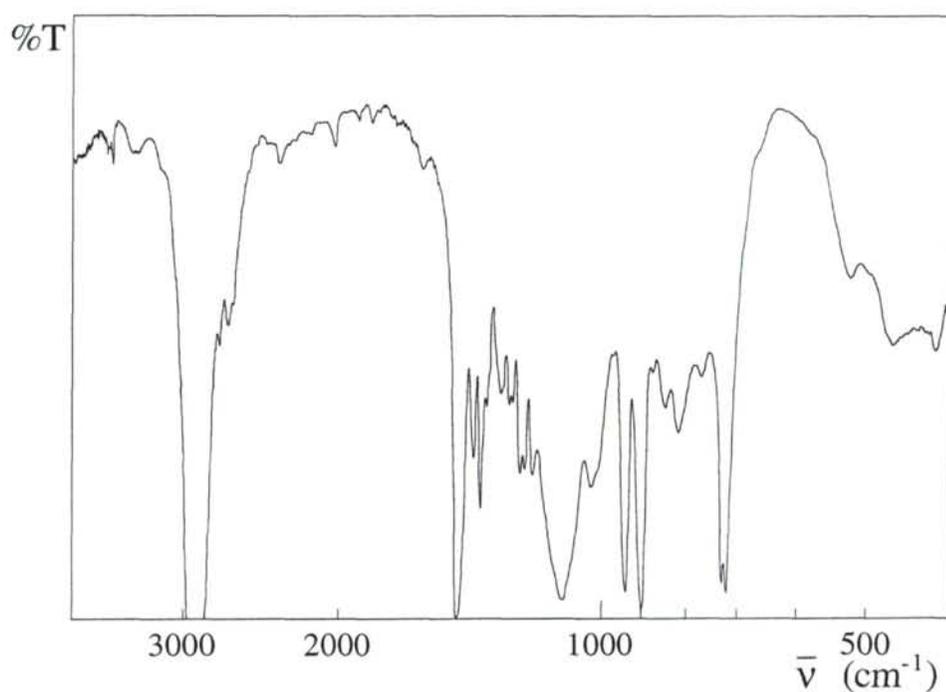


Figura 112. Espectro de I.R. de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPOct}_3)_2$

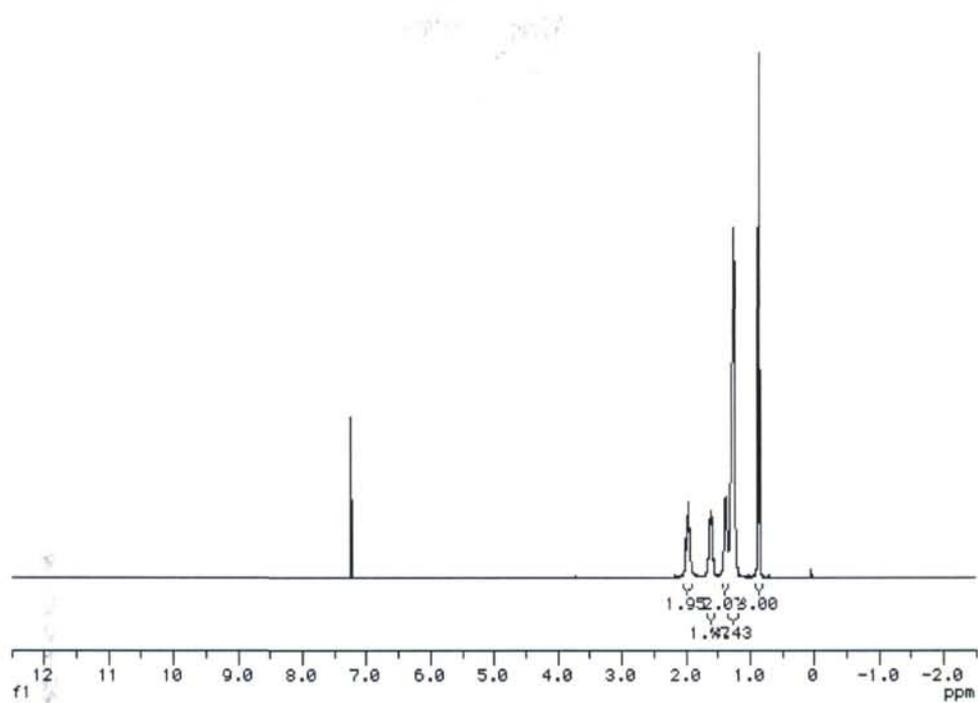


Figura 113. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPOct}_3)_2$

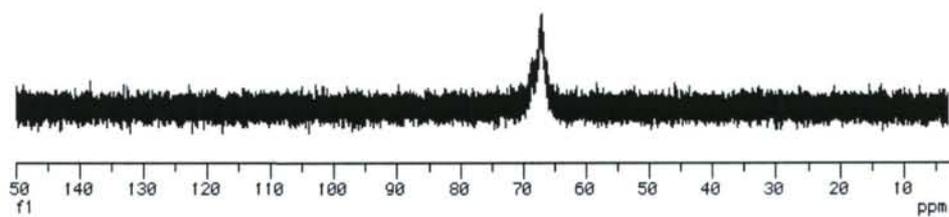


Figura 114. Espectro de RMN de ^{31}P en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPOct}_3)_2$

5.2.3.18 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{dppmO}_2)$

Sobre 7,5 ml de la disolución etérea preparada anteriormente, que contiene aproximadamente 1 mmol de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, se añaden, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 0,431 g (1,04 mmol) de dppmO_2 en 15 ml de acetona. Se agita la mezcla durante 3 horas con lo que se forma una cantidad abundante de precipitado.

El sólido microcristalino amarillo claro formado se filtra, se lava con 3x3 ml de acetona y se seca a vacío. Rendimiento 1,31 g (93%). Análisis calculados: C: 42,64; H: 3,15; Br: 22,70; Mo: 13,62. Análisis encontrados: C: 40,98; H: 3,25; Br: 22,43; Mo: 13,78. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 942 y 900 cm^{-1} , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1154 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 3,52$ ppm (t, 2, CH_2), $\delta = 7,25$ - $7,73$ ppm (m, 20, CH_{ar}). RMN de $^{31}\text{P}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 39,62$ ppm (s, $\text{P}=\text{O}$).

El espectro de IR aparece representado en la figura 115, mientras los correspondientes al RMN de ^1H y ^{31}P lo hacen en las figuras 116 y 117.

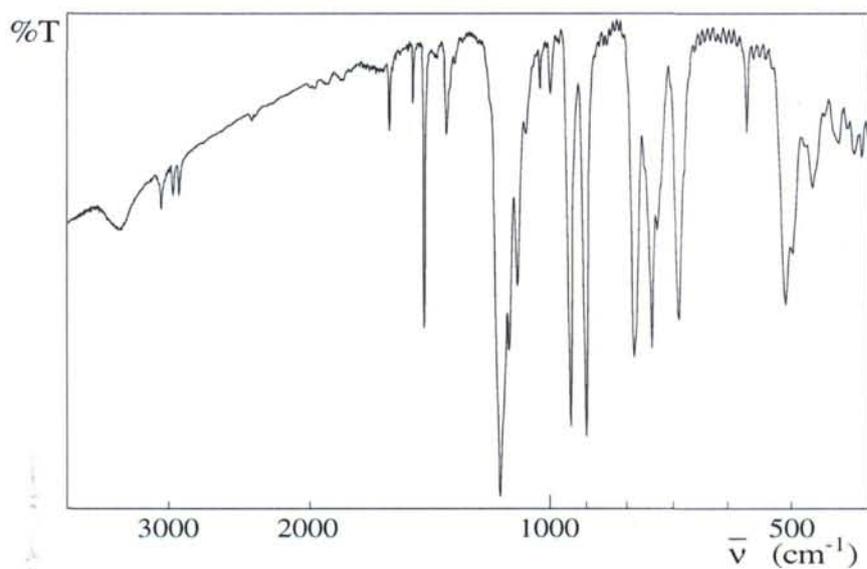


Figura 115. Espectro de I.R. de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{dppmO}_2)$

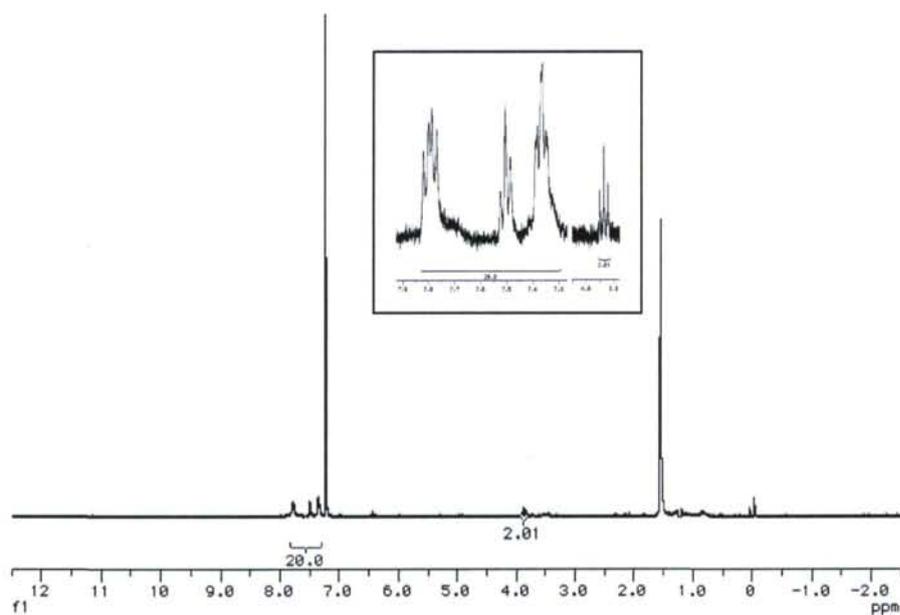


Figura 116. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{dppmO}_2)$

5.2.3.19 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPMePh}_2)_2$

Sobre 7,5 ml de la disolución etérea preparada anteriormente, que contiene aproximadamente 1 mmol de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, se añaden a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 0,448 g (2,07 mmol) de OPMePh_2 en 15 ml de acetona. Se agita la mezcla durante 3 horas. A la disolución amarilla resultante se añaden 25 ml de dietiléter manteniendo la agitación durante 10 minutos.

El sólido microcristalino blanco formado se filtra, se lava con 3x3 ml de acetona y se seca a vacío. Rendimiento 1,282 g (89%).

Análisis calculados: C: 43,36; H: 3,64; Br: 22,19; Mo: 13,32. Análisis encontrados: C: 44,12; H: 3,51; Br: 22,31; Mo: 13,02. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 942 y 901 cm^{-1} , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1137 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2,01$ ppm (d, 6, CH_3), $\delta = 7,68-7,74$ ppm (m, 8, CH_{ar}), $\delta = 7,43-7,54$ ppm (m, 12, CH_{ar}). RMN de $^{31}\text{P}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 46,22$ ppm (s, $\text{P}=\text{O}$).

El espectro de IR aparece representado en la figura 118, mientras los correspondientes al RMN de ^1H y ^{31}P lo hacen en las figuras 119 y 120.

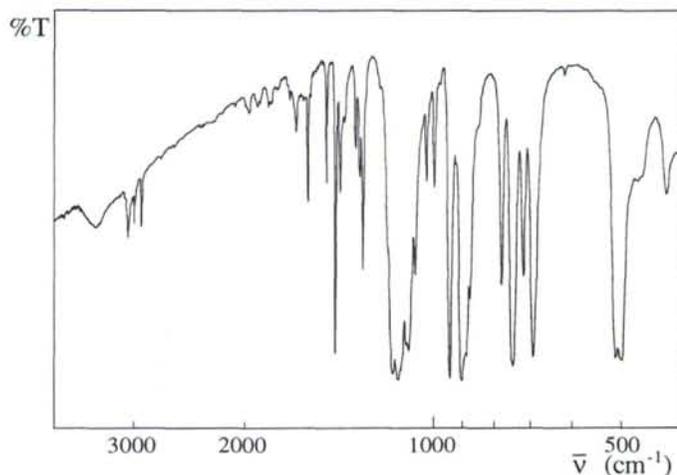


Figura 118. Espectro de I.R. de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPMePh}_2)_2$

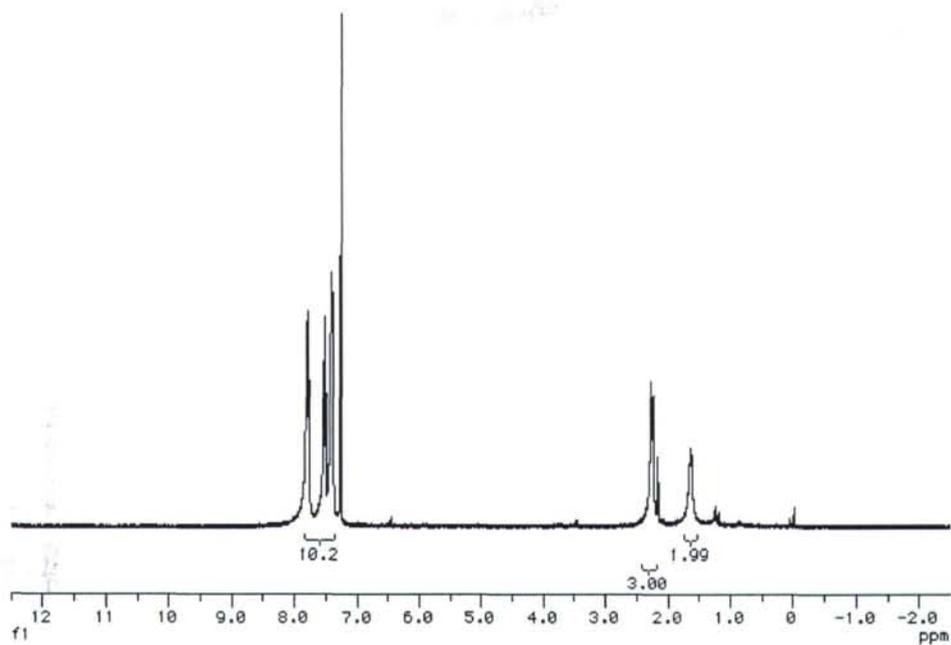


Figura 119. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPMePh}_2)_2$

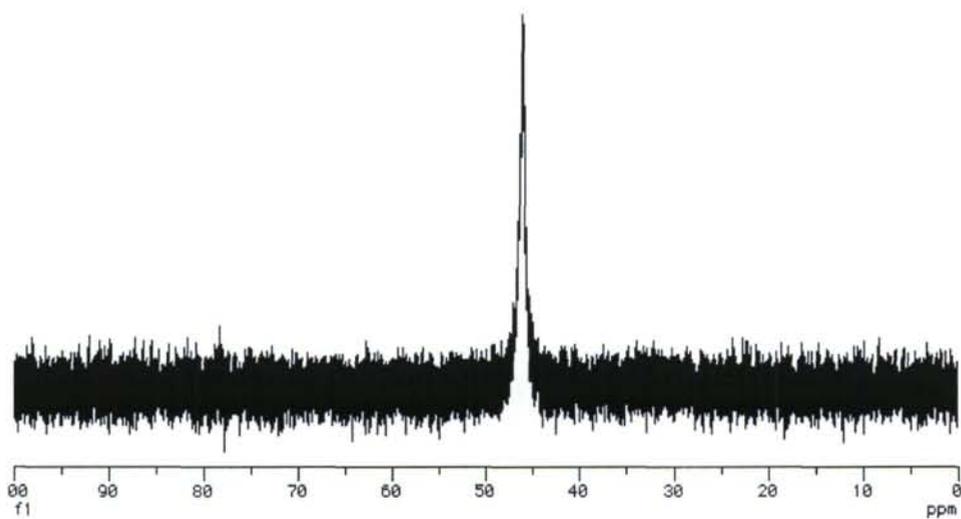


Figura 120. Espectro de RMN de ^{31}P en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPMePh}_2)_2$

5.2.3.20 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{OPPh}_3, \text{MePhSO}$)

Sobre 15 ml de la disolución etérea, preparada anteriormente que contiene aproximadamente 2 mmol de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, se añaden, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 4,14 mmol de L disuelto en 15 ml de acetona. Se agita la mezcla durante 10 minutos hasta que se ha formado una cantidad abundante de precipitado.

Los sólidos microcristalinos amarillos claro formados se filtran, se lavan con 3 porciones de 3 ml de acetona y se secan a vacío. Rendimiento: $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPPh}_3)_2$, 1,50 g (89%); $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{MePhSO})_2$, 1,03 g (91%).

Caracterización de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPPh}_3)_2$:

Análisis calculados: C: 51,21; H: 3,58. Análisis encontrados: C: 51,38; H: 3,64. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 945 y 902 cm^{-1} , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1145 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 7,46$ -7,90 ppm (m, 30, CH_{ar}). RMN de $^{31}\text{P}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 41,95$ ppm (s, $\text{P}=\text{O}$).

En la figura 121 se muestra el espectro de IR del compuesto y en las figuras 122 y 123 se muestran los correspondientes RMN de ^1H y ^{31}P .

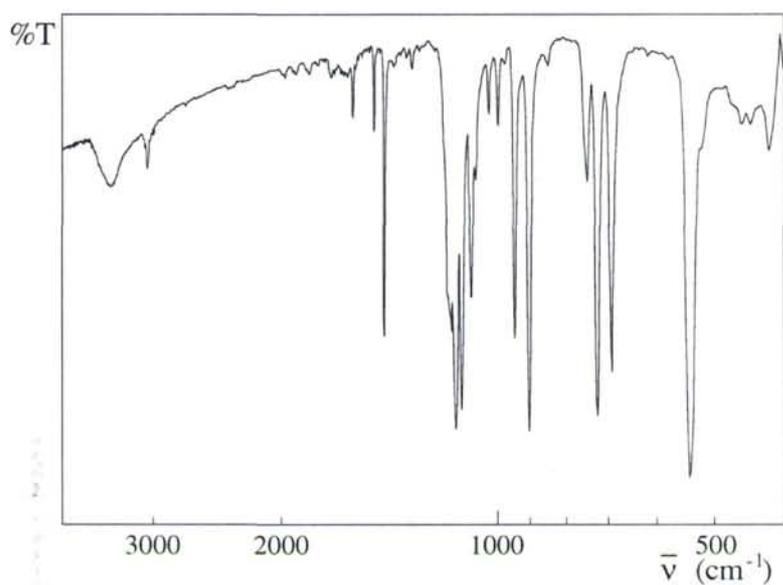


Figura 121. Espectro de I.R. de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPPh}_3)_2$

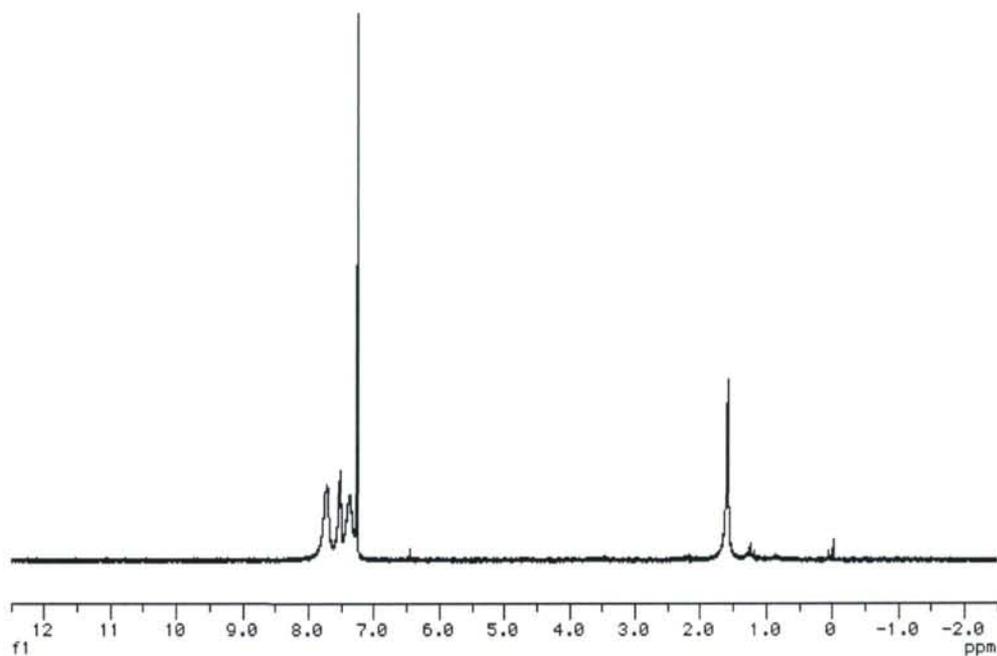


Figura 122. Espectro de RMN de ¹H en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPPh}_3)_2$

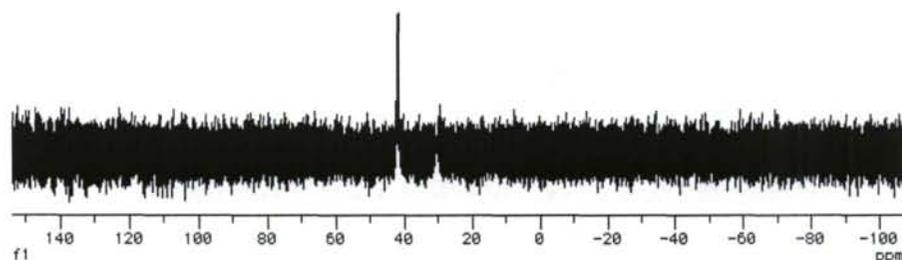


Figura 123. Espectro de RMN de ^{31}P en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPPh}_3)_2$

Caracterización de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{MePhSO})_2$:

Análisis calculados: C: 29,60; H: 2,84; S: 11,29; Br: 28,13; Mo: 16,89. Análisis encontrados: C: 28,87; H: 3,02; S: 11,89; Br: 28,27; Mo: 16,78. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 930 y 900 cm^{-1} , $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1088 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2,95$ ppm (s, 6, CH_3), $\delta = 7,71$ - $7,25$ ppm (m, 10, CH_{ar}). RMN de $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 40$ ppm, $\delta = 131$ ppm, $\delta = 124$ ppm, $\delta = 129$ ppm.

