



UNIVERSIDAD DE BURGOS

Facultad de CyTA y Ciencias Químicas  
Departamento de Química  
Laboratorio de Química Inorgánica



HALUROS Y DIPICOLINATOS DE OXOMOLIBDENO.  
ACTIVIDAD CATALITICA EN REACCIONES DE  
TRANSFERENCIA DE OXIGENO

Rafael Aguado Bernal



TESIS DOCTORAL

1996

UNIVERSIDAD DE BURGOS  
HOSPITAL DEL REY  
5 X MAYO 1982  
ENTRADA EN  
SALIDA

X7300377229

UNIVERSIDAD DE BURGOS

Facultad de CyTA y Ciencias Químicas  
Departamento de Química  
Laboratorio de Química Inorgánica



**HALUROS Y DIPICOLINATOS DE OXOMOLIBDENO.  
ACTIVIDAD CATALITICA EN REACCIONES DE  
TRANSFERENCIA DE OXIGENO**

MEMORIA PRESENTADA PARA OPTAR  
AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS  
QUIMICAS POR

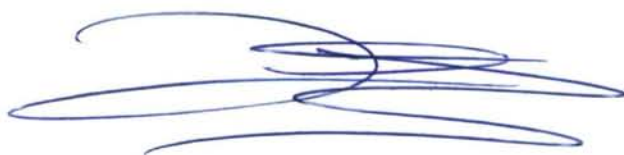
**RAFAEL AGUADO BERNAL**

FRANCISCO JAVIER ARNAIZ GARCIA, Director del Departamento de Química, de la Universidad de Burgos

CERTIFICO:

Que la presente memoria "**Haluros y Dipicolinatos de Oxomolibdeno. Actividad Catalítica en Reacciones de Transferencia de Oxígeno**" ha sido realizada en la Sección Departamental de Química Inorgánica, Departamento de Química, de la Facultad de CyTA y Ciencias Químicas de la Universidad de Burgos por el Licenciado en Químicas D. Rafael Aguado Bernal bajo mi dirección, y autorizo su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Burgos, Julio de 1996

A handwritten signature in blue ink, consisting of several overlapping loops and strokes, positioned above the printed name.

Prof. Francisco Javier Arnáiz García



UNIVERSIDAD DE BURGOS  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA  
LABORATORIO DE QUIMICA INORGANICA  
09002 - BURGOS

Tfno: (947) 25 88 54 (Dirección)  
Fax: (947) 25 88 31

FRANCISCO JAVIER ARNAIZ GARCIA, Director del Departamento de Química, de la Universidad de Burgos

CERTIFICO:

Que habiéndose recibido en este Departamento la Memoria presentada por D. Rafael Aguado Bernal "**Haluros y Dipicolinatos de Oxomolibdeno. Actividad Catalítica en Reacciones de Transferencia de Oxígeno**", dirigida por el Doctor D. Francisco Javier Arnáiz García, con la que opta al grado de Doctor, y no habiéndose presentado ninguna objeción por parte de los Miembros del Consejo de este Departamento, extendiendo por la presente el preceptivo informe favorable, a fin de que prosiga su trámite ante la Comisión de Doctorado de la Universidad de Burgos.

Burgos, Julio de 1996

Prof. Francisco Javier Arnáiz García

ILMO SR PRESIDENTE DE LA COMISION DE DOCTORADO

La realización de una Tesis Doctoral es una labor personal e individual pero, afortunadamente, no solitaria. Por eso quiero expresar mi más sincero agradecimiento a aquellas personas e instituciones que en algún momento han prestado su apoyo a la realización de la presente Tesis Doctoral.

En primer lugar al Prof. D. Francisco Javier Arnáiz García, por su esmero y dedicación, por su permanente disposición a escuchar y discutir los distintos puntos de vista, por lo mucho que me ha enseñado y que de él he aprendido. Por su constante estímulo y apoyo en todo momento, su amistad en los buenos y malos ratos, sus ánimos y continuos consejos, sus decisivas contribuciones a la realización del presente trabajo, y la confianza que durante estos años me ha mostrado incondicionalmente.

A los miembros del Laboratorio de Química Inorgánica del antiguo Colegio Universitario de Burgos por lo que con ellos he aprendido. Especialmente al Dr. Gabriel García quien me ha acercado al sorprendente mundo de la electroquímica, y a la Dra. Mercedes Pérez-Manrique cuyo optimismo y motivación han supuesto un constante estímulo.

Al Dpto. de Química Inorgánica de la Universidad de Valladolid, donde comenzó este trabajo, que me ha permitido utilizar sus medios e infraestructura, muy particularmente en lo referente a RMN  $^1\text{H}$  y  $^{31}\text{P}$ , y análisis de CHN. Al Dr. Juan Angel Casares, cuyos consejos y ayuda en espectroscopía RMN han resultado de gran valor. Al Dr. Jesús M. Martínez de Ilarduya por su generosa colaboración, siempre dispuesto a ayudar en todo lo que sea preciso, y por haber realizado algunos de los experimentos de RMN.

A los Doctores Martín Martínez-Ripoll y Juliana Sanz-Aparicio del CSIC, UEI Cristalografía, Inst. Rocasolano, Madrid por los estudios de Difracción de Rayos-X.

Al Area de Conocimiento de Química Física de la Universidad de Burgos y a todos sus miembros, muy en particular al Dr. Jose María Leal Villalba, por las facilidades prestadas para la utilización de su equipo de espectroscopía UV-Vis, necesario en algunos de los experimentos cinéticos recogidos en la presente memoria. Al Dr. Saturnino Ibeas y al Ldo. F<sup>o</sup>. Javier Hoyuelos quienes no escatimaron tiempo para enseñarme a utilizarlo.

A la Lda. M<sup>a</sup> Remedios Pedrosa, vital y generosa con su tiempo, ha sabido animarme y apoyarme en los momentos difíciles habidos durante estos últimos años.

A los Licenciados M<sup>a</sup> Teresa Araguzo, M<sup>a</sup> Luisa Cámara, M<sup>a</sup> Aránzazu Carbayo, Gustavo Espino, Jose Vicente Cuevas y Asunción Muñoz Santamaría, con quienes se han amenizado las largas y numerosas horas de trabajo en el laboratorio.

A los Doctores Bernard Meunier y Jean Bernardou del CNRS de Toulouse, y a todo su equipo, por la calurosa acogida dispensada y por todo lo que allí aprendí.

A la Dirección del antiguo Colegio Universitario de Burgos, actual Facultad de CyTA-C. Químicas, quien puso a disposición del Centro los servicios informáticos del Current Contents, así como al Dr. Jesús López Palacios por el tiempo empleado para resolverme los problemas surgidos con los ordenadores Macintosh.

Al Ministerio de Educación y Ciencia por la concesión de una Beca del Plan de Formación de Profesorado Universitario para la realización de esta Tesis Doctoral.

A la Caja de Ahorros Municipal de Burgos por la concesión de una Beca para la realización de esta Memoria.

A la Universidad de Burgos por la Concesión de un Contrato de Profesor Ayudante en la fase final de esta Tesis.

A las F.A.S. por la formación recibida, tanto en el trato humano como en la capacidad organizativa que permiten afrontar los problemas de todo tipo que pueden surgir en un laboratorio.

A todos aquellos que de una u otra forma han estado conmigo durante estos últimos años, muy especialmente a Félix Ausín Molina, cuyo sentido del humor y compañerismo sólo son superados por su enorme capacidad de trabajo.

A los demás miembros del laboratorio de Química Inorgánica, muchas gracias por todo lo que de sí me han enseñado y de ellos he recibido. Sólo espero en el futuro poder devolverles a todos y cada uno de ellos lo recibido en igual medida. Muchas gracias a todos ellos.

Un agradecimiento especial a mi familia y mis amigos que me han animado en todo momento.

Por último, no podría acabar los agradecimientos sin brindar un recuerdo muy especial al difunto D. Mariano Gaspar Sanz, quien me inició en el fascinante mundo de la química en los lejanos tiempos de segundo de BUP y en COU. A él debo el haber sabido inculcarme el gusanillo de la curiosidad científica, y con ello mi elección por el mundo de la Química. A él, a su incomparable esfuerzo por transmitir sus conocimientos y experiencia, y a su enorme facilidad para motivar a sus alumnos en el estudio de esta Disciplina. Por todo ello, mi eterno agradecimiento, admiración y respeto.

Burgos, Julio de 1996

*A Don Mariano Gaspar Sanz*

*y a mis padres*



## **INDICE GENERAL**

0.- OBJETO DEL TRABAJO - PRESENTACION .....	1
1.- REVISION BIBLIOGRAFICA .....	5
1.1.- Tipos de Compuestos de Oxomolibdeno .....	8
1.1.1.- Especies de Molibdeno(VI) .....	9
1.1.2.- Especies de Molibdeno(V) .....	15
1.1.3.- Especies de Molibdeno(IV) .....	17
1.1.4.- Espectros de Infrarrojo .....	18
1.2.- Métodos de Preparación .....	23
1.2.1.- Compuestos de Dioxomolibdeno(VI) .....	24
1.2.1.1.- Reacción de molibdatos con determinados ligandos en medio acuoso .....	24
1.2.1.2.- Utilización, como productos de partida, de otros compuestos de dioxomolibdeno .....	25
1.2.2.- Compuestos de Oxomolibdeno(V) .....	25
1.2.3.- Compuestos de Oxomolibdeno(IV) .....	26
1.3.- Actividad Catalítica en Reacciones de Transferencia de Oxígeno .....	28
1.3.1.- Generalidades .....	28
1.3.2.- Reacciones de Oxotransferencia .....	29
1.3.3.- Reactivos en Oxotransferencia .....	30
1.3.4.- Cambios en el estado de oxidación del Molibdeno .....	31
1.3.4.1.- $\text{Mo(II)} \longrightarrow \text{Mo(VI)}$ .....	32
1.3.4.2.- $\text{Mo(VI)} \longrightarrow \text{Mo(IV)}$ ; Especies Dinucleares Mo(V) .....	33
1.3.4.3.- $\text{Mo(IV)} \longrightarrow \text{Mo(VI)}$ .....	36
1.3.4.4.- $\text{Mo(V)} \longrightarrow \text{Mo(VI)}$ .....	38
1.3.4.5.- $\text{Mo(VI)} \longrightarrow \text{Mo(V)}$ .....	39
1.4.- Transferencia de Oxígeno Catalizada por complejos de Dioxomolibdeno(VI) .....	40
2.- HALUROS DE OXOMOLIBDENO .....	43
2.0.- Introducción .....	45
2.1.- Compuestos de adición de los haluros de dioxomolibdeno(VI), $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ .....	55
2.1.1.- Preparación de disoluciones acuosas de haluros de dioxomolibdeno(VI) .....	55
2.1.2.- Compuestos de adición de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ desde la disolución acuosa de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .....	56
2.1.2.1.- Compuestos del tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ (L = DMSO, DMF, HMPA, PyO) .....	57
2.1.2.2.- Utilidad sintética de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$ (L = DMSO, DMF) .....	58
2.1.2.3.- Compuestos de adición de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ con éteres .....	60
2.1.2.4.- Deshidratación de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ . Aductos $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{éter})_x$ .....	69
2.1.2.5.- Utilidad sintética de las disoluciones de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ en éteres .....	79
2.1.3.- Especies iónicas de dioxomolibdeno(VI) .....	80
2.1.4.- Preparación de aductos $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})_2$ (X = F, Br) .....	81

2.2.- Compuestos de adición de los haluros de monoxomolibdeno(IV), $\text{MoOX}_2\text{L}_n$ .....	83
2.2.1.- $\text{MoOX}_2\text{L}_n$ vía desoxigenación de $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_n$ .....	83
2.2.2.- Reacciones de sustitución en $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$ .....	86
2.3.- Compuestos de adición de los haluros de oxomolibdeno(V), $\text{MoOX}_3\text{L}_2$ .....	88
<b>3.- OTRAS ESPECIES DE OXOMOLIBDENO</b> .....	91
<b>3.0.- Introducción</b> .....	93
<b>3.1.- Dipicolinatos de Oxomolibdeno</b> .....	95
3.1.1.- Dipicolinatos de Dioxomolibdeno(VI): $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{L})$ .....	95
3.1.2.- Dipicolinatos de Oxomolibdeno(V): $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{L})_2$ .....	99
<b>3.2.- Quelidonatos de Oxomolibdeno</b> .....	104
3.2.1.- Quelidonatos de Dioxomolibdeno(VI): $\text{MoO}_2(\text{QUE})(\text{L})$ .....	104
<b>3.3.- Ditiocarbamatos de Oxomolibdeno</b> .....	106
3.3.1.- Ditiocarbamatos de Dioxomolibdeno(VI): $\text{MoO}_2(\text{dtc})_2$ .....	106
<b>4.- ACTIVIDAD CATALITICA EN REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE OXIGENO</b> .....	109
<b>4.0.- Introducción</b> .....	111
<b>4.1.- Haluros de Oxomolibdeno</b> .....	115
4.1.1.- Estudios Previos .....	115
4.1.2.- Oxidación de $\text{PPh}_3$ con DMSO catalizada por $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{DMSO})_2$ (X = F, Cl, Br). Seguimiento por RMN $^{31}\text{P}$ .....	115
4.1.3.- Ciclo catalítico, mecanismo .....	121
4.1.4.- Cinética de Reducción. Parámetros de activación; $\Delta S^\ddagger$ , $\Delta H^\ddagger$ , $\Delta G^\ddagger$ .....	122
4.1.5.- Cinética de Oxidación .....	128
<b>4.2.- Desoxigenación de Azoxiderivados</b> .....	130
4.2.1.- Estudios Previos .....	131
4.2.1.1.- Influencia de la Temperatura .....	134
4.2.1.2.- Influencia del Disolvente .....	134
4.2.1.3.- Influencia de la Concentración .....	136
4.2.1.4.- Influencia de las Impurezas .....	136
4.2.2.- Desoxigenación de Azobenceno con $\text{PPh}_3$ .....	138
4.2.2.1.- Ditiocarbamatos .....	138
4.2.2.2.- Dipicolinatos .....	141
4.2.2.3.- $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ .....	143
4.2.2.4.- Estudio Comparativo .....	143
4.2.2.5.- $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{DMSO})_2$ .....	145
4.2.2.6.- Estudio Comparativo .....	156
4.2.3.- Desoxigenación de Azoxianisol con $\text{PPh}_3$ .....	147

5.- PARTE EXPERIMENTAL .....	149
5.1.- Productos de Partida .....	151
5.2.- Instrumentación .....	151
5.3.- Preparación de Algunos Reactivos y Productos Utilizados .....	154
5.4.- Síntesis de Haluros de Oxomolibdeno .....	160
5.4.1.- Preparación de las Disoluciones de "MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> " .....	160
5.4.2.- Preparación de MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> y aductos con éteres .....	161
5.4.2.1.- Síntesis de [MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] .....	161
5.4.2.2.- Síntesis de [MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](éter) <sub>2</sub> .....	161
5.4.2.3.- Síntesis de [MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](dioxano) <sub>2</sub> .....	162
5.4.2.4.- Síntesis de [MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](veratrol) <sub>2</sub> .....	162
5.4.2.5.- Síntesis de [MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](glima) <sub>2</sub> .....	163
5.4.2.6.- Síntesis de [MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](diglima) .....	164
5.4.2.7.- Síntesis de [MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](diglima) <sub>2</sub> .....	164
5.4.2.8.- Síntesis de [MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (triglima) .....	166
5.4.2.9.- Síntesis de [MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](triglima) .....	167
5.4.2.10.- Síntesis de [MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (tetraglima) .....	168
5.4.2.11.- Síntesis de [MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (tetraglima) <sub>2</sub> .....	169
5.4.2.12.- Síntesis de [MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](tetraglima) .....	170
5.4.3.- Compuestos de adición de MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> con éteres .....	171
5.4.3.1.- Síntesis de [MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ](éter) <sub>2</sub> .....	171
5.4.3.2.- Síntesis de [MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ](glima) .....	171
5.4.3.3.- Síntesis de [MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ](dioxano) .....	172
5.4.3.4.- Síntesis de [MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ](veratrol) .....	173
5.4.3.5.- Síntesis de [MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ](diglima) .....	173
5.4.3.6.- Síntesis de [MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (triglima) .....	174
5.4.3.7.- Síntesis de [MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ](tetraglima) .....	175
5.4.4.- Compuestos de adición de MoO <sub>2</sub> X <sub>2</sub> con otros ligandos .....	176
5.4.4.1.- Con ligandos O-Dadores .....	176
5.4.4.1.1.- Síntesis de MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> .....	176
5.4.4.1.2.- Síntesis de MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> .....	177
5.4.4.1.3.- Síntesis de MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (HMPA) <sub>2</sub> .....	178
5.4.4.1.4.- Síntesis de MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (PyO) <sub>2</sub> .....	178
5.4.4.1.5.- Síntesis de MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (OPPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	179
5.4.4.1.6.- Síntesis de MoO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> .....	180
5.4.4.1.7.- Síntesis de MoO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> .....	181
5.4.4.1.8.- Síntesis de MoO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (OPPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	181
5.4.4.1.9.- Síntesis de MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub> .....	182
5.4.4.1.10.- Síntesis de MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> .....	182
5.4.4.1.11.- Síntesis de MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (OPPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	183

5.4.4.2.-	Con ligandos N-Dadores	183
5.4.4.2.1.-	Síntesis de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Py})_2$	183
5.4.4.2.2.-	Síntesis de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(2\text{-pic})_2$	184
5.4.4.2.3.-	Síntesis de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(3\text{-pic})_2$	184
5.4.4.2.4.-	Síntesis de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4\text{-pic})_2$	185
5.4.4.2.5.-	Síntesis de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Bipy})$	185
5.4.4.2.6.-	Síntesis de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Quinoleina})$	186
5.4.4.2.7.-	Síntesis de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Isoquinoleina})$	186
5.4.4.2.8.-	Síntesis de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Et}_3\text{N})_2$	187
5.4.4.2.9.-	Síntesis de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Pr}_3\text{N})_2$	187
5.4.4.2.10.-	Síntesis de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Bu}_3\text{N})_2$	188
5.4.5.-	Derivados catiónicos de $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$	188
5.4.5.1.-	Síntesis de $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{DMF})_3][\text{BF}_4]$	188
5.4.5.2.-	Síntesis de $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{DMSO})_3][\text{BF}_4]$	189
5.4.5.3.-	Síntesis de $[\text{MoO}_2(\text{DMF})_4][\text{BF}_4]_2$	189
5.4.6.-	Compuestos de adición de $\text{MoOX}_2$	190
5.4.6.1.-	Con ligandos O-Dadores	190
5.4.6.1.1.-	Síntesis de $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$	190
5.4.6.1.2.-	Síntesis de $\text{MoOCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$	191
5.4.6.1.3.-	Síntesis de $\text{MoOF}_2(\text{DMF})_2$	191
5.4.6.1.4.-	Síntesis de $\text{MoOBr}_2(\text{DMF})_2$	192
5.4.6.1.5.-	Síntesis de $\text{MoOI}_2(\text{DMF})_3$	193
5.4.6.2.-	Con ligandos N-Dadores	194
5.4.6.2.1.-	Síntesis de $\text{MoOCl}_2(\text{Py})_2$	194
5.4.6.2.2.-	Síntesis de $\text{MoOCl}_2(\text{Bipy})$	194
5.4.7.-	Derivados catiónicos de $\text{Mo}^{\text{VO}}$	195
5.4.7.1.-	Síntesis de $[\text{MoOCl}(\text{DMF})_3][\text{BF}_4]$	195
5.4.8.-	Otros aductos	196
5.4.8.1.-	De $\text{MoO}_2\text{X}_2$	196
5.4.8.1.1.-	Síntesis de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_n$ ( $\text{L} = \text{OPR}_3, \text{OP}(\text{OR})_3$ )	196
5.4.8.1.2.-	Síntesis de $\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{L})_n$ ( $\text{L} = \text{OPR}_3, \text{OP}(\text{OR})_3$ )	196
5.4.8.2.-	De $\text{MoOX}_2$	197
5.4.8.2.1.-	Síntesis de $\text{MoOCl}_2(\text{L})_n$ ( $\text{L} = \text{OPR}_3, \text{OP}(\text{OR})_3$ )	197
5.4.8.2.2.-	Síntesis de $\text{MoOCl}_2(\text{L})_n$ ( $\text{L} = \text{PR}_3, \text{P}(\text{OR})_3$ )	197
5.4.8.2.3.-	Síntesis de $\text{MoOF}_2(\text{L})_n$ ( $\text{L} = \text{OPR}_3, \text{OP}(\text{OR})_3$ )	197
5.4.8.3.-	De $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{X}_4$	198
5.4.8.3.1.-	Síntesis de $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{F}_4(\text{PEt}_3)_2$	198
5.4.9.-	Compuestos de adición de $\text{MoOX}_3$	198
5.4.9.1.-	Con ligandos O-Dadores	198
5.4.9.1.1.-	Síntesis de $\text{MoOCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$	198
5.4.9.1.2.-	Síntesis de $\text{MoOCl}_3(\text{HMPA})_2$	199
5.4.9.1.3.-	Síntesis de $\text{MoOBr}_3(\text{OPPh}_3)_2$	201

5.4.9.2.-	Con ligandos N-Dadores .....	201
5.4.9.2.1.-	Síntesis de $\text{MoOCl}_3(\text{PyHCl})_2$ .....	201
5.4.9.2.2.-	Síntesis de $\text{MoOCl}_3(\text{Bipy})$ .....	202
<b>5.5.-</b>	<b>Síntesis de Dipicolinatos de Oxomolibdeno</b> .....	<b>203</b>
5.5.1.-	$\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{L})$ .....	203
5.5.1.1.-	Con ligandos O-Dadores .....	203
5.5.1.1.1.-	Síntesis de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMF})$ .....	203
5.5.1.1.2.-	Síntesis de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$ .....	203
5.5.1.1.3.-	Síntesis de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$ .....	205
5.5.1.1.4.-	Síntesis de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{OPPh}_3)$ .....	206
5.5.1.1.5.-	Síntesis de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{PyO})$ .....	206
5.5.1.2.-	Con ligandos N-Dadores .....	207
5.5.1.2.1.-	Síntesis de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{Py})$ .....	207
5.5.1.2.2.-	Síntesis de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(2\text{-pic})$ .....	208
5.5.1.2.3.-	Síntesis de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(3\text{-pic})$ .....	209
5.5.1.2.4.-	Síntesis de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(4\text{-pic})$ .....	209
5.5.1.2.5.-	Síntesis de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{Bipy})_{1/2}$ .....	210
5.5.1.2.6.-	Síntesis de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{Et}_3\text{N})$ .....	211
5.5.1.2.7.-	Síntesis de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{Pr}_3\text{N})$ .....	212
5.5.1.2.8.-	Síntesis de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{Bu}_3\text{N})$ .....	212
5.5.2.-	$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{L})_2$ .....	214
5.5.2.1.-	Con ligandos O-Dadores .....	214
5.5.2.1.1.-	Síntesis de $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{HMPA})_2$ .....	214
5.5.2.1.2.-	Síntesis de $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{OPPh}_3)_2$ .....	215
<b>5.6.-</b>	<b>Síntesis de Quelidonatos de Oxomolibdeno</b> .....	<b>216</b>
5.6.1.-	$\text{MoO}_2(\text{QUE})(\text{L})$ .....	216
5.6.1.1.-	Con ligandos N-Dadores .....	216
5.6.1.1.1.-	Síntesis de $\text{MoO}_2(\text{QUE})(\text{Py})$ .....	216
<b>5.7.-</b>	<b>Síntesis de Ditiocarbamatos de Oxomolibdeno</b> .....	<b>217</b>
5.7.1.-	$\text{MoO}_2(\text{dte})_2$ .....	217
5.7.1.1.-	Síntesis de $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ .....	217
5.7.1.2.-	Síntesis de $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNCy}_2)_2$ .....	218
5.7.2.-	$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dte})_4$ .....	219
5.7.2.1.-	Síntesis de $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ .....	227
<b>5.8.-</b>	<b>Reacciones de Transferencia de Oxígeno</b> .....	<b>220</b>
5.8.1.-	Reacciones con intervención de haluros de oxomolibdeno .....	220
5.8.1.1.-	Oxidación de $\text{PPh}_3$ con $\text{DMSO}$ catalizada por $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{DMSO})_2$ . Seguimiento por $\text{RMN } ^{31}\text{P}$ .....	220
5.8.1.2.-	Estudio cinético de la reducción de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ y $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ por $\text{PPh}_3$ , seguimiento mediante espectroscopía UV-Vis .....	224
5.8.1.3.-	Estudio cinético de la oxidación de $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$ por $\text{DMSO}$ , seguimiento mediante espectroscopía UV-Vis .....	234

5.8.2.- Desoxigenación catalítica de Azoxiderivados .....	236
5.8.2.1.- Estudios Previos .....	236
5.8.2.1.1.- Reacción de azoxiderivados con PPh <sub>3</sub> .....	236
5.8.2.1.2.- Influencia de la Temperatura .....	237
5.8.2.1.3.- Influencia del Disolvente .....	238
5.8.2.1.4.- Influencia de la Concentración .....	239
5.8.2.1.5.- Influencia de las Impurezas .....	241
5.8.2.2.- Desoxigenación de Azoxibenceno, catalizada por: .....	243
5.8.2.2.1.- Ditiocarbamatos .....	243
5.8.2.2.2.- Dipicolinatos .....	244
5.8.2.2.3.- Haluros .....	246
5.8.2.3.- Desoxigenación de Azoxianisol, catalizada por: .....	248
5.8.2.3.1.- Ditiocarbamatos .....	248
5.8.2.3.2.- Dipicolinatos .....	249
5.8.2.3.3.- Haluros .....	251
6.- CONCLUSIONES .....	253
7.- APENDICES .....	259
7.1.- Ecuaciones Cinéticas .....	261
7.2.- Referencias Bibliográficas .....	269
7.3.- Espectros de Infrarrojo .....	279
7.4.- Espectros de RMN .....	323
7.5.- Espectros de UV-Vis .....	357
7.6.- Rayos - X .....	365

---

## Abreviaturas Utilizadas

% vol.	% en Volumen	LLL	Ligando tridentado genérico
%C	Tanto por ciento de conversión	Me	Metilo
(L-NO)	Ligando bidentado N,O-coordinado	min	Minutos
(L-NO <sub>2</sub> )	Ligando tridentado N,O,O-coordinado	mS	Milisiemens
(L-NS <sub>2</sub> )	Ligando tridentado N,S,S-coordinado	Ox	8-hidroxiquinolinato (1-)
(N,N,S)	Ligando tridentado N,N,S-coordinado	Ph	Fenilo
(S,S)	Ligando bidentado S,S-coordinado	Phen	1,10-Fenantrolina
acac	Acetilacetato	Pr	Propilo
Ar	Arilo	Pz	Pirazolil
Bu	Butilo	R %	Rendimiento
C <sub>0</sub> = [ ] <sub>0</sub>	Concentración a tiempo inicial	R	Grupo alquilo
C <sub>p</sub>	Ciclopentadienilo	RMN	Resonancia Magnética Nuclear
C <sub>t</sub> = [ ] <sub>t</sub>	Concentración en un tiempo dado	seg	Segundos
ΔG <sup>#</sup>	Energía libre de activación	solv	Disolvente
ΔH <sup>#</sup>	Entalpía de activación	T	Temperatura
ΔS <sup>#</sup>	Entropía de activación	T <sup>a</sup> <sub>eb</sub>	Temperatura de ebullición
dptc	Piridín-2,6-bis(tiocarboxílico)	T <sup>a</sup> <sub>f</sub>	Temperatura de fusión
dtc	Ditiocarbamato (1-)	THF	Tetrahidrofurano
Et	Etilo	t (H)	Tiempo en horas
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure	t (min)	Tiempo en minutos
exp	Experimental	t (seg)	Tiempo en segundos
H	Horas	t	Tiempo
h	Constante de Planck	th	Teórico
I.R.	Infrarrojo	TMED	Tetrametiletildiamina
K	Constante de Boltzmann	Tol	Tolilo
k	Constante de velocidad	TTP	<i>meso</i> -tetrakis(p-tolil)porfirinato(2-)
k <sub>1</sub> <sup>Obs</sup>	Constante de velocidad de primer orden	UV-Vis	Espectroscopía Ultravioleta - Visible
k <sub>2</sub>	Constante de velocidad de segundo orden	X	Anión haluro o pseudohaluro
L	Ligando genérico	XANES	X-ray absorption near edge structure
L-L	Ligando bidentado genérico	Y	Sustrato reducido (genérico)
		YO	Sustrato oxidado (genérico)



eter	Dietiléter
dioxano	p-dioxano
veratrol	o-dimetoxibenceno
glima	1,2-dimetoxietano
diglima	2,5,8-trioxanonano
triglima	2,5,8,11-tetraoxadodecano
tetraglima	2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMS	Dimetilsulfuro
HMPA	Hexametilfosforamida
PyO	N-óxido de piridina
2-pic	2-picolina, 2-metilpiridina
3-pic	3-picolina, 3-metilpiridina
4-pic	4-picolina, 4-metilpiridina
Py	Piridina
Bipy	Bipiridina
Cy	Ciclohexilo
dpc	Piridín-2,6-dicarboxilato, Dipicolinato (2-)
QUE	Quelidonato (2-)

#### En los espectros de I.R.

mf	Muy fuerte
f	Fuerte
m	Media
d	Débil

#### En los espectros de UV-Vis

A, Abs	Absorbancia
nm	Nanometros
$\lambda$	Longitud de onda
$\epsilon$	Coefficiente de extinción molar

#### En los espectros de RMN

s	Singlete
d	Doblete
t	Triplete
c	Cuadruplete
m	Multiplete
$\delta$	Desplazamiento químico
ppm	Partes por millón
${}^3J^{31P,1H}$	Constante de acoplamiento ${}^31P-{}^1H$
MHz	Megahertzios

## **OBJETO DEL TRABAJO**



La química de coordinación del Molibdeno en los estados de oxidación +4, +5, +6, ha recibido una atención considerable 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. En general, estas reacciones son catalizadas por oxoespecies metálicas entre las que destacan los complejos de oxomolibdeno.

Algunas de estas especies adquieren especial significación dentro del contexto de las reacciones catalíticas de importancia decisiva en los procesos biológicos.<sup>1-3</sup> Así, se ha demostrado que la actividad catalítica de muchas enzimas se debe al Molibdeno, y que el cambio de este por Wolframio inhibe la reacción.<sup>3</sup>

Se ha asumido que tales reacciones están normalmente acompañadas por la formación de especies dinucleares con puente  $\mu$ -oxo, a menos que se utilicen ligandos que tengan el suficiente impedimento estérico como para impedir la formación de dichas especies. Por otro lado la reacción de transferencia de átomo de oxígeno implicando complejos de oxomolibdeno(VI) ocurre sólo cuando están presentes ligandos S-dadores en la esfera de coordinación del metal.<sup>1,2</sup>

Hasta el momento los complejos mejor conocidos contienen el Molibdeno en un entorno de coordinación constituido por uno o más átomos de azufre, siendo los ditiocarbamatos los más sencillos que se comportan de este modo. Sólo recientemente<sup>4</sup> se ha encontrado que algunos complejos de oxomolibdeno, exentos de azufre en su esfera de coordinación, se comportan también de este modo. Esto nos indujo a pensar en la posibilidad de que otras especies de dioxomolibdeno, carentes de azufre en su esfera de coordinación, pudieran actuar del mismo modo.<sup>5,6</sup>

El primer problema que se plantea es el acceso a los compuestos de Molibdeno. Los haluros de oxomolibdeno, frecuentemente requeridos para la síntesis de otros productos, no son fácilmente accesibles y es práctica habitual utilizar el  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  recientemente preparado, o purificado por sublimación inmediatamente antes de su uso. La solución del problema pasa por la puesta a punto de rutas sintéticas y preparación de precursores adecuados.

El segundo problema que se plantea es el estudio de las reacciones de transferencia de oxígeno. Es un hecho reconocido que las reacciones de este tipo catalizadas por complejos de oxomolibdeno, operan a través de un ciclo catalítico bien conocido y que puede resumirse como una reducción y posterior reoxidación del catalizador. Aunque existen numerosos estudios cinéticos de reacciones de desoxigenación de complejos de dioxomolibdeno, no se conoce ninguno que estudie la oxidación de especies de oxomolibdeno(IV). En este trabajo hemos estudiado para ciertos sistemas la reacción de reducción, la reacción de oxidación y posteriormente la reacción catalítica completa, intentando obtener con ello la mayor información posible. Asimismo se ha realizado un estudio comparativo de la actividad catalítica de haluros y dipicolinatos de dioxomolibdeno, comparándola con la bien estudiada de los ditiocarbamatos. Los seguimientos cinéticos de este tipo de reacciones han sido realizados por diversas técnicas experimentales, optando en cada caso por aquella que se adaptase mejor a las necesidades particulares del experimento.

Para finalizar se ha estudiado la desoxigenación de azoxiderivados, no fácil de realizar por los métodos conocidos hasta la fecha, mediante trifenilfosfina haciendo uso de la actividad catalítica de los complejos previamente estudiados.

Con todo ello, se ha pretendido la preparación de nuevos complejos de Molibdeno (IV), (V), (VI), la determinación de su actividad catalítica en reacciones de Transferencia de Atomo de Oxígeno, y la aplicación al caso particular de la desoxigenación de azoxiderivados mediante trifenilfosfina.

---

## **1.- REVISION BIBLIOGRAFICA**



El Molibdeno es un elemento de amplio uso en la industria metalúrgica, puesto que su presencia en muchas aleaciones metálicas mejora apreciablemente tanto las propiedades mecánicas como la resistencia a la corrosión. Las aplicaciones más recientes se han encontrado en campos de la electrónica y armamento, así como en la manufactura de componentes que operan a alta temperatura.

Es también uno de los elementos de transición más investigado, tanto por su importancia en procesos catalíticos y en la industria de nuevos materiales como en el estudio de procesos biológicos.<sup>7</sup>

A partir de 1939 se estableció la función del Molibdeno como un elemento esencial en el desarrollo vegetal de las plantas. A partir de este momento, el estudio sobre determinación y funciones del Molibdeno en plantas, animales, aguas y muestras geológicas, incluido abonos, ha sido objeto de estudios cada vez más numerosos.

El entorno de coordinación del Molibdeno posee 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.

La química de coordinación del Molibdeno en los estados de oxidación +4, +5, +6, ha recibido una atención considerable 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.<sup>2,3,8</sup>

Algunas de estas especies adquieren especial significación dentro del contexto de las reacciones catalíticas de importancia decisiva en los procesos biológicos. Se ha demostrado que la actividad catalítica de muchas enzimas se debe al Molibdeno, y que el cambio de este por Wolframio inhibe la reacción.<sup>3</sup>

Actualmente existe un gran interés en los compuestos de dioxomolibdeno(VI) dado su papel clave en reacciones catalíticas de oxotransferencia,<sup>2,9</sup> así como por la utilidad de otros compuestos interesantes derivados de la sustitución de oxígeno.<sup>10-12</sup> En este sentido algunos esfuerzos han sido dirigidos al desarrollo de rutas sintéticas más sencillas, y un buen ejemplo de ello lo constituye el método recientemente desarrollado para la preparación de imidocomplejos de Molibdeno(VI).<sup>13,14</sup>

Otro tipo de complejos de Molibdeno(VI), estrechamente relacionados con los "*διοχο*", y que en los últimos años están siendo objeto de una gran atención, son los carbenocomplejos ( $=CR_2$ ) y los imidocomplejos ( $=NR$ ), especialmente por su capacidad para actuar como catalizadores en procesos de metátesis de olefinas,<sup>15,16</sup> epoxidación regioselectiva de alquenos,<sup>17-19</sup> transferencia de grupo imido ( $=NR$ )<sup>20</sup> o aminación de alquenos por hidroxilaminas.<sup>10</sup>



La unidad  $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  es susceptible de ser reducida, en algunos casos muy fácilmente, hasta especies de Molibdeno(IV) ó Molibdeno(V).<sup>1,2,8,21-34</sup>

Los estudios cinéticos sobre las reacciones de oxotransferencia que implican especies de Molibdeno(IV,VI), permiten postular que muchos de esos complejos serán catalizadores efectivos para este tipo de reacciones.<sup>1,2,21-24,26,32-34</sup> 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.<sup>1,2,10,35-42</sup>

## 1.1.- TIPOS DE COMPUESTOS DE OXOMOLIBDENO

Tabla 1.1<sup>1</sup>:

### GRUPOS FUNCIONALES OXOMETALICOS.

Clasificación de los grupos funcionales oxometálicos conocidos por estados de oxidación.

Grupo 4	5	6	7	8
$d^0$ Ti=O	$d^{0,1}$ V=O 	$d^{0,2}$ Cr=O 	$d^2$ Mn=O 	$d^{1,2}$ Fe=O
$d^0$ Nb=O	$d^{0,2}$ Mo=O  $d^2$ O=Mo=O 	$d^2$ Tc=O  $d^2$ O=Tc=O 	$d^1$ Ru=O  $d^2$ O=Ru=O 	$d^2$ Rh=O  $d^2$ O=Rh=O 
$d^0$ Ta=O	$d^{0,2}$ W=O  $d^0$	$d^2$ Re=O  $d^1$ $d^0$	$d^{1,2}$ Os=O  $d^2$ O=Os=O 	$d^0$ $d^0$

Se ha demostrado que los oxocomplejos mononucleares más estables son los derivados de elementos en estados de oxidación elevados.<sup>1</sup> Los oxocomplejos de molibdeno de este tipo que han sido estructuralmente caracterizados por difracción de Rayos-X contienen las agrupaciones mononucleares MoO, MoO<sub>2</sub> angular, MoO<sub>3</sub> piramidal<sup>1</sup> y MO<sub>4</sub>, y las dinucleares Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(μ-O) lineal, *sin-* o *anti*-Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(μ-O), Mo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(μ-O), *cis-* o *trans*-Mo<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(μ-O)<sub>2</sub> y (Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sup>0,2,4-</sup> (Tabla 1.1).

La química del Molibdeno en estado de oxidación +6 y +5 está dominada por oxoespecies<sup>43,44</sup> 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  $\sigma$ -dadores sino también buenos  $\pi$ -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 (los enlaces Mo-L poseen cierto carácter de triple enlace).<sup>45</sup>

### 1.1.1.- Especies de Molibdeno(VI)

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.

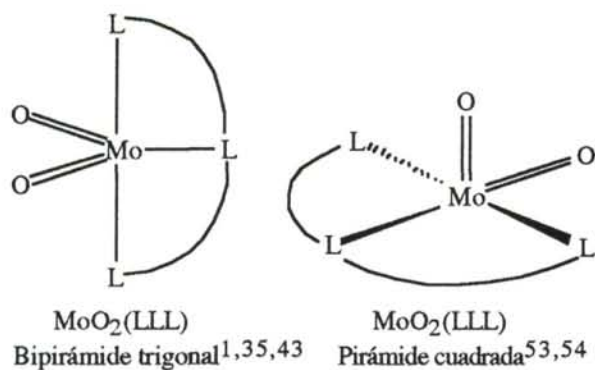
Cuando hacemos una revisión de las especies de este tipo que se han aislado hasta la fecha, nos encontramos con que prácticamente no existen complejos de dioxomolibdeno, con ligandos de carácter reductor fuerte. Así, en presencia de cianuro, tiocianato, ioduro, etc..., no resulta fácil estabilizar complejos de Molibdeno(VI). Por ejemplo, se conocen  $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$  para  $\text{X} = \text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , pero no con  $\text{X} = \text{I}^-$ . También resulta difícil aislar tioxantatos y en cierta medida algunos xantatos y ditiocarbamatos.

Entre los compuestos de Molibdeno(VI) merecen especial atención los que se generan en torno a la agrupación  $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ . Hasta hace unos años,<sup>45,46</sup> los ligandos oxo eran prácticamente los únicos conocidos capaces de estabilizar los complejos de Molibdeno(VI). Esta situación ha cambiado mucho en los últimos 15-20 años. Ahora está claramente demostrado que el azufre puede, en muchos casos, sustituir isomórficamente al oxígeno; también se conocen una gran variedad de complejos de Molibdeno(VI) con ligandos  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{NR}^{2-}$ ,  $\text{N}^{3-}$ ,  $\text{RC}^{3-}$ ,  $\text{R}_2\text{NN}^{2-}$  y  $\text{RNO}^{2-}$ .

Entre los compuestos de dioxomolibdeno(VI) los más comunes y también los más sencillos desde el punto de vista estructural, 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.

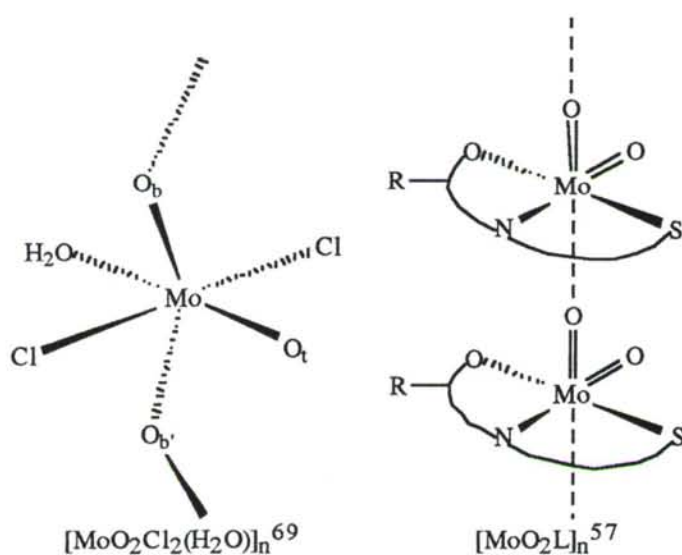
Aquí el índice de coordinación del Molibdeno oscila entre cuatro y seis, no siendo descartable la posibilidad de números de coordinación superiores (en particular los heptacoordinados y más recientemente los octacoordinados).

Como ejemplos de número de coordinación 4, tetraédrica o pseudotetraédrica, podemos citar los haluros  $\text{MoO}_2\text{X}_2$ ,<sup>44,45,47-50</sup> así como  $\text{MoO}_4^{2-}$  y especies relacionadas como<sup>45,51</sup>  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  ó  $\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$ .



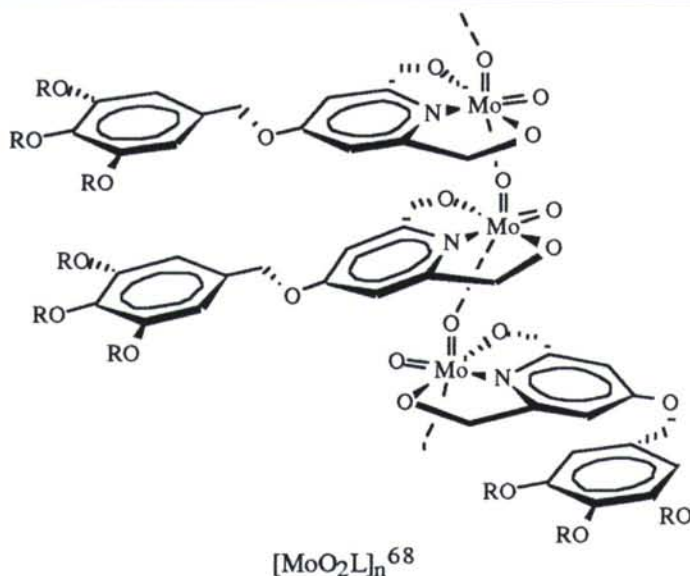
Para el número de coordinación 5, en ocasiones adopta realmente dicha coordinación con geometría de bipirámide trigonal<sup>1,21-23,52</sup> (con ligandos tridentados) o pirámide de base cuadrada<sup>53,54</sup> con la vacante de coordinación en *trans*- respecto de uno de los grupos Mo=O (con algunos ligandos tridentados planos) (ver Figura adjunta).

En cuanto al número de coordinación 6, 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<sup>1,21,55-63</sup> aumentando su coordinación hasta 6. En otras ocasiones, un grupo oxo de una unidad de molibdeno interactúa con el molibdeno de otra unidad, generando estructuras oligoméricas,  $\cdot\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}=\text{O}\cdot$ , donde la coordinación del molibdeno es octaédrica deformada.<sup>55-57,64-69</sup> Tal es el caso del " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})$ ".<sup>69</sup>



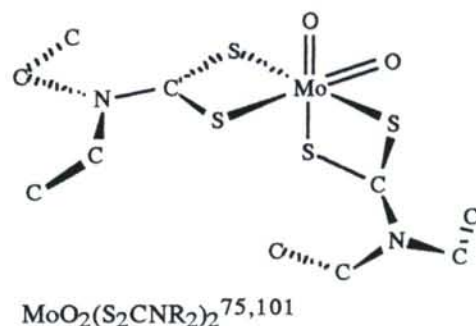
Un caso especial es el del polímero de dioxomolibdeno(VI) descrito por Serrete,<sup>68</sup>  $\text{MoO}_2(\text{O,N,S})$ , donde se muestra un complejo de dioxomolibdeno(VI) con un ligando tridentado dianiónico. La unidad,  $\text{MoO}_2\text{L}$ , resulta de este modo pentacoordinado, lo que permite que un grupo oxo de cada Molibdeno interactúe con el Molibdeno de otra unidad a través de su vacante de coordinación, generando así

estructuras octaédricas de moléculas "*apiladas*",  $\cdot\text{Mo}=\text{O}\cdots\text{Mo}=\text{O}\cdot$ . En este caso concreto, dadas las características del ligando tridentado y del apilamiento acaecido como efecto de dicha interacción, el oligómero resultante tiene propiedades de cristal líquido y se le describe como un "*polímero*" de formulación  $(\text{MoO}_2\text{L})_n$ .

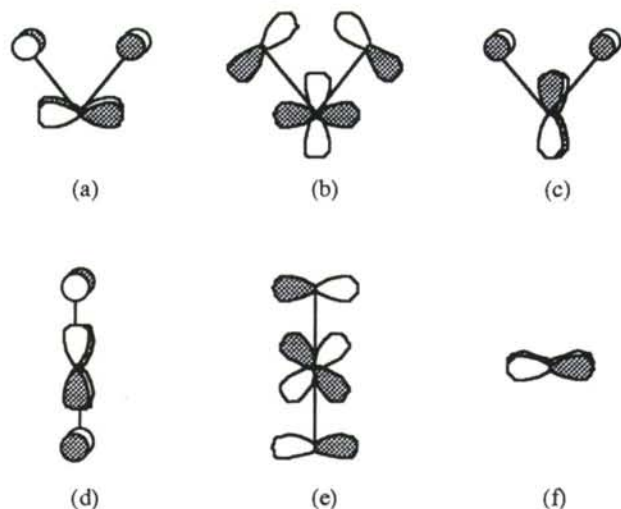


Entre las especies más abundantes y mejor conocidas de número de coordinación 6, además de los aductos citados, cabe señalar un elevado número de derivados con ligandos multidentados. Los más sencillos y algunos conocidos desde hace muchos años son los ditiocarbamatos,<sup>9,39,40,43,74-76,100</sup> ditiofosfatos,<sup>31,35,43,74,77,78</sup> ditiocarbonatos,<sup>74</sup> oxinatos,<sup>35,69-71</sup> xantatos,<sup>36,43,72,73</sup> numerosos complejos derivados de bases de Schiff (bidentados,<sup>79,80</sup> tridentados,<sup>56,57,60,63,67,81-83</sup> tetradentados<sup>84,85</sup>) y otros ligandos<sup>4,31,52,53,66,86-94</sup> multidentados. En muchos de estos casos se trata de especies fácilmente preparables desde medio acuoso y solubles en disolventes orgánicos.

Otros ejemplos característicos de complejos con ligandos multidentados son  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ,<sup>35,95-99</sup> y  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$ <sup>11,12</sup>. Para ellos la geometría es, o se puede suponer, similar a la del dietilditiocarbamato de dioxomolibdeno(VI)<sup>1,75</sup> aquí representado.

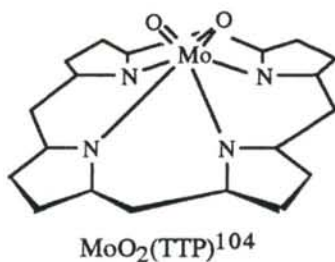


La característica común a la inmensa mayoría de estas especies es la presencia de la agrupación *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ . Esto se ha explicado en función de la naturaleza de los ligandos oxo, como fuertes  $\sigma$ - y  $\pi$ -dadores. La disposición en *cis*- de estos ligandos fortalece los enlaces  $\text{Mo}=\text{O}$  ya que evita la competencia por los mismos orbitales p y d del Molibdeno.

Figura 1.1:<sup>1</sup>

En disposición *cis*-, un orbital  $p_{\pi}$  de cada átomo de oxígeno interacciona con un orbital  $d_{\pi}$  distinto, y el tercer orbital  $d_{\pi}$  se mezcla con los dos orbitales  $p_{\pi}$  remanentes. De este modo los átomos de oxígeno sólo comparten un orbital  $d_{\pi}$ . La situación se ilustra en la Figura 1.1 (a-b-c).<sup>1</sup> En el caso de disposición *trans*-, la importante interacción  $\pi$  se muestra en la Figura 1.1 (d-e),<sup>1</sup> con el par de electrones en un orbital no-enlazante (f). En el caso de

$d^0$ , los enlaces  $\pi$  implican tres orbitales d en el ordenamiento angular (*cis*-) (máxima utilización de los orbitales d)<sup>46,102</sup> y dos en el lineal (*trans*-) conduciendo así a un más alto orden de enlace  $\pi$  cuando es angular, *cis*-. Estas consideraciones son expuestas por Tatsumi y Hoffmann.<sup>1,103</sup>



La simplicidad del razonamiento precedente para las estructuras de los grupos oxometálicos, está justificada por la casi total ausencia de excepciones a las estructuras predichas.<sup>1</sup> Incluso en presencia de ligandos multidentados rígidos, macrociclos, se mantiene esta disposición (*cis*-) aunque es evidente que ello implica una distorsión importante del macrociclo. Posiblemente no hay mejor ejemplo de dicha tendencia que el  $\text{MoO}_2(\text{TTP})$ . La configuración *cis*- se mantiene a expensas de una fuerte distorsión de la porfirina plana hasta una configuración de silla de montar con el átomo de Molibdeno situado 0.97 Å por encima del plano  $\text{N}_4$ , y formando por lo tanto una unidad de coordinación  $\text{MoO}_2\text{N}_4$  de prisma trigonal distorsionado.<sup>104</sup>

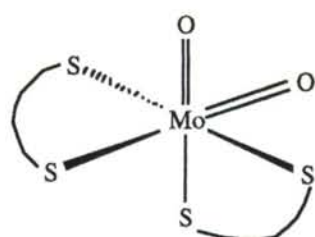
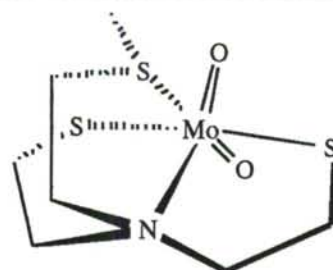
Las repulsiones entre los cortos enlaces  $\text{Mo}=\text{O}$ , y entre estos y otros enlaces, determinan detalles de la geometría de los complejos, lo que ha sido estudiado en numerosas publicaciones.<sup>46,69,105-107</sup> En la Tabla 1.2, se recopilan los ángulos de la agrupación *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  en los complejos más característicos. En ella se puede apreciar que, con muy pocas excepciones, los ángulos se hallan comprendidos en el intervalo 100-110°.

Tabla 1.2:<sup>45</sup>  
 Angulos de enlace para la unidad *cis*-{MoO<sub>2</sub>}<sup>2+</sup>

Complejo	Angulos O-Mo-O (°)	Referencias
MoO <sub>2</sub> ( <i>acac</i> ) <sub>2</sub>	104.3, 105	116, 45
MoO <sub>2</sub> ( <i>oxinato</i> ) <sub>2</sub>	104	70
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (MeOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe) <sub>2</sub>	105	118
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( <i>glima</i> )	105	118
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ( <i>diglima</i> )	104.7	112
MoO <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	105.8	75
MoO <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> CN <sup>n</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	105.7	116, 45
MoO <sub>2</sub> (Bipy)Br <sub>2</sub>	103.3	114
MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (4,4'- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> -Bipy)	106.8	108
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (OPPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	103.17	106
MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (OPPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	103.2	106
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub>	102.2	115
MoO <sub>2</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	101	45
MoO <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub> (HMPA) <sub>2</sub>	101.4, 100.9	124
MoO <sub>2</sub> (SCN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	104.2	6
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (HMPA) <sub>2</sub>	102.46	123
	101	122
[MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·(H <sub>2</sub> O)·Et <sub>4</sub> NCl	103.5	121
[MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]·2[C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> N <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> ]	103	117
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (TMED)	103.1	113
[MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub>	105,3	64
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (9,10-fenantroquinona)	104.8	111, 119
MoO <sub>2</sub> (piridin-2,6-dimetanotiol)(DMSO)	106.2	55
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (Phen)	106.8	125
MoO <sub>2</sub> [(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> ]	101.6	109, 45
MoO <sub>2</sub> [(SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SMe]	100.8	109, 45
MoO <sub>2</sub> [Me <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CMe <sub>2</sub> S] <sub>2</sub>	122	110
MoO <sub>2</sub> [Et <sub>2</sub> NO] <sub>2</sub>	113.7	120
MoO <sub>2</sub> (TTP)	95.1	104

Por otro lado, los enlaces L-Mo, cuando L y Oxo se hallan en *trans*-, son significativamente más largos que los correspondientes enlaces del mismo tipo cuando L y Oxo están en *cis*-.<sup>45</sup> Este efecto es claramente atribuible a la competencia por los orbitales  $\sigma$  y  $\pi$  en la dirección de los enlaces entre los grupos oxo y los átomos unidos en *trans*- a ellos. En los complejos donde es posible la elección, la regla general es que los ligandos más débiles como  $\pi$ -donores se sitúen en posición *trans*- respecto a los Mo=O. De esta forma, no compiten con ellos por los orbitales p y d vacíos situados en la misma dirección.<sup>75,106,109,110,126</sup> Por ejemplo en el MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(OPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> los ligandos cloruro,  $\pi$ -dadores, se encuentran en *trans*- uno respecto del otro pero *cis*- respecto de los enlaces Mo=O.<sup>45</sup>

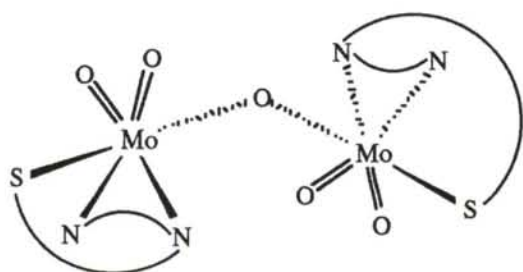
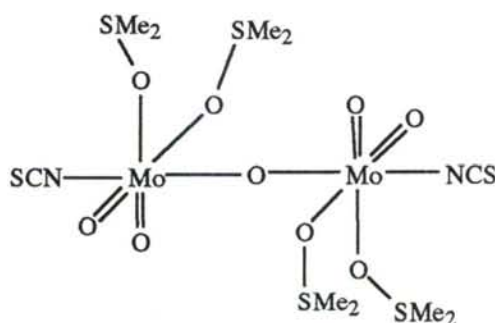
Así, en el complejo MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>75,101</sup> y en el complejo MoO<sub>2</sub>[(SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SMe],<sup>127</sup> se aprecia claramente esta situación.


 $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2^{75,101}$ 

 $\text{MoO}_2[(\text{SCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SMe}]^{127}$ 

Para el número de coordinación 7, los complejos tienen una geometría de bipirámide pentagonal, Molibdeno(VI) heptacoordinado:  $\text{MoOCl}_2(\text{S},\text{S})_2$ ,<sup>128-132</sup>  $\text{MoO}(\text{S},\text{S})_3$ ,<sup>90,130</sup>  $\text{MoO}(\text{dpc})(\text{ONPh})(\text{HMPA})$ .<sup>11,12</sup>

Además se conocen algunos ejemplos de molibdeno octacoordinado del tipo *cis*- $\text{MoO}_2(\text{L})_2$ <sup>133</sup> (L = base de Schiff tridentada monoaniónica).

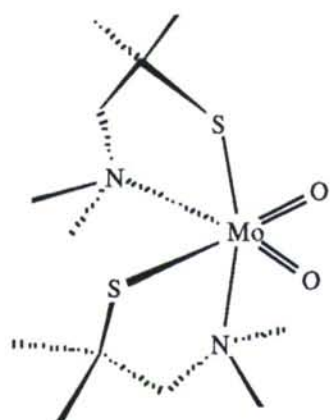
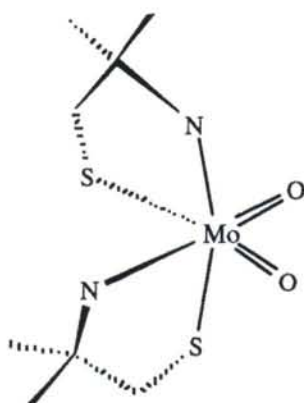
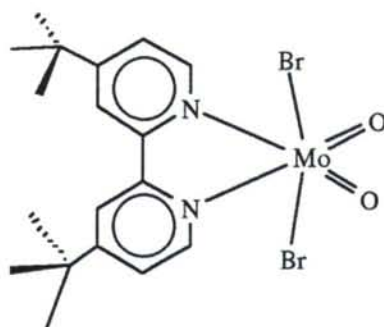
En los complejos dinucleares, el molibdeno(VI) suele adoptar una geometría en donde se establece un puente  $\mu$ -oxo entre dos átomos de Molibdeno, generando una unidad  $\{\text{Mo}_2\text{O}_5\}^{2+}$ . En ella, el puente Mo-O-Mo puede ser lineal como en  $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{SCN})_2(\text{Phen})_2$ <sup>134</sup> y  $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{SCN})_2(\text{DMSO})_4$ ,<sup>66,135</sup> o angular,  $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{N},\text{N},\text{S})_2$ ,<sup>66</sup>.


 $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{N},\text{N},\text{S})_2^{66}$ 

 $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{SNC})_2(\text{DMSO})_4^{135}$ 

Así pues, la mayor parte de las especies de dioxomolibdeno(VI) presentan una serie de peculiaridades comunes en lo que a su geometría se refiere.<sup>106</sup>

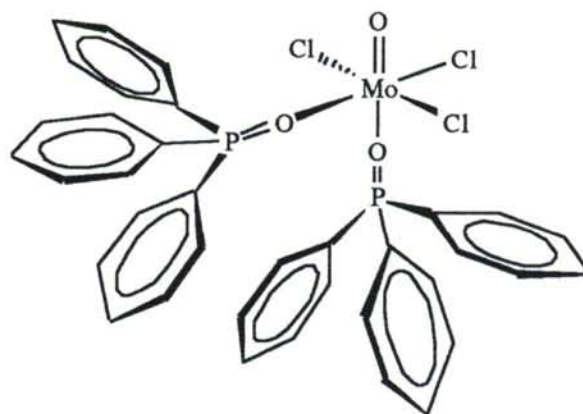
- \* Los complejos son en su mayoría mononucleares y hexacoordinados, octaédricos más o menos distorsionados.
- \* Tienen dos enlaces cortos (1.64.-1.74 Å) *cis*- con grupos oxo-terminales, con el molibdeno en el centro de un octaedro distorsionado, estando significativamente desplazado hacia esos grupos oxo-terminales.
- \* Hay un significativo alargamiento de los enlaces situados en *trans*- respecto del oxo-terminal
- \* También hay un significativo alargamiento de los enlaces *trans*- respecto de los átomos de oxígeno puente, aunque este es menos acusado.<sup>136</sup>
- \* El ligando más fuertemente  $\pi$ -dador estará situado en *cis*- con respecto a los oxo-terminales.

Algunos ejemplos de estas estructuras pueden verse seguidamente:  
 $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPPh}_3)_2$ ,<sup>106</sup>  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-tBu}_2\text{-Bipy})$ ,<sup>108</sup>  $\text{MoO}_2[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CMe}_2\text{S}]_2$ ,<sup>46</sup>  
 $\text{MoO}_2[\text{NH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{S}]_2$ ,<sup>109</sup>  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2$ ,<sup>122,123</sup>  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Phen})$ ,<sup>134</sup>  
 $\text{MoO}_2(\text{SNC})_2(\text{HMPA})_2$ .<sup>124</sup>


 $\text{MoO}_2[\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CMe}_2\text{S}]_2$ <sup>46</sup>

 $\text{MoO}_2[\text{NH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{S}]_2$ <sup>109</sup>

 $\text{MoO}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-tBu}_2\text{-Bipy})$ <sup>108</sup>

### 1.1.2.- Especies de Molibdeno(V)

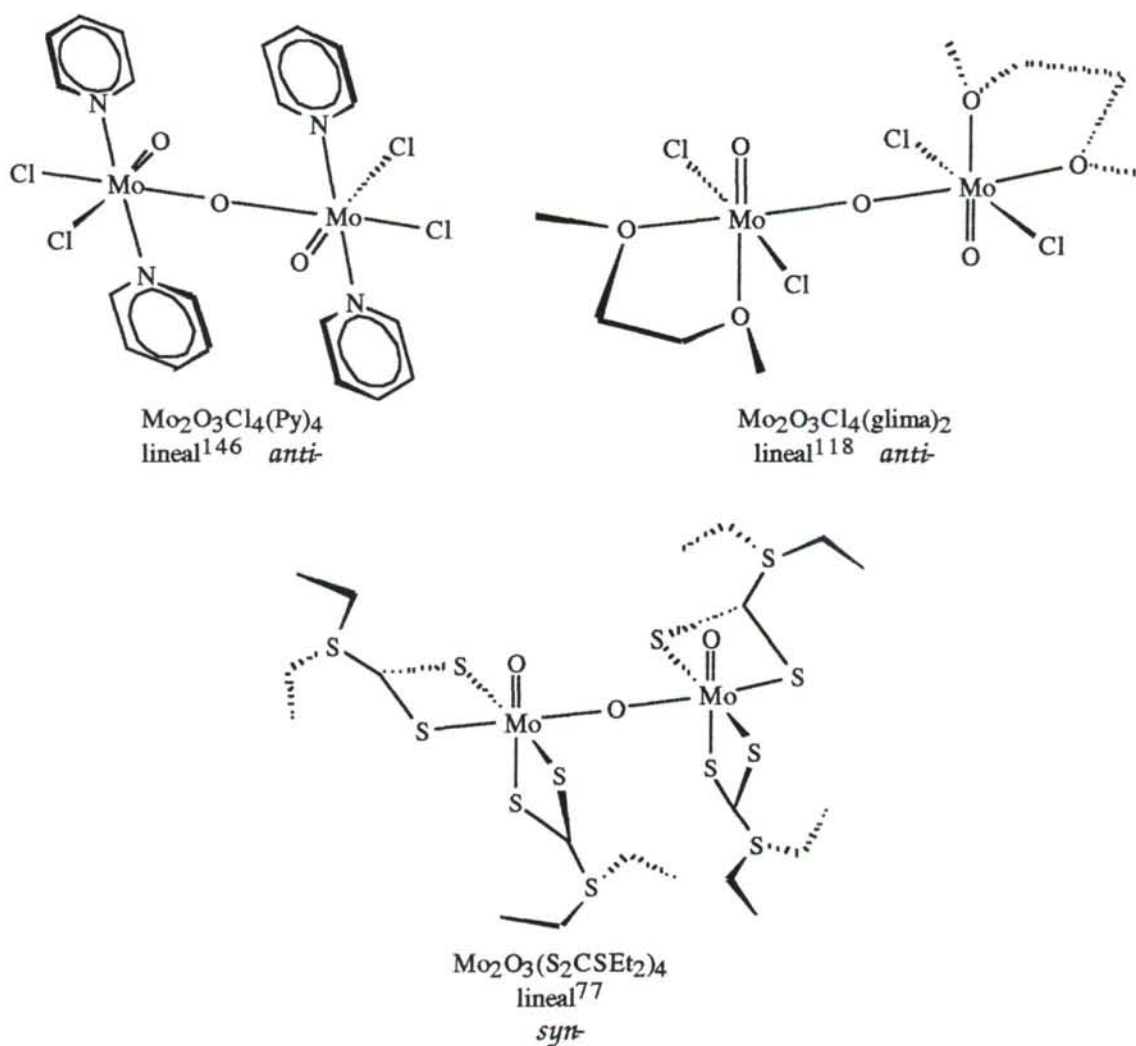
Este estado de oxidación, está dominado por las especies dinucleares. Pese a ello se conoce una especie mononuclear iónica con número de coordinación 5 adoptando una geometría de pirámide de base cuadrada<sup>137</sup> con la vacante de coordinación en *trans*- respecto del Mo=O. No obstante, entre las pocas especies mononucleares, la geometría dominante es la octaédrica descrita para  $\text{MoOCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$ .<sup>138,139</sup>


 $\text{MoOCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$ <sup>138,139</sup>

Se conocen numerosos compuestos dinucleares<sup>142</sup> octaédricos de dioxomolibdeno(V) habitualmente preparados por reducción de los de dioxomolibdeno(VI).<sup>8,25,27-31,140,141</sup> Estos, pueden presentar varias estructuras.



La más frecuente es la formada por la especie dinuclear con un puente  $\mu$ -oxo entre dos átomos de Molibdeno, basado en la unidad<sup>4,35,36,43,52,74,76,77,101,142-145</sup>  $\{\text{Mo}_2\text{O}_3\}^{4+}$ . En estos compuestos, cada molibdeno está octaédricamente coordinado con un grupo oxo puente Mo-O-Mo que puede ser o no lineal. El grupo oxo terminal en casi todos los casos está en *cis*- con respecto al puente oxo, y dirigido en *cis*-(*syn*-) o *trans*-(*anti*-) con respecto al otro enlace Mo=O sito al otro lado del puente. No se conoce ningún caso de complejos en los que los dos oxo terminales estén en *cis*- con respecto al puente oxo Mo-O-Mo y formen entre sí un ángulo diedro de 90°.



**Tabla 1.3:**

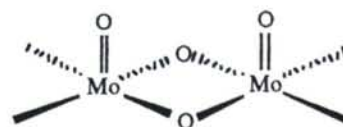
Angulos de enlace para la unidad  $\{\text{Mo}_2\text{O}_3\}^{4+}$

Complejo	Angulos Mo-O-Mo (°)	Referencias
$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{piridín-2,6-dimetanotiol})(\text{DMSO})_2$	151.7	55
$\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{Py})_4$	178.3	146
$\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{glima})_2$	180.0	118
$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CS}^i\text{Pr})_4$	170.3	1
$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{COEt})_4$	178	136
$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CN}^n\text{Pr}_2)_4$	178.1	1
$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_4$	180	1
$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{SCN})_8^{4-}$	180	1
$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{TTP})_2$	178.6	147

En todos los casos (Tabla 1.3) el ángulo diedro es de  $0^\circ$  (*syn*-) ó  $180^\circ$  (*anti*-).<sup>142</sup> Consideraciones de enlace de estos complejos  $\{\text{Mo}_2\text{O}_3\}^{4+}$  muestran que el orbital  $d_{xy}$  del molibdeno, que es no-enlazante en oxocomplejos mononucleares, está alineado con el orbital  $p_x$  del átomo de oxígeno puente para formar un orbital molecular delocalizado de tres centros, produciendo así un nivel enlazante, uno no-enlazante y uno antienlazante.<sup>46</sup> Esta interacción es máxima para valores de los ángulos diedros entre los oxo terminales de  $0^\circ$  (*syn*-) y  $180^\circ$  (*anti*-), pero no puede ocurrir a  $90^\circ$  (girado). Los orbitales enlazante y no-enlazante son llenados con dos electrones del oxígeno puente y un electrón de cada uno de los átomos de molibdeno implicados.

El único caso conocido de un complejo conteniendo la unidad  $\{\text{Mo}_2\text{O}_3\}^{4+}$  y en el que los grupos oxo terminales estén en *trans*- con respecto al puente Mo-O-Mo es el  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{TTP})_2$ <sup>147</sup> con ligandos porfirina tetradentados.<sup>142</sup> En él, las longitudes de enlace Mo=O y Mo-O- (1.707 y 1.936 Å respectivamente), son ligeramente mayores que las distancias correspondientes observadas en otros sistemas  $\{\text{Mo}_2\text{O}_3\}^{4+}$ , presumiblemente por el mutuo efecto *trans*- de los ligandos oxo.<sup>142</sup>

El otro tipo de estructura conocida es la especie dinuclear con dos puentes  $\mu$ -oxo entre dos átomos de Molibdeno, generando una unidad<sup>38,76,142,145,148,149</sup>  $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ , donde cada molibdeno es pentacoordinado - pirámide de base cuadrada - con el grupo oxo en el vértice superior. Se establece una compartición de dos de los vértices del cuadrado, siendo esas las posiciones donde se sitúan los puentes  $\mu$ -oxo. Los grupos oxo terminales están en *cis*- con respecto a los puentes Mo-O-Mo y en la casi totalidad de los casos conocidos, la posición relativa de los grupos oxo es *syn*-.<sup>142</sup>

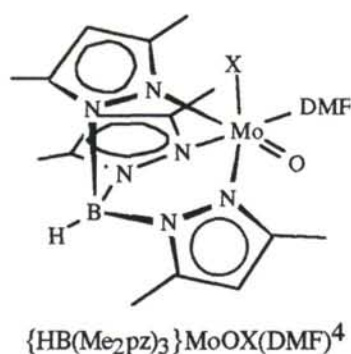
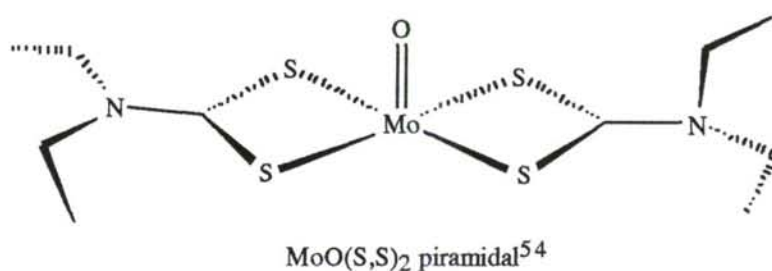
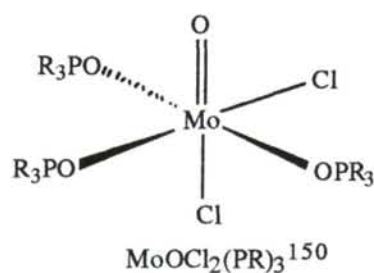


### 1.1.3.- Especies de Molibdeno(IV)

La naturaleza del enlace de los grupos oxo al molibdeno en las especies de monoxomolibdeno(IV) ha sido discutida en varios Reviews.<sup>44,69,142</sup> Hay tres componentes en el enlace terminal Mo=O, implicando una interacción  $\sigma$  a lo largo del eje de enlace (eje z) y dos componentes  $\pi$  mutuamente perpendiculares, cada una de ellas formada por el solapamiento de un orbital  $p_\pi$  del oxígeno ( $p_x$  o  $p_y$ ) con el apropiado orbital  $d_\pi$  del molibdeno ( $d_{xz}$  o  $d_{yz}$ ).<sup>142</sup> Normalmente, cada componente es considerado como implicando la donación de un par de electrones desde el  $\text{O}^{2-}$  hacia el orbital vacante del metal, y el orden de enlace formal varía acorde al grado de interacción  $\pi$ . Generalmente la longitud de enlace Mo=O en compuestos monoxomolibdeno(IV) es  $\approx 1.67$  Å, consistente con un triple enlace.<sup>142</sup>

La estructura más frecuentemente presentada es la octaédrica monomérica del tipo descrito para las especies  $\text{MoOCl}_2(\text{PR}_3)_3$ .<sup>150</sup> En ocasiones, el molibdeno puede encontrarse

pentacoordinado, bien con estructura de bipirámide trigonal<sup>1,26,152,153</sup> (con ligandos tridentados poco flexibles), ocupando el grupo oxo una de las posiciones ecuatoriales, o bien como pirámide cuadrada<sup>1,20,35,43,54,56,57,101,137,151,152</sup>, ocupando el grupo oxo el vértice superior y quedando vacante la posición *trans*- respecto de dicho grupo oxo.



El número de coordinación 6, a veces se alcanza mediante la incorporación de moléculas de disolvente a la esfera de coordinación del metal, teóricamente pentacoordinado, a modo de ligando neutro.<sup>4,26,59</sup>

#### 1.1.4.- Espectros de Infrarrojo

En general, este tipo de especies presentan absorciones en el I.R. entre 850-1000  $\text{cm}^{-1}$  debidas a las vibraciones de tensión  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ . El valor concreto depende de la naturaleza de las oxoespecies, del estado de oxidación del Molibdeno y de los otros ligandos presentes en el complejo.<sup>44</sup>

Los complejos de dioxomolibdeno(VI) con una unidad *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  presentan dos fuertes bandas<sup>12,31,44,102,155-158</sup> en la zona 900-950 y 870-920  $\text{cm}^{-1}$  asignables respectivamente a las  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  simétrica y asimétrica.<sup>159</sup> En general la separación entre ellas es pequeña (unos 25-30  $\text{cm}^{-1}$ ).<sup>49,158</sup> Una especie *trans*- debería mostrar sólo una banda activa en I.R. (la otra se anularía por simetría). Esto nos permite su diferenciación respecto a otros compuestos relacionados.

En la Tabla 1.4 se muestran las posiciones de estas bandas en algunos complejos característicos de este tipo.

Tabla 1.4:<sup>45</sup>Datos de I.R. de la unidad *cis*-{MoO<sub>2</sub>}<sup>2+</sup> en distintos complejos

Complejo	$\nu(\text{Mo-O}_t)$ (cm <sup>-1</sup> )	Referencias
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [OPPh <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	947, 905	106
MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> [OPPh <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	944, 903	106
MoO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> [OPPh <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	947, 918	106
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (Bipy)	935, 906	165
MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (Bipy)	934, 905	161, 165
MoO <sub>2</sub> (SCN) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	920, 885	6
MoO <sub>2</sub> (SCN) <sub>2</sub> (4,4'- <sup>t</sup> Bu <sub>2</sub> -Bipy)	936, 904	108
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub>	940, 905	99, 161
MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	935, 905	168, 96
MoO <sub>2</sub> (oxinato) <sub>2</sub>	926, 899	168, 169
MoO <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	905, 877	100
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (Me <sub>2</sub> NO) <sub>2</sub>	960, 988	162
MoO <sub>2</sub> (SCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	891, 866	164
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (HMPA) <sub>2</sub>	900, 942	160
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub>	921, 892	161
MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub>	922, 890	161
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub>	940, 904	146
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (PyO) <sub>2</sub>	933, 901	161
MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (PyO) <sub>2</sub>	929, 898	161
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub>	958, 920	161
MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (THF) <sub>2</sub>	958, 917	161
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (Phen)	938, 904	161
MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (Phen)	936, 903	161
[MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub>	967, 921	64
[MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ](H <sub>2</sub> O)·Et <sub>4</sub> NCl	950, 910	121
[MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	960, 922	163
[MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]	958, 918	163
MoO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (gas)	1009, 987	49
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (gas)	994, 972	49
MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (gas)	991, 969	49
MoO <sub>2</sub> I <sub>2</sub> (gas)	972, 950	49
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (glima)	960, 923	112
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (diglima)	960, 922	112

Para varios complejos de oxomolibdeno(V), Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>B<sub>4</sub> (B = ligando bidentado monoaniónico), los valores de  $\nu(\text{Mo=O})$  son mayores<sup>43</sup> que los correspondientes a los complejos de dioxomolibdeno(VI), MoO<sub>2</sub>B<sub>2</sub>. El incremento en  $\nu(\text{Mo=O})$  al ir desde Molibdeno(VI) hasta Molibdeno(V) ha sido atribuido al mayor carácter  $\pi$ -enlazante del oxígeno terminal en el complejo oxomolibdeno(V)<sup>44</sup> dado que para esos complejos solamente hay un oxígeno terminal por cada molibdeno y un oxígeno puente compartido por dos molibdenos mientras que en los dioxomolibdeno(VI) hay dos oxígenos terminales por cada molibdeno que compiten por los orbitales  $\pi$ -aceptores del Molibdeno.<sup>44</sup> Las especies dinucleares tienen una banda adicional en la región 700-900 debida a la vibración de tensión del puente Mo-O-Mo.<sup>44,154</sup>

**Tabla 1.5:**  
 Datos de I.R. de la unidad  $\{\text{Mo}_2\text{O}_3\}^{4+}$  en distintos complejos

Complejo	$\nu(\text{Mo-O}_t)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Referencias
$\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{Bipy})_2$	966	145
$\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{Py})_4$	950, 764	146
$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{SCN})_8^{4-}$	950	44
$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{acac})_4$	961	171
$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{oxinato})_4$	940	44, 43
$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$	1005, 937	43, 74
	940, 915	43, 74
$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{P}(\text{OEt})_2)_4$	981, 782	43, 74
$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{P}(\text{OPh})_2)_4$	972, 785	43, 74
$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{COEt})_4$	1047, 954	74
$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CSEt})_4$	939, 758	36
$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CS}^i\text{Pr})_4$	942, 761	36
$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_4$	931, 745	36
$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CSCH}_2\text{Ph})_4$	951, 762	36

**Tabla 1.6:**  
 Datos de I.R. de la unidad  $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$  en distintos complejos

Complejo	$\nu(\text{Mo-O}_t)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Referencias
$\text{Mo}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{Bipy})_2$	952	145
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{SCN})_6^{4-}$	952	172
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$	970, 955	38
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CS}^i\text{Pr})_2$	973, 962	36
$\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CS}^t\text{Bu})_2$	965, 958	36

Para los complejos de oxomolibdeno(IV),  $\text{MoOB}_2$  (B = ligando bidentado monoaniónico), hay un único oxígeno terminal por molibdeno y no tiene oxígenos puente con lo que hay menos competencia por los orbitales  $\pi$ -aceptores del molibdeno que en los complejos de oxomolibdeno(V),  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{B}_4$  (B = ligando bidentado monoaniónico). Así deberíamos esperar<sup>43</sup> valores de  $\nu(\text{Mo=O})$  para los oxomolibdeno(IV) mayores que para los oxomolibdeno(V) que a su vez son mayores que para los dioxomolibdeno(VI).



**Tabla 1.7:**  
 Datos de I.R. de la unidad  $\{\text{MoO}\}^{2+}$  en distintos complejos

Complejo	$\nu(\text{Mo-O}_t)$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Referencias
MoOCl <sub>3</sub>	1020	44, 179
	1007	99
MoOCl <sub>3</sub> [OPPh <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	967	176
MoOCl <sub>3</sub> (NCMe) <sub>2</sub>	980	44
MoOBr <sub>3</sub> (Bipy)	966	165
MoOCl <sub>3</sub> (Bipy)	979	145
	980	178, 177
	793	165
MoOCl <sub>3</sub> (oxinato)	935	169
MoOCl <sub>3</sub> (acacH)	990	99
MoOCl <sub>3</sub> (Ph-CO-Ph)	990	99
MoOCl <sub>3</sub> (Py) <sub>2</sub>	966	99
MoOCl <sub>3</sub> (DMSO) <sub>2</sub>	970	99
MoOCl <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	950	44
MoOCl <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) <sub>2</sub>	1000-985	175
MoOCl <sub>3</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O) <sub>2</sub>	995-985	175
MoOCl <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub> )	1000-985	175
MoOCl <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )	995	175
MoOCl <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OS)	990	175
MoO(S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	962	43
MoO(S <sub>2</sub> CN <sup>n</sup> Pr <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	975	142
MoO(oxinato) <sub>2</sub>	930	43
MoO[S <sub>2</sub> P(OPh) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	998	43
MoO[S <sub>2</sub> P(OEt) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>	1000	43
MoO(S <sub>2</sub> CS <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub>	975	36
MoO(S <sub>2</sub> CS <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub>	971	36
MoOCl <sub>2</sub> (PMe <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	960	173
MoOCl <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub>	943/954	170, 174
MoOBr <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub>	954	170
MoOI <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub>	955	170
MoOCl <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub>	946	170
MoO(NCO) <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub>	956	170
MoO(NCS) <sub>2</sub> (PMe <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub>	940	170
MoOCl <sub>2</sub> (PEt <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub>	948	170
MoO(NCO) <sub>2</sub> (PEt <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub>	940	170
MoO(NCS) <sub>2</sub> (PEt <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub>	941	170
MoOCl <sub>2</sub> (P <sup>n</sup> Pr <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub>	946	170
MoOCl <sub>2</sub> (P <sup>n</sup> Bu <sub>2</sub> Ph) <sub>3</sub>	940	170
MoOCl <sub>2</sub> (PMePh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	944	170
MoOCl <sub>2</sub> (PEtPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	945	170
MoOCl <sub>2</sub> (P <sup>n</sup> PrPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	941	170
MoOCl <sub>2</sub> (triphos)	941	170
MoOCl <sub>2</sub> (P <sup>n</sup> BuPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	949	170

triphos = CH<sub>3</sub>-C[CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>]<sub>3</sub>

Esta es una de las principales peculiaridades que veremos en los monoxo, muestran una única banda de I.R. muy intensa en la zona 940-960  $\text{cm}^{-1}$  e incluso más arriba, pero sin llegar a 1000  $\text{cm}^{-1}$  debida a  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ ,<sup>31,99,170</sup>, que es característica de la vibración  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  en complejos del tipo  $\text{L}_n\text{Mo}=\text{O}$ ,<sup>38</sup> tanto para Molibdeno(IV) como para Molibdeno(V). Un ejemplo viene dado por el complejo  $\text{MoOCl}_2(\text{PR}_3)_3$  que muestra una banda en torno a 960-970  $\text{cm}^{-1}$  muy intensa.

Así, las longitudes de enlace aumentan y las frecuencias de tensión decrecen (debilitamiento del enlace) con el número de oxígenos terminales por Molibdeno. Por el contrario, en las especies mononucleares de oxomolibdeno ( $\text{Mo}^{\text{IV}}$  y  $\text{Mo}^{\text{V}}$ ), el fenómeno se invierte, se acortan las longitudes de enlace y aumentan las frecuencias de tensión (fortalecimiento del enlace). En los monoxomolibdeno que además presentan uno o más puentes  $\mu\text{-O}$ ,  $\{\text{Mo}_2\text{O}_3\}^{4+}$  y  $\{\text{Mo}_2\text{O}_4\}^{2+}$ , la situación que se presenta sería intermedia.

Tomando nuevamente los ditiocarbamatos como ejemplo ilustrativo, para el Molibdeno(VI),  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ ,<sup>38,43,76,180</sup> se aprecian dos bandas intensas a 880 y 915  $\text{cm}^{-1}$ . Para el Molibdeno(V) con un puente  $\mu\text{-oxo}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ ,<sup>38,43,74,76</sup> aparece una banda intensa a 940  $\text{cm}^{-1}$  y otra media a 915  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que con dos puentes  $\mu\text{-oxo}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ ,<sup>38,43,76</sup> aparece una banda intensa a 980  $\text{cm}^{-1}$  y otra débil a 970  $\text{cm}^{-1}$ . Para el Molibdeno(IV),  $\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ , sólo se ve una banda intensa a 980  $\text{cm}^{-1}$ .

---

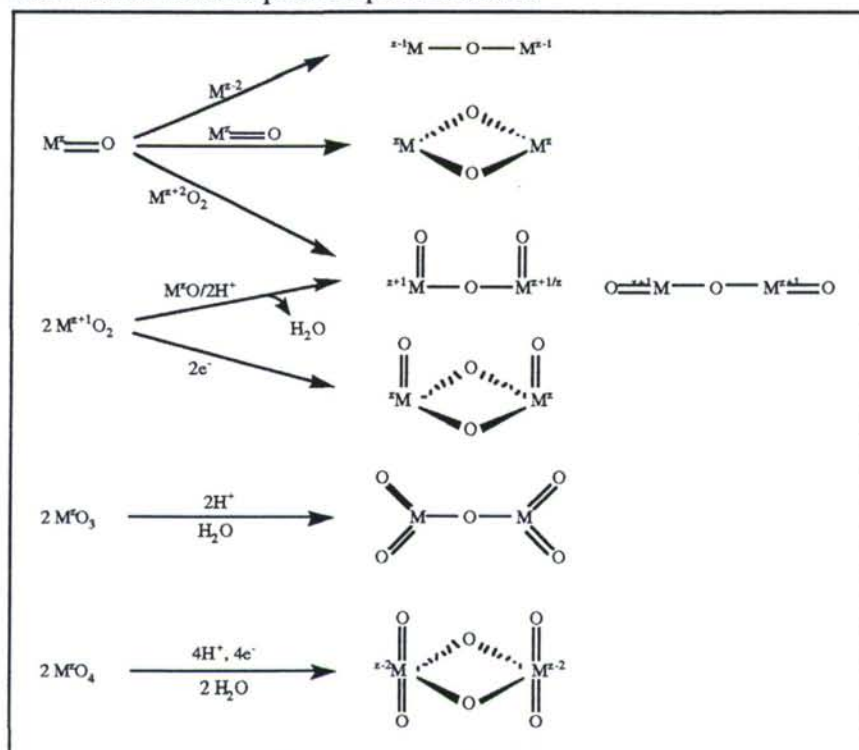
## 1.2.- METODOS DE PREPARACION

La preparación de los compuestos de oxomolibdeno se lleva a cabo haciendo uso de una amplia gama de reacciones, en función del estado de oxidación del molibdeno. Dado el carácter oxidante del Molibdeno(VI) y el carácter reductor de muchas de las especies de Molibdeno en estados de oxidación inferiores, no siempre es fácil de predecir el producto a obtener a partir de una determinada especie.

Así, por ejemplo, los intentos de preparar complejos de molibdeno(IV) a partir de los de Molibdeno(VI) no siempre conducen a los primeros por la especial estabilidad de algunos complejos de Molibdeno(V).

En la Figura 1.2<sup>1</sup> se resumen las principales rutas sintéticas para la formación de agrupaciones polinucleares a partir de grupos mononucleares.

Figura 1.2:<sup>1</sup>  
Formación de los Principales Grupos Binucleares





### 1.2.1.- Compuestos de Dioxomolibdeno(VI)

Hasta el presente, y exceptuando algunos casos especiales, los modos de preparación de especies de dioxomolibdeno(VI) pueden dividirse en dos grandes grupos:

- \* Reacción de molibdatos con determinados ligandos en medio acuoso.
- \* Utilización, como productos de partida, de compuestos que ya contienen la unidad  $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ , tales como  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ .

#### 1.2.1.1.- REACCION DE MOLIBDATOS CON DETERMINADOS LIGANDOS EN MEDIO ACUOSO

Esta reacción es aplicable a los complejos más estables que se forman con ligandos bidentados o multidentados aniónicos. Así se pueden preparar con facilidad el oxinato,<sup>70</sup> los ditiocarbamatos,<sup>40,43,74-76</sup> xantatos<sup>36,43,72,73</sup> y otros complejos con ligandos relacionados.<sup>35,43,74,77,78</sup>

La baja solubilidad en agua de estas especies generalmente monómeras, facilita la separación de los productos que por otro lado son fáciles de purificar dada su solubilidad en disolventes orgánicos.

El principal problema que presentan estas reacciones, es que a veces es necesario ajustar con precisión el pH de las disoluciones, ya que con frecuencia se produce al propio tiempo la oxidación del ligando, lo que origina cantidades variables de complejos de Molibdeno(V).<sup>66,74,183</sup> Este es el caso de los ditiocarbamatos, que se obtienen así con relativa facilidad a partir de un producto común, aunque los rendimientos no suelen superar el 60 %. Estos compuestos son preparados por el método de Jowit y Mitchell.<sup>38,74</sup> Se conocen un buen número de ditiocarbamatos siendo el más estudiado el  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ . Otros ditiocarbamatos,<sup>40,43,74-76</sup> así como ditiocarbonatos<sup>74</sup>, diti fosfinatos,<sup>31,35</sup> diti fosfatos<sup>35,43,74,77,78</sup> y xantatos<sup>36,43,72,73</sup> son obtenidos por rutas similares dadas en la bibliografía.<sup>36,43,74</sup>

Ligandos más difíciles de oxidar como la 8-hidroxiquinoleína, no presentan este tipo de problemas. Así, por reacción en medio hidroalcohólico entre los molibdatos solubles y la oxina, se precipita el Molibdeno de modo cuantitativo y el producto soporta el tratamiento con agua a ebullición.<sup>161</sup>

Desgraciadamente este método de síntesis es aplicable solamente a unos pocos tipos de compuestos, por lo que su utilidad está muy lejos de ser de carácter general.

### 1.2.1.2.- UTILIZACION, COMO PRODUCTOS DE PARTIDA, DE OTROS COMPUESTOS DE DIOXOMOLIBDENO

Aunque los molibdatos comunes son fuentes adecuadas para muchos compuestos de dioxomolibdeno(VI),<sup>45</sup> hay un buen número de ellos que requieren la utilización del  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  como producto de partida. Este producto será tratado en el capítulo correspondiente.

El mayor inconveniente para la utilización de este haluro reside en que no es fácilmente accesible en estado puro. Recientemente<sup>183</sup> se ha indicado que para obtener buenos resultados, es necesario prepararlo inmediatamente antes de su uso por cloración del  $\text{MoO}_2$ . Este producto tampoco es de bajo coste, y la preparación requiere el control riguroso de las condiciones de operación.

También se usa en menor medida, aunque en los últimos años parece haber experimentado un importante incremento, el desplazamiento del acetilacetonato en el  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ .<sup>12,21,52,56-59,68,80,84,92,94,110,133,186-189</sup> A este respecto nos encontramos con que el compuesto no es difícil de preparar,<sup>35,95,97,98,190,191</sup> pero sí que resulta bastante difícil de conservar sin que se produzca hidrólisis. Además, el desplazamiento de la acetilacetona no siempre resulta fácil por su tendencia a la coordinación. De otro lado se ha apreciado que especies protónicas pueden también conducir a la reducción del Molibdeno(VI) en determinadas condiciones. Por estas razones, no se presenta tampoco este compuesto como el ideal para la síntesis de otros complejos de dioxomolibdeno.

### 1.2.2.- Compuestos de Oxomolibdeno(V)

En general, las rutas de preparación de complejos de oxomolibdeno(V) suelen ser variantes de las rutas preparativas de las de dioxomolibdeno(VI). En dichas variantes se introduce en el medio de reacción un agente reductor capaz de reducir el Molibdeno(VI) hasta Molibdeno(V). Habitualmente se utilizan fosfinas, en cuyo caso la reducción conduce a la especie de oxomolibdeno permitiendo la posterior comproporción (como se verá posteriormente en las Reacciones de Transferencia de Atomo de Oxígeno) para generar oxocomplejos dinucleares con puentes  $\mu$ -oxo. Así se pueden generar por ejemplo  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{Py})_4$ ,<sup>146</sup>  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{Bipy})_2$ .<sup>145</sup>

Los ditiocarbamatos de Oxomolibdeno(V),  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4$ <sup>74</sup> y  $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$ ,<sup>76</sup> son preparados habitualmente por el método de Jowit y Mitchell en presencia de ditionito.<sup>35</sup>

Especies monoméricas se conocen pocas, centradas principalmente en compuestos del tipo  $\text{MoOX}_3\text{L}_2$ ,<sup>192,193</sup> siendo X = haluro, L = ligando neutro monodentado o bidentado. Estas especies se obtienen habitualmente partiendo de  $\text{MoCl}_5$ ,<sup>99,144,176</sup>  $\text{MoOCl}_3$ ,<sup>175</sup> y  $[\text{MoOCl}_5]^{2-}$ ,<sup>177,178</sup> operando en disolventes alcohólicos.

### 1.2.3.- Compuestos de Oxomolibdeno(IV)

La escasez de complejos de Oxomolibdeno(IV) contrasta con la abundancia de oxoespecies en los estados de oxidación +5 y +6.

Se conocen algunos complejos oxalato pobremente caracterizados.<sup>194</sup> Mejor definidos se hallan los complejos pentacoordinados (pirámide cuadrada), del tipo  $\text{MoO}(\text{BB})_2$  siendo  $\text{BB} = \text{dialquilditio-carbamato}^{43} (\text{S}_2\text{CNR}_2)$ , dialquilditiofosfato<sup>43</sup>  $(\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2)$  y diarilditiofosfato<sup>43</sup>  $(\text{S}_2\text{P}(\text{OAr})_2)$ .

Dichas especies son preparadas principalmente por tres rutas basadas en la reducción de complejos de Oxomolibdeno(V)  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{B}_4$ .<sup>43</sup>

- Reacciones de complejos de Oxomolibdeno(V),  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{B}_4$ , con tiofenol.
- Reducción, con un exceso de ditionito sódico, de una solución acuosa de molibdato sódico y el ligando "B" apropiado.
- Reducción de complejos de Oxomolibdeno(V),  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{B}_4$ , con Zn en polvo.

La unidad  $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ , es susceptible de reducción junto con la eliminación de un grupo  $\text{oxo}^{1,31,41,42,48,60,76,149,195-199}$  y algunos complejos se reducen fácilmente hasta especies de Molibdeno(IV). De este modo se generan especies de Molibdeno(IV) pentacoordinados,<sup>1,35,36,195,200</sup> aunque no es frecuente aislar los compuestos en este estado de oxidación, al menos por esta vía, sino que expande su esfera de coordinación a seis, bien por oxidación a Molibdeno(VI), o bien por la tendencia del Molibdeno(IV) a reaccionar con el Molibdeno(VI) presente para generar especies dinucleares de Molibdeno(V) más resistentes a la reducción. En presencia de oxidantes o complejos de molibdeno(VI), los de oxomolibdeno(IV) son inestables con respecto al complejo dinuclear de Molibdeno(V),<sup>3</sup> y sólo en algunos sistemas modelo se ha podido aislar de modo convincente la especie de oxomolibdeno(IV).

Un modo frecuente de evitar esa dimerización, ocasionalmente responsable de la estabilización del oxomolibdeno(IV), lo constituye la utilización de ligandos multidentados con un gran impedimento estérico.<sup>4,56,57,93,181,201</sup>

La especie  $\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  pentacoordinada fue preparada por primera vez en 1966.<sup>3</sup> Posteriormente<sup>35</sup> su síntesis fue realizada mediante reducción del  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  con fosfinas terciarias obteniéndose mejores resultados. Su química resulta de interés debido a varias razones:

- $\text{Mo}^{\text{IV}}$  es considerado como la especie catalítica en varios molibdoenzimas y en reducción *in vitro* de ión nitrato<sup>202</sup> (catalizadas por molibdeno).
- El molibdeno está enlazado al azufre como en los molibdoenzimas.

- c) El número de coordinación cinco sugiere la posibilidad de una vacante de coordinación que posibilita la coordinación del sustrato. Tiene tendencia a expandir su número de coordinación hasta seis sufriendo reacciones de adición, aunque no se tiene conocimiento de que se hayan podido aislar aductos con ligandos tales como piridina, azobenceno o  $\text{Ph}_3\text{P}$ .

De lo visto hasta ahora se puede sacar la conclusión de que los Oxomolibdeno(IV) son preferencialmente estabilizados por ligandos S-dadores.<sup>26,43</sup>

Un grupo importante de complejos mononucleares de  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  lo constituyen los  $\text{MoOCl}_2(\text{PR}_3)_3$ . Estos compuestos fueron preparados por Chatt<sup>170</sup> en los años 70, y más recientemente estructuralmente caracterizados por difracción de Rayos-X por Yoom y colaboradores.<sup>173,203</sup> Este tipo de especies serán tratadas con más profundidad más adelante.

### 1.3.- ACTIVIDAD CATALITICA EN REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE OXIGENO

Las reacciones de oxidación biológica están mediadas muchas veces por grupos prostéticos metálicos, por ejemplo, la sulfitooxidasa, la nitratoreductasa y la xantinaoxidasa. Algunas de estas especies adquieren especial significación dentro del contexto de las reacciones catalíticas de importancia decisiva en los procesos biológicos.

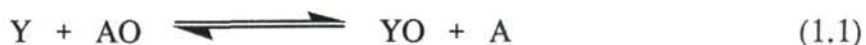
Casi todos los enzimas, que probable o definitivamente operan vía oxotransferencia primaria catalítica, se sabe o se cree que son molibdoenzimas.<sup>1</sup> En varios casos, los enzimas no han podido ser aislados pero se ha demostrado que la actividad catalítica se debe al Molibdeno, ya que el cambio de este por Wolframio inhibe la reacción.<sup>3</sup>

Un importante aspecto de la composición de las molibdoenzimas<sup>8</sup> ha sido la demostración de la existencia de grupo prostético (cofactor) de bajo peso molecular que contiene Molibdeno, necesario para la actividad catalítica y el cual puede disociarse reversiblemente del principal cuerpo de la proteína.

Estos enzimas están compuestos por dos subunidades, una de las cuales contiene Molibdeno.<sup>204</sup> El concepto original fue de un cofactor común para todos los molibdoenzimas.<sup>205,206</sup> Estudios posteriores<sup>207,208</sup> han demostrado que hay al menos dos de tales cofactores: el FeMoco, característico de las nitrogenasas y conteniendo hierro además de Molibdeno, y el Moco, cofactor que contiene como único metal Molibdeno y se halla en enzimas tales como xantinaoxidasa, deshidrogenasa, sulfitooxidasa y nitratoreductasa. A estas enzimas se las conoce como oxomolibdoenzimas. Modelos para la sulfitooxidasa han sido estudiados muy recientemente.<sup>86,87</sup>

#### 1.3.1.- Generalidades

La transferencia de átomos de oxígeno es una reacción frecuente en Química Inorgánica, sobre todo con compuestos de los grupos principales. La oxidación-reducción de moléculas del tipo Y/YO por ganancia o pérdida de un átomo de oxígeno según la reacción<sup>1</sup> (1.1) es un proceso bastante común, en el cual el dador de oxígeno se reduce y el receptor de oxígeno se oxida, con el resultado de que el átomo transferido permanece como óxido tanto en el reactivo como en el producto.



Las primeras reacciones que se pueden explicar en estos términos fueron estudiadas por Hofmann<sup>209</sup> en 1912, quién demostró que el OsO<sub>2</sub> puede ser oxidado a OsO<sub>4</sub> por disoluciones acuosas de clorato. En este caso, el estado de oxidación del metal aumenta en dos unidades por cada átomo de oxígeno añadido.

Una técnica frecuentemente usada para probar la transferencia de oxígeno es la utilización del isótopo  $^{18}\text{O}$ . Así, los experimentos de Taube y colaboradores<sup>210-213</sup> en los años 50 pusieron de manifiesto por primera vez la transferencia de átomos entre reactivos inorgánicos.

### 1.3.2.- Reacciones de Oxotransferencia

Las reacciones de transferencia de átomos de oxígeno o reacciones de oxotransferencia se pueden clasificar en dos grandes grupos:<sup>1,2</sup>

- Reacciones de Oxotransferencia Primaria - Oxidación
- Reacciones de Oxotransferencia Secundaria - Reducción

La *oxotransferencia primaria* se define por la reacción (1.2):



en la que los reactivos YO/Y son dadores/aceptores de átomos de oxígeno (no de óxido), la oxidación/reducción del átomo M es resultado solamente de la transferencia del átomo de oxígeno. El oxígeno transferido está directamente enlazado al M de forma terminal o puente.

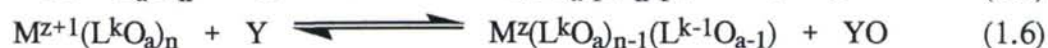
Una situación frecuente es aquella en la que el producto final es una especie binuclear con puente de oxígeno ( $\mu$ -oxo), en la cual el estado de oxidación de M ha aumentado una unidad. Estas especies se forman generalmente cuando la reacción de comproporción directa (1.3), a menudo irreversible, es más rápida que la reacción (1.2):



La suma de las reacciones (1.2) y (1.3) proporciona la reacción (1.4):



El segundo tipo de transferencia de oxígeno serían las reacciones de *oxotransferencia secundaria*:



Las reacciones de oxotransferencia primaria y secundaria son procesos que implican al metal porque provocan un cambio en el estado de oxidación de este. Las reacciones *primarias*, están exclusivamente centradas en el metal y ello las diferencia de las *secundarias*. En la inmensa mayoría de los casos, incluido el Molibdeno,  $z = +4$  y  $a = 1$ .

Todas las reacciones de transferencia implican como reactivo, producto final, o intermediario una especie metálica que contenga un oxoligando terminal.

### 1.3.3.- Reactivos en Oxotransferencia

La reacción (1.2) implica el cambio efectivo:



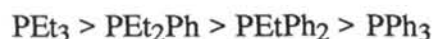
Evidentemente, la oxidación del metal y la reducción del sustrato pueden facilitarse por un centro metálico fuertemente reductor, un enlace fuerte M-O y un dador de átomos de oxígeno con un enlace Y-O débil y lo contrario para la reacción inversa. Los dos primeros factores dependen de la unidad de coordinación en sí misma, el último viene determinado por las energías de disociación de los enlaces. En la Tabla 1.8<sup>1</sup> se recogen los principales reactivos que han sido utilizados en reacciones de oxotransferencia.

Tabla 1.8:<sup>1</sup>  
Principales Reactivos de Oxotransferencia<sup>a</sup>

GRUPO			
14	15	16	17 <sup>b</sup>
DADORES			
CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> , O <sub>3</sub>	ClO <sup>-</sup>
K <sub>2</sub> CO <sub>4</sub>	R <sub>3</sub> NO, ArNO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
ArCO <sub>3</sub> H	PhN(O)NPh, RNO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> SO	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
ROOH	N-óxidos heterocíclicos Ph <sub>3</sub> AsO, Ph <sub>3</sub> SbO <sub>6</sub>		Cl <sub>2</sub> O, H <sub>5</sub> IO BrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , PhIO
ACEPTORES			
Olefinas	Aminas heterocíclicas NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	CN <sup>-</sup>	
CO			
Si <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	R <sub>3</sub> P, (RO) <sub>3</sub> P, R <sub>3</sub> As	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	

a) R = alquilo o arilo (Ar)  
b) También anillos sustituidos

Los aceptores de átomos de oxígeno más comunes son las fosfinas terciarias (y los fosfitos), cuya basicidad o nucleofilidad normalmente aumenta con el número de grupos alquilo<sup>40,214-216</sup>.



De ellos, la trifenilfosfina es el aceptor más frecuentemente utilizado y satisface un gran número de reacciones.

El único estudio sistemático del efecto de nucleófilos sobre las velocidades de reacción es el realizado con el grupo de fosfinas Ph<sub>3-n</sub>Et<sub>n</sub>P (n = 0, 1, 2, 3), y MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. La constante de velocidad de segundo orden aumenta al aumentar la nucleofilidad. Así la fosfina más básica (Et<sub>3</sub>P) reacciona con una constante de velocidad unas ocho veces mayor que la de la fosfina menos básica (Ph<sub>3</sub>P).<sup>40</sup>

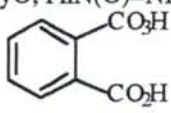
Las arsinas terciarias son peores aceptores que las fosfinas. Muchas desoxigenaciones que son realizadas por  $\text{PPh}_3$  no pueden ser llevadas a cabo por  $\text{AsPh}_3$  en las mismas condiciones. Así, el  $\text{Ph}_3\text{AsO}$  oxida al  $\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2^{37}$  mientras que el producto de la oxidación,  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  es reducido por la  $\text{Ph}_3\text{P}^{35,40,198,199}$  pero no por  $\text{AsPh}_3$ . Este comportamiento puede deberse a que la energía del enlace P-O en el  $\text{Ph}_3\text{PO}$  (g) excede en 27 kcal/mol a la energía del enlace As-O en el  $\text{Ph}_3\text{AsO}$ ,<sup>217</sup> el enlace P-O es más fuerte.

### 1.3.4.- Cambios en el estado de oxidación del Molibdeno

El Molibdeno, dado su carácter oxidante como Mo(VI) y su fácil reoxidación desde Mo(IV), se encuentra en el epicentro de la química de los procesos de transferencia de oxígeno. De hecho se han preparado y caracterizado más compuestos, estudiado más reacciones de oxotransferencia, y analizado más sistemas catalíticos basados en esas reacciones que para cualquier otro elemento. Las reacciones de transferencia de átomo de oxígeno implicando complejos de dioxomolibdeno(VI) constituyen un foco de interés actual dada su importancia en algunos procesos biológicos importantes.<sup>1-3,8</sup>

Dada la gran variedad de estados de oxidación que presenta el molibdeno, estudiaremos las reacciones de transferencia divididas en grupos. En la Tabla 1.9<sup>1</sup> se recogen las principales reacciones de oxotransferencia de compuestos de Molibdeno estudiados hasta la fecha.

**Tabla 1.9:<sup>1</sup>**  
Reacciones de Oxotransferencia de Compuestos de Molibdeno

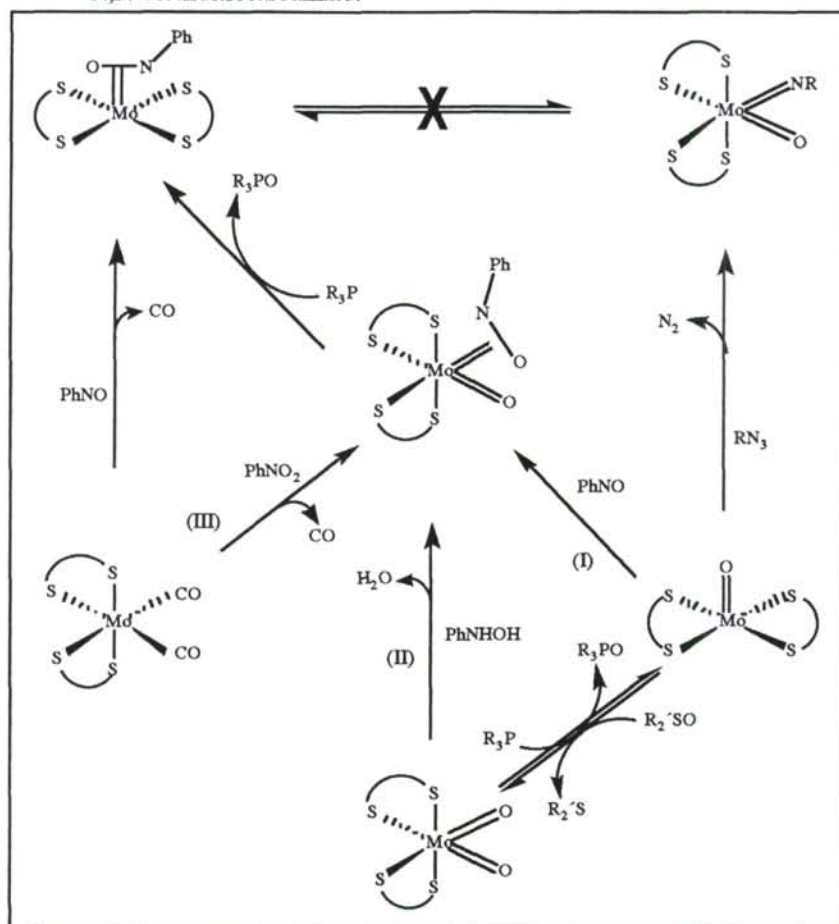
ESPECIE	REACTIVO	PRODUCTO
	Mo(II) $\longrightarrow$ Mo(VI)	
$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$	$\text{PhNO}_2$	$\text{MoO}(\text{PhNO})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$
	Mo(IV) $\longrightarrow$ Mo(VI)	
$\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$	$\text{Me}_2\text{SO}$ , $\text{Ph}_3\text{AsO}$ $\text{PyO}$ , $\text{PhN}(\text{O})=\text{NPh}$	$\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$
$\text{Mo}(\text{N-p-tol})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$		$\text{MoO}(\text{N-p-tol})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$
$\text{MoO}(\text{L-NS}_2)(\text{DMF})$	$\text{Me}_2\text{SO}$ $\text{Me}_2\text{SO}$ , $\text{Ph}_2\text{SO}$ $\text{PyO}$ , $\text{Ph}_3\text{AsO}$	$\text{MoO}_2(\text{L-NS}_2)$
	Mo(VI) $\longrightarrow$ Mo(IV/V)	
$\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$	$\text{Ph}_3\text{P}$	$\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$ + $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4$
$\text{MoO}_2(\text{L-NS}_2)$	$\text{Ph}_2\text{EtP}$	$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4$
$\text{MoO}(\text{N-p-tol})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$	$\text{Ph}_2\text{EtP}$ (exceso) $\text{Et}_3\text{P}$	$\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$ $\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$
$\text{MoO}(\text{PhNO})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$	$\text{Ph}_3\text{P}$ (DMF) $\text{Ph}_3\text{P}$	$\text{MoO}(\text{L-NS}_2)(\text{DMF})$ $\text{Mo}_2\text{O}(\text{N-p-tol})_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$
$\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CS}^i\text{Pr})_2$	$\text{Ph}_3\text{P}$ (exceso) $\text{Ph}_3\text{P}$	$\text{Mo}(\text{N-p-tol})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ $\text{Mo}(\text{PhNO})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Py})_2$	$\text{Ph}_3\text{P}$ (exceso) $\text{Ph}_3\text{P}$	$\text{MoO}(\text{S}_2\text{CS}^i\text{Pr})_2(\text{Ph}_3\text{P})$ $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{Py})_4$



1.3.4.1.- Mo(II)  $\longrightarrow$  Mo(VI)

Como ilustración de este tipo de procesos se muestra la Figura 1.3.<sup>1</sup>

Figura 1.3:<sup>1</sup>  
 $\text{S} \curvearrowright \text{S} = \text{N,N-dietilditiocarbamato.}^1$



En ella se muestran tres métodos de obtención del complejo fenilhidroxaminato(2-) de molibdeno(VI)  $\text{MoO}(\text{ONPh})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ <sup>12,180,218,219</sup> a partir de complejos bis(N,N-dietilditiocarbamato). La reacción de  $\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  con nitrosobenceno (I) es un proceso de adición oxidativa. La reacción de  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  con fenilhidroxilamina (II) implica un proceso de sustitución-eliminación (condensación de agua). Sin embargo, la formación de  $\text{MoO}(\text{ONPh})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  desde  $\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  y nitrosobenceno (III) debe implicar la transferencia de 4 electrones y la unión del ligando mediante un enlace N-O. El nitrosobenceno generaría el complejo de Mo(IV)  $\text{Mo}(\text{ONPh})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  cuya relación de 2 electrones con  $\text{MoO}(\text{ONPh})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  se muestra por la formación de  $\text{Mo}(\text{ONPh})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  en la reacción de  $\text{MoO}(\text{ONPh})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  con  $\text{Ph}_3\text{P}$ . El complejo oxoarenimido  $\text{MoO}(\text{NR})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ , obtenido desde  $\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  por reacción con azidas de areno,<sup>180,219</sup> y el  $\text{Mo}(\text{ONPh})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  son isómeros de valencia no interconvertibles.<sup>218</sup> Los complejos  $\text{MoO}(\text{ONPh})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ ,  $\text{Mo}(\text{ONPh})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  y  $\text{MoO}(\text{NR})(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  muestran un ejemplo del comportamiento isoelectrónico de  $\text{RNO}^{2-}$  y  $\text{RN}^{2-}$  con respecto a los ligandos oxo terminales.

### 1.3.4.2.- Mo(VI) $\longrightarrow$ Mo(IV); Especies Dinucleares Mo(V)

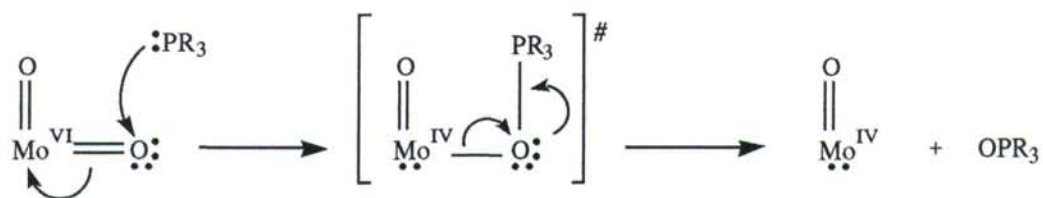
Como ya se ha visto al hablar de las rutas sintéticas para compuestos de Molibdeno, la unidad  $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ , es susceptible de sufrir reacciones redox que conducen a la reducción del molibdeno junto con la eliminación de un grupo oxo,<sup>1,41,42,76,149,197-199</sup> generando así especies de Mo(IV).



Podemos generalizar la reacción de oxotransferencia para el molibdeno mediante la reacción (1.8)



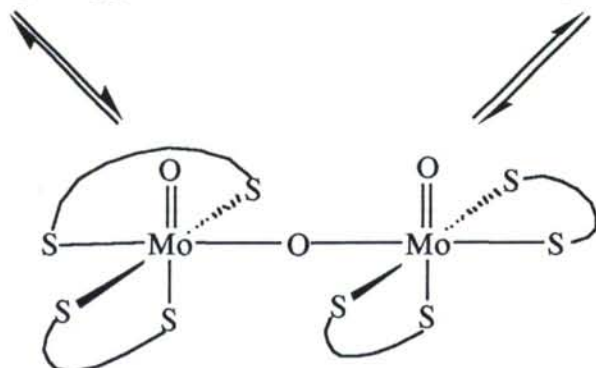
La eliminación de un ligando oxo, Mo=O terminal, en compuestos de dioxomolibdeno(VI) puede ser efectuada por una variedad de especies fuertemente aceptores de oxígeno como son las fosfinas. Las entalpías de activación negativas indican un proceso asociativo que se inicia con el ataque nucleofílico de la fosfina a una unidad Mo<sup>VI</sup>=O, posiblemente por interacción con el orbital  $\pi^*$  de un grupo Mo=O. El siguiente esquema proporciona una descripción sencilla para la reducción del molibdeno:<sup>1,2,23</sup>



Un modo especial de comportamiento frecuentemente observado, consiste en la reducción hasta especies de Mo(IV), que a medida que se van formando se asocian con las de Mo(VI) presentes, conduciendo a la formación de complejos estables ( $\mu$ -oxo), "especie binuclear", de Mo(V).<sup>1,35,36,40,72,76,111,198,199,220-223</sup>



Como por ejemplo<sup>1</sup>



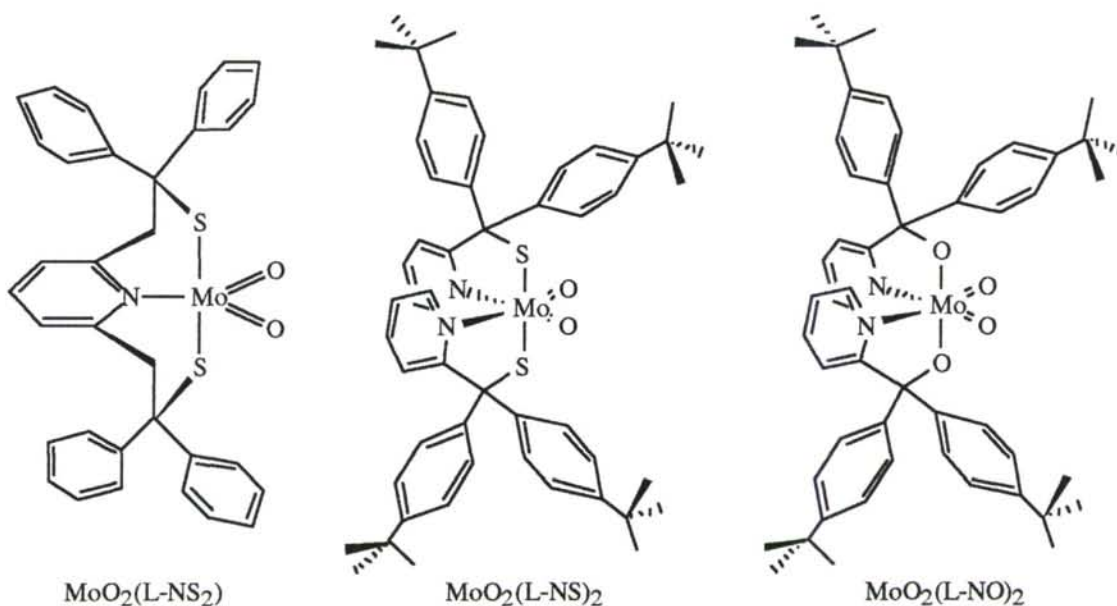
(1.11)

Del mismo modo se ha observado que algunas especies de Mo(V), en disolución, se hallan en equilibrio con las de Mo(IV) y Mo(VI)

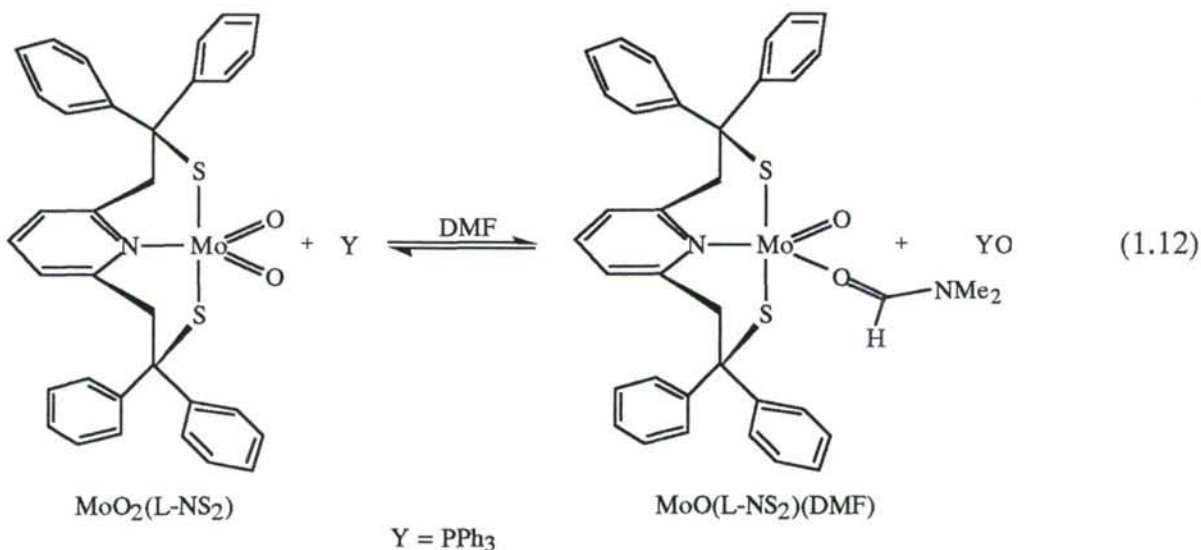
No hay reacción de oxotransferencia en la que no juegue un papel importante la reacción de comproporción (1.16) a menos que esté impedida por factores estéricos o por la introducción de ligandos adicionales como veremos seguidamente.<sup>59</sup> En tales casos se pueden llegar a aislar especies de Mo(IV) monómeras.<sup>4,56,57,181</sup>

En ocasiones la formación de especies dinucleares puede ser evitada mediante la utilización de ligandos con un fuerte impedimento estérico.<sup>1,4,21,22,24,26,33,55,105,152,153,181</sup>

Algunos ejemplos de moléculas diseñadas con esta finalidad<sup>152,153</sup> son las siguientes:



y uno de los sistemas mejor conocidos es el que implica la reducción de  $\text{MoO}_2[\text{NC}_5\text{H}_3(\text{CH}_2\text{CPh}_2\text{S})_2]$ <sup>2,21,23,24,26</sup>



Los complejos  $\text{MoO}_2(\text{L-NS}_2)$  y  $\text{MoO}(\text{L-NS}_2)(\text{DMF})$ , contienen grupos *gem*-difeniolo voluminosos, dos de los cuales (uno por cada *gem*-difeniolo) se hallan en dirección y muy próximos, a los  $\text{Mo}=\text{O}$ ,<sup>2</sup> impidiendo así la formación de puentes.<sup>1,21</sup> Conforme lo esperado la reacción (1.12) es unas 10 veces más lenta que la análoga implicando  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ .<sup>2,40</sup>

La reacción (1.11) con  $\text{Y} = \text{Ph}_3\text{P}$ , realizada por Barral y colaboradores<sup>198</sup> en 1972, es la primera reacción de oxotransferencia reconocida de un compuesto de Molibdeno. Los relativamente poco numerosos casos de reacciones de oxotransferencia del tipo<sup>2</sup> (1.11) han sido realizados con complejos ditiocarbamato,  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$ <sup>26,35,198,224</sup> y  $\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$ , y tienen lugar mediante la reacción:<sup>37,221,224</sup>



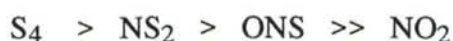
donde se ha reducido el  $\text{Mo}(\text{VI})$  a  $\text{Mo}(\text{IV})$ . Existe un equilibrio de comproporción entre el  $\text{Mo}(\text{IV})$  formado y el  $\text{Mo}(\text{VI})$  presente en el medio para dar la especie dinuclear de  $\text{Mo}(\text{V})$ ,<sup>2,35,223</sup> equilibrio que también ha sido detectado en varias especies con ligandos bidentados S-coordinados.<sup>2,72,223</sup>



Las reacciones de transferencia de átomo de oxígeno, de complejos de dioxomolibdeno(VI) conteniendo ligandos azufre donadores son bien conocidas. La reacción prototipo sería precisamente la (1.13).<sup>76,224</sup>

La reacción (1.14) es conocida y particularmente rápida comparada con las demás. Teniendo en cuenta que el compuesto púrpura de  $\text{Mo}(\text{V})$  se forma como consecuencia de una comproporción entre  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  y  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ , y que no se forma cuando la reacción (1.13) se lleva a cabo totalmente (exceso de  $\text{PPh}_3$ ), se puede suponer que el compuesto de  $\text{Mo}(\text{V})$  puede ser oxidado lentamente por compuestos cambiadores de oxígeno.<sup>38</sup>

Se ha demostrado<sup>196</sup> que las reacciones de transferencia de átomo de oxígeno de complejos  $\text{Mo}(\text{VI})$  sólo ocurren fácilmente cuando están presentes en la esfera de coordinación ligandos azufre dadores, y varios autores han comentado la baja o nula reactividad de complejos conteniendo sólo ligandos con átomos de oxígeno y nitrógeno.<sup>61,196</sup> Tanto es así que Topich y Lyon<sup>61</sup> han indicado que la velocidad con que se produce la reducción de los complejos de  $\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\}^{2+}$  con fosfinas se halla relacionada con su entorno de coordinación, y sigue el orden:



De todas las especies de  $\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\}^{2+}$  examinadas,  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  es la dadora de un átomo de oxígeno más efectiva desde un punto de vista cinético.<sup>1</sup>

También se ha sugerido<sup>2,59</sup> categóricamente la imposibilidad de aislar especies Mo(IV) del tipo MoOL / MoOL(solv) / MoOL(solv)<sub>2</sub> (L = base de Schiff tridentada, solv = disolvente) por esta ruta (reducción del molibdeno(VI) con una fosfina) dado que la reacción de comproporción (1.10) es mucho más rápida que la de reducción (1.8), y dada la dificultad de reducir las especies de Molibdeno(V) resultantes.<sup>59</sup> Lo único que se podría llegar a aislar serían especies dinucleares Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>L<sub>2</sub>(solv)<sub>2</sub>,<sup>59</sup> a menos que se utilicen ligandos bidentados fuertemente quelantes que generen la especie MoOLB<sup>59</sup> (L = base de Schiff tridentada, B = ligando neutro bidentado) e impidan la de formación de especies dinucleares. Pese a ello, se reconoce<sup>2,59</sup> que la especie mononuclear de Molibdeno(IV) existe en el medio y puede considerarse como la forma *instantánea*<sup>1,26,33</sup> en que se encuentra el Molibdeno tras sufrir la reacción de oxotransferencia. Sin embargo en la actualidad se conocen varias especies monoméricas de monoxomolibdeno(IV) con bases de Schiff tridentadas y moléculas de disolvente<sup>56,57,60</sup> preparadas de este modo.

Craig también postuló<sup>59</sup> que MoO<sub>2</sub>L(solv) reacciona con fosfinas para dar complejos dinucleares de Molibdeno(V), Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>L<sub>2</sub>(solv)<sub>2</sub>, apoyado en espectrometría de masas y estudios de Rayos-X. Para la reducción de Mo<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>L (L = base de Schiff tridentada)<sup>226</sup> con fosfinas<sup>95</sup> hasta Mo<sup>IV</sup>OL las cinéticas han sido ampliamente estudiadas,<sup>56,57</sup> obteniendo incluso los parámetros de activación<sup>61,62,225</sup>

#### 1.3.4.3.- Mo(IV) → Mo(VI)

Este tipo de reacciones, así como las inversas, son de gran importancia biológica. La mayoría de las enzimas, que operan vía oxotransferencia primaria catalítica, son molibdoenzimas.



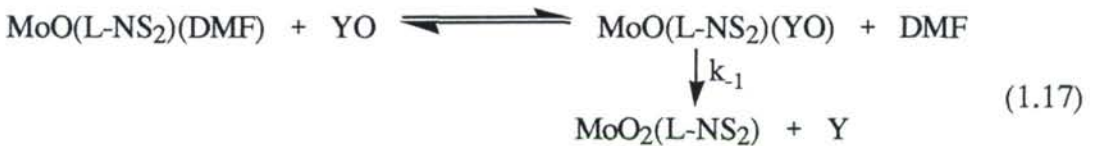
Williams<sup>229</sup> y Stiefel,<sup>228</sup> en 1973, reconocieron la posibilidad de oxotransferencia junto con una reducción de dos electrones del Molibdeno en la acción de la nitratorreductasa que reduce el sustrato nitrato a nitrito. Garner y colaboradores<sup>202</sup> postularon la conversión por transferencia de un átomo de oxígeno de  $\{\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}\}^{2+} \longrightarrow \{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\}^{2+}$  en la reducción enzimática del nitrato, que también ha sido detectada para varias especies de molibdeno(IV).<sup>24,38,197,229</sup>

La demostración de una catálisis enzimática que conlleva un paso de oxotransferencia primaria sugiere que otros enzimas pueden actuar de este modo, aunque no se han realizado experimentos utilizando átomos de  $^{18}\text{O}$  en el sustrato. Una posibilidad de particular interés sería la captura de estos átomos por una fosfina terciaria en una reducción enzimática del sustrato por la fosfina. Ello aportaría evidencias de la capacidad de los centros de Molibdeno biológicos para realizar la oxotransferencia primaria. No obstante, la capacidad bien establecida de los complejos de  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}$  para reducir la mayoría de los sustratos enzimáticos<sup>2</sup> no deja duda de la capacidad intrínseca del grupo  $\text{Mo}^{\text{IV}}=\text{O}$  como reductor por transferencia de átomos de oxígeno.

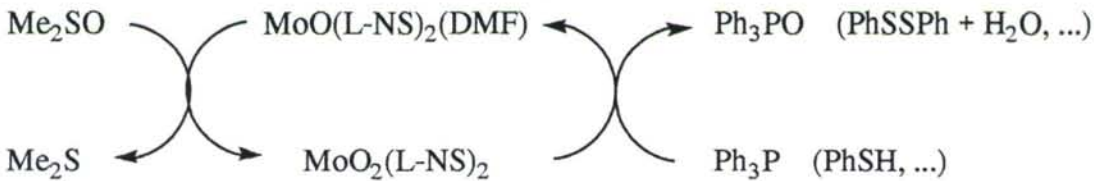
Cuando la formación de dímeros  $\mu\text{-O}$  es inhibida o reversible, el complejo resultante de  $\text{Mo}(\text{IV})$  puede reaccionar con un donante de átomos de oxígeno<sup>35,38,197</sup> (sulfóxidos, óxidos de amina,...) y regenerar el complejo original de  $\text{Mo}(\text{VI})$ , completando así ciclos catalíticos implicando el complejo pentacoordinado de dioxomolibdeno (IV). Así, la reacción (1.16) sería la consecutiva a la reacción (1.13)



y la reducción de sustratos (1.17) sería la consecutiva a la anterior (1.12), donde el sustrato  $\text{YO} = \text{S-óxido}$  y  $\text{N-óxido}$ :<sup>22-24,26,54</sup>

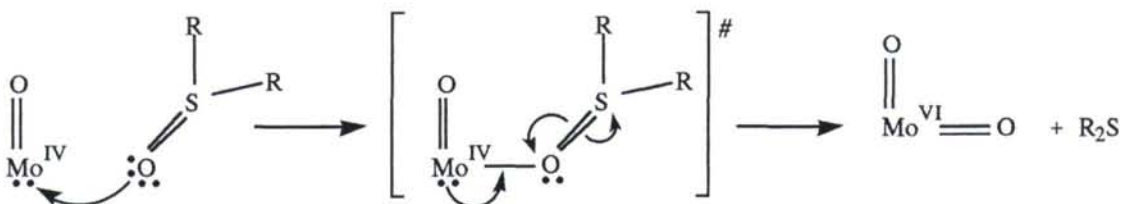


Con lo que el ciclo se cierra quedando un proceso como el siguiente<sup>26</sup>



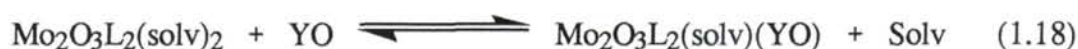
En estos casos, la oxotransferencia está acompañada por el cambio estructural de pirámide cuadrada  $\text{Mo}^{\text{IV}} \rightleftharpoons \text{cis-octaédro}$  distorsionado.<sup>26</sup> Estos complejos existen en un equilibrio lábil con el ( $\mu\text{-oxo}$ )-dinuclear de Molibdeno(V), como en el ejemplo (1.11) para ditiocarbamatos.<sup>35,39,223</sup>

La velocidad de reducción del sustrato es de primer orden en el complejo de  $\text{Mo}(\text{IV})$  y  $\text{YO}$ ; el equilibrio está desplazado hacia el aducto, del cual se obtienen los productos. Este esquema es probablemente de aplicación general, y a modo de ejemplo, para  $\text{YO} = \text{R}_2\text{SO}$ , el mecanismo de reducción del sustrato sería:<sup>2,33,40</sup>



1.3.4.4.- Mo(V)  $\longrightarrow$  Mo(VI)

En ocasiones se describe el proceso de oxidación del Molibdeno(V) hasta Molibdeno(VI) partiendo directamente de la especie dinuclear,<sup>59</sup> suponiendo que no se establece el equilibrio Mo(VI, V, IV), y por lo tanto parece probable que el sustrato desplace al disolvente (ligando lábil) seguido por la transferencia de átomo de oxígeno indicada en las reacciones (1.18) y (1.19). Holm<sup>59</sup> demostró que algunos complejos  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{L}_2(\text{solv})_2$  reaccionan con sulfóxidos y  $\text{NO}_3^-$  para generar  $\text{MoO}_2\text{L}(\text{solv})$  (L = base de Schiff tridentada).



que sumadas, y para  $\text{YO} = \text{NO}_3^-$ , conducen a:



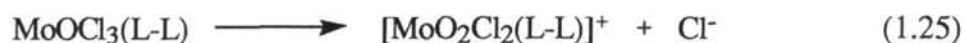
Para el caso de especies mononucleares, esta transformación normalmente ha sido efectuada por la reacción (1.21) en DMF o diclorometano con cinéticas complicadas.<sup>1</sup>



Análisis cinéticos de la reacción (1.21)<sup>197</sup> implicando  $\text{MoOCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$  conducen a la secuencia (1.22) (1.23) (1.24), en la que la disociación de ligando neutro y enlace del sustrato es seguida por transferencia electrónica en el paso lento.



El proceso ha sido interpretado en términos de un proceso en tres etapas.<sup>3</sup> El primer paso implica la coordinación del  $\text{NO}_3^-$  al molibdeno implicando la pérdida inicial de  $\text{OPPh}_3$  (1.22). El segundo paso se propone implicando la quelación y/o isomerización del  $\text{NO}_3^-$  coordinado hasta una posición *cis*- respecto del grupo oxo (1.23). La tercera etapa implica el desprendimiento de  $\text{NO}_2$  y aparición del Molibdeno(VI) (1.24). En reacciones relacionadas implicando complejos cloro-molibdeno(V) conteniendo ligandos bidentados, como  $\text{MoOCl}_3(\text{Bipy})$ , los estudios cinéticos apoyan un mecanismo similar implicando la pérdida de cloruro (1.25),<sup>1</sup> coordinación de  $\text{NO}_3^-$ , e isomerización, seguida por la formación del producto.



### 1.3.4.5.- Mo(VI) $\longrightarrow$ Mo(V)

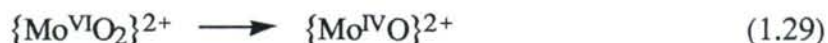
Reacciones de oxotransferencia intermetálicas son aquellas reacciones en las que tanto el dador como el aceptor de átomo de oxígeno son centros metálicos. Ambos centros tienen distinto estado de oxidación.<sup>1</sup> Básicamente las podemos dividir en dos tipos: las que generan especies mononucleares



y las que generan especies dinucleares<sup>1,35,36,40,76,198,223,229</sup>



En ocasiones puede darse el caso de que en el curso de una reducción



la especie reducida sufra una adición oxidativa por parte de alguna de las especies presentes del tipo



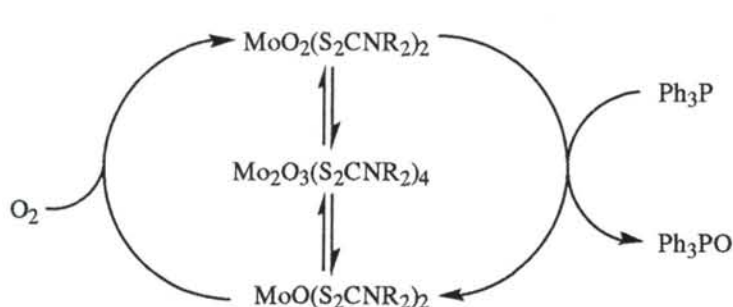
con lo que se generaría una especie mononuclear en la que aparentemente la transferencia implica un único electrón.



## 1.4.- TRANSFERENCIA DE OXIGENO CATALIZADA POR DIOXOMOLIBDENO(VI)

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

Ya hemos visto que la unidad  $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ , puede sufrir reacciones redox con la eliminación de un grupo oxo.<sup>1,2,21-24,26,31-34,41,42,76,149</sup>



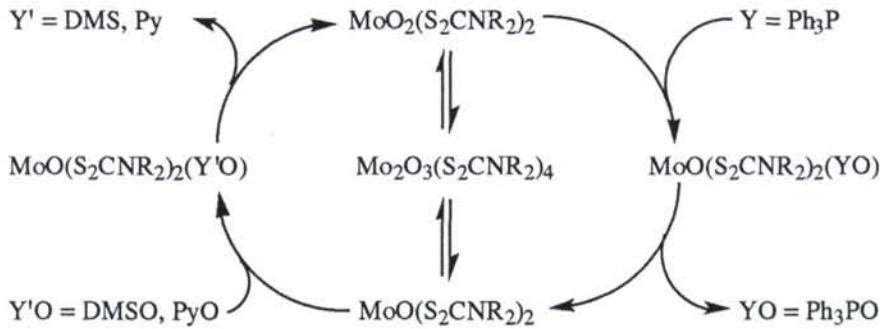
El primer ejemplo de un proceso de oxotransferencia catalizado por un complejo de molibdeno fue la oxidación de  $\text{Ph}_3\text{P}$  a  $\text{Ph}_3\text{PO}$  con  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  realizada por Barral y colaboradores<sup>198,199</sup> en 1972.

Es bien conocido que las fosfinas y fosfitos orgánicos<sup>1,37,41,42,60,149</sup> son capaces de transformar varios complejos de dioxomolibdeno(VI) en oxomolibdeno(IV) a través de la transferencia del átomo de oxígeno del metal al grupo orgánico.

De este modo se generan especies de Molibdeno(IV) pentacoordinados,<sup>1</sup> aunque no es frecuente aislar los compuestos en este estado de oxidación, al menos por esta vía, sino que tienen una cierta propensión a expandir su esfera de coordinación a seis, bien por oxidación a Molibdeno(VI), o bien por la tendencia del Molibdeno(IV) a reaccionar con el Molibdeno(VI) presente para generar especies dinucleares de Molibdeno(V)<sup>40</sup> más resistentes a la reducción, fenómeno habitual en los procesos de oxotransferencia. Cuando este proceso es rápido e irreversible impide la catálisis de oxidación o reducción del sustrato por envenenamiento del catalizador. Cuando es reversible y se alcanza el equilibrio rápidamente, la catálisis es posible.

Las especies de oxomolibdeno(IV) generadas "*in situ*" (no suelen ser aisladas), son oxo-aceptores relativamente fuertes y por lo tanto serán capaces de transformarse con gran facilidad en las de dioxomolibdeno(VI), retirando el oxígeno de un gran número de sustratos tanto orgánicos como inorgánicos.

El primer ejemplo de reacciones de oxotransferencia desde un sustrato (distinto del oxígeno) hasta el Molibdeno fue estudiado por Mitchell y Scarle<sup>38</sup> en 1975 quienes demostraron la oxidación cualitativa de  $\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  con  $\text{YO} = \text{Me}_2\text{SO}$ ,  $\text{PyO}$  y otros dadores. Sin embargo, las reacciones postuladas para  $\text{Ph}_3\text{PO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y nitrato son incorrectas.<sup>35</sup>



Un hecho destacable del ciclo anterior, es la posible existencia del complejo dinuclear de Molibdeno(V),  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNR}_2)_4$ , en equilibrio con los oxocomplejos de Molibdeno(IV,VI); esto no imposibilita la catálisis ya que el equilibrio es lábil. Con ditiocarbamato complejos, la formación del dímero se observa fácilmente por la aparición de un color púrpura.

Algunos ejemplos de catálisis en oxotransferencia mediante la utilización de la especie  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  se dan en la Tabla 1.10. El N-óxido de piridina, azoxibenceno,  $\text{Me}_2\text{SO}$  y  $\text{Ph}_3\text{SbO}$  también se reducen catalíticamente en presencia de  $\text{Ph}_3\text{P}$ .<sup>37</sup>

Tabla 1.10:<sup>37</sup>

Reacciones de desoxigenación con el sistema trifenilfosfina/ $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  en benceno

Sustrato	Producto	Sistema $\text{PPh}_3 / \text{Mo}$				$\text{Ph}_3\text{P}$ sólo	
		Condiciones reacción T / t (H) <sup>a</sup>	R % <sup>b</sup>	T <sub>f</sub> exp	T <sub>f</sub> th	Condiciones reacción T / t (H)	R %
$\text{Ph}_3\text{As}=\text{O}$	$\text{Ph}_3\text{As}$	40°C / 20 H	84-98	61	60.5	110 / 4.5 H	93
$\text{Ph}_3\text{Sb}=\text{O}$	$\text{Ph}_3\text{Sb}$	40°C / 20 H	86	52	53	—	—
$\text{Me}_2\text{S}=\text{O}$	$\text{Me}_2\text{S}$	80°C / 2.5 H	63	—	—	225	—
$\text{PyO}$	$\text{Py}$	40°C / 12 H	100	—	—	250-260 / 5 H	87
$\text{PhN}(\text{O})=\text{NPh}$	$\text{Ph-N}=\text{N-Ph}$	80°C / 13 H	88	68	68	No reacciona	—

a) Relación molar [sustrato: $\text{Ph}_3\text{P}$ :complejo  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ ] = 1:1:0.02

b) Rendimiento del producto puro, aislado, y caracterizado mediante comparación de infrarrojo y punto de fusión de la mezcla con los de los compuestos auténticos.

Para este tipo de procesos, normalmente se asume que la etapa determinante del proceso catalítico es la transferencia de oxígeno del catalizador a la fosfina<sup>22,23</sup> (reducción del compuesto de molibdeno). Como veremos es algunos casos la velocidad de reoxidación del Molibdeno(IV) es comparable a la de reducción del molibdeno(VI).



## **2.- HALUROS DE OXOMOLIBDENO**



## 2.0.- INTRODUCCION

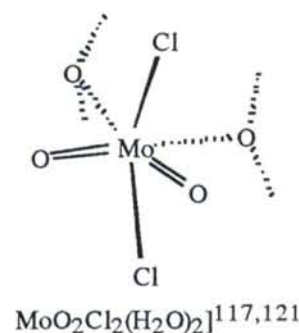
La naturaleza del molibdeno(VI) en disolución acuosa de HX (X = Br, Cl) ha sido estudiada por Neumann y otros desde los años 50,<sup>48,220,230</sup> pero es a comienzos de los años 90 cuando dicho estudio adquiere una mayor importancia. No obstante el primer antecedente por nosotros conocido data del año 1945<sup>231</sup> donde se menciona la especie  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ , o el trabajo de Krauss<sup>167</sup> sobre el tratamiento de  $\text{MoO}_3$  con HCl a 200°C. La naturaleza de las disoluciones acuosas ha sido examinada por una variedad de técnicas espectroscópicas<sup>48,163,232-237</sup> revelando la presencia de halocomplejos de oxomolibdeno hexacoordinado.