El espectro IR aparece representado en la figura 124, mientras los correspondientes al RMN de ^1H y ^{13}C lo hacen en las figuras 125 y 126.

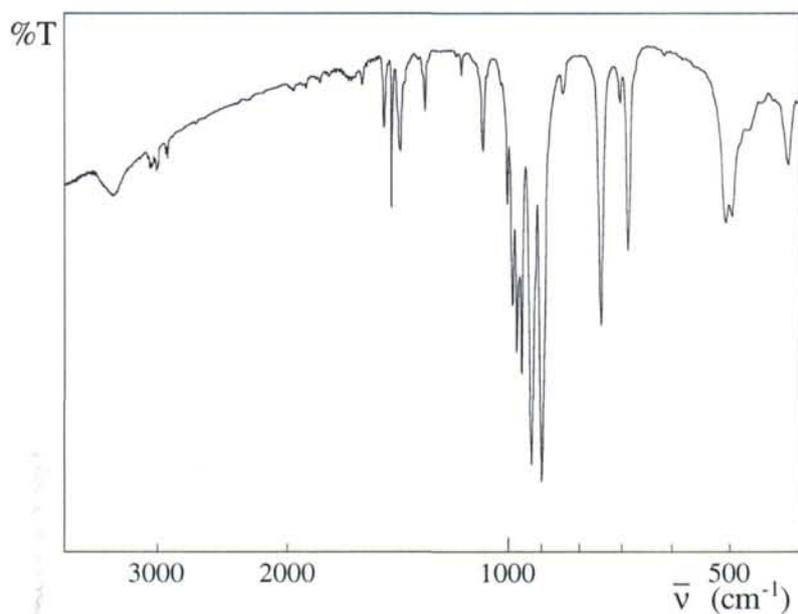


Figura 124. Espectro de IR de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{MePhSO})_2$

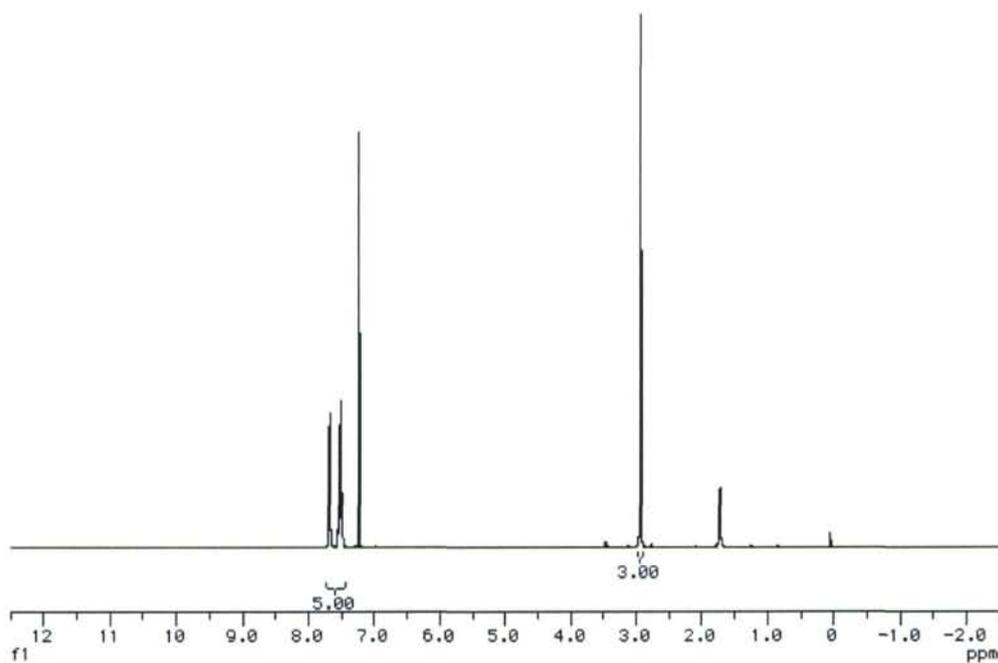


Figura 125. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{MePhSO})_2$

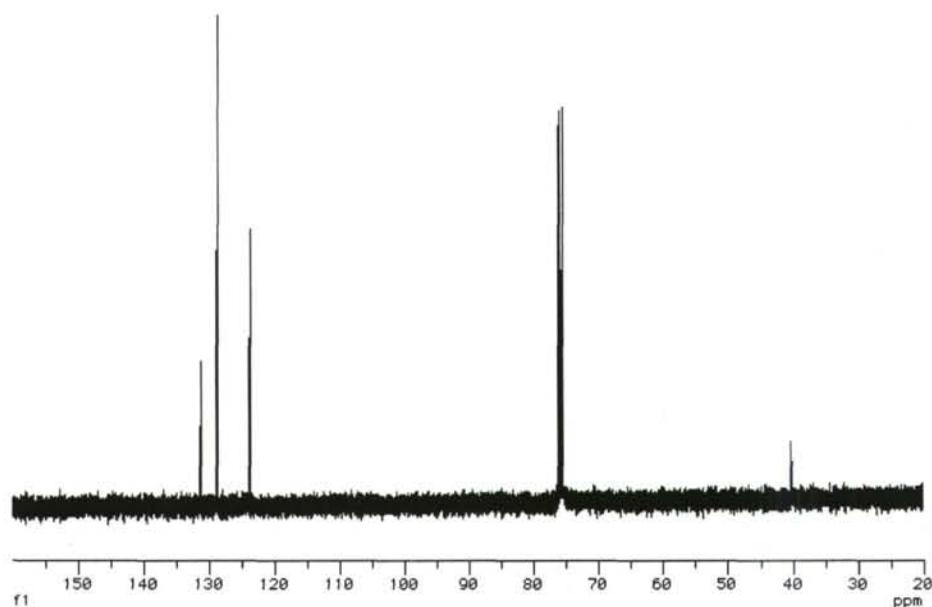


Figura 126. Espectro de RMN de ^{13}C en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$

5.2.3.21 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$

Sobre 15 ml de la disolución etérea preparada anteriormente, que contiene aproximadamente 2 mmol de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, se añaden, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 0,38 g (4,14 mmol) de DMSO disuelto en 5 ml de acetona. Se agita la mezcla durante 10 minutos con lo que se forma una cantidad abundante de precipitado.

El sólido microcristalino amarillo claro formado se filtra, se lava con 3x3 ml de éter y se seca a vacío. Rendimiento 0,80 g (90%).

Análisis calculados: C: 10,82; H: 2,72; S: 14,44; Br: 35,99; Mo: 21,61. Análisis encontrados: C: 10,31; H: 2,24; S: 14,87; Br: 36,07; Mo: 21,32. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 923 y 891 cm^{-1} , $\nu(\text{S}=\text{O})$ 1033 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 2,62$ ppm (s, 6, CH_3).

La conductividad del complejo en DMSO medida a partir de una disolución 10^{-3} M es de $65,7 \mu\text{S}$ lo que se corresponde con un electrolito 2:1.

Sus espectros de IR y RMN de ^1H aparecen representados en las figuras 127 y 128.

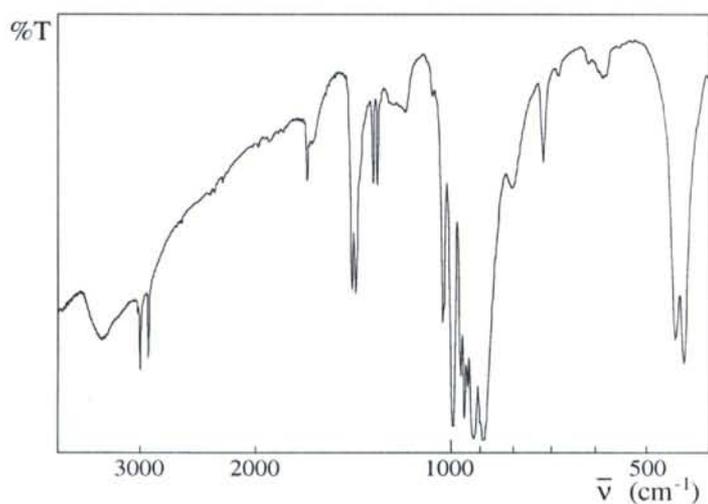


Figura 127. Espectro de I.R. del complejo $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$

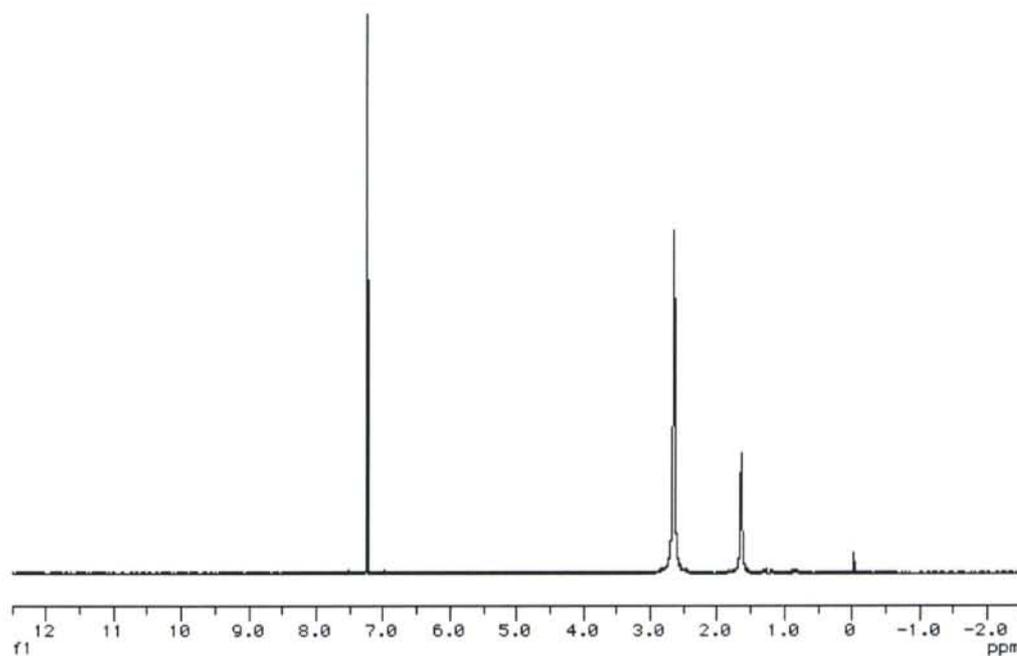


Figura 128. Espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$

5.2.3.22 Preparación de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO-d}_6)_2$

Método a) Sobre 7,5 ml de la disolución etérea preparada anteriormente, que contiene aproximadamente 1 mmol de $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, se añaden, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 0,177 g (2,1 mmol) de DMSO-d_6 disuelto en 1 ml de acetona. Se agita la mezcla durante 5 minutos con lo que se forma una cantidad abundante de precipitado.

El sólido microcristalino amarillo claro obtenido se filtra, se lava con tres porciones de 1 ml de acetona y se seca a vacío. Rendimiento 0,406 g (89%).

Método b) El mismo complejo se obtiene al tratar 0,25 g (0,725 mmol) de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMF})_2$ disuelto en 2 ml de acetona con 0,126 g (1,5 mmol) de DMSO-d_6 disuelto en 0,25 ml de acetona. Tras agitar la mezcla durante 10 minutos se añaden 8 ml de dietiléter. El sólido obtenido se filtra, se lava con dos porciones de 2 ml de éter y se seca a vacío. Rendimiento 0,304 g (92%).

Método c) Se tratan 0,25 g (0,7 mmol) de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$ con 2 g (23,76 mmol) de DMSO-d_6 . Tras agitar la mezcla durante 10 minutos se obtiene una disolución a la que se añade 10 ml de metanol. El precipitado obtenido se filtra, se lava con dos porciones de metanol y se seca a vacío. Rendimiento 0,281 g (88%).

Análisis calculados: C: 10,53; H: 5,30; S: 14,06. Análisis encontrados: C: 10,58; H: 5,37; S: 14,52. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 922 y 892 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{H})$ 2250 y 2126 cm^{-1} , $\nu(\text{Mo}-\text{O})$ 424 y 408 cm^{-1} .

El espectro IR aparece representado en la figura 129.

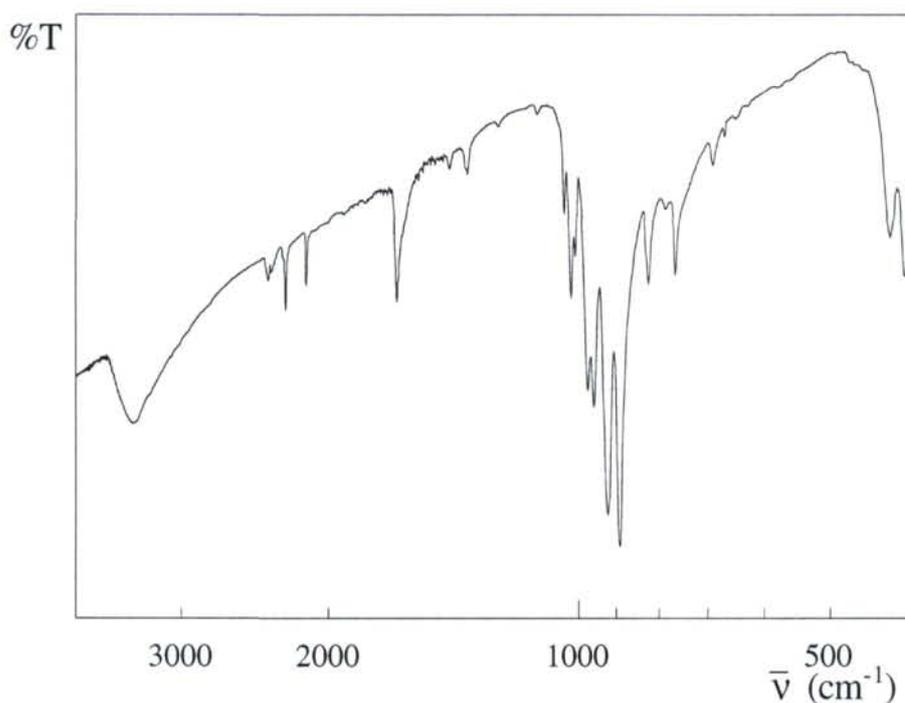


Figura 129. Espectro de I.R. de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO-d}_6)_2$.

5.2.3.23 Preparación de $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$

Sobre una disolución que contiene 0,345 g (1 mmol) de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ en 10 ml de DMF, se añaden, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 1,311 g (5 mmol) de PPh_3 . Se agita la mezcla durante 12 horas. Se añaden 10 ml de dietiléter y se mantiene en agitación 10 minutos más.

El sólido pardo obtenido se filtra y se lava con tres porciones de 1 ml de dietiléter y se seca a vacío. Rendimiento 0,286 g (87%). Análisis calculados: C: 21,88; H: 4,26; Mo: 29,16. Análisis encontrados: C: 20,98; H: 4,13; Mo: 29,25. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 970 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1658 cm^{-1} .

El espectro de IR aparece representado en la figura 130.

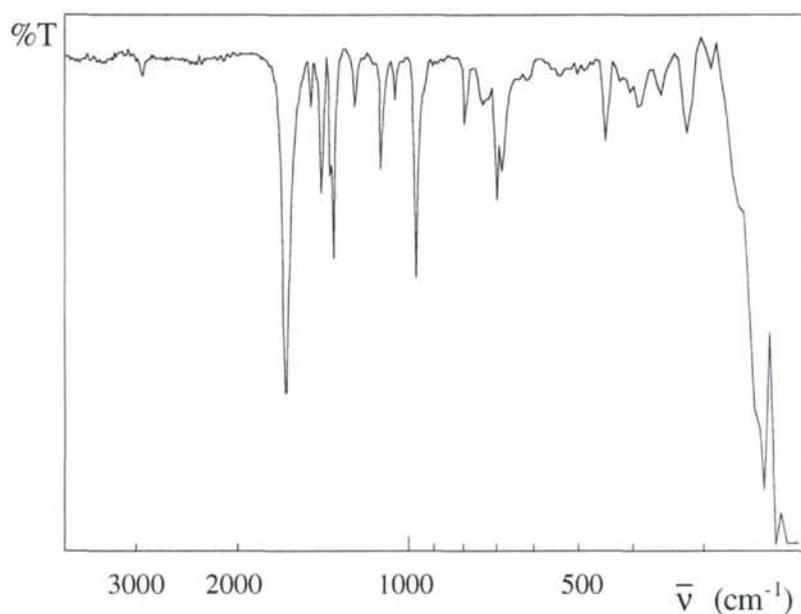


Figura 130. Espectro de I.R. de $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$

5.2.3.24 Preparación de $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{DMF})_4$

Síntesis a) Sobre una disolución que contiene 0,690 g (2 mmol) de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ en 10 ml de DMF, se añaden, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 0,262 g (1 mmol) de PPh_3 . Se agita la mezcla durante 12 horas. Se añaden 15 ml de dietiléter y se mantiene en agitación 10 minutos más.

El sólido microcristalino granate obtenido se filtra y se lava con tres porciones de 1 ml de dietiléter y se seca a vacío. Rendimiento 0,539 g (87%).

Síntesis b) Sobre una disolución, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, que contiene 0,329 g (1 mmol) de $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$ en 10 ml de DMF comercial se añaden 0,345 g (1 mmol) de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$. Se agita la mezcla durante 3 horas, a la disolución granate formada, se añaden 15 ml de dietiléter manteniendo la agitación 10 minutos más. El sólido microcristalino granate obtenido se filtra y se lava con tres porciones de 1 ml de dietiléter y se seca a vacío. Rendimiento 0,557 g (90%).

Síntesis c) Sobre una disolución, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, que contiene 0,690 g (2 mmol) de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ en 15 ml de DMF se añaden 0,036 g (1,5 mmol) de Mg en lámina. Se agita la mezcla durante 24 horas, a la disolución granate formada, se añaden 15 ml de dietiléter manteniendo la agitación 10 minutos más. El sólido obtenido se disuelve en acetona y se le hace pasar por una columna cromatográfica conteniendo sílica y utilizando como eluyente acetona, así se consigue separar el MgCl_2 formado del $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{DMF})_4$. La disolución resultante se concentra a vacío hasta sequedad. Rendimiento 0,514 g (83%).

Análisis calculados: C: 23,28; H: 4,56; Mo: 30,99. Análisis encontrados: C: 22,89; H: 4,21; Mo: 30,15. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 971 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1642 cm^{-1} .

En las tablas 26 y 27 se recogen los datos cristalográficos del compuesto.

Su espectro de IR aparece representado en la figura 131.

Tabla 26: Datos cristalográficos para el complejo $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{DMF})_4]$ (enantiómero A)

Fórmula empírica		$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Mo}_2$	
Molecular weight	619.16	Radiation	MoK α
Crystal system	monoclinic		graphite monochromated
Space group	C 1 c 1	Diffractometer	KappaCCD
a(Å)	10.5008(3)	Scan mode	phi scans
b(Å)	14.5448(8)	hkl limits	-14,13/
c(Å)	14.7793(5)		-17,17/-18,18
β (deg)	92.501(9)	Theta limits(deg)	2.5/29.53
V(Å ³)	2255.1(3)	Number of data meas.	9187
Z	4	Number of data with	2239
Color	colorless		I > 3 σ (I)
Crystal dim(mm)	0.16 × 0.14	Weighting scheme	
× 0.10			$4\text{Fo}^2 / (\sigma^2(\text{Fo}^2) + 0.0025 \text{Fo}^4)$
Dcalc(gcm ⁻³)	1.82	Number of variables	251
F000	1240	R	0.029
μ (mm ⁻¹)	1.367	Rw	0.040
Temperature(K)	173	GOF	1.048
Wavelength(Å)	0.71073	Largest peak in final	0.231
			difference (eÅ ⁻³)

Tabla 27: Datos cristalográficos para el complejo $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{DMF})_4]$ (enantiómero b)

Fórmula empírica		$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}_2\text{Mo}_2$	
Molecular weight	619.16	Radiation	MoK α
Crystal system	monoclinic		graphite monochromated
Space group	C 1 c 1	Diffractometer	KappaCCD
a(Å)	10.4920(5)	Scan mode	phi scans
b(Å)	14.5400(9)	hkl limits	-10,15/ -12,20/-15,16
c(Å)	14.7840(5)	Theta limits(deg)	2.5/32.33
β (deg)	92.534(3)	Number of data meas.	6599
V(Å ³)	2253.1(3)	Number of data with	2801
Z	4		I > 3 σ (I)
Color	yellow	Weighting scheme	$4\text{Fo}^2 / (\sigma^2(\text{Fo}^2) + 0.0064 \text{Fo}^4)$
Crystal dim(mm)	0.16 × 0.14 × 0.10	Number of variables	251
Dcalc(gcm ⁻³)	1.83	R	0.039
F000	1240	Rw	0.056
μ (mm ⁻¹)	1.394	GOF	1.004
Temperature(K)	173	Largest peak in final	0.311
Wavelength(Å)	0.71073		difference (eÅ ⁻³)

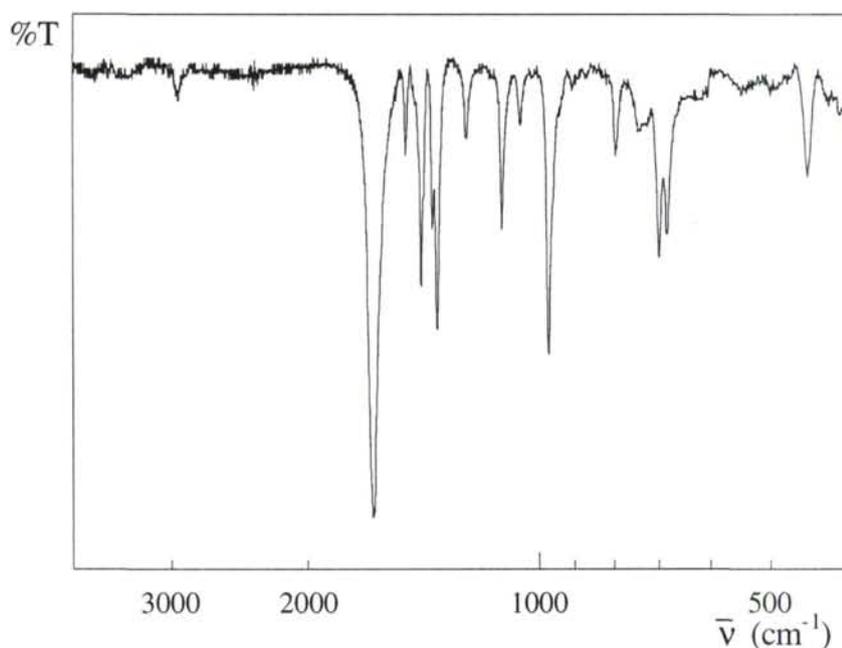


Figura 131. Espectro de I.R. de $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{DMF})_4$

5.2.3.25 Preparación de $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{Bipy})_2$

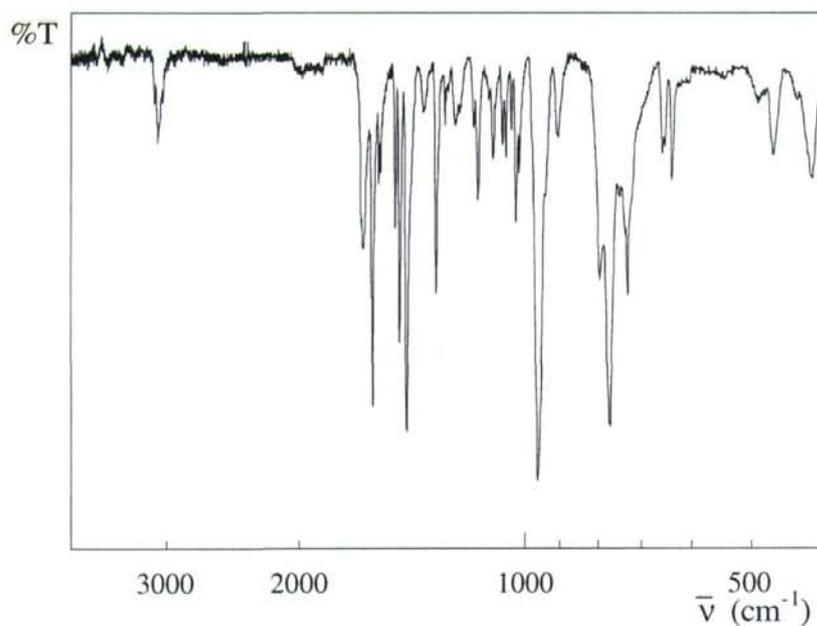
Se disuelven 0,309 g (0,5 mmol) de $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{DMF})_4$ en 2 ml de DMF. Se añade 0,156 g (1 mmol) de bipyridina. Se agita la mezcla durante 1 hora. Se añade dietiléter, se forma un precipitado manteniendo la agitación durante 10 minutos.

El sólido microcristalino granate obtenido se filtra y se lava con tres porciones de 2 ml de dietiléter y se seca a vacío. Rendimiento 0,278 g (87%). Análisis calculados: C: 37,58; H: 2,52; Mo 30,02. Análisis encontrados: C: 37,41; H: 2,38; Mo: 29,89. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 967 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1658 cm^{-1} . IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 960 cm^{-1} .

En la tabla 28 se recogen los datos cristalográficos del compuesto. El espectro IR aparece representado en la figura 132.

Tabla 28: Datos cristalográficos para el complejo $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{Bipy})_2]$

Fórmula empírica		$\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_5$	
Molecular weight	712.26	Radiation	MoK α
Crystal system	monoclinic		graphite monochromated
Space group	P 1 2 ₁ /n 1	Diffractometer	KappaCCD
a(Å)	13.3350(3)	Scan mode	phi scans
b(Å)	14.7780(5)	hkl limits	0,18/0,21/ -20,19
c(Å)	14.1980(4)	Theta limits(deg)	2.5/32.44
β (deg)	111.021(2)	Number of data meas.	15606
V(Å ³)	2611.7(3)	Number of data with	6122
Z	4		I > 3 σ (I)
Color	red	Weighting scheme	$4\text{Fo}^2 / (\sigma^2(\text{Fo}^2) + 0.0064 \text{Fo}^4)$
Crystal dim(mm)	0.20 × 0.16 × 0.12	Number of variables	334
Dcalc(gcm ⁻³)	1.81	R	0.041
F000	1416	Rw	0.065
μ (mm ⁻¹)	1.209	GOF	1.279
Temperature(K)	173	Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	0.623
Wavelength(Å)	0.71073		

Figura 132. Espectro de I.R. de $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{Bipy})_2$

5.2.3.26 Preparación de $\text{MoO}_2(\text{N-S})_2$ ($\text{N-S} = \text{pyS}, \text{pymS}, \text{bzoXS}, \text{bzimSH}, \text{bztzS}, \text{4-me-pymS}$)

La síntesis se ha llevado a cabo por tres vías:

Método a) Sobre una disolución, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, que contiene 0,065 g (0,2 mmol) de $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ en 15 ml de acetona se añaden 0,42 mmol de N-SH. Se agita la mezcla durante 12 horas. La disolución se filtra para eliminar los restos de sólido en suspensión y se concentra a vacío hasta 1/3 del volumen inicial. Se adicionan 15 ml de dietiléter y se mantiene la mezcla en agitación durante 5 minutos más.

Los sólidos amarillos claro obtenidos se filtran, se lavan con tres porciones de 2 ml de éter y se seca a vacío. Rendimiento: $\text{MoO}_2(\text{pyS})_2$, 0,054 g (78%); $\text{MoO}_2(\text{pymS})_2$, 0,048 g (68%); $\text{MoO}_2(\text{bzoXS})_2$, 0,050 g (59%); $\text{MoO}_2(\text{bzimS})_2$, 0,058 g (68%); $\text{MoO}_2(\text{bztzS})_2$, 0,056 g (61%); $\text{MoO}_2(\text{4-me-pymS})_2$, 0,040 g (53%).

Método b) A una disolución, que contiene 0,0690 g (0,2 mmol) de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ en 10 ml de metanol, se añaden a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno, 0,45 mmol de TIN-S. Se agita la mezcla durante 48 horas. El sólido blanco formado se elimina por filtración. La disolución se concentra a vacío y se añaden 15 ml de dietiléter. Los sólidos amarillos formados se filtran, lavan con tres porciones de 2 ml de dietiléter y se secan a vacío. Rendimiento: $\text{MoO}_2(\text{pyS})_2$, 0,049 g (71%); $\text{MoO}_2(\text{pymS})_2$, 0,049 g (70%); $\text{MoO}_2(\text{bzoXS})_2$, 0,053 g (62%); $\text{MoO}_2(\text{bzimS})_2$, 0,054 g (63%); $\text{MoO}_2(\text{bztzS})_2$, 0,062 g (67%); $\text{MoO}_2(\text{4-me-pymS})_2$, 0,042 g (55%)

Síntesis c) Sobre una disolución que contiene 0,071 g (0,2 mmol) de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ en 10 ml de CH_2Cl_2 , se añaden, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 0,45 mmol de TIN-S. Se agita la mezcla durante 48 horas. El sólido blanco formado se elimina por filtración. La disolución se concentra a vacío y se añaden 15 ml de dietiléter. Los sólidos amarillos formados se filtran, lavan con tres porciones de 2 ml de dietiléter y se secan a vacío. Rendimiento: $\text{MoO}_2(\text{pyS})_2$, 0,069 g (73%); $\text{MoO}_2(\text{pymS})_2$, 0,047 g (67%); $\text{MoO}_2(\text{bzoxS})_2$, 0,050 g (59%); $\text{MoO}_2(\text{bzimS})_2$, 0,050 g (59%); $\text{MoO}_2(\text{bztzS})_2$, 0,056 g (61%); $\text{MoO}_2(4\text{-me-pymS})_2$, 0,043 g (57%).

Caracterización de $\text{MoO}_2(\text{pyS})_2$:

Análisis calculados: C: 34,49; H: 2,32; N: 8,04; S 18,42. Análisis encontrados: C: 34,65; H: 2,56; N: 7,94; S:18,51. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 929 y 898 cm^{-1} . RMN de ^1H (CD_6CO): $\delta = 7,20$ (t, 2, CH); $\delta = 7,39$ (d, 2, CH-N), $\delta = 7,86$ (t, 2, CH), $\delta = 8,53$ (d, 2, CH-C).

En la tabla 29 se reflejan los datos cristalográficos del compuesto.

Los espectros de IR y RMN de ^1H se muestran en las figuras 133 y 134 respectivamente.

Tabla 29: Datos cristalográficos para el complejo $[\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{Bipy})_2]$

Fórmula empírica		$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{MoN}_2\text{O}_2\text{S}_2$
Formula weight	348.24	Theta range for data collection
Temperature	298(2)	2.16 to 26.00°.
K		Index ranges
Wavelength		$-8 \leq h \leq 8, -11 \leq k \leq 18, -15 \leq l \leq 14$
0.71073 Å		Reflections collected
Crystal system		7404
Monoclinic		Independent reflections
Space group	P2(1)/c	2476 [R(int) = 0.0262]
Unit cell dimensions	$a = 6.8605(4) \text{ \AA}$	Completeness to theta = 26.00° 100.0 %
	$\alpha = 90^\circ.$	Absorption correction
	$b = 15.2004(9) \text{ \AA}$	Semi-empirical
	$\beta = 98.491(1)^\circ.$	Max. and min. transmission
	$c = 12.1751(8) \text{ \AA}$	1.000000 and 0.645862
	$\gamma = 90^\circ.$	Refinement method
Volume	$1255.73(13) \text{ \AA}^3$	Full-matrix least-squares on F^2
Z	4	Data / restraints / parameters
Density (calculated)	1.842 Mg/m^3	2476 / 0 / 186
Absorption coefficient	1.366 mm^{-1}	Goodness-of-fit on F^2
F(000)	688	1.073
Crystal size		Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]
	$0.50 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$	R1 = 0.0246, wR2 = 0.0636
		R indices (all data)
		R1 = 0.0299, wR2 = 0.0661
		Largest diff. peak and hole
		0.301 and $-0.559 \text{ e.\AA}^{-3}$

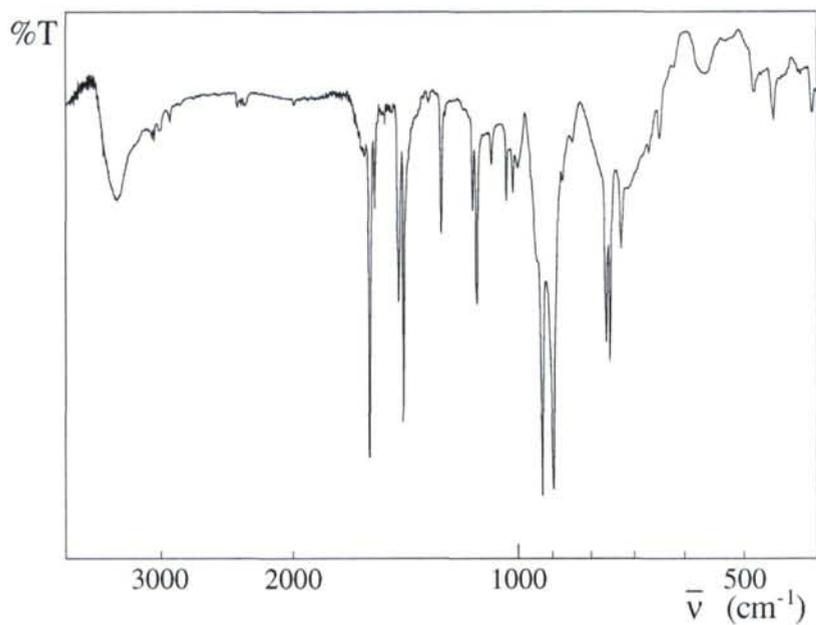


Figura 133. Espectro de I.R. de $\text{MoO}_2(\text{pyS})_2$

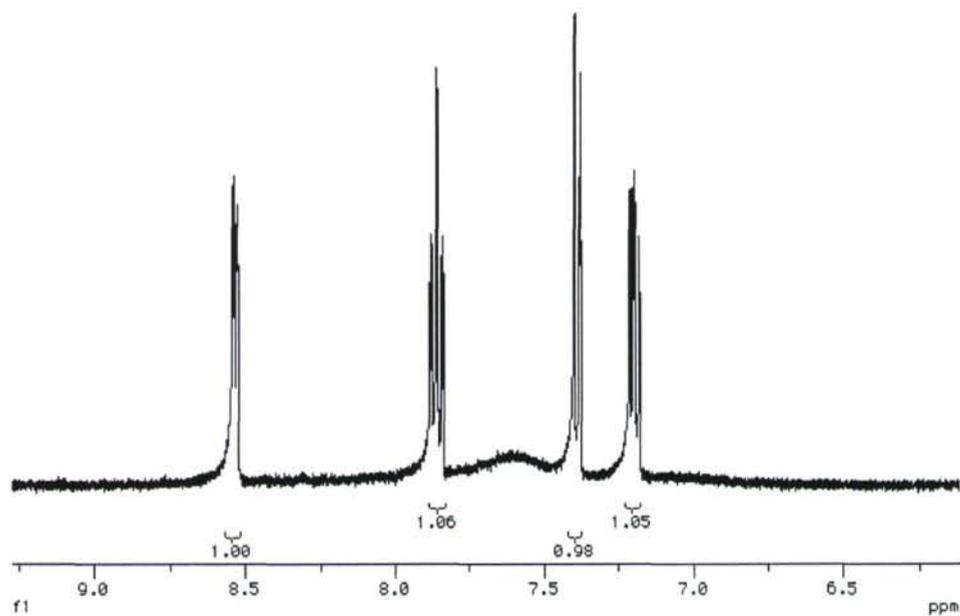


Figura 134. Espectro de RMN de ¹H, en acetona-d₆ de $\text{MoO}_2(\text{pyS})_2$

Caracterización de MoO₂(pymS)₂:

Análisis calculados: C: 27,43; H: 1,73; N: 16,00; S 18,31. Análisis encontrados: C: 28,01; H: 1,54; N: 16,12; S:18,42. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 934 y 901 cm^{-1} . RMN de ¹H (CD₆CO): $\delta = 7,35$ (t, 4, CH); $\delta = 8,78$ (d, 2, CH).

Los espectros de IR y RMN de ¹H aparecen representados en las figuras 135 y 136.

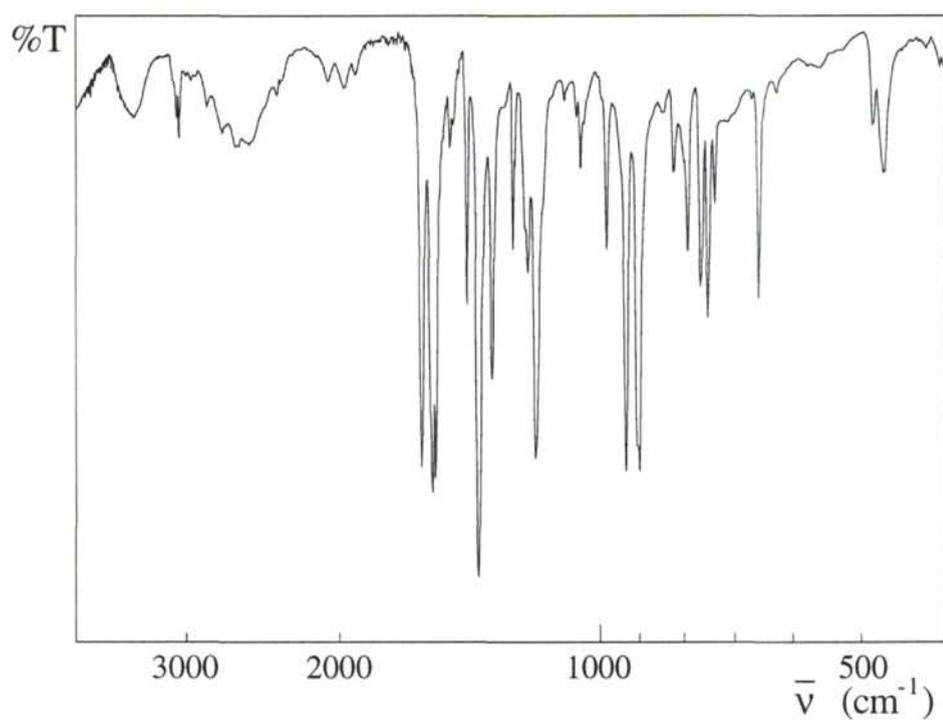


Figura 135. Espectro de I.R.de MoO₂(pymS)₂

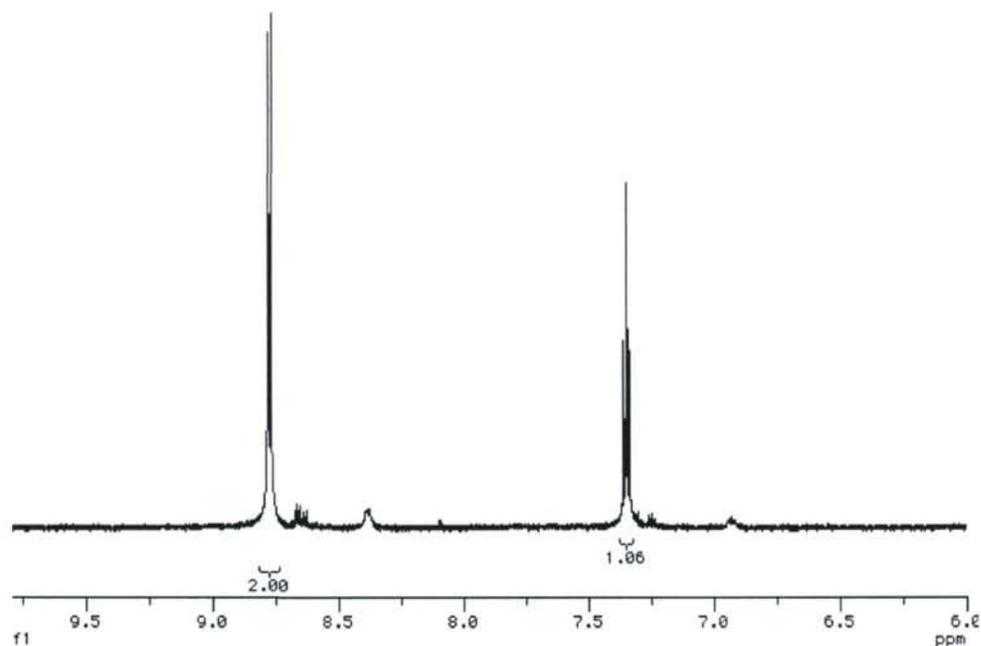


Figura 136. Espectro de RMN de ^1H , en acetona- d_6 de $\text{MoO}_2(\text{pymS})_2$

Caracterización de $\text{MoO}_2(\text{bzoXS})_2$:

Análisis calculados: C: 39,26; H: 1,88; N: 6,54; S: 14,97. Análisis encontrados: C: 38,98; H: 2,03; N: 6,51 S: 15,14. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 932 y 906 cm^{-1} . RMN de ^1H (CD_6CO): $\delta = 7,6$ (dd, 2, CH); $\delta = 8,05$ (dd, 2, CH).