El Molibdeno(VI) puede ser eficazmente extraído desde HX acuoso ( $\approx 6$  M) con éteres y cetonas.<sup>163,238,239,274</sup> 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 tales especies son  $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  (X = Cl, Br)<sup>163,238,239</sup> (*cis*-oxo, *trans*-X, *cis*-agua) en disolución, aunque no han sido aisladas. También se ha señalado que incluso si la concentración de HCl es ligeramente distinta (rango 4-7 M), entre las especies conocidas que están presentes en disolución de HCl ( $\text{MoO}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_3^-$ ),<sup>232,236,239</sup> cuando la extracción se realiza con dietiléter la especie extraída es  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  de modo selectivo,<sup>163</sup> posiblemente bajo la forma  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$ .<sup>163,231,236</sup> Así mismo, la coordinación de los iones cloruro al núcleo  $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  también ha sido confirmada por análisis del espectro de absorción de Rayos-X, XANES y EXAFS, de disoluciones ácidas de Molibdeno(VI),<sup>240</sup> mostrando que en estas condiciones el cloruro se mantiene unido al molibdeno, siendo predominante en disolución la entidad " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ ".

Los únicos antecedentes<sup>64,69,241-243</sup> históricos 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  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ .<sup>64,167,241</sup>

Aunque en algunos de ellos se indica que si bien la estequiometría indica 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 molibdeno<sup>69</sup> originando así "polímeros" del tipo " $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ ".

La única excepción a este comportamiento sería un compuesto descrito como  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{NHCl})_2$  por Kamenar en el año 1976,<sup>117</sup> aunque insuficientemente caracterizado. Más recientemente,  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{Et}_4\text{NCl}$  ha sido aislado desde  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  y  $\text{Et}_4\text{NCl}$  en disoluciones de ácido clorhídrico y determinada su estructura cristalina,<sup>121</sup> donde destaca la unidad " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " de geometría octaédrica distorsionada. Intentos para aislar especies similares con  $\text{Pr}_4\text{NCl}$ ,  $\text{Bu}_4\text{NCl}$  y  $\text{Et}_4\text{NBr}$  resultaron fallidos.



En todos estos precedentes se habían utilizado como fuentes de molibdeno, compuestos del tipo  $\text{MoO}_3$ ,<sup>48,220</sup>  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ,<sup>48</sup>  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ <sup>48</sup> comercial o sintetizado,  $\text{MoO}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ ,<sup>48</sup>  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>163,220</sup>  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>121,163,240</sup>  $\text{MoCl}_5$ .<sup>64,241</sup>

Entre las especies de oxomolibdeno cabe destacar el grupo de los oxohaluros o haluros de oxomolibdeno en los estados de oxidación  $\text{Mo}^{\text{V}}$  y  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ . Durante la década de los 60 y primera mitad de los 70 fueron intensamente estudiados, tanto desde un punto de vista sintético como estructural. En los últimos años han aparecido varios artículos en los que se utilizan especies de este tipo,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}$ , como catalizadores.<sup>17-19,244,245</sup>

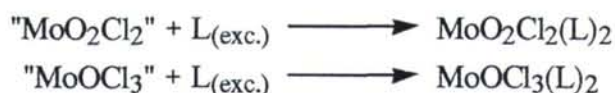
Aunque los molibdatos comunes,<sup>35,53,74,143,161,175,193</sup> el  $\text{MoCl}_5$ <sup>99,118,144,176,181,182</sup> y el  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ <sup>21,52,56-58,62,63,80,82,84,130,186,189</sup> son fuentes adecuadas para muchos compuestos de oxomolibdeno,<sup>45</sup> hay un buen número de ellos que requieren la utilización del  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ <sup>4,62,65,99,118,161,246-248</sup> o del  $\text{MoOCl}_3$ <sup>99,175</sup> como producto de partida.

Hasta la fecha se conocen diversos métodos para la preparación de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , algunos de los cuales datan o se basan en trabajos del siglo pasado. Un método usado frecuentemente en los años 60, es la cloración del  $\text{MoO}_2$  a temperatura elevada,<sup>47,48,99,183,251</sup> o incluso el tratamiento del propio metal a 200-300°C con  $\text{Cl}_2$  y  $\text{O}_2$ .<sup>252</sup> Ambas rutas son también utilizadas para la preparación de  $\text{MoO}_2\text{Br}_2$ .<sup>47,252</sup>

Para la preparación del  $\text{MoOCl}_3$  se conocen una variedad de rutas sintéticas desarrolladas en la década de los 60,<sup>175,176,179,252,253</sup> destacando el tratamiento de  $\text{MoCl}_5$  con  $\text{SO}_2$  líquido<sup>179,252</sup> o con  $\text{Cl}_2\text{SO}$ <sup>252</sup> (ambas precisan varios días), y la reducción de  $\text{MoOCl}_4$ ,<sup>99,142,179,252</sup> el  $\text{MoOBr}_3$  se obtiene por bromación del metal<sup>252,254</sup> y por tratamiento del  $\text{MoO}_2\text{Br}_2$  con  $\text{PBr}_5$ .<sup>252</sup>

En ocasiones el  $\text{MoOCl}_3$  puede verse formulado como  $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{Cl}_6$ <sup>175</sup> dado que presenta dos formas estructurales,<sup>142,175</sup> una monoclinica y otra tetragonal con unidades puente Mo-O-Mo.

Los haluros,  $\text{MoO}_2\text{X}_2$  y  $\text{MoOX}_3$  ( $\text{X} = \text{haluros}$ ), son mononucleares en fase gas o vapor<sup>44,49,50</sup> y di- o polinucleares como sólidos<sup>44,49,50,71</sup> o en disolución.<sup>47-50</sup> Este tipo de haluros en presencia de disolventes coordinantes, se asocian a ellos, pudiéndose cristalizar muchos aductos<sup>45,112,118,167,176,236,248,249</sup> que responden a la composición  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$  y  $\text{MoOX}_3\text{L}_2$  ( $\text{X} = \text{haluros}$ ;  $\text{L}_2 = \text{dos ligandos monodentados neutros o uno bidentado neutro}$ ). El  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  se utiliza para la preparación de compuestos de adición o sustitución añadiendo directamente el ligando orgánico a disoluciones o suspensiones del haluro en medios no acuosos.<sup>44,64,69,71,99,112,118,171,176,236,248-250</sup> Del mismo modo puede ser utilizado el  $\text{MoOCl}_3$ .<sup>44,99</sup>



El proceso de preparación de los derivados de dioxomolibdeno tiene el inconveniente de que el  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  no es fácilmente accesible como producto comercial. Ya indicamos que no se prepara con facilidad en estado puro, no se conserva bien ya que es sensible a la hidrólisis y finalmente se ha indicado que los resultados obtenidos con el producto comercial no son buenos. Schrock<sup>183</sup> ha indicado muy recientemente que, para obtener buenos resultados con este producto de partida, es necesario prepararlo inmediatamente antes de su uso a través de la cloración del  $\text{MoO}_2$ . Pero este producto tampoco es de bajo coste, y la preparación requiere un control riguroso de las condiciones de operación.

Hasta la fecha, se conocen una gran variedad de aductos para los oxohaluros, una selección de los más representativos se ofrece a continuación.

#### $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2$

PhOMe <sup>167</sup> PhOPh <sup>167</sup> acetofenona <sup>167</sup> benzaldehido <sup>167</sup> CH <sub>3</sub> CN <sup>115,161,167</sup> PhCN <sup>167</sup>	OPPh <sub>3</sub> <sup>71,106,161,168,176</sup> HMPA <sup>122,123,134,166</sup> OPCl <sub>3</sub> <sup>65</sup> DMSO <sup>161,176</sup> Me <sub>3</sub> NO <sup>162</sup> PyO <sup>161,176</sup>	THF <sup>175,161</sup> DMF <sup>71,100,115,161,162,168</sup> DMA <sup>71,99,100,168</sup> DBA <sup>99</sup> Py <sup>146</sup>
---	---	---

#### $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})$

(COOEt) <sub>2</sub> <sup>167</sup> CH <sub>2</sub> (COOEt) <sub>2</sub> <sup>167</sup> (CH <sub>2</sub> -COOEt) <sub>2</sub> <sup>167</sup> CH <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> -COOEt) <sub>2</sub> <sup>167</sup> acacH <sup>99,167</sup> bencilo <sup>167</sup> [(RO) <sub>2</sub> P(O)-CH <sub>2</sub> -C(O)-R] <sup>244</sup>	(MeCO) <sub>2</sub> O <sup>167</sup> (EtCO) <sub>2</sub> O <sup>167</sup> (PrCO) <sub>2</sub> O <sup>167</sup> (BuCO) <sub>2</sub> O <sup>167</sup> (PhCO) <sub>2</sub> O <sup>167</sup> TMED <sup>248</sup> (CH <sub>2</sub> -P(O)Ph) <sub>2</sub> <sup>192</sup>	glima <sup>112,118</sup> diglima <sup>112</sup> dioxano <sup>167</sup> Phen <sup>119,125,161</sup> Bipy <sup>161,165</sup> 4,4'-tBu <sub>2</sub> -Bipy <sup>108</sup>
--	--	--

#### $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{L})_2$

OPPh <sub>3</sub> <sup>106,161,192</sup> DMSO <sup>161</sup>	THF <sup>161</sup>	PyO <sup>161</sup>
---	--------------------	--------------------



MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (L)		MoO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (L)
Phen <sup>161</sup> (CH <sub>2</sub> -P(O)Ph <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>192</sup>	Bipy <sup>114,161,165</sup>	OPPh <sub>3</sub> <sup>106,61</sup>
MoOCl <sub>3</sub> (L) <sub>2</sub>		
DMSO <sup>44,71,100,168,175,176</sup> OPPh <sub>3</sub> <sup>44,71,100,138,139,168,176,192</sup> pentametileno <sup>175</sup> tetrahidrotiofeno <sup>175</sup> pentametilensulfuro <sup>175</sup>	Et <sub>2</sub> O <sup>253</sup> THF <sup>175</sup>  C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN <sup>255</sup> C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> CN <sup>255</sup>	Ph <sub>2</sub> CO <sup>99</sup> PPh <sub>3</sub> <sup>44,71,99,100,168,255</sup> CH <sub>3</sub> CN <sup>44,71,100,168,255</sup> HMPA <sup>138</sup> Py <sup>99</sup>
MoOCl <sub>3</sub> (L)		
Et <sub>2</sub> O <sup>253</sup> Ph <sub>2</sub> O <sup>99</sup> glima <sup>175,256</sup> Phen <sup>99,172,255</sup> (CH <sub>2</sub> -P(O)Ph <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>192</sup>	dioxano (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> ) <sup>175</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OS) <sup>175</sup> (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> S <sub>2</sub> ) <sup>175</sup> acacH <sup>44,71,99,100,167,168</sup> Bipy <sup>100,145,165,177,178,255</sup>	S(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>175</sup> S(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>175</sup> S(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> <sup>175</sup>
MoOBr <sub>3</sub> (L) <sub>2</sub>		
OPPh <sub>3</sub> <sup>192</sup>	(CH <sub>2</sub> -P(O)Ph <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>192</sup>	Bipy <sup>165</sup>

De todos ellos son los carbonil-dadores descritos por Krauss y Huber en 1961<sup>167</sup> los que resultan más sensibles a la hidrólisis y en general son solubles en varios disolventes orgánicos. El resto, si bien parecen más resistentes a la hidrólisis tienen una solubilidad bastante limitada en disolventes orgánicos, destacando la baja solubilidad de los derivados con piridina y biperidina.

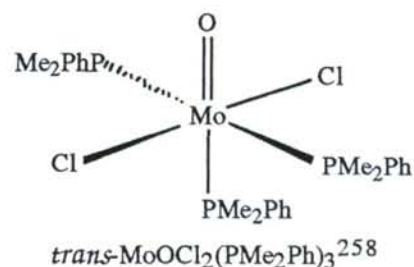
En cuanto a las especies dinucleares de Molibdeno(V) con un puente oxo ( $\mu$ -oxo), bastante frecuentes en la química del Molibdeno, sólo obran en nuestro conocimiento tres derivados de los haluros. Dos de ellas con ligandos neutros N-dadores, Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(Bipy)<sub>2</sub><sup>145</sup> y Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(Py)<sub>4</sub>.<sup>146</sup> La tercera con ligando neutro O-dador, Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>(glima)<sub>2</sub>.<sup>118</sup>

Mención aparte merecen los haluros de monoxomolibdeno(IV), que son con diferencia los más sensibles a la oxidación. Presentan ciertas peculiaridades les han dado un cierto protagonismo durante las últimas dos-tres décadas, máxime teniendo en cuenta el escaso número de especies conocidas.

Hace más de 20 años, en 1970,<sup>193</sup> aparece una serie de especies hexacoordinadas de oxomolibdeno(IV) con fosfinas terciarias de los tipos  $\text{MoOCl}_2\text{L}_3$ ,  $\text{MoOCl}_2\text{L}(\text{LL})$ , y  $\text{MoOCl}(\text{LL})_2\text{X}$  ( $\text{L} = \text{MePPh}_2$ ,  $\text{EtPPh}_2$ ,  $\text{PPr}^n\text{Ph}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{PPh}$ ,  $\text{Et}_2\text{PPh}$ ,  $\text{PPr}^n_2\text{Ph}$ ,  $\text{PBU}^n_2\text{Ph}$ ;  $\text{LL} = \text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PPh}_2$ , *cis*- $\text{Ph}_2\text{P-CH=CH-PPh}_2$ ,  $\text{Me}_2\text{P-CH}_2\text{-CH}_2\text{-PMe}_2$ ,  $\text{MeC}[\text{CH}_2\text{PPh}_2]_3$ ;  $\text{X} = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$ ), obtenidas por reacción directa, en presencia de HCl, del molibdato sódico con alquilarilfosfinas en etanol. Los complejos  $\text{MoOCl}_2\text{L}_3$  se descomponían al aire con velocidades crecientes en el orden  $\text{MePPh}_2$  (estable) <  $\text{Me}_2\text{PPh}$  <  $\text{EtPPh}_2$  <  $\text{Et}_2\text{PPh}$  (muy inestable).

Ese mismo año, Butcher y Chatt<sup>170</sup> describen dichos complejos con un ordenamiento meridional de ligandos fosfina, *mer*- $\text{MoOX}_2(\text{PR}_3)_3$  ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{NCS}$ ). Los complejos *mer*- $\text{MoOX}_2(\text{PR}_3)_3$  eran tanto azules como verdes, dependiendo de la naturaleza de  $\text{X}$  y de  $\text{PR}_3$ . Sin embargo, uno de esos complejos, *mer*- $\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ , pudo ser aislado en ambas formas isoméricas, dependiendo de las condiciones de reacción: azul (estable) y verde (inestable, calentado en disolventes orgánicos se convierte de modo irreversible en el azul<sup>170</sup>). Los isómeros azul y verde tenían muy similares puntos de fusión (azul, 155-157°C; verde algo menor, 153-156°C) pero diferentes frecuencias de tensión  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  (azul, 954  $\text{cm}^{-1}$ ; verde, 943  $\text{cm}^{-1}$ ) y fueron originalmente propuestos como isómeros geométricos,<sup>170</sup> *cis-mer*- $\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$  y *trans-mer*- $\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ . Aquí hemos visto una de las primeras características que luego veremos en otros complejos de monoxomolibdeno, muestran una única banda de I.R. en la zona 940-960 debida a  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ .<sup>99,170</sup>

La difracción de Rayos - X de monocristal estableció una configuración *cis*- de los ligandos cloruro<sup>174,257</sup> en el isómero azul con el grupo oxo *trans*- respecto de uno de los cloruros, y quedando por lo tanto las tres fosfinas en una configuración *mer*-, es decir, *cis-mer*- $\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ , de lo que se concluyó que el isómero verde (y por extrapolación todos los isómeros verdes) poseerían configuraciones *trans*-, como se muestra en la Figura adjunta<sup>258</sup>.



Sin embargo, siguiendo el trabajo original,<sup>170</sup> Chatt, Manojlovic-Muir y Muir al no poder obtener cristales del isómero verde y partiendo del supuesto de que todos los isómeros verdes con distintas fosfinas  $\text{R}_2\text{PPh}$  deberían tener estructura similar,<sup>170</sup> determinaron la estructura molecular del isómero verde de  $\text{MoOCl}_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_3$ <sup>259</sup> encontrando para su sorpresa, que los ligandos cloruros eran también *cis*- y no *trans*-.<sup>174,257,259,260</sup>

Se indica, aunque sin destacarlo demasiado, una diferente orientación en los sustituyentes alquilo de los ligandos fosfina en el azul *cis-mer*-MoOCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub> y en el verde *cis-mer*-MoOCl<sub>2</sub>(PEt<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>, que es atribuida a requerimientos estéricos. Pese a ello, el entorno de coordinación alrededor del centro de molibdeno era similar para ambas moléculas, con la excepción de que la longitud del enlace Mo=O en el verde *cis-mer*-MoOCl<sub>2</sub>(PEt<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub> (1.803 Å) era significativamente más larga que la observada para el azul *cis-mer*-MoOCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub> (1.676 Å).

Este resultado sugirió que el isómero verde del *mer*-MoOCl<sub>2</sub>(PEt<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub> también tendría un entorno de coordinación idéntico al azul *cis-mer*-MoOCl<sub>2</sub>(PEt<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>, con la excepción de que las longitudes de enlace Mo=O en los dos isómeros serían diferentes. Los complejos azul y verde *cis-mer*-MoOCl<sub>2</sub>(PEt<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub> fueron así llamados "isómeros distorsionales",<sup>174,259</sup> definiendo tal concepto como el 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, donde las dos formas *cis-mer*-MoOCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub> tienen diferente orientación de la fosfina (resultando una simetría C<sub>s</sub> para el complejo azul y C<sub>1</sub> para el verde).<sup>174,259</sup> El isómero verde del *cis-mer*-MoOCl<sub>2</sub>(PEt<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub> fue estructuralmente caracterizado como un último dato y, consistente con lo anteriormente propuesto, también se encontró que poseía una gran longitud de enlace Mo=O de 1.803 Å.<sup>261</sup>

Se crea así una polémica con respecto a la estructura real de estas especies, polémica que se mantendrá posteriormente, a lo largo de varios años, intentando dar una explicación a los cambios de color azul/verde y al posible tipo de isomería que parecen presentar estas especies.

En un artículo del grupo de Carmona<sup>173</sup> del año 1984, se aborda la síntesis de especies MoOX<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, siendo X = Cl, NCO, NCS. Varios métodos sintéticos han sido experimentados para la preparación de complejos oxomolibdeno(IV). Entre ellos se incluye la abstracción de oxígeno por fosfinas desde complejos de dioxomolibdeno(VI),<sup>195</sup> la reacción de haluro de molibdeno en alto estado de oxidación con alcohol en presencia del ligando apropiado,<sup>170,195</sup> y la adición o desplazamiento de ligandos en complejos oxomolibdeno(IV) ya formados.<sup>170,195</sup> Apoyándose en datos espectroscópicos y de RMN <sup>1</sup>H, se llega a proponer una estructura con los Cl en *cis*- y el oxo en *trans*- respecto a uno de los cloruros, quedando pues los tres PMe<sub>3</sub> en conformación *mer*-,<sup>173</sup> del tipo a la ya mencionada.<sup>174,257,259,260</sup>

Un estudio estadístico de Mayer indica que las longitudes de enlace Mo=O para complejos de monoxomolibdeno(IV) están normalmente en el rango aproximado 1.65 - 1.70 Å, y por lo tanto el arriba descrito (1.803 Å) está totalmente fuera de rango.<sup>262</sup> Así pues, del par de supuestos "isómeros distorsionales", la estructura del isómero verde (con una longitud de enlace Mo=O particularmente larga) parece ser la que no tiene precedentes.

El fenómeno de isomerismo distorsional no sólo es de gran interés desde un punto de vista estructural sino que también tiene importantes implicaciones con respecto a la reactividad química. Un entendimiento de los factores que pueden influir en un fácil alargamiento de un enlace puede ser extremadamente importante para modificar el comportamiento químico.

Las marcadas diferencias en las longitudes de enlace Mo=O entre esos isómeros<sup>257,263</sup> condujeron a Hoffmann a hablar de "*isomerismo de fortaleza de enlace*", en base a una más precisa descripción del tipo de distorsión que se observa, y que se define como aquellas especies idénticas en composición y geometría y que difieren únicamente en una o más longitudes de enlace.<sup>264,265</sup>

En base a la información original de isomerismo distorsional o isomerismo de fortaleza de enlace,<sup>266</sup> se han propuesto un buen número de otros complejos mostrando este fenómeno.<sup>267,268,269</sup> Algunos ejemplos específicos incluyen las formas azul (W=O, 1.72 Å) y verde (W=O, 1.89 Å) de<sup>267</sup> [(Me<sub>3</sub>N<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>)WCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, azul (Mo=O, 1.60 Å) y verde (Mo=O, 1.72 Å) de<sup>268</sup> [Mo(CN)<sub>4</sub>(O)(OH<sub>2</sub>)]<sup>2-</sup>, y amarilla (Nb=O, 1.781 Å) y verde (Nb=O, 1.929 Å) de<sup>269</sup> NbOCl<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.

Ahora se centra el estudio en las especies *cis-mer*-MoOCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y *cis-mer*-MoOCl<sub>2</sub>(PhPMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.<sup>173,270</sup> Un año antes Cotton<sup>271</sup> había encontrado una distancia de enlace Mo=O (1.667 Å) en el *cis-mer*-MoOCl<sub>2</sub>(PhPMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> aún más corta que la del isómero verde.

Recientemente<sup>203,272</sup> se investigó la estructura molecular de *cis-mer*-MoOCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>173</sup> y se reinvestigaron las estructuras de las formas azul y verde del *cis-mer*-MoOCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>, de modo exhaustivo por difracción de Rayos-X<sup>203</sup> y otras técnicas. Estos resultados demostraron que, contrariamente a la sugerencia original, no hay evidencia de isomerismo de fortaleza de enlace para los complejos *cis-mer*-MoOCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.<sup>203,258,272</sup> Se trata simplemente de una disolución sólida de *cis-mer*-MoOCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (azul) y *mer-mer*-MoCl<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (amarillo) en proporciones variables, y es en función de esas proporciones relativas, que hace "variar" la longitud del enlace Mo=O<sup>203,258,272</sup> (de ahí la coloración verde = azul + amarillo).

Como era de esperar el "isómero" verde pudo ser separado en dos componentes, azul y amarillo, por cromatografía en capa fina,<sup>272</sup> y dichos componentes coinciden con *cis-mer*-MoOCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (azul) y *mer-mer*-MoCl<sub>3</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (amarillo), lo que confirma la teoría de "mezcla de compuestos".

Teniendo esto en cuenta, el fenómeno previamente observado<sup>170,173</sup> de isomerización del verde en el amarillo por calentamiento, no sería sino la oxidación del Mo<sup>III</sup> amarillo hasta Mo<sup>IV</sup> azul.<sup>272</sup>

Llegados a este punto, Enemark<sup>292</sup> se plantea una pregunta: ¿Cómo es posible que esta mezcla no fuese detectada en 20 años? La respuesta aportada por el propio Enemark resulta lógica si tenemos en cuenta la evolución histórica del tema y los medios disponibles en cada momento.

- 1º) En la estructura cristalina original de las formas azul y verde de los compuestos  $\text{MoOCl}_2(\text{PR}_2\text{Ph})_3$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) se mostraba una longitud  $\text{Mo}=\text{O}$  en el verde 0.1-0.13 Å más largo que en el azul. Ambas formas tenían refinamientos satisfactorios a temperatura ambiente.<sup>174</sup>

Azul  $\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ :  $\text{Mo}=\text{O}$  1.676 Å,  $R_w = 0.062$ <sup>260</sup>

Verde  $\text{MoOCl}_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_3$ :  $\text{Mo}=\text{O}$  1.801 Å,  $R_w = 0.081$ <sup>259</sup>

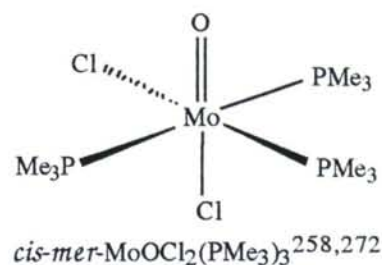
- 2º) Aunque los datos espectroscópicos y analíticos apoyan la idea de que el "isómero" verde es realmente mezcla de azul y amarillo, las diferencias entre azul y verde son muy sutiles, y sólo son detectadas después de un muy minucioso estudio comparado de las tres especies.<sup>272</sup>
- 3º) El análisis de Cl para el verde es ligeramente alto, pero no demasiado, entrando dentro de la posible desviación experimental.<sup>272</sup>
- 4º) Las pequeñas diferencias en el RMN  $^1\text{H}$  entre el azul y el verde pueden haber sido indetectables en un aparato de 60 MHz como era el original.<sup>170,272</sup>
- 5º) La cristalización es un proceso de purificación en el que se da por supuesto que las especies cristalizan puras, mientras que en este caso incluso la recristalización del producto verde sigue siendo verde en cristales aparentemente homogéneos.<sup>272</sup> Mínimas cantidades del producto amarillo en el producto azul cambian el color hasta el verde observado.

\* Cada molécula contiene tres ligandos voluminosos dimetilfenilfosfina en disposición meridional. Los volúmenes experimentales por molécula son 699.4 Å<sup>3</sup> para el azul  $\text{MoOCl}_2(\text{PR}_2\text{Ph})_3$ , y 703.8 Å<sup>3</sup> para el amarillo<sup>203,272</sup>  $\text{MoCl}_3(\text{PR}_2\text{Ph})_3$ . Difieren en menos del 1 %.

\* Sus polaridades difieren en muy poco.<sup>272</sup>

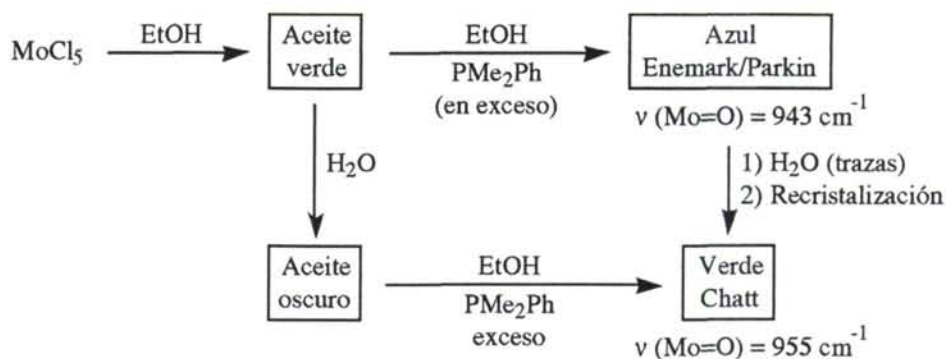
- 6º) El amarillo puro no fue preparado hasta 1976, 5 años después de la propuesta inicial de isomería distorsional.<sup>174</sup>

Para justificar como puede con un único compuesto aparecer dos diferentes frecuencias de stretching  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  (azul,  $954\text{ cm}^{-1}$ ; verde,  $943\text{ cm}^{-1}$  para el *cis-mer-MoOCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>*),<sup>170</sup> se afirma por un lado que es la zona de absorción de  $\text{PMe}_3$  ( $954\text{ cm}^{-1}$ ), y por otro se estudia marcando el compuesto<sup>258</sup> con  $^{17}\text{O}$  y  $^{18}\text{O}$ . En estas condiciones para el *cis-mer-MoOCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>*,  $\nu(\text{Mo}=\text{}^{16}\text{O})$   $950\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}=\text{}^{17}\text{O})$   $920\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}=\text{}^{18}\text{O})$   $900\text{ cm}^{-1}$ , y para el *cis-mer-MoOCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>*,  $\nu(\text{Mo}=\text{}^{16}\text{O})$   $943^{272}\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}=\text{}^{18}\text{O})$   $897\text{ cm}^{-1}$ , apareciendo en todos los casos una única señal  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ . Esto junto con el estudio RMN  $^{17}\text{O}$ , mostrando una única señal de un único isómero ratifica la idea de una única especie con enlace  $\text{Mo}=\text{O}$ , un único "isómero", un único compuesto *cis-mer-MoOCl<sub>2</sub>(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>*,<sup>258,272</sup> sin necesidad de invocar la existencia de una segunda especie oxomolibdeno.



Si bien, con esto parecía que la polémica quedaba definitivamente zanjada de un modo bastante claro y contundente, la realidad es bien distinta. El mismo año 1992,<sup>150</sup> Bashall continua con el tema aportando datos que confirman la existencia real de dos isómeros, en este caso, ambos azules, dando una explicación rigurosa que justifica la afirmación de que el *cis-mer-MoOCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>* presenta dos "isómeros distorsionales", cuyo I.R. puede mostrar una o dos bandas dependiendo de cual o cuales de los dos estén presentes, y además aportando datos perfectamente concordantes con todo lo hasta la fecha expuesto a lo largo de los últimos 22 años (1970-1992). La teoría de la mezcla de productos es cierta, pero en el caso del "verde" descrito por Chatt<sup>174</sup> se trata de uno de los isómeros azules y en el "verde" descrito por Enemark<sup>272</sup> se trata del otro isómero azul.

Mediante un estudio minucioso de los espectros I.R. aportados primero por Chatt<sup>174</sup> en 1971 y luego por Enemark<sup>272</sup> en 1991, Bashall<sup>150</sup> apreció algunas discrepancias no sólo en la zona  $\text{Mo}=\text{O}$  sino también en la región stretching  $\text{Mo}-\text{Cl}$ , incluso con los previos de Manojlovic-Muir.<sup>257,263</sup> De este modo y siguiendo una ruta muy similar a la seguida en el trabajo original por Chatt,<sup>174</sup> variando simplemente la presencia o ausencia en el medio de reacción de trazas de agua, se llega a aislar los dos isómeros azules uno con  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  a  $943\text{ cm}^{-1}$  que sería el descrito por Enemark<sup>272</sup> y otro con  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  a  $955\text{ cm}^{-1}$  que sería el originalmente encontrado por Chatt.<sup>174</sup> Se aíslan los dos isómeros tanto para el *cis-mer-MoOCl<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>*, como para el *cis-mer-MoOBr<sub>2</sub>(PMe<sub>2</sub>Ph)<sub>3</sub>*.<sup>150</sup>



La estructura<sup>150</sup> de Rayos-X muestra una orientación altamente simétrica de los ligandos dimetilfenilfosfina en la molécula con una simetría  $C_s$  casi perfecta, similar a la descrita<sup>257,263</sup> para el isómero aislado por Chatt<sup>174</sup> ( $\nu_{\text{Mo}=\text{O}} 955 \text{ cm}^{-1}$ ), mientras que el otro isómero tiene virtualmente una conformación con idéntica simetría de los ligandos dimetilfenilfosfina resultando sólo una simetría  $C_1$  que se correspondería con la descrita<sup>258</sup> para el isómero aislado por Enemark<sup>272</sup> ( $\nu_{\text{Mo}=\text{O}} 943 \text{ cm}^{-1}$ ). De este modo se confirma la existencia real de dos "isómeros distorsionales" como fue originalmente descrito por Chatt,<sup>174</sup> aunque con otros isómeros distintos a los allí propuestos.

Es de notar que todos los compuestos hasta la fecha estudiados,<sup>150,170,173,193,203,258,272</sup> contienen fosfinas terciarias (mono- o bidentadas) coordinadas a  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{OX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCO}, \text{NCS}$ ),  $\text{MoOX}_2(\text{PR}_3)_3$ . En ningún caso se han introducido especies distintas de las fosfinas para obtener familias de compuestos del tipo  $\text{MoOX}_2(\text{L})_3$  con ligandos O-dadores y N-dadores, ni siquiera con otros P-dadores, como los fosfitos.

## 2.1.- COMPUESTOS DE ADICIÓN DE LOS HALUROS DE DIOXOMOLIBDENO(VI), $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$

Las rutas más habituales para la síntesis de compuestos del tipo  $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$  utilizan como productos de partida los haluros anhidros  $\text{MoO}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ).<sup>48</sup> Ocasionalmente también se han preparado compuestos de este tipo partiendo de molibdatos,<sup>48,121,163,220,240</sup>  $\text{MoO}_3$ ,<sup>48,220</sup>  $\text{MoCl}_5$ ,<sup>64,241</sup>  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ,  $\text{MoOCl}_3$  y  $\text{MoO}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ .<sup>48</sup> Sin duda los productos de partida más atractivos son los haluros anhidros puesto que permiten la preparación de derivados a través de 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 arriba indicada y con el Molibdeno en un entorno octaédrico.<sup>44,45,99,171,176</sup>



Sin embargo, esta sencilla vía presenta algunas limitaciones, que a veces resultan difíciles de superar. Los oxohaluros mencionados, cuando son accesibles comercialmente, se hallan contaminados con cantidades significativas de los productos de hidrólisis. En algunos casos esto no constituye una dificultad insuperable ya que pueden prepararse, 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 resulta difícil, cuando no imposible, la preparación de compuestos suficientemente puros debido a limitaciones de solubilidad o a la presencia en disolución de especies indeseadas.

En consecuencia, es una práctica habitual la purificación de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ , mediante sublimación, antes de su utilización con fines sintéticos. Ya Schrock<sup>183</sup> ha indicado recientemente la conveniencia de prepararlo, *in situ*, vía cloración del  $\text{MoO}_2$ , en determinados procesos.

En vista del coste y las limitaciones de los haluros de dioxomolibdeno(VI) comerciales no consideramos un empeño trivial el estudiar las posibilidades de acceso a compuestos de dioxomolibdeno(VI) a través de rutas más sencillas.

### 2.1.1.- Preparación de disoluciones acuosas de haluros de dioxomolibdeno(VI)

La naturaleza del Molibdeno(VI) en disolución acuosa de  $\text{HX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ ) ha sido intensamente estudiada. Estudios recientes realizados sobre molibdatos<sup>163,240</sup> han puesto de manifiesto que, a concentraciones de ácido en torno a 6M, las especies " $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) (*cis*-oxo, *trans*-X, *cis*-agua) en disolución son dominantes.



Aunque es bien conocido que el trióxido de Molibdeno, a diferencia del de wolframio, es atacado por el ácido clorhídrico, en nuestro laboratorio se ha comprobado<sup>184,185</sup> 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 de la disolución. La disolución resultante, que soporta la ebullición durante periodos cortos de tiempo, puede conservarse indefinidamente (al menos durante tres años) a temperatura ambiente sin mayor alteración que el desarrollo de una ligera tonalidad verdosa. De este modo se obtiene una disolución a la que nos referiremos como *Disolución acuosa de "MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(9H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>"*. Es de suponer, a la vista de lo anteriormente expuesto, que en dicha disolución se halla presente la especie<sup>163</sup> MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>.



Con similar facilidad puede prepararse y conservarse la disolución de MoO<sub>3</sub> en HF, con la única precaución de utilizar recipientes de plástico. En cambio el tratamiento de MoO<sub>3</sub> con HBr no permite la preparación de una disolución análoga ya que en caliente la formación de bromo se hace pronto evidente y a temperatura ambiente la velocidad de ataque del ácido bromhídrico al trióxido de Molibdeno es demasiado lenta.

### 2.1.2.- Compuestos de adición de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> desde la disolución acuosa de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>

En vista de la facilidad con que se obtiene MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> partiendo de la disolución de trióxido de Molibdeno<sup>184</sup> en ácido clorhídrico 6M, se ha investigado la posibilidad de emplear las disoluciones acuosas como producto de partida para la preparación de otros compuestos de dioxomolibdeno(VI).

Aunque aparentemente las posibilidades de preparación de aductos quedan limitadas a aquellos ligandos capaces de desplazar al agua de la esfera de coordinación del Molibdeno, hemos ensayado el comportamiento de las disoluciones acuosas frente a una gran variedad de ligandos por cuanto es bien conocido que Cs<sub>2</sub>[MoO<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>] puede obtenerse mediante cristalización de esta disolución en presencia de CsCl.<sup>235</sup>

### 2.1.2.1.- COMPUESTOS DEL TIPO MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> (L = DMSO, DMF, HMPA, PyO)

La adición de DMSO, DMF, HMPA y PyO a la disolución acuosa de trióxido de Molibdeno en ácido clorhídrico conduce a la obtención de precipitados blancos microcristalinos que responden a la composición MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> (L = DMSO, DMF, HMPA y PyO) con rendimientos superiores al 80 %. Presumiblemente otros derivados con ligandos de similar naturaleza, capaces de desplazar al agua de la esfera de coordinación del molibdeno, podrán ser preparados del mismo modo siempre que el producto resultante sea insoluble en agua.



Todos estos compuestos ya habían sido preparados a partir de disoluciones de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en disolventes apróticos.<sup>99,161,166,176</sup> Las propiedades de los productos obtenidos a partir de la disolución acuosa son coincidentes con las mencionadas en la bibliografía. En la Tabla 2.1 se recogen las principales características de estos compuestos, incluyendo las señales de RMN <sup>1</sup>H que no aparecen citadas en la bibliografía.

Tabla 2.1:

Datos de Infrarrojo, RMN y Punto de fusión para las especies MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>, L = O-dador

Compuesto	T <sub>f</sub> <sup>a</sup> (°C)	I.R. ν(Mo=O)	RMN <sup>1</sup> H CDCl <sub>3</sub>
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub>	172-173 (176)	919, 891 (161)	δ = 2.7 (s, 6, CH <sub>3</sub> -S-)
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub>	162-164 (99)	942, 900 (161,99)	δ = 2.97 (s, 3, CH <sub>3</sub> -N-) δ = 3.04 (s, 3, CH <sub>3</sub> -N-) δ = 8.19 (s, 1, H-CO-)
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (HMPA) <sub>2</sub>	205 (166)	940, 899	δ = 2.46 (d, 18, CH <sub>3</sub> N) <sup>3</sup> J <sup>31</sup> P- <sup>1</sup> H = 7.18 Hz
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (PyO) <sub>2</sub>	180-182 (176)	932, 900 (161)	
MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (OPPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	260-261	946, 905 (106)	δ = 7.3-7.9 (m, 15, Ph)

Con excepción del derivado de óxido de piridina, los demás compuestos son moderadamente solubles en acetona y en los alcoholes más ligeros desde cuyas disoluciones pueden recuperarse inalterados. Tanto MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> como MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> son muy estables y pueden conservarse inalterados durante prolongados periodos de tiempo, aunque el derivado con DMF desarrolla progresivamente un color azul si no se toma la precaución de protegerlo de la acción de la luz. Este comportamiento ya había descrito previamente.<sup>99</sup>

### 2.1.2.2.- UTILIDAD SINTETICA DE $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2$ (L = DMSO, DMF)

Las características de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  y de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  les convierten en potencialmente útiles para la síntesis de otros productos, especialmente haciendo uso de reacciones de sustitución de unos ligandos por otros, a pesar de las limitaciones derivadas de la dificultad de desplazar tanto DMF como DMSO de la esfera de coordinación del molibdeno.

$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  es, entre estos dos compuestos, el que presenta mejores perspectivas para la preparación de derivados de sustitución, a pesar de que no puede conservarse inalterado durante tanto tiempo como el de DMSO. De una parte la DMF es más fácil de desplazar que el DMSO posibilitando así el acceso a un mayor número de derivados y, de otra, la DMF liberada, contrariamente a lo que sucede con el DMSO, es miscible con el dietiléter. Ello permite la utilización de este disolvente para la precipitación de los nuevos complejos obtenidos en disolución por desplazamiento de la DMF.

Los ensayos de desplazamiento de ligando orgánico se han centrado especialmente sobre O-dadores y N-dadores ya que otras especies son de menor capacidad coordinativa o de marcado carácter reductor.

#### *Reactividad frente a ligandos O-dadores*

La utilización de alcoholes, cetonas, éteres, trialquilfosfatos y dimetilsulfona como ligandos no ha permitido en ningún caso el desplazamiento de DMSO o de DMF, incluso utilizando estos compuestos como disolventes. Invariablemente, cuando se ha logrado aislar algún producto, éste ha sido el de partida.

DMSO, PyO, HMPA y  $\text{OPPh}_3$  reaccionan con  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en acetona para dar los productos de sustitución de la DMF por el correspondiente ligando, que se pueden aislar con rendimientos elevados mediante precipitación con éter.

El compuesto  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ , de color blanco, puede purificarse por cristalización desde acetona-éter, operando al aire. Este compuesto ya había sido descrito por Horner quien indica que funde a  $216\text{-}218^\circ\text{C}$ .<sup>176</sup> Este valor contrasta con el obtenido por nosotros,  $260\text{-}261^\circ\text{C}$ , de modo reiterado en varias preparaciones diferentes, y que nos induce a pensar que el valor referido constituye un error o es el correspondiente a un compuesto notablemente contaminado con impurezas.

El espectro I.R. muestra bandas  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  a  $946\text{ cm}^{-1}$  y  $905\text{ cm}^{-1}$  características del grupo *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  ( $947$  y  $905\text{ cm}^{-1}$ ),<sup>106</sup> así como la banda correspondiente a la frecuencia de tensión  $\nu(\text{P}=\text{O})$  situada a  $1178\text{ cm}^{-1}$  (el ligando libre aparece a  $1183\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>273</sup>

*Reactividad frente a ligandos N-dadores*

La utilización de alcoholes como disolventes no es posible en presencia de bases con fuerte afinidad hacia el protón, tales como las aminas, ya que en tales casos la reacción va acompañada de formación de hidrocloreto de la amina. La utilización de aminas primarias y secundarias conduce, de modo similar, a productos mal definidos en los que la presencia de hidrocloreto de la amina es muy importante.

Sin embargo,  $MoO_2Cl_2(DMF)_2$  y  $MoO_2Cl_2(DMSO)_2$  reaccionan del modo esperado frente a piridina, picolinas, quinoleína, isoquinoleína, bipyridina, trietilamina, tripropilamina y tributilamina. En todos los casos se han obtenido complejos del tipo  $MoO_2Cl_2(amina)_2$  poniendo de manifiesto la sustitución de la DMF y el DMSO por la amina. Dada la baja solubilidad de estas especies, ninguna de ellas ha podido ser caracterizada mediante RMN  $^1H$ .

La obtención de resultados satisfactorios requiere operar en atmósfera seca en disolventes apróticos y con aminas recientemente destiladas y rigurosamente anhidras.

Constituye una excepción el compuesto derivado de bipyridina que se puede obtener al aire sin especiales precauciones y de modo prácticamente cuantitativo incluso desde metanol. Este compuesto ya había sido obtenido previamente por Butcher<sup>161</sup> y Hull<sup>165</sup> partiendo de  $MoO_2Cl_2$  disuelto en metanol.

En la Tabla 2.2 se indican los puntos de fusión y las bandas más significativas en el I.R. de estos compuestos.

**Tabla 2.2:**Datos de Infrarrojo y Puntos de fusión para las especies  $MoO_2Cl_2(L)_2$ , L = N-dador

Compuesto	$\nu(Mo=O)$	$\delta(Mo=O)$	$\nu(Mo-Cl)$	$T_f^\circ(^\circ C)$
$MoO_2Cl_2(Py)_2$	946, 914	409	362	> 280
$MoO_2Cl_2(2-pic)_2$	922, 889	427	379	—
$MoO_2Cl_2(3-pic)_2$	953, 903	404	339	—
$MoO_2Cl_2(4-pic)_2$	932, 900	372	339	145-148
$MoO_2Cl_2(Bipy)$	932, 900	385	348	> 293
$MoO_2Cl_2(quinoleína)$	947, 914	411	372	179-180
$MoO_2Cl_2(isoquinoleína)$	942, 916	405	358	187-189
$MoO_2Cl_2(Et_3N)_2$	945, 912	406	374	210-212
$MoO_2Cl_2(Pr_3N)_2$	946, 916	409	367	213-214
$MoO_2Cl_2(Bu_3N)_2$	948, 916	407	370	215-216

### 2.1.2.3.- COMPUESTOS DE ADICION DE $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ CON ETERES

#### *Extracción de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ con éter*

La extracción de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  en disolución acuosa con una gran variedad de disolventes fue ampliamente estudiada en la década de los 50<sup>238,239,274</sup> y más recientemente por Coddington<sup>163</sup> y Yokoi.<sup>240</sup>

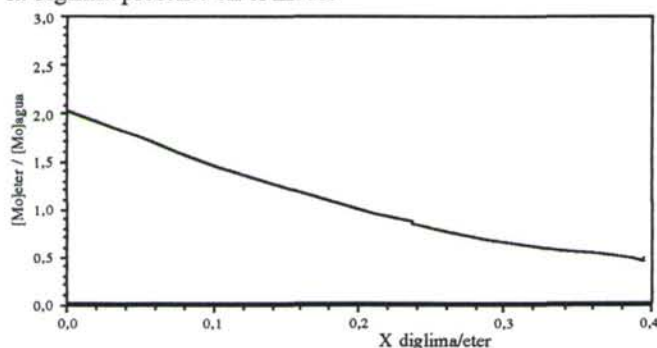
A concentraciones de ácido clorhídrico entre 4-7 M, y realizando la separación con dietiléter, Coddington<sup>163</sup> indica que el molibdeno pasa a la fase etérea<sup>274</sup> en forma de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ , aunque este compuesto no pudo ser aislado, y obtiene un valor para el coeficiente de reparto éter/agua de 2.1 cuando la concentración de HCl es 7M.

Por nuestra parte hemos comprobado que esta disolución, obtenida desde disolución acuosa de HCl 6M usando dietiléter como extractante, y a la que nos referiremos como *Disolución etérea de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$* , mantenida en atmósfera inerte permanece sin sufrir alteración apreciable a temperatura ambiente durante periodos de tiempo relativamente largos, de hasta 2-3 meses.

Parece razonable suponer que las interacciones mediante enlace de hidrógeno entre las moléculas de agua coordinada y las de éter juegan un papel importante en la transferencia de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  desde la fase acuosa a la etérea. Bajo esta suposición, considerando que determinados poliéteres podrían ser más eficaces que el éter en la formación de aductos de esfera externa  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{poliéter}$  mediante enlace de hidrógeno, hemos estudiado la influencia que sobre la eficacia de la extracción ejerce la diglima. A tal fin hemos utilizado éter conteniendo cantidades variables de diglima en los procesos de extracción del molibdeno.

#### Gráfica 2.1:

Variación del coeficiente de Reparto Eter/agua en función de la diglima presente en el medio



En la gráfica adjunta se muestra la variación del coeficiente de reparto del molibdeno entre éter y agua en presencia de cantidades variables de poliéter.

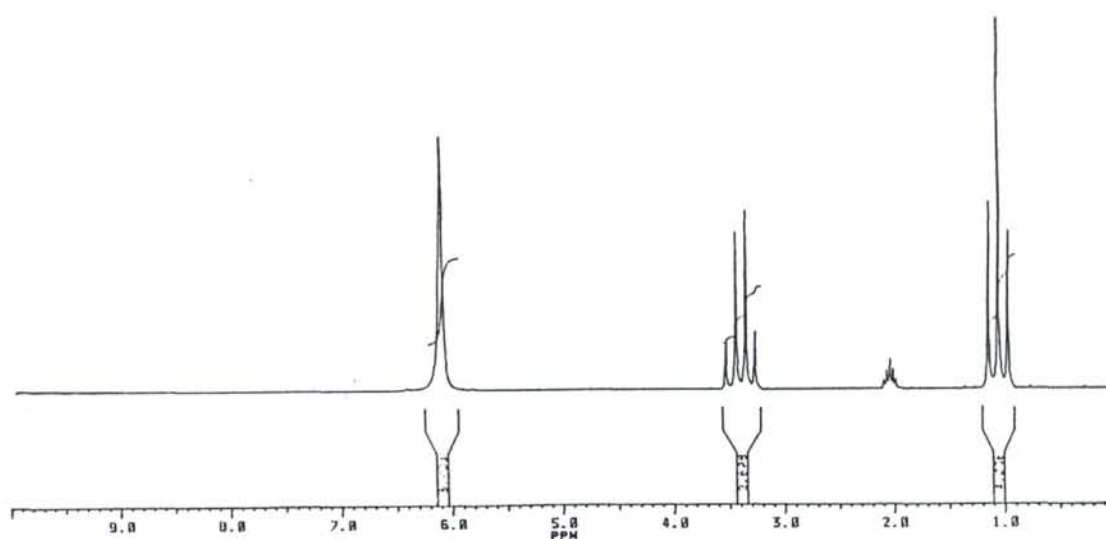
Como puede apreciarse, contrariamente a lo esperado, el coeficiente de reparto sufre una disminución regular desde 2.06

(éter puro) hasta 0.5 (fracción molar diglima/éter = 0.4). Es probable que tanto la solubilidad de la diglima, como de la especie resultante, en agua jueguen un papel importante en el comportamiento observado.

### Preparación de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Et}_2\text{O})_2$

La eliminación de disolvente de la *Disolución etérea de "MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>"* en vacío a temperatura ambiente conduce a la separación desde la disolución de una masa cristalina de color blanco. Si bien este producto es poco estable ha podido ser analizado en cuanto a su contenido en Mo y Cl. Los resultados obtenidos son concordantes con los esperados para un compuesto que responde a la formulación  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Et}_2\text{O})_2$ . Este compuesto pierde éter con extraordinaria facilidad, tanto al aire como bajo presión reducida. Sin embargo, en recipiente cerrado y en atmósfera inerte puede conservarse a temperatura ambiente sin visible alteración durante varios días.

La caracterización de este compuesto mediante espectroscopía I.R. en condiciones normales presenta dificultades por la facilidad con que pierde éter. Los espectros realizados tanto en KBr como en nujol no mostraron indicios de la presencia de éter. Sin embargo, la presencia de dietiléter es evidente en los espectros de RMN  $^1\text{H}$ . Seguidamente se muestra el espectro realizado en acetona- $\text{d}_6$  en el que puede apreciarse claramente la señal correspondiente al agua coordinada,  $\delta = 6$  ppm, junto a las señales  $\delta = 1.16$  ppm (t,  $\text{CH}_3\text{-O-}$ ) y  $\delta = 3.38$  ppm (c,  $\text{-CH}_2\text{-O-}$ ) características del dietiléter.



RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{eter})_2$  en acetona- $\text{d}_6$

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 ( $\Delta\delta \approx 0.05$  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 coordinada mediante enlaces de hidrógeno. Es de notar que la relación de intensidades entre las señales es la esperada para una relación molar agua/éter = 1, de acuerdo con la formulación propuesta.

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.

El tratamiento de este producto en vacío, conduce en pocos minutos a la obtención de una masa de aspecto cerúleo de color blanco para la cual los resultados analíticos de Mo y Cl son concordantes con los esperados para el compuesto  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . El producto es muy poco estable al aire aunque puede conservarse de modo similar al aducto con éter y, al igual que éste, es soluble en la mayor parte de los disolventes comunes.

El espectro I.R. es prácticamente idéntico al obtenido para el  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Et}_2\text{O})_2$ , como era de esperar asumiendo que éste pierde rápidamente el éter, y presenta absorciones características de los enlaces Mo=O, Mo-Cl y O-H. Las absorciones correspondientes a  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  aparecen a 958 y 918  $\text{cm}^{-1}$ , valores muy próximos a los referidos por Coddington<sup>163</sup> (955 y 920  $\text{cm}^{-1}$ ) para  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  en disolución.

El RMN  $^1\text{H}$  de este producto en acetona- $d_6$  muestra una única señal a  $\delta = 6.01$  ppm, correspondiente al agua coordinada, prácticamente en la misma posición que la presentada por  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{Et}_2\text{O})_2$ , y fuertemente desplazada con respecto a la del agua libre ( $\delta \approx 2.5$  ppm)<sup>275</sup> (ver apéndice 7.4).

De acuerdo con lo esperado, la disolución etérea de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  tratada con ligandos capaces de desplazar al agua conduce a la obtención de aductos  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$  (L = DMSO, DMF, HMPA,  $\text{OPPh}_3$ , PyO) con rendimientos prácticamente cuantitativos.

#### *Compuestos del tipo $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{poliéter})_x$*

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, y también en el agua coordinada a centros de molibdeno por su papel clave en algunos molibdoenzimas.<sup>8</sup> Como resultado del presente trabajo se ha aislado " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ", la principal especie existente en solución clorhídrica 6M, estabilizada en forma de solvatos con varios poliéteres.

Inicialmente los compuestos de este tipo fueron preparados en el curso de los estudios del comportamiento de las disoluciones acuosas de  $\text{MoO}_3$  en HCl 6M frente a varias clases de compuestos orgánicos. Posteriormente comprobamos que una más amplia gama de compuestos puede ser preparada mediante tratamiento de disoluciones etéreas de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " con otros éteres.



La adición de cantidades variables de poliéteres a la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ", seguida de eliminación de disolvente en vacío, conduce a la obtención de compuestos cristalinos que pueden considerarse como aductos de esfera externa de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Los compuestos que han sido aislados y caracterizados mediante análisis elemental, I.R. y RMN de  $^1\text{H}$  aparecen en la Tabla 2.3, que incluye los datos más representativos de estos compuestos. De modo un tanto sorprendente todos los intentos por aislar un compuesto bien definido con tetrahidrofurano resultaron infructuosos.

Tabla 2.3:

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

Compuesto	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	RMN $^1\text{H}$ ( $\delta$ , ppm)
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{dioxano})_2$	959, 918	$\delta = 6.32$ (s, 2, $\text{H}_2\text{O}$ ) $\delta = 3.63$ (s, 8, $\text{CH}_2\text{-O-}$ )
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{veratrol})_2$	962, 922	$\delta = 5.38$ (s, 2, $\text{H}_2\text{O}$ ) $\delta = 3.81$ (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$ ) $\delta = 6.92$ (s, 4, $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$ )
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{glima})_2$	954, 915	$\delta = 5.7$ (s, 2, $\text{H}_2\text{O}$ ) $\delta = 3.30$ (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$ ) $\delta = 3.55$ (s, 4, $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglima})$	954, 913	$\delta = 5.56$ (s, 4, $\text{H}_2\text{O}$ ) $\delta = 3.31$ (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$ ) $\delta = 3.54$ (s, 8, $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglima})_2$	951, 912	$\delta = 6.04$ (s, 2, $\text{H}_2\text{O}$ ) $\delta = 3.27$ (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$ ) $\delta = 3.55$ (s, 8, $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{triglima})$	955, 913	$\delta = 4.88$ (s, 8, $\text{H}_2\text{O}$ ) $\delta = 3.30$ (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$ ) $\delta = 3.5\text{-}3.6$ (s, 12, $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{triglima})$	956, 914	$\delta = 5.93$ (s, 4, $\text{H}_2\text{O}$ ) $\delta = 3.33$ (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$ ) $\delta = 3.62$ (s, 12, $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_3(\text{tetraglima})$	959, 910	$\delta = 5.96$ (s, 12, $\text{H}_2\text{O}$ ) $\delta = 3.33$ (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$ ) $\delta = 3.63$ (s, 16, $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_3(\text{tetraglima})_2$	953, 913	$\delta = 5.63$ (s, 6, $\text{H}_2\text{O}$ ) $\delta = 3.32$ (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$ ) $\delta = 3.62$ (s, 16, $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tetraglima})$	953, 918	$\delta = 5.64$ (s, 4, $\text{H}_2\text{O}$ ) $\delta = 3.32$ (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$ ) $\delta = 3.62$ (s, 16, $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )

Todos los compuestos fueron obtenidos en forma de cristales incoloros muy solubles en dietiléter, acetona y cloroformo. Todos ellos son sensibles en grado variable al aire y a la luz, desarrollando progresivamente una 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, 1,2-dimetoxietano (glima) y *o*-dimetoxibenceno (veratrol), independientemente de la cantidad de poliéter utilizada, sólo se obtiene un tipo de compuestos que responden a la formulación  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{L})_2$  ( $\text{L} = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2, \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2, \text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ ). En cambio, operando con 2,5,8-trioxanonano (diglima), 2,5,8,11-tetraoxadodecano (triglima) y 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano (tetraglima) la composición del producto obtenido depende de la relación molar Mo/poliéter presente en la disolución etérea desde la que se separan los cristales, o del procedimiento seguido si la operación se efectúa desde medio acuoso.

Los derivados de dioxano y de veratrol son marcadamente menos estables al aire que los restantes, de modo que la caracterización mediante análisis elemental se ha limitado a la determinación del contenido en Cl y Mo. Para el derivado de glima, algo más estable, sólo se han obtenido resultados consistentes con la formulación apuntada para Mo y Cl; los valores obtenidos para C e H son sensiblemente inferiores a los esperados, presumiblemente debido a la facilidad con que el compuesto pierde glima al aire. Los derivados de los restantes poliéteres pueden ser manejados al aire durante periodos moderados de tiempo sin sufrir alteración apreciable, permitiendo así la obtención de resultados reproducibles para los análisis de C e H. La relación de intensidades de las señales obtenidas en los espectros de RMN  $^1\text{H}$  es, en todos los casos, consistente con la formulación expresada.

Los compuestos  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglima})_2$ ,  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{triglima})$  y  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tetraglima})$  poseen puntos de fusión bien definidos, de 63-64°C, 79-80°C y 73-74°C respectivamente, lo que es acorde con lo esperado para compuestos moleculares en los que las unidades se hallan conectadas mediante interacciones de Van der Waals, tal como se ha puesto de manifiesto en el derivado con diglima que comentaremos más adelante.

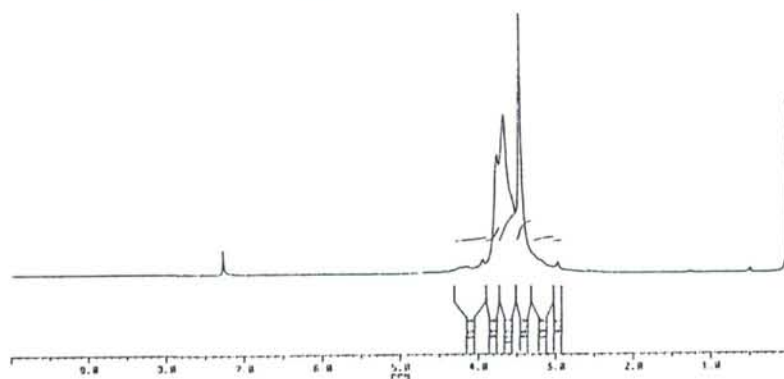
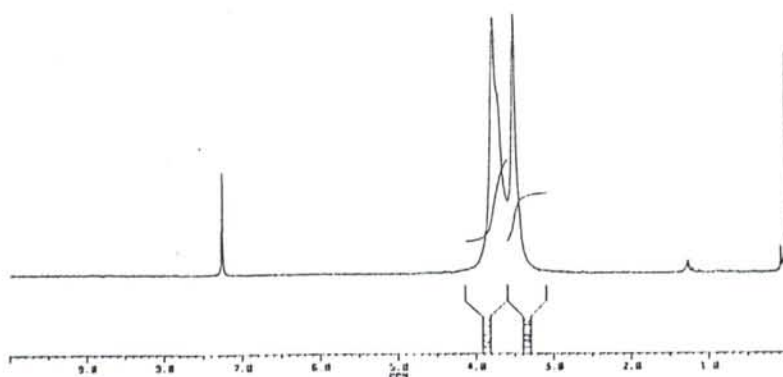
Los espectros I.R. de todos los compuestos aislados son consistentes con la presencia de los éteres libres, agua coordinada, y la presencia de las agrupaciones *cis*- $\{\text{MoO}_2\}$  y *trans*- $\{\text{MoCl}_2\}$ . Las pequeñas diferencias observadas en la posición de las bandas sugieren que en todos los compuestos se mantiene la unidad *cis-trans-cis*- $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  asociada a los éteres mediante enlaces de hidrógeno implicando al agua coordinada y los poliéteres.

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  en acetona- $\text{d}_6$  muestran en todos los casos la presencia de una señal en torno a  $\delta = 6$  ppm correspondiente al agua coordinada, muy desplazada con respecto a la posición del agua libre (2.5 ppm).<sup>275</sup> El hecho de que esta señal varíe algo de 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 ( $\Delta\delta < 0.1$  ppm). Ambos hechos son consistentes con la idea de que en acetona se mantiene la agrupación  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .

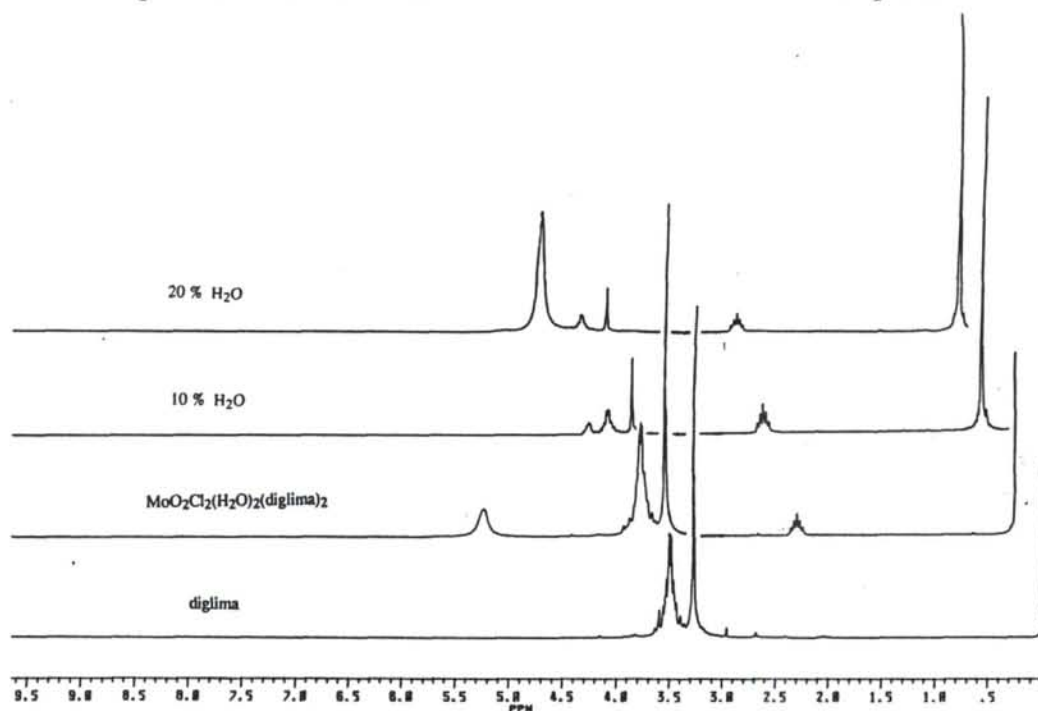
Sorprende, sin embargo, el comportamiento de las disoluciones de algunos compuestos en  $CDCl_3$ . Mientras el comportamiento de los compuestos derivados de los poliéteres de menor denticidad es similar al observado en acetona, el de los poliéteres de cadena más larga y superior denticidad se caracteriza por la presencia de la señal correspondiente al agua en una posición próxima a la del agua libre (1.5 ppm).<sup>275</sup> Así la señal del agua en  $MoO_2Cl_2(H_2O)_2(diglima)_2$  aparece a 4.70 ppm, la de  $MoO_2Cl_2(H_2O)_2(triglima)$  lo hace a 2.31 ppm y la de  $MoO_2Cl_2(H_2O)_2(tetraglima)$  a 2.56 ppm; y en similar posición aparece en los restantes derivados de tri- y tetraglima.

Este comportamiento es indicativo de que en este disolvente se produce una competencia entre las moléculas de agua y los poliéteres por la esfera de coordinación del Molibdeno. La sustitución del agua por el poliéter parece ser tanto más importante cuanto mayor es la denticidad de éste, pudiendo también estar relacionado con la formación de enlaces de hidrógeno del tipo  $H_2O \cdots HCCl_3$ . Considerando que la señal correspondiente al  $H_2O$  libre en  $CDCl_3$  aparece a 1.5 ppm,<sup>275</sup> podemos concluir que mientras la diglima no es capaz de desplazar al agua en este disolvente, tanto la tri- como la tetraglima son capaces de hacerlo de modo casi completo.

Consistente con esta suposición es la observación del ensanchamiento de las señales características de los poliéteres debido a la falta de rigidez estereoquímica de las especies  $MoO_2Cl_2(poliéter)_x$ , comportamiento esperado para complejos lábiles con ligandos multidentados que poseen un número mayor de átomos dadores que el número de vacantes de coordinación existentes en el centro metálico.

RMN  $^1H$  de  $[MoO_2Cl_2]_2(triglima)$  en  $CDCl_3$ RMN  $^1H$  de  $[MoO_2Cl_2](tetraglima)$  en  $CDCl_3$

La labilidad de los complejos  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2$  es conocida y es consistente con la esperada para centros metálicos con configuración  $d^0$ . La facilidad con que se produce el intercambio de ligandos ha sido comprobada observando los RMN  $^1\text{H}$  de disoluciones de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " en acetona- $d_6$  a las que se añadió agua de modo progresivo. En la figura que sigue se muestra el desplazamiento de la señal correspondiente al agua desde  $\delta = 6.0$  ppm, característica del complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , hasta 3.29 ppm (20 % de agua). La adición de mayor cantidad de agua provoca la aparición casi inmediata de color azul indicativo de descomposición.



De acuerdo con lo esperado para un disolvente fuertemente coordinante, los RMN  $^1\text{H}$  de los compuestos en  $\text{DMSO}-d_6$  muestran únicamente las señales características del agua y los poliéteres libres.

#### Estructura cristalina de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglima})_2$

Este compuesto se separa con extraordinaria facilidad tanto desde la disolución acuosa de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  como desde la etérea siempre que la relación molar diglima/Mo sea superior a 2. Cristales de tamaño adecuado para la determinación estructural mediante Rayos - X se obtienen en pocas horas al enfriar disoluciones concentradas de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  en la mezcla agua-diglima. El estudio realizado por difracción de Rayos-X del compuesto<sup>185</sup> arroja para la especie  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$  los siguientes datos cristalinos: Sistema monoclinico,  $C2/c$ ,  $a = 9.949(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.759(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.896(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 97.92(1)^\circ$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$ ,  $V = 2313.2(5) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.445 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 1040$ ,  $\mu = 8.232 \text{ cm}^{-1}$ .

Los factores geométricos de la estructura del  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglima})_2$  se dan en las Tabla 2.4, y una vista de la molécula se muestra en la Figura 2.1.<sup>185</sup>

Figura 2.1:<sup>185</sup>  
 PLUTO del compuesto  $[MoO_2Cl_2(H_2O)_2](diglima)_2$

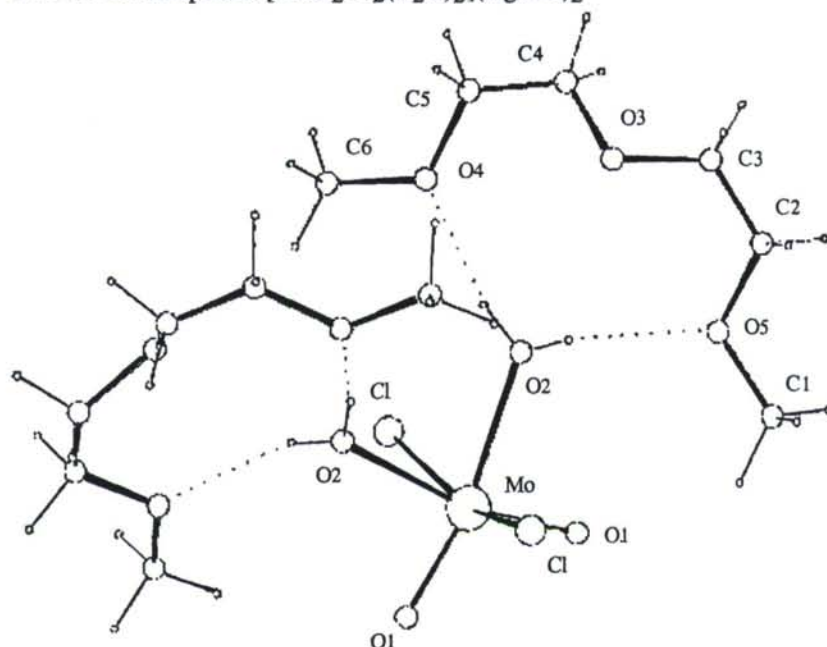


Tabla 2.4:  
 Distancias (Å) y ángulos de enlace (°)

Distancias de enlace (Å)			
Mo-O1	1.695 (4)	O3-C3	1.365 (13)
Mo-O2	2.223 (4)	O3-C4	1.363 (16)
Mo-Cl	2.375 (1)	O4-C5	1.374 (16)
C2-C3	1.337 (21)	O4-C6	1.371 (15)
C4-C5	1.333 (23)	O5-C1	1.373 (14)
		O5-C2	1.360 (11)
Ángulos de enlace (°)			
O2-Mo-O2A	77.3 (2)	Cl-Mo-O1	97.0 (2)
O1-Mo-O2A	90.0 (2)	C3-O3-C4	113.4 (10)
O1-Mo-O1A	102.7 (2)	C5-O4-C6	120.5 (9)
O1-Mo-O2	167.3 (2)	C1-O5-C2	118.1 (6)
Cl-Mo-O2A	82.4 (1)	O5-C3-C2	118.9 (8)
Cl-Mo-O1A	95.7 (2)	O3-C3-C2	121.2 (9)
Cl-Mo-ClA	159.6 (1)	O3-C4-C5	117.4 (13)
Cl-Mo-O2	81.7 (1)	O4-C5-C4	121.4(11)
Ángulos de torsión (°)			
C3-O3-C4-C5	161 (1)	C1-O5-C2-C3	177 (1)
C4-O3-C3-C2	-157 (1)	O5-C2-C3-O3	31 (2)
C6-O4-C5-C4	-175 (1)	O3-C4-C5-O4	-43 (2)

**Tabla 2.5:**  
Enlaces de hidrógeno

O2-H021 0.7 Å	O2...O5 (i) 2.75 (1) Å	H021...O5 (i) 2.0 Å	O2-H021...O5 (i) 158°
O2-H022 0.8 Å	O2...O4 (i) 2.70 (1) Å	H022...O4 (i) 1.9 Å	O2-H022...O4 (i) 165°
O2-H021 0.7 Å	O2...O3 (i) 3.01 (1) Å	H021...O3 (i) 2.6 Å	O2-H021...O3 (i) 120°
O2-H022 0.8 Å	O2...O3 (i) 3.01 (1) Å	H022...O3 (i) 2.8 Å	O2-H022...O3 (i) 96°

El compuesto presenta dos ejes de simetría, los ejes cristalográficos pasando a través del átomo de molibdeno. Los 6 ligandos están en el ordenamiento altamente favorecido *cis*-octaédrico, comúnmente encontrado en compuestos de dioxomolibdeno. Las dos moléculas de agua, como débiles ligandos  $\pi$ -dadores que son, están en *trans*- respecto de los enlaces Mo=O (oxo-), permitiendo así que ambos ligandos oxo- usen diferentes orbitales p y d del metal. Los cloruros están en *trans*- uno respecto del otro, pero *cis*- respecto de los grupos oxo. La distorsión respecto de la geometría octaédrica teórica (ver Tabla 2.4) es explicada en términos de repulsiones entre ligandos. La longitud del enlace Mo-O(1) (1.695 Å)<sup>185</sup> y el ángulo O-Mo-O (*cis*-) (102.7°)<sup>185</sup> están en el estrecho rango usualmente encontrado en compuestos de dioxomolibdeno (1.65-1.75 Å y 95-110°, respectivamente).<sup>45,185</sup>

Las moléculas de poliéter están unidas mediante interacciones de tipo enlace de hidrógeno a los hidrógenos del agua, ambas al mismo lado y diametralmente opuestas a los enlaces Mo=O, presentando una conformación *cis-cis* que puede ser explicada por el aumento de la polaridad de la molécula de agua al estar coordinada al metal. Además de los enlaces de hidrógeno mostrados en la Figura 2.1, la distancia entre el O3 central y los dos hidrógenos de la molécula de agua indica la presencia de interacciones bifurcadas (aunque los parámetros geométricos muestran que esta interacción es más débil, ver Tabla 2.5).<sup>185</sup> En este punto, la unidad central definida por la primera esfera de coordinación del molibdeno está prácticamente encerrada en un entorno hidrofóbico que puede explicar la alta solubilidad del producto en dietiléter.