Los espectros de IR y RMN de ^1H aparecen representados en las figuras 137 y 138 respectivamente.

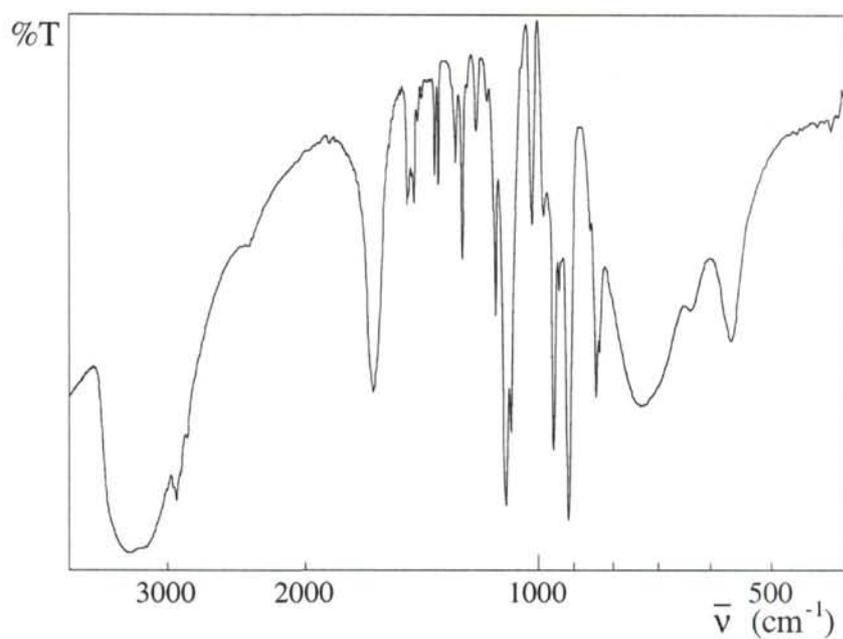


Figura 137. Espectro de I.R. de $\text{MoO}_2(\text{bzoxS})_2$

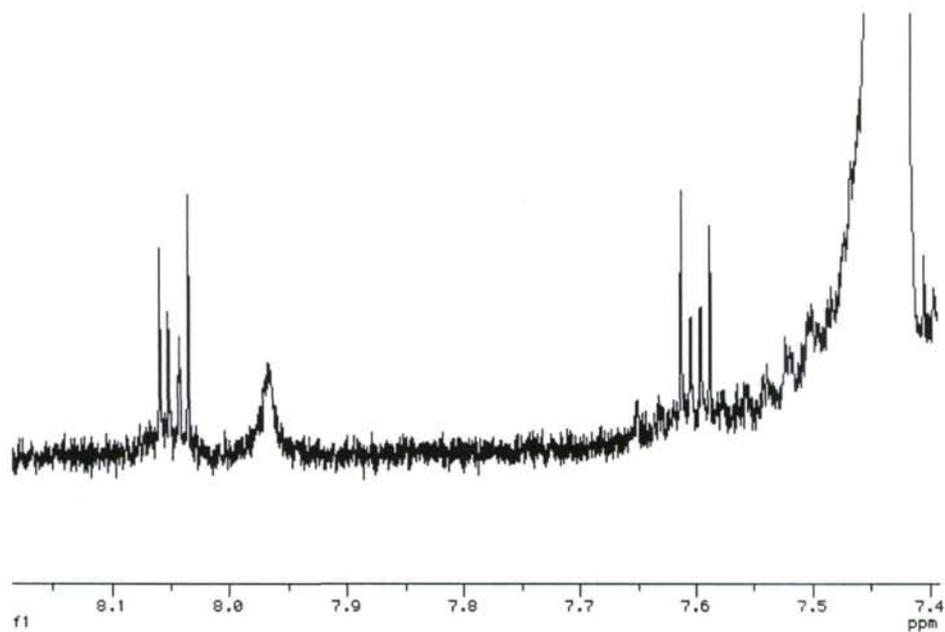


Figura 138. Espectro de RMN de ^1H , en acetona- d_6 de $\text{MoO}_2(\text{bzoxS})_2$

Caracterización de MoO₂(bzimS)₂:

Análisis calculados: C: 39,44; H: 2,36; N: 13,14; S: 15,04. Análisis encontrados: C: 39,84; H: 2,41; N: 13,24; S: 15,21. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 944 y 919 cm^{-1} . RMN de ¹H (CD₆CO): $\delta = 7,15$ (t, 4, CH); $\delta = 7,24$ (d, 2, CH); $\delta = 11,3$ (s, 2, NH).

Los espectros de IR y RMN de ¹H se muestran en las figuras 139 y 140 respectivamente.

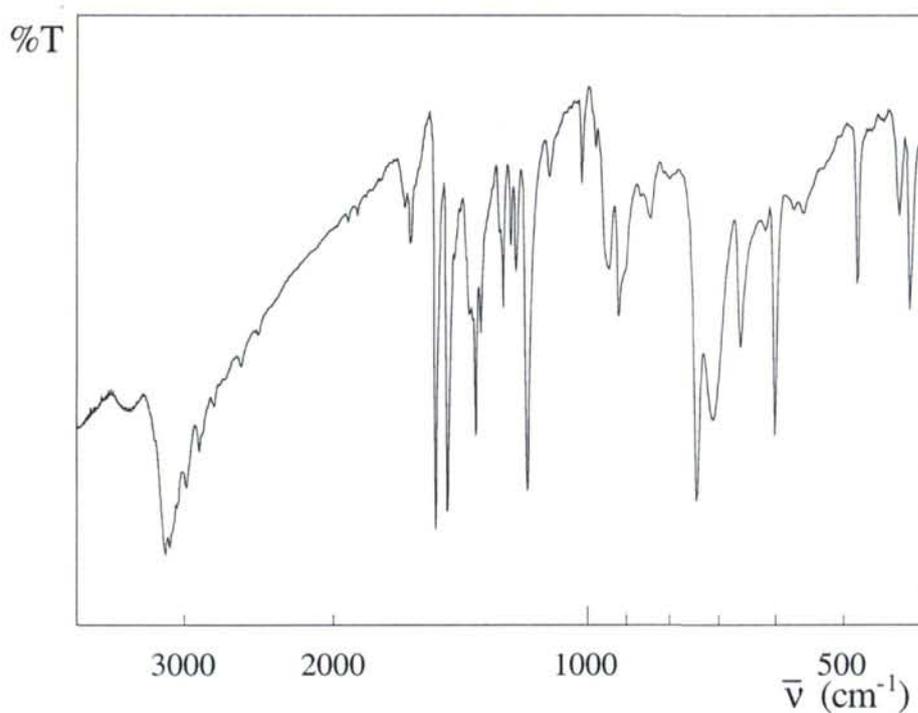


Figura 139. Espectro de I.R. de MoO₂(bzimSH)₂

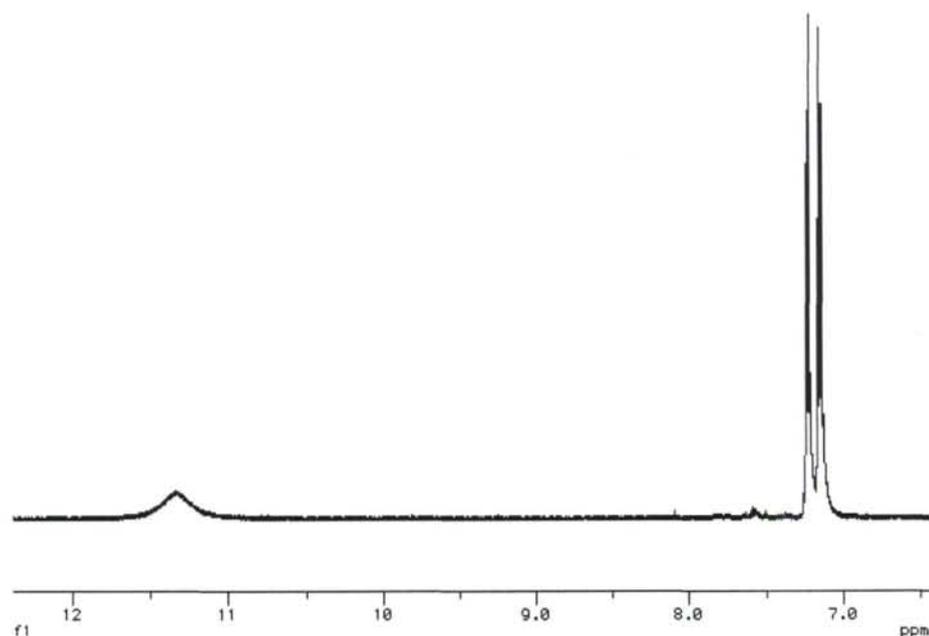


Figura 140. Espectro de RMN de ^1H , en acetona- d_6 de $\text{MoO}_2(\text{bzimSH})_2$

Caracterización de $\text{MoO}_2(\text{bztzS})_2$:

Análisis calculados: C: 36,52; H: 1,75; N: 6,08; S: 27,86. Análisis encontrados: C: 36,85; H: 1,12; N: 6,45; S: 28,07. I(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 943 y 910 cm^{-1} . RMN de ^1H (CD_6CO): $\delta = 7,26$ (m, 4, CH); $\delta = 7,35$ (t, 2, CH); $\delta = 7,67$ (d, 2, CH).

Los espectros de IR y RMN de ^1H se muestran en las figuras 141 y 142 respectivamente.

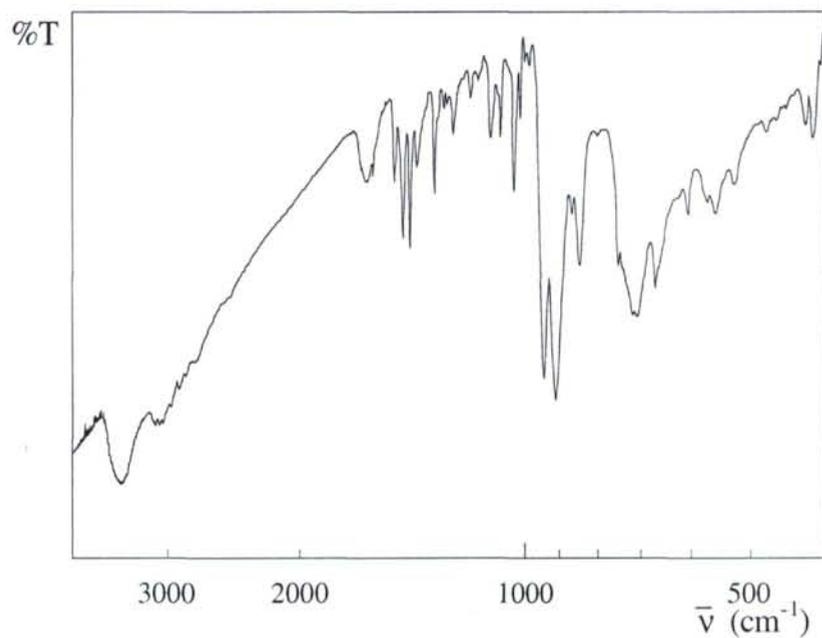


Figura 141. Espectro de I.R. de $\text{MoO}_2(\text{btzS})_2$

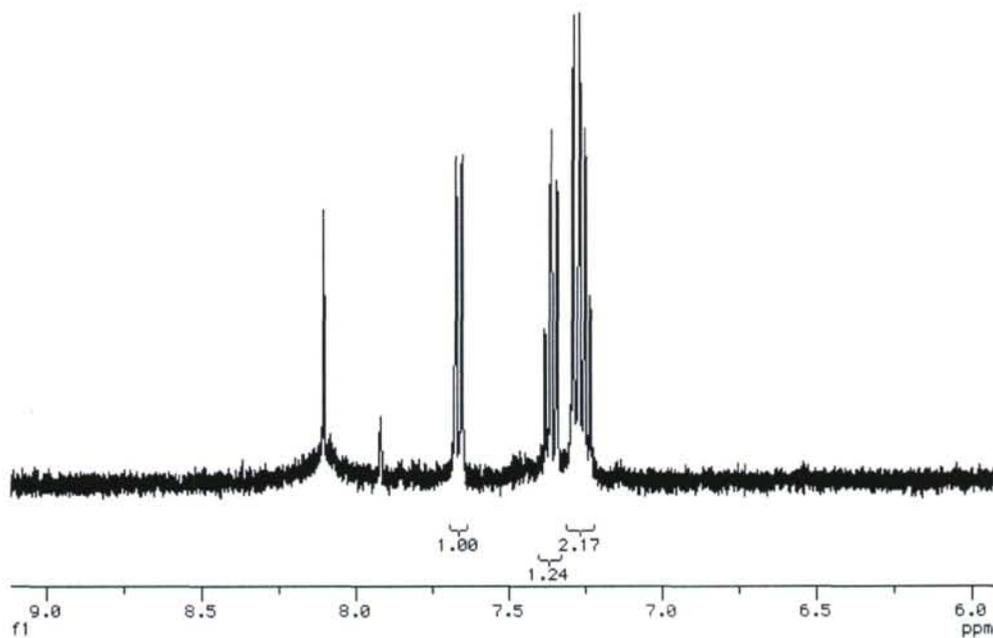


Figura 142. Espectro de RMN de ^1H , en acetona- d_6 , de $\text{MoO}_2(\text{btzS})_2$

Caracterización de MoO₂(4-me-pymS)₂:

Análisis calculados: C: 31,75; H: 2,66; N: 14,81; S: 16,95. Análisis encontrados: C: 31,24; H: 2,54; N: 14,72; S: 16,57. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 941 y 904 cm^{-1} . RMN de $^1\text{H}(\text{CD}_6\text{CO})$: $\delta = 2,87$ (s, 6, CH_3); $\delta = 7,41$ (d, 4, CH); $\delta = 8,75$ (d, 2, CH).

En las figuras 143 y 144 se muestran los espectros de IR y RMN de ^1H respectivamente.

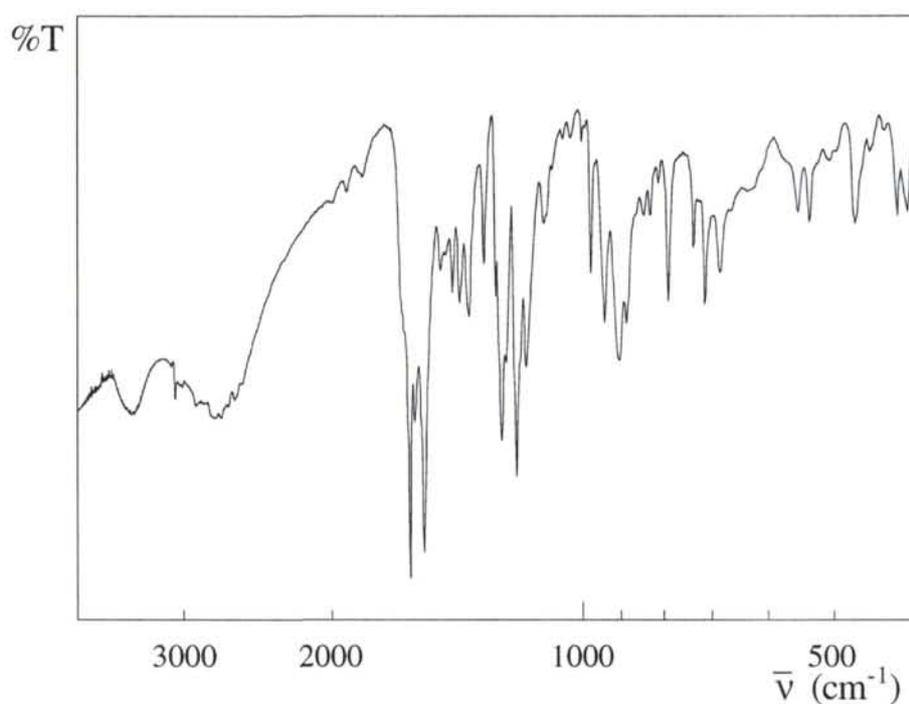


Figura 143. Espectro de I.R.de MoO₂(4-me-pymS)₂

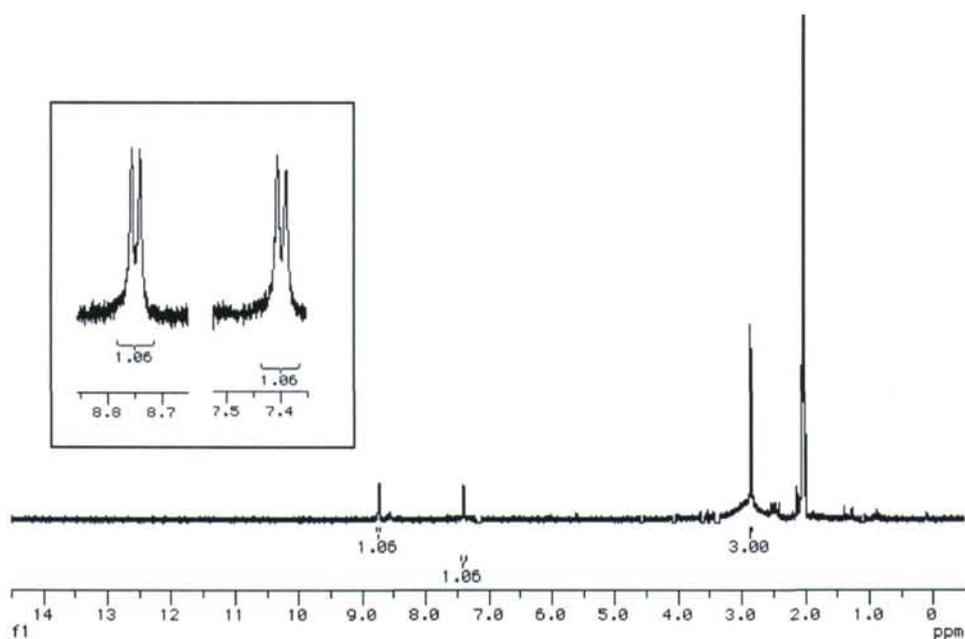


Figura 144. Espectro de RMN de ^1H , en acetona- d_6 , de $\text{MoO}_2(4\text{-me-pymS})_2$

5.2.3.27 Preparación de $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{OPPh}_3)_2$

Método a) Sobre una disolución que contiene 0,714 g (1,25 mmol) de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{OPPh}_3)$ en 30 ml de acetona, se añaden, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 0,164 g (0,625 mmol) de PPh_3 . Se calienta la mezcla manteniéndola a reflujo durante 3 horas.

El sólido pardo obtenido se separa por filtración, se lava con 3 porciones de 5 ml de acetona y se seca a vacío. Rendimiento: 0,640 g (91%).

Método b) Sobre una disolución que contiene 0,458 g (1,25 mmol) de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMF})$ en 30 ml de acetona, se añaden, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 0,164 g (0,625 mmol) de PPh_3 . Se calienta la mezcla manteniéndola a reflujo durante 3 horas.

El sólido pardo obtenido se separa por filtración, se lava con 3 porciones de 5 ml de acetona y se seca a vacío. Rendimiento: 0,338 g (48%).

Método c) Sobre una disolución que contiene 0,464 g (1,25 mmol) de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$ en 30 ml de acetona, se añaden, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 0,492 g (1,875 mmol) de PPh_3 . Se calienta la mezcla manteniéndola a reflujo durante 3 horas.

El sólido pardo obtenido se separa por filtración, se lava con 3 porciones de 5 ml de acetona y se seca a vacío. Rendimiento: 0,657 g (93%).

Análisis calculados: C: 53,30; H: 3,22; N: 2,49. Análisis encontrados: C: 53,12; H: 3,06; N: 2,32. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 953 y 914 cm^{-1} , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1160 cm^{-1} . RMN de ^1H (CDCl_3): 8,4-8,0 (m, 3, dpc); 7,4-7,7 (m, 15, Ph).

5.2.3.28 Preparación de $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{HMPA})_2$

Sobre una disolución que contiene 0,590 g (1,25 mmol) de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$ en 30 ml de acetona, se añaden, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno 0,164 g (0,625 mmol) de PPh_3 . Se calienta la mezcla manteniéndola a reflujo durante 3 horas.

El sólido pardo obtenido se separa por filtración, se lava con 3 porciones de 5 ml de acetona y se seca a vacío. Rendimiento: 0,530 g (90%).

Análisis calculados: C: 33,63; H: 4,56; N: 12,07. Análisis encontrados: C: 33,42; H: 4,42; N: 12,15. IR(KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 951 y 914 cm^{-1} , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1187 cm^{-1} . RMN de ^1H (CDCl_3): 8,2-8,4 (m, 3, dpc); 2,49 (s, 9, CH_3), 2,60 (s, 9, CH_3).

5.2.4 Actividad catalítica de complejos de dioxomolibdeno(VI)

Todos los experimentos que implican medidas de la actividad catalítica de los complejos se han realizado en condiciones de rigurosa ausencia de oxígeno. Para ello se han desaireado todos los disolventes inmediatamente antes de su uso y las disoluciones se han preparado en atmósfera de nitrógeno.

5.2.4.1 Oxidación de *dppm* hasta *dppmO₂*

En un tubo de RMN se disuelven 0,384 g (1 mmol) de *dppm* en 0,5 ml de DMSO(20% DMSO-*d*₆) y se termostata esta disolución a 20°C. Por otra parte se disuelven 0,107 g (0,3 mmol) de MoO₂Cl₂(DMSO)₂ en 1 ml de DMSO(20% DMSO-*d*₆). Se añaden 0,1 ml de la disolución del catalizador sobre la disolución de fosfina, tomando este instante como tiempo cero. La temperatura se mantiene en todo momento en 20°C.

El proceso se sigue por RMN ³¹P tomando medidas cada cinco minutos hasta las dos horas y a partir de este momento cada quince minutos hasta que la reacción concluye (7,5 horas). RMN de ³¹P: δ = 22,5 ppm (*dppm*), δ = 27,1 y 28,6 ppm (*dppmO*) y δ = 24,7 ppm (*dppmO₂*)

Tabla 30. Muestra de los porcentajes de conversión en el proceso

Tiempo (min)	0	30	60	90	120	150	180	210	240	300	450
% <i>dppmO</i>	0,0	17,2	15,9	15,6	10,1	7,7	5,1	3,7	3,3	0,9	0,7
% <i>dppmO₂</i>	0	26,9	45,0	57,3	70,6	79,5	86,1	90,9	92,9	97,6	99,3

5.2.4.2 Desoxigenación de azoxianisol hasta azoanisol

Se prepara una disolución de 0,258 g (1mmol) de azoxianisol en un tubo de RMN que contiene 0,5 ml de tolueno- d_8 . Por otra parte se preparan otras dos disoluciones una con 0,362 g (0,6 mmol) de $MoO_2Cl_2(Ph_2SO)_2$ en 1 ml de tolueno- d_8 y la tercera con 3,934 g (15 mmol) de PPh_3 en 2 ml de tolueno- d_8 .

Sobre la disolución que contiene el azoxianisol se añaden 0,1 ml de la disolución de catalizador y 0,2 ml de la disolución de fosfina. Se agita y se termostata la mezcla a 100°C tomando este instante como tiempo cero.

El seguimiento de la reacción se realiza por RMN 1H manteniendo la temperatura en todo momento en 100°C. Se toman medidas cada 30 minutos hasta que la reacción no avanza más (62% de conversión) (7 horas). RMN de 1H : $\delta = 3,20, 6,71$ y $7,91$ ppm (azoxianisol) y $\delta = 3,13, 3,21, 6,51, 6,70, 8,23$ y $8,46$ ppm (azoanisol).

En la tabla 31 se recoge una muestra de los valores del % de conversión hasta azoanisol.

Tabla 31. Muestra de los porcentajes de conversión en el proceso de oxidación de azoxianisol usando como catalizador $MoO_2Cl_2(Ph_2SO)_2$

Tiempo (h)	0	1	2	3	4	5	6	7
% azoanisol	0,0	16,6	40,2	50,7	54,7	58,4	60,3	62,0

Si se parte de 2,583 g (10 mmol) de azoxianisol disueltos en 25 ml de tolueno donde se añade 0,362 g (0,6 mmol) de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_2\text{SO})_2$ y 13,12 g (50 mmol) de PPh_3 , la reacción finaliza en 8 horas. El proceso se sigue por cromatografía de gases. Se da por terminada la reacción cuando el cromatograma muestra la ausencia de azoxianisol.

5.2.4.3 Oxidación de *terc-butilmercaptano hasta di-terc-butildisulfuro*

A 0,5 ml de acetona- d_6 colocados en un tubo de RMN se añaden 0,9 g (10 mmol) de ${}^t\text{BuSH}$. Se disuelven por separado (2,5 mmol) de cada uno de los catalizadores $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{DMF}, \text{N-MP}, \text{OPPh}_3, \text{OPMePh}_2, \text{OPBu}_3, \text{OPOct}_3, \text{HMPA}, 1/2 \text{dppmO}_2, \text{DMSO}, \text{MePhSO}, \text{Ph}_2\text{SO}$) en 2 ml de acetona- d_6 .

Sobre la disolución que contiene el tiol se añaden 0,2 ml de la disolución que contiene el catalizador. Se agita la mezcla y se calienta a reflujo (55°C) tomando este instante como tiempo inicial.

La técnica utilizada para el seguimiento de la reacción es la RMN de ${}^1\text{H}$. Para la toma de datos la reacción se enfría en un baño de hielo. Tras la medida se calienta de nuevo volviendo a contar como tiempo de reacción cuando se inicia de nuevo el reflujo. Se han tomado medidas a las tres horas, veinticuatro horas y siete días. RMN de ${}^1\text{H}$: $\delta = 1,40$ ppm (${}^t\text{BuSH}$) y $\delta = 1,29$ ppm ($({}^t\text{BuS})_2$).

A los resultados obtenidos se ha restado la transformación en disulfuro en ausencia de catalizador.

En la tabla 32 se recoge una muestra del % de conversión en disulfura para cada tiol con cada catalizador utilizado.

Tabla 32. Datos de % de transformación de tiol en disulfuro con $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{L})_2]$.

Compuesto	% Transformación		
	3 horas	24 horas	7 días
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMF})_2$	21,1	25	25
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{N-MP})_2$	23,1	25	25
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPPh}_3)_2$	5,3	15,4	50
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPMePh}_2)_2$	18,4	44,3	49,1
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPBu}_3)_2$	4	21	50
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPOct}_3)_2$	33	48,7	48,7
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{HMPA})_2$	6,9	20	25
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{dppmO}_2)$	7	25	25
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$	100	---	---
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{MePhSO})_2$	57	100	---
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{Ph}_2\text{SO})_2$	37	56	100

5.2.4.4 Oxidación de tolueno hasta alcohol bencílico

Se diluyen 1,84 g (20 mmol) de tolueno en 10 ml de DMSO. Se añaden 0,71 g (2 mmol) de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ y se agita la mezcla hasta disolución.

Se calienta la disolución a 140°C momento que se toma como tiempo cero. Se toman alícuotas de 0,1 ml en los tiempos 5, 20, 24, 30 y 48 horas.

El seguimiento del proceso se realiza por cromatografía de gases, tomando para cada medida 0,5 μl de la disolución diluída en 2 ml de acetona.

En la tabla 33 se muestra el % de conversión del tolueno en alcohol bencílico para cada tiempo.

Tabla 33. % conversión en el proceso de oxidación de tolueno utilizando como catalizador $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$

Tiempo (h)	0	5	20	24	30	48
% Ph-CH ₂ OH	0,0	5,4	9,4	9,9	10,9	12,0

5.2.4.5 Descomposición de DMSO en paraformaldehído

Se disuelven 0,355 g (1 mmol) de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ en 7,81 g (100 mmol) de DMSO. La disolución se calienta a 130°C. Tras 4 horas de reacción se evidencia la formación de sólido blanco. Tras dos días de reacción se recogen 1,2 g de paraformaldehído. Análisis calculados: C: 40,00; H: 6,71. Análisis encontrados: C: 39,74, H: 6,21. El espectro de IR se muestra en la figura 145.

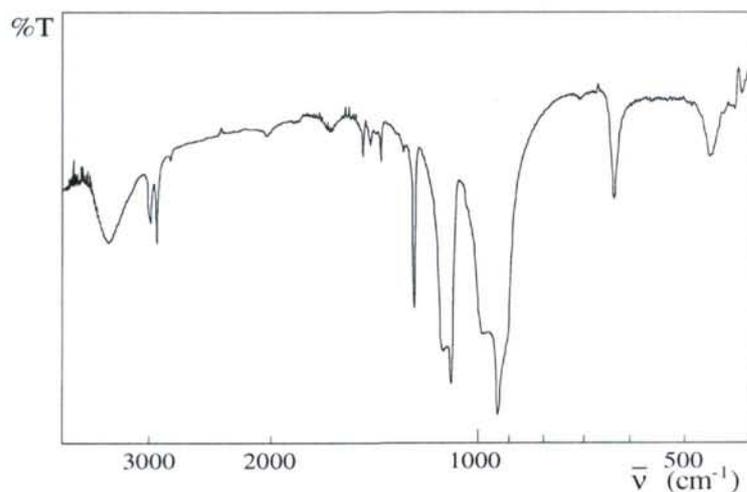


Figura 145. Espectro de I.R.(KBr) de paraformaldehído

5.2.4.6 Oxidación de py2SH y pym2SH hasta el disulfuro

Se disuelve (1 mmol) del tiol en 0,5 ml de DMSO-d₆ en un tubo de RMN para cada uno de los catalizadores. Se preparan disoluciones de MoO₂X₂(DMSO-d₆)₂ (X = Cl y Br), 0,5 mmol, en 1 ml de DMSO-d₆. Se toman 0,1 ml de cada una de las disoluciones del catalizador y se adicionan a las del tiol.

El seguimiento de las reacciones se realiza por RMN ¹H, a 20°C, tomando medidas cada cuatro minutos hasta que la reacción ha finalizado.

Los disulfuros formados se aislan por adición de 5 ml de NaOH 0,1 M. El sólido formado se filtra, lava con 3x3 ml de H₂O y se seca. Rendimiento: (pyS)₂, (97%); (pymS)₂, (94%).

El espectro de RMN de ¹H de (pyS)₂ se muestra en la figura 146. El correspondiente a (pymS)₂ se muestran en la figura 147.

En la tabla 34 se muestran parte de los % conversión calculados para los dos tioles con los dos catalizadores.

Tabla 34. Muestra de los porcentajes de conversión en el proceso, expresados como %(pyS)₂ \ %(pymS)₂

Tiempo (min)	% (pyS) ₂ \ %(pymS) ₂							
	0	20	40	60	180	300	420	600
MoO ₂ Cl ₂ (DMSO-d ₆) ₂	0\0	7\89	12\99	19\--	45\--	65\--	79\--	100\--
MoO ₂ Br ₂ (DMSO-d ₆) ₂	0\0	7\18	11\36	19\50	62\98	85\--	91\	100\--

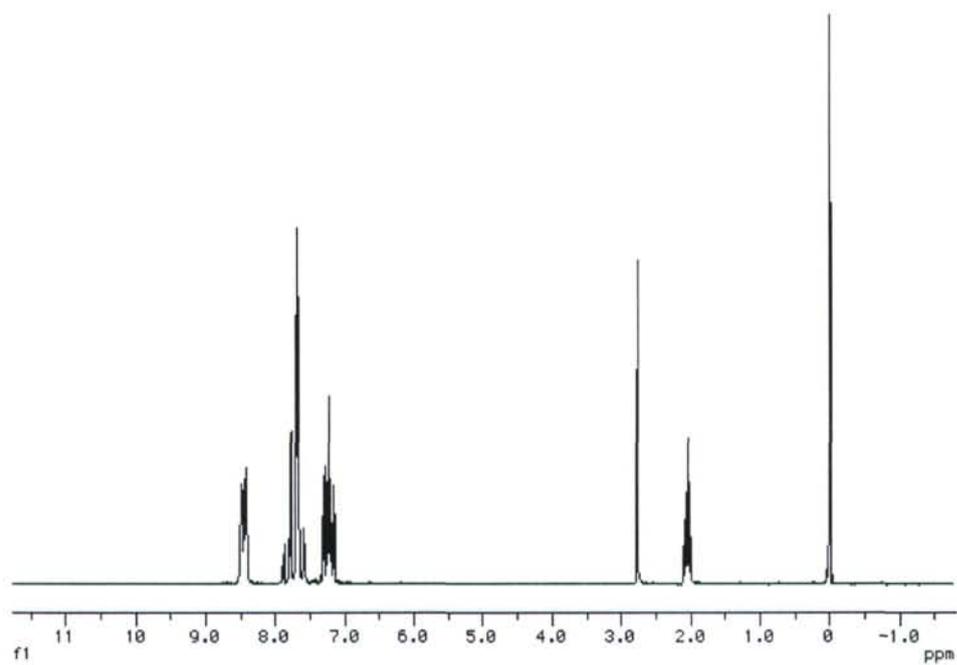


Figura 146. Espectro de RMN de ¹H (acetona-d₆) de (pyS)₂

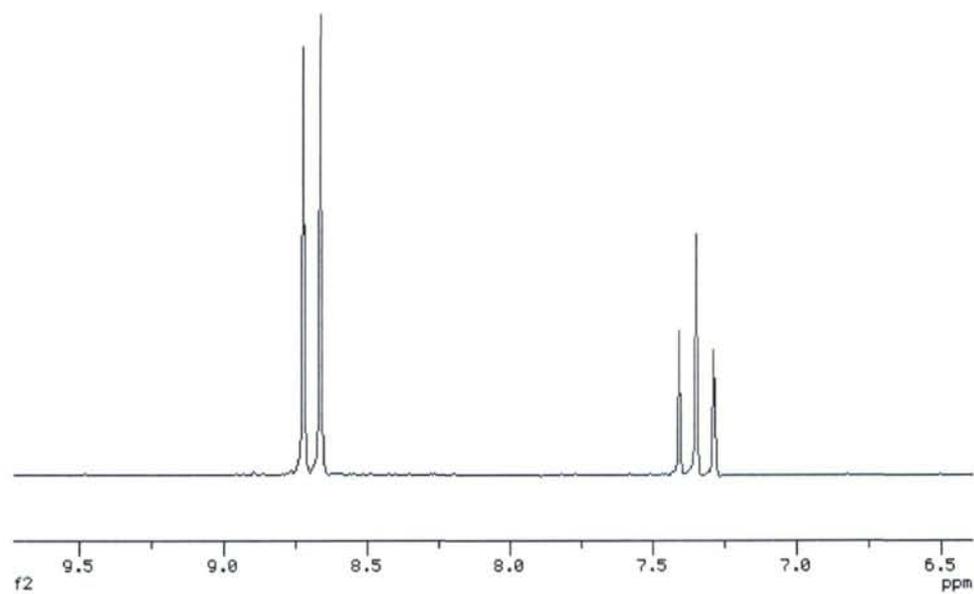


Figura 147. Espectro de RMN de ¹H (acetona-d₆) de (pymS)₂

5.2.4.7 Oxidación de bztzSH hasta (bztzS)₂

A 0,5 ml de DMSO-d₆ colocados en un tubo de RMN se añaden 0,167 g (1 mmol) de bztzSH. Se agita la mezcla hasta disolución. Por otra parte se prepara una disolución con 0,184 g (0,5 mmol) de MoO₂Cl₂(DMSO-d₆)₂ en 1 ml de DMSO-d₆. Se añaden 0,1 ml de la disolución de catalizador sobre la disolución del tiol.

Se calienta la mezcla a 60°C tomando este momento como tiempo cero. La reacción se sigue por RMN ¹H tomando medidas cada 4 minutos. Cuando la conversión alcanza el 75%(60 minutos) se observa la formación de sólido.

La reacción se da por finalizada en 3 horas. El sólido formado se filtra y lava con 3x2 ml de acetona y se seca a vacío. Rendimiento: (98%)

El espectro de RMN de ¹H se representa en las figura 148.

Tabla 35. Muestra de los porcentajes de conversión en el proceso de oxidación de bztzSH utilizando como catalizador MoO₂Cl₂(DMSO-d₆)₂

Tiempo (min)	0	10	20	30	40	50	60
% (bztzS) ₂	0,0	28,3	41,7	50,5	59,8	67,9	75,3

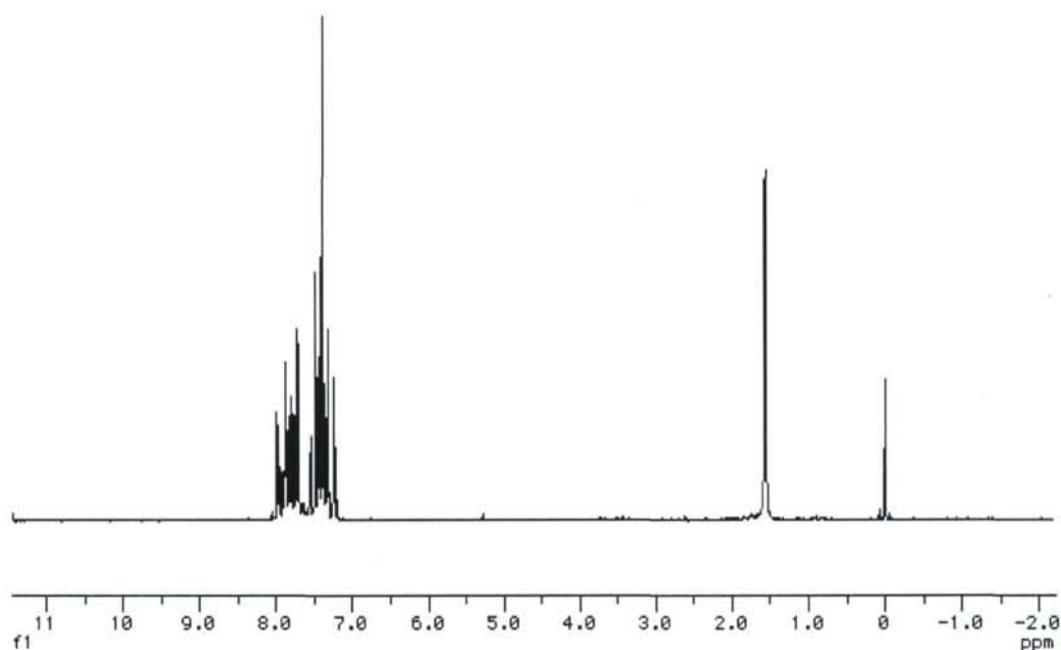


Figura 148. Espectro de RMN de ^1H (CDCl_3) de $(\text{bztzS})_2$

5.2.4.8 Oxidación de tioles aromáticos hasta disulfuros

Se disuelven 10 mmol de cada uno de los tioles (PhSH , 4- Cl-PhSH , 2- Cl-PhSH , 4- Me-PhSH y 2- $\text{NH}_2\text{-PhSH}$) en 10 ml de DMSO. A cada una de las disoluciones se añaden 0,355 g (0,1 mmol) de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ tomando este instante como tiempo inicial.

El proceso se sigue por cromatografía de gases con detector de masas hasta ausencia de tiol.

A las disoluciones resultantes se añaden 100 ml de NaOH 0,1 M. El sólido formado se filtra, lava con 3x5 ml de H₂O y se seca al aire.

Se consiguen así:

(PhS)₂: Rendimiento: 1,07 g (98%) Análisis calculados: C: 66,02; H: 4,62; S: 29,37. Análisis encontrados C: 65,41; H: 4,21; S: 18,45. Pf: 60-62°C . El espectro de IR se representa en la figura 149.