Las unidades [MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](diglima)<sub>2</sub> en el cristal están unidas sólo por fuerzas de Van der Waals.

#### 2.1.2.4.- DESHIDRATACION DE $MoO_2Cl_2(H_2O)_2$ . ADUCTOS $MoO_2Cl_2(\text{éter})_x$

El primer antecedente que se conoce data del año 1945,<sup>231</sup> donde se habla de un "eterato de la clorhidrina molíbdica" y que por la descripción dada bien pudiera ser el  $MoO_2Cl_2(\text{éter})_2$ .<sup>231</sup> Este compuesto fue postulado pero no aislado.

Hasta la fecha los compuestos de adición de  $MoO_2Cl_2$  con poliéteres que han sido bien caracterizados son los derivados de glima y diglima,  $Mo^{VI}O_2Cl_2(\text{glima})$ <sup>112,248,249</sup> y  $Mo^{VI}O_2Cl_2(\text{diglima})$ <sup>112</sup> que han sido preparados por tratamiento directo de  $MoO_2Cl_2$  con el correspondiente poliéter, seguido de cristalización de las disoluciones resultantes. La preparación de las disoluciones requiere prolongados tiempos de reflujo, 15 horas para el derivado con glima.<sup>118</sup>

En el curso de los estudios de los complejos  $[MoO_2Cl_2(H_2O)_2](\text{poliéter})_x$  mediante RMN  $^1H$  en  $DCCl_3$  se pudo observar que la posición de las señales correspondientes a las moléculas de agua era muy variable y se hallaba relacionada con la denticidad del poliéter. Esto nos indujo a suponer que en algunos casos se estaba estableciendo una competencia entre las moléculas de agua y las del poliéter por ocupar las posiciones de coordinación vacantes en la unidad  $MoO_2Cl_2$ , y también que la deshidratación de los compuestos podría producirse con cierta facilidad.

Los ensayos para conseguir la obtención de especies anhidras pueden resumirse como sigue:

- a) Calentamiento de disoluciones acuosas de " $MoO_2Cl_2(H_2O)_2$ " con exceso de los poliéteres menos volátiles. Como resultado se obtuvieron productos cristalinos que, de acuerdo con los resultados de RMN  $^1H$ , no se hallaban exentos de agua.
- b) Tratamiento con  $SOCl_2$  de las especies hidratadas, disueltas en dietiléter, seguido de eliminación en vacío del disolvente. En estas condiciones la deshidratación es completa aunque con frecuencia los productos obtenidos resultan difíciles de cristalizar, probablemente a causa de que la cantidad de poliéter procedente de los compuestos hidratados es superior a la requerida para la formación de los aductos. No obstante por este procedimiento se han aislado  $[MoO_2Cl_2](\text{diglima})$ ,  $[MoO_2Cl_2]_2(\text{triglima})$  y  $[MoO_2Cl_2](\text{tetraglima})$ .

- c) Tratamiento con cloruro cálcico anhidro de las especies hidratadas disueltas en éter. Este procedimiento es el más sencillo y apropiado para la preparación de disoluciones etéreas de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$ " por cuanto el dietiléter no forma complejos con el cloruro de calcio. Sin embargo, el hecho de que el cloruro de calcio reaccione con numerosos poliéteres (tales como triglima o tetraglima) conduciendo a la formación de compuestos cristalinos limita las posibilidades de extenderlo a la deshidratación de otros compuestos. Por este procedimiento se han aislado  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{glima})$ ,  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{dioxano})$ ,  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{veratrol})$ ,  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{diglima})$ ,  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]_2(\text{triglima})$  y  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{tetraglima})$ , aunque con triglima y tetraglima el rendimiento resulta anormalmente bajo.

El tratamiento de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ", con exceso de  $\text{CaCl}_2$  durante 48 horas, operando bajo atmósfera inerte y con agitación constante, conduce a la formación de una disolución exenta de agua, disolución que puede ser conservada sobre  $\text{CaCl}_2$  para mantenerla anhidra, pero debe ser filtrada inmediatamente antes de su uso. Se obtienen así un volumen de disolución etérea verde pálido, transparente, de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{eter})_2$ " que tras concentrar por suave eliminación del disolvente resulta de una concentración aproximada de 1 M, dado que la cantidad de molibdeno y de éter que queda retenido en el cloruro cálcico está directamente relacionada con las cantidades utilizadas.

En consecuencia, el método más adecuado para la preparación de aductos del tipo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{eter})_x$  es el tratamiento de disoluciones de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  en dietiléter, preparadas por el método antes indicado, con el correspondiente éter. La disolución resultante, una vez concentrada en vacío, permite la cristalización de buen número de complejos de este tipo. De este modo se han aislado en forma cristalina los compuestos que aparecen en la Tabla 2.6, donde se indica la posición de las bandas características de la agrupación *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  en el espectro I.R. y las señales en los espectros RMN  $^1\text{H}$ . Es de notar que todos los intentos por obtener el derivado con THF resultaron fallidos.

En todos los casos se han obtenido productos cristalinos incoloros que gradualmente desarrollan tonalidades azules o verdes y que son muy sensibles a la humedad. La preferencia del Molibdeno por el agua y la tendencia a la formación de la unidad *cis-trans-cis*- $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  se pone de manifiesto por la facilidad con que estos compuestos se transforman en los correspondientes hidratos. La cristalización de las disoluciones en dietiléter al aire conduce con gran facilidad a la obtención de los compuestos hidratados descritos en el apartado anterior.

**Tabla 2.6:**  
 Datos de Infrarrojo y RMN para las especies  $MoO_2Cl_2(eteres)_n$

Compuesto	$\nu(Mo=O)$	acetona- $d_6$	$CDCl_3$
$[MoO_2Cl_2](eter)_2$	960, 921		$\delta = 1.21$ (t, 6, $CH_3-$ ) $\delta = 3.50$ (c, 4, $-CH_2-O-$ )
$[MoO_2Cl_2](dioxano)$	960, 927	$\delta = 4.28$ (s, 8, $-CH_2-O-$ )	
$[MoO_2Cl_2](veratrol)$	966, 924	$\delta = 4.45$ (s, 6, $CH_3-O-$ ) $\delta = 7.41$ (s, 4, $-CH-Ar$ )	
$[MoO_2Cl_2](glima)$	960, 924	$\delta = 3.5$ (s, 6, $CH_3-O-$ ) $\delta = 3.7$ (s, 4, $-CH_2-O-$ )	$\delta = 3.81$ (s, 10, $CH_3-O-$ , $-CH_2-O-$ )
$[MoO_2Cl_2](diglima)$	961, 927		$\delta = 3.55$ (s, 6, $CH_3-O-$ ) $\delta = 3.75$ (s, 4, $-CH_2-O-$ ) $\delta = 3.95$ (s, 4, $-CH_2-O-$ )
$[MoO_2Cl_2]_2(triglima)$	955, 915	$\delta = 3.44$ (s, 6, $CH_3-O-$ ) $\delta = 3.81$ y $\delta = 3.69$ (2s, 12, $-CH_2-O-$ )	$\delta = 3.45$ (s, 6, $CH_3-O-$ ) $\delta = 3.65$ (s, 8, $-CH_2-O-$ ) $\delta = 3.74$ (s, 4, $-CH_2-O-$ )
$[MoO_2Cl_2](tetraglima)$	951, 914	$\delta = 3.32$ (s, 6, $CH_3-O-$ ) $\delta = 3.61$ (s, 16, $-CH_2-O-$ )	$\delta = 3.49$ (s, 6, $CH_3-O-$ ) $\delta = 3.77$ (s, 16, $-CH_2-O-$ )

No obstante, con excepción de los derivados de dietiléter, diglima y tetraglima, los restantes compuestos son suficientemente estables para permitir la determinación del contenido en C e H por los métodos convencionales. El primero debido a la progresiva pérdida de dietiléter, el segundo por la alta inestabilidad del compuesto,<sup>112</sup> y el último debido a la enorme avidez mostrada por el agua lo que le lleva a tener una vida media muy breve. Todos los demás derivados, aunque deben ser conservados y manipulados en atmósfera seca, pueden ser expuestos al aire durante los periodos de tiempo usualmente requeridos para la realización de los análisis. En todos los casos, la ausencia de señales atribuibles a  $H_2O$  en los espectros de RMN  $^1H$  y la relación de intensidades de la señales de los éteres es consistente con la formulación indicada.

Los espectros I.R. de todos los compuestos aislados son consistentes con la presencia de los éteres coordinados, ausencia de agua, y la presencia de las agrupaciones *cis*- $\{MoO_2\}$  y *trans*- $\{MoCl_2\}$ . En estas especies, el ligando poliéter se encuentra directamente coordinado al molibdeno presumiblemente como ligando bidentado (monodentado para el éter etílico). Esto produce un cambio en la fortaleza del resto de los enlaces con respecto a los compuestos relacionados que derivan de  $MoO_2Cl_2(H_2O)_2$ . Esto puede verse muy fácilmente comparando la posición de las bandas  $\nu(Mo=O)$  en el espectro infrarrojo para los aductos "anhidros" y los aductos "hidratados" en la Tabla 2.7.



Tabla 2.7:

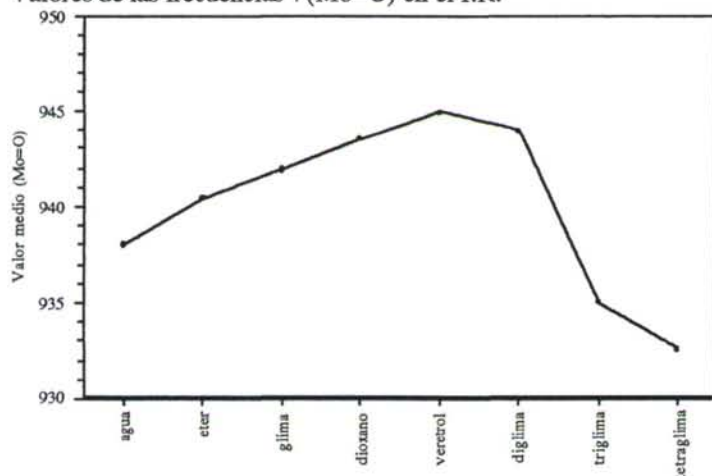
Datos de Infrarrojo para las especies  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{éteres})_n / \text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{éteres})_n$ 

Compuesto	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$	Compuesto	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$	958, 918	$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{éter})_2$	960, 921
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{dioxano})_2$	959, 918	$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{dioxano})$	960, 927
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{veratrol})_2$	962, 922	$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{veratrol})$	966, 924
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{glima})_2$	954, 915	$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{glima})$	960, 924
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglima})$	954, 913	$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{diglima})$	961, 927
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{triglima})$	955, 913	$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]_2(\text{triglima})$	955, 915
$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tetraglima})$	953, 918	$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{tetraglima})$	951, 914

Como puede apreciarse en la Tabla 2.7, en general los compuestos anhidros muestran valores más altos de  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  que los hidratados, lo que es indicativo de enlaces  $\text{Mo}=\text{O}$  más fuertes. Este resultado es el esperado si tenemos en cuenta que tanto las moléculas de agua como los éteres se hallan en posición *trans*- con respecto a los ligandos oxo de modo que se establece una competencia entre dichos ligandos por la ocupación de los orbitales vacíos  $d\pi$  del molibdeno. El menor carácter  $\pi$ -dador de los éteres respecto del agua tendría como consecuencia un fortalecimiento de los enlaces  $\text{Mo}=\text{O}$  en los derivados anhidros que iría acompañado de un aumento de  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ . En la gráfica que sigue se hace una representación del valor medio de las frecuencias de tensión  $\text{Mo}=\text{O}$ , siendo

$$\nu(\text{Mo}=\text{O}) = \frac{1}{2} [\nu_{\text{as}}(\text{Mo}=\text{O}) + \nu_{\text{s}}(\text{Mo}=\text{O})]$$

Gráfica 2.2:

Valores de las frecuencias  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  en el I.R.

Como puede apreciarse, la variación que experimenta  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  en la secuencia  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{H}_2\text{O}, \text{Et}_2\text{O}, \text{glima}, \text{dioxano}, \text{veratrol}$ ) es consistente con lo esperado, de acuerdo con la disminución del carácter dador de los ligandos. Sin embargo, la tendencia se invierte al pasar a di, tri y tetraglima de modo que se produce una disminución regular a medida que

aumenta la denticidad del poliéter. Este efecto podría derivar de las mayores posibilidades de coordinación de estos poliéteres.

Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  en acetona- $d_6$  muestran en todos los casos, además de la ausencia de agua, la presencia de señales correspondientes a los diversos poliéteres más o menos desplazados a campos bajos con respecto a la posición del poliéter libre ( $\Delta\delta = 0.4 - 0.7$  ppm según los casos).

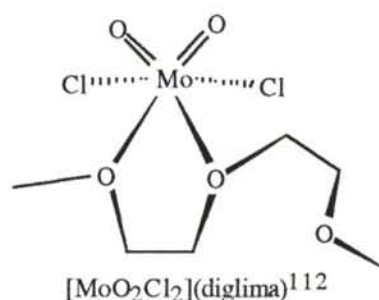
Los RMN  $^1H$  en acetona- $d_6$  presentan en general un mayor ensanchamiento de las señales con respecto al ligando libre y a los análogos en  $CDCl_3$ . Ello es una consecuencia de la competencia que se produce por las posiciones de coordinación del molibdeno entre las dos especies potencialmente coordinantes. De un lado el propio ligando a través de los grupos éter. De otro la propia acetona utilizada como disolvente mediante los grupos carbonilo (competencia grupo éter / grupo carbonilo). Dicha competencia tiene como consecuencia el establecimiento de un equilibrio dinámico en disolución y con él un inmediato ensanchamiento de las señales para todos los ligandos tipo éter utilizados. Dicho ensanchamiento resulta más acusado en las especies más dentadas, llegando a resultar, en ocasiones, sumamente difícil la integración por separado de las señales observadas, lo que conduce a la necesidad de utilizar otros disolventes tales como el  $CDCl_3$ , que al no presentar posibilidad de competencia por las posiciones de coordinación no se establece dicho equilibrio y como consecuencia de ello el desplazamiento a campos bajos como consecuencia de la coordinación del poliéter resulta más acusado.

El RMN  $^1H$  en  $CDCl_3$  presenta señales más estrechas que permiten un estudio más detallado. Aquí el equilibrio dinámico implicando al disolvente no se establece, y la aparición de una señal ancha puede ser debida a la proximidad de señales, es decir, a un problema de resolución del aparato.

En el caso del aducto con diglima se ha realizado un estudio en  $CDCl_3$ , a fin de confirmar la presencia del éter en la primera esfera de coordinación del molibdeno. Para ello se realiza el RMN  $^1H$  del aducto mostrando las señales  $\delta = 3.55$  ppm (s, 6,  $CH_3-O-$ ),  $\delta = 3.75$  ppm (s, 4,  $-CH_2-O-$ ) y  $\delta = 3.95$  ppm (s, 4,  $-CH_2-O-$ ). Por otro lado se realiza el RMN  $^1H$  del ligando diglima en las mismas condiciones obteniendo las señales  $\delta = 3.42$  ppm (s, 6,  $CH_3-O-$ ) y  $\delta = 3.62$  ppm (s, 8,  $-CH_2-O-$ ). Si al aducto se introducimos una pequeña cantidad de ligando diglima, se establece un equilibrio dinámico entre la diglima coordinada y la diglima libre introducida. Como consecuencia de ello, la medida registrada por el equipo resulta ser un promedio de ambas, con lo que se aprecian unas señales con un patrón similar al del aducto (6:4:4) pero ligeramente más anchas y desplazadas hacia campos más altos, hacia lo que sería la diglima libre:  $\delta = 3.46$  ppm (s, 6,  $CH_3-O-$ ),  $\delta = 3.68$  ppm (s, 4,  $-CH_2-O-$ ) y  $\delta = 3.75$  ppm (s, 4,  $-CH_2-O-$ ).

Los poliéteres que tienen más grupos potencialmente coordinantes (3 la diglima, 4 la triglima y 5 la tetraglima) que posiciones de coordinación disponibles (dos) muestran un comportamiento más complejo que las demás. En tal caso pueden darse tres situaciones:

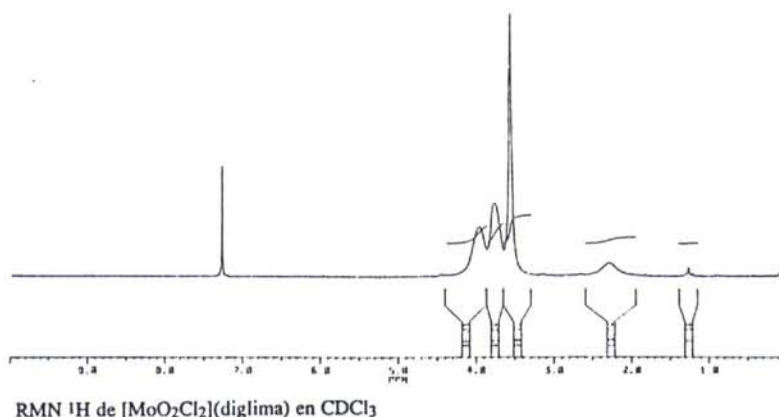
A) La primera, ya conocida,<sup>112</sup> sería aquella en la que el ligando se coordina a la unidad de molibdeno a través de dos grupos éter contiguos quedando el resto libres; este caso se presenta en la diglima (3 grupos éter) que se coordina al molibdeno mediante dos grupos quedando el tercero libre. Esto puede apreciarse muy claramente en RMN  $^1H$  donde se aprecian dos señales para grupos metileno.<sup>112</sup>



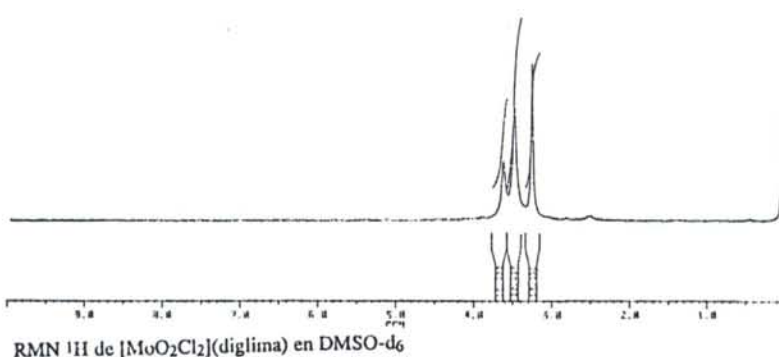
En base a la estructura presentada por la especie MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(diglima) en estado sólido,<sup>112</sup> es de esperar la presencia de dos resonancias correspondientes a grupos metileno. La observación de una única resonancia a 25°C puede ser explicada por dos estructuras moleculares no-fluxionales diferentes de la encontrada en estado sólido: una en la que la diglima esta coordinada al metal vía los dos átomos de oxígeno terminales para formar una especie hexacoordinada con un anillo quelato de ocho miembros y otra en la que los tres átomos de oxígeno están coordinados al metal dando una especie eptacoordinada. La fluxionalidad del ligando diglima puede, sin embargo, explicar también el espectro observado en RMN <sup>1</sup>H. El rápido intercambio entre átomos de oxígeno terminales libre y coordinado al metal tiene como consecuencia la señal a una resonancia promedio de los grupos metoxi. Así podría explicarse el ensanchamiento de las señales.

De los tres grupos éter que tiene la diglima, sólo dos de ellos se coordinan, el central y uno de los extremos. Esto implica que los grupos metileno, que en la diglima libre eran equivalentes, ahora ya no lo son, sino que podemos dividirlos en dos tipos desde el punto de vista del RMN <sup>1</sup>H. Esto fue observado por Dreisch<sup>112</sup> operando en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, donde aparecían tres señales. Una de ellas, a  $\delta = 3.68$  ppm (s, 6, CH<sub>3</sub>-), integra 6 protones de los grupos metilo. Las otras dos, a  $\delta = 3.82$ -3.92 ppm (s, 4, -CH<sub>2</sub>-) y  $\delta = 4.24$ -4.36 ppm (s, 4, -CH<sub>2</sub>-), integran 4 protones cada una, debidas a los grupos metileno. Por un lado estarían los metilenos encerrados entre los dos grupos éter coordinados al molibdeno y formando un ciclo de 5 eslabones, y por otro los metilenos encerrados entre el grupo éter central coordinado al molibdeno y el grupo éter libre.

Aquí se ha realizado el RMN <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub>, mostrando las tres señales antes mencionadas a  $\delta = 3.55$  ppm (s, 6, CH<sub>3</sub>-),  $\delta = 3.75$  ppm (s, 4, -CH<sub>2</sub>-) y  $\delta = 3.95$  ppm (s, 4, -CH<sub>2</sub>-), sin presencia de agua (ligando libre 3.38 ppm y 3.60 ppm). Si a esta disolución se le añade diglima, muestra el mismo patrón pero con las tres señales desplazadas a campos más altos, desplazándose las señales hacia la posición del ligando libre, lo que sería consistente con un rápido intercambio a temperatura ambiente de diglima libre y coordinada, con lo cual lo que el aparato detecta realmente sería el promedio, apareciendo en una posición intermedia y con un ligero ensanchamiento de las señales.  $\delta = 3.46$  ppm (s, 6, CH<sub>3</sub>-),  $\delta = 3.68$  ppm (s, 4, -CH<sub>2</sub>-) y  $\delta = 3.75$  ppm (s, 4, -CH<sub>2</sub>-).

RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{diglima})$  en  $\text{CDCl}_3$ 

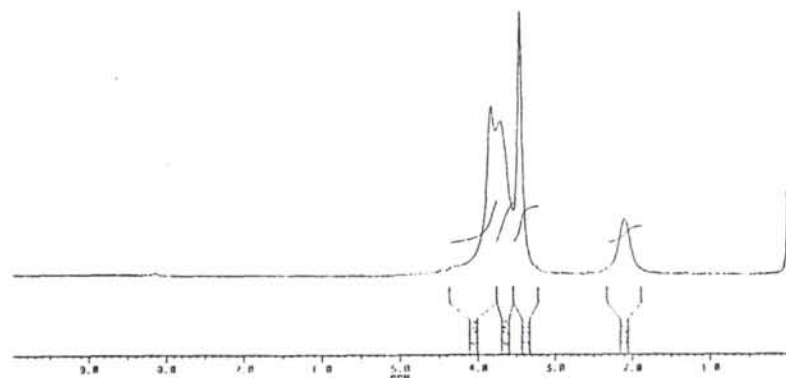
El RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{DMSO-d}_6$  muestra únicamente dos señales a  $\delta = 3.25$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3$ -) y  $\delta = 3.47$  ppm (s, 8,  $-\text{CH}_2-$ ) coincidiendo con la diglima libre (3.3 ppm y 3.5 ppm). Esto resulta lógico si se tiene en cuenta que, el DMSO actúa como ligando mejor coordinante que la diglima con lo que esta última es desplazada de la esfera de coordinación del molibdeno y reemplazada por el DMSO. En este caso del DMSO no aparece en la forma característica de quintuplete, sino como una señal ancha sin resolver. Esto indica un equilibrio similar al descrito para la glima, aunque más desplazado, donde el grupo sulfóxido del DMSO desplaza a los grupos éter de las posiciones de coordinación del molibdeno. Esto origina también un ensanchamiento de las señales del poliéter.

RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{diglima})$  en  $\text{DMSO-d}_6$ 

B) La segunda posibilidad sería que el ligando poliéter esté unido a dos unidades de molibdeno a modo de puente; este caso se plantea para la triglima (4 grupos éter) unida a dos unidades de molibdeno (un total de 4 vacantes de coordinación) originando especies  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]_2\text{L}$  ( $\text{L} = \text{triglima}$ ). Esta situación puede detectarse fácilmente en RMN  $^1\text{H}$ . Se presentará una señal correspondiente a los metilenos implicados en los ciclos  $\text{C}_5$  con el molibdeno, y otra para los metilenos intermedios no implicados en dichos ciclos.

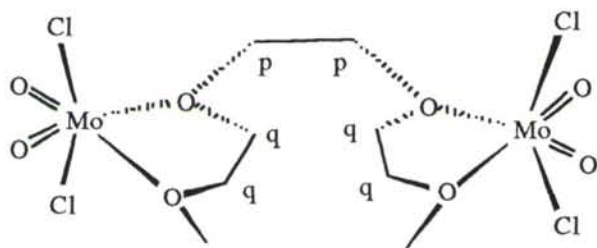
El RMN  $^1\text{H}$  en acetona- $\text{d}_6$ , presenta tres señales a  $\delta = 3.44$  ppm (s,  $\text{CH}_3$ -),  $\delta = 3.69$  ppm (s,  $-\text{CH}_2-$ ) y  $\delta = 3.81$  ppm (s,  $-\text{CH}_2-$ ). La primera señal integra 6 protones (metilos) y las otras dos un total de 12 protones (metilenos). En este caso la acetona no aparece en la forma característica de quintuplete, sino como una señal ancha sin resolver.

Esto puede ser indicativo de un cierto equilibrio similar al descrito para la glima, donde el grupo carbonilo de la acetona compete con los grupos éter por las posiciones de coordinación del molibdeno. Esto origina también un ensanchamiento de las señales de la triglima, hasta tal punto que las dos primeras señales no pueden ser integradas de modo independiente operando en acetona- $d_6$ .



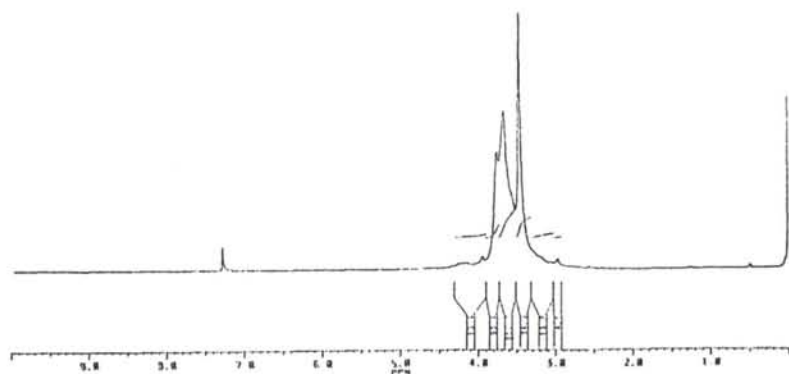
RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]_2(\text{triglima})$  en acetona- $d_6$

El RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$ , presenta tres señales a  $\delta = 3.45$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3$ -),  $\delta = 3.65$  ppm (s, 8,  $-\text{CH}_2$ -) y  $\delta = 3.74$  ppm (s, 4,  $-\text{CH}_2$ -). En este caso no habría competencia por parte del disolvente. El fenómeno observado de que los metilenos aparezcan en forma de dos señales, una de 8 protones y otra de 4, concuerda con lo visto para la diglima y podría suponer una estructura como la propuesta en la figura. En ella, 4 grupos metileno (q) se encuentran formando ciclos  $\text{C}_5$  (entre los dos oxígenos-éter, los dos carbonos de los metileno y el propio molibdeno) con las dos unidades molibdeno (8 protones a 3.65 ppm). Por otro lado estarían los metilenos sitios entre ambas unidades (p); (4 protones a 3.74 ppm).



$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]_2(\text{triglima})$  hipotético

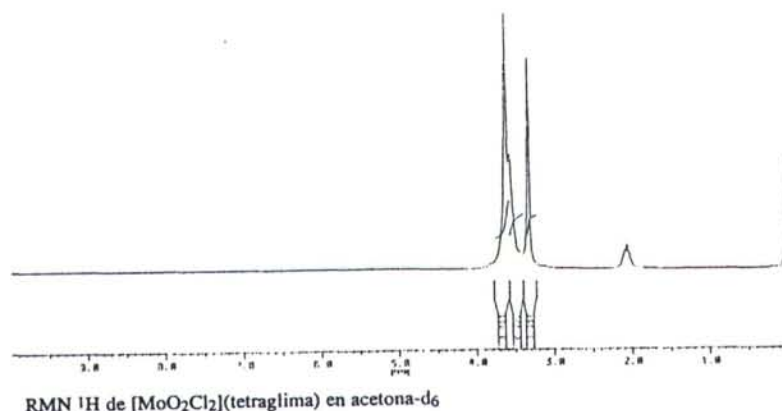
formando ciclos  $\text{C}_5$  (entre los dos oxígenos-éter, los dos carbonos de los metileno y el propio molibdeno) con las dos unidades molibdeno (8 protones a 3.65 ppm). Por otro lado estarían los metilenos sitios entre ambas unidades (p); (4 protones a 3.74 ppm).



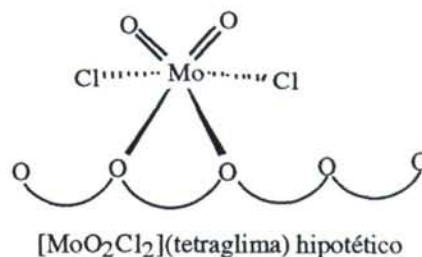
RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]_2(\text{triglima})$  en  $\text{CDCl}_3$

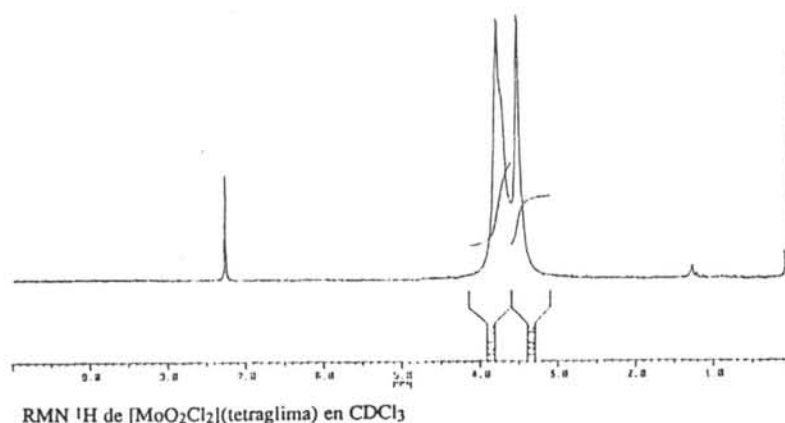
C) La tercera posibilidad sería que se produzca un intercambio entre los grupos éter que están coordinados y los que están libres, de tal modo que en el estudio por RMN  $^1H$ , no se llega a distinguir entre los metilenos unidos a O-éter coordinados y los metilenos unidos a O-éter libres, sino que se aprecia una única señal correspondiente al promedio; este caso se plantea para la tetraglima (5 grupos éter) cuan forma  $[MoO_2Cl_2]L$  ( $L =$  tetraglima).

El RMN  $^1H$  en acetona- $d_6$ , presenta dos señales a  $\delta = 3.32$  ppm (s, 6,  $CH_3-$ ) y a  $\delta = 3.61$  ppm (s, 16,  $-CH_2-$ ), prácticamente en la misma posición que la del ligando libre (3.3 ppm y 3.6 ppm). Al igual que en el caso anterior, la acetona no aparece en la forma característica sino como una señal ancha sin resolver. Esto puede ser indicativo de un cierto equilibrio similar al anterior y que origina un ensanchamiento de las señales de la tetraglima, hasta tal punto que todos los metilenos aparecen englobados dentro de una misma señal, bastante ancha.



El RMN  $^1H$  en  $CDCl_3$ , presenta dos señales a  $\delta = 3.49$  ppm (s, 6,  $CH_3-$ ) y  $\delta = 3.77$  ppm (s, 16,  $-CH_2-$ ), (ligando libre 3.35 ppm y 3.65 ppm). Los 8 grupos metileno aparecen como equivalentes, lo que puede suponer un rápido intercambio entre los distintos grupos O-éter-coordinado y O-éter-libre. Debe tenerse en cuenta que la estequiometría molibdeno:tetraglima es de 1:1. La tetraglima presenta 5 grupos éter, todos ellos perfectamente capaces de ocupar las posiciones de coordinación vacantes en el molibdeno en similares condiciones, una de las cuales se representa en la figura.

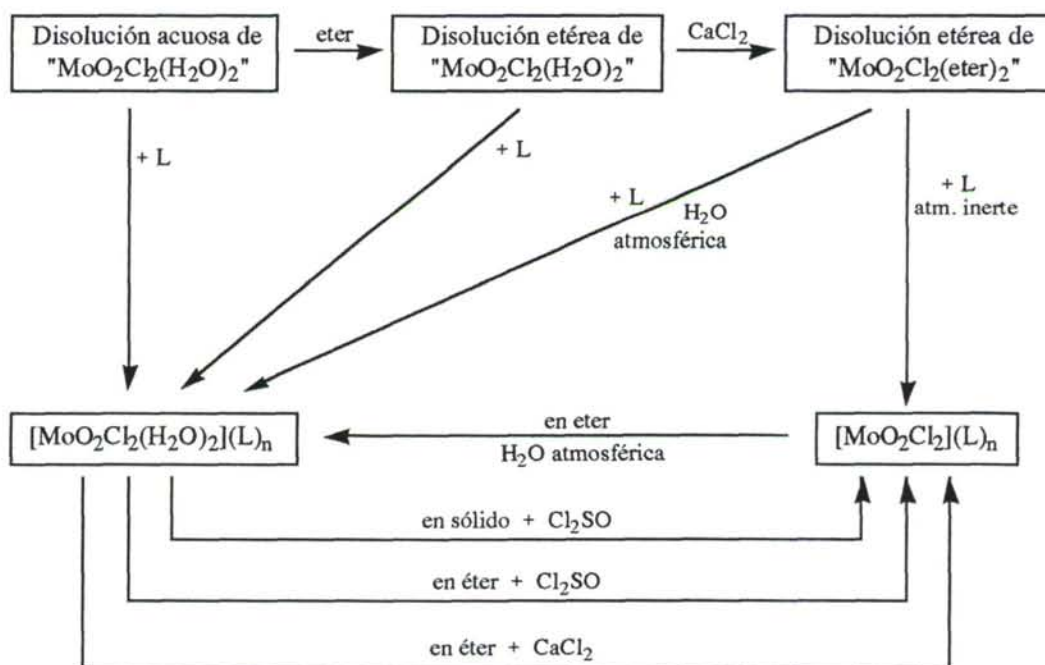




Es de notar que los aductos MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(poliéter)<sub>x</sub> pueden ser transformados en los correspondientes MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(poliéter)<sub>x</sub> mediante tratamiento con agentes deshidratantes como el Cl<sub>2</sub>SO y el CaCl<sub>2</sub>.

A su vez los compuestos anhidros pueden a su vez ser transformados en los correspondientes hidratados mediante exposición al aire de sus disoluciones etéreas. En algunos casos, se hace necesaria la adición de una pequeña cantidad del ligando poliéter a fin de que la especie deseada pueda formarse fácilmente.

Todo el conjunto de reacciones implicando a los aductos con poliéteres, "anhidros" ó "hidratados" puede verse resumido en un esquema como el siguiente:



### 2.1.2.5.- UTILIDAD SINTETICA DE LAS DISOLUCIONES DE $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ EN ETERES

En algunos de sus trabajos, Dreisch<sup>113,248,276</sup> destaca la utilidad del  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{glima})$ , "*dada su facilidad de síntesis por reacción directa del  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  con la glima*", como producto de partida para la síntesis de derivados de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ . La solubilidad de este compuesto en disolventes poco coordinantes, junto a la facilidad con que la glima puede desplazarse de la esfera de coordinación del molibdeno, constituiría la base de tal utilidad. También se conoce<sup>276</sup> que el compuesto  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{glima})$ , es incluso más reactivo que el  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  al tener este último una estructura polimérica que *frena* en cierta medida su reactividad.

Por nuestra parte hemos comprobado que todas las especies del tipo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{poliéter})_n$ , pueden ser utilizadas en la preparación de varios otros derivados de dioxomolibdeno(VI). Así, si a una disolución etérea de cualquiera de las especies anteriormente obtenidas, se le añaden ligandos tales como DMSO, DMF, HMPA,  $\text{OPPh}_3$ , PyO, Py, Bipy, se precipita el aducto correspondiente, del tipo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2$ , con rendimientos que en todos los casos resultan prácticamente cuantitativos.



La disolución de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  en  $\text{Et}_2\text{O}$ , preparada como se ha indicado, es especialmente útil por la facilidad con que puede obtenerse en estado anhidro y la facilidad con que puede desplazarse el éter por la práctica totalidad de los ligandos, incluso débilmente coordinantes.



### 2.1.3.- Especies iónicas de dioxomolibdeno(VI)

Los compuestos  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{DMF}, \text{DMSO}$ ) reaccionan rápidamente con  $\text{TlBF}_4$  en  $\text{DMF}$  ó  $\text{DMSO}$  conduciendo a la precipitación de  $\text{TlCl}$ . De las disoluciones resultantes se han podido aislar, mediante adición de dietiléter los correspondientes productos de naturaleza iónica, de formulación genérica  $[\text{MoO}_2\text{ClL}_3][\text{BF}_4]$  y  $[\text{MoO}_2\text{L}_4][\text{BF}_4]_2$ .

Las reacciones transcurren de modo prácticamente cuantitativo según:



Los productos aislados son de color blanco, solubles en  $\text{DMF}$ ,  $\text{DMSO}$  y acetona, y no poseen puntos de fusión bien definidos. No obstante, tanto los resultados analíticos como los espectros de I.R. son concordantes con las formulaciones propuestas.

Los valores de la conductividad de las especies  $[\text{MoO}_2\text{ClL}_3][\text{BF}_4]$  y  $[\text{MoO}_2(\text{DMF})_4][\text{BF}_4]_2$  son los esperados para electrolitos 1:1 y 1:2 respectivamente, por comparación con los valores obtenidos para  $(\text{Bu}_4\text{N})\text{Br}$  y  $(\text{Et}_4\text{N})\text{Br}$ .

En la Tabla 2.8 se recogen las bandas más significativas de los compuestos en el I.R. Todos ellos presentan en el I.R. el patrón característico de una unidad *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  con dos bandas intensas en la región  $900\text{-}950 \text{ cm}^{-1}$  debidas a las vibraciones  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ . Es de destacar que las frecuencias de tensión características de las vibraciones de tensión  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  aparecen a valores más altos que los de los compuestos neutros de los que derivan (942 y 900 en  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$ , 943 y 914 en  $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{DMF})_3][\text{BF}_4]$ , 947 y 911 en  $[\text{MoO}_2(\text{DMF})_4][\text{BF}_4]_2$ ). Este fenómeno es consecuencia de la disminución de la densidad electrónica en los orbitales  $\pi$  del molibdeno. Como consecuencia de ello<sup>158</sup> el enlace  $\text{Mo}=\text{O}$  se refuerza y aumenta la frecuencia de las vibraciones de tensión  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ .

Aunque el  $[\text{MoO}_2(\text{DMF})_4][\text{BF}_4]_2$  es fácilmente aislable, el análogo con  $\text{DMSO}$  preparado en disolución no pudo ser aislado. Sus disoluciones presentan conductividades y espectro UV-Vis totalmente análogo al  $[\text{MoO}_2(\text{DMF})_4][\text{BF}_4]_2$ , pero todos los intentos de aislarlo conducen irremediabilmente al desarrollo de coloraciones azules en los productos precipitados.

Tabla 2.8:  
Datos de Infrarrojo para las especies iónicas de Mo(VI)

Compuesto	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$	$\nu(\text{E}=\text{O})$ (E = C, S)	$[\text{BF}_4]$	$\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$
$[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{DMF})_3][\text{BF}_4]$	943, 914	1657	622, 551	337
$[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{DMSO})_3][\text{BF}_4]$	918, 890	1033	≈ 600	337
$[\text{MoO}_2(\text{DMF})_4][\text{BF}_4]_2$	947, 911	1641	≈ 600	—

### 2.1.4. - Preparación de aductos $MoO_2X_2(L)_2$ (X = F, Br)

Los aductos  $MoO_2X_2(DMSO)_2$  (X = F, Br) se han obtenido de modo similar al  $MoO_2Cl_2(DMSO)_2$ , es decir, mediante adición de DMSO a las disoluciones acuosas de  $MoO_3$  en HX preparadas tal y como se ha descrito en el apartado 2.1.1. y 2.1.2.1., con rendimientos superiores al 85 %.

Los aductos  $MoO_2X_2(DMF)_2$  (X = F, Br) se han obtenido disolviendo los compuestos  $MoO_2X_2(DMSO)_2$  en DMF caliente y posterior precipitación por adición de dietiléter. Análogamente, los aductos  $MoO_2X_2(OPPh_3)_2$  (X = F, Br) son fácilmente obtenidos por adición de  $OPPh_3$  a una disolución de  $MoO_2X_2(DMSO)_2$  en acetona y posterior precipitación con éter etílico, de un modo similar al descrito en el apartado 2.1.2.2.

Por último, los aductos  $MoO_2X_2(L)_2$  (X = F, Br; L = DMF,  $OPPh_3$ ) también se pueden obtener a partir de  $MoO_2Cl_2(L)_2$  vía especies catiónicas. Para ello se trata una disolución de  $MoO_2Cl_2(L)_2$  en acetona con la cantidad estequiométrica de  $TiBF_4$  (relación molar 1:2), filtrando el  $TiCl$  formado. A la disolución transparente resultante conteniendo las especies iónicas, se le adiciona la sal potásica correspondiente al haluro que se desea introducir. Una vez filtrado el  $KBF_4$  formado, puede aislarse en compuesto deseado por simple adición al medio de éter etílico.



Las propiedades de los productos obtenidos son coincidentes con las mencionadas en la bibliografía, en el caso de las especies previamente conocidas, o concuerdan con lo esperado, en el caso de las especies desconocidas con anterioridad. Sus bandas características de I.R. se encuentran recopiladas en la Tabla 2.9.

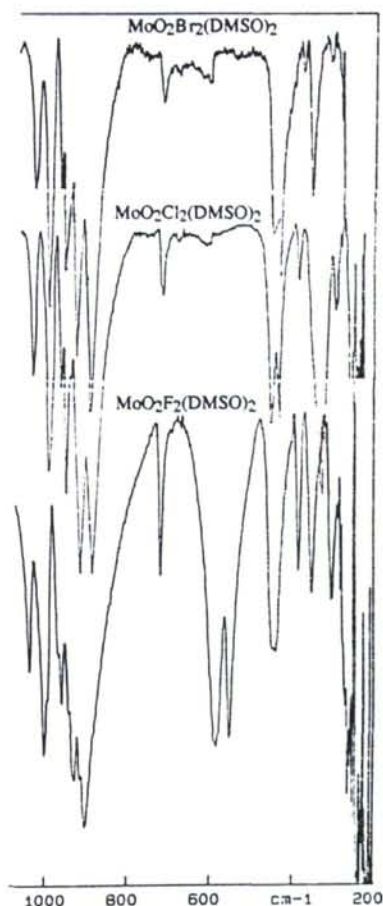


Tabla 2.9:

Datos de Infrarrojo para las especies  $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Br}$ ) ( $\text{L} = \text{DMF}, \text{DMSO}, \text{OPPh}_3$ )

Compuesto	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$	$\nu(\text{E}=\text{O})$ ( $\text{E} = \text{S}, \text{C}, \text{P}$ )	$\nu(\text{Mo}-\text{X})$
$\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{DMSO})_2$	928, 900	1039, 1002	353
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$	919, 891	1030, 993	353
$\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{DMF})_2$	948, 913	1638	298
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMF})_2$	949, 907	1649	347
$\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{OPPh}_3)_2$	950, 917	1165	307
	(106)		
$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPPh}_3)_2$	945, 902	1172	320
	(106, 192)		

Todos los intentos de introducir el anión yoduro ( $\text{I}^-$ ) en este tipo de especies, resultaron infructuosos por la aparición de coloraciones rojizas en disolución. Esto es debido al carácter reductor del anión yoduro, incompatible con un centro fuertemente oxidante como es el molibdeno(VI). Por las mismas razones, no se pudieron preparar los derivados análogos  $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})_2$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{SCN}, \text{CN}$ ).

## 2.2.- COMPUESTOS DE ADICIÓN DE LOS HALUROS DE MONOXOMOLIBDENO(IV), $MoOX_2L_n$

Este tipo de especies son conocidas desde 1970<sup>193</sup> para una amplia gama de ligandos fosfina. En dicho trabajo se utiliza el molibdato sódico como producto de partida haciéndole reaccionar con alquilarilfosfinas en medio etanólico, estando presente una pequeña cantidad de HCl. La labilidad de los complejos  $MoOCl_2L_3$  hace de ellos potenciales precursores para la preparación, por reacciones de intercambio, de un más amplio rango de complejos de oxomolibdeno(IV),<sup>193</sup> posibilidad que hasta la fecha no ha sido explorada.

Otras rutas comúnmente utilizadas en la síntesis de estos compuestos utilizan  $MoCl_4(EtCN)_2$ <sup>170</sup> y el  $MoCl_4(THF)_2$ ,<sup>173</sup> operando en etanol en presencia de la fosfina adecuada y cantidades controladas (equimoleculares) de agua.

Todos los compuestos aislados,<sup>150,170,173,193,203,258,272</sup> contienen fosfinas terciarias y responden a la formulación  $MoOX_2(PR_3)_3$  ( $X = Cl, Br, I, NCO, NCS$ );  $PR_3 = MePPh_2, EtPPh_2, PPr^nPh_2, Me_2PPh, Et_2PPh, PPr^n_2Ph, PBu^n_2Ph, PMe_3, Ph_2P-CH_2-CH_2-PPh_2, cis-Ph_2P-CH=CH-PPh_2, Me_2P-CH_2-CH_2-PMe_2, MeC[CH_2PPh_2]_3$ . En ningún caso se han introducido especies distintas de las fosfinas para obtener familias del tipo  $MoOX_2(L)_3$  con ligandos O-dadores, N-dadores, etc... incluso con otros P-dadores.

### 2.2.1.- $MoOX_2L_n$ vía desoxigenación de $MoO_2X_2L_n$

Un tipo de reacción de los compuestos de dioxomolibdeno(VI) frecuentemente utilizado en catálisis<sup>1,2,21-24,26,32-34,37,41,42,60,76,149,198,199</sup> de oxotransferencia es la eliminación de un átomo de oxígeno mediante la utilización de un oxoaceptor, dando lugar a especies de monoxomolibdeno(IV). Entre los aceptores de oxígeno más frecuentemente utilizados figuran de modo destacado las fosfinas y en menor medida los fosfitos.



Aunque de este modo es posible generar especies de monoxomolibdeno(IV) *in situ*, estas generalmente no son aisladas por este procedimiento, sino simplemente utilizadas como una etapa intermedia en el proceso de transferencia de átomo de oxígeno vía catalítica.

Por lo general, este tipo de reacciones se han utilizado con fines sintéticos (de especies de monoxomolibdeno(IV) monoméricas) sólo en un pequeño número de casos, generalmente cuando en la esfera de coordinación del molibdeno se encuentran presentes ligandos S-dadores.<sup>1,38,40,76,198,199,224</sup>

Cuando se intenta realizar este tipo de reacción con especies que únicamente tienen ligandos O-, N-dadores, la eliminación del átomo de oxígeno transcurre de modo parcial y no se aíslan los monómeros de oxomolibdeno(IV)<sup>35</sup> sino las especies dinucleares del tipo  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{L})_4$  (L = acac, oxinato).

El único intento por nosotros conocido de eliminación del oxígeno desde un diclorodioxomolibdeno(VI) data del año 1986,<sup>146</sup> donde se investiga el comportamiento de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Py})_2$  frente a trifenilfosfina. Únicamente se consigue obtener la especie dinuclear<sup>146</sup> de Molibdeno(V)  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{Py})_4$ , similar a la descrita por Mitchell en 1963<sup>145</sup> implicando bipyridina,  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{Bipy})_2$ . Holm<sup>59</sup> postula la especie  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{DMF})_4$  preparada *in situ* por reacción de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  frente a  $\text{Ph}_2\text{MeP}$  en DMF, pero tal especie no fue aislada ni caracterizada.

Esto nos hizo pensar en la posibilidad de realizar la eliminación del oxígeno en las especies diclorodioxomolibdeno(VI) previamente estudiadas a fin de aislar y caracterizar los derivados de Molibdeno(IV). El primer problema encontrado al intentar obtener este tipo de especies radica en la elección del compuesto de dioxomolibdeno(VI) y del disolvente.

Por nuestra parte, hemos utilizado el  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  como producto de partida para la preparación de complejos de oxomolibdeno(IV). La utilización del derivado análogo con DMSO resulta más adecuada, como se verá más adelante, para la preparación de los derivados de monoxomolibdeno(V), aunque el tratamiento con exceso de  $\text{PPh}_3$  también conduce a especies de oxomolibdeno(IV).

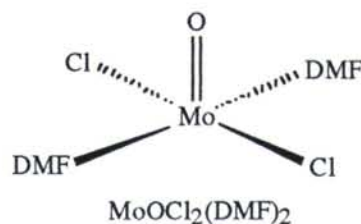
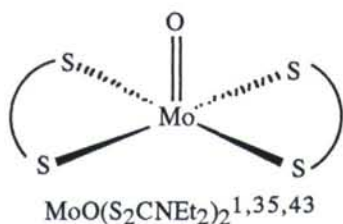
El tratamiento del  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  con exceso de  $\text{PPh}_3$ , operando en DMF como disolvente, conduce a una disolución de color pardo-rojizo, de la que se puede separar por adición de dietiléter un sólido pardo oscuro de formulación  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  con un rendimiento superior a 90 %. El compuesto obtenido es soluble en metanol, etanol, acetona y DMF. Su espectro I.R. presenta una banda a  $971\text{ cm}^{-1}$ . La presencia de una única banda muy intensa en la región  $940\text{-}980\text{ cm}^{-1}$  se corresponde con la vibración  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  de una unidad monoxomolibdeno(IV),<sup>99,170</sup> del tipo  $\text{L}_n\text{Mo}=\text{O}$ ,<sup>38</sup> similar a las especies  $\text{MoOCl}_2(\text{PR}_3)_3$  ya mencionadas.

Este compuesto de monoxomolibdeno(IV) es, hasta la fecha, la primera especie de oxomolibdeno(IV) monomérica teniendo en su esfera de coordinación únicamente átomos de halógeno y oxígeno. Si la reacción transcurre a temperatura ambiente precisa un tiempo de reacción de 20-24 horas. Por el contrario, si transcurre a  $100^\circ\text{C}$  la reacción finaliza al cabo de una hora.



Este tipo de especies, como muchas otras de monoxomolibdeno(IV), son fácilmente identificables por la facilidad con que se reoxidan rápidamente en disolución al adicionar DMSO con desprendimiento de dimetilsulfuro.

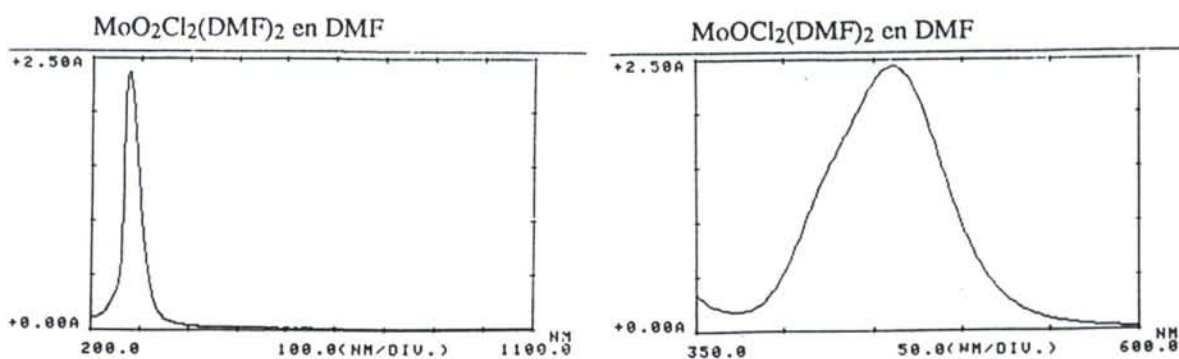
Por analogía con las especies ya conocidas<sup>1,20,35,43,54,56,57,137,151,152</sup> de monoxomolibdeno(IV), no debe resultar sorprendente un compuesto del tipo  $MoOCl_2(DMF)_2$ , conteniendo molibdeno pentacoordinado, aunque no se dispone de ninguna prueba que confirme esta suposición.



El tratamiento de  $MoO_2Cl_2(DMF)_2$  con fosfinas y fosfitos ( $PEt_3$ ,  $PBu_3$ ,  $P(OMe)_3$ ,  $P(OPr)_3$ ,  $P(OBu)_3$  y  $P(OPh)_3$ ), conduce también a la obtención de disoluciones de características similares a la obtenida con  $PPh_3$ . El tratamiento de estas disoluciones con dietiléter conduce a la formación de aceites de color pardo que no han podido ser suficientemente caracterizados.

No obstante, el espectro de I.R. de estos productos muestra una única banda en torno a  $960-980\text{ cm}^{-1}$  característica de los complejos de monoxomolibdeno(IV).<sup>31,38,99,170,194</sup> En el I.R. también aparecen bandas debidas a las vibraciones  $\nu(P=O)$  correspondientes a los óxidos de fosfina y a los fosfatos formados vía transferencia de átomo de oxígeno.

Por otro lado nos encontramos, del mismo modo que en el I.R., una clara diferencia en el espectro UV-Vis entre los haluros de dioxomolibdeno(VI) y los de monoxomolibdeno(IV). Los de dioxomolibdeno(VI) presentan habitualmente una sola banda sita a  $280-300\text{ nm}$  (ultravioleta) en tanto que los de monoxomolibdeno(IV) presentan también una banda a  $450-460\text{ nm}$  (visible).



Por último destacar su facilidad para reaccionar con agentes potencialmente donantes de átomo de oxígeno, sufriendo una oxidación hasta dioxomolibdeno(VI). El caso más típico sería el de la reacción frente a DMSO, y como consecuencia de ello la liberación de dimetilsulfuro. Dicha reacción se pone de manifiesto por el fuerte olor característico del dimetilsulfuro y la desaparición progresiva de la banda del UV-Vis. Es precisamente en esta propiedad, sensibilidad a la oxidación en disolución, donde radica su interés en reacciones de oxotransferencia vía catalítica.

En la Tabla 2.10 se recogen las bandas más características en I.R. de los productos de reducción de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  y  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  con fosfinas y fosfitos que no han podido ser bien caracterizados.

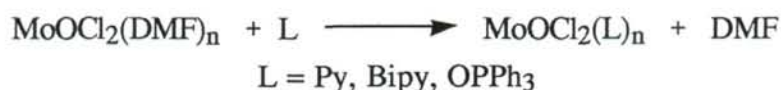
**Tabla 2.10:**

Datos de Infrarrojo los productos de reacción con otros ligandos P-coordinados

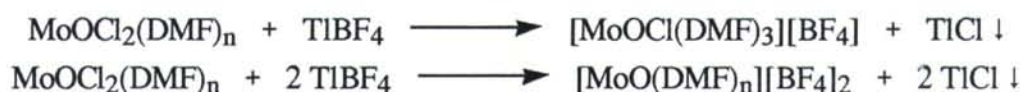
	Compuesto	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$	$\nu(\text{P}=\text{O})$
PEt <sub>3</sub>	$\text{MoOCl}_2(\text{OPEt}_3)_n$	966	1153
	$\text{MoOCl}_2(\text{PET}_3)_n$	959	—
PBu <sub>3</sub>	$\text{MoOCl}_2(\text{OPBu}_3)_n$	968	1160
P(OMe) <sub>3</sub>	$\text{MoOCl}_2(\text{OP(OMe)}_3)_n$	977	1160
	$\text{MoOCl}_2(\text{P(OMe)}_3)_n$	978	—
P(OPr) <sub>3</sub>	$\text{MoOCl}_2(\text{OP(OPr)}_3)_n$	977	1163
	$\text{MoOCl}_2(\text{P(OPr)}_3)_n$	975	—
P(OBu) <sub>3</sub>	$\text{MoOCl}_2(\text{OP(OBu)}_3)_n$	977	1160
	$\text{MoOCl}_2(\text{P(OBu)}_3)_n$	970	—
P(OPh) <sub>3</sub>	$\text{MoOCl}_2(\text{OP(OPh)}_3)_n$	986	1160

### 2.2.2.- Reacciones de sustitución en $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$

La adición de Py ó Bipy a una disolución de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_n$  en acetona recientemente desaireada, tiene como resultado inmediato el desplazamiento de la DMF y la introducción del ligando deseado, formándose un precipitado del aducto correspondiente. Por otro lado la adición de  $\text{OPPh}_3$  conduce a la formación del un compuesto análogo, que puede ser precipitado por adición de dietiléter. Los resultados analíticos y espectroscópicos confirman la formulación propuesta;  $\text{MoOCl}_2(\text{Py})_2$ ,  $\text{MoOCl}_2(\text{Bipy})$  y  $\text{MoOCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ .

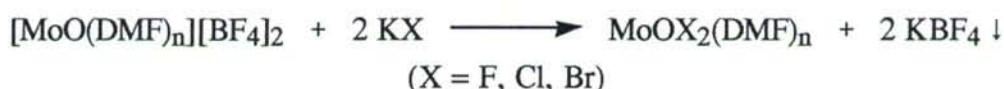


Por otra parte la reacción de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_n$  con  $\text{TlBF}_4$  en acetona y DMF conduce a la eliminación del anión cloruro en forma de  $\text{TlCl}$ . Los productos resultantes son de naturaleza iónica, del tipo  $[\text{MoOCl}(\text{DMF})_3][\text{BF}_4]$  o  $[\text{MoO}(\text{DMF})_n][\text{BF}_4]_2$  dependiendo de la relación molar Mo/Tl utilizada.

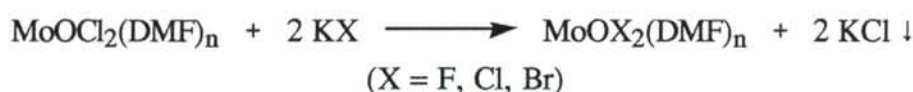


El primero de ellos puede ser aislado, por adición de dietiléter, en forma de un precipitado pardo-naranja. Esta especie presenta una conductividad concordante con la esperada para un electrolito 1:1. Presenta en el I.R. el patrón característico de una unidad {MoO}<sup>2+</sup>, con una única banda muy intensa a 967 cm<sup>-1</sup> debida a la vibración ν(Mo=O). Todos los datos espectroscópicos, junto con los derivados del análisis elemental en C, H, N, Mo, Cl concuerdan con la formulación propuesta para esta especie, [MoOCl(DMF)<sub>3</sub>][BF<sub>4</sub>]. En cambio el producto [MoO(DMF)<sub>n</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, presumiblemente presente en disolución, no ha podido ser aislado como sólido de composición bien definida.

Estas especies iónicas pueden regenerar especies neutras por adición de un halogenuro alcalino.



Estos compuestos también pueden obtenerse mediante la reacción del aducto MoOCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>n</sub> con un halogenuro alcalino.



En la Tabla 2.11 que sigue se recogen las bandas de I.R. características de estos compuestos y las señales de RMN <sup>1</sup>H en aquellos compuestos en los que su solubilidad en los disolventes habitualmente utilizados así lo ha permitido.

**Tabla 2.11:**  
Datos de Infrarrojo y RMN <sup>1</sup>H para las especies MoOCl<sub>2</sub>(L)<sub>n</sub>

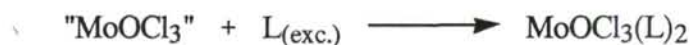
Compuesto	ν(Mo=O)	Otras	acetona-d <sub>6</sub>
MoOCl <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub>	971	ν(C=O) 1642	δ = 7.94 (s, 1, H-CO-) δ = 2.76 (s, 3, CH <sub>3</sub> -N-) δ = 2.94 (s, 3, CH <sub>3</sub> -N-)
MoOCl <sub>2</sub> (OPPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	952	ν(P=O) 1170	δ = 7.9-7.3 (m, 15, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
MoOCl <sub>2</sub> (Py) <sub>2</sub>	944	—	
MoOCl <sub>2</sub> (Bipy)	961	947	
MoOF <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub>	968	ν(C=O) 1643	δ = 7.94 (s, 1, H-CO-) δ = 2.76 (s, 3, CH <sub>3</sub> -N-) δ = 2.94 (s, 3, CH <sub>3</sub> -N-)
MoOBr <sub>2</sub> (DMF) <sub>2</sub>	963	ν(C=O) 1642	δ = 7.98 (s, 1, H-CO-) δ = 2.84 (s, 3, CH <sub>3</sub> -N-) δ = 2.98 (s, 3, CH <sub>3</sub> -N-)
MoOI <sub>2</sub> (DMF) <sub>3</sub>	977	ν(C=O) 1641	δ = 7.97 (s, 1, H-CO-) δ = 2.80 (s, 3, CH <sub>3</sub> -N-) δ = 2.96 (s, 3, CH <sub>3</sub> -N-)
[MoOCl(DMF) <sub>3</sub> ][BF <sub>4</sub> ]	967	ν(C=O) 1648 [BF <sub>4</sub> ] 1123-1030	



### 2.3.- COMPUESTOS DE ADICION DE LOS HALUROS DE MONOXOMOLIBDENO(V), $\text{MoOX}_3\text{L}_2$

Para la preparación del  $\text{MoOCl}_3$  se conocen una variedad de rutas sintéticas desarrolladas en la década de los 60,<sup>175,176,179,252,253,277,278</sup> y especialmente el tratamiento de  $\text{MoCl}_5$  con  $\text{SO}_2$  líquido<sup>179,252</sup> o con  $\text{Cl}_2\text{SO}^{252}$  (ambas precisan varios días) y la reducción de  $\text{MoOCl}_4$ .<sup>99,142,179,252</sup> El  $\text{MoOBr}_3$  se obtiene por bromación del metal<sup>252,254</sup> y por tratamiento del  $\text{MoO}_2\text{Br}_2$  con  $\text{PBr}_5$ .<sup>252</sup>

Los haluros  $\text{MoOX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) en presencia de disolventes coordinantes se asocian a ellos, pudiéndose cristalizar muchos aductos<sup>45,112,118,167,176,236,248,249</sup> de composición  $\text{MoOX}_3\text{L}_2$  ( $L =$  ligando monodentado o 1/2 bidentado). El  $\text{MoOCl}_3$  se utiliza para la preparación de compuestos de adición o sustitución añadiendo directamente el ligando orgánico a disoluciones o suspensiones del haluro en medios no acuosos.<sup>44,99</sup>



Por nuestra parte hemos encontrado que es posible sintetizar algunos compuestos de este tipo de un modo mucho más sencillo. En principio se pretendía buscar una ruta para sintetizar el  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  haciendo reaccionar  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  con  $\text{PPh}_3$ . La fosfina reduce al dioxomolibdeno(VI) hasta monoxomolibdeno(IV) y este se reoxida hasta dioxomolibdeno(VI), por acción del DMSO coordinado. El óxido de trifenilfosfina formado permanecería coordinado al molibdeno y el DMSO sería completamente eliminado al ser transformado en dimetilsulfuro.

Sorprendentemente, la especie aislada resultó ser el  $\text{MoOCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$ , compuesto preparado por Horner<sup>176</sup> y otros autores.<sup>138,139,175,192,279</sup>

El compuesto, se obtiene inicialmente con un rendimiento cercano al 60 % en base al molibdeno. Si tenemos en cuenta que el producto de la reacción contiene 3 átomos de cloro por molibdeno, esto supone un 90 % del posible rendimiento máximo en las condiciones de operación. Finalmente el proceso ha sido optimizado pudiéndose alcanzar rendimientos de hasta el 95 % mediante la incorporación al medio de reacción de ácido clorhídrico concentrado. El resultado es una ruta preparativa sumamente sencilla, que no requiere más de 1-2 horas.

Tanto los resultados analíticos como el I.R. son concordantes con los referidos en la bibliografía<sup>176</sup> para  $\text{MoOCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$ . Sin embargo el punto de fusión del producto aislado por nosotros es muy superior (276-278°C) al valor referido por Horner<sup>176</sup> (221-224°C) lo que nos induce a pensar que el valor referido por este autor<sup>176</sup> constituye un error o es el correspondiente a un compuesto notablemente contaminado con impurezas.

Dada la repetitividad de estos resultados, se ha preparado el compuesto por la ruta descrita por Horner,<sup>176</sup> obteniéndose en tal caso productos cuyos puntos de fusión oscilan entre 202-223°C. Un estudio más detallado del espectro I.R. de tales productos revela la presencia de cantidades significativas del compuesto de dioxomolibdeno(VI),  $MoO_2Cl_2(OPPh_3)_2$ , junto con el de monoxomolibdeno(V),  $MoOCl_3(OPPh_3)_2$ .

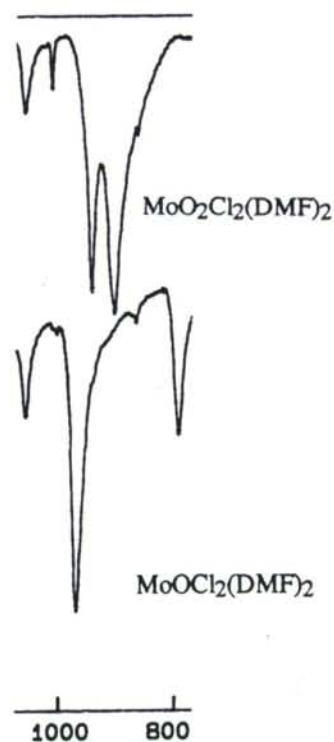
Operando de modo similar, en presencia de HCl, se han aislado los compuestos  $MoOCl_3(HMPA)_2$ ,  $MoOCl_3(PyHCl)_2$  y  $MoOCl_3(Bipy)$ . Asimismo, se ha aislado  $MoOBr_3(OPPh_3)_2$  mediante tratamiento de  $MoOCl_3(OPPh_3)_2$  con  $TiBF_4$ , seguido de filtración del  $TiCl$  formado y adición de KBr.



Tanto los compuestos  $MoOCl_3(OPPh_3)_2$ <sup>138,139,175,176,192,279</sup> como  $MoOCl_3(HMPA)_2$ ,<sup>138</sup>  $MoOCl_3(Bipy)$ <sup>145,165,175,177,178</sup> y  $MoOBr_3(OPPh_3)_2$ <sup>192</sup> ya habían sido preparados previamente, siendo la principal novedad que la ruta aquí utilizada es considerablemente más sencilla.

Los compuestos de monoxomolibdeno(V) presentan una serie de peculiaridades que permiten diferenciarles de los de monoxomolibdeno(IV) y dioxomolibdeno(VI).

Los datos obtenidos del espectro I.R. permiten diferenciar claramente los compuestos de dioxomolibdeno(VI), dado que presentan dos bandas muy intensas en la región  $\nu(Mo=O)$ , de las especies monoxomolibdeno(IV,V), que únicamente presentan una banda en la misma región. Dicha única banda se encuentra a números de onda mayores, debido a la mayor fortaleza del enlace en comparación con dicho enlace en un compuesto de dioxomolibdeno(VI). No obstante, la similitud mostrada en espectroscopía I.R. entre los compuestos de monoxomolibdeno(IV) y de monoxomolibdeno(V) hace imposible su diferenciación.