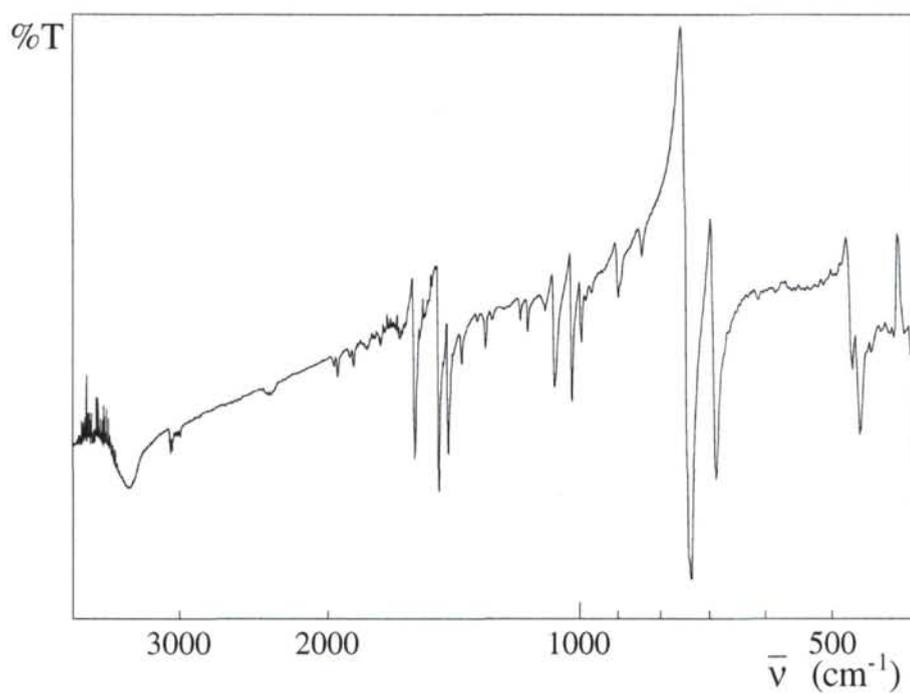


Figura 149. Espectro de I.R. de (PhS)₂

(4-Cl-PhS)₂: Rendimiento: 1,42 g (99%) Análisis calculados: C: 50,18; H: 2,81; S: 22,32. Análisis encontrados C: 50,41; H: 3,01; S: 21,98. Pf: 69-71°C . El espectro de IR se representa en la figura 150 los RMN de ¹H y ¹³C se muestran en las figuras 151 y 152.

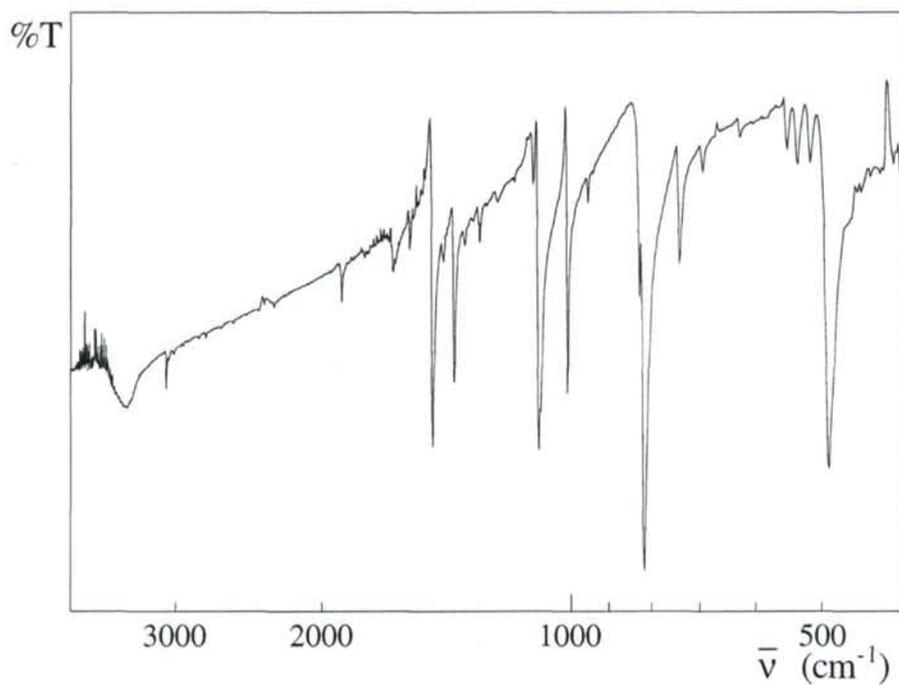


Figura 150. Espectro de I.R. de (4-Cl-PhS)₂

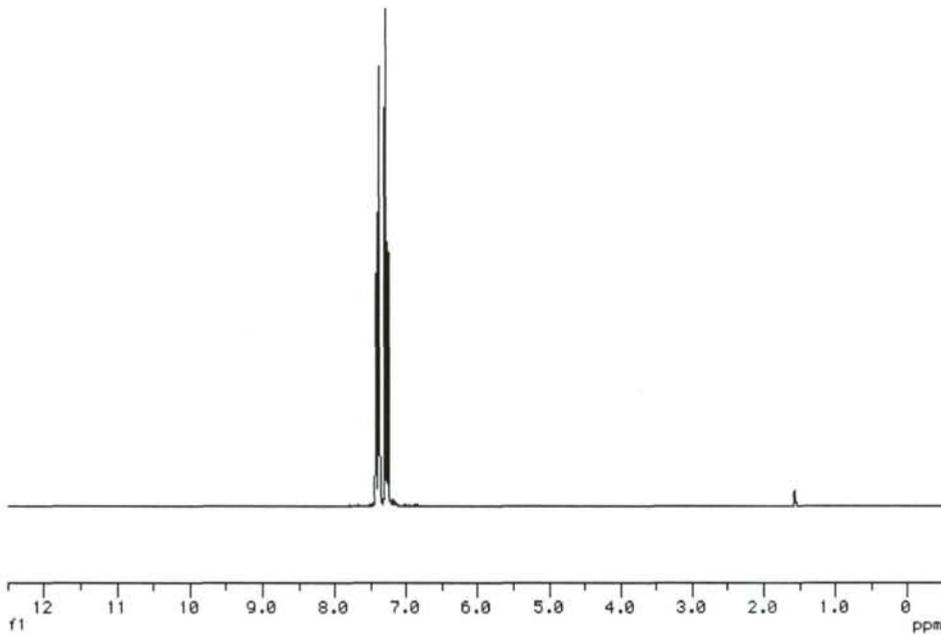


Figura 151. Espectro de RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ de $(4\text{-Cl-PhS})_2$

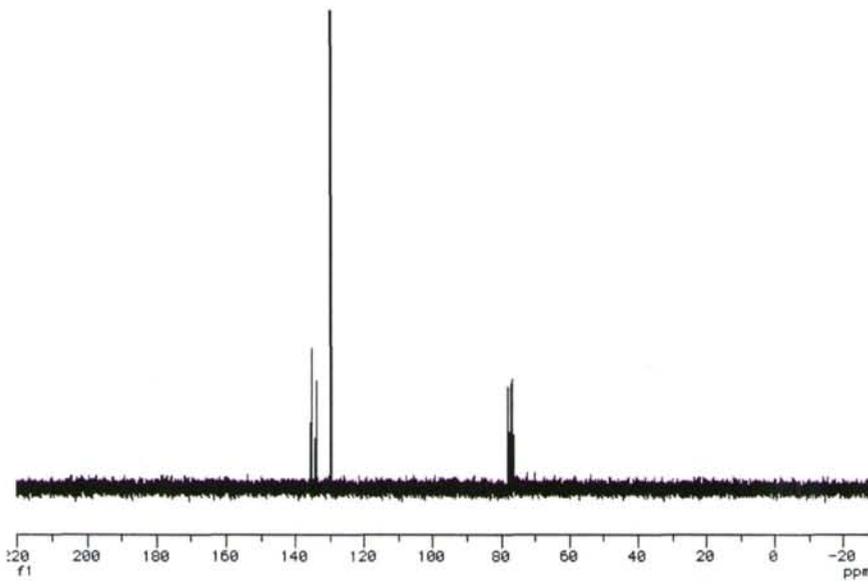


Figura 152. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$ de $(4\text{-Cl-PhS})_2$

(2-Cl-PhS)₂: Rendimiento: 1,40 g (98%) Análisis calculados: C: 50,18; H: 2,81; S: 22,32. Análisis encontrados C: 50,24; H: 2,74; S: 21,87. Pf: 80-82°C . El espectro de IR se representa en la figura 153, los RMN de ¹H y ¹³C se muestran en las figuras 154 y 155 respectivamente.

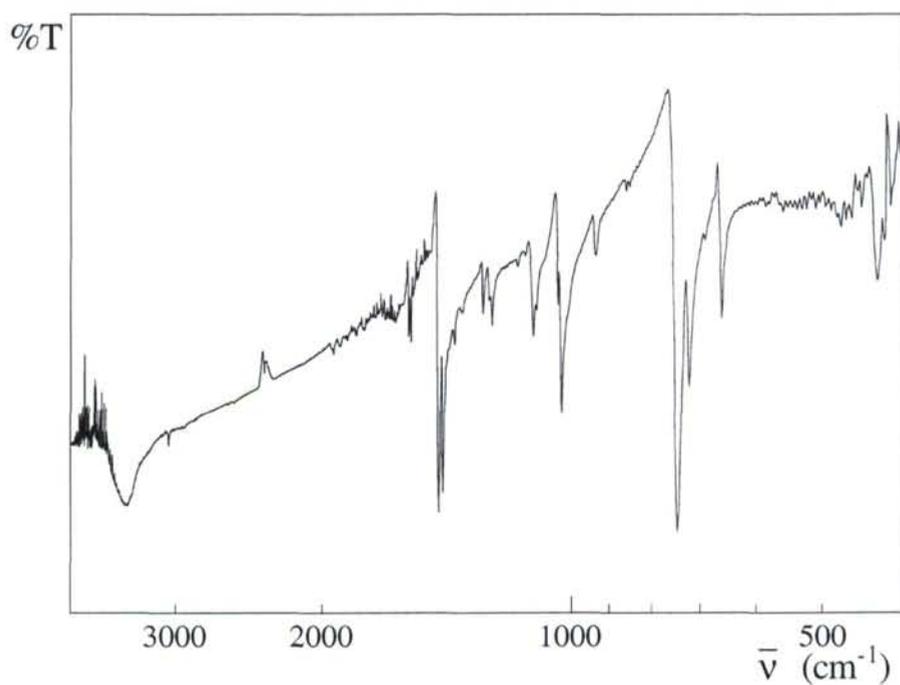


Figura 153. Espectro de I.R. de (2-Cl-PhS)₂

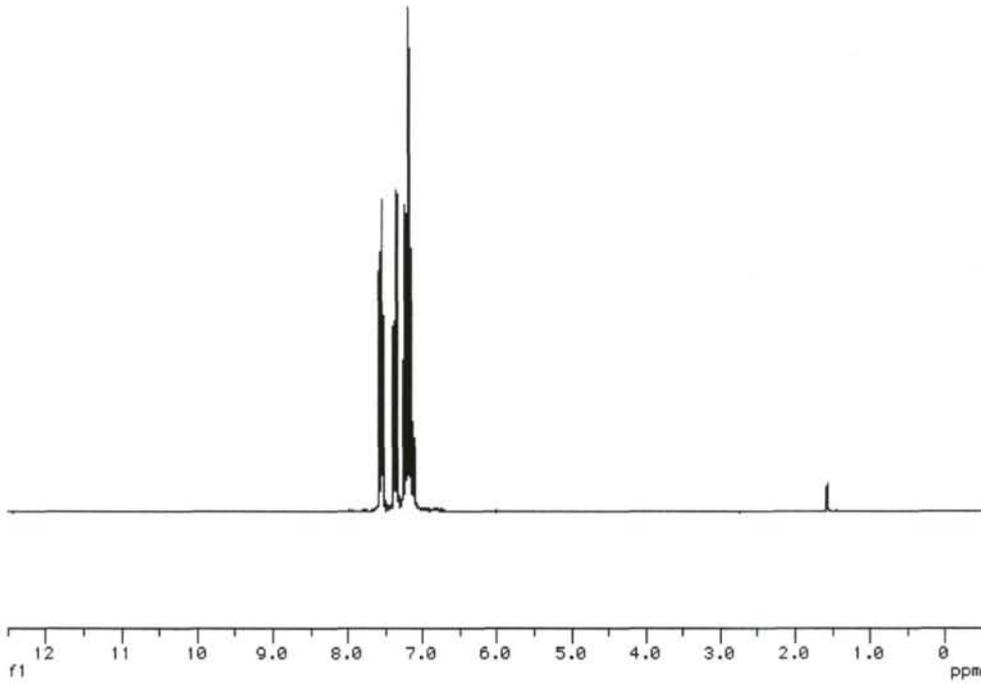


Figura 154. Espectro de RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ de $(2\text{-Cl-PhS})_2$

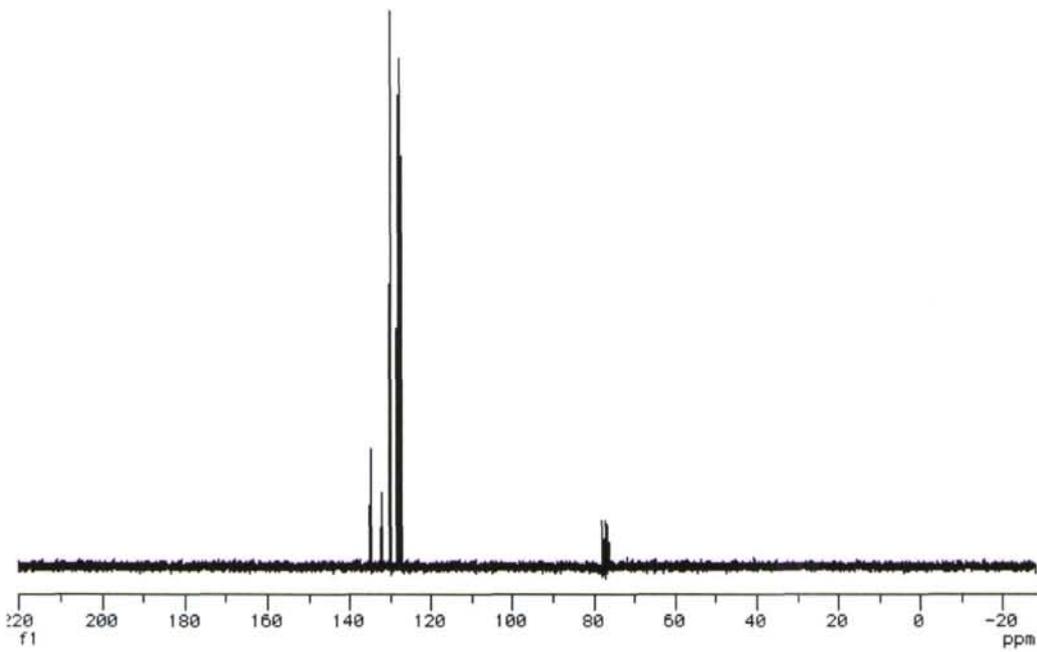


Figura 155. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$ de $(2\text{-Cl-PhS})_2$

(4-Me-PhS)₂: Rendimiento: 1,19 g (97%) Análisis calculados: C: 68,25; H: 5,76; S: 26,02. Análisis encontrados C: 68,37 H: 5,41; S: 26,32. Pf: 46-48°C . El espectro de IR se representa en la figura 156, los RMN de ¹H y ¹³C se muestran en las figuras 157 y 158 respectivamente.

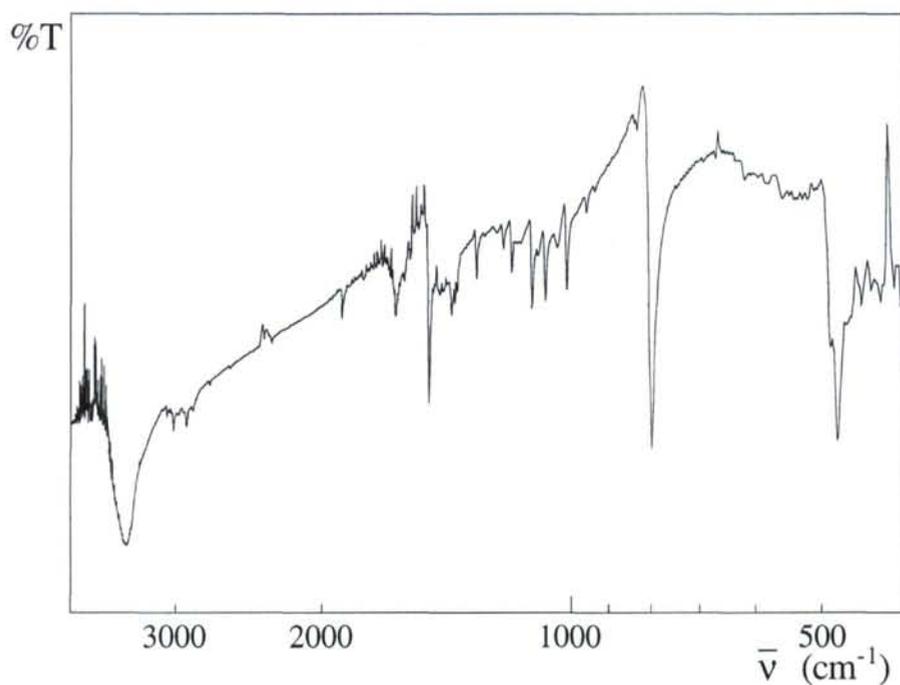


Figura 156. Espectro de I.R. de (4-Me-PhS)₂

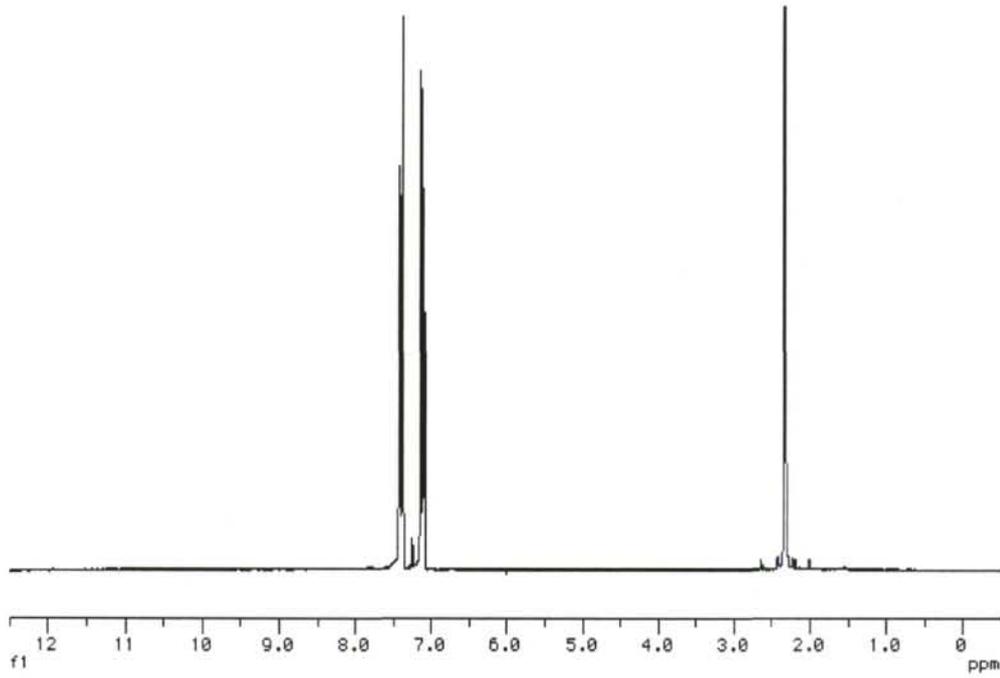


Figura 157. Espectro de RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ de $(4\text{-Me-PhS})_2$

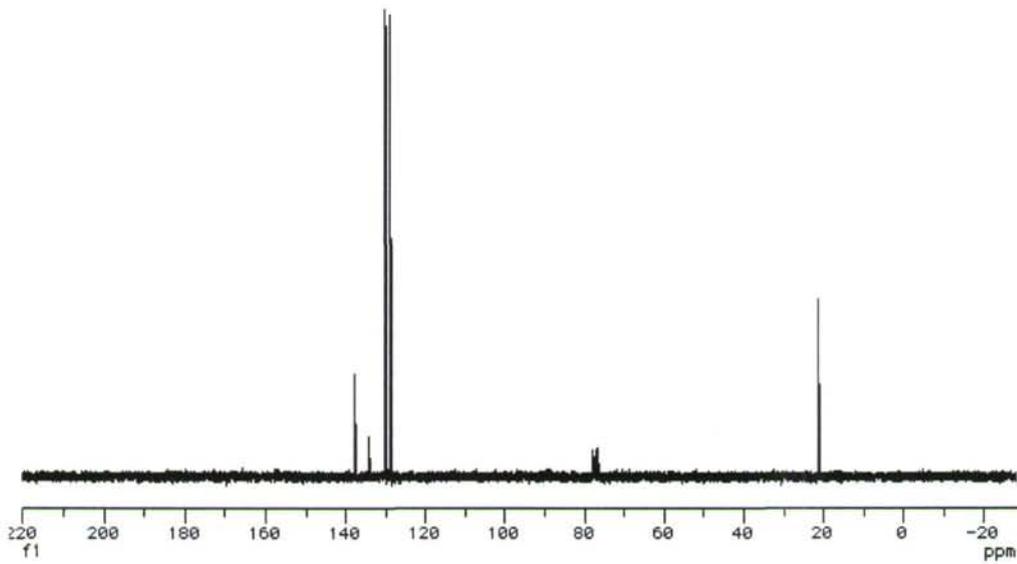


Figura 158. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$ de $(4\text{-Me-PhS})_2$

(2-NH₂-PhS)₂: Rendimiento: 1,23 g (99%) Análisis calculados: C: 58,03 H: 4,87; S: 25,82. Análisis encontrados C: 59,12; H: 4,51; S: 25,47. Pf: 87-89°C . El espectro de IR se representa en la figura 159, los RMN de ¹H y ¹³C se muestran en las figuras 160 y 161 respectivamente.

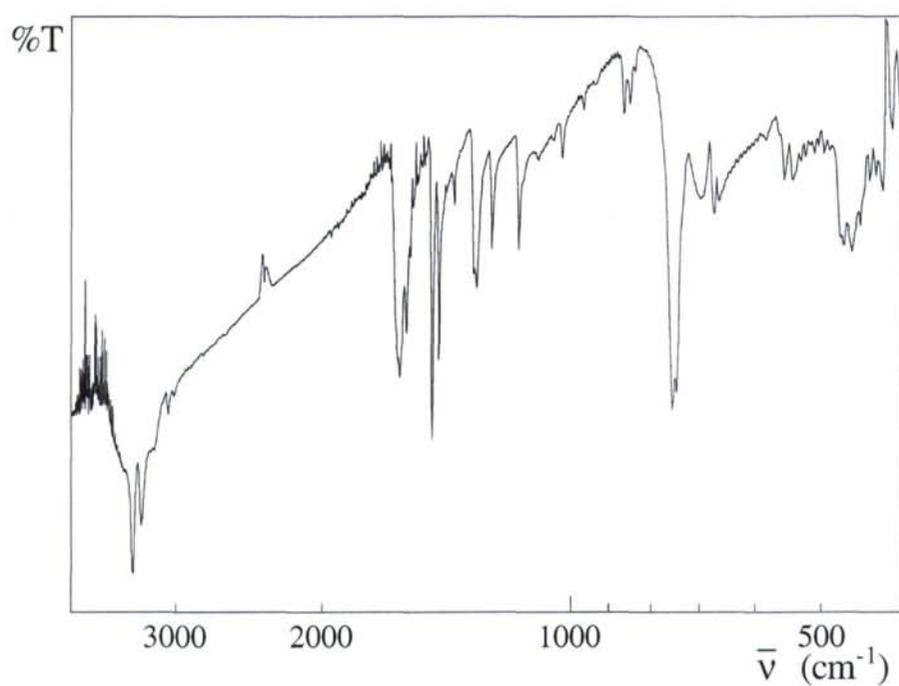


Figura 159. Espectro de I.R. de (2-NH₂-PhS)₂

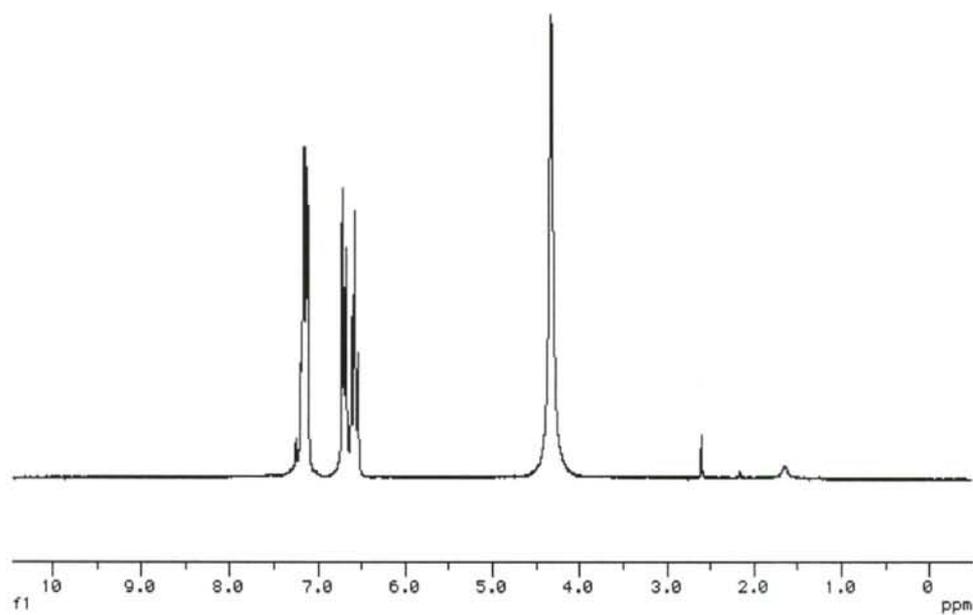


Figura 160. Espectro de RMN de $^1\text{H}(\text{CDCl}_3)$ de $(2\text{-NH}_2\text{-PhS})_2$

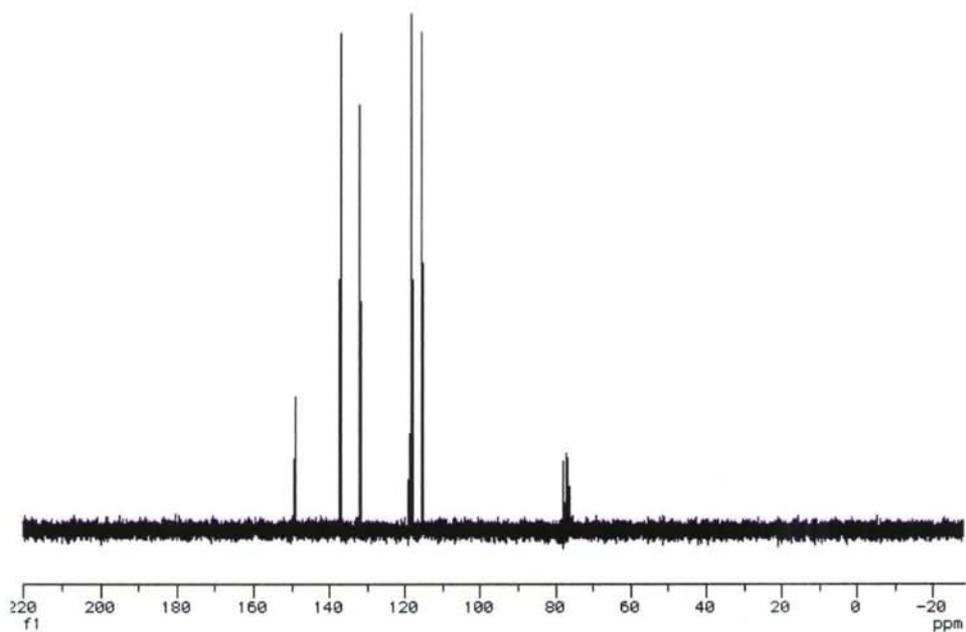


Figura 161. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}(\text{CDCl}_3)$ de $(2\text{-NH}_2\text{-PhS})_2$

5.2.4.9 Oxidación de benciltiol hasta di-bencil-di-tiol

Se disuelven 0,124 g (1 mmol) de Ph-CH₂SH en 0,5 ml de DMSO-d₆. Por otra parte se disuelven 0,355 g (1 mmol) de MoO₂Cl₂(DMSO)₂ en 1 ml de DMSO-d₆. Se añaden 0,1 ml de la disolución de catalizador a la disolución de tiol.

Se realiza el seguimiento de la reacción por RMN ¹H a 70°C. La toma de datos se realiza cada 30 minutos hasta que la reacción finaliza (7 horas).

La tabla 36 se muestran parte de los datos recogidos para el seguimiento cinético de la oxidación de benciltiol.

Tabla 36. Muestra de los porcentajes de conversión en el proceso de oxidación de benciltiol utilizando como catalizador MoO₂Cl₂(DMSO)₂

Tiempo (h)	0	1	2	3	4	5	6	7
% (bztzS) ₂	0,0	42,1	60,5	71,8	79,8	87,3	91,6	93,7

5.2.4.10 Oxidación de PPh₃ hasta OPPh₃

Se disuelven 0,131 g (0,5 mmol) de PPh₃ en 2 ml de DMSO(20% DMSO-d₆). Por otro lado se disuelven 0,1 mmol de cada uno de los catalizadores MoO₂(dpc)(L) (L = DMF, DMSO, OPPh₃, HMPA) en 1 ml de DMSO(20% DMSO-d₆). Se adicionan 0,1 ml de la disolución de catalizador a la disolución de la fosfina.

El seguimiento del proceso se realiza por RMN ^{31}P . Se realiza la toma de datos cada treinta minutos hasta que la reacción se para. RMN de ^{31}P : $\delta = -7$ ppm (PPh_3) y $\delta = 21$ ppm (OPPh_3).

En la tabla 73 se muestran parte de los datos recogidos para estos procesos.

Tabla 37. Muestra de los porcentajes de conversión en el proceso de oxidación de PPh_3 utilizando como catalizadores dipicolinatos de dioxomolibdeno(VI)

Tiempo (h)	%OPPh ₃								
	0	1	2	3	4	5	10	13	23
MoO ₂ (dpc)(DMF)	0,0	14,1	29,5	39,0	52,0	56,2	72,3	82,2	
MoO ₂ (dpc)(DMSO)	0,0	24,4	39,4	52,5	64,6	71,3			
MoO ₂ (dpc)(HMPA)	0,0	19,0	33,6	42,8	47,4	60,0	81,3	84,6	94,1
MoO ₂ (dpc)(OPPh ₃)	0,0	0,0	39,1	60,7	70,6	82,5	87,1	100	

6. Conclusiones

- 1.- Las especies $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) pueden extraerse eficazmente con dietiléter de disoluciones de molibdatos en los ácidos HX , y pueden estabilizarse fácilmente en forma de compuestos de adición con una amplia variedad de éteres.
- 2.- Las disoluciones etéreas de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ son especialmente útiles en la preparación de aductos del tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2$ con una amplia gama de ligandos capaces de desplazar al agua de la esfera de coordinación del molibdeno. Dado que las reacciones transcurren rápidamente y con elevados rendimientos usando la cantidad estequiométrica de ligando son de particular interés en la preparación de complejos con ligandos valiosos. Así se han preparado compuestos de adición con un amplio número de sulfóxidos, incluyendo DMSO-d_6 .
- 3.- La determinación estructural de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ ha confirmado la existencia de un entorno octaédrico del molibdeno con una disposición de los ligandos *cis*-oxo, *trans*-Cl, *cis*-DMSO, hallándose el DMSO coordinado a través del átomo de oxígeno.
- 4.- Se ha comprobado que los aductos de MoO_2Cl_2 con sulfóxidos presentan actividad catalítica en reacciones de transferencia de átomos de oxígeno. El seguimiento cinético de la oxidación de la dppm hasta dppmO_2 mediante DMSO, catalizada por $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$, indica que la transferencia de oxígeno a dppmO para producir dppmO_2 es rápida y probablemente se produce por un mecanismo implicando la coordinación de dppmO. La desoxigenación de azoxianisol mediante PPh_3 se produce también de modo cuantitativo y pone de manifiesto la utilidad catalítica de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Ph}_2\text{SO})_2$ en este tipo de procesos.

- 5.- El complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ actúa también como catalizador en la oxidación selectiva de tolueno hasta alcohol bencílico mediante DMSO. Esta observación abre un amplio campo de cara a la funcionalización selectiva de hidrocarburos catalizada por este tipo de complejos. Al propio tiempo se ha observado que $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ actúa como catalizador en la descomposición del DMSO a temperaturas muy inferiores a la de ebullición del sulfóxido. La producción de paraformaldehído es evidente y sugiere un mecanismo de reorganización del sulfóxido similar al proceso de Pummerer.
- 6.- Se han desarrollado nuevos métodos de síntesis de cloruros de oxomolibdeno(V) conteniendo la unidad $[\text{Mo}_2\text{O}_4]^{2+}$. Se han caracterizado estructuralmente los complejos $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{DMF})_4$ y $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{Bipy})_2$ comprobando que los cristales están formados por uno solo de los enantiómeros y la existencia de enlace Mo-Mo, consistente con la observación de que son diamagnéticos.
- 7.- A partir de disoluciones etéreas de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ se han preparado y caracterizado aductos de esfera externa con dietiléter, dioxano, glime, diglime, triglime y tetraglime. Los aductos 1:1 con diglime y tetraglime han sido caracterizados estructuralmente mostrando que el poliéter se asocia a las moléculas de agua coordinada a través de enlaces de hidrógeno. En el derivado con diglime todos los átomos de oxígeno del poliéter participan en la formación de este tipo de enlaces actuando el poliéter como puente entre unidades $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$; resulta así una estructura en cadenas del tipo $\{[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{diglime})]_2\}_n$. En cambio el aducto con tetraglime está formado por dímeros $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{tetraglime})]_2$ en los que las moléculas de poliéter actúan como puentes.

- 8.- Se ha preparado una amplia gama de aductos de MoO_2Br_2 con amidas, sulfóxidos y óxidos de fosfinas a partir de disoluciones etéreas de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})_2$. La determinación de la estructura cristalina de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{HMPA})_2$ es indicativa de la similitud estructural entre bromo y clorocomplejos análogos.
- 9.- Se ha determinado la capacidad oxidante de todos los bromocomplejos en la transformación de terc-butylmercaptano en el disulfuro correspondiente, siendo de destacar que los complejos con sulfóxidos se comportan como catalizadores en la oxidación selectiva del tiol al disulfuro. Dada la dificultad de oxidación de tioles terciarios estos resultados son prometedores de cara a este tipo de transformaciones.
- 10.- Se ha comprobado que numerosos complejos del tipo $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) catalizan la oxidación selectiva de una gran variedad de tioles hasta disulfuros mediante DMSO. Se han realizado estudios cinéticos con distintos tioles heteroaromáticos y se ha comprobado la utilidad de los complejos más representativos en la preparación de disulfuros alifáticos y aromáticos.
- 11.- Se ha preparado una serie de tionatos del tipo $\text{MoO}_2(\text{N-S})_2$ mediante reacción de los haluros de dioxomolibdeno y los correspondientes tionatos de talio, así como por tratamiento del acetilacetonato de dioxomolibdeno con las tionas. Se ha caracterizado estructuralmente el complejo $\text{MoO}_2(\text{pyS})_2$ comprobando que los grupos oxo adoptan la habitual disposición *cis* y el ligando tionato se comporta como bidentado quelato con los N-piridínicos en *trans* respecto a los grupos oxo.

- 12.- Se ha optimizado la cristalización de numerosos dipicolinatos de dioxomolibdeno lo que ha permitido la caracterización estructural de los complejos $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{L})$ ($\text{L} = \text{DMF}, \text{DMSO}, \text{HMPA}, \text{OPPh}_3$). En todos los casos el molibdeno muestra un entorno de coordinación octaédrico manteniendo la agrupación *cis* dioxo. Se ha estudiado la actividad catalítica de estos dipicolinatos en la oxidación de PPh_3 con DMSO y se ha comparado con la actividad de los haluros relacionados. Así se ha comprobado que los dipicolinatos son especialmente útiles como catalizadores en reacciones que requieren temperaturas en torno a 100°C o superiores.

7. Bibliografía

- (1) Byé, J. *Ann. Chim.*, **1945**, 20/II, 543-550.
- (2) Neumann, H. M.; Cook, N. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 3026-3030.
- (3) Aveston, J.; Anacker, E. W.; Johnson, J. S. *Inorg. Chem.*, **1964**, 3, 735-.
- (4) Griffith, W. P.; Wickins, T. D. *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 675-679.
- (5) Griffith, W. P. *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 211-218.
- (6) Griffith, W. P.; Lesniak, P. J. B. *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 1066-.
- (7) Himeno, S.; Hasegawa, M. *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 73, 255-.
- (8) Himeno, S.; Hasegawa, M. *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, 83, L5-.
- (9) Coddington, J. M.; Taylor, M. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 41-.
- (10) Diamond, M. *J. Phys. Chem.*, **1957**, 61, 75-.
- (11) Nelidow, I.; Diamond, R. M. *J. Phys. Chem.*, **1955**, 59, 710-.
- (12) Morrison, H.; Freiser, H. *Solvent Extraction in Analytical Chemistry*, Wiley, New York, **1957**.
- (13) Yokoi, K.; Matsubayashi, N.; Miyanaga, T.; Watanabe, I.; Ikeda, S. *Polyhedron*, **1993**, 12/8, 911-914.
- (14) Spivack, B.; Dori, Z. *Coord. Chem. Rev.*, **1975**, 17, 99-136.
- (15) Atovmyan, L. O.; Aliev, Z. G. *Chemical Abstract: J. Struct. Chem. (USSR)*, **1971**, 12, 668-669.
- (16) Atovmyan, L. O.; Aliev, Z. G. *Chemical Abstract: Zh. Struck. Khim.*, **1971**, 12/4, 732-734.
- (17) Atovmyan, L. O.; Krasochka, O. N. *Chemical Abstract: Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1971**, 196, 91-92.
- (18) Atovmyan, L. O.; Aliev, Z. G.; Tarakanov, B. M. *Chemical Abstract: Zh. Struck. Khim.*, **1968**, 9, 1097-1098.

- (19) Krauss, H. L.; Huber, W. *Chem. Ber.*, **1961**, *94*, 2864-2876.
- (20) Kamenar, B.; Penavic, M. *Acta Cryst., Sect. B*, **1976**, *32*, 3323-3324.
- (21) Taylor, M. J.; Jirong, W.; Rickard, C. E. F. *Polyhedron*, **1993**, *12/12*, 1433-1435.
- (22) Gahagan, M.; Iraqi, A.; Cupertino, D. C.; Mackie, R. K.; Cole-Hamilton, D. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1688-1690.
- (23) Clarke, R.; Cole-Hamilton, D. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, *12*, 1913-1914.
- (24) Clarke, R.; Gahagan, M.; Mackie, R. K.; Foster, D. F.; Cole-Hamilton, D. J.; Nicol, M.; Montford, A. W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 1221-1226.
- (25) Gahagan, M.; Mackie, R. K.; Cole-Hamilton, D. J.; Cupertino, D. C.; Harman, M.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 2195-2199.
- (26) Knight, D. A.; Cole-Hamilton, D. J.; Cupertino, D. C. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 3051-3054.
- (27) Bellemin-Laponaz, S.; Coleman, K. S.; Osborn, J. A. *Polyhedron* **1999**, *18*, 2533-2536.
- (28) Osborn, J. A.; Dierkes, P.; Masson, J. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1645-1649.
- (29) Allen, J. F.; Neumann, H. M. *Inorg. Chem.* **1964**, *3/11*, 1612-1618.
- (30) Berg, J. M.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 917-925.
- (31) Barbaro, P.; Bianchini, C.; Scapacci, G.; Masi, D.; Zanello, P. *Inorg. Chem.* **1994**, *33/14*, 3180-3186.
- (32) Bhattacharjee, S.; Bhattacharyya, R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 1357-1364.
- (33) Bhattacharjee, S.; Bhattacharyya, R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, *7*, 1151-1158.
- (34) Bustos, C.; Burckhardt, O.; Schrebler, R.; Carrillo, D.; Arif, A. M.; Cowley, A. H.; Nunn, C. M. *Inorg. Chem.*, **1990**, *29*, 3996-4001.
- (35) Topich, J.; Lyon-III, J. T. *Polyhedron*, **1984**, *3/1*, 55-60.

- (36) Wang, X.; Zhang, X. M.; Liu, H. X. *J. Coord. Chem.*, **1994**, *33/3*, 223-228.
- (37) Rao, N. S.; Mishra, D. D.; Maurya, R. C.; Rao, N. N. *Syn. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1995**, *25/3*, 437-449.
- (38) Wang, X.; Zhang, X. M.; Liu, H. X. *Polyhedron*, **1994**, *13/18*, 2611-2614.
- (39) Hinshaw, C. J.; Peng, G.; Singh, R.; Spence, J. T.; Enemark, J. H.; Bruck, M.; Kristozski, J.; Merbs, S. L.; Ortega, R. B.; Wexler, P. A. *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 4483-4491.
- (40) Chaudhury, M. *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 3011-3017.
- (41) El-Hendawy, A. M.; El-Kourashy, E. G.; Shanab, M. M. *Polyhedron*, **1992**, *11/5*, 523-530.
- (42) Maurya, M. R.; Antony, D. C.; Gopinathan, S.; Gopinathan, C. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1995**, *68/2*, 554-558.
- (43) Larson, M. L.; Moore, F. W. *Inorg. Chem.*, **1966**, *5/5*, 801-805.
- (44) Feenan, K.; Fowles, G. W. A. *Inorg. Chem.*, **1965**, *4/3*, 310-313.
- (45) Iorns, T. V.; Stafford, F. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88/21*, 4819-4822.
- (46) Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Regan, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 3875-3886.
- (47) Nordenskjöld, I. *Ber.*, **1901**, *34*, 1575-.
- (48) Colton, R.; Tomkins, I. B. *Aust. J. Chem.*, **1965**, *18*, 447-452.
- (49) Horner, S. M.; Tyree-Jr, S. Y. *Inorg. Chem.*, **1962**, *1/1*, 122-127.
- (50) Edwards, D. A. *J. Inorg. & Nucl. Chem.*, **1963**, *25*, 1198-.
- (51) Wardlaw, W.; Webb, W. H. *J. Chem. Soc.*, **1930**, 2100-.
- (52) Garner, D.; Charnock, J. M. *Comprehensive Coordination Chemistry G. Wilkinson, J. A. McCleverty Eds., Pergamon Press, Oxford*, **1987**, *3*, 36.4, 1329-1374.
- (53) Durand, C.; Schaal, R.; Souchay, P. *C. R. Rebd. Seanc. Acad. Sci. Paris*, **1959**, *248*, 978-.