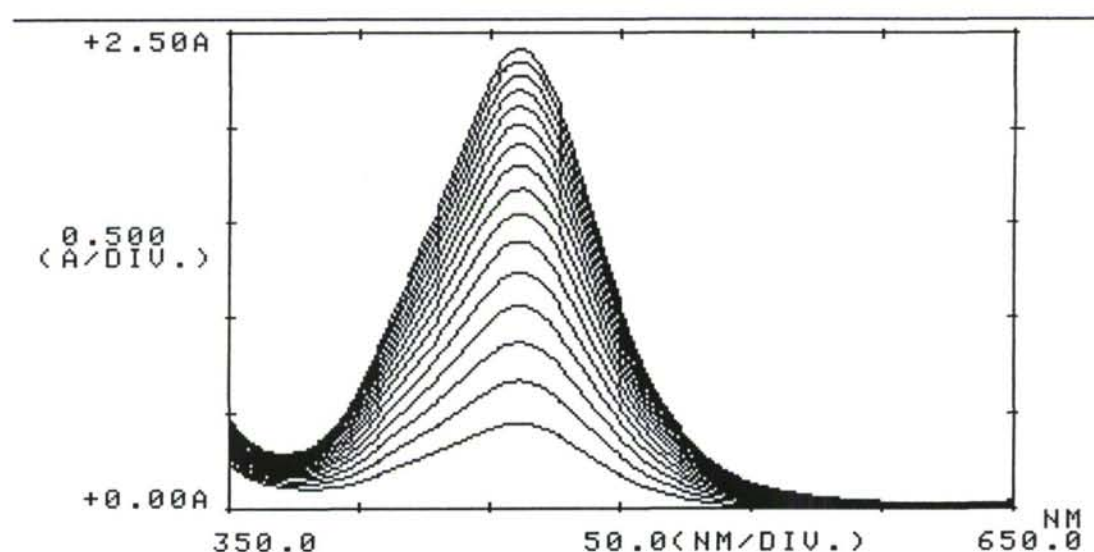
Sin embargo, la diferenciación entre los compuestos de monoxomolibdeno(IV) y de monoxomolibdeno(V) puede ser fácilmente realizada mediante el estudio de su espectro UV-Vis, en el caso de aquellas especies suficientemente solubles como para poder realizarles dicho estudio. Los haluros de monoxomolibdeno(IV) presentan una banda a 450-460 nm, mientras que los de monoxomolibdeno(V) no presentan ninguna banda en esta región, presentando en cambio dos bandas mucho menos intensas en torno a 300 y 700 nm (ver apéndice 7.5).

Por último, otra diferencia importante entre los compuestos de monoxomolibdeno(V) y los de monoxomolibdeno(IV) que permite reconocerlos fácilmente reside en su distinto comportamiento frente a oxidantes como el aire o el DMSO, y reductores como  $\text{PPh}_3$ .

Los compuestos de oxomolibdeno(IV) se oxidan rápidamente con DMSO, desapareciendo la coloración. La intensidad de la banda a 450-460 nm disminuye hasta desaparecer al cabo de pocos minutos a temperatura ambiente.

Los compuestos de monoxomolibdeno(V) no se ven afectados por los agentes oxidantes y reductores mencionados, y su espectro UV-Vis no se ve modificado en ninguno de los dos casos, en el curso de varias horas a temperatura ambiente.

Atención especial merece el derivado con bipyridina,  $\text{MoOCl}_3(\text{Bipy})_2$ , del que se han indicado existen dos isómeros,<sup>177,178</sup> uno rojo y otro verde. Nosotros únicamente hemos sido capaces de obtener uno de ellos, de color rojo teja. Dicho compuesto se obtiene de modo repetitivo, con rendimientos más elevados que los descritos en bibliografía. Nuestros resultados no permiten confirmar la existencia del isómero verde.



Oxidación al aire de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$ .  
 Concentración inicial de  $[\text{MoOCl}_2] = 10^{-4}$  M.  
 La oxidación se completa al cabo de 60 minutos.

### **3.- OTRAS ESPECIES DE OXOMOLIBDENO**

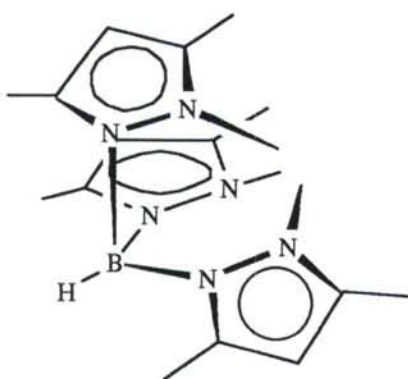


### 3.0.- INTRODUCCION

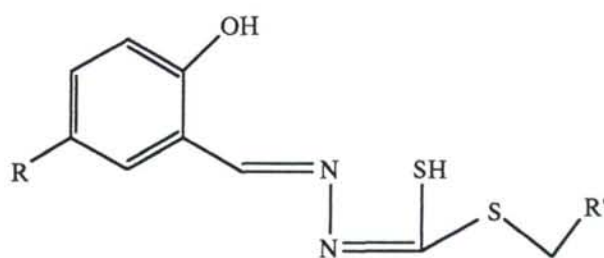
El interés en la química de las especies conteniendo ácido piridín-2,6-dicarboxílico (ácido dipicolínico,  $H_2dpc$ )<sup>280</sup> o su forma dianiónica ( $dpc$ ) ha conducido a la preparación de un gran número de complejos con metales de transición di- o trivalentes, en los que el ligando  $dpc$  puede estar coordinado de varias formas.<sup>281</sup> De ellas, la forma tridentada meridional es la más común,<sup>282-288</sup> pero hay algunos ejemplos de otros modos de coordinación tales como coordinación facial,<sup>289,290</sup> puente entre dos átomos metálicos,<sup>291</sup> a veces conduciendo a la formación de polímeros,<sup>292</sup> y coordinación bidentada N-O,<sup>293-295</sup>

Varios compuestos han sido también preparados con ligandos similares, derivados de la sustitución del grupo carbonilo por un metileno, es decir, implicando un cambio efectivo del grupo terminal R-CO-O- por el grupo terminal R-CH<sub>2</sub>-O- (piridín-2,6-dimetanolato)<sup>21,55,68</sup> o incluso por el grupo terminal R-CH<sub>2</sub>-S- (piridín-2,6-dimetanotiolato).<sup>55,66</sup>

Los complejos de oxomolibdeno con ligandos estrechamente relacionados con el dipicolinato que merecen mayor atención son del tipo  $MoO_2(L-NO_2)(L')$  (siendo  $L'$  un ligando neutro monodentado y  $L-NO_2$  un ligando tridentado dianiónico N,O,O-coordinado) descritos por Holm<sup>21</sup> y que poseen una estructura octaédrica distorsionada. También se citan en este mismo trabajo compuestos de esta clase en la forma de especie dinuclear de molibdeno(V) con un puente ( $\mu$ -oxo), manteniendo por tanto una unidad central  $\{Mo_2O_3\}^{4+}$ . Existen varios estudios en los que se muestra interés por las especies del tipo  $MoO_2(\text{tridentado})(L)$ , siendo  $L$  un ligando neutro monodentado<sup>12,55,296-300</sup> para varios ligandos tridentados, siendo característicos los representados seguidamente.

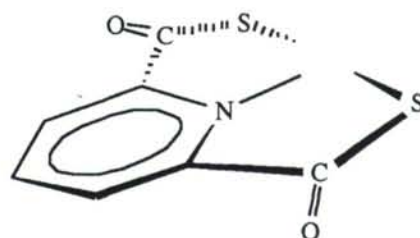


$[HB(Me_2Pz)_3]^-$ <sup>4,27,86,87,93,181,182,301-305</sup>



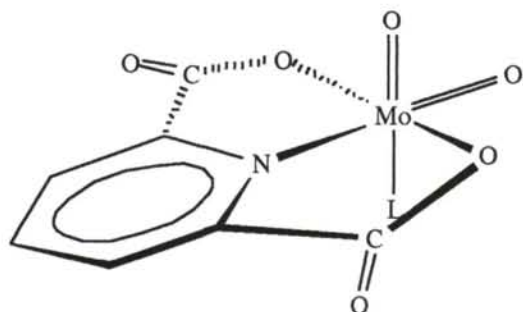
$L-NO_2$ <sup>56,57</sup>

Un tipo de ligando muy similar que también ha suscitado atención es el  $H_2dptc$ , ácido piridín-2,6-bis(tiocarboxílico).<sup>280</sup> En un artículo del año 1994<sup>280</sup> se describe el  $dptc$  como un ligando tridentado plano. Dada la similitud entre el  $dptc$  y el  $dpc$ , resulta lógico asumir que el  $dpc$  será también un ligando dianiónico plano.



Para esta clase de especies, se describe una geometría octaédrica distorsionada (común a la mayoría de las especies dioxomolibdeno)<sup>46</sup> en la que la coordinación del ligando tridentado es de modo meridional, ocupando el N la posición central.<sup>55</sup>

En cuando a los dipicolinatos de dioxomolibdeno(VI), sólo tenemos conocimiento de una referencia marginal en una publicación del año 1978.<sup>12</sup> Allí se describe la preparación del dioxo(piridín-2,6-dicarboxilato)(haxametilfosforamida)molibdeno(VI),  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$ , obtenido partiendo del  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ .



$\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})^{12}$

En estos estudios se describe al compuesto  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$  como una especie octaédrica<sup>12</sup> en la que los dos grupos oxo estarían en posición *cis*- como ya es habitual, y el ligando dpc (totalmente plano) tendría una coordinación tridentada dianiónica meridional, aunque tal estructura no ha sido confirmada.

El compuesto  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$  fué caracterizado mediante el punto de fusión (240-243°C),<sup>12</sup> I.R. ( $\nu_{\text{Mo=O}}$  935 y 912  $\text{cm}^{-1}$ )<sup>12</sup> y RMN<sup>11</sup> tanto RMN <sup>1</sup>H como RMN <sup>13</sup>C.

En este trabajo se hace mención a la existencia del complejo  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{H}_2\text{O})$ . Tras consultar el trabajo original hemos podido comprobar<sup>306</sup> que tal mención constituye un error por cuando allí no se hace ninguna referencia a este compuesto, y si al relacionado  $\text{MoO}(\text{O}_2)(\text{dpc})(\text{H}_2\text{O})$  conteniendo un grupo peroxo.

Más recientemente el  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$  ha sido utilizado como producto de partida para la preparación de molibdoxaziridinas<sup>11,12,307</sup> y como catalizadores en reacciones de aminación de alquenos por hidroxilaminas.<sup>135</sup> En este último caso se compara su actividad catalítica con la del  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  en las mismas condiciones.

En el trabajo de Moller<sup>11</sup> de 1993, sobre molibdoxaziridinas se postula la especie  $\text{MoO}(\text{dpc})(\text{HMPA})$  generada por reducción de  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$  con trialquilfosfinas y trialquilfosfitos, así como la especie dinuclear de Molibdeno(V),<sup>1,59,308</sup>  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{HMPA})_2$ . En ningún caso fueron aisladas ni caracterizadas ninguna de estas especies sino simplemente postuladas como productos intermedios en una de las rutas sintéticas utilizadas.

### 3.1.- DIPICOLINATOS DE OXOMOLIBDENO

#### 3.1.1.- Dipicolinatos de Dioxomolibdeno(VI): $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{L})$

El ligando piridín-2,6-dicarboxilato (dipicolinato) es tridentado-dianiónico y plano, y una vez coordinado como ligando quelato, genera en el molibdeno ciclos de 5 eslabones, lo que confiere a tal agrupación una estabilidad adicional. Según esto, el desplazamiento de los dos aniones cloruro y uno de los ligandos neutros monodentados por el dipicolinato debería estar favorecido.

Sin embargo, en la práctica se presentan ciertas limitaciones cuando se intenta la síntesis de dipicolinatos a partir de los haluros en los disolventes orgánicos comunes. Si se utiliza el ligando en su forma ácida, operando en metanol (disolvente en el que los haluros son apreciablemente solubles) se obtiene un compuesto blanco, cristalino, que resulta ser el dipicolinato de metilo. Al propio tiempo las disoluciones en metanol son poco estables lo que se evidencia por la aparición progresiva de un color azul. Algo similar sucede operando en diclorometano.

Lo más eficaz es utilizar el dipicolinato en forma de sal sódica o de plata, conduciendo a la precipitación de los cloruros como  $\text{NaCl}$  ó  $\text{AgCl}$ . Los resultados más satisfactorios se obtienen operando en acetona como disolvente. Los compuestos utilizados fueron el  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  y el  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ . Ambos conducen a similares resultados, si bien la utilización del primero conduce a rendimientos ligeramente más elevados.

El tratamiento de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  con la cantidad estequiométrica del dipicolinato de sodio (o plata) en acetona, conduce a una disolución totalmente exenta de cloruros, presumiblemente de  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMF})$ . Cuando la operación se realiza a temperatura ambiente, requiere un tiempo de reacción de 24 horas para que el desplazamiento de los cloruros sea total, pero si se realiza a reflujo ( $60-65^\circ\text{C}$ ) el tiempo de reacción puede ser reducido hasta 20-30 minutos.



A partir de la disolución puede aislarse la especie presente por precipitación con dietiléter, o bien puede utilizarse como reactivo para llevar a cabo reacciones de desplazamiento de ligando neutro, pudiendo así obtener los derivados  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{L})$ .



El complejo de DMF,  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMF})$ , puede transformarse en el de DMSO,  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$ , no siendo posible la reacción inversa.





Dado que la DMF es más fácil de desplazar que el DMSO, se ha utilizado el derivado de DMF para la preparación de otros derivados. Por este procedimiento, se produce el total intercambio del ligando al cabo de 5 minutos. De esta forma se han obtenido los complejos  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{L})$  ( $\text{L} = \text{DMF}, \text{DMSO}, \text{HMPA}, \text{OPPh}_3, \text{PyO}, \text{Py}, 1/2 \text{ Bipy}, 2\text{-pic}, 3\text{-pic}, 4\text{-pic}, \text{Et}_3\text{N}, \text{Pr}_3\text{N}$  y  $\text{Bu}_3\text{N}$ ). De todos ellos, los derivados con DMF, DMSO y HMPA muestran ser algo sensibles fotolíticamente, aunque pueden ser mantenidos durante periodos de tiempo muy largos (2-3 años) sin descomposición aparente, siempre que sean almacenados en la oscuridad.

Los compuestos con algunos de los ligandos N-coordinados y PyO, puede prepararse mediante tratamiento de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2$  ( $\text{L} = \text{DMSO}, \text{DMF}$ ) con el ácido dipicolínico operando en exceso de ligando, lo que conduce a la formación del correspondiente hidrocloreuro que permanece en disolución mientras el producto deseado precipita de modo inmediato. De este modo se han obtenido los derivados  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{L})$  ( $\text{L} = \text{PyO}, \text{Py}$  y  $4\text{-pic}$ ) aunque los rendimientos son ligeramente inferiores a los obtenidos por el método más general anteriormente descrito.

El procedimiento sintético aquí descrito presenta con respecto al mencionado<sup>10,11,12</sup> para la preparación de  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$ , que utiliza como producto de partida  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ , varias ventajas. Mediante esta ruta el producto puede ser sintetizado en menos de 1 hora, utilizando productos de partida más sencillos, económicos y estables, y rendimientos más elevados.

La principal característica de las especies  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{L})$  es la presencia en el I.R. de dos bandas muy intensas,<sup>12</sup> una en la región  $880\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$  y la otra a  $920\text{-}940 \text{ cm}^{-1}$ , típica de la agrupación *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ . Además pueden apreciarse en cada caso las vibraciones específicas de cada ligando.

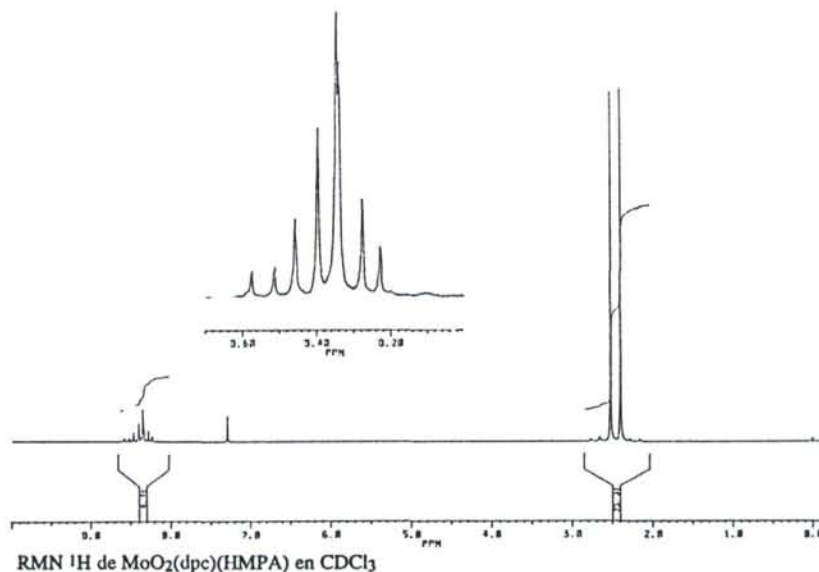
Así por ejemplo,  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMF})$  presenta en el infrarrojo las dos bandas de carbonilos características de los carboxilatos del ligando dipicolinato,  $\nu(\text{CO}_2)$  a  $1693$  y  $1489 \text{ cm}^{-1}$  ( $1620$  y  $1576 \text{ cm}^{-1}$  en el  $\text{Na}_2\text{dpc}$ ). Presenta además, otra banda de carbonilo,  $\nu(\text{C=O})_{\text{DMF}}$   $1637 \text{ cm}^{-1}$ , debida a la presencia del ligando DMF coordinado (en el  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  aparecerían dos bandas a  $1651$  y  $1637 \text{ cm}^{-1}$ ). En ambos casos, las bandas aparecen ligeramente desplazadas respecto a los productos de partida, a números de onda menores que en la DMF libre.<sup>275</sup>

$\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$  presenta bandas  $\nu(\text{CO}_2)$  a  $1707$  y  $1470 \text{ cm}^{-1}$ . En este caso aparece también una banda  $\nu(\text{S=O})$  a  $1081 \text{ cm}^{-1}$  característica del ligando coordinado a través del átomo de oxígeno (en el  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  aparecerían dos bandas a  $1034$  y  $993 \text{ cm}^{-1}$ ). La banda aparece ligeramente desplazada a números de onda menores que la de DMSO libre.<sup>273</sup>

En general, las bandas características del grupo carboxilato aparecen separadas  $\approx 200\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ , lo que se ha tomado como criterio de coordinación monodentada del carboxilato.<sup>273</sup>

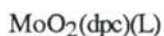
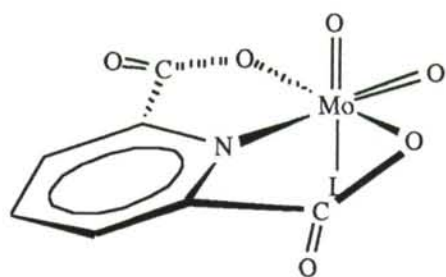
Los RMN  $^1\text{H}$  de los compuestos  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{L})$  ( $\text{L} = \text{DMF}, \text{DMSO}, \text{HMPA}$  y  $\text{OPPh}_3$ ) muestran un patrón característico de un sistema  $\text{AB}_2$ , donde puede apreciarse un multiplete en la zona de aromáticos<sup>11,280</sup> debido a los tres protones del anillo piridínico. El resto de las señales observadas son debidas al disolvente (P.j.  $\text{CHCl}_3$  7.26 ppm) y al ligando neutro monodentado que completa el octaedro de coordinación del molibdeno.

Como puede verse en el RMN  $^1\text{H}$  del compuesto  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$  mostrado seguidamente, se aprecia un multiplete (8 señales,  $\delta = 8.3\text{-}8.9$  ppm) correspondientes a los tres protones del anillo piridínico del ligando dipicolinato. Por otro lado se aprecia un doblete, centrado a  $\delta = 2.48$  ppm, correspondiente a los metilos del ligando HMPA y que integra 18 protones. El desdoblamiento de dicha señal es debido al acoplamiento  $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$  ( $^3\text{J}^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H} = 9.73$  Hz en acetona- $\text{d}_6$  y 9.73 Hz en  $\text{CDCl}_3$ )



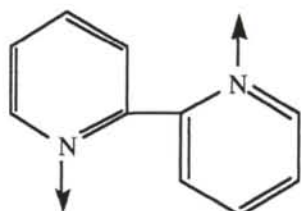
Desgraciadamente, los derivados con ligandos N-dadores no han podido ser caracterizadas mediante RMN  $^1\text{H}$  dada la escasa o nula solubilidad en los disolventes más comunes.

El único disolvente donde la mayoría de ellos es soluble es el DMSO, pero en tal caso (dado el exceso de DMSO respecto a la amina) las señales que aparecen se corresponden al ligando dipicolinato y a la amina libre que ha sido desplazada por el DMSO. En tales condiciones, la integración por separado de dichas señales, indican una relación dipicolinato-amina concordante con los datos analíticos obtenidos y las formulaciones propuestas. Así, para el compuesto  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{Bu}_3\text{N})$  aparece un multiplete (8 señales,  $\delta = 7.1\text{-}8.2$  ppm) asignado a los tres protones del dipicolinato. También aparece un conjunto de señales en la región 1-3 ppm de la  $\text{Bu}_3\text{N}$  libre.



L = DMF, DMSO, HMPA,  $\text{OPPh}_3$   
 PyO, Py, 1/2 Bipy, 2-pic, 3-pic, 4-pic  
 $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{Pr}_3\text{N}$ ,  $\text{Bu}_3\text{N}$

Este tipo de compuestos muy probablemente presentan una coordinación octaédrica distorsionada alrededor del molibdeno similar a la que se sugiere para el  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$ .<sup>11,12</sup> En esta disposición, el Nitrógeno piridínico del dipicolinato se sitúa en posición *trans*- con respecto a uno de los grupos oxo mientras que los grupos carboxilato están en *cis*- con respecto a los dos grupos oxo.<sup>11,12</sup> El ligando neutro se sitúa en *trans*- con respecto al otro grupo oxo.



Bipy

El derivado con biperidina, que responde a la formulación  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{Bipy})_{1/2}$  es insoluble en todos los disolventes disponibles, lo que hasta la fecha ha hecho imposible su caracterización definitiva a pesar del indudable interés de este compuesto, cuya composición sugiere un comportamiento inusual para la biperidina, actuando como ligando bidentado puente.

Los resultados analíticos y espectroscópicos se corresponden con la formulación propuesta para este tipo de compuestos. En las Tablas 3.1 y 3.2 se recogen las principales características de estos compuestos.

Tabla 3.1a:

Datos de Infrarrojo y Punto de fusión para las especies  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{L})$ , L = O-dador

Compuesto	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$	$\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$	$\nu(\text{CO}_2)$	Otras	$T_f^\circ(\text{°C})$
$\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMF})$	942, 905	418, 395	1693, 1489	$\nu(\text{C}=\text{O})$ 1637	200-202
$\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$	942, 909	432, 450	1707, 1470	$\nu(\text{S}=\text{O})$ 1081, 993	185-187
$\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$	934, 912	483, 446	1707, 1466	$\nu(\text{P}=\text{O})$ 1192	234-236
$\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{OPPh}_3)$	941, 910	445, 412	1710, 1585	$\nu(\text{P}=\text{O})$ 1154	
$\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{PyO})$	938, 898		1730, 1475	$\nu(\text{N}-\text{O})$ 1209	261-262

Tabla 3.1b:

Datos de RMN para las especies MoO<sub>2</sub>(dpc)(L), L = O-dador

Compuesto	acetona-d <sub>6</sub>	CDCl <sub>3</sub>
MoO <sub>2</sub> (dpc)(DMF)	$\delta = 8.3-8.9$ (m, 3, dpc) $J^1\text{H-}^1\text{H} = 7.76$ Hz $\delta = 8.13$ (s, 1, H-CO-) $\delta = 3.05$ (s, 3, CH <sub>3</sub> -N-) $\delta = 2.74$ (s, 3, CH <sub>3</sub> -N-)	
MoO <sub>2</sub> (dpc)(DMSO)	$\delta = 8.4-8.9$ (m, 3, dpc) $J^1\text{H-}^1\text{H} = 7.76$ Hz $\delta = 2.68$ (s, 6, CH <sub>3</sub> -S-)	$\delta = 8.2-8.6$ (m, 2.9, dpc) $J^1\text{H-}^1\text{H} = 7.76$ Hz $\delta = 2.69$ (s, 6, CH <sub>3</sub> -S)
MoO <sub>2</sub> (dpc)(HMPA)	$\delta = 8.3-8.9$ (m, 3, dpc) $J^1\text{H-}^1\text{H} = 7.76$ Hz $\delta = 2.54$ (s, 9, CH <sub>3</sub> -N-) $\delta = 2.42$ (s, 9, CH <sub>3</sub> -N-) $^3J^1\text{P-}^1\text{H} = 9.73$ Hz	$\delta = 8.2-8.6$ (m, 3, dpc) $J^1\text{H-}^1\text{H} = 7.76$ Hz $\delta = 2.51$ (s, 9, CH <sub>3</sub> -N-) $\delta = 2.39$ (s, 9, CH <sub>3</sub> -N-) $^3J^1\text{P-}^1\text{H} = 9.73$ Hz
MoO <sub>2</sub> (dpc)(OPPh <sub>3</sub> )	$\delta = 8.2-8.9$ (m, 3, dpc) $J^1\text{H-}^1\text{H} = 7.76$ Hz $\delta = 7.4-7.7$ (m, 15, Ph)	

Tabla 3.2:

Datos de Infrarrojo y Punto de fusión para las especies MoO<sub>2</sub>(dpc)(L), L = N-dador

Compuesto	$\nu(\text{Mo=O})$	$\nu(\text{CO}_2)$	T <sub>f</sub> <sup>a</sup> (°C)
MoO <sub>2</sub> (dpc)(Py)	946, 919	1730, 1484	> 280
MoO <sub>2</sub> (dpc)(2-pic)	946, 918	1726, 1431	—
MoO <sub>2</sub> (dpc)(3-pic)	947, 914	1726, 1455	—
MoO <sub>2</sub> (dpc)(4-pic)	942, 908	1730, 1433	235-237
MoO <sub>2</sub> (dpc)(Bipy) <sub>1/2</sub>	914, 882	1730, 1470	> 280
MoO <sub>2</sub> (dpc)(Et <sub>3</sub> N)	942, 912	1609, 1447	230-231
MoO <sub>2</sub> (dpc)(Pr <sub>3</sub> N)	937, 909	1690, 1470	—
MoO <sub>2</sub> (dpc)(Bu <sub>3</sub> N)	939, 910	1684, 1467	—

### 3.1.2.- Dipicolinatos de Oxomolibdeno(V): Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(dpc)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>

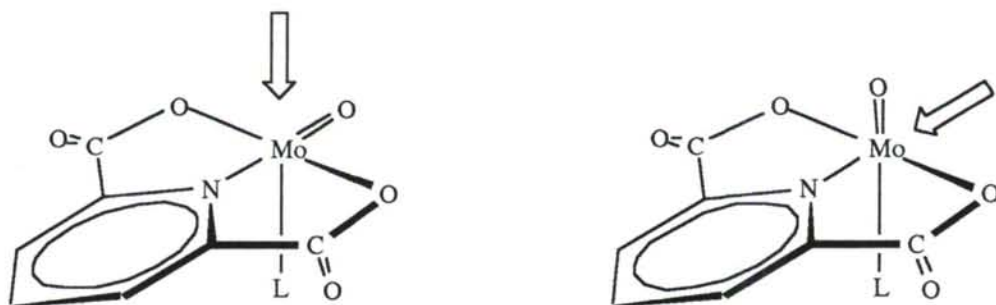
Como ya se ha indicado anteriormente, es un hecho reconocido la capacidad que tienen los compuestos de dioxomolibdeno(VI) para reaccionar con ligandos P-dadores, del tipo fosfito y fosfina, generando productos de reducción del molibdeno.<sup>1,41,42,76,198</sup> Dependiendo del caso concreto, pueden aparecer especies de oxomolibdeno(IV) o bien de oxomolibdeno(V), así como especies mononucleares o dinucleares. En el caso particular de los derivados de dioxomolibdeno(VI) con el ligando tridentado dipicolinato, únicamente se han aislado especies dinucleares de Molibdeno(V).

Este tipo de reacciones han sido estudiadas en disolventes débilmente coordinantes, particularmente tolueno o acetona, y operando a reflujo (110°C y 60-65°C respectivamente). Se ha utilizado como agente reductor la trifenilfosfina, y las especies de dioxomolibdeno,  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{L})$  ( $\text{L} = \text{DMSO}, \text{HMPA}, \text{OPPh}_3$ ). En todos los casos se llega a especies  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{L})_2$ . La única diferencia destacable radica en la esperada generación de dimetilsulfuro para  $\text{L} = \text{DMSO}$ , mediante una oxotransferencia interna. Como consecuencia de ello se obtiene el derivado de  $\text{OPPh}_3$ .

Dichos compuestos dinucleares de Molibdeno(V) son probablemente formados mediante una reacción de comproporción de una especie de monoxomolibdeno(IV) con una de dioxomolibdeno(VI). En vista del comportamiento generalmente observado para los compuestos de oxomolibdeno en los distintos estados de oxidación, puede suponerse que la especie finalmente obtenida es el resultado de un proceso que transcurre en dos etapas. De ellas, muy posiblemente la primera es la eliminación de uno de los grupos oxo-terminales, originando una especie de monoxomolibdeno(IV).



Dada la geometría atribuida a la especie dioxomolibdeno(VI), y en particular al  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$ ,<sup>11,12</sup> la salida o pérdida de uno de los grupos oxo,  $\text{Mo}=\text{O}$ , para dar el monoxomolibdeno(IV) pentacoordinado es de esperar que genere una especie con una vacante de coordinación fácilmente accesible, como las que se muestran en la figura.

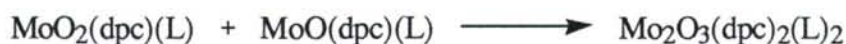


La hipotética especie así generada presenta una "semiesfera limpia de ligandos", dispuesta para acomodar un nuevo ligando, que "a priori" puede presentar varios posibles comportamientos en función de los cuales pueden ser aisladas unas especies y otras.

- 1) Puede permanecer como especie de monoxomolibdeno(IV) pentacoordinado,<sup>56,57,309</sup> tal y como quedaban los ditiocarbamatos.<sup>1,2</sup>
- 2) Una segunda posibilidad, es que dicha vacante sea ocupada por un grupo oxo de un Molibdeno(VI), conduciendo a una especie dinuclear de oxomolibdeno(V).

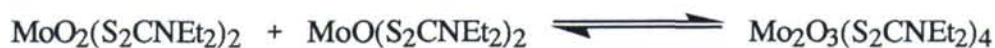
- 3) Una tercera posibilidad, es la coordinación de una molécula de disolvente o del propio  $\text{OPPh}_3$  generado, permitiendo así completar la esfera de coordinación del Molibdeno y obtener especies de Molibdeno(IV) monoméricas.<sup>4,56,57,59,181</sup>
- 4) Si quien accede a esa vacante de coordinación es un oxidante puede regenerarse la especie de dioxomolibdeno(VI). Esta posibilidad será desarrollada con mayor amplitud en el estudio de los aspectos cinéticos y catalíticos de este tipo de especies y su papel en reacciones de Transferencia de Atomo de Oxígeno.

El comportamiento aquí observado es consistente con la segunda posibilidad. A medida que la especie de oxomolibdeno(IV) se va generando, esta coexiste en el medio con la de dioxomolibdeno(VI). Es posible que estos compuestos se comporten de modo análogo a los de ditiocarbamato en presencia de defecto de reductor, produciéndose un fenómeno de comproporción<sup>1,2,40,41,76</sup> entre el  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  formado y el  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  de partida para dar así la especie dinuclear de  $\text{Mo}^{\text{V}}$ . Sería un caso particular de incorporación de un ligando a la especie de monoxomolibdeno(IV), siendo el compuesto de dioxomolibdeno(VI) el que hace las veces de ligando O-dador a través de uno de sus grupos oxo-terminales.



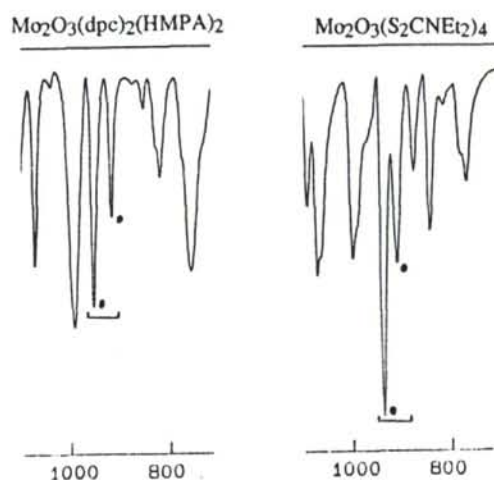
En este caso se ha podido verificar que en tolueno o acetona, y utilizando  $\text{PPh}_3$  en exceso, la reacción se detiene cuando todo el Molibdeno(VI) ha pasado a Molibdeno(V). Aunque este tipo de especies resultan estables en estado sólido, en disolución al aire se alteran lentamente, por oxidación a dioxomolibdeno(VI), de un modo análogo a como lo hacen los compuestos<sup>26</sup>  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_4$ . Los resultados son independientes de la relación molar  $\text{PPh}_3/\text{Mo}$ , siempre que ésta no sea inferior a 1 (en el caso del derivado de DMSO no inferior a 2).

Es un hecho comúnmente admitido en los ditiocarbamatos de oxomolibdeno, el establecimiento de un equilibrio que liga las especies de monoxomolibdeno(IV), dioxomolibdeno(VI) y la especie dinuclear producto de la comproporción de los dos anteriores.<sup>35,219</sup> Esto permite, como se estudiará más detalladamente en la parte cinética del trabajo, la utilización de la especie dinuclear de Molibdeno(V) como catalizador en reacciones de Transferencia de Atomos de Oxígeno. Dicho equilibrio permite la generación en el medio de las especies catalíticamente activas, Molibdeno(IV, VI).



Por otro lado, en este trabajo se ha comprobado que los dipicolinatos de oxomolibdeno presentan el mismo fenómeno de comproporción para formar la especie dinuclear, pero en este caso se trata de un proceso irreversible, o de un equilibrio muy desplazado hacia la especie dinuclear de oxomolibdeno(V) ya que no existen especies de Molibdeno(IV) y Molibdeno(VI) detectables en disolución.

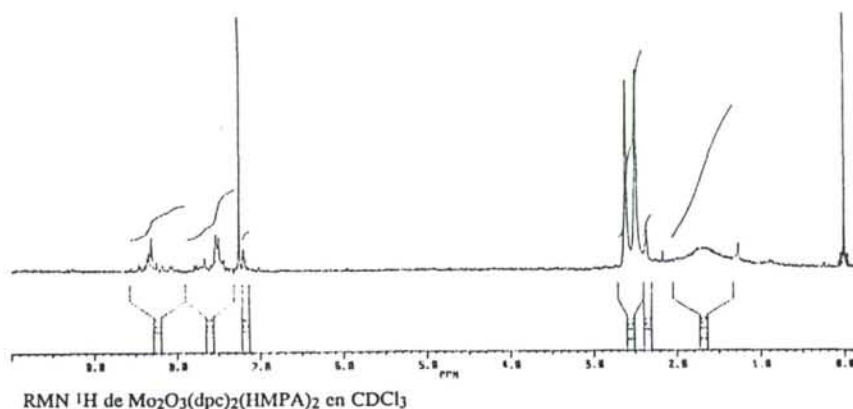
El compuesto  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{HMPA})_2$  presenta una coloración parda. Su estudio por infrarrojo, presenta dos bandas  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ , una muy intensa a  $951\text{ cm}^{-1}$  y otra de intensidad media a  $914\text{ cm}^{-1}$  junto con las características del ligando dipicolinato.



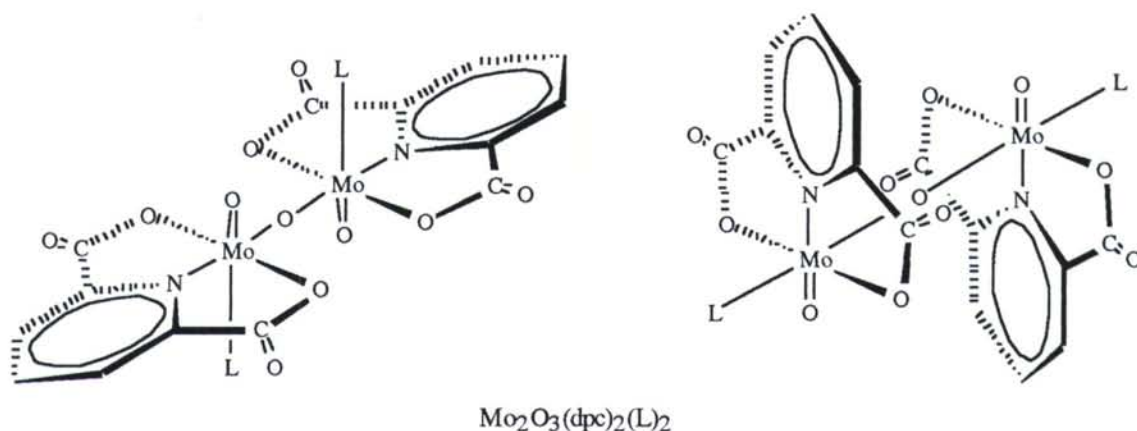
El patrón presentado en esta ocasión, constituido por una banda muy intensa y otra de intensidad media, ya no se corresponde con el de una unidad  $\text{cis}\text{-}\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  como sería el caso del  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$  ( $934$  y  $912\text{ cm}^{-1}$ ) sino que es característico<sup>36,43,44,74,99,145,146,154,171</sup> de complejos conteniendo la agrupación  $\{\text{Mo}_2\text{O}_3\}^{4+}$ . El  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{HMPA})_2$  presenta también bandas de  $\nu(\text{CO}_2)$  a  $1679$  y  $1466\text{ cm}^{-1}$  y una única señal  $\nu(\text{P}=\text{O})$  a  $1187\text{ cm}^{-1}$  (en el ligando libre aparece a  $1211$ <sup>273</sup> $\text{ cm}^{-1}$ ). Esto es consistente con la presencia de cuatro grupos carboxilato equivalentes y dos enlaces  $\text{P}=\text{O}$  también equivalentes.

Del mismo modo, el complejo  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{OPPh}_3)_2$  presenta dos bandas  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ , una muy intensa a  $953\text{ cm}^{-1}$  y otra de intensidad media a  $914\text{ cm}^{-1}$ . También presenta señales de un único tipo de carboxilatos,  $\nu(\text{CO}_2)$ , a  $1688$  y  $1438\text{ cm}^{-1}$  y una única señal  $\nu(\text{P}=\text{O})$  a  $1160\text{ cm}^{-1}$  (en el ligando libre aparece a  $1183$ <sup>273</sup> $\text{ cm}^{-1}$ ).

El RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  del complejo  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{HMPA})_2$  presenta un multiplete a  $\delta = 8.2\text{-}8.4$  ppm típico de un sistema  $\text{AB}_2$ , en este caso dos sistemas  $\text{AB}_2$  totalmente equivalentes por lo que no aparecen indicios de desdoblamiento de señales. Además aparece un doblete, centrado a  $\delta = 2.55$  ppm, correspondiente a los metilos del ligando HMPA y que integra 18 protones. El desdoblamiento de dicha señal es debido al acoplamiento  $^1\text{H}\text{-}^{31}\text{P}$  ( $^3\text{J}^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H} = 9.541\text{ Hz}$ ).



Todo ello, junto con los resultados de análisis elemental de C, H, N y Mo, permiten proponer una formulación  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{L})_2$  ( $\text{L} = \text{HMPA}, \text{OPPh}_3$ ), y una estructura relacionada con las que presentan algunos ditiocarbamatos<sup>26,38,43,74,76,142</sup> y pirazolilboratos.<sup>4,142</sup>



Se propone una estructura lineal para el puente Mo-O-Mo en base a los datos emanados de la Tabla 1.3, y a la naturaleza de las señales de los espectros RMN  $^1\text{H}$ .

En el trabajo de Moller<sup>11</sup> de 1993, donde se formula la existencia de la especie descrita como  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{HMPA})_2$ , ésta no es aislada ni caracterizada, sino simplemente postulada como producto intermedio de la reacción. Esta es por lo tanto, la primera especie de este tipo aislada y a nuestro juicio suficientemente caracterizada para ligandos dipicolinato.

En la Tabla 3.3 se recogen las principales características de estos compuestos.

**Tabla 3.3:**

Datos de Infrarrojo y RMN  $^1\text{H}$  para las especies  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{L})_2$ ,  $\text{L} = \text{O-dador}$

Compuesto	$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{HMPA})_2$	$\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{OPPh}_3)_2$
$\nu(\text{Mo}=\text{O})$	951, 914	953, 914
$\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$	483, 450	
$\nu(\text{CO}_2)$	1679, 1466	1688, 1438
$\nu(\text{P}=\text{O})$	1187	1160
RMN	$\delta = 8.2-8.4$ (m, 3, dpc)	$\delta = 8.0-8.4$ (m, 3, dpc)
$\text{CDCl}_3$	$J^1\text{H}-^1\text{H} = 7.76$ Hz	$J^1\text{H}-^1\text{H} = 7.76$ Hz
	$\delta = 2.49$ (s, 9, $\text{CH}_3\text{-N}$ )	$\delta = 7.4-7.7$ (m, 15, Ph)
	$\delta = 2.60$ (s, 9, $\text{CH}_3\text{-N}$ )	
	$^3J^3\text{P}-^1\text{H} = 9.54$ Hz	



### 3.2.- QUELIDONATOS DE OXOMOLIBDENO

#### 3.2.1.- Quelidonatos de Dioxomolibdeno(VI): $\text{MoO}_2(\text{QUE})(\text{L})$

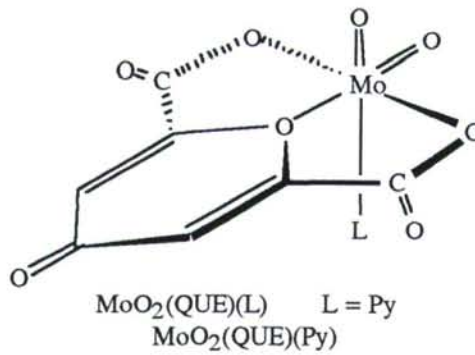
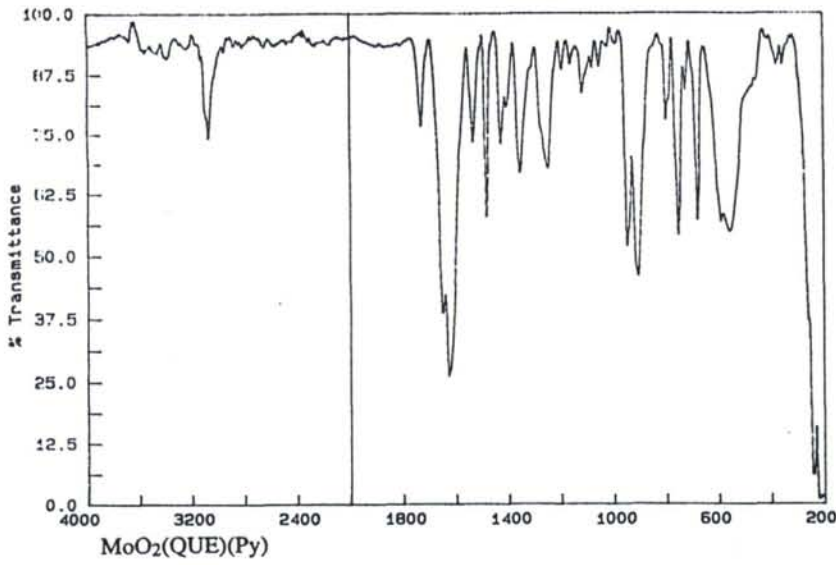
Otro tipo de ligando tridentado, relacionado con el dipicolinato, del que no se han referido especies de Molibdeno de este tipo, es el anión quelidonato. Con este ligando solamente se han realizado unos pocos ensayos con el fin comprobar la similitud entre los ligandos, así como la posibilidad de preparar complejos de dioxomolibdeno(VI) con un ligando tridentado conteniendo sólo átomos de oxígeno coordinables. La finalidad última sería comprobar si este tipo de complejos, en los que la esfera de coordinación del molibdeno únicamente contiene O-dadores, posee algún tipo de actividad catalítica en reacciones de transferencia de átomos de oxígeno.

En primer lugar, tal y como sucedía con los compuestos conteniendo el ligando dipicolinato, la utilización directa del quelidonato en su forma ácido frente a especies  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2$  ( $\text{L} = \text{DMF}, \text{DMSO}$ ) operando en metanol no ha permitido aislar ningún complejo. La utilización del ligando en forma de sales sódicas conduce a la formación de un precipitado de  $\text{NaCl}$ . Resulta de este modo una disolución de color amarillo claro en la que se puede suponer, se encuentre disuelta la especie  $\text{MoO}_2(\text{QUE})(\text{L})$ . Todos los intentos de aislar el supuesto producto, tanto mediante concentración por destilación del metanol en vacío como por precipitación con dietiléter, conduce a la obtención de productos de color azul indicativo de descomposición.

Por lo tanto, se ha estudiado la reacción de las especies  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{L})_2$  ( $\text{L} = \text{DMF}, \text{DMSO}$ ) frente al ácido quelidónico en relación estequiométrica 1:1, estando presente en el medio un exceso de  $\text{Py}$  de cinco veces la cantidad estequiométrica. Operando a reflujo en metanol puede llegar a obtenerse por concentración, cristalización y posterior difusión metanol-dietiléter un producto amarillo cuyo punto de fusión es  $180\text{-}181^\circ\text{C}$  y cuyos resultados analíticos son los esperados para el compuesto  $\text{MoO}_2(\text{QUE})(\text{Py})$ .

La principal característica de la especie  $\text{MoO}_2(\text{QUE})(\text{Py})$  es la presencia en el I.R. de dos bandas muy intensas  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  a  $948\text{ cm}^{-1}$  y  $909\text{ cm}^{-1}$ , características de una unidad *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ , y muy similares a las detectadas para el derivado análogo con dipicolinato ( $946\text{ cm}^{-1}$  y  $919\text{ cm}^{-1}$ ). Dicha especie presenta también las dos bandas de carbonilos características de los carboxilatos del ligando quelidonato,  $\nu(\text{CO}_2)$  a  $1729$  y  $1484\text{ cm}^{-1}$ . Presenta además, otra banda de carbonilo,  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1645\text{ cm}^{-1}$ , debida a la presencia del grupo cetónico en posición *meta* respecto de los carboxilatos.

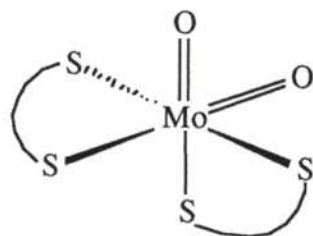
---



Los intentos de utilización de este compuesto en reacciones de transferencia de oxígeno han conducido hasta la fecha a resultados negativos, tanto en reacciones de reducción con PPh<sub>3</sub> como en la oxidación catalítica de PPh<sub>3</sub> con DMSO.

### 3.3.- DITIOCARBAMATOS DE OXOMOLIBDENO

#### 3.3.1.- Ditiocarbamatos de Dioxomolibdeno(VI): MoO<sub>2</sub>(dtc)<sub>2</sub>



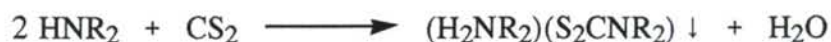
Se conoce una amplia gama de ditiocarbamatos de dioxomolibdeno(VI),<sup>40,43,75,76,101</sup> de entre los cuales el más estudiado en reacciones de transferencia de átomo de oxígeno es el derivado del dietilditiocarbamato, MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Los ditiocarbamatos de dioxomolibdeno(VI), MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, son habitualmente preparados por el método de Jowit y Mitchell.<sup>38,74,75,100,310</sup> Este método requiere un control muy estricto del pH del medio (ajustado a 5.5) a fin de evitar la formación de Molibdeno(V), lo que se consigue mediante la utilización de una disolución tampón (acético-acetato). Además se necesita utilizar un gran exceso de la sal sódica del ácido ditiocarbámico. Se obtienen así rendimientos que oscilan entre el 60-80 %.



En vista del bajo rendimiento de algunos de estos procesos y dada la facilidad y elevado rendimiento con que se obtienen los haluros MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> (L = DMF, DMSO), hemos explorado la posibilidad de utilizarlos como productos de partida en la preparación de ditiocarbamatos.

Las sales sódicas del ácido ditiocarbámico se preparan<sup>311</sup> por lenta adición (gota a gota) de la dialquilamina apropiada a disulfuro de carbono, operando en etanol acuoso, seguido de la adición de hidróxido sódico y cristalización de la disolución resultante. En cambio, si se hace reaccionar la dialquilamina con disulfuro de carbono en dietiléter, se puede precipitar el correspondiente derivado de dialquilamonio del mismo ácido.



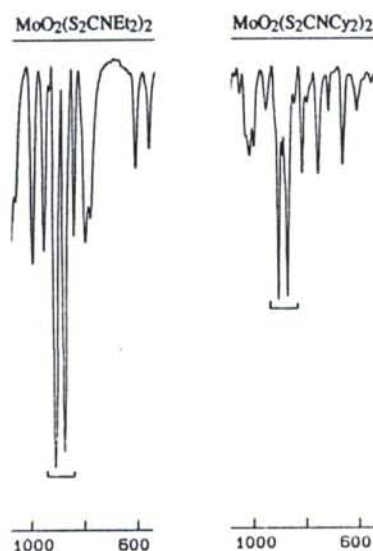
Se han seleccionado dos compuestos MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; R = Et, Cy. El primero por tratarse de un compuesto clásico en la química de los compuestos de oxomolibdeno implicados en reacciones de transferencia de átomo de oxígeno vía catalítica. El segundo por su mayor volumen y posible impedimento estérico. Ambos compuestos fueron preparados por los dos procedimientos anteriormente comentados, partiendo de los haluros MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub> y el clásico método de Jowit y Mitchell.<sup>38,74,75,100,310</sup>

El uso de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$  permite la utilización de disolventes no acuosos por lo que no precisan control sobre el pH del medio, lo que elimina la eventual posibilidad de aparición de especies dinucleares de molibdeno(V).

Los rendimientos obtenidos por esta nueva ruta superan en ambos casos el 80 % (95 % para  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNCy}_2)_2$ ). No se han encontrado referencias bibliográficas para el  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNCy}_2)_2$ . Sin embargo la presencia en el infrarrojo de un patrón característico de la unidad *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  (907 y 873  $\text{cm}^{-1}$ ) junto con otras bandas características debidas al ligando ditiocarbamato, la ausencia de cloruros y los datos emanados del análisis elemental sustentan la propuesta de la especie  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNCy}_2)_2$ .



L = DMF, DMSO





#### **4.- ACTIVIDAD CATALITICA EN REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE OXIGENO**



## 4.0.- INTRODUCCION

Las unidades  $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ , susceptibles de sufrir eliminación<sup>1,2,21-24,26,31-34,41,42,198,310</sup> de un grupo oxo, han sido estudiadas con gran interés con fines catalíticos desde que Barral<sup>198,199</sup> descubrió el primer sistema de transferencia de átomo de oxígeno vía catalítica implicando compuestos de Molibdeno, en el que la trifenilfosfina reduce al  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  hasta  $\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  y este es reoxidado por efecto del oxígeno atmosférico.

Son numerosas las evidencias de que el centro activo en las molibdoenzimas es un complejo de oxomolibdeno con varios átomos de azufre en la esfera de coordinación,<sup>1,2,142</sup> por lo que la mayor parte de los estudios realizados hasta la fecha se han dirigido a compuestos de molibdeno con entornos similares. Por su sencillez los carbamatos ocupan un lugar preeminente en estos estudios.<sup>41,42</sup>

Las reacciones de transferencia de átomo de oxígeno, de complejos dioxomolibdeno(VI) conteniendo ligandos S-donadores son bien conocidas,<sup>1,76,224</sup> siendo el prototipo la reacción del  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  con  $\text{PPh}_3$  para dar  $\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  y  $\text{OPPh}_3$ .<sup>38,40,198,199,224</sup> Tales reacciones están acompañadas de la formación de dímeros con puentes  $\mu$ -oxo, a menos que la formación de dichos dímeros esté impedida. Cuando la formación de dichos dímeros es inhibida, el complejo de monoxomolibdeno(IV) resultante puede reaccionar con un dador de átomo de oxígeno (como DMSO) y regenerar el complejo de Molibdeno original (dioxo).

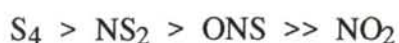
En general,<sup>61,196</sup> los ligandos S-coordinados facilitan la transferencia de un átomo de oxígeno desde la unidad  $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$ . Por el contrario, cuando la esfera de coordinación del Molibdeno(VI) tiene únicamente ligandos O-, N-dadores, las reacciones de transferencia de átomo de oxígeno se producen con más dificultad y usualmente generan, como productos, especies dinucleares de Molibdeno(V). Así  $\text{MoO}_2(\text{L-L})_2$  ( $\text{L-L} = \text{acac}, \text{ox}$ ) reaccionan con  $\text{PPh}_3$  a reflujo en diclorometano para dar complejos dinucleares del tipo  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{L-L})_4$ .<sup>35</sup> Otros ligandos O-,N-dadores se comportan del mismo modo,<sup>59,195</sup> como también sucede con el compuesto de piridina,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Py})_2$ , que es reducido por la trifenilfosfina hasta la especie dinuclear de Oxomolibdeno(V),  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{Py})_4$ .<sup>1,146</sup> Holm<sup>59</sup> ha postulado también, por analogía, la formación en disolución de  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{DMF})_4$  al hacer reaccionar  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  frente a  $\text{PPh}_3$  en DMF.

Algo similar ocurre con el dipicolinato,  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$ , que genera  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{HMPA})_2$ , como ya hemos indicado anteriormente.



En la mayoría de las reacciones de transferencia de oxígeno conocidas, el producto es un complejo de oxomolibdeno(IV) pentacoordinado, pirámide de base cuadrada, con ligandos S-coordinados, teniendo una vacante de coordinación situada en *trans*- con respecto al ligando oxo-,<sup>4</sup> aunque también se conocen ejemplos de complejos con ligandos N-O-coordinados.

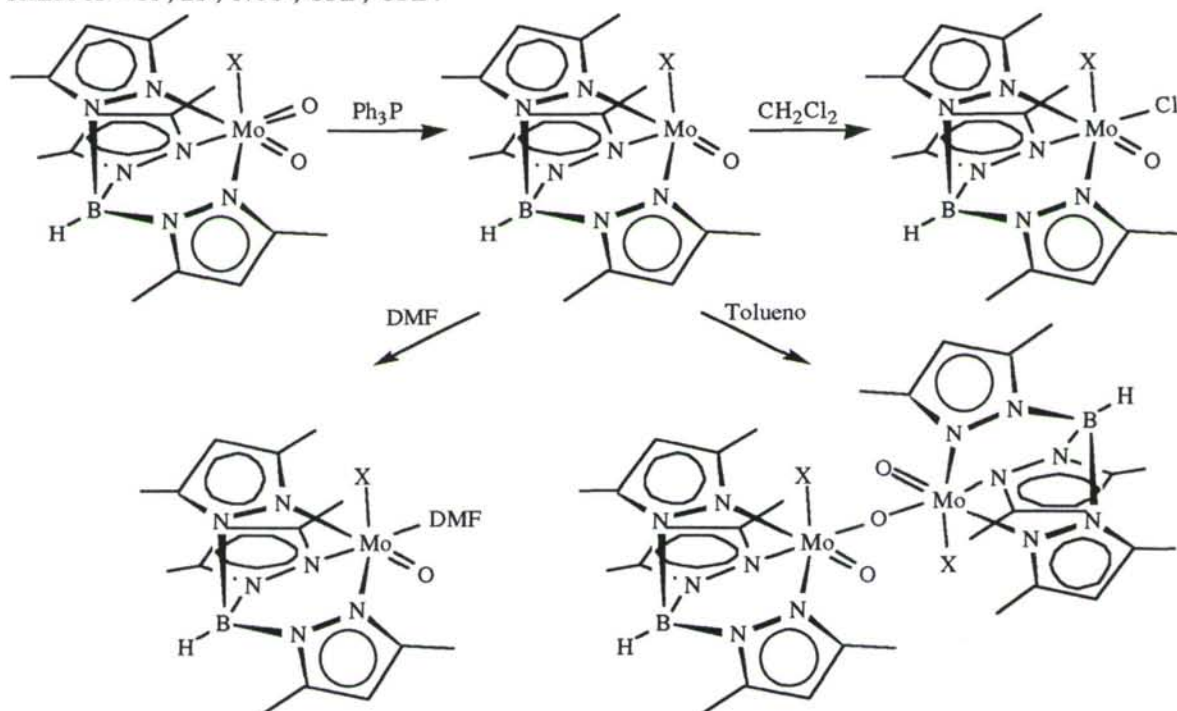
Topich y Lyon<sup>61</sup> han indicado que la velocidad con que se produce la reducción de los complejos de  $\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\}^{2+}$  con fosfinas se halla relacionada con su entorno de coordinación, y sigue el orden:



De entre ellos, los que han sido más estudiados son los ditiocarbamatos, y en particular el dietilditiocarbamato. Se han estudiado las cinéticas de las reacciones de transferencia de oxígeno desde  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$  hasta a  $\text{PPh}_3$  para varios grupos R. Primero por UV-Vis,<sup>41</sup> obteniéndose valores de constantes de velocidad. Posteriormente han sido reinvestigados,<sup>42</sup> recalculadas las constantes y extraídas correlaciones de interés mediante el uso de RMN  $^{95}\text{Mo}$ .

Recientemente, en 1990, Enemark y colaboradores<sup>4</sup> publicaron un trabajo que supone el primer ejemplo de Transferencia de Oxígeno por complejos sin ligandos S-dadores. La reactividad del complejo  $[\text{HB}(\text{Me}_2\text{Pz})_3]\text{MoO}_2\text{X}$  con  $\text{Ph}_3\text{P}$  se resume en la Figura 4.1.<sup>4</sup> Una peculiaridad interesante radica en que tras la pérdida del grupo oxo-, el de monoxomolibdeno(IV) está pentacoordinado pero con la vacante de coordinación en *cis*- con respecto al grupo oxo- restante (lo normal en los S-coordinados era que quedase en *trans*-), lo que le confiere una interesante y poco usual reactividad.

**Figura 4.1:**<sup>4</sup>  
Reactividad de los complejos  $[\text{HB}(\text{Me}_2\text{Pz})_3]\text{MoO}_2\text{X}$  con  $\text{Ph}_3\text{P}$ ,  
siendo X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, SPh<sup>-</sup>, OPh<sup>-</sup>.



El primer paso consiste en la eliminación del átomo de oxígeno, para seguidamente producirse la coordinación del disolvente en la vacante creada. Al ser un ligando tridentado que adopta una disposición *fac*-, esta vacante queda *cis*- respecto del grupo oxo-.<sup>4</sup> El comportamiento varía en función del disolvente utilizado. Si el disolvente es coordinante se pueden aislar las especies  $[\text{HB}(\text{Me}_2\text{Pz})_3]\text{MoOXL}$  ( $\text{L} = \text{DMF}, \text{Py}$ ) de monoxomolibdeno(IV).

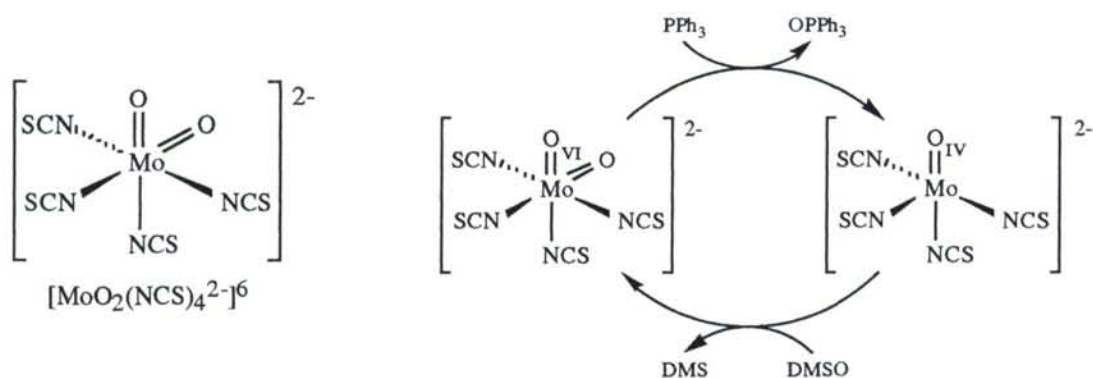
En disolventes clorados, la reacción de Transferencia de Oxígeno es seguida por la sustracción del átomo de cloro del disolvente para dar  $[\text{HB}(\text{Me}_2\text{Pz})_3]\text{MoOXCl}$  como producto final, oxomolibdeno(V).

En tolueno, a pesar de la barrera estérica producida por el ligando  $[\text{HB}(\text{Me}_2\text{Pz})_3]^-$ , la comproporción del monoxomolibdeno(IV) producido, con el dioxomolibdeno(VI) de partida, tiene lugar dando un complejo de oxomolibdeno(V) dinuclear, con un puente  $\mu$ -oxo (Mo-O-Mo) lineal.

Estas observaciones demostraron que las reacciones de Transferencia de Oxígeno formando complejos de monoxomolibdeno(IV) son factibles para complejos sin ligandos S-dadores en la esfera de coordinación. Sin embargo, las reacciones son más lentas que las de los complejos conteniendo azufre donores como ligandos.<sup>4</sup>

En un reciente trabajo,<sup>6,108</sup> 1994, se utiliza como catalizador la especie de  $\text{MoO}_2(\text{NCS})_4^{2-}$ , en la Transferencia de Oxígeno entre el DMSO y  $\text{PPh}_3$ . Este sistema sulfóxido/fosfina no es nuevo. Lo novedoso del caso radica en que por un lado la especie utilizada como catalizador es un núcleo *cis*- $\{\text{MoO}_2\}^{2+}$  con todos los demás ligandos unidos a él N-coordinados, y por otro es un compuesto aniónico (se conocen muy pocas especies iónicas capaces de catalizar estos procesos).<sup>6,108</sup>

Este trabajo<sup>6,108</sup> supone el segundo ejemplo de catálisis de Transferencia de Oxígeno por complejos careciendo de ligandos S-coordinados. Este complejo aniónico resulta ser una 20 veces más rápido que el clásico de  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ , en igualdad de condiciones. El proceso sigue un ciclo catalítico<sup>6</sup> como el mostrado, sin formación de puentes o especies de oxomolibdeno(V).



De todo lo expuesto, en lo que a Catálisis y Oxotransferencia se refiere, puede extraerse una primera conclusión. Se conocen un gran número de sistemas capaces de verse implicados en procesos de Transferencia de Atomo de Oxígeno (Oxotransferencia), mediante una participación que podría calificarse como "*Catalítica*". Todos ellos tienen una peculiaridad común, y es que están basados en especies con ligandos S-coordinados en su esfera de coordinación. Únicamente en los últimos años, se ha empezado a fijar la atención en especies carentes de ligandos S-dadores, y que puedan ser potencialmente útiles en procesos de "*Oxotransferencia Catalítica*".<sup>4,6,10</sup>

En nuestro laboratorio nos hemos interesado en estudiar la utilidad catalítica de los haluros de oxomolibdeno, cuya esfera de coordinación se halla completada con ligandos O-dadores. Al propio tiempo se ha investigado la utilidad de los dipicolinatos. Fruto de todas estas investigaciones son los resultados que seguidamente se describen, algunos de los cuales ya han sido publicados.<sup>5,312</sup>

## 4.1.- HALUROS DE OXOMOLIBDENO

### 4.1.1.- Estudios Previos

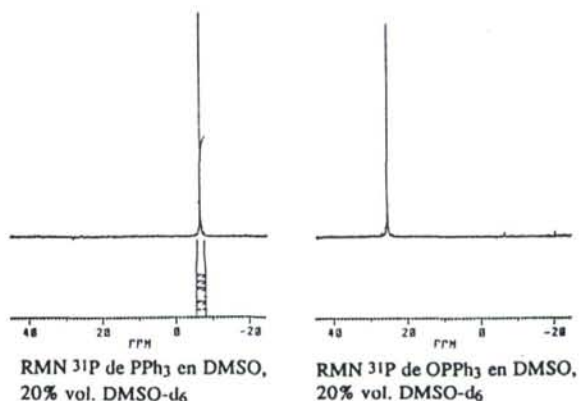
En primer lugar, se ha procedido a estudiar el comportamiento de los complejos  $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$ ,  $\text{MoOX}_2\text{L}_n$  y  $\text{MoOX}_3\text{L}_2$  frente a fosfinas y fosfitos en varios disolventes. De este modo se han encontrado evidencias de reacciones de transferencia de oxígeno en la mayoría de los sistemas implicando especies de Molibdeno(VI) y Molibdeno(IV). Los cambios de color y la formación de DMS cuando se utiliza DMSO también han permitido confirmar que muchos de estos haluros pueden actuar como catalizadores eficaces en reacciones de transferencia de oxígeno, particularmente en disolventes coordinantes, en condiciones suaves. Nuestra atención se ha centrado únicamente en los sistemas que hemos considerado de mayor interés.

### 4.1.2.- Oxidación de $\text{PPh}_3$ con $\text{DMSO}$ catalizada por $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{DMSO})_2$ ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ). Seguimiento por RMN $^{31}\text{P}$

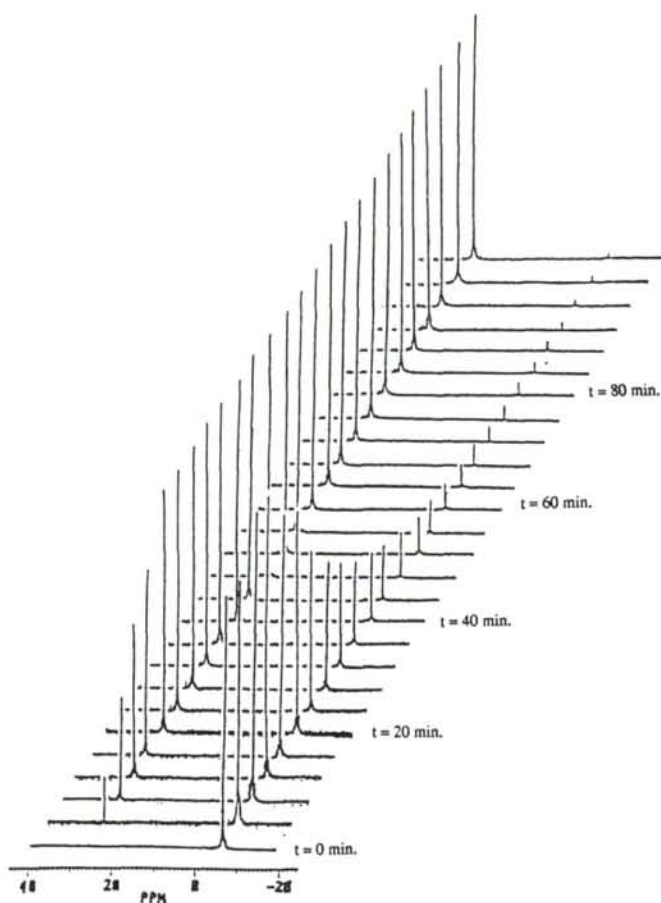
En primer lugar, se ha verificado que en ausencia de catalizador no tiene lugar la reacción entre  $\text{PPh}_3$  y  $\text{DMSO}$ . Para ello calentamos a  $100^\circ\text{C}$  durante un periodo de tiempo prudencial, no inferior a 2 horas, una disolución de  $\text{PPh}_3$  en  $\text{DMSO}$ . Transcurrido dicho espacio de tiempo, se aísla la  $\text{PPh}_3$  resultante por precipitación con agua sin que se haya podido detectar la formación de  $\text{OPPh}_3$  ni de  $\text{SMe}_2$ .

A fin de comprobar que el proceso puede ser seguido por RMN  $^{31}\text{P}$ , realizamos el RMN de  $\text{PPh}_3$  ( $\delta = -7$  ppm) y  $\text{OPPh}_3$  ( $\delta = 21$  ppm) en  $\text{DMSO}$  (20 % vol.  $\text{DMSO-d}_6$ ).

A continuación se realiza un seguimiento del sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  (0.0182 M) /  $\text{PPh}_3$  (0.40 M) /  $\text{DMSO}$  (disolvente) a  $34^\circ\text{C}$ , realizando mediciones cada 4 minutos.



De la relación de integrales, obtenida para las dos señales ( $\text{PPh}_3$ ,  $\text{OPPh}_3$ ) Obtenemos el % conversión.

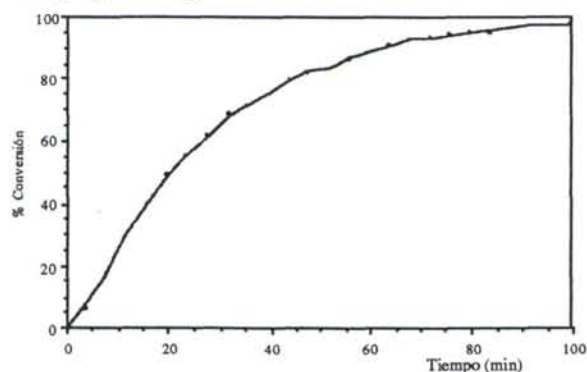


En la secuencia cinética que se muestra, puede apreciarse como la señal correspondiente a la  $\text{PPh}_3$  va desapareciendo gradualmente mientras que la debida al  $\text{OPPh}_3$  va aumentando.

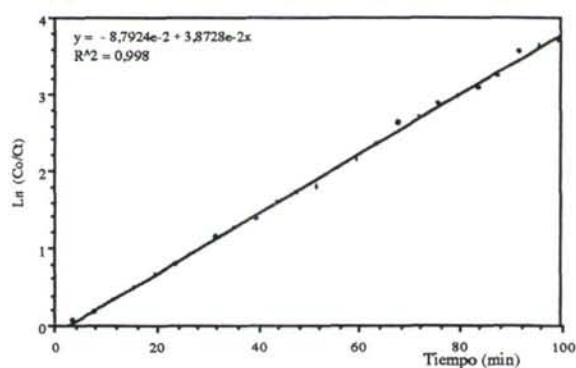
Del estudio de los datos obtenidos de este seguimiento cinético pueden extraerse una serie de conclusiones válidas, que serán de sumo interés para futuros experimentos y series de experimentos a realizar.

Por un lado se aprecia que es una cinética relativamente rápida, en las que se supera el 50 % de conversión en apenas 20 minutos, el 90 en una hora y se puede dar por finalizada la reacción después de algo más de hora y media (Gráfica 4.1). Por otro lado, al realizar el ajuste cinético, puede apreciarse un comportamiento de pseudoprimer orden (Gráfica 4.2), que será estudiado más profundamente a lo largo del presente trabajo, durante la práctica totalidad del proceso.