- (54) Mitchell, P. C. H. *Quart. Rev.*, **1966**, *20*, 103-118.
- (55) Ward, B. G.; Stafford, F. E. *Inorg. Chem.*, **1968**, *7/12*, 2569-2573.
- (56) Barrachough, G.; Stals, J. *Australian J. Chem.*, **1966**, *19*, 741-.
- (57) Griffith, W. P. *Coord. Chem. Rev.*, **1970**, *5*, 459-517.
- (58) Stiefel, J.; *Comprehensive Coordination Chemistry*; Wilkinson, G., McCleverty, J. A. Eds., Pergamon Press, Oxford, **1987**, Vol. 3, Cap. 36.5, p. 1375-1420.
- (59) Dreisch, K.; Andersson, C.; Stalhandske, C. *Polyhedron*, **1993**, *12/3*, 303-311.
- (60) Kamenar, B.; Penavic, M.; Korpar-Colig, B.; Markovic, B. *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, *65*, L245-L247.
- (61) Dreisch, K.; Andersson, C.; Stalhandske, C. *Polyhedron*, **1992**, *11/17*, 2143-2150.
- (62) Dreisch, K.; Andersson, C.; Stalhandske, C. *Polyhedron*, **1991**, *10/20-21*, 2417-2421.
- (63) Dreisch, K.; Andersson, C.; Håkansson, M.; Jagner, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, *7*, 1045-1049.
- (64) Larson, M. L.; Moore, F. W. *Inorg. Chem.*, **1963**, *2/4*, 881-882.
- (65) Bryson, N.; Youinoa, M. T.; Osborn, J. A. *Organometallics*, **1991**, *10/9*, 3389-3392.
- (66) Mitchell, P. C. H. *J. Inorg. & Nucl. Chem.*, **1963**, *25*, 963-970.
- (67) El-Essawi, M.; Weller, F.; Stashl, K.; Kersting, M.; Dehnick, K. Z.; Chemical Abstract: *Anorg. Allg. Chem.*, **1986**, *542*, 175-181.
- (68) Atkinson, L. K.; Mawby, A. H.; Smith, D. C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1970**, 1399-1400.
- (69) Butcher, A. V.; Chatt, J. *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 2652-2656.
- (70) Chatt, J.; Manojlovic-Muir, L.; Muir, K. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 655-656.
- (71) Manojlovic-Muir, L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 147.

- (72) Manojlovic-Muir, L.; Muir, K. W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1972**, 686-690.
- (73) Haymore, B. L.; Goddard, W. A. I.; Allison, J. N. *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.*, *23th*, **1984**.
- (74) Manojlovic-Muir, L. *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 686-.
- (75) Jean, Y.; Lledos, A.; Burdett, J. K.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 4506-4516.
- (76) Jean, Y.; Lledos, A.; Burdett, J. K.; Hoffmann, R. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 140-142.
- (77) Yoon, K.; Parkin, G.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 1437-1438.
- (78) Desrochers, P. J.; Nebesny, K. W.; Barre, M. J. L.; Lincoln, S. E.; Loehr, T. M.; Enemark, J. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113/24*, 9193-9200.
- (79) Carmona, E.; Galindo, A.; Sanchez, L.; Nielson, A. J.; Wilkinson, G. *Polyhedron*, **1984**, *3/3*, 347-352.
- (80) Yoon, K.; Parkin, G.; Rheingold, A. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114/6*, 2210-2218.
- (81) Bashall, A. P.; Annie-Bligh, S. W.; Edwards, A. J.; Gibson, V. C.; McPartlin, M.; Robinson, O. B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31/12*, 1607-1609.
- (82) Pascal, P. *Masson et CIE Ed.*, **1959**, *XIV*, 645-.
- (83) Arnáiz, F. J. *Inorg. Synth.*, **1997**, *31*, 246-247.
- (84) Arnáiz, F. J.; Aguado, R.; Sanz-Aparicio, J.; Martinez-Ripoll, M. *Polyhedron*, **1994**, *13/19*, 2745-2749.
- (85) Kergoat, R. G. *Bull. Soc. Ch. Fr.* **1970**, *8-9*, 2932-2937.
- (86) Arnáiz, F. J.; Aguado, R.; Martinez-Ilarduya, J. M. *Polyhedron*, **1994**, *13/23*, 3257-3259.
- (87) Butcher, R. J.; Penfold, B. R.; Sinn, E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1979**, 668-675.
- (88) Butcher, R. J.; Ganz, H. P.; Maclagan, R. G. A. R.; Kipton, H.; Powell, J.; Wilkins, C. J.; Hian, Y. S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, 1223-1227.

- (89) Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of Inorganic and coordination compounds*; John Wiley & Sons, Inc, 5th edition, New York (U.S.A.), **1997**.
- (90) Vozza, J. F. *J. Org. Chem.*, **1969**, *34*, 3219-.
- (91) Cadogan, J. I. G.; Cameron-Wood, M. *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 361-.
- (92) Olah, G. A.; Gupta, B. G. B.; Narang, S. C. *J. Org. Chem.*, **1978**, *43/23*, 4503-4505.
- (93) Konwar, D.; Boruah, R. C.; Sandhu, J. S. *Synthesis*, **1990**, *4*, 337-339.
- (94) Taylor, M. J.; Rickard, C. E. F.; Kloo, L. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3195-3198.
- (95) Lee, H. K.; Wong, Y. L.; Zhou, Z. Y.; Zhang, Z. Y.; Mak, T. C. W. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 539-544.
- (96) Kühn, F. E.; Herdtweck, E.; Haider, J. J.; Herrmann, W. a.; Gonçalves, I. S.; Lopes, A. d.; Romao, C. C. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *583*, 3-10.
- (97) Arzoumanian, H.; Agrifoglio, G.; Krentzien, H.; Capparelli, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, *6*, 655-656.
- (98) Fenn, R. H. *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 1764-1769.
- (99) Backhouse, J. R.; Lowe, H. M.; Sinn, E.; Suzuki, S.; Woodward, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 1489-1495.
- (100) Xiao, Z. G.; Young, C. G.; Enemark, J. H.; Wedd, A. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 9194-9195.
- (101) Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W. *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*; Ed. Alhambra; Colección Vertix, Madrid (Spain); Primera edición española; Traductores J. Castells y F. Camps, **1980**, 1-307.
- (102) Viossat, B.; Khodadad, P.; Rodier, N. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1977**, *33*, 2523-2525.
- (103) Viossat, B.; Khodadad, P.; Rodier, N. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1977**, *33*, 3793-3795.
- (104) Holm, R. H. *Chem. Rev.*, **1987**, *87/6*, 1401-1449.
- (105) Holm, R. H. *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *100*, 183-221.

- (106) Berg, J. M.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 925-932.
- (107) Caradonna, J. P.; Reddy, P. R.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 2139-2144.
- (108) Craig, J. A.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2111-2115.
- (109) Harlan, E. W.; Berg, J. M.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108/22*, 6992-7000.
- (110) Caradonna, J. P.; Harlan, E. W.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7856-.
- (111) Holm, R. H.; Berg, J. M. *Acc. Chem. Res.*, **1986**, *19*, 363-.
- (112) Holm, R. H.; Berg, J. M. *Pure Appl. Chem.*, **1984**, *56*, 1654-.
- (113) Lu, X.; Sun, J.; Tao, X. *Synthesis*, **1982**, 185-186.
- (114) Unoura, K.; Kato, Y.; Abe, K.; Wase, A.; Ogino, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, *64/11*, 3372-3375.
- (115) Unoura, K.; Kikuchi, R.; Nagasawa, A.; Kato, Y.; Fukuda, Y. *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, *228/2*, 89-92.
- (116) Kim, H. J.; Koo, B. K. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1994**, *15/9*, 766-771.
- (117) Newton, W. E.; Corbin, J. L.; Bravard, D. C.; Searles, J. E.; McDonald, J. W. *Inorg. Chem.*, **1974**, *13/5*, 1100-1104.
- (118) Joshi, V. S.; Nandi, M.; Zhang, H.; Haggerty, B. S.; Sarkar, A. *Inorg. Chem.*, **1993**, *32/7*, 1301-1303.
- (119) Barral, R.; Bocard, C.; Serée-de-Roch, I.; Sajus, L. *Tetrahedron Lett.*, **1972**, *17*, 1693-.
- (120) Barral, R.; Bocard, C.; Serée-de-Roch, I.; Sajus, L. *Kinet. Catal. (Engl. Trans.)*, **1973**, *14*, 130-.
- (121) Mitchell, P. C. H.; Scarle, R. D. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, 2552-2555.
- (122) Reynolds, R. C.; Berg, J. M.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 3057-3062.

- (123) Durant, R.; Garner, C. D.; Hyde, M. R.; Mabbs, F. E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 955-956.
- (124) Craig, J. A.; Harlan, E. W.; Snyder, B. S.; Whitener, M. A.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.*, **1989**, *28*, 2082-2091.
- (125) Beck, J.; Hiller, W.; Schweda, E.; Strahle, J. *Z. Naturforsch* **1984**, *39b*, 1110-1113.
- (126) Dhawan, I. K.; Bruck, M. A.; Schilling, B.; Grittini, C.; Enemark, J. H. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3801-3808.
- (127) Florian, L. R.; Corey, E. R. *Inorg. Chem.*, **1968**, *7/4*, 722-725.
- (128) Kavanaugh, D. J.; Finness, G.; Dunbar, K. R. *Polyhedron* **1996**, *15*, 2597.
- (129) Müller, A.; Diemann, E. *Comprehensive Coord. Chem.*, **1987**, *Vol. 2, Parts 16.1 and 16.3*, Parts 16.11 and 16.13.
- (130) Dance, I. G. *Polyhedron* **1986**, *5*, 1037.
- (131) Blower, J. R. *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *76*, 121-.
- (132) Gruff, S. A. *J. Am. Chem. Soc* **1990**, *112*, 1245-.
- (133) Bishop, P. T. D., J. R. ; Nicholson, T.; Zubieta, J. *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* **1986**, 1123.
- (134) Bishop, P. T. B., P. J.; DilWorth, J. R. ; Zubieta, J. A. *Polyhedron* **1986**, *5*, 363.
- (135) Koch, S. A. M., M. M. *J. Am. Chem. Soc* **1983**, *105*, 3362.
- (136) Millar, M. M. O. S., T.; deVries, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3714.
- (137) Blower, P. J. D., J. R.; Zubieta, J. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1533.
- (138) Walborsky, E. C. W., D. E.; Roland, E.; Schrock, R. R. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1615.
- (139) Raper, E. S. Gardiner, D. J. *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *84*, L1.
- (140) Raper, E. S. *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *61*, 115.
- (141) Raper, E. S. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 199-255.

- (142) Raper, E. S. *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *165*, 475- 567.
- (143) Deeming, A. J. H., K. I.; Meah, M. N.; Bates, P. A.; Daves, M. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 227.
- (144) Valle, G. E., R.; Vettori, U.; Peruzzo, V.; Plazzogna, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 818.
- (145) Mura, P. O., B. G.; Robinson, S. D. *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1985**, 2101.
- (146) Deeming, A. J. M., N. M. *Inorg. Chim. Acta* **1986**, L13.
- (147) Rosenfield, S. G. B., H. P.; Gelmini, L.; Stephan, D. W.; Mascharak, P. K. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2792.
- (148) Rosenfield, S. G. S., S. A.; Arora, S. K.; Mascharak, P. K. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2109.
- (149) Deeming, A. J. M., M. N.; Dawes, H. M.; Hursthouse, M. B. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, C25.
- (150) Ciriano, M. A. V., F.; Oro, L. A.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M. *Angew. Chem.; Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 444.
- (151) Zhang, N. W., S. R.; Shapley, P. A. *Organometallics* **1988**, *7*, 1126.
- (152) Oro, L. A. C., M. A.; Viguri, F.; Tiripicchio, A.; Tiripicchio-Camellini, M. L., F. *J. J. Chim.* **1986**, *10*, 75.
- (153) Po, H. N. S., Z.; Masse, J. A.; Freeman, F.; Keindle_Yu, M. C. *Phosphorus Sulphur Silicon* **1991**, *61*, 1.
- (154) García Tasende, M. S. S., A.; Casas, J. S.; Sordo, J. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *201*, 35.
- (155) Cookson, P. D. T. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **1990**, *23*, 273.
- (156) Raper, E. S.; Clegg, W. *Coord. Chem. Rev* **1990**, 3341.
- (157) Cotton, F. A.; Famwick, P. E.; Fitch-III, J. W. *Inorg. Chem.*, **1978**, *17*, 3254-.
- (158) Ciriano, M. A. P.-T., J. J.; Lahoz, J.; Oro, L. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *445*, 225.
- (159) King, R. B. B., M. B. *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 482.

- (160) Nakatsu, Y. N., Y.; Matsumoto, K.; Ooi, S. *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *186*, 81.
- (161) Davidson, J. L. S., D. W. A. *J. Chem. Dalton Trans.* **1972**, 107.
- (162) Bradenburg, K. L. H., M. J.; Abrahamson, H. B. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1064.
- (163) Damude, L. C. D., P. W.; Manivannan, V.; ; Srivastava, R. S. V. *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1323.
- (164) Casella, L. G., M.; Vigano, R. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *1124*, 121.
- (165) Gullotti, M. C., P.; Pinter, A.; Suardi, E.; Zanello, P.; Mangani, S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 1979.
- (166) Stiefel, E. I.; Cramer, S. P. *Spiro, T. G. Ed. Molybdenum Enzymes, Wiley, New York*, **1985**.
- (167) Block, E. G., M.; Kang, H.; Liu, S.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 143.
- (168) Baker, P. K. J., P. D.; Harman, M. E.; Hursthouse, M. B. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *468*, 171.
- (169) Baker, P. K. J., P. D.; Drew, M. G. B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 37.
- (170) Templeton, J. L. *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *29*, 1.
- (171) Block, E. K., H.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *181*, 227.
- (172) Block, E. G., M.; Ofori-Okai, G.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1990**, *30*, 1736.
- (173) Block, E. O.-O., G.; Kang, H.; Zubieta, J. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *190*, 179.
- (174) Kepert, D. L. *Prog. Inorg. Chem.* **1979**, *25*, 41.
- (175) Blight, D. G. K., D. L. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1556.
- (176) Burdett, J. K. H., R.; Fay, R. C. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2553.
- (177) Bennett, W. E. *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1325.
- (178) Cotton, F. A. I., W. H. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 614.

- (179) Latham, I. A. L.; Pickett, C. J.; Huttner, G.; Jibrill, I. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1254.
- (180) Cotton, F. A.; Niswander, R. H.; Sekutowski, J. C. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1149.
- (181) Cotton, F. A.; Ilsley, W. H. *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *59*, 213- 217.
- (182) Block, E.; Gernon, M.; Hyunkyuu, K.; Ofori-Okai, G.; Zubieta, J. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1736- 1747.
- (183) Hill, J. P.; Laughlin, I. J.; Gable, R. W.; Young, C. G. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3447- 3448.
- (184) Christensen, K. A.; Miller, P. E.; Minelli, M.; Rockway, T. W.; Enemark, J. H. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *56*, L27- L28.
- (185) Yamanouchi, K.; Enemark, J. H. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1626- 1633.
- (186) Ueyama, N.; Kondo, M.; Oku, H.; Okamura, T.; Yoshinaga, N.; Nakamura, A. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 643- 650.
- (187) Schultz, B. E.; Gheller, S. F.; Muetterties, M. C.; Scott, M. J.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115/7*, 2714-2722.
- (188) Gheller, S. F.; Schultz, B. E.; Scott, M. J.; Holm, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 6934-6935.
- (189) Traill, P. R.; Wedd, A. G.; Tiekink, E. R. T. *Aust. J. Chem.*, **1992**, *45/11*, 1933-1937.
- (190) Arnáiz, F. J. *J. Chem. Educ.*, **1995**, *72/1*, A7-A8.
- (191) Hofmann, K.; Hamm, R. *Z. analyt. Chem.* **1967**, *231*, 199-.
- (192) Humprey, R. E.; Oleson, C. L.; Vaught, G. M. M. A. C. *Microchem. J.* **1971**, *16*, 429-.
- (193) Pradac, S.; Koryta, J. *J. Electroanal. Chem.* **1968**, *17*, 167-.
- (194) Tarbell, D. S. *Organic Sulfur Compounds; Kharash, N.; Ed.; Pergamon Press, New York* **1961**, Vol. 1, 97-102.
- (195) McKillop, A.; Kuyuncu, D. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5007-.

- (196) Hirano, M.; Yakabe, S.; Ando, K.; Morimoto, T. *J. Chem. Res.* **1998**, (S), 816.
- (197) Noureldin, M. C.; Hendry, J.; Lee, D. G. *Synthesis* **1998**, 1587-.
- (198) Lu, G.; Zhang, Y. *Synth. Commun.* **1998**, 28, 4479.
- (199) Capozzi, G.; Modena, G. *The Chemistry of de Thiol Group, Part. 2, S. Patai Ed., Wiley: New York* **1974**.
- (200) Schaeffer, J. R.; Goodhye, G. T.; Risley, H. A.; Stevens, R. E. *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 392.
- (201) Drabwicz, J.; Mikolajczyk, M. *Synthesis* **1980**, 32.
- (202) Wu, X.; Rieke, R. D.; Zhu, L. *Synth. Commun.* **1996**, 26, 191.
- (203) Yiannios, C. N.; Karabinos, J. V. *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3246.
- (204) Wallace, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2018.
- (205) Kesavan, V.; Bonnet-Delpon, D.; Bégué, J. P. *Synthesis* **2000**, 2, 223.
- (206) Yan, G. P. A.; Yensen, C. M. *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4823- 4828.
- (207) Espinet, P.; Lorenzo, C.; Miguel, J. A.; Bois, C.; Jeannin, Y. *Inorg. Chem.*, **1994**, 33, 2052-2055.
- (208) Gaw, H.; Robinson, W. R.; Walton, R. A. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1971**, 7, 695-.
- (209) Quagliari, P. P.; Loiseleur, H.; Thomas, G. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1972**, B28, 2583-.
- (210) du-Preez, J. G. H.; Rohwer, H. E.; Brecht, B. J. A. M. V.; Caira, M. R. *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, 73, 67-.
- (211) Sarchet, P. C.; Loiseleur, H. *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1973**, B29, 1345-.
- (212) Drew, M. G. B.; Fowles, G. W. A.; Mathews, R. W.; Walton, R. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 7769-.
- (213) Drew, M. G. B.; Mathews, R. W.; Walton, R. A. *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 1405-.
- (214) Zhou, X. Y.; Kostic, N. M. *Inorg. Chem.*, **1988**, 27, 4402-4408.

- (215) Herring, A. M.; Henling, L.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 851-853.
- (216) Nardin, G.; Randaccio, L.; Bonomo, R. P.; Rizzarelli, E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1980, 369-.
- (217) Sengupta, S. K.; Shani, S. K.; Dappor, R. N. *Polyhedron*, **1983**, *2*, 317-.
- (218) Berg, J. M.; Holm, R. H. *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 1768-1771.
- (219) Serrette, A. G.; Swager, T. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, *33/22*, 2342-2345.
- (220) Stiefel, E. I. *Prog. Inorg. Chem.*, **1977**, *22*, 1-223.
- (221) Liebeskind, L. S.; Sharpless, K. B.; Wilson, R. D.; Ibers, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100/22*, 7061-7063.
- (222) Shibahara, T.; Kuroya, H.; Ooi, S.; Mori, Y. *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, *76*, L315-L317.
- (223) Moller, E. R.; Jorgensen, K. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115/25*, 11814-11822.
- (224) Wong, Y. L.; Ma, J. F.; Law, W. F.; Yan, Y.; Wong, W. T.; Zhang, Z. Y.; Mak, T. C. W.; Ng, D. K. P. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 313-.
- (225) De Lucchi, P. ; Miotti, G.; Modena, S. *Org. React.* **1991**, *40*, 157-
- (226) Sugihara; Tanikaga; Kaji *Synthesis* **1978**, 881
- (227) Aguado Bernal, R. *Tesis Doctoral*, Universidad de Burgos, **1996**
- (228) Perrin, D. D. ; Armarego, L. F. *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Oxford, **1988**
- (229) Merck, E.; Darmstadt, E.; Métodos Complexiométricos de Valoración de Titriplex; E. Merck, Darmstadt, 3ª Edición