**Gráfica 4.1:**  
Oxidación de  $\text{PPh}_3$  por DMSO catalizada por  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$



**Gráfica 4.2:**  
Cinética de Pseudoprimer Orden para la Oxidación de  $\text{PPh}_3$  por DMSO catalizada por  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$

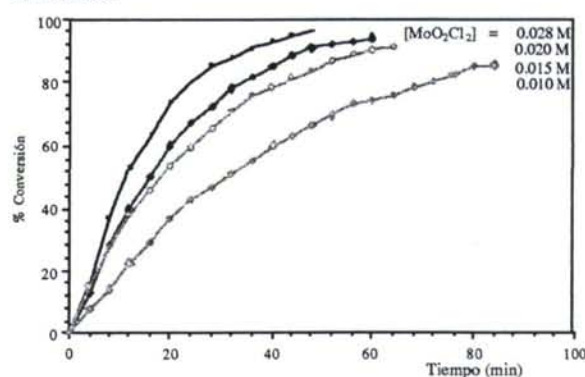


Luego se ha examinado la actividad catalítica de  $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{DMSO})_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{DMSO} = \text{dimetilsulfóxido}$ ) en reacciones de oxidación de  $\text{PPh}_3$  por  $\text{DMSO}$ . Dicha actividad ha sido comparada con la del  $\text{MoO}_2(\text{dte})_2$  ( $\text{dte} = \text{diethylthiocarbamate}$ ) tomado como prototipo de este tipo de catalizadores.

Finalmente se ha realizado el estudio sistemático de la actividad de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  manteniendo todas las condiciones de reacción constantes ( $\text{PPh}_3$  0.40 M,  $\Delta t = 4$  minutos,  $36^\circ\text{C}$ ) y variando únicamente la concentración del catalizador en el intervalo 0.010-0.028 M.

Del estudio detallado de esta serie de experimentos se puede observar que la velocidad del proceso aumenta a medida que aumenta la concentración del catalizador (Gráfica 4.3). Por otro lado puede apreciarse un comportamiento cinético de pseudoprimer orden, correspondiente a un exceso grande de las especies oxidante y reductora con respecto al catalizador, durante la práctica totalidad del proceso.

**Gráfica 4.3:**  
Oxidación de  $\text{PPh}_3$  por  $\text{DMSO}$  catalizada por  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  a distintas concentraciones de catalizador



Asumiendo que el proceso estudiado es la transferencia de átomo de oxígeno desde el dioxomolibdeno(VI) hasta el  $\text{PPh}_3$ , etapa determinante de la velocidad del ciclo catalítico, expresado en la forma



le aplicaremos un estudio cinético partiendo de la Ley general de velocidad.

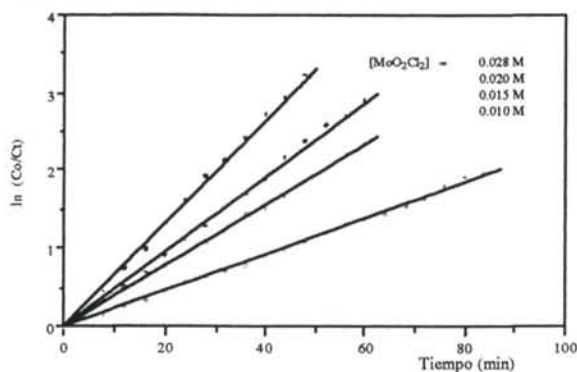
$$-\frac{d[\text{PPh}_3]}{dt} = k_2 [\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2]^m [\text{PPh}_3]^n$$

Dado que la disolución se mantiene totalmente incolora a lo largo de todo el proceso, que los cloro complejos monoxomolibdeno(IV) son fuertemente coloreados,<sup>5,258,312</sup> y habiendo comprobado que las disoluciones análogas en DMF de igual concentración desarrollan coloraciones oscuras al adicionarles  $\text{PPh}_3$ , se puede concluir que en el medio no existen cantidades significativas de monoxomolibdeno(IV) sino que estas son rápidamente reoxidadas por el propio disolvente a medida que se van generando. Asumiendo que  $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2]$  es constante y que  $n = 1$ , se obtiene la ecuación

$$-\frac{d[\text{PPh}_3]}{dt} = k_1^{\text{Obs}} [\text{PPh}_3]$$

**Gráfica 4.4:**

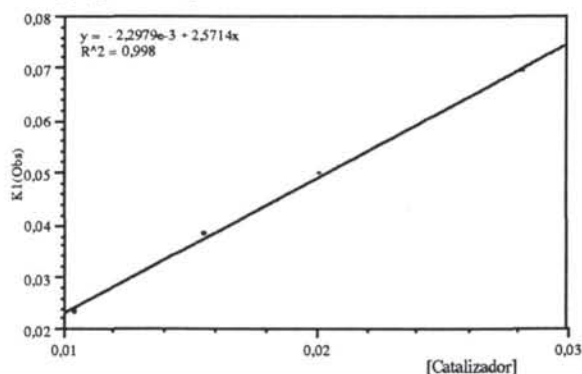
Cinética de Pseudoprimer Orden para la Oxidación de PPh<sub>3</sub> por DMSO catalizada por MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> a distintas concentraciones de catalizador



Analizando estas reacciones bajo condiciones de pseudoprimer orden, la representación de  $\ln([PPh_3]_0/[PPh_3]_t)$  en función del tiempo (Gráfica 4.4) es prácticamente lineal a lo largo de todo el rango estudiado.

**Gráfica 4.5:**

$k_2$  a partir de  $k_1^{Obs}$  en función de la [catalizador] para la Oxidación de PPh<sub>3</sub> por DMSO catalizada por MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>



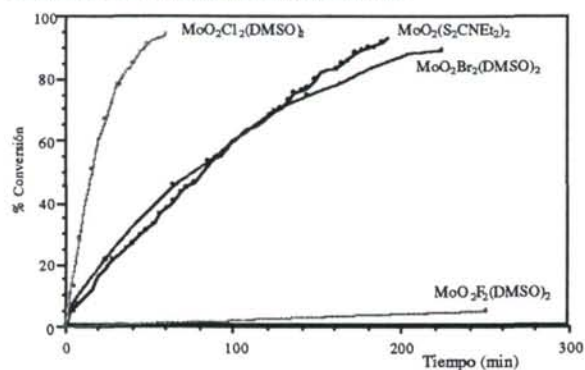
En el caso del MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>, la representación de  $k_1^{Obs}$  en función de  $[Mo^{VI}O_2]$  ( $k_1^{Obs} = k_2 [Mo^{VI}O_2]^m$ ) en el rango 0.01 - 0.03 M es lineal ( $m = 1$ ) (Gráfica 4.5) conduciendo a un valor de  $k_2 = 2.6 \pm 0.1 \text{ M}^{-1}\text{min}^{-1} = (4.3 \pm 0.1) 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Aunque este valor no puede ser rigurosamente comparado con la constante de velocidad de segundo orden observada para la reacción de PPh<sub>3</sub> con otros complejos de dioxomolibdeno(VI) y en otros

disolventes,<sup>4,40,111,181</sup> es de 1-2 órdenes de magnitud más alto que la observada para los dialquilditiocarbamatos.<sup>41,42</sup>

Para la comparación de la actividad catalítica de los haluros MoO<sub>2</sub>X<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> y el MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, se ha realizado el mismo estudio manteniendo las condiciones de reacción constantes (PPh<sub>3</sub> 0.40 M,  $\Delta t = 4$  minutos, 36°C), y la concentración del catalizador utilizado (0.020 M en DMSO, 20 % vol. DMSO-d<sub>6</sub>).

**Gráfica 4.6:**

Oxidación de PPh<sub>3</sub> por DMSO catalizada por distintos catalizadores a concentraciones 0.02 M



La Gráfica 4.6 muestra los resultados obtenidos. La transformación de PPh<sub>3</sub> en OPPh<sub>3</sub> con simultánea liberación de Me<sub>2</sub>S, se completa aproximadamente en 60 minutos en presencia de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>, pero requiere más de 200 minutos cuando se utiliza la especie MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>. En cambio no se aprecia formación de OPPh<sub>3</sub> con el complejo MoO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>, tras 24 horas bajo las mismas condiciones. La curva

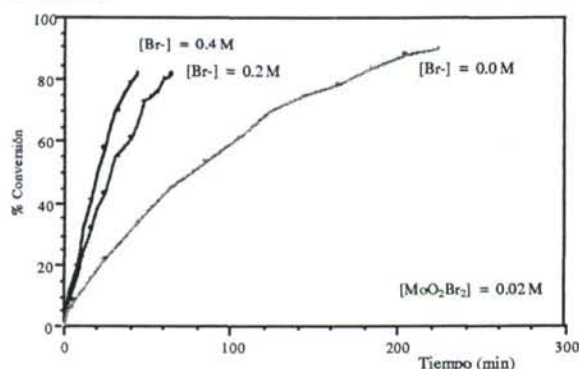
correspondiente al MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> muestra un comportamiento más complejo.

La actividad catalítica observada para el  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$  fue inferior a la esperada en base a la tendencia observada con los complejos  $\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{DMSO})_2$  y  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ . Esto se puede deber al hecho de que la concentración del complejo  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$  neutro en disolución resulta ser mucho menor de la aparente, siendo las especies catiónicas difíciles de desoxygenar. Las medidas de conductividad de la especie  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$  en disolución de DMSO (ya apuntadas en la etapa sintética de la presente memoria) mostraron que el complejo estaba disociado en gran medida (los valores encontrados para disoluciones 0.02 M de los fluoro, cloro y bromocomplejos en DMSO fueron 0.7, 14 y 75.5 mS respectivamente, cuando el  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  presenta un valor de 50.7 mS).

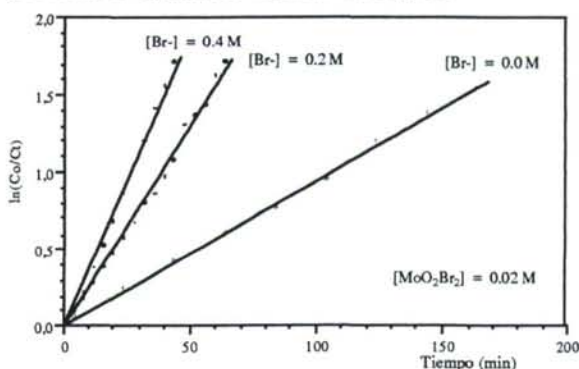
Observaciones recientes<sup>158</sup> han evidenciado que cuando la densidad electrónica en los orbitales  $\pi$  del molibdeno disminuye (sustituyentes electronegativos, especies catiónicas) y el enlace  $\text{Mo}=\text{O}$  se refuerza al tiempo que disminuye la reactividad hacia las fosfinas. Esto explicaría la falta de actividad catalítica del  $\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{DMSO})_2$  y la baja actividad del  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$  para el que las especies catiónicas son dominantes en DMSO.

En concordancia con esto, la adición de  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  provoca un notable aumento de la actividad catalítica de la disolución de  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$  probablemente por aumentar la concentración de la especie neutra presente (Gráfica 4.7), pudiendo llegar a ser casi tan activo como el cloroderivado. Por lo tanto no es descartable que la especie  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$  neutra pueda llegar a ser incluso más activa que  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ . La ausencia de actividad catalítica de  $\text{NBu}_4\text{Br}$  fue confirmada en un experimento aparte. Como puede apreciarse en la Gráfica 4.8, el comportamiento cinético de estas disoluciones es similar al de la disolución de  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$ .

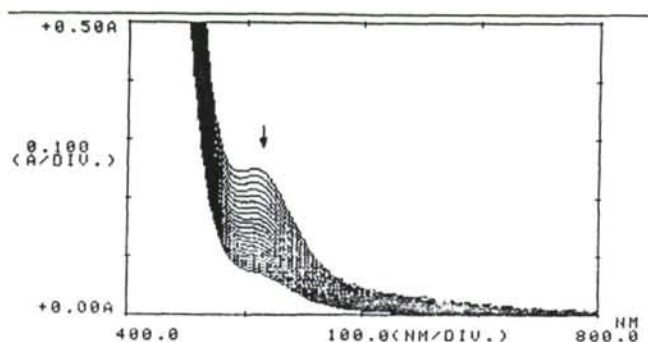
**Gráfica 4.7:**  
Oxidación de  $\text{PPh}_3$  por DMSO catalizada por  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$  en presencia de cantidades variables de  $\text{Bu}_4\text{NBr}$



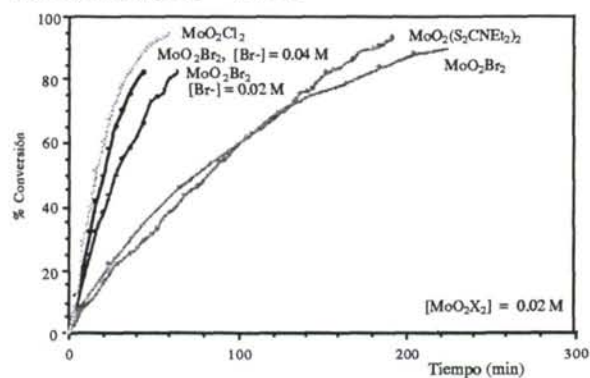
**Gráfica 4.8:**  
Cinética de Pseudoprimer Orden para la Oxidación de  $\text{PPh}_3$  por DMSO catalizada por  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$  en presencia de cantidades variables de  $\text{Bu}_4\text{NBr}$







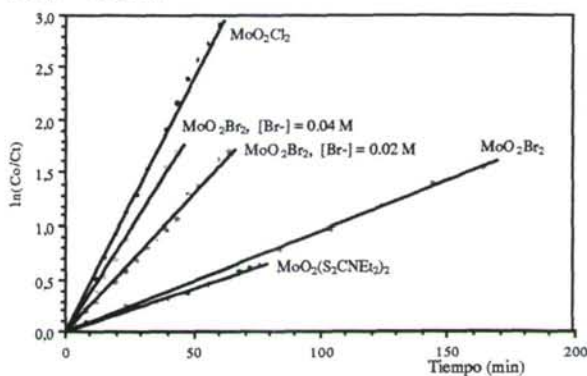
Gráfica 4.9:  
Oxidación de PPh<sub>3</sub> por DMSO en presencia de distintos catalizadores. [Mo] = 0.02 M



La disolución parda de MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> en DMSO resultó ser inestable. Se ha confirmado, en un experimento UV-Vis aparte, que la banda característica del MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> a 509 nm en disolución de DMSO, a temperatura ambiente, lentamente decrece en intensidad hasta su total desaparición al cabo de 45 minutos.

Este comportamiento, junto con la forma de la curva correspondiente en la Gráfica 4.9, indica que ocurre una reacción competitiva, conduciendo a la transformación del carbamato en otro producto (que no pudo ser caracterizado) con una actividad catalítica mayor que la del MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

Gráfica 4.10:  
Cinética de Pseudoprimer Orden para la Oxidación de PPh<sub>3</sub> por DMSO en presencia de distintos catalizadores. [Mo] = 0.02 M



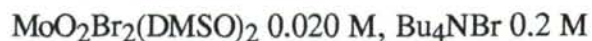
Analizando estas reacciones bajo condiciones de pseudoprimer orden, la representación de  $\ln([PPh_3]_0/[PPh_3]_t)$  en función del tiempo (Gráfica 4.10) es prácticamente lineal para los complejos MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO) y MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> (también en caso de exceso de Br<sup>-</sup>) a lo largo de todo el rango estudiado, conduciendo a valores de  $k_1^{Obs}$ :



$$k_1^{Obs} = (5.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$



$$k_1^{Obs} = (4.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$



$$k_1^{Obs} = (2.7 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$



$$k_1^{Obs} = (1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

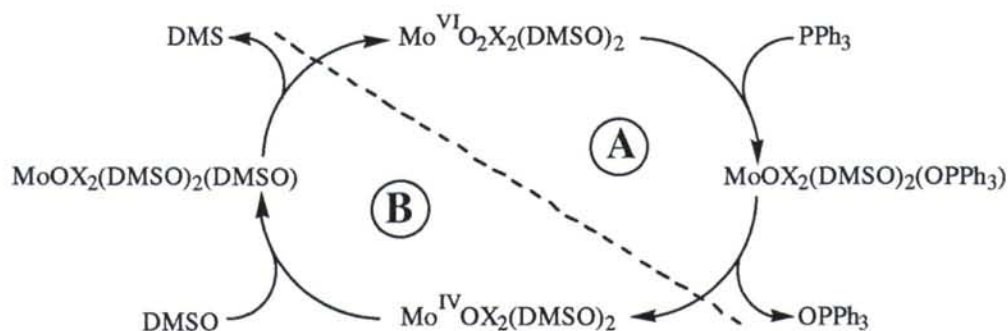


$$k_1^{Obs} = (8.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

De estos primeros resultados se desprende que, al menos en procesos de oxotransferencia desde DMSO (y azoxiderivados, como veremos más adelante) hacia PPh<sub>3</sub>, la presunción de Enemark<sup>4</sup> era correcta y que muchas otras especies carentes de átomos de azufre en la esfera de coordinación del Molibdeno son capaces de ser más activas que los dialquilditiocarbamatos.

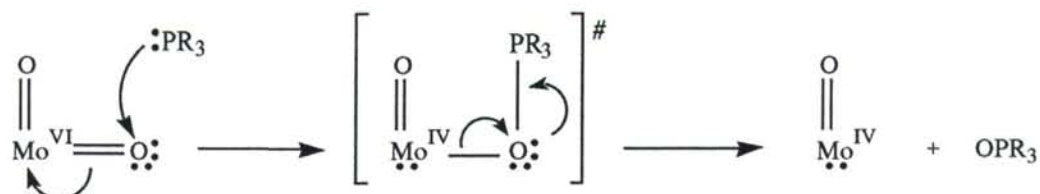
### 4.1.3.- Ciclo catalítico, Mecanismo

En el proceso de Transferencia de Atomo de Oxígeno vía catalítica anteriormente estudiado, se sigue un ciclo tal como el siguiente, similar a los comúnmente admitidos para este tipo de procesos:

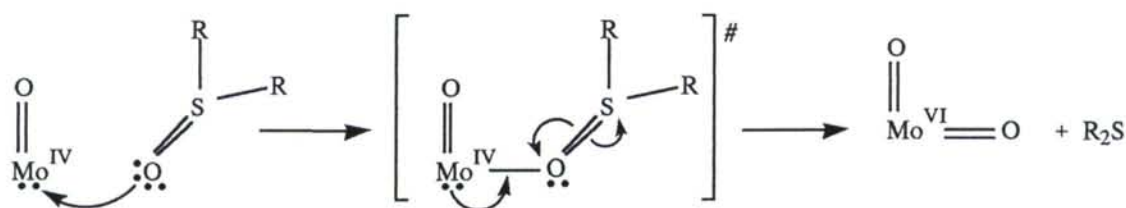


El Ciclo Catalítico, y por lo tanto el proceso catalítico, puede ser interpretado como dos procesos consecutivos.

- \* En primer lugar (A) se produciría la reducción del dioxomolibdeno(VI),  $\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\}^{2+}$ , con  $\text{PPh}_3$  hasta monoxomolibdeno(IV),  $\{\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}\}^{2+}$ , y  $\text{OPPh}_3$ .



- \* En segundo lugar (B), se produciría la reoxidación mediante el DMSO de la especie de monoxomolibdeno(IV) formada, regenerando la de dioxomolibdeno(VI) de partida y liberando DMS.



En este tipo de ciclos catalíticos, las dos reacciones implicadas (reducción y oxidación) son procesos relativamente lentos como corresponde a la ruptura de enlaces múltiples, ello nos permite investigar separadamente ambos procesos.

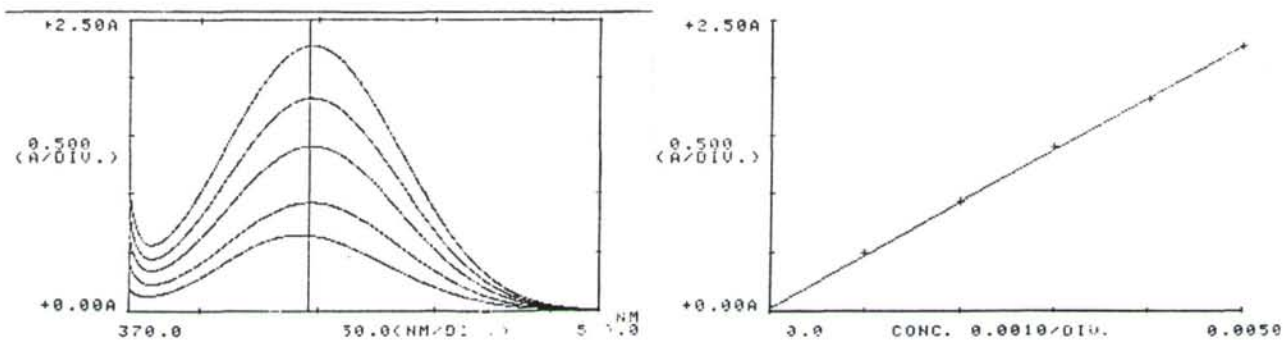
#### 4.1.4.- Cinética de Reducción. Parámetros de activación

El estudio de la reacción de reducción de la unidad  $\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\}^{2+}$  con  $\text{PPh}_3$  debe realizarse en total ausencia de oxidantes. Para ello reemplazamos el DMSO por la DMF, es decir, cambiamos el sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en DMSO por el sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en DMF.

Ya hemos indicado que los haluros "MoOX<sub>2</sub>" en DMF se caracterizan por presentar una banda a  $\approx 460$  nm en el espectro Visible, región en la que no presentan absorciones detectables las restantes especies implicadas ( $\text{MoO}_2\text{X}_2$ ,  $\text{OPPh}_3$  y  $\text{PPh}_3$ ).

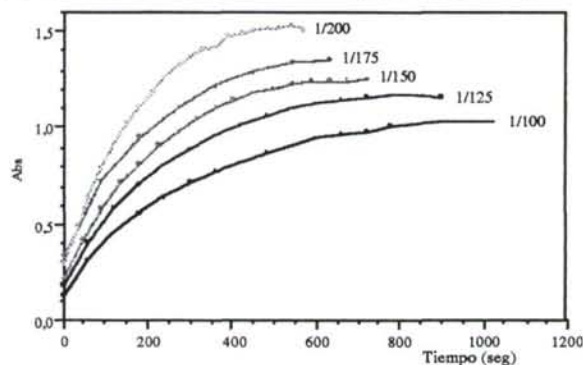
En una primera etapa se ha estudiado la velocidad de reducción de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  mediante  $\text{PPh}_3$  en exceso, operando en DMF a 25°C, siguiendo la disminución de la intensidad de la banda a  $\lambda_{\text{max}} = 459$  nm correspondiente a " $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$ ".

Como paso previo al estudio cinético se verifica el estricto cumplimiento de la Ley de Lamber-Beer para la especie  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$ , cuya preparación ya ha sido descrita.



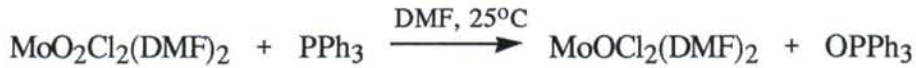
Todas las operaciones se han desarrollado en atmósfera rigurosamente exenta de oxígeno y con disolventes desaireados. Para facilitar el estudio de la reducción del  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  se han utilizado relaciones molares Molibdeno: $\text{PPh}_3$  1/100, 1/125, 1/150, 1/175, 1/200.

**Gráfica 4.11:**  
Reducción de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  por  $\text{PPh}_3$  a distintas relaciones molares Molibdeno: $\text{PPh}_3$ . Reducción a 25°C



Los resultados aparecen en la Gráfica 4.11, en la que puede apreciarse que a medida que el exceso de  $\text{PPh}_3$  presente en el medio aumenta, la velocidad del proceso de reducción también aumenta.

Como para otras reacciones de Transferencia de Oxígeno desde complejos de dioxomolibdeno(VI) hacia  $\text{PPh}_3$ , la reacción



sigue una Ley cinética de 2º orden

$$-\frac{d[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]}{dt} = k_2 [\text{PPh}_3] [\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$$

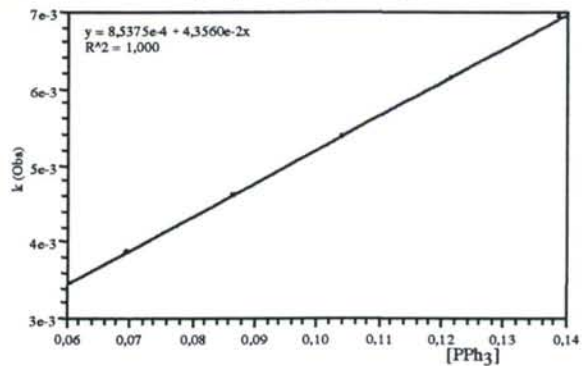
Analizando estas reacciones bajo condiciones de pseudoprimer orden (correspondiente a un exceso grande de la especie reductora con respecto al catalizador) la ecuación anterior puede escribirse

$$-\frac{d[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]}{dt} = k_1^{\text{Obs}} [\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2]$$

La representación de  $\ln(A_\infty - A_t)$  en función del tiempo es prácticamente lineal para el complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  a lo largo de todo el proceso estudiado.

La representación gráfica de  $k_1^{\text{Obs}}$  ( $k_1^{\text{Obs}} = k_2 [\text{PPh}_3]$ ) en función de  $[\text{PPh}_3]$  en el rango de concentraciones de fosfina utilizado es lineal (Gráfica 4.12) conduciendo a un valor de  $k_2 = (4.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , el mismo orden de magnitud que el referido para los dialquilditiocarbamatos,<sup>41,42</sup> aunque operando en distinto disolvente.

**Gráfica 4.12:**  
 $k_2$  a partir de  $k_1^{\text{Obs}}$  en función de la  $[\text{PPh}_3]$  para la Reducción de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  por  $\text{PPh}_3$  a  $25^\circ\text{C}$

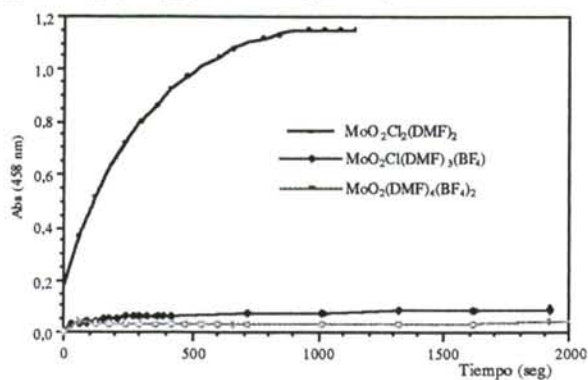


También hemos probado las cinéticas de la reacción de  $\text{PPh}_3$  con " $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{DMF})_3][\text{BF}_4]$ " y " $[\text{MoO}_2(\text{DMF})_4][\text{BF}_4]_2$ " (las especies catiónicas fueron generadas en disolución de DMF por reacción con cantidades estequiométricas de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  y  $\text{TlBF}_4$ ) habiéndose observado que las especies catiónicas sólo se reducían aproximadamente el 1-3 %, bajo las mismas condiciones en las que el  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  se reducía un 95 %.

En resumen, estas especies catiónicas transfieren el oxígeno con mayor dificultad que las especies neutras (Gráficas 4.13a y 4.13b).

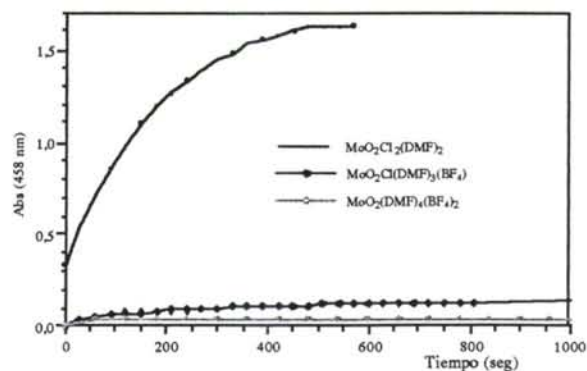
Gráfica 4.13a:

Reducción de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  y derivados catiónicos por  $\text{PPh}_3$ .  $[\text{PPh}_3]/[\text{Molibdeno}] = 100$ , a  $25^\circ\text{C}$



Gráfica 4.13b:

Reducción de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  y derivados catiónicos por  $\text{PPh}_3$ .  $[\text{PPh}_3]/[\text{Molibdeno}] = 200$ , a  $25^\circ\text{C}$

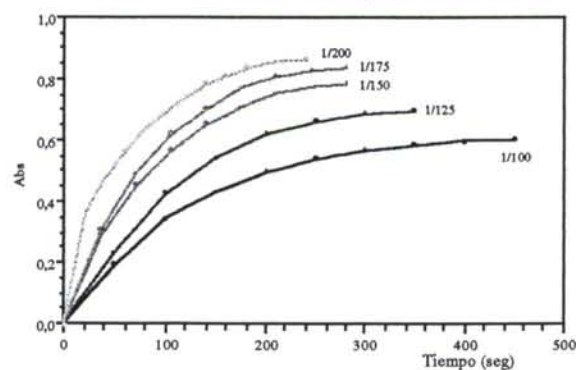


Este comportamiento concuerda con la baja actividad catalítica mostrada por estas especies en los experimentos previamente referidos y que fueron seguidos mediante RMN  $^{31}\text{P}$ . Cabe aquí destacar, a pesar de la similitud de comportamiento de ambas especies, que  $[\text{MoO}_2(\text{DMF})_4]^{2+}$  muestra una mayor resistencia a la reducción, de acuerdo a lo esperado.

Con el fin de obtener los parámetros de activación, se repite la serie de ensayos en las mismas condiciones, operando a  $35^\circ\text{C}$  y  $45^\circ\text{C}$ . Aplicando el mismo tratamiento cinético a los resultados así obtenidos, pueden también calcularse las constantes de velocidad de dichos procesos (Gráficas 4.14 y 4.15).

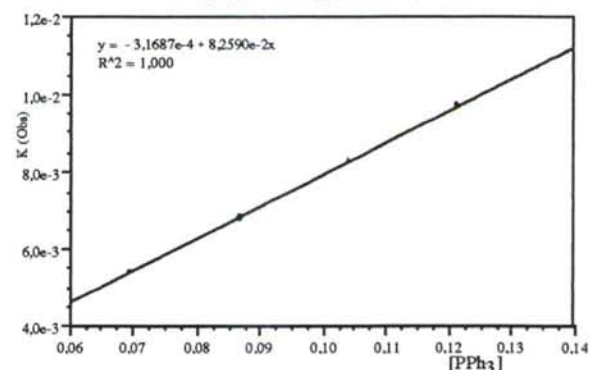
Gráfica 4.14:

Reducción de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  por  $\text{PPh}_3$  a distintas relaciones molares Molibdeno: $\text{PPh}_3$ . Reducción a  $35^\circ\text{C}$



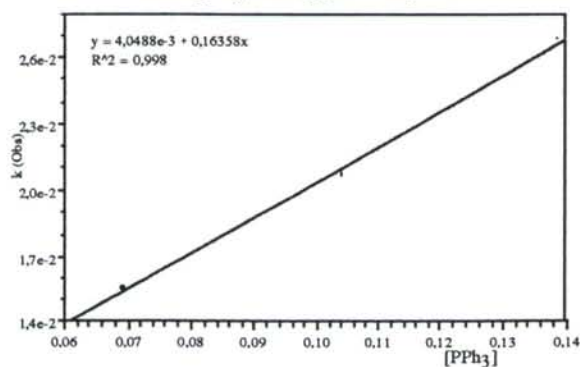
Gráfica 4.15:

$k_2$  a partir de  $k_1^{\text{Obs}}$  en función de la  $[\text{PPh}_3]$  para la Reducción de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  por  $\text{PPh}_3$  a  $35^\circ\text{C}$



Gráfica 4.16:

$k_2$  a partir de  $k_1^{\text{Obs}}$  en función de la  $[\text{PPh}_3]$  para la Reducción de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  por  $\text{PPh}_3$  a  $45^\circ\text{C}$



$$25^\circ\text{C} \quad k_2 = (4.3 \pm 0.1) 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$35^\circ\text{C} \quad k_2 = (8.3 \pm 0.1) 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$45^\circ\text{C} \quad k_2 = (16.3 \pm 0.1) 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$$

Aplicando la Ecuación de Eyring, pueden obtenerse los valores de los parámetros de activación.

$$\Delta S^\ddagger = -105 \text{ Jul K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\ddagger = 49 \text{ kJul mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\ddagger = 82 \text{ kJul mol}^{-1}$$

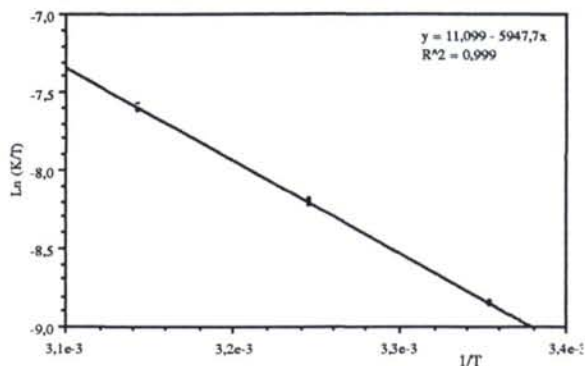
Lo más destacable de estos resultados es el valor negativo de  $\Delta S^\ddagger$ , consistente con un mecanismo asociativo para la reacción de reducción.<sup>31</sup>

Existen muchos estudios cinéticos de transferencia de átomo de oxígeno realizados para los ditiocarbamatos, realizados en distintos disolventes. No obstante, no se ha encontrado ninguna referencia de dichas especies operando en DMF. A efectos comparativos, se ha realizado un estudio análogo al anterior para el  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  (Gráfica 4.18). En este caso el seguimiento del proceso se ha realizado mediante la desaparición de la banda sita a  $\lambda = 379 \text{ nm}$ .

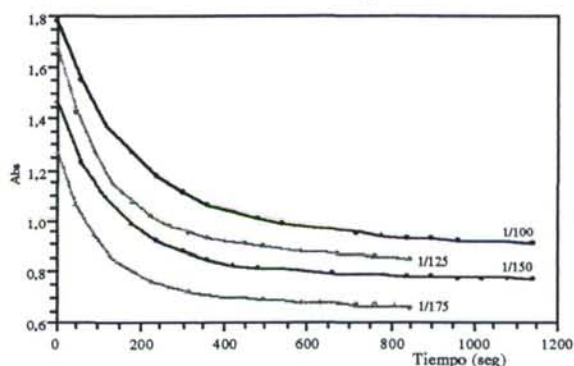
Análogamente al  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ , bajo condiciones de pseudoprimer orden, la representación de  $\ln(A_\infty - A_t)$  en función del tiempo es prácticamente lineal para el complejo  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  a lo largo de todo el proceso estudiado.

La representación gráfica de  $k_1^{\text{Obs}}$  ( $k_1^{\text{Obs}} = k_2 [\text{PPh}_3]$ ) en función de  $[\text{PPh}_3]$  en el rango de concentraciones utilizado es lineal conduciendo a un valor de  $k_2 = (2.5 \pm 0.1) 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Gráfica 4.19), el mismo orden de magnitud que el publicado operando en 1,2-dicloroetano,<sup>41,42</sup> pero operando aquí en distinto disolvente.

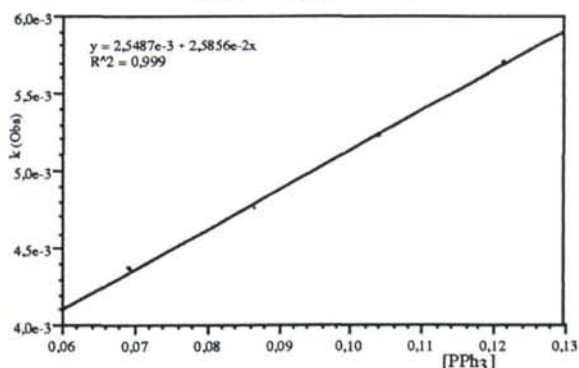
Ecuación de Eyring para la Reducción de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  por  $\text{PPh}_3$  a 25, 35 y 45°C



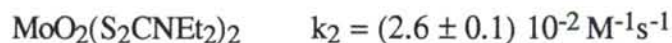
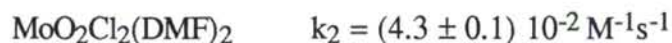
Gráfica 4.18: Reducción de  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  por  $\text{PPh}_3$  a distintas relaciones molares Molibdeno: $\text{PPh}_3$ . Reducción a 25°C



Gráfica 4.19:  $k_2$  a partir de  $k_1^{\text{Obs}}$  en función de la  $[\text{PPh}_3]$  para la Reducción de  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  por  $\text{PPh}_3$  a 25°C



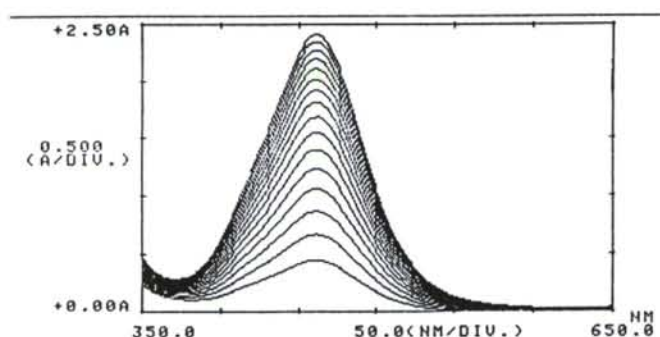
Al comparar los valores obtenidos para  $k_2$ , en cada uno de los dos casos



puede apreciarse que ambas constantes de velocidad de segundo orden son del mismo orden de magnitud que las publicadas por Unoura<sup>41,42</sup> para el dietilditiocarbamato ( $8.5 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), operando en 1,2-dicloroetano. En este caso, al operar en un disolvente distinto (DMF), los valores obtenidos son ligeramente distintos (algo menores), pero en cualquier caso se aprecia que el haluro presenta un valor mayor de dicha constante, lo que tiene un reflejo inmediato en una mayor velocidad de reacción y como ya se vio anteriormente (y se volverá a ver más adelante) una mayor actividad catalítica.

Estudios similares utilizando  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  como catalizador, operando en DMF, ponen de manifiesto que se comporta de modo muy similar al complejo con DMF. El  $\text{SMe}_2$  generado no provoca ningún efecto importante sobre la velocidad del proceso (con el gran exceso de  $\text{PPh}_3$  utilizado, el consumo de esta para la destrucción del DMSO es irrelevante). En vista de que el  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$  resulta ser más estable y más fácil de obtener que el  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMF})_2$ , y visto que el DMSO no juega ningún papel significativo, se ha realizado un estudio análogo con el  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$ .

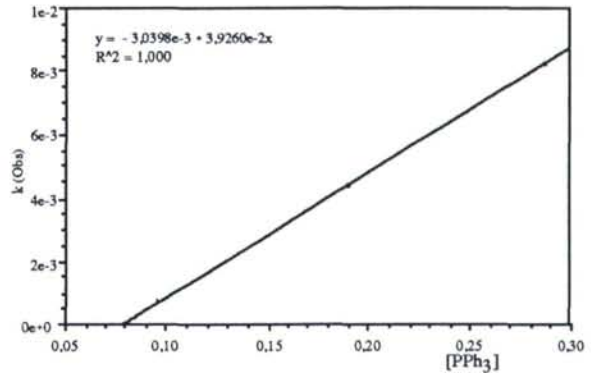
El estudio de la reducción se realiza manteniendo constantes todas las condiciones de operación, y modificando única y exclusivamente la concentración del agente reductor ( $\text{PPh}_3$ ), es decir, variando la relación molar Molibdeno:Reductor en las proporciones 1/25, 1/50, 1/100, 1/150.



En este caso el seguimiento del proceso se lleva a cabo mediante la aparición de la banda sita a  $\lambda_{\text{max}} = 461$  nm para el derivado clorado, y 463 nm para el derivado bromado.

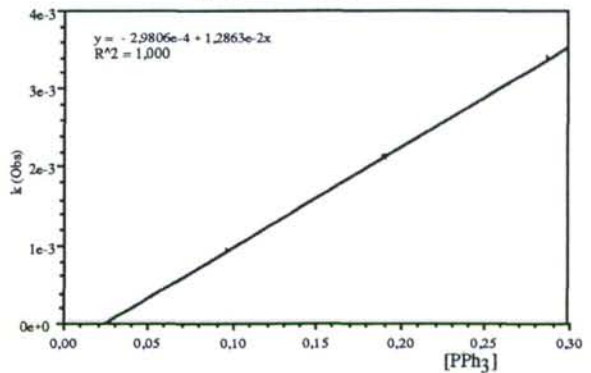
Para el  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ , la representación de  $k_1^{\text{Obs}}$  ( $k_1^{\text{Obs}} = k_2 [\text{PPh}_3]$ ) en función de  $[\text{PPh}_3]$  en el rango de concentraciones utilizado es lineal conduciendo a un valor de  $k_2 = (3.9 \pm 0.1) 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (Gráfica 4.20), ligeramente inferior a la encontrada para el caso del derivado análogo con DMF,  $(4.3 \pm 0.1) 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ .

Gráfica 4.20:  
 $k_2$  a partir de  $k_1^{\text{Obs}}$  en función de la  $[\text{PPh}_3]$  para la Reducción de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  por  $\text{PPh}_3$  a  $25^\circ\text{C}$



Para el  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$ , la representación de  $k_1^{\text{Obs}}$  ( $k_1^{\text{Obs}} = k_2[\text{PPh}_3]$ ) en función de  $[\text{PPh}_3]$  en el rango de concentraciones utilizado es también lineal conduciendo a un valor de  $k_2 = (1.3 \pm 0.1) 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , ligeramente inferior a la encontrada para el caso del derivado análogo clorado,  $(3.9 \pm 0.1) 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , debido probablemente al efecto de disociación parcial ya mencionado.

Gráfica 4.21:  
 $k_2$  a partir de  $k_1^{\text{Obs}}$  en función de la  $[\text{PPh}_3]$  para la Reducción de  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$  por  $\text{PPh}_3$  a  $25^\circ\text{C}$



Finalmente, se ha comprobado que si a una disolución de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  en DMF se le adiciona al menos la cantidad estequiométrica de fluoruro sódico, la disolución resultante no presenta reacción de reducción al adicionar  $\text{PPh}_3$ .

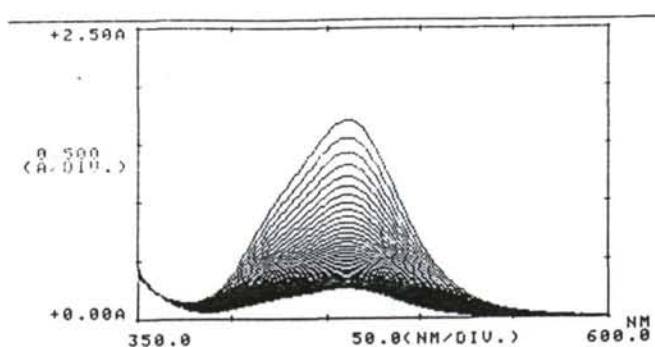
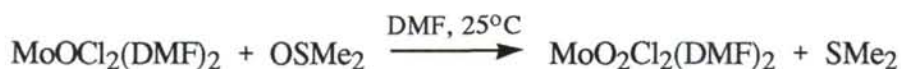
Operando en DMSO, la ausencia del olor característico del DMS es indicativa de que se ha desactivado el catalizador.

Si posteriormente, a la disolución *desactivada* se le adiciona un exceso de cloruro sódico, se *regenera* de nuevo de derivado clorado mostrando la capacidad de oxotransferencia que le es característica.



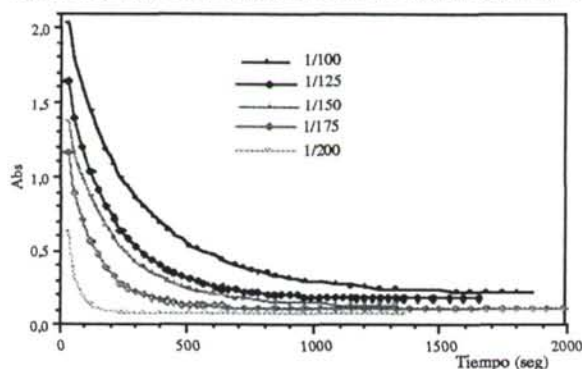
### 4.1.5.- Cinética de Oxidación

El hecho de haber podido aislar y caracterizar el compuesto  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  ha permitido estudiar la cinética de la reacción de oxidación:



Dicho proceso fue estudiado, al igual que se hizo en la etapa de reducción, bajo condiciones de pseudoprimer orden (exceso de DMSO), en disolución de DMF y siguiendo la desaparición de la banda a 459 nm característica de  $\text{MoOCl}_2$  en DMF. Para el estudio de la oxidación del  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  se han utilizado relaciones molares Molibdeno:DMSO de 1/100, 1/125, 1/150, 1/175 y 1/200.

Oxidación de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  por DMSO a distintas relaciones molares Molibdeno:DMSO. Oxidación a  $25^\circ\text{C}$



Como puede apreciarse en la Gráfica 4.22, a medida que el exceso de DMSO presente en el medio aumenta, la velocidad del proceso de oxidación también aumenta.

Como era de esperar, según el modelo de reacciones de Transferencia de Atomo de Oxígeno desde DMSO hacia complejos de dioxomolibdeno(IV), la reacción sigue estrechamente una Ley cinética de segundo orden

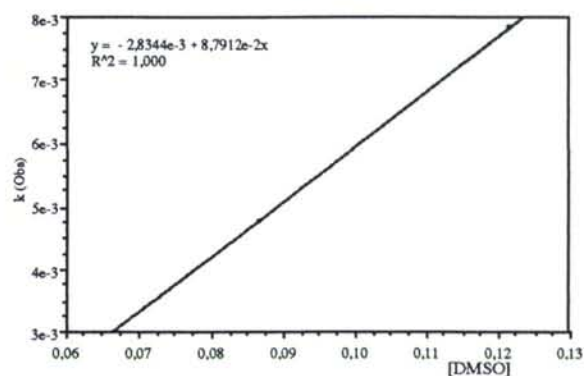
$$-\frac{d[\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2]}{dt} = k_2 [\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2] [\text{DMSO}] = k_1^{\text{Obs}} [\text{DMSO}]$$

Analizando estas reacciones bajo condiciones de pseudoprimer orden, la representación de  $\ln(A_\infty - A_t)$  en función del tiempo es prácticamente lineal para el complejo  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  a lo largo de todo el proceso estudiado.

La representación de  $k_1^{\text{Obs}}$  ( $k_1^{\text{Obs}} = k_2 [\text{DMSO}]$ ) en función de  $[\text{DMSO}]$  en el rango de concentraciones utilizado es lineal conduciendo a un valor de  $k_2 = (8.8 \pm 0.1) 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . No se observó ninguna evidencia de desactivación del catalizador, ni de la presencia de ninguna especie distinta de las de dioxomolibdeno(VI) y monoxomolibdeno(IV).

Como puede apreciarse en la Gráfica 4.23, la velocidad del oxidación de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  es del mismo orden de magnitud que la de reducción del  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ , siendo valor aproximadamente el doble. Por consiguiente, ambas etapas (reducción y oxidación) son de similar importancia en el ciclo catalítico, sin que pueda decirse que una de ellas sea la determinante de la velocidad en el proceso de transferencia de oxígeno del DMSO a la  $\text{PPh}_3$ .

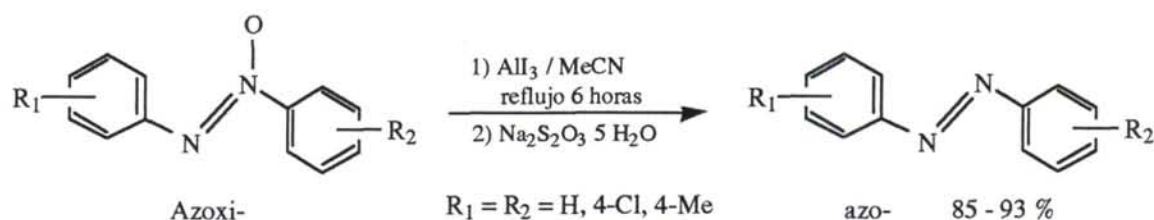
**Gráfica 4.23:**  
 $k_2$  a partir de  $k_1^{\text{Obs}}$  en función de la  $[\text{PPh}_3]$  para la Oxidación de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  por DMSO a  $25^\circ\text{C}$



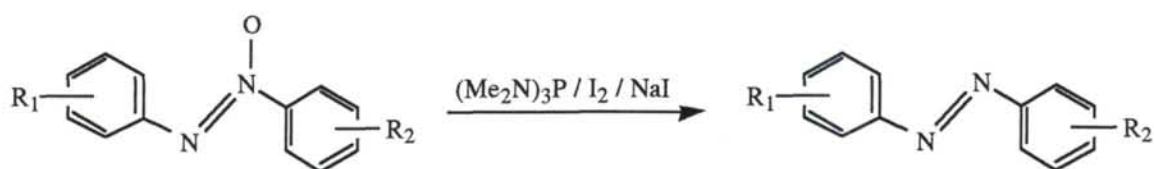
## 4.2.- DESOXIGENACION DE AZOXIDERIVADOS

Entre las posibles aplicaciones químicas de este tipo de procesos, cabe citar (a modo de ejemplo) la desoxigenación selectiva de N-óxidos orgánicos, que es objeto de considerable interés en síntesis heterocíclica y del que son accesibles un gran número de publicaciones<sup>26,229,313-317</sup> sobre la reducción del enlace N-O en diferentes tipos de nitronas, azoxibencenos y N-óxidos de N-heteroarenos.

Uno de los mayores problemas en la reducción de azoxiderivados hasta azoderivados en medios protonizables es la formación de otros productos no deseados,<sup>313</sup> principalmente aminas e hidrazinas. Por ello la desoxigenación de azoxiderivados se lleva a cabo usualmente por reacción con  $\text{PCl}_3$ <sup>317</sup> y  $(\text{EtO})_3\text{P}$ .<sup>314</sup> Recientemente se ha mostrado eficaz el  $\text{AlI}_3$  en acetonitrilo,<sup>315</sup> pero su campo de aplicación está limitado a especies con grupos funcionales muy poco reactivos.



Se ha hecho uso del sistema  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}/\text{I}_2/\text{INa}$  en la desoxigenación de sulfóxidos y azoxiderivados, especialmente azoxibenceno y azoxianisol, con excelentes rendimientos.<sup>316</sup> Este sistema presenta ventajas respecto del análogo usando  $\text{Ph}_3\text{P}/\text{I}_2$  en el que se formaría la especie  $\text{Ph}_3\text{PI}_2$  que sería la especie que realmente desoxigenaría al sulfóxido.



Desde el punto de vista termodinámico las reacciones de los azoxiderivados con las fosfinas para dar azoderivados y óxidos de fosfina<sup>26,229</sup> son termodinámicamente favorables, pero requieren operar a temperaturas elevadas.

La única referencia<sup>37</sup> conocida sobre la desoxigenación catalítica de azoxiderivados haciendo uso de complejos de Oxomolibdeno es la que indica la formación de azobenceno a partir de azoxibenceno y  $\text{PPh}_3$ , operando en benceno a reflujo durante 13 horas y en presencia de  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ . Mientras en estas condiciones la transformación es del 88 %, en ausencia del complejo de Oxomolibdeno no se aprecia reacción.

A la vista de lo anteriormente resulta obvio que los procedimientos de desoxigenación de azoxiderivados que se vienen utilizando adolecen de serios problemas, tanto por las posibles reacciones laterales que conducen a la obtención de productos parcial o ampliamente contaminados con subproductos no deseados, como por las condiciones de reacción requeridas.

Dado que los clorocomplejos y dipicolinatos de dioxomolibdeno son más estables que los ditiocarbamatos, hemos considerado de interés estudiar la utilización de estos compuestos como catalizadores en la desoxigenación de azoxiderivados, y comparar su actividad con la de  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  y  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNCy}_2)_2$ .

#### 4.2.1.- Estudios Previos

Todas las reacciones se han llevado a cabo en medios rigurosamente desoxigenados. Se ha empleado como aceptor de oxígeno la trifenilfosfina,  $\text{PPh}_3$ , y como dador de oxígeno el azoxiderivado correspondiente.

Se ha estudiado la actividad catalítica de los diversos compuestos modificando los siguientes parámetros:

##### Temperatura.

Se han realizado algunos ensayos a temperaturas comprendidas entre 25°C (temperatura ambiente) y 140°C (DMF a reflujo), pero la mayor parte de ellos han sido realizados en tolueno a reflujo (110°C) al ser en tales condiciones donde se obtienen los mejores resultados, como veremos seguidamente.

##### Disolvente.

Las reacciones de Transferencia de Oxígeno han sido estudiadas en tres disolventes: DMF, diclorometano y muy especialmente en tolueno. La elección de dichos disolventes obedece principalmente al amplio rango de temperaturas que ofrecen operando a reflujo (desde los 25°C hasta los 140°C), al hecho de que la mayoría de las especies presentes en disolución son solubles en ellos en las condiciones de operación, y por último, por un cierto paralelismo con una reciente publicación de Enemark.<sup>4</sup>

##### Concentración y Relaciones molares.

Aunque se han seleccionado como condiciones de trabajo unas relaciones molares Oxidante/Reductor/Catalizador de 1/1/0.05 y 1/10/0.05, se han realizado varios experimentos variando las concentraciones molares de las disoluciones.

### Naturaleza del catalizador.

Para ello se han utilizado los compuestos obtenidos en la primera parte de este trabajo:  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ ,  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$ ,  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$ ,  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ ,  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNCy}_2)_2$  y  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ .

### Naturaleza del oxidante.

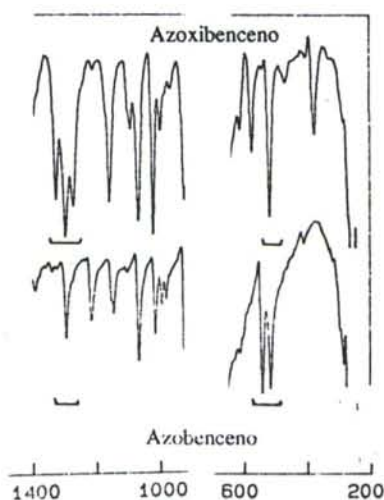
Para ello se utilizarán un azoxiderivado sin sustituir (azoxibenceno) y otro p,p'-disustituido (azoxianisol).

En primer lugar se realizan ensayos en blanco, sin catalizador. Para ello se hace reaccionar la trifenilfosfina con el azoxiderivado en las distintas condiciones de operación, observándose en todos los casos que, tras 8-12 horas, la conversión de azoxiderivado en el azoderivado no tiene lugar de modo apreciable (siempre inferior al 2 %). De este modo se hace evidente que la desoxigenación del azoxiderivado para generar el correspondiente azocompuesto se deberá única y exclusivamente a la actividad catalítica del compuesto de molibdeno introducido como catalizador.

Un primer problema que se plantea es como seguir cinéticamente este tipo de reacciones. La determinación cuantitativa de azo y/o azoxiderivados en el proceso catalítico objeto de estudio requiere conocer las propiedades de todas las especies implicadas (un total de ocho): azo y azoxiderivado, trifenilfosfina y óxido de trifenilfosfina, el catalizador en forma de dioxomolibdeno(VI), oxomolibdeno(IV) y especie dinuclear de Molibdeno(V), y por último el propio disolvente.

Los espectros I.R. de la disolución presentan un gran número de bandas, consecuencia de la superposición de todas las especies presentes, lo que hace sumamente difícil el seguimiento de las reacciones utilizando directamente las disoluciones.

Aunque los espectros de I.R. de azo y azoxibenceno presentan suficientes diferencias (véase figura adjunta), en las regiones  $1200\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$  y  $200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ , esta técnica no resultó ser la más adecuada para el seguimiento de la reacción ya que requiere la previa separación de los productos.



En cambio, en la región del espectro visible (ver Tabla 4.1) únicamente presentan absorciones características, bien diferenciadas, los azo y azoxiderivados. Aunque las especies de oxomolibdeno(IV) son coloreadas y presentan absorciones en posiciones próximas, en las condiciones (concentraciones) en que se realiza el seguimiento, la contribución de estas absorciones resulta insignificante.

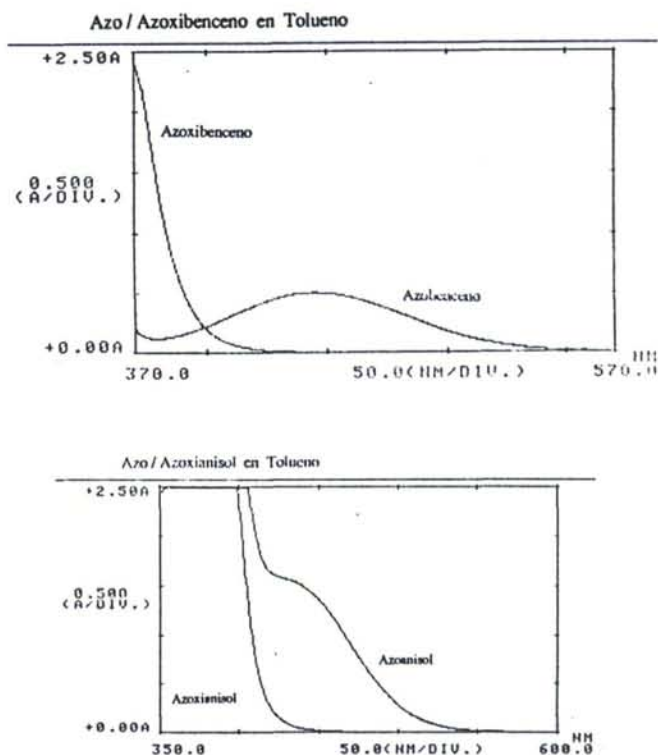


Tabla 4.1:

Datos de Visible de las especies implicadas en catálisis según los disolventes

Compuesto	DMF		Tolueno		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	$\lambda$ (nm)	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
Azobenceno	444	449	446	500	445	533
Azoxibenceno	365	2037	286	2484	363	2406
Azoanisol	—	—	440	1580	—	—
Azoxianisol	—	—	440	30	—	—

Se ha comprobado que, en los disolventes utilizados, se cumple estrictamente la Ley de Lamber-Beer, tanto para el azobenceno como para el azoanisol.

Para el seguimiento de la reacción se toman muestras de disolución a intervalos de tiempo regulares, variables en función de la velocidad del proceso de oxotransferencia. Si bien el proceso transcurre en condiciones de atmósfera inerte, y la toma de muestras se realiza en las mismas condiciones, las alícuotas extraídas pueden ser manipuladas al aire tras haberse comprobado que en tales condiciones y a temperatura ambiente no se produce ninguna alteración sobre la especie a cuantificar, en este caso el azoderivado. Los resultados obtenidos son expresados en gráficos en los que se representa el tanto por ciento de conversión del azoxicompuesto en el azoderivado en función del tiempo para ciertas condiciones de operación dadas (temperatura, concentraciones, ...).

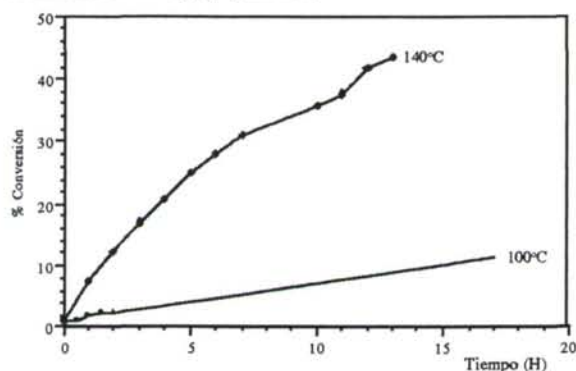
#### 4.2.1.1.- INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA

Se ha estudiado el proceso en DMF a 25°C, 100°C y 140°C utilizando dos catalizadores,  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$  y  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$ , con una relación molar Oxidante/Reductor/Catalizador de 1/1/0.05.

En ambos casos, como era previsible, la elevación de la temperatura conduce a un aumento de velocidad en la desoxigenación del azobenceno. A 25°C la reacción únicamente avanza en torno a un 5-10 % en 120 horas (5 días). No se han apreciado indicios de descomposición del catalizador a lo largo del proceso. En las Gráficas 4.24 y 4.25 puede apreciarse que incluso a 140°C la desoxigenación del azobenceno es un proceso lento, al menos operando en DMF, 40 % de conversión en 12 horas. Esto hace pensar en la posibilidad de que el disolvente tenga un papel determinante en este tipo de reacciones, posiblemente a través de un efecto de coordinación a las especies catalíticamente activas, frenando el proceso.

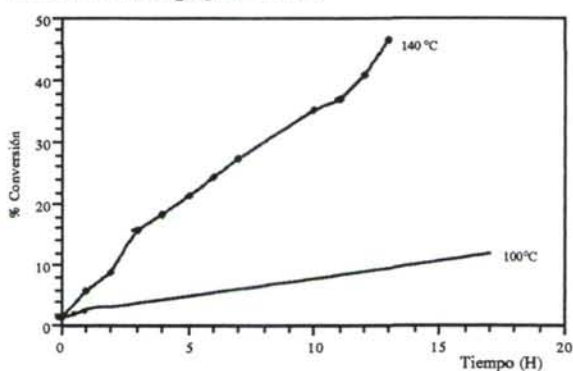
**Gráfica 4.24:**

Reducción catalítica de Azobenceno con  $\text{PPh}_3$  (1/1) en función de la temperatura, operando en DMF. Catalizador  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$



**Gráfica 4.25:**

Reducción catalítica de Azobenceno con  $\text{PPh}_3$  (1/1) en función de la temperatura, operando en DMF. Catalizador  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$



#### 4.2.1.2.- INFLUENCIA DEL DISOLVENTE

Para poner de manifiesto su importancia, se estudia la desoxigenación de azobenceno en tres disolventes distintos (DMF, diclorometano y tolueno), utilizando una relación molar Oxidante/Reductor/Catalizador de 1/1/0.05, y con dos catalizadores:  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$  y  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$ .

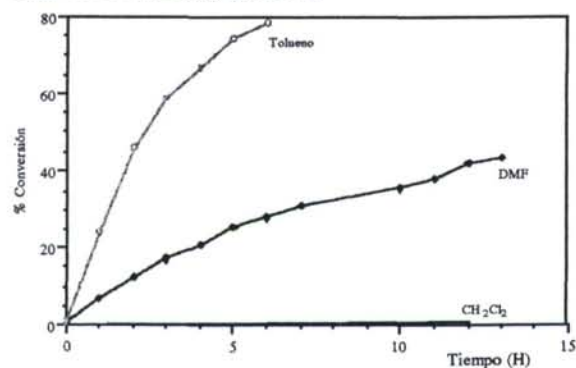
Las observaciones realizadas pueden resumirse:

- \* En DMF a reflujo, ambos dipicolinatos condujeron a una transformación cercana al 50 % al cabo de 13 horas.
- \* En diclorometano a 25°C, las reacciones de desoxigenación transcurren muy lentamente. Después de cinco días (120 horas) el tanto por ciento de conversión oscila en el intervalo 5-9 %. La disolución, que inicialmente era de color amarillo tenue (azoxibenceno), lenta pero gradualmente se tornaba verde. Este comportamiento es similar al descrito por Enemark, quien ha demostrado la formación de especies cloradas de molibdeno(V) en el curso de la reducción con  $\text{PPh}_3$  de pirazolilboratos de dioxomolibdeno(VI),<sup>4</sup> y es consistente con la idea de que el catalizador se inactiva gradualmente. No obstante la formación de complejos de Oxomolibdeno(V) no ha podido ser confirmada.
- \* El tolueno es el disolvente que rinde los mejores resultados dado que, como puede apreciarse en las Gráficas 4.26 y 4.27, se consiguen fácilmente grados de conversión muy superiores en todos los casos.

Dado que la dimetilformamida es un disolvente fuertemente coordinante, las dificultades del azoxiderivado para llegar a la esfera de coordinación del molibdeno resultan evidentes.<sup>4,22</sup> Esto podría explicar los pobres resultados obtenidos al operar en este disolvente, pese a permitir una temperatura de operación superior a la del tolueno. Otros autores que han utilizado dimetilformamida<sup>1,22,23,26,37</sup> como disolvente no han indicado este efecto debido a que han utilizado como dador de oxígeno especies más básicas que la DMF, principalmente N-óxidos de aminas y sulfóxidos.

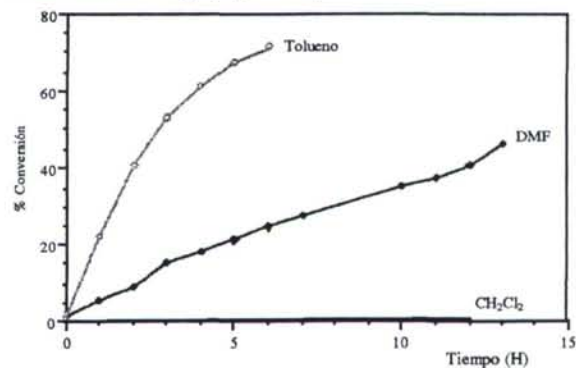
**Gráfica 4.26:**

Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (1/1) en función del disolvente, operando a reflujo. Catalizador  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$



**Gráfica 4.27:**

Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (1/1) en función del disolvente, operando a reflujo. Catalizador  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$



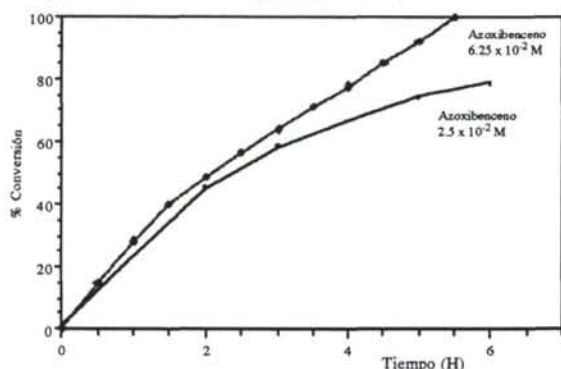
Vistos los resultados obtenidos, los estudios cinéticos de estos ciclos catalíticos se llevarán a cabo operando en tolueno a reflujo (110°C).



#### 4.2.1.3.- INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION

Gráfica 4.28:

Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (1/1) en función de la concentración, operando en tolueno a reflujo. Catalizador  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$

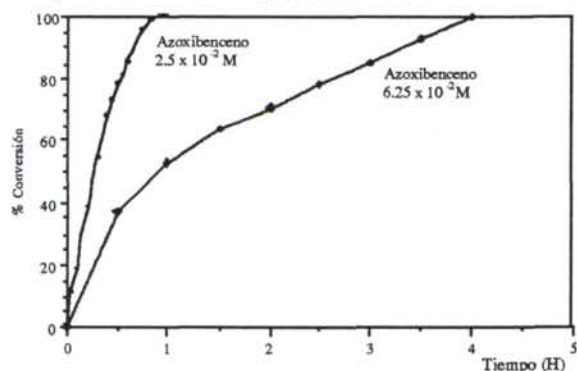


Otro elemento que juega un papel de cierta importancia en la cinética del proceso de desoxigenación de azoxibenceno es la concentración de las especies implicadas. Para poner de manifiesto la importancia de dicho factor, se estudia el proceso variando la concentración de azoxibenceno ( $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ ,  $6.25 \times 10^{-2} \text{ M}$  y  $12.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ ), y manteniendo la relación molar Oxidante/Reductor/Catalizador de 1/1/0.05. De este modo se comprueba que al aumentar la concentración aumenta la velocidad.

Sin embargo, resulta bastante más difícil de explicar el comportamiento del azoxibenceno a las mismas concentraciones de  $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$  y  $6.25 \times 10^{-2} \text{ M}$ , cuando se opera con la relación molar Oxidante/Reductor/Catalizador de 1/10/0.05.

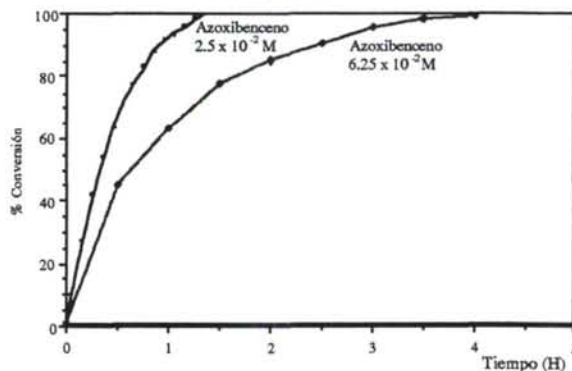
Gráfica 4.29:

Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (1/10) en función de la concentración, operando en tolueno a reflujo. Catalizador  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$



Gráfica 4.30:

Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (1/10) en función de la concentración, operando en tolueno a reflujo. Catalizador  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$



#### 4.2.1.4.- INFLUENCIA DE LAS IMPUREZAS

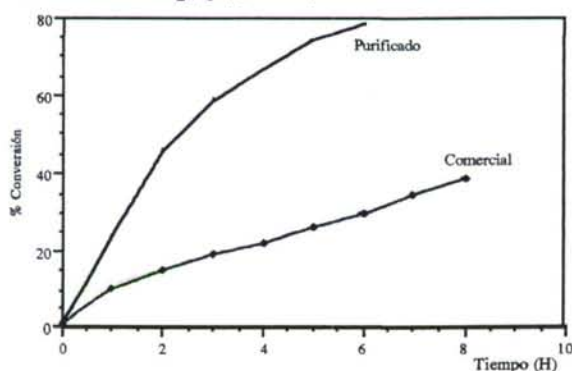
Una vez seleccionadas las condiciones de operación se plantea un posible problema. Dado que la concentración de azoxiderivado será  $2.5 \times 10^{-2} \text{ M}$ , y la del catalizador un 5 %, es decir,  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ , cabe preguntarse si las posibles impurezas contenidas en el disolvente pueden tener una influencia decisiva o despreciable. Es de notar que a concentraciones del orden de  $10^{-3} \text{ M}$ , una mínima cantidad de impureza contenida en el disolvente comercial puede suponer la cantidad estequiométrica con respecto al catalizador introducido.

El tolueno comercial utilizado contiene en torno a 0.1 % de agua. A fin de verificar la posible influencia del agua en los procesos catalíticos estudiados, se ha realizado una serie de ensayos con dos de los compuestos utilizados como catalizadores y azoxibenceno como oxidante. En todos los casos se opera con tolueno comercial para posteriormente repetir el experimento en las mismas condiciones, pero esta segunda vez con tolueno destilado sobre sodio.

Los resultados obtenidos muestran claramente que las reacciones transcurren mucho más rápidamente en tolueno purificado que en el tolueno comercial. El incremento de velocidad resulta espectacular, tanto en el caso del  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$  donde se pasa del 29 % al 79 % en 6 horas, como el análogo  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$  que aumenta del 21 % al 71 % en 6 horas.

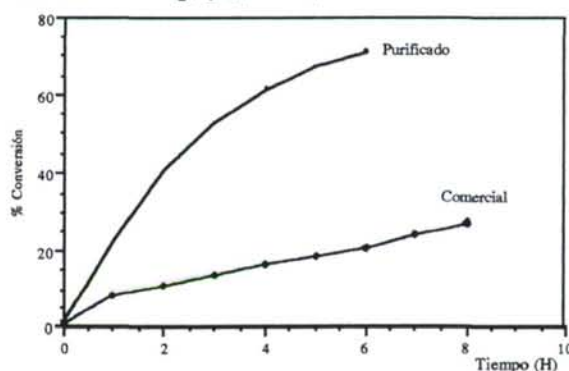
**Gráfica 4.31:**

Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (1/1) en función de las impurezas, operando en tolueno a reflujo. Catalizador  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$



**Gráfica 4.32:**

Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (1/1) en función de las impurezas, operando en tolueno a reflujo. Catalizador  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$



A la vista de los resultados, estos parecen indicar que los compuestos utilizados como catalizadores son sensibles a la presencia de mínimas cantidades de agua en el disolvente, responsable de procesos de inactivación del catalizador en cantidades más o menos importantes, con lo que la concentración real presente en el medio es menor que la introducida y por tanto el proceso transcurre con una velocidad sensiblemente menor. En consecuencia parece muy importante establecer un estricto control de impurezas para un análisis cuantitativo riguroso.

Vistos los resultados obtenidos, los estudios de desoxigenación de azoxiderivados se llevarán a cabo operando en tolueno recientemente destilado sobre sodio, en atmósfera de argón, a  $110^\circ\text{C}$ , operando a concentraciones de azoxiderivado de  $2.5 \times 10^{-2}$  M. A concentraciones mayores para relaciones molares Oxidante/Reductor/Catalizador de 1/1/0.05 las cinéticas son más rápidas, pero para relaciones molares Oxidante/Reductor/Catalizador de 1/10/0.05 con azoxianisol se producen algunas anomalías.

### 4.2.2.- Desoxigenación de Azoxibenceno con PPh<sub>3</sub>

La única referencia conocida<sup>37</sup> sobre la desoxigenación catalítica de azoxiderivados haciendo uso de complejos de Oxomolibdeno es la que indica la formación de azobenceno a partir de azoxibenceno y PPh<sub>3</sub> operando en benceno a reflujo durante 13 horas y en presencia de MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (Tabla 1.10). En este caso al autor realiza el estudio cinético de la reacción siguiendo la desaparición de la trifenilfosfina, seguimiento que se lleva a cabo mediante cromatografía en capa fina. Mientras en estas condiciones la transformación es del 88 %, en ausencia del complejo de oxomolibdeno no se aprecia reacción. Nuevamente, volvemos a encontrarnos con catalizadores dioxomolibdeno(VI) que únicamente contienen en su esfera de coordinación ligandos S-dadores.

En nuestro laboratorio hemos estudiado dichas cinéticas de forma más precisa, mediante el seguimiento (por espectroscopía UV-Vis) del aumento en la intensidad de la banda del azobenceno.

En cuanto a las condiciones de operación, estas ya han sido tratadas con anterioridad y se centran básicamente en la utilización de Tolueno a reflujo, relación molar Azoxibenceno/PPh<sub>3</sub>/Catalizador de 1/1/0.05 y 1/10/0.05, y concentración de azoxiderivado de  $2.5 \times 10^{-2}$  M.

Con la finalidad de asegurar la estabilidad térmica del catalizador en las condiciones de operación, se mantiene la disolución del catalizador a reflujo en tolueno durante 8 horas, tras lo cual se comprueba que no se ha alterado sensiblemente.

#### 4.2.2.1.- DITIOCARBAMATOS

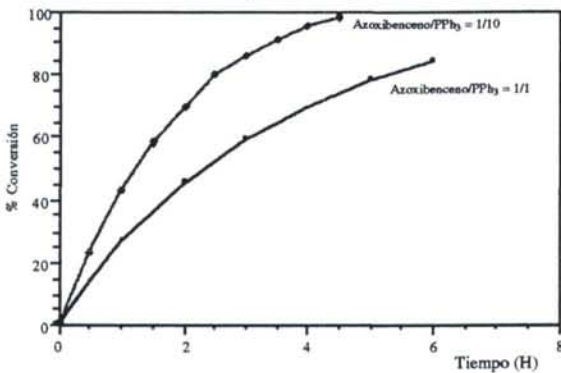
El seguimiento de la reacción en tolueno a reflujo, con MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> como catalizador, revela que la transformación de azoxibenceno en azobenceno se completa al cabo de 5 horas (Gráfica 4.33), permitiendo aislar el azobenceno de modo prácticamente cuantitativo.

El catalizador se recupera al final del proceso en forma de Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (caracterizado por comparación de sus características, de acuerdo con la bibliografía) completándose la transformación de azoxibenceno en azobenceno al cabo de 6 horas. Cualitativamente se pone de manifiesto que este producto sigue mostrando actividad catalítica en este tipo de procesos. La actividad catalítica del ditiocarbamato de molibdeno(V) puede ser determinada mediante la realización de un experimento cinético idéntico al estudiado para los de dioxomolibdeno(VI). Los resultados aparecen reflejados en las Gráficas 4.33 y 4.34

---

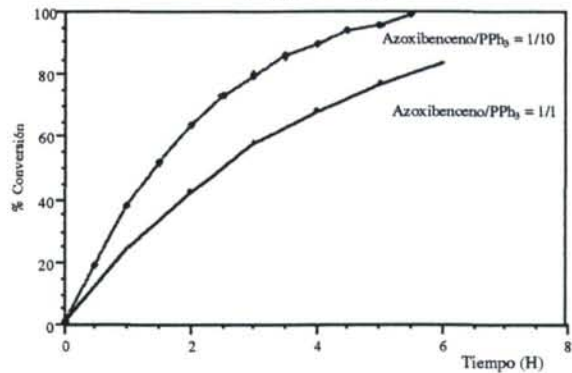
Gráfica 4.33:

Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (relaciones molares 1/1 y 1/10), operando en tolueno a  $110^\circ\text{C}$ . Catalizador  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$

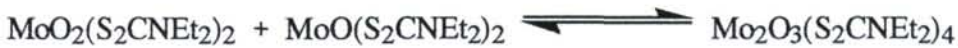


Gráfica 4.34:

Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (relaciones molares 1/1 y 1/10), operando en tolueno a  $110^\circ\text{C}$ . Catalizador  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$



A pesar de que en la literatura se indica que los ditiocarbamatos de Oxomolibdeno(V) no son especies catalíticamente activas en reacciones de transferencia de átomo de oxígeno, también se reconoce que las especies de Molibdeno(V) se hallan en equilibrio con las de Molibdeno(IV, VI) de acuerdo con la reacción:



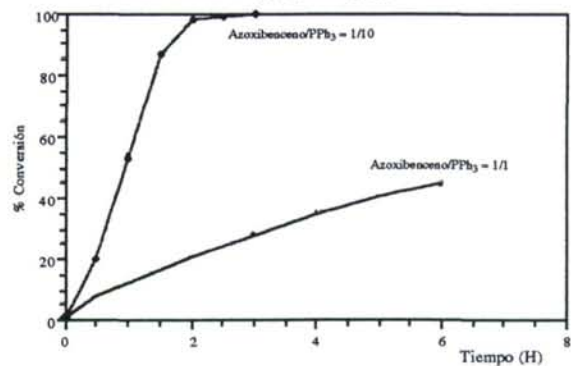
Esta reacción, a temperatura ambiente está muy desplazada a la derecha, lo que justifica el que en los experimentos cinéticos realizados en tales condiciones los ditiocarbamatos no sean activos catalíticamente. No obstante a la temperatura de reflujo del tolueno cabe esperar que la concentración de las especies de Molibdeno(VI) y Molibdeno(IV) sean suficientemente altas como para tomar parte en este tipo de procesos.

Del mismo modo, se ha operado con el dicitclohexilditiocarbamato a fin de determinar si la presencia de grupos alquilo voluminosos (mayor impedimento estérico que los etilos) tiene algún efecto sobre la actividad catalítica del compuesto. A diferencia de lo que sucede con el dietilditiocarbamato, ahora el catalizador se recupera inalterado, es decir, en forma de  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNCy}_2)_2$ . Todos los intentos de preparación del dicitclohexilditiocarbamato de Molibdeno(V),

similar a los comunes en otros ditiocarbamatos, han resultado infructuosos. El hecho de que el catalizador se recupere como dioxomolibdeno(VI) y no como Molibdeno(IV), sugiere que este tipo de especie se oxida con una extraordinaria facilidad.

Gráfica 4.35:

Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (relaciones molares 1/1 y 1/10), operando en tolueno a  $110^\circ\text{C}$ . Catalizador  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNCy}_2)_2$

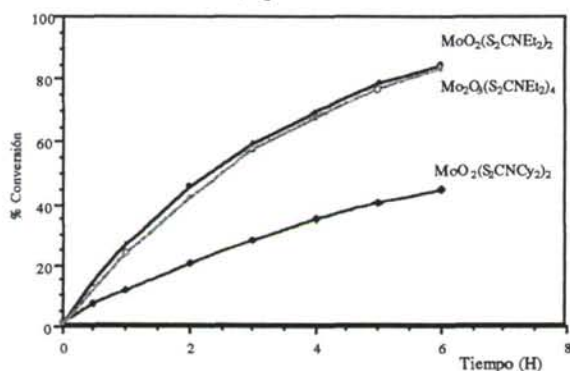


En todos y cada uno de los catalizadores se observa el mismo efecto; el aumento en la relación molar Oxidante/Reductor desde 1/1 hasta 1/10 lleva aparejado un aumento en la velocidad del proceso de Oxotransferencia, presentándose el mayor incremento en el ditiocarbamato más voluminoso,  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNCy}_2)_2$ , al pasar de un 45 % en 6 horas (1/1) a un 99 % en 3 horas (1/10).

En el caso de utilizar una relación molar Oxidante/Reductor de 1/1, no se aprecian grandes diferencias en cuanto a la actividad catalítica mostrada por  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  y  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4$ , como puede verse en la Gráfica 4.36. El hecho no debe resultar sorprendente si se tiene en cuenta que en disolución se establece un equilibrio que liga las especies mononucleares de dioxomolibdeno(VI) y monoxomolibdeno(IV) con la especie dinuclear de Oxomolibdeno(V).<sup>35,219</sup> Dicho equilibrio es reversible, de tal modo que independientemente de la especie introducida en el medio como catalizador, el resultado es el mismo puesto que en el medio tendremos las tres, aunque sólo las dos primeras (monoméricas) son catalíticamente activas.



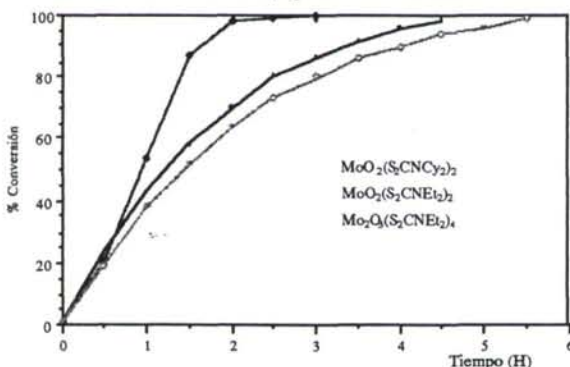
**Gráfica 4.36:**  
Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (1/1) en función del Catalizador, operando en tolueno a  $110^\circ\text{C}$ .



Sin embargo, cuando utilizamos como catalizador el compuesto  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNCy}_2)_2$ , los resultados se desvían sensiblemente de los anteriormente obtenidos. En concreto se observa una menor actividad catalítica. La causa puede radicar en la mayor dificultad que presenta este compuesto ante la reducción por parte de la fosfina (posible impedimento estérico). Ello haría que la concentración de la especie monoxomolibdeno(IV) en disolución

fuese notablemente menor y por lo tanto la desoxigenación del azoxiderivado será más lenta. En tales condiciones, la actividad mostrada por el  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  resulta superior a la del  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNCy}_2)_2$  (ver Gráfica 4.36).

**Gráfica 4.37:**  
Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (1/10) en función del Catalizador, operando en tolueno a  $110^\circ\text{C}$ .



En el caso de utilizar una relación molar Oxidante/Reductor 1/10, tampoco se aprecian grandes diferencias en cuanto a la actividad catalítica mostrada por  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  y  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4$ .

Sorprendentemente, cuando utilizamos como catalizador el compuesto  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNCy}_2)_2$ , se observa un fuerte incremento en la actividad catalítica, que resulta ser superior a la del dietilditiocarbamato.

Este comportamiento resulta difícil de explicar, aunque la causa puede radicar en una mayor concentración en el medio de la especie monoxomolibdeno(IV). Dicho aumento, pudiera estar relacionado con la inexistencia de especies dinucleares de Molibdeno(V), que son las responsables de la disminución de la concentración realmente efectiva de las especies de Molibdeno(IV, VI) que vía comproporción conducen al dímero de Molibdeno(V) inactivo, situación bien conocida para los dietilditiocarbamatos de Oxomolibdeno.

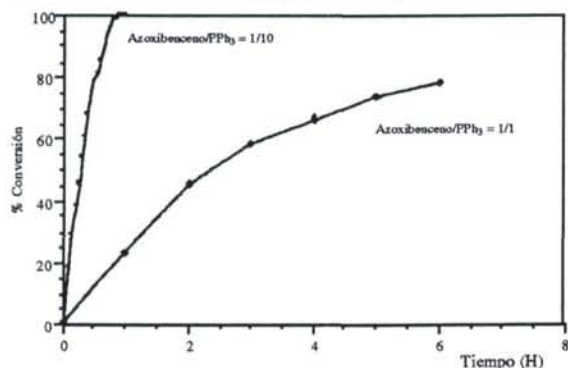
#### 4.2.2.2.- DIPICOLINATOS

No existe en nuestro conocimiento ninguna referencia relativa a este tipo de compuestos como catalizadores en reacciones de Oxotransferencia, aunque sí una en la que son utilizados como catalizadores en reacciones de aminación de alquenos por hidroxilaminas.<sup>10</sup> Pese a ello, hemos verificado que los derivados de DMSO y HMPA se comportan frente a  $\text{PPh}_3$  de un modo similar al  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ .

En el caso de los dos compuestos investigados como catalizadores, se han empleado las mismas condiciones de reacción que para los ditiocarbamatos. Aunque en los dipicolinatos son escasamente solubles en tolueno, en presencia de  $\text{PPh}_3$  y a la temperatura de reflujo, se obtienen disoluciones intensamente coloreadas, presumiblemente debido a la formación de especies de Molibdeno(IV) y Molibdeno(V).

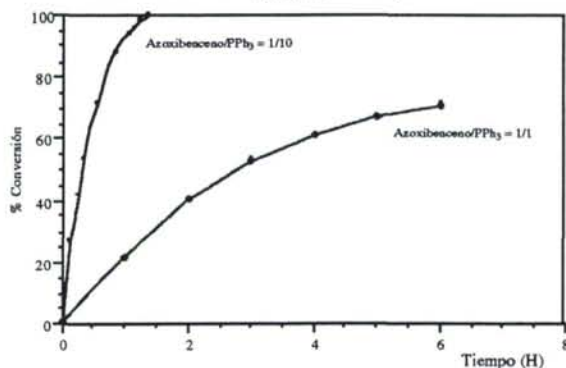
Gráfica 4.38:

Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (relaciones molares 1/1 y 1/10), operando en tolueno a  $110^\circ\text{C}$ . Catalizador  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$



Gráfica 4.39:

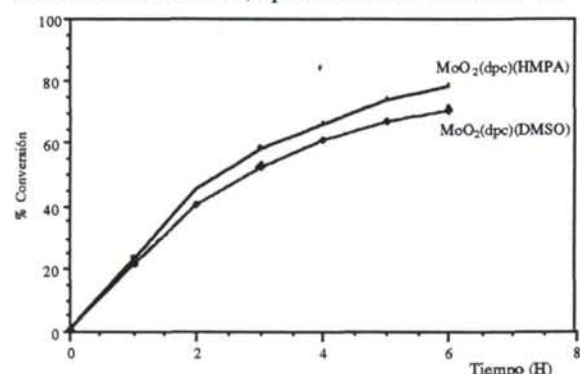
Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (relaciones molares 1/1 y 1/10), operando en tolueno a  $110^\circ\text{C}$ . Catalizador  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$



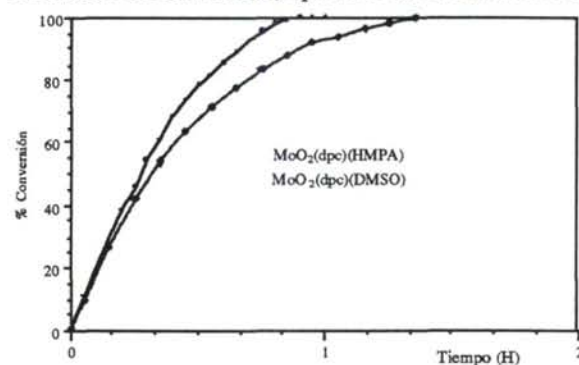
En ambos casos (Gráficas 4.38 y 4.39), el aumento de la cantidad de agente reductor en el medio origina un extraordinario aumento en la velocidad del proceso de Oxotransferencia para los dos compuestos utilizados como catalizadores pasando de un 70-80 % (relación oxidante/reductor = 1/1) en 6 horas al 98-99 % en sólo 1-1.5 horas (relación 1/10).

Tanto para la relación molar Oxidante/Reductor 1/1 como para la 1/10, no se aprecian diferencias significativas para ambos compuestos, como puede apreciarse en las Gráficas 4.40 y 4.41. Aunque es evidente que algo de  $\text{PPh}_3$  es necesario para la eliminación del DMSO coordinado en forma de  $\text{Me}_2\text{S}$ , esta cantidad no es significativa en el conjunto de la  $\text{PPh}_3$  utilizada.

**Gráfica 4.40:**  
Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (1/1) en función del Catalizador, operando en tolueno a  $110^\circ\text{C}$ .

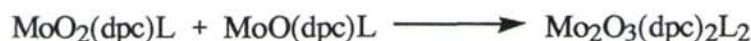


**Gráfica 4.41:**  
Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (1/10) en función del Catalizador, operando en tolueno a  $110^\circ\text{C}$ .



Una vez finalizada la reacción, el enfriamiento de la disolución resultante conduce a la formación de sólidos de color pardo, que corresponden a la composición  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{OPPh}_3, \text{HMPA}$ ), que fueron caracterizados mediante análisis elemental, I.R. y RMN  $^1\text{H}$ .

A diferencia de la especie dinuclear análoga con ditiocarbamatos,  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4$ , estos compuestos dinucleares no presentan actividad catalítica. Ello se debe presumiblemente a la ausencia de especies de Molibdeno(IV, VI) en equilibrio con la de Molibdeno(V).



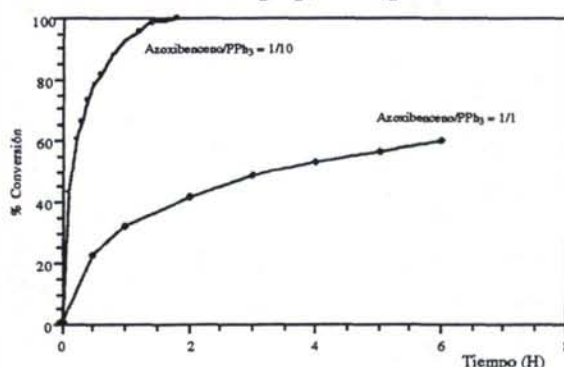
Aunque probablemente, la formación de la especie dinuclear inactiva va siendo más importante a medida que la concentración de azoxibenceno es menor, sólo ha podido apreciarse la formación de Molibdeno(V) dinuclear una vez completada la desoxigenación del azoxiderivado.

#### 4.2.2.3.- $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$

No existe hasta la fecha, ninguna referencia del uso de este tipo de especies como catalizadores en reacciones de Transferencia de Oxígeno. Únicamente existe un antecedente<sup>146</sup> de reducción de un compuesto de dioxomolibdeno(VI),  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Py})_2$ , con  $\text{PPh}_3$  llegándose al compuesto dinuclear de  $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{Cl}_4(\text{Py})_4$ . No obstante, en base a todo lo ya expuesto en el presente trabajo, es previsible que este tipo de especies muestren actividad catalítica en el proceso de desoxigenación de azoxiderivados.

Utilizando las mismas condiciones de operación descritas para los anteriores compuestos ensayados como catalizadores se aprecia, al igual que en los casos anteriores, un incremento espectacular en la velocidad del proceso de desoxigenación al pasar de una relación molar Oxidante/Reductor 1/1 (60 % en 6 horas) a una relación molar Oxidante/Reductor 1/10 (98 % en 1.5 horas). Al final del proceso, el compuesto de Molibdeno se ha transformado en un sólido heterogéneo, uno de cuyos componentes pudo ser identificado como  $\text{MoOCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$ .

**Gráfica 4.42:**  
Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  en función de la relación molar, operando en tolueno a  $110^\circ\text{C}$ . Catalizador  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$



#### 4.2.2.4.- ESTUDIO COMPARATIVO

Para realizar un estudio comparativo de los seis compuestos utilizados como catalizadores en la desoxigenación del azoxibenceno, podemos clasificarlos en tres grupos:

Grupo A: Formado por  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  y  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ , sin impedimento estérico:

Grupo B: Formado por  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNCy}_2)_2$ , con impedimento estérico:

Grupo C: Formado por los compuestos carentes de ligandos S-dadores,  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$ ,  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$  y  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ .

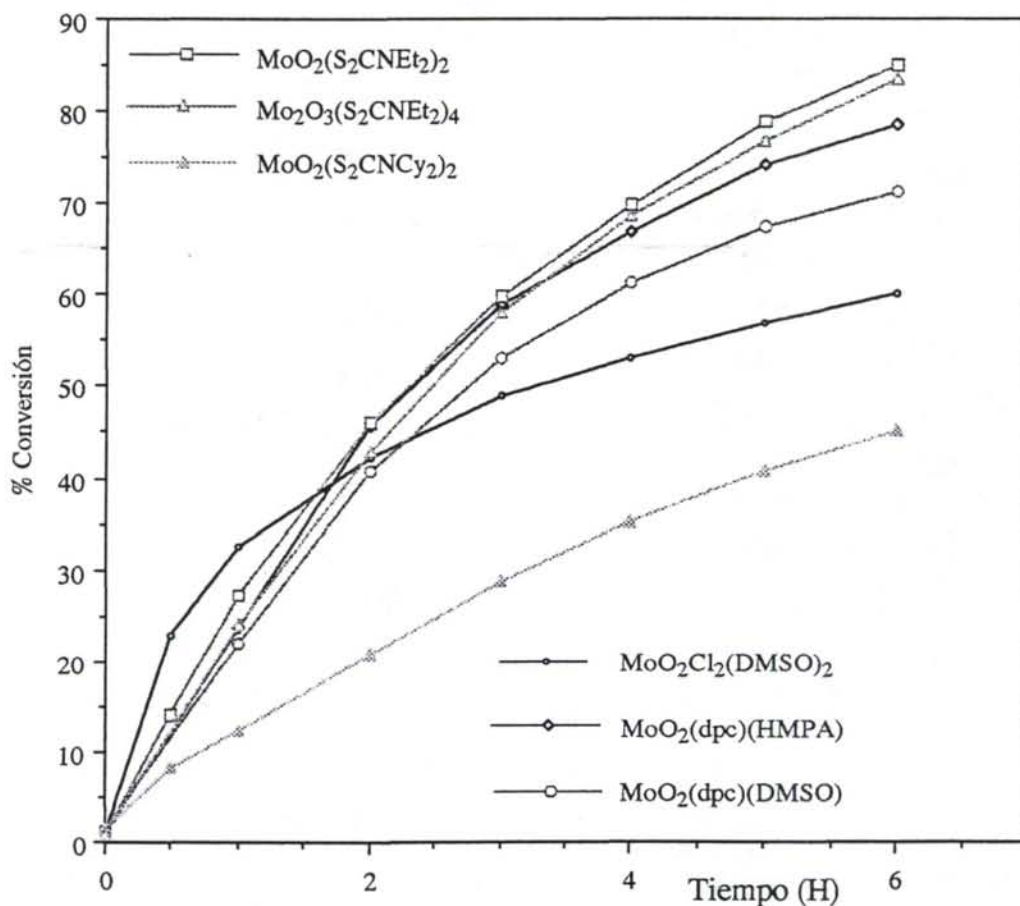


Considerando los experimentos realizados con una relación molar Oxidante/Reductor de 1/1, la actividad de los catalizadores sería:

Grupo A > Grupo C > Grupo B

$\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  y  $\text{MoO}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4$  (83-84 % en 6 horas),  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$  (78 % en 6 horas),  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$  (71 % en 6 horas),  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  (60 % en 6 horas),  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNCy}_2)_2$  (45 % en 6 horas) (Gráfica 4.43).

**Gráfica 4.43:**  
Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (1/1), operando en tolueno a  $110^\circ\text{C}$ .

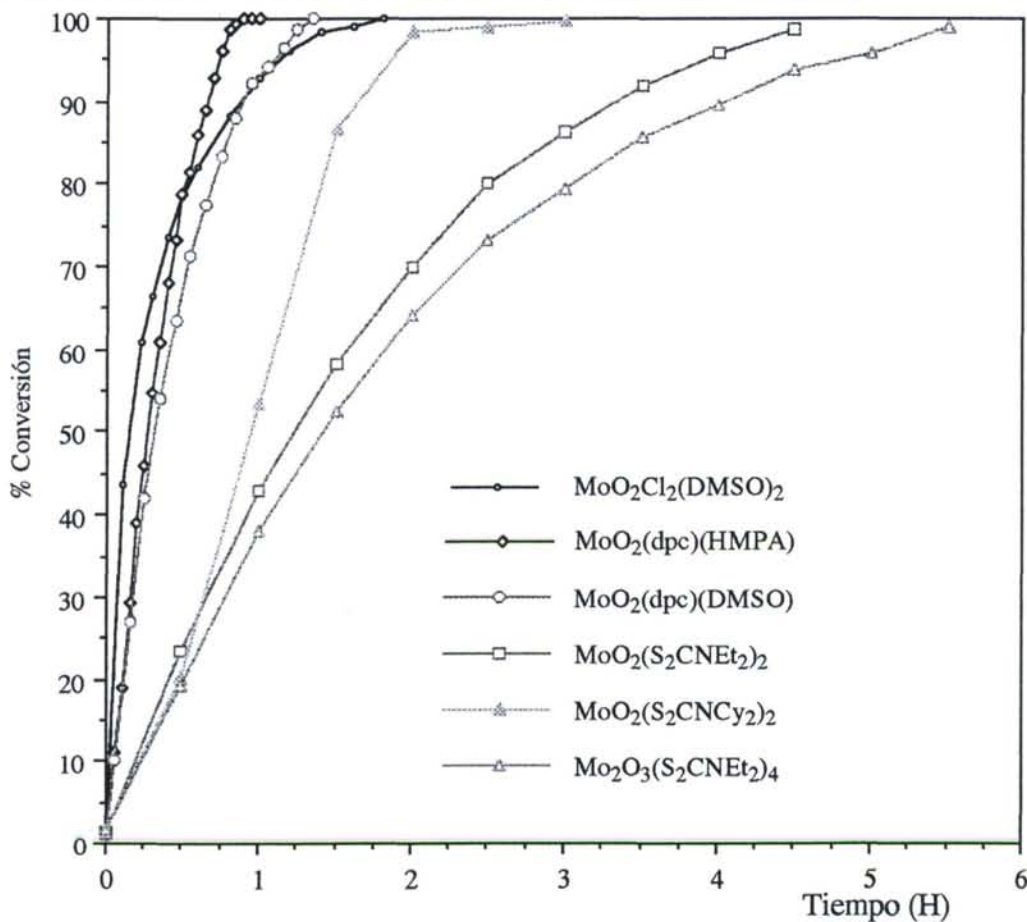


Por el contrario, en los experimentos realizados con una relación molar Oxidante/Reductor de 1/10, el orden se altera quedando:

Grupo C > Grupo B > Grupo A

$\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$  (96 % en 45 minutos),  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$  (94 % en 1 hora),  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  (92-93 % en 1 hora),  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNCy}_2)_2$  (87 % en 1.5 horas),  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  (58 % en 1.5 horas),  $\text{MoO}_3(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4$  (52 % en 1.5 horas) (Gráfica 4.44).

Gráfica 4.44:

Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (1/10), operando en tolueno a  $110^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.2.5.- $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{DMSO})_2$

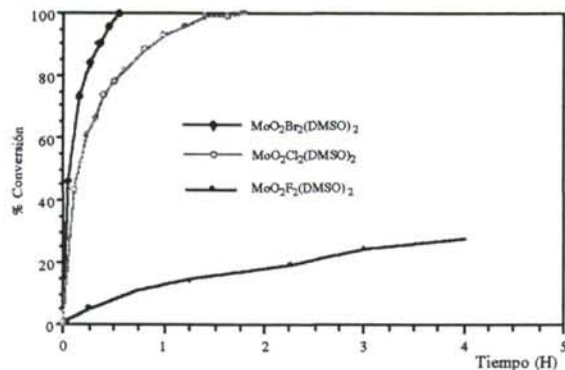
En este estudio se ha examinado la actividad catalítica de  $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{DMSO})_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ;  $\text{DMSO} = \text{dimetilsulfóxido}$ ) en la desoxigenación de azoxibenceno por  $\text{PPh}_3$ .

Como ya se vio en los procesos de oxidación de  $\text{PPh}_3$  por  $\text{DMSO}$  (apartado 4.1.2) operando en  $\text{DMSO}$  como disolvente, el  $\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{DMSO})_2$  mostraba actividad catalítica casi nula a temperaturas próximas a la temperatura ambiente. Como era de esperar, la temperatura juega un papel importante en estos procesos. Así en RMN  $^{31}\text{P}$  a  $36^\circ\text{C}$  en  $\text{DMSO}$  no se produce conversión en 24 Horas mientras que aquí se alcanza un 28 % de conversión en 4 Horas.

El  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$  presentaba una actividad catalítica inferior al  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  lo que fue atribuido a la importancia de la disociación del complejo en  $\text{DMSO}$ . Los experimentos realizados en presencia de un exceso de iones bromuro sugirieron la posibilidad de que las especies neutras podrían ser catalizadores más activos que el cloruro.

**Gráfica 4.45:**

Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (1/10), operando en tolueno a  $110^\circ\text{C}$ .



En la Gráfica 4.45 se presentan los resultados obtenidos en la desoxigenación de azoxibenceno. Como puede apreciarse, el fluoruro muestra una actividad catalítica muy pequeña (28 % en 4 Horas). Habida cuenta que en este disolvente, es de suponer que los haluros no se hallan ionizados en grado significativo, las especies neutras son las únicas responsables de la actividad catalítica. Se confirma así la suposición de que el

$\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$  es catalíticamente más activo que el  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en las condiciones de trabajo utilizadas, siguiendo así una sucesión lógica fluoro, cloro y bromocomplejos.

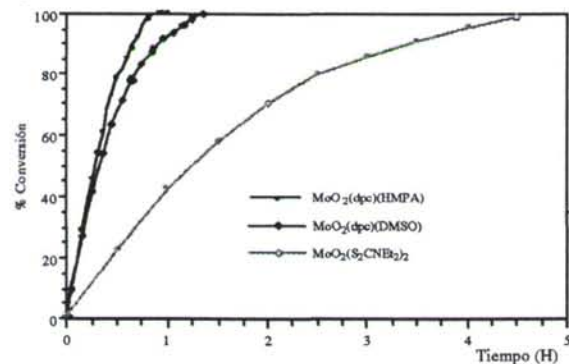
#### 4.2.2.6.- ESTUDIO COMPARATIVO

De todo lo expuesto se puede concluir que tanto los haluros como los dipicolinatos de dioxomolibdeno(VI) son catalizadores más eficaces, en la desoxigenación del azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$ , que el dietilditiocarbamato, derivado tomado como prototipo de catalizador en este tipo de reacciones de Transferencia de Oxígeno (Gráficas 4.46 y 4.47).

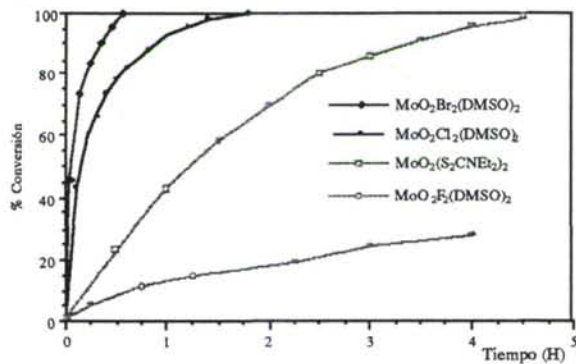
Estas observaciones se ven apoyadas por algunos trabajos de muy reciente aparición,<sup>5,6,108,312</sup> y cuyas conclusiones apuntan en el mismo sentido.

**Gráfica 4.46:**

Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (1/10), operando en tolueno a  $110^\circ\text{C}$ .

**Gráfica 4.47:**

Reducción catalítica de Azoxibenceno con  $\text{PPh}_3$  (1/10), operando en tolueno a  $110^\circ\text{C}$ .

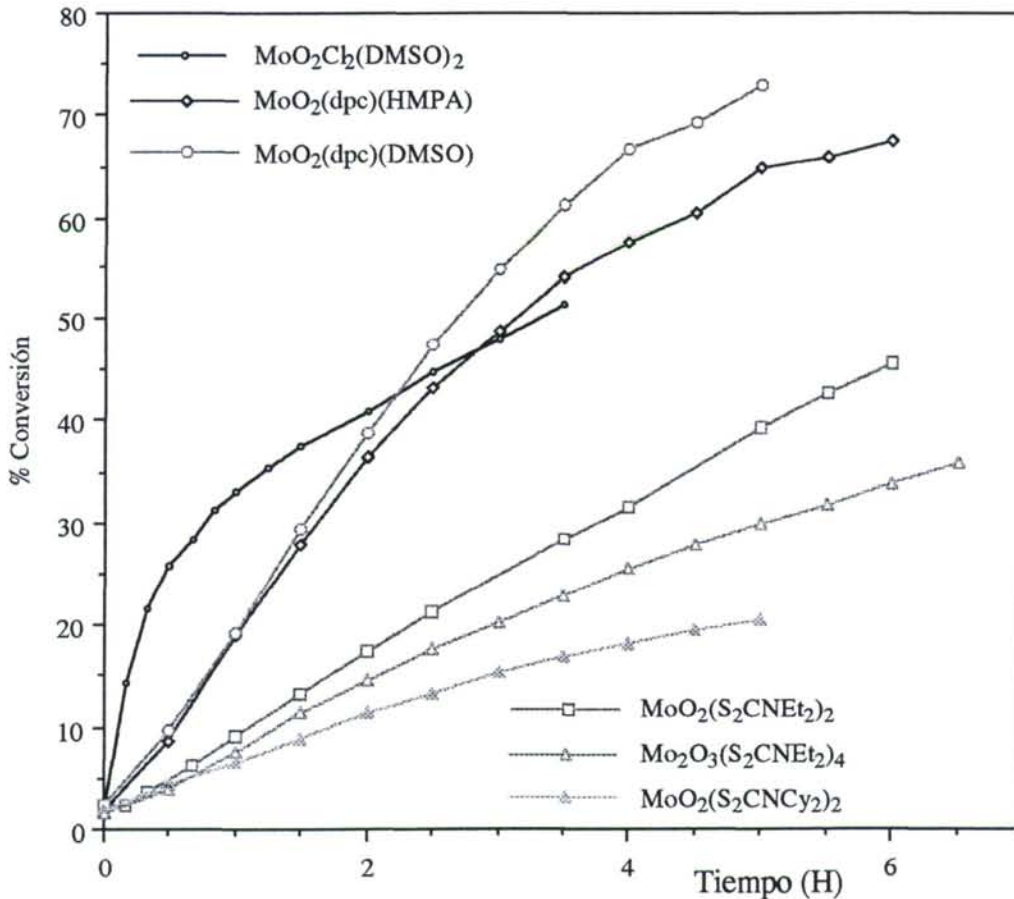


### 4.2.3.- Desoxigenación de Azoxianisol con $\text{PPh}_3$

Del mismo modo que para el azoxibenceno, se ha hecho un estudio similar con el azoxianisol manteniendo las mismas condiciones de reacción la misma serie de catalizadores. En todos los casos se han obtenidos resultados paralelos a los del azoxibenceno.

En la Gráfica 4.48 se muestran los resultados obtenidos de dicho estudio. Como puede apreciarse, se mantiene el mismo orden visto en la desoxigenación del azoxibenceno, es decir, los catalizadores menos activos son los dietilditiocarbamatos, y los más activos son los dipicolinatos y los haluros de dioxomolibdeno(VI).

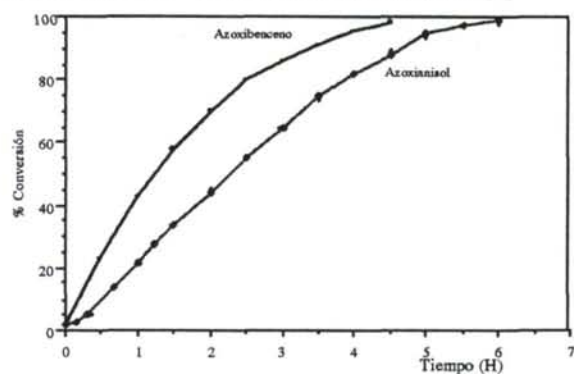
**Gráfica 4.48:**  
Reducción catalítica de Azoxianisol con  $\text{PPh}_3$  (1/1), operando en tolueno a  $110^\circ\text{C}$ .



En todos los casos la desoxigenación del azoxianisol es más lenta que la del azoxibenceno, como ejemplo de ello pueden verse las Gráficas 4.49 y 4.50.

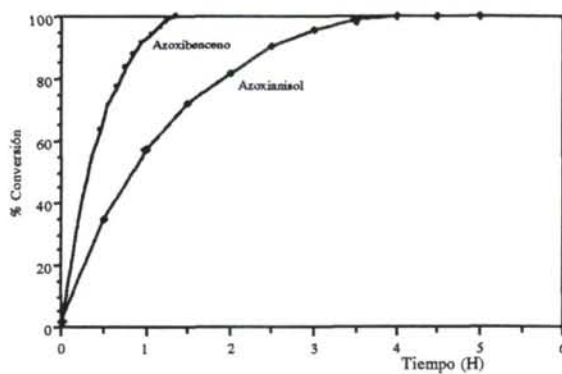
**Gráfica 4.49:**

Reducción catalítica de Azoxiderivados con  $\text{PPh}_3$  (1/10), en tolueno a  $110^\circ\text{C}$ . Catalizador  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$



**Gráfica 4.50:**

Reducción catalítica de Azoxiderivados con  $\text{PPh}_3$  (1/10), en tolueno a  $110^\circ\text{C}$ . Catalizador  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$



Las diferencias observadas en la velocidad de la desoxigenación de ambos azoxiderivados son posiblemente debidas a la distinta basicidad del oxígeno del grupo azoxi- así como la competencia en la coordinación al molibdeno de los oxígenos del metoxi- (por su carácter básico). A esto podría sumarse un cierto impedimento estérico, mayor en el azoxianisol que en el azoxibenceno, ocasionado por los grupos metoxi-.

De los resultados anteriormente expuestos se puede concluir que la reacción de oxigenación y desoxigenación de sustratos orgánicos como fosfinas y azoxiderivados, puede ser catalizada por varios tipos de complejos de oxomolibdeno y utilizada con fines sintéticos para la preparación de óxidos de fosfinas y azocompuestos.

El empleo de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  con este fin, es especialmente adecuado dada la actividad mostrada en este tipo de procesos y especialmente debido a la facilidad de preparación y conservación.

## **5.- PARTE EXPERIMENTAL**



## 5.1.- PRODUCTOS DE PARTIDA

Todos los disolventes empleados en las reacciones han sido purificados según los métodos habituales, y su grado de pureza fue comprobado antes de su uso. Así mismo, fueron desgasificados inmediatamente antes de su uso.

El dietiléter fue destilado sobre sodio hilado y benzofenona y bajo argon.

El  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  fue destilado sobre  $\text{CaH}_2$  bajo argon.

El Tolueno fue destilado sobre sodio hilado bajo argon.

DMF fue destilada a vacío antes de su uso.

Las aminas necesarias para la preparación de los complejos de oxomolibdeno, salvo la biperidina, fueron mantenidas durante varios días sobre KOH y posteriormente destiladas, recogiendo la fracción media.

Los restantes productos fueron utilizados directamente tal como fueron suministrados, en todos los casos con una pureza superior al 98 %, sin ser sometidos a posterior purificación.

## 5.2.- INSTRUMENTACION

Todos los complejos obtenidos han sido caracterizados basándose en los datos de puntos de fusión-descomposición, espectroscopía I.R., R.M.N. ( $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ , en los que ha sido posible), UV-Vis (en los que ha sido posible), análisis elemental (C, H, N, Mo, Cl), solubilidades, conductividades, y comparados con los relatados en bibliografía (para los ya conocidos), o bien se ha comprobado su repetitividad (para los de nueva obtención). Todos estos experimentos fueron realizados (salvo que se especifique lo contrario) a temperatura ambiente (298 K).

### 5.2.1.- Análisis cuantitativo de C, H y N

Los análisis elementales CHN han sido realizados en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Valladolid en un microanalizador Perkin-Elmer 2400. Para considerar los resultados como satisfactorios se admite un error relativo máximo del 2% para carbono, mientras que para hidrógeno y nitrógeno se admite un error mayor, debido a su menor porcentaje en los compuestos.

### 5.2.2.- Análisis cuantitativo de Mo

El molibdeno se precipita en forma de molibdato con solución 0.05 M de nitrato de plomo. La primera gota de exceso de solución de nitrato de plomo da coloración roja con el indicador 4-(piridil-2'-azo)-resorcina, sal monosódica (PAR).<sup>318</sup>



### **5.2.3.- Análisis cuantitativo de Cl**

Para la determinación cuantitativa de Cloruro se destruyó el complejo con ácido nítrico y tras añadir una disolución de nitrato de plata, se determinó gravimétricamente como AgCl.

### **5.2.4.- Análisis cuantitativo de OPPh<sub>3</sub>**

Para la determinación cuantitativa de Fósforo se destruyó el complejo con ácido nítrico o con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y NaOH y por adición de agua, se determinó gravimétricamente el OPPh<sub>3</sub> precipitado.

### **5.2.5.- Puntos de fusión**

Los puntos de fusión-descomposición han sido realizados en un Buchi "Tottoli" provisto de velocidades de calentamiento variables.

### **5.2.6.- Espectros I.R.**

Han sido realizados en fase sólida sobre pastilla de bromuro potásico, o como dispersión en Nujol entre dos láminas de polietileno. El aparato utilizado ha sido un espectrofotómetro Perkin-Elmer 843 con rango de frecuencias de 4000 a 200 cm<sup>-1</sup> y el Software de apoyo de Heyden & Son Spectrafile-IR versión 2.2.

### **5.2.7.- Espectros UV-Vis**

Los espectros UV-Vis han sido realizados en los disolventes indicados en cada caso. El equipo utilizado ha sido un espectrofotómetro Shimadzu UV-160 con rango de medida de 200 a 1100 nm y provisto de celda de referencia para disolvente.

Para los estudios cinéticos a temperatura constante, se ha utilizado un equipo Milton Roy Spectronic 3000 Array con rango de medida de 200 a 1100 nm y provisto de celta de referencia para disolvente, todo ello en un bloque termostataado, de temperatura regulable y dotado de agitación. Dicho equipo pertenece al Laboratorio de Química Física de la Universidad de Burgos.

Las concentraciones se varían convenientemente a fin de que la absorbancia a la longitud de onda deseada quede dentro de los límites de medida / detección del aparato.

---

### 5.2.8.- Espectros de RMN <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P

Los espectros R.M.N. <sup>1</sup>H y <sup>31</sup>P han sido realizados en disolución de cloroformo deuterado y acetona-d<sub>6</sub> (ocasionalmente DMSO-d<sub>6</sub> ó agua deuterada) usando como referencia SiMe<sub>4</sub> (TMS) y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 85 % respectivamente. El equipo utilizado ha sido un Bruker AC-80, dotado de una unidad de control de temperatura B-VT1000, utilizándose la señal de deuterio para el mantenimiento y homogeneidad del campo. Los valores de los desplazamientos químicos (δ) se dan en partes por millón (ppm) relativos al tetrametilsilano (TMS) utilizado como referencia interna en el caso de R.M.N. <sup>1</sup>H.

### 5.2.9.- Medidas de conductividad

Las conductividades fueron medidas en los disolventes indicados en cada caso, para soluciones 10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> (esporádicamente a otras concentraciones) a temperatura ambiente (25°C) con un conductivímetro CRISON-522.

#### Referencias

Conductividad:	en DMSO (0.5 mS)		
	concentraciones 10 <sup>-3</sup> M		
	(Et <sub>4</sub> N)Br	56.4 mS	2 iones, electrolito 1:1
	(Bu <sub>4</sub> N)Br	56.2 mS	2 iones, electrolito 1:1
Conductividad:	concentraciones 2 x 10 <sup>-2</sup> M		
	(Bu <sub>4</sub> N)Br	50.7 mS	2 iones, electrolito 1:1
Conductividad:	en DMF (11.517 mS)		
	concentraciones 10 <sup>-3</sup> M		
	(Bu <sub>4</sub> N)Br	133 mS	2 iones, electrolito 1:1
Conductividad:	en acetona (0.7-1.5 mS)		
	concentraciones 10 <sup>-3</sup> M		
	(Bu <sub>4</sub> N)Br	112 mS	2 iones, electrolito 1:1
	(Et <sub>4</sub> N)Br	116 mS	2 iones, electrolito 1:1
		100-140 mS <sup>319</sup>	2 iones, electrolito 1:1
Conductividad:	en agua destilada (5.3 mS)		
	concentraciones 10 <sup>-3</sup> M		
		118-130 mS <sup>319</sup>	2 iones, electrolito 1:1
		235-273 mS <sup>319</sup>	3 iones, electrolito 1:2
		408-435 mS <sup>319</sup>	4 iones, electrolito 1:3
	≈ 560 mS <sup>319</sup>	5 iones, electrolito 1:4	

### 5.2.10.- Difracción de Rayos - X

La determinación estructural por Difracción de Rayos - X llevada a cabo para el [MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](diglima)<sub>2</sub> fue realizada por los Doctores Martín Martínez-Ripoll y Juliana Sanz-Aparicio en el CSIC, UEI Cristalografía, Inst. Rocasolano, Madrid.

### 5.3.- PREPARACION DE ALGUNOS REACTIVOS Y PRODUCTOS UTILIZADOS

A continuación se detallan los métodos de obtención de algunos de los productos utilizados en la memoria.

#### 5.3.1.- Na<sub>2</sub>dpc·H<sub>2</sub>O

A una disolución de 8 gramos (48 mmol) del ácido dipicolínico en 100 ml de agua destilada se le añade gradualmente, en caliente y con agitación constante 5.09 gramos (48 mmol) de carbonato sódico. Cuando la efervescencia ha concluido, se evapora la disolución a sequedad completa en baño de vapor, resultando un sólido blanco. Dicho sólido se mantiene en estufa a 100°C hasta peso constante (5 horas). Se obtiene así un sólido blanco. Rendimiento 10.04 gramos, 99 %.

Soluble en agua. Insoluble en acetona, cloroformo, DMF, DMSO, y en general en disolventes orgánicos.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N
Calculado	36.70	2.20	6.11
Encontrado	37.18	2.38	6.17

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr): 3379 m, 1620 mf, 1576 f, 1450 m, 1437 f, 1383 mf, 1270 m, 1079 m, 1005 m, 907 m, 757 f, 726 f, 703 f, 653 m

H<sub>2</sub>dpc: 1702 f, 1570 m, 1456 m, 1413 m, 1327 m, 1298 m, 1262 f, 1159 m, 1078 m, 994 m, 920 d, 853 m, 752 m, 700 f, 647 f

#### 5.3.2.- Ag<sub>2</sub>dpc

A una disolución de 5 gramos (30 mmol) del ácido dipicolínico en 100 ml de agua destilada se le añade gradualmente, en caliente y con agitación constante 3.10 gramos (30 mmol) de carbonato sódico. Cuando la efervescencia ha concluido, se añade gradualmente y con agitación 10.1647 gramos (60 mmol) de AgNO<sub>3</sub>, resultando un precipitado blanco sensible a la luz. El precipitado se filtra y se lava con 5x10 ml de agua destilada, 3x5 ml de acetona y 3x5 ml de dietiléter. Mantener en desecador sobre NaOH hasta peso constante. Se obtiene así un sólido blanco pulverulento, sensible a la luz. Rendimiento 10.69 gramos, 93.82 %.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N
Calculado	22.08	0.79	3.68
Encontrado	21.92	0.97	3.75

### 5.3.3.- Me<sub>2</sub>dpc

Una disolución de 0.42 gramos (2.5 mmol) del ácido dipicolínico en 20 ml de metanol se calienta a ebullición hasta la total disolución del ácido. Se deja cristalizar a temperatura ambiente, apareciendo unos cristales cúbicos blancos. Se filtran y lavan con 3x1 ml de metanol, se secan a vacío. Rendimiento 0.41 gramos, 84.03 %.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N
Calculado	55.39	4.65	7.18
Encontrado	55.37	4.61	7.21

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr): 3060 d, 2964 d, 1738 mf, 1568 f, 1446 f, 1288 f, 1242 f, 1193 f, 1161 f, 1141 f, 1078 m, 993 mf, 950 m, 851 m, 810 m, 755 f, 720 m, 695 f, 644 m

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>): δ = 8-8.4 ppm (m, 3, dpc), δ = 4 ppm (s, 6, CH<sub>3</sub>-)  
<sup>3</sup>J<sub>(H-H)} = 7.86 Hz</sub>

T<sup>g</sup> fusión: 120-121°C sin descomposición

### 5.3.4.- OPPh<sub>3</sub>

a) Se disuelven 22 gramos (83.88 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 100 ml de DMSO a temperatura ambiente. A la disolución resultante se le introducen 0.050 gramos (0.14 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>. La disolución así obtenida se mantiene a temperatura ambiente durante toda la noche (unas 12 horas) en un lugar bien ventilado para evitar la concentración de dimetilsulfuro en el ambiente. De la disolución incolora que se obtiene, se precipita por adición de disolución acuosa concentrada de NaOH una masa sólida blanca de OPPh<sub>3</sub>. El molibdeno presente se encuentra en tales condiciones en forma de molibdato soluble en el medio acuoso. El sólido filtrado es disuelto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se llevan a cabo sucesivas extracciones-decantaciones en un sistema CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O para lavar el precipitado. La fase orgánica así obtenido es evaporada a sequedad rindiendo un sólido blanco que es secado en estufa a 120°C durante un mínimo de 2-3 horas. Se obtiene así un sólido final blanco cristalino. Rendimiento teórico 23.24 gramos, Rendimiento 22.00 gramos, 94.26 %.

De igual modo puede operarse con cualquiera de los compuestos dioxomolibdeno(VI) utilizados como catalizadores de Oxotransferencia a lo largo del presente trabajo: MoO<sub>2</sub>X<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>, MoO<sub>2</sub>(dpc)(L) y MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (X<sup>-</sup> = F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>; L = DMF, DMSO, HMPA, OPPh<sub>3</sub>; R = Et, Cy), obteniéndose en todos los casos rendimientos en torno a 95 % ó incluso superiores.

b) Una ruta alternativa sería hacerlo en caliente.<sup>312</sup> Para ello se disuelven 0.5 gramos (1.9 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 2.5 gramos (32 mmol) de DMSO y 0.050 gramos (0.14 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>. La disolución así obtenida se mantiene a 100°C durante 15 minutos en un lugar bien ventilado para evitar la concentración de dimetilsulfuro en el ambiente. La disolución incolora obtenida se vierte sobre un vaso de precipitado conteniendo 12 ml de una disolución acuosa aproximadamente 1 M a NaOH (0.5 gramos de NaOH 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 así un sólido final blanco cristalino. Rendimiento 0.49 gramos, 92 %.

De igual modo puede operarse con cualquiera de los compuestos dioxomolibdeno(VI) utilizados como catalizadores de Oxotransferencia a lo largo del presente trabajo:  $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})_2$ ,  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{L})$  y  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$  ( $\text{X}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ ;  $\text{L} = \text{DMF}, \text{DMSO}, \text{HMPA}, \text{OPPh}_3$ ;  $\text{R} = \text{Et}, \text{Cy}$ ), obteniéndose en todos los casos rendimientos siempre superiores al 90 %.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N
Calculado	77.69	5.43	0.00
Encontrado	77.65	5.42	0.05

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1183  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3083 d, 1587 d, 1481 d, 1435 f, 1308 m, 1183 f, 1116 f, 753 f, 719 f, 694 f, 537 mf

$^{31}\text{P}$  RMN (DMSO, 20% vol. DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 21$  ppm

UV-Vis (DMF):  $\lambda_{\text{max}} = 286$  nm

UV-Vis (Tolueno):  $\lambda_{\text{max}} = 279$  nm

T<sup>a</sup> fusión: 156-157 °C<sup>320</sup> sin descomposición

### 5.3.5.- $\text{Tl}[\text{BF}_4]$

Se suspenden 5 gramos (10.67 mmol) de  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  en la mínima cantidad de agua. Se añade lentamente  $\text{HBF}_4$  y se observa un desprendimiento gaseoso de  $\text{CO}_2$ . Cuando casi todo el  $\text{Tl}_2\text{CO}_3$  se ha disuelto se calienta a ebullición y se filtra. Se recoge el filtrado y se concentra en baño de agua hasta alcanzar casi la sequedad. En ese momento se añade éter etílico. Aparecen cristales blancos de  $\text{TlBF}_4$ .

El producto bruto es filtrado, lavado varias veces con éter etílico, y secado a vacío durante varias horas.

### 5.3.6.- $\text{NaS}_2\text{CNEt}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Se añaden, gota a gota, 9 gramos (123 mmol) de dietilamina a 10.31 gramos (135.6 mmol) de disulfuro de carbono en etanol acuoso a temperatura ambiente. Seguidamente se adiciona hidróxido sódico 10 N (preparado con 4.9 gramos de hidróxido sódico disueltos en 12 ml de agua destilada). Se deja reposar la disolución durante varias horas, al cabo de las cuales se hace cristalizar la sal por adición de acetona y posterior enfriamiento a 0°C. Rendimiento 7.76 gramos, 28.02 %.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N
Calculado	26.66	7.16	6.22
Encontrado	26.77	6.63	6.08

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr): 3364 mf, 2977 m, 2924 m, 1668 f, 1612 m, 1475 mf, 1454 m, 1412 mf, 1376 m, 1355 m, 1296 f, 1261 mf, 1201 mf, 1129 f, 1073 f, 1061 f, 985 mf, 909 mf, 835 f, 393 m

### 5.3.7.- $\text{NaS}_2\text{CNCy}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Se añaden, gota a gota, 22.27 gramos (123 mmol) de dicitclohexilamina a 10.31 gramos (135 mmol) de disulfuro de carbono en 60 ml de etanol acuoso a temperatura ambiente. Seguidamente se adiciona hidróxido sódico 10 N (preparado con 4.9 gramos de hidróxido sódico disueltos en 12 ml de agua destilada). Se deja reposar la disolución durante varias horas, al cabo de las cuales se hace cristalizar la sal por adición de acetona y posterior enfriamiento a 0°C. Rendimiento 20.53 gramos, 50 %.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N
Calculado	46.82	8.46	4.20
Encontrado	46.31	8.37	3.98

### 5.3.8.- $(\text{Et}_2\text{NH}_2)(\text{S}_2\text{CNet}_2)$

Partiendo de 3 gramos (41 mmol) de dietilamina y 2 gramos (26 mmol) de disulfuro de carbono en medio etéreo (60 ml), se produce un precipitado blanco de la sal buscada, que se lava con éter y se seca en vacío, con un rendimiento de 4.15 gramos, 45.53 %.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N
Calculado	48.60	9.97	12.60
Encontrado	48.59	9.55	12.54

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr): 3000-2300 f, 1553 m, 1461 mf, 1451 mf, 1444 mf, 1401 mf, 1366 mf, 1358 mf, 1301 mf, 1256 mf, 1252 mf, 1206 mf, 1126 mf, 1157 m, 1066 mf, 983 mf, 911 mf, 837 mf, 770 mf, 568 m, 507 m, 489 m, 427 m, 395 f, 356 m

### 5.3.9.- Azobenceno

Se disuelven 1.239 gramos (6.25 mmol) de azoxibenceno, 1.639 gramos (6.25 mmol) de  $\text{PPh}_3$  y 0.0111 gramos (0.31 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  (en relación molar 1/1/0.05) en 50 ml de tolueno, manteniendo la mezcla a reflujo (110°C) durante 4-5 horas en condiciones de atmósfera inerte. Se filtra a fin de eliminar el catalizador, y se elimina totalmente el disolvente a baño María en cápsula de porcelana. El residuo resultante se redisuelve en 50 ml de acetona y se le añaden 3 ml de yoduro de metilo. Transcurridas 4 horas a temperatura ambiente se añaden 50 ml de hexano y se deja reposar la mezcla durante otras 12 horas. Se filtra el precipitado formado,  $\text{OPPh}_3$  y  $(\text{Ph}_3\text{PMe})^+\text{I}^-$  identificables por su espectro I.R. La disolución resultante se concentra hasta aproximadamente 25 ml con lo que el yodometano de exceso se elimina ( $T_{\text{eb}} 42.4^\circ\text{C}$ ),<sup>320</sup> y se trata con 50 ml de agua. Se obtiene así un producto de color rojo-anaranjado de azobenceno impuro que puede ser purificado por sucesivas cristalizaciones desde acetona. Rendimiento 1.10 gramos, 96.58 %.

De igual modo puede operarse con cualquiera de los compuestos dioxomolibdeno(VI) utilizados como catalizadores de Oxotransferencia a lo largo del presente trabajo:  $\text{MoO}_2\text{X}_2(\text{L})_2$ ,  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{L})$  y  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2$  ( $\text{X}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ ;  $\text{L} = \text{DMF}, \text{DMSO}, \text{HMPA}, \text{OPPh}_3$ ;  $\text{R} = \text{Et}, \text{Cy}$ ), obteniéndose en todos los casos rendimientos en torno a 95 % ó incluso superiores.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N
Calculado	79.10	5.53	15.37
Encontrado	78.98	5.38	15.42

Datos Espectroscópicos:

UV-Vis (DMF):	10 <sup>-3</sup> M	$\lambda_{\max} = 444 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 449 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
	10 <sup>-3</sup> M	$\lambda_{\max} = 349 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 2475 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
	10 <sup>-3</sup> M	$\lambda_{\max} = 267 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 856 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
UV-Vis (Tolueno):	10 <sup>-3</sup> M	$\lambda_{\max} = 446 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
	10 <sup>-3</sup> M	$\lambda_{\max} = 287 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 2484 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
UV-Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	10 <sup>-3</sup> M	$\lambda_{\max} = 445 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 553 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

**5.3.10.- Azoxibenceno**

La oxidación de azobenceno hasta azoxibenceno se realizó con peróxido de hidrógeno en medio acético. Se disuelven 20 gramos de azobenceno en 200 gramos de ácido acético y se añaden 50 gramos de peróxido de hidrógeno. Se mantiene la agitación durante una hora a una temperatura comprendida entre 70-75°C hasta que no se desprendan burbujas. La disolución va cambiando desde el color rojo-anaranjado (azobenceno) hasta el amarillo (azoxibenceno). Se deja enfriar en reposo. La disolución acética se vierte sobre agua fría, en la que es insoluble el azoxibenceno y se extrae con hexano en un embudo de decantación. Una vez separada la fase orgánica, se seca con cloruro cálcico, se filtra y se deja evaporar el hexano. El compuesto se puede purificar por sucesivas cristalizaciones desde hexano. Se recogen los cristales y se pesan. Rendimiento 18.49 gramos, 84.988 %.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N
Calculado	72.71	5.09	14.13
Encontrado	72.62	4.95	14.21

Datos Espectroscópicos:

UV-Vis (DMF):	10 <sup>-3</sup> M	$\lambda_{\max} = 365 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 2037 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
	10 <sup>-3</sup> M	$\lambda_{\max} = 270 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 1608 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
UV-Vis (Tolueno):	10 <sup>-3</sup> M	$\lambda_{\max} = 286 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 2484 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
	10 <sup>-3</sup> M	$\lambda_{\max} = 363 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 2451 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
UV-Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	10 <sup>-3</sup> M	$\lambda_{\max} = 363 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 2406 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

T<sup>a</sup> fusión: 34°C<sup>320</sup> sin descomposición

**5.3.11.- Azoanisol**

Se disuelven 1.614 gramos (6.25 mmol) de azoxianisol, 1.639 gramos (6.25 mmol) de PPh<sub>3</sub> y 0.0111 gramos (0.31 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> (en relación molar 1/1/0.05) en 50 ml de tolueno, manteniendo la mezcla a reflujo (110°C) durante 5-6 horas en condiciones de atmósfera inerte. Se filtra a fin de eliminar el catalizador, y se elimina totalmente el disolvente a baño María en cápsula de porcelana. El residuo resultante se redisuelve en 50 ml de acetona y se le añaden 3 ml de yoduro de metilo. Transcurridas 4 horas a temperatura ambiente se añaden 50 ml de hexano y se deja reposar la mezcla durante otras 12 horas. Se filtra el precipitado formado, OPPh<sub>3</sub> y (Ph<sub>3</sub>PMe)<sup>+</sup>I identificables por su espectro I.R.

La disolución resultante se concentra hasta aproximadamente 25 ml con lo que el iodometano de exceso se elimina ( $T_{eb}$  42.4°C),<sup>320</sup> y se trata con 50 ml de agua. Se obtiene así un producto de color anaranjado de azoanisol impuro que puede ser purificado por sucesivas cristalizaciones desde acetona. Rendimiento 1.45 gramos, 95.76 %.

De igual modo puede operarse con cualquiera de los compuestos dioxomolibdeno(VI) utilizados como catalizadores de Oxotransferencia a lo largo del presente trabajo:  $MoO_2X_2(L)_2$ ,  $MoO_2(dpc)(L)$  y  $MoO_2(S_2CNR_2)_2$  ( $X^- = F^-, Cl^-, Br^-$ ;  $L = DMF, DMSO, HMPA, OPPh_3$ ;  $R = Et, Cy$ ), obteniéndose en todos los casos rendimientos en torno a 95 % ó incluso superiores.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N
Calculado	69.41	5.82	11.56
Encontrado	69.51	5.79	11.39

Datos Espectroscópicos:

UV-Vis (Tolueno):	$10^{-3} M$	$\lambda_{max} = 358 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 22190 M^{-1}cm^{-1}$ )
	$10^{-3} M$	$\lambda_{max} = 266 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 1920 M^{-1}cm^{-1}$ )
	$10^{-3} M$	$\lambda_{max} = 440 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 1580 M^{-1}cm^{-1}$ )

Tª fusión: 160-161°C<sup>316</sup> sin descomposición

### 5.3.12.- Azoxianisol

La oxidación de azoanisol hasta azoxibenceno se realizó con peróxido de hidrógeno en medio acético. Se disuelven 20 gramos de azoanisol en 200 gramos de ácido acético y se añaden 50 gramos de peróxido de hidrógeno. Se mantiene la agitación durante una hora a una temperatura comprendida entre 70-75°C hasta que no se desprendan burbujas. 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, en la que es insoluble el azoxianisol y se extrae con hexano en un embudo de decantación. Una vez separada la fase orgánica, se seca con cloruro cálcico, se filtra y se deja evaporar el hexano. El compuesto se puede purificar por sucesivas cristalizaciones desde hexano. Se recogen los cristales y se pesan. Rendimiento 18.55 gramos, 87.00 %.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N
Calculado	65.11	5.46	10.85
Encontrado	65.23	5.60	10.75

Datos Espectroscópicos:

UV-Vis (Tolueno):	$10^{-3} M$	$\lambda_{max} = 346 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 23740 M^{-1}cm^{-1}$ )
	$10^{-3} M$	$\lambda_{max} = 265 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 2170 M^{-1}cm^{-1}$ )
	$10^{-3} M$	$\lambda_{max} = 440 \text{ nm}$ ( $\epsilon = 30 M^{-1}cm^{-1}$ )



## 5.4.- SINTESIS DE HALUROS DE OXOMOLIBDENO

### 5.4.1.- Preparación de las Disoluciones de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ "

#### 5.4.1.1.- PREPARACION DE LA DISOLUCION ACUOSA DE " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ "

Se tratan 20 gramos (139 mmol) de trióxido de molibdeno,  $\text{MoO}_3$ , con 100 ml de HCl concentrado (35 %) y 100 de  $\text{H}_2\text{O}$ . Se calienta a ebullición con agitación continua hasta que todo el  $\text{MoO}_3$  se ha disuelto (2-3 horas), cuidando que el volumen de disolución no sea muy inferior a la mitad del original. La disolución resultante se filtra, se deja enfriar, se transfiere a un matraz de 100 ml y se completa el volumen con HCl 6M. Se obtiene así 100 ml de una disolución acuosa, de color verde pálido, transparente, de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ", 1.39 M.

#### 5.4.1.2.- PREPARACION DE LA DISOLUCION ETEREA DE " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ "

A 100 ml de la disolución acuosa de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ", 1.39 M, se añaden 100 ml de dietil éter, se agita la mezcla enérgicamente durante 5 minutos y se separa la fase etérea por decantación. Se transfiere la fase etérea a una matraz de 100 mL y se completa con éter. Se obtienen así 100 ml de una disolución etérea verde pálido, transparente, de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ", 0.92 M.

#### 5.4.1.3.- PREPARACION DE LA DISOLUCION ETEREA DE " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{eter})_2$ "

Se toman 100 ml de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ", 0.92 M, y se tratan con 50 gramos de  $\text{CaCl}_2$  durante un mínimo de 48 horas, operando bajo atmósfera inerte y con agitación constante. La disolución puede ser conservada sobre  $\text{CaCl}_2$  para mantenerla anhidra, pero debe ser filtrada inmediatamente antes de su uso. Se obtienen así una disolución etérea que tras concentrarla a vacío hasta 80 ml rinde una disolución etérea verde pálido, transparente, de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{eter})_2$ ", 0.92 M.

#### 5.4.1.4.- COEFICIENTE DE REPARTO ETER/AGUA PARA LA ESPECIE " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ "

Se toman 20 ml (27.8 mmol) de la disolución acuosa de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ", 1.39 M, y se añaden 20 ml de dietiléter. Se agita vigorosamente a  $25^\circ\text{C}$  durante dos horas. Se deja decantar. Se toman por separado muestras de 1 ml de una de las disoluciones y se analiza su contenido en molibdeno.

### 5.4.2.- Preparación de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ y aductos con éteres

#### 5.4.2.1.- Síntesis de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$

- a) Se toma 1 gramo (2.6 mmol) de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{éter})_2$  y se le trata a vacío durante dos horas. Se obtiene así un sólido blanco moderadamente estable bajo atmósfera inerte. Rendimiento 0.60 gramos, 97.78 %.
- b) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 0.92 M y se evapora el disolvente hasta sequedad por tratamiento a vacío durante dos horas. Aparecen unos cristales blanquecinos. Rendimiento 2.1 gramos, 96.72 %.

Soluble en acetona, diclorometano, cloroformo, etanol, metanol, agua, hexano, tolueno, DMSO, DMF y dietiléter.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	0.00	1.73	0.00	30.21	40.83
Encontrado	1.40	1.85	0.00	29.70	39.90

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  958  $\text{cm}^{-1}$ , 918  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$  571  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  339  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3660-2900 mf, 1616 mf, 958 mf, 917 mf, 867 m, 756 f, 630 d, 564 mf, 339 f, 278 m, 263 m.

$^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 6.01$  ppm (s, 2,  $\text{H}_2\text{O}$ )

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.54$  ppm (s, 2,  $\text{H}_2\text{O}$ )

#### 5.4.2.2.- Síntesis de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{éter})_2$

- a) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 0.92 M y se evapora el disolvente por tratamiento a vacío hasta que el volumen final sea aproximadamente de 1 ml. Aparecen unos cristales incoloros-blanquecinos que se filtran y secan suavemente con aire seco. Rendimiento 3.1 gramos, 82.3 %.
- b) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{éter})_2$ " 0.92 M y se deja cristalizar lentamente al aire por evaporación del disolvente. Se filtran los cristales incoloros obtenidos cuando el volumen residual no supere 1 ml y se secan suavemente con aire seco. Rendimiento 2.9 gramos, 77 %.

Soluble en acetona, diclorometano, DMSO, DMF y dietiléter.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	25.34	6.38	0.00	18.54	25.05
Encontrado	24.91	5.80	0.23	17.90	24.70

#### Datos Espectroscópicos:

$^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 6.0$  ppm (s, 2,  $\text{H}_2\text{O}$ )

$\delta = 1.16$  ppm (t, 6,  $\text{CH}_3-\text{O}-$ ),  $\delta = 3.38$  ppm (c, 4,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ )

**5.4.2.3.- Síntesis de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{dioxano})_2$** 

- a) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 0.92 M y se le añaden 1.76 gramos (20 mmol) de dioxano. La disolución se concentra por succión a vacío hasta un volumen no mayor de 3 ml. Se enfría a 0°C. Los cristales blancos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de dietiléter y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 2.93 gramos, 77.44 %.
- b) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{eter})_2$ " 0.92 M y se le añaden 1.76 gramos (20 mmol) de dioxano. Se mantiene con agitación constante durante 20 minutos expuesto al aire. La disolución transparente se concentra por succión a vacío o al aire hasta un volumen no mayor de 3 ml, y se enfría a 0°C. Los cristales blancos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de éter etílico y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 3.15 gramos, 83.25 %.
- c) Se toma 1 gramo (3.50 mmol) de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{dioxano})$ , se disuelve en éter etílico y se le añaden 0.4 gramos (4.54 mmol) de dioxano. La disolución se mantiene con agitación durante 20-30 minutos expuesta al aire. Se seguiría como la ruta b). Rendimiento 0.98 gramos, 68.92 %.

Soluble en agua, acetona, cloroformo, DMSO, DMF. Insoluble en  $\text{CCl}_4$ .

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	23.37	4.90	0.00	17.27	23.34
Encontrado	23.10	5.12	0.09	17.38	22.98

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  959  $\text{cm}^{-1}$ , 918  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  346  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3500-3300, 2934, 1637 mf, 1372 m, 1294 f, 1253 mf, 1109 mf, 1072 mf, 1041 f, 959 mf, 918 mf, 862 f, 851 f, 723 m, 346 mf

$^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 6.32$  ppm (s, 2,  $\text{H}_2\text{O}$ )  
 $\delta = 3.63$  ppm (s, 8,  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ )

**5.4.2.4.- Síntesis de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{veratrol})_2$** 

- a) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 0.92 M y se le añaden 2.76 gramos (20 mmol) de veratrol operando al aire. La disolución se concentra por succión a vacío hasta un volumen no mayor de 3 ml. Se enfría a 0°C. Los cristales blancos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de dietiléter y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 3.58 gramos, 75.98 %.
- b) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{eter})_2$ " 0.92 M y se le añaden 2.76 gramos (20 mmol) de veratrol. Se mantiene con agitación constante durante 20 minutos expuesto al aire. La disolución transparente se concentra por succión a vacío o al aire hasta un volumen no mayor de 3 ml, y se enfría a 0°C. Los cristales blancos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de éter etílico y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 4.21 gramos, 89.35 %.

- c) Se toma 1 gramo (2.96 mmol) de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{veratrol})$ , se disuelve en éter etílico y se le añaden 0.5 gramos (3.62 mmol) de veratrol. La disolución se mantiene con agitación durante 20-30 minutos expuesta al aire. Se seguiría como la ruta b). Rendimiento 1.06 gramos, 69.92 %.

Soluble en agua, acetona, cloroformo, DMSO, DMF. Insoluble en  $\text{CCl}_4$ .

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	37.59	4.73	0.00	13.89	18.77
Encontrado	36.95	4.81	0.05	13.32	17.95

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  962  $\text{cm}^{-1}$ , 922  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  351  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3500-3100, 1612 f, 1591 f, 1502 mf, 1251 mf, 1225 f, 1174 f, 1122 f, 1021 f, 962 mf, 922 mf, 746 f, 728 f, 718 f, 581 d, 351 mf

$^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 5.38$  ppm (s, 2,  $\text{H}_2\text{O}$ )  
 $\delta = 3.81$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-O-}$ ),  $\delta = 6.92$  ppm (s, 4,  $-\text{CH}_{\text{Ar}}-$ )

**5.4.2.5.- Síntesis de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{glima})_2$**

- a) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 0.92 M y se le añaden 1.8 gramos (20 mmol) de glima bajo atmósfera inerte. La disolución se concentra por succión a vacío hasta un volumen no mayor de 3 ml. Se enfría a  $0^\circ\text{C}$ . Los cristales blancos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de dietiléter y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 6.59 gramos, 71.6 %.
- b) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{eter})_2$ " 0.92 M y se le añaden 1.8 gramos (20 mmol) de glima. Se mantiene con agitación constante durante 20 minutos expuesto al aire. La disolución transparente se concentra por succión a vacío o al aire hasta un volumen no mayor de 3 ml, y se enfría a  $0^\circ\text{C}$ . Los cristales blancos formados se filtran, se lavan con un mínimo de éter etílico y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 3.51 gramos, 93.12 %.
- c) Se toma 1 gramo (3.47 mmol) de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{glima})$ , se disuelve en éter etílico y se le añaden 0.32 gramos (3.5 mmol) de glima. La disolución se mantiene con agitación durante 20-30 minutos expuesta al aire. Se seguiría como la ruta b). Rendimiento 1.36 gramos, 95.7 %.

Soluble en agua, acetona, cloroformo, DMSO, DMF. Insoluble en  $\text{CCl}_4$ .

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	23.37	5.88	0.00	17.11	23.11
Encontrado	22.98	5.76	0.04	17.28	22.85

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  954  $\text{cm}^{-1}$ , 915  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{O-})$  418  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  344  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3500-3100, 1610 m, 1449 mf, 1367 m, 1278 mf, 1244 mf, 1190 mf, 1151 f, 1080 mf, 930 f, 820 m, 561m

$^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 5.7$  ppm (s, 2,  $\text{H}_2\text{O}$ )  
 $\delta = 3.30$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-O-}$ ),  $\delta = 3.55$  ppm (s, 4,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )

#### 5.4.2.6.- Síntesis de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglima})$

- a) Se toman 10 ml (13.9 mmol) de la disolución acuosa de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 1.39 M y se le añaden 2 gramos (14.9 mmol) de diglima. La disolución se concentra en baño de vapor, o por succión a vacío, hasta un tercio de su volumen. Se deja enfriar a temperatura ambiente apareciendo una masa sólida verde de aspecto húmedo. Se recrystaliza en una mezcla dietiléter:hexano 1:1. Los cristales amarillos son filtrados, lavados con tres porciones de 0.5 ml del mismo disolvente y secados en corriente de aire seco. Rendimiento 5.10 gramos, 99.7 %.
- b) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 0.92 M y se le añaden 1.34 gramos (10 mmol) de diglima. La disolución se concentra por succión a vacío hasta un volumen no mayor de 3 ml. Se enfría a 0°C. Los cristales blanco-amarillentos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de dietil éter y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 3.13 gramos, 92.45 %.
- c) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{eter})_2$ " 0.92 M y se le añaden 1.34 gramos (10 mmol) de diglima. Se mantiene con agitación constante durante 20 minutos expuesto al aire. La disolución transparente se concentra por succión a vacío o al aire hasta un volumen no mayor de 3 ml, y se enfría a 0°C. Los cristales blanco-amarillentos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de éter etílico y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 2.31 gramos, 68.23 %.
- d) Se toma 1 gramo (3 mmol) de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{diglima})$  y se disuelve en éter etílico. La disolución se mantiene con agitación durante 20-30 minutos expuesta al aire. Se seguiría como la ruta b) y c). Rendimiento 1.07 gramos, 96.92 %.

Soluble en agua, acetona, cloroformo, diclorometano, etanol, metanol, hexano, tolueno, DMSO, DMF. Insoluble en  $\text{CCl}_4$ .

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	19.53	4.92	0.00	19.29	25.81
Encontrado	19.56	4.64	0.00	19.10	25.40

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  954  $\text{cm}^{-1}$ , 913  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$  441  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  331  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3500-3300, 2800-2300, 1300-1000, 1656, 954 mf, 913 mf, 654, 441, 331

$^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 5.56$  ppm (s, 4,  $\text{H}_2\text{O}$ )

$\delta = 3.31$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3-\text{O}-$ ),  $\delta = 3.54$  ppm (s, 8,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ )

#### 5.4.2.7.- Síntesis de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglima})_2$

- a) Se toman 10 ml (13.9 mmol) de la disolución acuosa de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 1.39 M y se le añaden 5 gramos (37.29 mmol) de diglima. La disolución se concentra en baño de vapor, o por succión a vacío, hasta la mitad de su volumen. Se deja enfriar a temperatura ambiente apareciendo una masa cristalina transparente, de un color verde muy pálido. Los cristales son filtrados, lavados con tres porciones de 1 ml de acetona y tres porciones de 1 ml de éter etílico, y secados en corriente de aire seco. Rendimiento 5.25 gramos, 75.24 %.

- b) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de "MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>" 0.92 M y se le añaden 2.68 gramos (20 mmol) de diglima. La disolución se concentra por succión a vacío hasta un volumen no mayor de 3 ml. Se enfría a 0°C. Los cristales verde pálido formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de dietiléter y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 3.41 gramos, 73.84 %.
- c) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de "MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(éter)<sub>2</sub>" 0.92 M y se le añaden 2.68 gramos (20 mmol) de diglima. Se mantiene con agitación constante durante 20 minutos expuesto al aire. La disolución transparente se concentra por succión a vacío o al aire hasta un volumen no mayor de 3 ml. Se enfría a 0°C. Los cristales verde pálido formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de éter etílico y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 4.1 gramos, 88.78 %.
- d) Se toma 1 gramo (2.72 mmol) de [MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>](diglima), se disuelve en éter etílico y se le añaden 0.4 gramos (2.99 mmol) de diglima. La disolución se mantiene con agitación durante 20-30 minutos expuesta al aire. Se seguiría como la ruta b) y c). Rendimiento 1.30 gramos, 95.21 %.

Soluble en agua, acetona, hexano, tolueno, cloroformo, diclorometano, etanol, metanol, DMSO, DMF. Insoluble en CCl<sub>4</sub>.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	28.64	6.41	0.00	14.14	19.06
Encontrado	28.50	6.38	0.06	13.90	19.38

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  951 cm<sup>-1</sup>, 912 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$  434 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  335 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  372 cm<sup>-1</sup>, agua 3500-3000, 1656

Otras: 3500-3200 f, 2880-2815 f, 2397 d, 1656 f, 1468 f, 1454 f, 1378 m, 1355 f, 1297 m, 1250 f, 1204 f, 1141 f, 1107 mf, 1076 mf, 1014 m, 951 mf, 912 mf, 856 mf, 833 f, 664-634 m, 574 m, 536 d, 434 d, 372 d, 335 mf, 247 mf.

<sup>1</sup>H RMN (acetona-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 6.04 ppm (s, 2, H<sub>2</sub>O)  
 $\delta$  = 3.27 ppm (s, 6, CH<sub>3</sub>-O-),  $\delta$  = 3.55 ppm (s, 8, -CH<sub>2</sub>-O-)

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 4.70 ppm (s, 2, H<sub>2</sub>O)  
 $\delta$  = 3.44 ppm (s, 6, CH<sub>3</sub>-O-),  $\delta$  = 3.65 ppm (s, 8, -CH<sub>2</sub>-O-)

<sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.05 ppm (s, 2, H<sub>2</sub>O)  
 $\delta$  = 3.19 ppm (s, 6, CH<sub>3</sub>-O-),  $\delta$  = 3.25 ppm (s, 8, -CH<sub>2</sub>-O-)

T<sup>a</sup> fusión: 63-64°C sin descomposición

Conductividad:	acetona	10 <sup>-3</sup> M	0.5-7.2 mS	0 iones, no electrolito
	agua destilada	10 <sup>-3</sup> M	8.44 mS	0 iones, no electrolito

**5.4.2.8.- Síntesis de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$  (triglina)**

- a) Se toman 10 ml (13.9 mmol) de la disolución acuosa de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 1.39 M y se le añaden 2.5 ml, 2.47 gramos (13.89 mmol) de triglima con agitación a temperatura ambiente. La solución se extrae con dietiléter (5x3 ml). El extracto etéreo se deja cristalizar al aire obteniéndose unos cristales blanco-amarillentos que son secados en corriente de aire seco. Rendimiento 2.0 gramos, 44.44 %.
- b) Se toman 10 ml (13.9 mmol) de la disolución acuosa de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 1.39 M y se le añaden 1.42 gramos (8 mmol) de triglima. La disolución se concentra en baño de vapor, o por succión a vacío, hasta un tercio de su volumen. Se deja enfriar a temperatura ambiente apareciendo una masa sólida de aspecto húmedo. Se recristaliza en una mezcla dietiléter:hexano 1:1. Los cristales amarillos-anaranjados son filtrados, lavados con tres porciones de 0.5 ml del mismo disolvente y secados en corriente de aire seco. Rendimiento 4.18 gramos, 92.89 %.
- c) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 0.92 M y se le añaden 0.9 gramos (5 mmol) de triglima. La disolución se concentra por succión a vacío hasta un volumen no mayor de 3 ml. Se enfría a 0°C. Los cristales blanco-amarillentos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de dietiléter y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 2.85 gramos, 95.62 %.
- d) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{éter})_2$ " 0.92 M y se le añaden 0.9 gramos (5 mmol) de triglima. Se mantiene con agitación constante durante 20 minutos expuesto al aire. La disolución transparente se concentra por succión a vacío o al aire hasta un volumen no mayor de 3 ml, y se enfría a 0°C. Los cristales blanco-amarillentos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de éter etílico y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 2.91 gramos, 67.63 %.
- e) Se toma 1 gramo (1.74 mmol) de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]_2$ (triglina) y se disuelve en éter etílico. La disolución se mantiene con agitación durante 20-30 minutos expuesta al aire. Se seguiría como la ruta b) y c). Rendimiento 1.08 gramos, 95.79 %.

Soluble en agua, acetona, cloroformo, diclorometano, etanol, metanol, hexano, tolueno, DMSO, DMF. Insoluble en  $\text{CCl}_4$ .

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	18.80	4.80	0.00	20.18	27.01
Encontrado	18.90	4.66	0.00	19.95	26.80

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  955  $\text{cm}^{-1}$ , 913  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  338  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3500-3000, 2900-2800, 1623 f, 1101 f, 1300-1000, 955 mf, 913 mf, 747 m, 560 m, 338 m

$^1\text{H}$ RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):	$\delta = 2.38$ ppm (s, 8, $\text{H}_2\text{O}$ )
	$\delta = 3.48$ ppm (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$ ), $\delta = 3.75$ ppm (s, 12, $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )
$^1\text{H}$ RMN (acetona- $\text{d}_6$ ):	$\delta = 4.88$ ppm (s, 8, $\text{H}_2\text{O}$ )
	$\delta = 3.30$ ppm (s, 6, $\text{CH}_3\text{-O-}$ ), $\delta = 3.5\text{-}3.6$ ppm (s, 12, $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )

5.4.2.9.- Síntesis de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (triglina)

- a) Se toman 10 ml (13.9 mmol) de la disolución acuosa de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 1.39 M y se le añaden 2.47 gramos (13.9 mmol) de triglima o cantidad superior. La disolución se concentra en baño de vapor, o por succión a vacío, hasta dos tercios de su volumen. Se deja enfriar a temperatura ambiente. Los cristales amarillo-anaranjados son filtrados, lavados con tres porciones de 0.5 ml de dietiléter y secados en corriente de aire seco. Rendimiento 5.42 gramos, 94.36 %.
- b) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 0.92 M y se le añaden 1.8 gramos (10 mmol) de triglima. La disolución se concentra por succión a vacío hasta un volumen no mayor de 3 ml. Se enfría a 0°C. Los cristales blanco formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de dietiléter y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 3.15 gramos, 82.86 %.
- c) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{eter})_2$ " 0.92 M y se le añaden 1.8 gramos (10 mmol) de triglima. Se mantiene con agitación constante durante 20 minutos expuesto al aire. La disolución transparente se concentra por succión a vacío o al aire hasta un volumen no mayor de 3 ml, y se enfría a 0°C. Los cristales blanco-amarillentos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de éter etílico y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 2.71 gramos, 71.28 %.
- d) Se toma 1 gramo (1.74 mmol) de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]_2$ (triglina), se disuelve en éter etílico y se le añaden 0.32 gramos (1.77 mmol) de triglima. La disolución se mantiene con agitación durante 20-30 minutos expuesta al aire. Se seguiría como la ruta b) y c). Rendimiento 1.38 gramos, 95.97 %.

Soluble en agua, acetona, cloroformo, diclorometano, etanol, metanol, hexano, tolueno, ciclohexano, DMSO, DMF. Insoluble en  $\text{CCl}_4$ .

Análisis Elemental:	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	23.26	5.37	0.00	17.18	22.99
Encontrado	23.27	5.12	0.00	17.05	23.30

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  956  $\text{cm}^{-1}$ , 914  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  339  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3400-3000 mf, 2925 mf, 1642 mf, 1475 mf, 1452 mf, 1359 m, 1345 m, 1280 m, 1252 m, 1201 m, 1136 f, 1099 mf, 1085 f, 1016 mf, 956 mf, 914 mf, 840 mf, 750-580 m, 339 mf.

$^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 5.93$  ppm (s, 4,  $\text{H}_2\text{O}$ )

$\delta = 3.33$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-O-}$ ),  $\delta = 3.62$  ppm (s, 12,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.31$  ppm (s, 4,  $\text{H}_2\text{O}$ )

$\delta = 3.44$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-O-}$ ),  $\delta = 3.65\text{-}3.73$  ppm (s, 12,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )

$T^a$  fusión: 79-80°C sin descomposición



**5.4.2.10.- Síntesis de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_3$  (tetraglima)**

- a) Se toman 10 ml (13.9 mmol) de la disolución acuosa de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 1.39 M y se le añaden 3.5 ml, 3.09 gramos (13.89 mmol) de tetraglima con agitación a temperatura ambiente. La solución se extrae con dietiléter (5x3 ml). El extracto etéreo de deja cristalizar al aire obteniéndose unos cristales blanco-amarillentos que son secados en corriente de aire seco. Rendimiento 1.69 gramos, 39.38 %.
- b) Se toman 10 ml (13.9 mmol) de la disolución acuosa de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 1.39 M y se le añaden 1.1 gramos (4.94 mmol) de tetraglima. La disolución se concentra en baño de vapor, o por succión a vacío, hasta la mitad de su volumen. Se deja enfriar a temperatura ambiente. Los cristales blancos son filtrados, lavados con tres porciones de 0.5 ml de dietiléter y secados en corriente de aire seco. Rendimiento 3.84 gramos, 89.41 %.
- c) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 0.92 M y se le añaden 0.7 gramos (3.18 mmol) de tetraglima. La disolución se concentra por succión a vacío hasta un volumen no mayor de 3 ml. Se enfría a 0°C. Los cristales blancos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de dietiléter y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 2.53 gramos, 89.01 %.
- d) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{eter})_2$ " 0.92 M y se le añaden 0.7 gramos (3.18 mmol) de tetraglima. Se mantiene con agitación constante durante 20 minutos expuesto al aire. La disolución transparente se concentra por succión a vacío o al aire hasta un volumen no mayor de 3 ml, y se enfría a 0°C. Los cristales blancos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de éter etílico y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 2.61 gramos, 91.82 %.

Soluble en cloroformo, diclorometano, etanol, metanol, agua, acetona, hexano, tolueno, DMSO, DMF. Insoluble en  $\text{CCl}_4$ .

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	12.96	3.69	0.00	22.98	30.75
Encontrado	12.21	3.30	0.11	22.80	30.40

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  959  $\text{cm}^{-1}$ , 910  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  347  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3300 mf, 2900 mf, 1642 f, 1610 f, 1467 m, 1353 m, 1344 m, 1288 m, 1249 f, 1198 f, 1133 m, 1097 mf, 1017 f, 959 mf, 910 mf, 838 mf, 347 mf.

$^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 5.96$  ppm (s, 12,  $\text{H}_2\text{O}$ )  
 $\delta = 3.33$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-O-}$ ),  $\delta = 3.63$  ppm (s, 16,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.09$  ppm (s, 12,  $\text{H}_2\text{O}$ )  
 $\delta = 3.53$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-O-}$ ),  $\delta = 3.79$  ppm (s, 16,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )

5.4.2.11.- Síntesis de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_3(\text{tetraglima})_2$ 

- a) Se toman 10 ml (13.9 mmol) de la disolución acuosa de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 1.39 M y se le añaden 2.1 gramos (9.44 mmol) de tetraglima. La disolución se concentra en baño de vapor, o por succión a vacío, hasta la mitad de su volumen. Se deja enfriar a temperatura ambiente. Los cristales blancos son filtrados, lavados con tres porciones de 0.5 ml de dietiléter y secados en corriente de aire seco. Rendimiento 5.10 gramos, 95.78 %.
- b) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 0.92 M y se le añaden 1.4 gramos (6.36 mmol) de tetraglima. La disolución se concentra por succión a vacío hasta un volumen no mayor de 3 ml. Se enfría a 0°C. Los cristales blancos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de dietiléter y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 3.2 gramos, 90.80 %.
- c) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{eter})_2$ " 0.92 M y se le añaden 1.4 gramos (6.36 mmol) de tetraglima. Se mantiene con agitación constante durante 20 minutos expuesto al aire. La disolución transparente se concentra por succión a vacío o al aire hasta un volumen no mayor de 3 ml, y se enfría a 0°C. Los cristales blancos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de éter etílico y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 3.32 gramos, 94.21 %.

Soluble en cloroformo, diclorometano, etanol, metanol, agua, acetona, hexano, tolueno, DMSO, DMF. Insoluble en  $\text{CCl}_4$ .

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	21.94	4.60	0.00	18.53	24.80
Encontrado	22.43	4.83	0.00	18.10	24.25

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  953  $\text{cm}^{-1}$ , 913  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  334  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3600-3000, 2921, 2887, 2828, 1651 f, 1469 m, 1452, 1444, 1369 d, 1353 m, 1344 m, 1300 m, 1281 m, 1252 m, 1243, 1197 f, 1098 f, 1020 f, 989 m, 953 mf, 913 mf, 858 d, 839 m, 660-600, 334 mf

$^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 5.63$  ppm (s, 6,  $\text{H}_2\text{O}$ )

$\delta = 3.32$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-O-}$ ),  $\delta = 3.62$  ppm (s, 16,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.15$  ppm (s, 6,  $\text{H}_2\text{O}$ )

$\delta = 3.505$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-O-}$ ),  $\delta = 3.77$  ppm (s, 16,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )

**5.4.2.12.- Síntesis de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tetraglima})$** 

- a) Se toman 10 ml (13.9 mmol) de la disolución acuosa de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 1.39 M y se le añaden 3.1 gramos (13.94 mmol) de tetraglima o cantidad superior. La disolución se concentra en baño de vapor, o por succión a vacío, hasta dos tercios de su volumen. Se deja enfriar a temperatura ambiente. Los cristales blanco-amarillo-anaranjados son filtrados, lavados con tres porciones de 0.5 ml de dietiléter y secados en corriente de aire seco. Rendimiento 5.92 gramos, 93.13 %.
- b) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 0.92 M y se le añaden 2.2 gramos (10 mmol) de tetraglima. La disolución se concentra por succión a vacío hasta un volumen no mayor de 3 ml. Se enfría a 0°C. Los cristales blanco-amarillentos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de dietiléter y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 3.8 gramos, 90.32 %.
- c) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{eter})_2$ " 0.92 M y se le añaden 2.2 gramos (10 mmol) de tetraglima. Se mantiene con agitación constante durante 20 minutos expuesto al aire. La disolución transparente se concentra por succión a vacío o al aire hasta un volumen no mayor de 3 ml, y se enfría a 0°C. Los cristales blanco-amarillentos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de éter etílico y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 3.9 gramos, 92.69 %.
- d) Se toma 1 gramo (2.37 mmol) de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{tetraglima})$  y se disuelve en éter etílico. La disolución se mantiene con agitación durante 20-30 minutos expuesta al aire. Se seguiría como la ruta b) y c). Rendimiento 0.97 gramos, 87.49 %.

Soluble en cloroformo, diclorometano, etanol, metanol, agua, acetona, hexano, tolueno, DMSO, DMF. Insoluble en  $\text{CCl}_4$ .

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	26.27	5.73	0.00	15.53	20.77
Encontrado	26.30	5.60	0.00	15.20	21.30

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  953  $\text{cm}^{-1}$ , 918  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  336  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3400-3100 mf, 2934-2878 mf, 1656 f, 1466 f, 1448 f, 1344 f, 1305 m, 1281 m, 1246 m, 1198 m, 1100 mf, 1019 m, 986 d, 951 mf, 915 mf, 848 f, 720-550 m, 336 mf, 247 mf.

$^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 5.64$  ppm (s, 4,  $\text{H}_2\text{O}$ )  
 $\delta = 3.32$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-O-}$ ),  $\delta = 3.62$  ppm (s, 16,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.56$  ppm (s, 4,  $\text{H}_2\text{O}$ )  
 $\delta = 3.51$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-O-}$ ),  $\delta = 3.77$  ppm (s, 16,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )

Tª fusión: 73-74°C sin descomposición

### 5.4.3.- Compuestos de adición de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ con éteres

#### 5.4.3.1.- Síntesis de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{éter})_2$

- a) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{éter})_2$ " 0.92 M, mantenida sobre cloruro cálcico anhidro, y se evapora el disolvente por tratamiento a vacío hasta *casi* sequedad, operando en todo momento bajo atmósfera inerte rigurosamente seca. Aparecen unos cristales blancos que son filtrados y secados a vacío. Rendimiento 2.99 gramos, 94.56 %.

Soluble en acetona, diclorometano, DMSO, DMF, dietiléter.

Análisis Elemental:	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	27.96	5.86	0.00	20.43	27.64
Encontrado	-----	-----	-----	20.10	26.81

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  960  $\text{cm}^{-1}$ , 921  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 1300-1000, 960 mf, 921 mf

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.21$  ppm (t, 6,  $\text{CH}_3$ -),  $\delta = 3.50$  ppm (c, 4,  $-\text{CH}_2\text{-O}$ -)

#### 5.4.3.2.- Síntesis de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{glima})$

- a) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{éter})_2$ " 0.92 M, mantenida sobre cloruro cálcico anhidro, y se le añade 1 gramo (11.1 mmol) de glima bajo atmósfera inerte seca. Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. La disolución se filtra bajo atmósfera inerte y se concentra por succión a vacío hasta un volumen no mayor de 3 ml. Se enfría a  $0^\circ\text{C}$ . Los cristales blancos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de éter etílico y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 1.93 gramos, 72.57 %.
- b) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 0.92 M, y se le añaden 1.8 gramos (20 mmol) de glima bajo atmósfera inerte seca y un exceso de  $\text{CaCl}_2$ . Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. Sigue como a). Rendimiento 0.86 gramos, 32.5 %.
- c) Se toma 1 gramo (2.43 mmol) de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{glima})_2$ , se disuelve en éter etílico y se le añade, bajo atmósfera inerte seca, un exceso de  $\text{CaCl}_2$ . Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. Sigue como a). Rendimiento 0.31 gramos, 44.13 %.
- d) Se toma 1 gramo (2.43 mmol) de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{glima})_2$ , se disuelve en éter etílico y se le añade, bajo atmósfera inerte seca, un exceso de  $\text{SOCl}_2$ . Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. La disolución se concentra por succión a vacío hasta total eliminación de  $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ , y  $\text{Cl}_2\text{SO}$ . El aceite resultante se cristaliza a  $0^\circ\text{C}$  obteniéndose unos cristales blancos. Rendimiento 0.30 gramos, 44.00 %.

Soluble en cloroformo, diclorometano, etanol, metanol, agua, acetona, hexano, tolueno, DMSO, DMF, éter etílico. Insoluble en  $\text{CCl}_4$ .

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	16.62	3.49	0.00	24.56	32.86
Encontrado	16.15	3.12	0.00	24.25	32.40

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  960  $\text{cm}^{-1}$ , 924  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  364  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$  418  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  343  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3444 m, 2943 m, 1878 d, 1625 d, 1467 m, 1452 f, 1368 d, 1279 m, 1246 m, 1192 m, 1154 m, 1106 m, 1082 f, 1025 mf, 960 mf, 924 mf, 862 mf, 823 mf, 564 d, 418 m, 364 m, 343 mf

$^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 3.5$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3-\text{O}-$ ),  $\delta = 3.7$  ppm (s, 4,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ )

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.81$  ppm (s, 10,  $\text{CH}_3-\text{O}-$ ,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ )

**5.4.3.3.- Síntesis de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{dioxano})$** 

a) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{éter})_2$ " 0.92 M, mantenida sobre cloruro cálcico anhidro, y se le añaden 0.88 gramos (10 mmol) de dioxano bajo atmósfera inerte seca. Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. La disolución se filtra bajo atmósfera inerte y se concentra por succión a vacío hasta un volumen no mayor de 3 ml. Se enfría a 0°C. Los cristales blancos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de éter etílico y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 1.69 gramos, 64.13 %.

b) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 0.92 M, y se le añaden 1.76 gramos (20 mmol) de dioxano bajo atmósfera inerte seca y un exceso de  $\text{CaCl}_2$ . Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. Sigue como a). Rendimiento 0.85 gramos, 32.25 %.

c) Se toma 1 gramo (2.46 mmol) de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{dioxano})_2$ , se disuelve en éter etílico y se le añade, bajo atmósfera inerte seca, un exceso de  $\text{CaCl}_2$ . Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. Sigue como a). Rendimiento 0.28 gramos, 39.74 %.

Soluble en cloroformo, diclorometano, etanol, metanol, agua, acetona, tolueno, DMSO, DMF, éter etílico. Insoluble en  $\text{CCl}_4$ .

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	16.74	2.81	0.00	24.79	33.16
Encontrado	16.55	2.62	0.00	24.30	32.80

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  960  $\text{cm}^{-1}$ , 927  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$  409  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  343  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 1310-1000, 960 mf, 927 mf, 408 m, 343 mf

$^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 4.28$  ppm (s, 8,  $-\text{CH}_2-\text{O}-$ )

#### 5.4.3.4.- Síntesis de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{veratrol})$

- a) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{eter})_2$ " 0.92 M, mantenida sobre cloruro cálcico anhidro, y se le añaden 1.38 gramos (10 mmol) de veratrol bajo atmósfera inerte seca. Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. La disolución se filtra bajo atmósfera inerte y se concentra por succión a vacío hasta un volumen no mayor de 3 ml. Se enfría a 0°C. Los cristales blancos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de éter etílico y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 2.52 gramos, 81.27 %.
- b) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 0.92 M, y se le añaden 2.76 gramos (20 mmol) de veratrol bajo atmósfera inerte seca y un exceso de  $\text{CaCl}_2$ . Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. Sigue como a). Rendimiento 1.14 gramos, 36.77 %.
- c) Se toma 1 gramo (1.95 mmol) de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{veratrol})_2$ , se disuelve en éter etílico y se le añade, bajo atmósfera inerte seca, un exceso de  $\text{CaCl}_2$ . Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. Sigue como a). Rendimiento 0.28 gramos, 42.60 %.

Soluble en cloroformo, diclorometano, etanol, metanol, agua, acetona, tolueno, DMSO, DMF, éter etílico. Insoluble en  $\text{CCl}_4$ .

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	28.51	2.99	0.00	21.07	28.19
Encontrado	28.62	3.13	0.00	20.80	27.85

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  966  $\text{cm}^{-1}$ , 924  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  344  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 1310-1000, 966 mf, 924 mf, 344 mf

$^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 4.45$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-O-}$ ),  $\delta = 7.41$  ppm (s, 4,  $-\text{CH-Ar}$ )

#### 5.4.3.5.- Síntesis de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{diglima})$

- a) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{eter})_2$ " 0.92 M, mantenida sobre cloruro cálcico anhidro, y se le añaden 1.34 gramos (10 mmol) de diglima bajo atmósfera inerte seca. Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. La disolución se filtra bajo atmósfera inerte y se concentra por succión a vacío hasta un volumen no mayor de 3 ml. Se enfría a 0°C. Los cristales blancos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de éter etílico y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 2.83 gramos, 92.39 %.
- b) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 0.92 M, y se le añaden 1.34 gramos (10 mmol o cantidad superior) de diglima bajo atmósfera inerte seca y un exceso de  $\text{CaCl}_2$ . Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. Sigue como a). Rendimiento 2.50 gramos, 81.62 %.

- c) Se toma 1 gramo (1.99 mmol) de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglima})_2$ , se disuelve en éter etílico y se le añade, bajo atmósfera inerte seca, un exceso de  $\text{CaCl}_2$ . Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. Sigue como a). Rendimiento 0.31 gramos, 46.79 %.
- d) Se toma 1 gramo (1.99 mmol) de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglima})_2$ , se disuelve en éter etílico y se le añade, bajo atmósfera inerte seca, un exceso de  $\text{Cl}_2\text{SO}$ . Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. La disolución fue evaporada a vacío hasta formarse un aceite transparente ligeramente verdoso del producto.

Soluble en cloroformo, diclorometano, etanol, metanol, agua, acetona, tolueno, DMSO, DMF, éter etílico. Insoluble en  $\text{CCl}_4$ .

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	21.64	4.24	0.00	21.32	28.53
Encontrado	21.45	4.15	0.00	20.95	27.55

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  961  $\text{cm}^{-1}$ , 927  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  341  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 2888-2815, 1627, 1290, 1208, 1132, 1103, 1078, 1062, 1016, 961 mf, 927 mf, 839 mf, 684, 341 mf

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 3.25$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-O-}$ ),  $\delta = 3.47$  ppm (s, 8,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.55$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-O-}$ ),  $\delta = 3.75$  ppm (s, 4,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )  
 $\delta = 3.95$  ppm (s, 4,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )

#### 5.4.3.6.- Síntesis de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]_2(\text{triglisma})$

- a) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{eter})_2$ " 0.92 M, mantenida sobre cloruro cálcico anhidro, y se le añaden 0.9 gramos (5 mmol) de triglima bajo atmósfera inerte seca. Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. La disolución se filtra bajo atmósfera inerte y se concentra por succión a vacío hasta un volumen no mayor de 3 ml. Se enfría a  $0^\circ\text{C}$ . Los cristales blancos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de éter etílico y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 3.77 gramos, 71.17 %.
- b) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 0.92 M, y se le añaden 0.90 gramos (5 mmol o cantidad superior) de triglima bajo atmósfera inerte seca y un exceso de  $\text{CaCl}_2$ . Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. Sigue como a). Rendimiento 2.63 gramos, 49.65 %.
- c) Se toma 1 gramo (2.42 mmol) de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{triglisma})$ , se disuelve en éter etílico y se le añade, bajo atmósfera inerte seca, un exceso de  $\text{CaCl}_2$ . Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. Sigue como a). Rendimiento 0.27 gramos, 38.75 %.
- d) Se toma 1 gramo (2.42 mmol) de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{triglisma})$ , se disuelve en éter etílico y se le añade, bajo atmósfera inerte seca, un exceso de  $\text{Cl}_2\text{SO}$ . Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. La disolución fue evaporada a vacío hasta formarse un aceite transparente ligeramente verdoso del producto, que cristaliza por enfriamiento. Rendimiento 0.25 gramos, 35.88 %.

Soluble en cloroformo, diclorometano, etanol, metanol, agua, acetona, tolueno, DMSO, DMF, éter etílico. Insoluble en  $\text{CCl}_4$ .

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	16.68	3.15	0.00	24.66	33.00
Encontrado	16.54	3.19	0.00	24.10	32.75

Datos Espectroscópicos:IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  955  $\text{cm}^{-1}$ , 915  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  336  $\text{cm}^{-1}$ 

Otras: 2888-2815, 1310-1000, 955 mf, 915 mf, 839 mf, 336 mf

 $^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 3.44$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-O-}$ ) $\delta = 3.81$  ppm y  $\delta = 3.69$  ppm (2 s, 12,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ ) $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.45$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-O-}$ ) $\delta = 3.65$  ppm (s, 8,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ ),  $\delta = 3.74$  ppm (s, 4,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )**5.4.3.7.- Síntesis de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{tetraglima})$** 

- a) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{eter})_2$ " 0.92 M, mantenida sobre cloruro cálcico anhidro, y se le añaden 2.22 gramos (10 mmol) de tetraglima bajo atmósfera inerte seca. Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. La disolución se filtra bajo atmósfera inerte y se concentra por succión a vacío hasta un volumen no mayor de 3 ml. Se enfría a  $0^\circ\text{C}$ . Los cristales blancos formados se filtran, se lavan con tres porciones de 0.5 ml de éter etílico y se secan en corriente de aire seco. Rendimiento 3.58 gramos, 92.40 %.
- b) Se toman 10 ml (9.2 mmol) de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 0.92 M, y se le añaden 2.22 gramos (10 mmol o cantidad superior) de tetraglima bajo atmósfera inerte seca y un exceso de  $\text{CaCl}_2$ . Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. Sigue como a). Rendimiento 2.14 gramos, 55.23 %.
- c) Se toma 1 gramo (2.186 mmol) de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tetraglima})$ , se disuelve en éter etílico y se le añade, bajo atmósfera inerte seca, un exceso de  $\text{CaCl}_2$ . Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. Sigue como a). Rendimiento 0.41 gramos, 44.54 %.
- d) Se toma 1 gramo (2.186 mmol) de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tetraglima})$ , se disuelve en éter etílico y se le añade, bajo atmósfera inerte seca, un exceso de  $\text{Cl}_2\text{SO}$ . Se mantiene la agitación durante 20-30 minutos a temperatura ambiente. La disolución fue evaporada a vacío hasta formarse un aceite transparente ligeramente verdoso del producto, que cristaliza por enfriamiento. Rendimiento 0.88 gramos, 95.59 %.

Soluble en cloroformo, diclorometano, etanol, metanol, agua, acetona, tolueno, DMSO, DMF, éter etílico. Insoluble en  $\text{CCl}_4$ .

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	28.52	5.26	0.00	16.86	22.56
Encontrado	28.41	5.18	0.10	16.20	22.00

Datos Espectroscópicos:IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  951  $\text{cm}^{-1}$ , 914  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  336  $\text{cm}^{-1}$ 

Otras: 2900-2800, 1653 m, 1300-1000, 951 mf, 914 mf, 336 mf

 $^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 3.32$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-O-}$ ),  $\delta = 3.61$  ppm (s, 16,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ ) $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.49$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-O-}$ ),  $\delta = 3.77$  ppm (s, 16,  $-\text{CH}_2\text{-O-}$ )



### 5.4.4.- Compuestos de adición de MoO<sub>2</sub>X<sub>2</sub> con otros ligandos

#### 5.4.4.1.- CON LIGANDOS O-DADORES

##### 5.4.4.1.1.- Síntesis de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>

a) Se toman 25 ml (35 mmol) de la disolución acuosa de "MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>" 1.39 M y se le añaden 15 ml, (194.75 mmol) de DMF a temperatura ambiente y con agitación. Tras 15 minutos se filtra el precipitado y se lava con 3x10 ml de acetona, 3x10 ml de dietiléter y se seca a vacío. Sólido blanco microcristalino fotosensible. Rendimiento 10.46 gramos, 87.1 %.

Soluble en metanol, etanol, acetona y DMF. Insoluble en hexano, ciclohexano y dietiléter. Puede ser fácilmente purificado por disolución en DMF o acetona, filtración del producto azul de descomposición y reprecipitación con éter.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	20.89	4.09	8.12	20.55	27.80
Encontrado	20.72	3.91	7.89	20.12	27.62

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo=O})$  942 cm<sup>-1</sup>, 900 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C=O})$  1651 cm<sup>-1</sup>, 1637 cm<sup>-1</sup>  $\nu(\text{Mo-Cl})$  339 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{Mo=O})$  390 cm<sup>-1</sup>

Otras: 2943 m, 1651 mf, 1637 mf, 1489 m, 1433 mf, 1373 mf, 1248 m, 1118 f, 1053 m, 942 mf, 900 mf, 682 mf, 390 f, 339 f, 246 mf

<sup>1</sup> H RMN (acetona-d <sub>6</sub> ):	$\delta = 8.18$ ppm (s, 1, H-CO-)
	$\delta = 2.97$ ppm (s, 3, CH <sub>3</sub> -N-), $\delta = 3.16$ ppm (s, 3, CH <sub>3</sub> -N-)
<sup>1</sup> H RMN (CDCl <sub>3</sub> ):	$\delta = 8.19$ ppm (s, 1, H-CO-)
	$\delta = 2.97$ ppm (s, 3, CH <sub>3</sub> -N-), $\delta = 3.04$ ppm (s, 3, CH <sub>3</sub> -N-)
<sup>1</sup> H RMN (DMSO-d <sub>6</sub> ):	$\delta = 7.95$ ppm (s, 1, H-CO-)
	$\delta = 2.73$ ppm (s, 3, CH <sub>3</sub> -N-), $\delta = 2.89$ ppm (s, 3, CH <sub>3</sub> -N-)

UV-Vis (DMF):	1.27 x 10 <sup>-3</sup> M	$\lambda_{\text{max}} = 282$ nm ( $\epsilon = 1655.118$ M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )
	6.95 x 10 <sup>-4</sup> M	$\lambda_{\text{max}} = 276$ nm ( $\epsilon = 3417.40$ M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )

T<sup>a</sup> fusión: 162-164°C con descomposición

Conductividad:	acetona	10 <sup>-3</sup> M	27.7-36.1 mS	0 iones, no electrolito
	agua destilada	10 <sup>-3</sup> M	4.37 mS	0 iones, no electrolito
	DMF	10 <sup>-3</sup> M	17 mS	0 iones, no electrolito
	DMF	6.95 x 10 <sup>-4</sup> M	26-40.31 mS	0 iones, no electrolito

5.4.4.1.2.- Síntesis de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ 

- a) Se toman 25 ml (35 mmol) de la disolución acuosa de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 1.39 M y se le añaden 15 ml, (209.8 mmol) de DMSO a temperatura ambiente y con agitación. Tras 15 minutos se filtra el precipitado y se lava con 3x10 ml de acetona, 3x10 ml de dietiléter y se seca a vacío. Sólido blanco microcristalino fotosensible. Rendimiento 10.89 gramos, 88 %.
- b) A una disolución de 0.69 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 1 ml (13.99 mmol) de DMSO. Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. La disolución 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, se seca a vacío. Rendimiento 0.51 gramos, 71.61 %.
- c) 0.250 gramos de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  con 0.5 gramos de  $\text{H}_2\text{O}$  y 1 gramo de HCl 35 %. Se calienta 20 minutos y se enfría al grifo. Se añaden 0.5 gramos de DMSO a ver si precipita. El precipitado blanco se filtra y se lava con 2x1 ml de acetona y 3x1 ml de éter. Se seca a vacío. 0.35 gramos, 69.42 %.

Soluble en metanol, acetonitrilo, DMF y DMSO. Parcialmente soluble en etanol y acetona. Insoluble en hexano, ciclohexano, diclorometano y dietiléter. Puede ser fácilmente purificado por disolución en acetona, filtración del producto y reprecipitación con éter.

Análisis Elemental:	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	13.49	3.40	0.00	19.91	27.00
Encontrado	13.35	3.35	0.01	19.82	27.01

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  919  $\text{cm}^{-1}$ , 891  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{S}=\text{O})$  1034  $\text{cm}^{-1}$ , 993  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  339  $\text{cm}^{-1}$ , 297  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  390  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$  436  $\text{cm}^{-1}$ , 456  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 2999 m, 2915 m, 1405 m, 1317 m, 1294 d, 1034 m, 993 f, 951 mf, 919 mf, 891 mf, 715 m, 456 m, 436 m, 390 d, 339 f, 297 d

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.7$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-SO}$ )

UV-Vis (DMF):  $\lambda_{\text{max}} = 288$  nm

UV-Vis (DMSO):  $1.91 \times 10^{-3}$  M  $\lambda_{\text{max}} = 271$  nm ( $\epsilon = 1201.3379 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

$1.91 \times 10^{-3}$  M  $\lambda_{\text{max}} = 286$  nm ( $\epsilon = 1188.25 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

UV-Vis (Tolueno):  $\lambda_{\text{max}} = 292$  nm

Tª fusión: 172-173°C sin descomposición

Conductividad:	acetona	$10^{-3}$ M	5.1-9.4 mS	0 iones, no electrolito
	agua destilada	$10^{-3}$ M	3.76 mS	0 iones, no electrolito
	DMSO	$4.7862 \times 10^{-3}$ M	34.89 mS	Parcialmente electrolito
	DMSO	$10^{-3}$ M	73.9 mS	Parcialmente electrolito
	DMSO	$2 \times 10^{-2}$ M	13.75-14.15 mS	Parcialmente electrolito

**5.4.4.1.3.- Síntesis de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2$** 

- a) Se toman 25 ml (35 mmol) de la disolución acuosa de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 1.39 M y se le añaden 75 ml, (428.55 mmol) de HMPA a temperatura ambiente y con agitación. Tras 15 minutos se filtra el precipitado y se lava con 3x10 ml de acetona, 3x10 ml de dietiléter y se seca a vacío. Sólido blanco-amarillento microcristalino fotosensible. Rendimiento 19.03 gramos, 97.56 %. Usando 25 ml, 25.6 gramos (142.85 mmol) de HMPA el rendimiento es 14.21 gramos, 72.87%. Usando 12.5 ml, 12.8 gramos (71.42 mmol) de HMPA el rendimiento es 2.62 gramos, 13.43 %.
- b) A una disolución de 0.69 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 0.8 ml, (4.57 mmol) de HMPA. Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. La disolución se precipita por adición de 50 ml de éter etílico. El precipitado blanco-amarillento o amarillo microcristalino formado se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.78 gramos, 69.99 %.
- c) A una disolución de 0.71 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 0.8 ml, (4.57 mmol) de HMPA. Sigue como b). Rendimiento 0.39 gramos, 35 %.

Soluble acetona. Insoluble en hexano, ciclohexano y éter etílico. Puede ser fácilmente purificado por disolución en acetona, filtración del producto y reprecipitación con éter.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	25.86	6.51	15.08	12.72	17.22
Encontrado	25.71	6.35	15.15	12.50	17.01

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  940  $\text{cm}^{-1}$ , 899  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1191  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  315  $\text{cm}^{-1}$ ,  
 $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  390  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$  478  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 1475 f, 1452 f, 1303 mf, 1191 mf, 1067 m, 983 mf, 940 mf, 899 mf, 756 mf, 478 f, 390 m, 315 f

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.46$  ppm (d, 18,  $\text{CH}_3\text{-N-}$ ), ( $^3\text{J}^{\text{P-}^1\text{H}} = 7.18$  Hz)

T<sup>a</sup> fusión: 205°C con descomposición

**5.4.4.1.4.- Síntesis de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{PyO})_2$** 

- a) Se toman 25 ml (35 mmol) de la disolución acuosa de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ " 1.39 M y se le añaden 7 gramos (73 mmol) de PyO a temperatura ambiente y con agitación. Tras 15 minutos se filtra el precipitado y se lava con 3x10 ml de acetona, 3x10 ml de dietiléter y se seca a vacío. Sólido blanco gelatinoso fotosensible. Rendimiento 8.21 gramos, 60.34 %.
- b) A una disolución de 0.69 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 0.42 gramos (4.38 mmol) de PyO disueltos en 5 ml de acetona. Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. La disolución 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, se seca a vacío. Rendimiento 0.171 gramos, 21.97 %.

- c) A una disolución de 0.71 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 0.42 gramos (4.38 mmol) de PyO disueltos en 5 ml de acetona. Sigue como b). Rendimiento 0.27 gramos, 34.7 %.

Soluble metanol. Insoluble en acetona, hexano, ciclohexano y éter etílico. Puede ser fácilmente purificado por disolución en metanol, filtración del producto y reprecipitación con éter.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	30.87	2.59	7.20	18.22	24.66
Encontrado	30.70	2.30	7.05	18.03	24.41

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  932  $\text{cm}^{-1}$ , 900  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{N}-\text{O})$  1220  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  372  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  339  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3113 m, 1628 m, 1470 mf, 1331 m, 1220 mf, 1183 f, 1155 m, 1095 d, 1065 d, 1025 m, 932 mf, 900 mf, 835 mf, 766 mf, 668 mf, 575 mf, 543 m, 372 m, 339 m, 293 mf

T<sup>a</sup> fusión: 180-182°C

#### 5.4.4.1.5.- Síntesis de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$

- a) Se toman 35 mmol de la disolución etérea de " $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{éter})_2$ " 0.92 M o cualquiera de las especies  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n/\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}_n$  y se le añaden 20 gramos (71.86 mmol) de  $\text{OPPh}_3$  disuelto en el mínimo volumen posible de acetona, a temperatura ambiente y con agitación. Tras 15 minutos se filtra el precipitado y se lava con 3x10 ml de acetona, 3x10 ml de dietiléter y se seca a vacío. Sólido blanco gelatinoso fotosensible. Rendimiento 25.95 gramos, 98.13 %. Cristalizado desde acetona o diclorometano, toma un color naranja.
- b) A una disolución de 0.69 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 1.23 gramos (4.4 mmol) de  $\text{OPPh}_3$  disueltos en 5-10 ml de acetona. Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. La disolución 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, se seca a vacío. Rendimiento 1.25 gramos, 82.74 %.

Parcialmente soluble en acetona y diclorometano. Insoluble en éter etílico, hexano y ciclohexano. Puede ser fácilmente purificado por disolución en acetona, filtración del producto y reprecipitación con éter.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo	%P
Calculado	57.24	4.00	0.00	9.39	12.70	8.21
Encontrado	56.71	4.07	0.23	9.12	12.50	8.18

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  946  $\text{cm}^{-1}$ , 905  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1178  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  321  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  413  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$  455  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3054 d, 1586 m, 1484 m, 1433 mf, 1313 d, 1178 mf, 1150 mf, 1118 mf, 1090 mf, 1025 m, 997 m, 946 mf, 905 mf, 756 m, 724 mf, 691 mf, 538 mf, 455 m, 413 m, 321 m

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.3-7.9$  ppm (m, 15, Ph)

$^{31}\text{P}$  RMN ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ref. ext.  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 39.14$  ppm

UV-Vis (DMF):  $\lambda_{\text{max}} = 275$  nm

$T^{\text{a}}$  fusión: 260-261°C

#### 5.4.4.1.6.- Síntesis de $\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{DMF})_2$

a) Se disuelven 0.323 gramos (1 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{DMSO})_2$  en 3 ml de DMF caliente. La disolución se filtra, se enfría a temperatura ambiente y se precipita por adición de 30 ml de dietiléter. El precipitado blanco formado se filtra, se lava con 3x5 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico se seca a vacío. Rendimiento 0.29 gramos, 92.95 %.

b) A una disolución de 0.345 gramos (1 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 10 ml de acetona se le añaden 0.611 gramos (2.1 mmol) de  $\text{TIBF}_4$ . Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El precipitado blanco de  $\text{TlCl}$  se elimina por filtración, resultando una disolución transparente incolora. A dicha disolución se le añaden 0.1278 gramos (2.2 mmol) de  $\text{KF}$  manteniendo la agitación durante otros 30 minutos. Por adición de 40 ml de éter etílico precipita un sólido blanco que se filtra, se lava con 3x2 ml acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.28 gramos, 89.74 %.

Soluble en acetona y DMF. Insoluble en éter etílico, hexano y ciclohexano. Puede ser fácilmente purificado por disolución en acetona, filtración del producto y reprecipitación con éter.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	23.09	4.52	8.98	30.74
Encontrado	22.22	4.01	8.18	30.62

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  948  $\text{cm}^{-1}$ , 913  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1638  $\text{cm}^{-1}$ , 1495  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{F})$  298  $\text{cm}^{-1}$ ,  
 $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  381  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$  416  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 2943 d, 1638 mf, 1495 m, 1437 mf, 1374 mf, 1246 f, 1117 f, 1053 m, 948 mf, 93 mf, 685 mf, 590 mf, 416 d, 381 mf, 298 m

$^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 8.05$  ppm (s, 1, H-CO-)

$\delta = 2.88$  ppm (s, 3,  $\text{CH}_3\text{-N-}$ ),  $\delta = 3.06$  ppm (s, 3,  $\text{CH}_3\text{-N-}$ )

#### 5.4.4.1.7.- Síntesis de $\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{DMSO})_2$

- a) Se tratan 5 gramos (34.75 mmol) de trióxido de molibdeno,  $\text{MoO}_3$ , con 30 ml de HF concentrado (48 %). Se calienta a ebullición con agitación continua hasta que todo el  $\text{MoO}_3$  se ha disuelto (2-3 horas). La disolución resultante se filtra y se le añaden 15 ml, (209.8 mmol) de DMSO con agitación a temperatura ambiente. El sólido blanco obtenido se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de dietiléter. Se seca a vacío obteniéndose un sólido blanco microcristalino. Rendimiento 10.21 gramos, 90.91 %.

Soluble en acetona. Insoluble en éter etílico. El producto puede ser recristalizado desde acetona por lenta evaporación del disolvente.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	14.91	3.75	0.00	29.68
Encontrado	14.85	3.65	0.01	29.53

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  928  $\text{cm}^{-1}$ , 900  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{S}=\text{O})$  1039  $\text{cm}^{-1}$ , 1002  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{F})$  353  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  385  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$  441  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3600-3300 m, 2999 m, 2915 m, 1419 m, 1322 m, 1294 d, 1039 mf, 1002 f, 960 f, 928 mf, 900 mf, 719 m, 585 f, 552 f, 441 m, 385 m, 353 d, 303 m

$^1\text{H}$  RMN (acetona- $\text{d}_6$ ):  $\delta = 2.81-2.79$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-SO}$ )

Conductividad:	DMSO	$10^{-3}$ M	7.4 mS	0 iones, no electrolito
	DMSO	$2 \times 10^{-2}$ M	0.7-1.05 mS	0 iones, no electrolito
	acetona	$10^{-3}$ M	53.6 mS	0 iones, no electrolito

#### 5.4.4.1.8.- Síntesis de $\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{OPPh}_3)_2$

- a) A una disolución de 0.7554 gramos (1 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  en 10 ml de acetona se le añaden 0.611 gramos (2.1 mmol) de  $\text{TlBF}_4$ . Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El precipitado blanco de  $\text{TlCl}$  se elimina por filtración, resultando una disolución transparente incolora. A dicha disolución se le añaden 0.1278 gramos (2.2 mmol) de  $\text{KF}$  manteniendo la agitación durante otros 30 minutos. Por adición de 40 ml de éter etílico precipita un sólido blanco que se filtra, se lava con 3x2 ml acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.30 gramos, 80.45 %.

Soluble en acetona y DMF. Insoluble en éter etílico, hexano y ciclohexano. Puede ser fácilmente purificado por disolución en acetona, filtración del producto y reprecipitación con éter o lenta evaporación del disolvente.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	59.85	4.19	0.00	13.28
Encontrado	59.72	4.03	0.05	13.25

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  950  $\text{cm}^{-1}$ , 917  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1165  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{F})$  307  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 1435 mf, 1039 mf, 1118 mf, 1082 f, 1026 f, 750 m, 720 mf, 692 mf, 589 mf, 535 mf, 461 d, 443 d, 404 d, 307 m

**5.4.4.1.9.- Síntesis de MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>**

- a) Se disuelven 0.444 gramos (1 mmol) de MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> en 3 ml de DMF caliente. La disolución se filtra, se enfría a temperatura ambiente y se precipita por adición de 30 ml de dietiléter. El precipitado blanco formado se filtra, se lava con 3x5 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.38 gramos, 87.58 %.
- b) A una disolución de 0.345 gramos (1 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> en 10 ml de acetona se le añaden 0.611 gramos (2.1 mmol) de TIBF<sub>4</sub>. Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El precipitado blanco de TiCl se elimina por filtración, resultando una disolución transparente incolora. A dicha disolución se le añaden 0.2618 gramos (2.2 mmol) de KBr manteniendo la agitación durante otros 30 minutos. Por adición de 40 ml de éter etílico precipita un sólido blanco que se filtra, se lava con 3x2 ml acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.35 gramos, 80.66 %.

Soluble en acetona y DMF. Insoluble en éter etílico, hexano y ciclohexano. Puede ser fácilmente purificado por disolución en acetona, filtración y reprecipitación con éter.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	16.61	3.25	6.46	22.11
Encontrado	16.52	3.15	6.31	22.13

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  949 cm<sup>-1</sup>, 907 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1649 cm<sup>-1</sup>, 1434 cm<sup>-1</sup>

Otras: 1649 mf, 1599 f, 1434 m, 1170 m, 1117 m, 1073 m, 949 mf, 907 mf, 849 mf, 722 mf, 693 mf, 542 f, 480 m, 398 d, 347 d

**5.4.4.1.10.- Síntesis de MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>**

- a) Se disuelven 5 gramos (20.67 mmol) de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O en 30 gramos de HBr concentrado (47 %) a temperatura ambiente. A la disolución resultante de color amarillo se le añaden 5.91 ml, (82.66 mmol) de DMSO manteniendo la agitación. El precipitado amarillo resultante se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml dietiléter. Se seca a vacío obteniéndose un sólido amarillo que en ocasiones retiene HBr. Cristalizado desde acetona, presenta una coloración amarilla. Rendimiento 7.88 gramos, 85.88 %.

Soluble en acetona. Insoluble en éter etílico. El producto puede ser recristalizado desde acetona por lenta evaporación del disolvente.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	10.82	2.72	0.00	21.56
Encontrado	10.62	2.35	0.30	21.29

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  919 cm<sup>-1</sup>, 891 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{S}=\text{O})$  1030 cm<sup>-1</sup>, 993 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{Mo}-\text{Br})$  353 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  375 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$  450 cm<sup>-1</sup>, 436 cm<sup>-1</sup>

Otras: 3600-3300 m, 2999 m, 2915 m, 1419 m, 1401 m, 1317 m, 1299 d, 1030 mf, 993 f, 951 f, 919 mf, 891 mf, 719 d, 450 mf, 436 mf, 375 d, 353 m

UV-Vis (DMF): 1.27 x 10<sup>-3</sup> M  $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 1871.10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

Conductividad:	DMSO	10 <sup>-3</sup> M	99.5-121.5 mS	3 iones, electrolito 1:2
	DMSO	2 x 10 <sup>-2</sup> M	75.55 mS	3 iones, electrolito 1:2
	acetona	10 <sup>-3</sup> M	33.8 mS	0 iones, no electrolito

#### 5.4.4.1.11.- Síntesis de $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{OPPh}_3)_2$

- a) A una disolución de 0.7554 gramos (1 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  en 10 ml de acetona se le añaden 0.611 gramos (2.1 mmol) de  $\text{TIBF}_4$ . Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El precipitado blanco de  $\text{TlCl}$  se elimina por filtración, resultando una disolución transparente incolora. A dicha disolución se le añaden 0.2618 gramos (2.2 mmol) de  $\text{KBr}$  manteniendo la agitación durante otros 30 minutos. Por adición de 40 ml de éter etílico precipita un sólido blanco que se filtra, se lava con 3x2 ml acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.52 gramos, 61.59 %.

Soluble en acetona y DMF. Insoluble en éter etílico, hexano y ciclohexano. Puede ser fácilmente purificado por disolución en acetona, filtración del producto y reprecipitación con éter o lenta evaporación del disolvente.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	51.03	3.93	0.00	11.36
Encontrado	50.60	3.66	0.00	11.25

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  945  $\text{cm}^{-1}$ , 902  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1172  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 1435 mf, 1172 mf, 1144 mf, 1118 mf, 1172 m, 1087 mf, 945 mf, 902 mf, 722 mf, 690 mf, 535 mf, 456 d, 414 d, 320 d

#### 5.4.4.2.- CON LIGANDOS N-DADORES

##### 5.4.4.2.1.- Síntesis de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Py})_2$

- a) A una disolución de 0.69 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 0.5 ml, (6.19 mmol) de Py. Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El precipitado blanco microcristalino formado se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.43 gramos, 60.22 %. Operando en dietil éter, rendimiento 0.66 gramos, 92.42 %.
- b) A una disolución de 0.71 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 0.5 ml, (6.19 mmol) de Py. Sigue como b). Rendimiento 0.29 gramos, 40.61 %.

Insoluble en metanol, acetona, hexano, ciclohexano, éter etílico.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	33.60	2.80	7.80	19.86	26.90
Encontrado	33.55	2.42	7.61	19.52	26.79

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  946  $\text{cm}^{-1}$ , 914  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  362  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  409  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3073 m, 1630 m, 1609 m, 1535 m, 1484 m, 1400-1100 d, 946 mf, 914 mf, 840 f, 747 f, 715 f, 677 mf, 608 m, 552 m, 520 m, 409 m, 362 m

Tª fusión: 280°C sin fusión ni descomposición apreciable



**5.4.4.2.2.- Síntesis de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(2\text{-pic})_2$** 

- a) A una disolución de 0.69 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 0.5 ml, (5.12 mmol) de 2-pic. Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El precipitado blanco microcristalino formado se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.48 gramos, 62.32 %. Operando en dietiléter, rendimiento 0.71 gramos, 92.18 %.
- b) A una disolución de 0.71 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 0.5 ml, (5.12 mmol) de 2-pic. Sigue como b). Rendimiento 0.56 gramos, 72.71 %.

Insoluble en metanol, acetona, hexano, ciclohexano, éter etílico.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	37.40	3.70	7.30	18.41	24.90
Encontrado	37.12	3.54	7.21	18.46	24.76

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  922  $\text{cm}^{-1}$ , 889  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3000-2900, 1412 m, 1036 m, 995 f, 922 mf, 889 mf, 762 f, 679 m, 545 m, 440 m, 427 m, 379 d, 321 d

**5.4.4.2.3.- Síntesis de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(3\text{-pic})_2$** 

- a) A una disolución de 0.69 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 0.5 ml, (5.12 mmol) de 3-pic. Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El precipitado blanco microcristalino formado se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.47 gramos, 61.02 %. Operando en dietil éter, rendimiento 0.70 gramos, 90.88 %.
- b) A una disolución de 0.71 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 0.5 ml, (5.12 mmol) de 3-pic. Sigue como b). Rendimiento 0.515 gramos, 66.87 %.

Insoluble en metanol, acetona, hexano, ciclohexano, éter etílico.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	37.40	3.70	7.30	18.41	24.90
Encontrado	37.15	3.81	7.25	18.36	24.85

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  953  $\text{cm}^{-1}$ , 903  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  339  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3200-3000, 1627 m, 1603 m, 1542 f, 1468 m, 1250 d, 953 mf, 903 mf, 861 m, 840 f, 778 m, 699 mf, 730 m, 675 mf, 628 m, 555 m, 524 m, 459 m, 404 m, 356 m, 339 m, 291 d

#### 5.4.4.2.4.- Síntesis de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4\text{-pic})_2$

- a) A una disolución de 0.69 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 0.5 ml, (5.12 mmol) de 4-pic. Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El precipitado blanco microcristalino formado se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.49 gramos, 63.62 %. Operando en dietiléter, rendimiento 0.74 gramos, 96.08 %.
- b) A una disolución de 0.71 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 0.5 ml, (5.12 mmol) de 4-pic. Sigue como b). Rendimiento 0.605 gramos, 78.55 %.

Insoluble en metanol, acetona, hexano, ciclohexano, éter etílico.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	37.40	3.70	7.30	18.41	24.90
Encontrado	37.26	3.65	7.24	18.31	24.80

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  932  $\text{cm}^{-1}$ , 900  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  339  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  372  $\text{cm}^{-1}$   
 Otras: 3073 m, 2804 m, 1637 f, 1614 m, 1197 m, 932 mf, 900 mf, 793 f, 478 f, 372 m, 339 m

T<sup>a</sup> fusión: 145-148°C

#### 5.4.4.2.5.- Síntesis de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Bipy})$

- a) A una disolución de 0.69 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 0.35 gramos (2.25 mmol) de Bipy disueltos en 5 ml de acetona. Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El precipitado blanco microcristalino formado se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.69 gramos, 97.17 %.
- b) A una disolución de 0.71 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 0.35 gramos (2.25 mmol) de Bipy disueltos en 5 ml de acetona. Sigue como b). Rendimiento 0.66 gramos, 92.95 %.

Insoluble en metanol, acetona, hexano, ciclohexano, éter etílico.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	33.80	2.30	7.90	19.97	27.02
Encontrado	33.29	2.48	7.49	20.05	27.40

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  932  $\text{cm}^{-1}$ , 900  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  348  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  385  $\text{cm}^{-1}$   
 Otras: 1595 f, 1442 f, 1025 m, 932 mf, 900 mf, 775 mf, 733 f, 654 m, 636 m, 423 d, 385 m, 348 m, 302 d

T<sup>a</sup> fusión: 293°C sin fusión ni descomposición apreciable

**5.4.4.2.6.- Síntesis de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(Quinoleína)**

- a) A una disolución de 0.69 gramos (2 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> en 30 ml de acetona se le añade 0.26 ml, (2.2 mmol) de Quinoleína. Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El precipitado blanco microcristalino formado se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.55 gramos, 83.84 %. Operando en dietil éter, rendimiento 0.58 gramos, 88.41 %.
- b) A una disolución de 0.71 gramos (2 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> en 30 ml de acetona se le añade 0.26 ml, (2.2 mmol) de Quinoleína. Sigue como b). Rendimiento 0.59 gramos, 89.94 %.

Insoluble en metanol, acetona, hexano, ciclohexano, éter etílico.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	32.96	2.15	4.27	21.65	29.25
Encontrado	33.20	2.67	4.53	21.83	28.70

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  947 cm<sup>-1</sup>, 914 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  372 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  411 cm<sup>-1</sup>

Otras: 3200-3000 m, 2800-2400 m, 1633 f, 1594 f, 1554 f, 1487 m, 1407 m, 1390 m, 1298 f, 1229 m, 1219 m, 947 mf, 914 mf, 846 f, 806 f, 769 m, 707 f, 655 m, 610 m, 546 d, 518 m, 471 m, 411 m, 372 m, 359 m

T<sup>a</sup> fusión: 179-180°C

**5.4.4.2.7.- Síntesis de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(Isoquinoleína)**

- a) A una disolución de 0.69 gramos (2 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> en 30 ml de acetona se le añade 0.26 ml, (2.2 mmol) de Isoquinoleína. Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El precipitado blanco microcristalino formado se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.87 gramos, 95.15 %. Operando en dietiléter, rendimiento 0.85 gramos, 92.96 %.
- b) A una disolución de 0.71 gramos (2 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> en 30 ml de acetona se le añade 0.26 ml, (2.2 mmol) de Isoquinoleína. Sigue como b). Rendimiento 0.86 gramos, 94.06 %.

Insoluble en metanol, acetona, hexano, ciclohexano, éter etílico.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	32.96	2.15	4.27	21.65	29.25
Encontrado	37.23	3.25	5.16	21.79	28.75

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  942 cm<sup>-1</sup>, 916 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  358 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  405 cm<sup>-1</sup>

Otras: 3200-3000 m, 2800-2400 m, 2075 m, 1691 mf, 1609 mf, 1587 m, 1550 m, 1490 m, 1411 f, 1391 mf, 1368 mf, 1289 m, 1276 m, 1252 m, 1155 m, 1053 m, 976 m, 942 mf, 916 mf, 834 mf, 822 mf, 802 mf, 750 m, 718 m, 693 m, 663 m, 621 m, 556 m, 507 mf, 474 mf, 405 m, 358 m

T<sup>a</sup> fusión: 187-189°C

5.4.4.2.8.- Síntesis de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Et}_3\text{N})_2$ 

- a) A una disolución de 0.69 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 0.5 ml, (3.59 mmol) de  $\text{Et}_3\text{N}$ . Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El precipitado blanco microcristalino formado se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.66 gramos, 82.25 %. Operando en dietiléter, rendimiento 0.78 gramos, 97.20 %.
- b) A una disolución de 0.71 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 0.5 ml, (3.59 mmol) de  $\text{Et}_3\text{N}$ . Sigue como b). Rendimiento 0.68 gramos, 84.74 %.

Insoluble en metanol, acetona, hexano, ciclohexano, éter etílico.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	35.93	7.54	6.98	17.67	23.90
Encontrado	35.92	7.82	7.06	17.52	23.30

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  945  $\text{cm}^{-1}$ , 912  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  374  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  406  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3000-2800 m, 2800-2400 m, 1472 mf, 1440 f, 1393 mf, 1171 m, 1069 m, 1036 mf, 945 mf, 912 mf, 851 f, 805 f, 712 mf, 656 mf, 554 m, 522 d, 462 m, 406 d, 374 m

T<sup>a</sup> fusión: 210-212°C

5.4.4.2.9.- Síntesis de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Pr}_3\text{N})_2$ 

- a) A una disolución de 0.69 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 0.5 ml, (2.64 mmol) de  $\text{Pr}_3\text{N}$ . Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El precipitado blanco microcristalino formado se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.36 gramos, 37.08 %. Operando en dietiléter, rendimiento 0.46 gramos, 47.38 %.
- b) A una disolución de 0.71 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 0.5 ml, (2.64 mmol) de  $\text{Pr}_3\text{N}$ . Sigue como b). Rendimiento 0.41 gramos, 42.23 %.

Insoluble en metanol, acetona, hexano, ciclohexano, éter etílico.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	44.50	8.70	5.80	14.61	19.80
Encontrado	44.45	8.58	5.71	14.82	18.00

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  946  $\text{cm}^{-1}$ , 916  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  367  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  409  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3200-3000 m, 3000-2800 m, 2800-2400 m, 1625 d, 1470 m, 1387 d, 946 mf, 916 mf, 840 mf, 705 mf, 664 m, 552 m, 525 m, 474 d, 455 d, 409 m, 367 m

T<sup>a</sup> fusión: 213-214°C

**5.4.4.2.10.- Síntesis de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Bu}_3\text{N})_2$** 

- a) A una disolución de 0.69 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 0.5 ml, (2.1 mmol) de  $\text{Bu}_3\text{N}$ . Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El precipitado blanco microcristalino formado se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.32 gramos, 28.09 %. Operando en dietiléter, rendimiento 0.36 gramos, 31.60 %.
- b) A una disolución de 0.71 gramos (2 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 30 ml de acetona se le añade 0.5 ml, (2.1 mmol) de  $\text{Bu}_3\text{N}$ . Sigue como b). Rendimiento 0.35 gramos, 30.73 %.

Insoluble en metanol, acetona, hexano, ciclohexano, éter etílico.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	50.60	9.50	4.90	12.45	16.84
Encontrado	50.49	9.52	4.75	12.31	16.80

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  948  $\text{cm}^{-1}$ , 916  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  370  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  407  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3000-3200 m, 3000-2800 m, 2800-2400 m, 1626 d, 1468 f, 1375 m, 948 mf, 934 mf, 916 mf, 895 mf, 852 mf, 708 mf, 662 f, 555 m, 523 m, 476 d, 448 d, 407 m, 370 m

Tª fusión: 215-216°C

**5.4.5.- Derivados catiónicos de  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$** **5.4.5.1.- Síntesis de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{DMF})_3][\text{BF}_4]$** 

- a) A una disolución de 0.0863 gramos (0.25 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 5 ml de DMF se la añaden 0.0728 gramos (0.25 mmol) de  $\text{TlBF}_4$ . Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El precipitado blanco de  $\text{TlCl}$  se elimina por filtración, resultando una disolución transparente incolora. Por adición de 30 ml de éter etílico precipita un sólido blanco-amarillento que se filtra, se lava con 3x2 ml acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.08 gramos, 68.16 %.

Soluble en DMF, DMSO, acetona. Insoluble en éter etílico, hexano.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	23.03	4.51	8.95	7.55	20.44
Encontrado	23.05	4.45	9.02	7.42	20.32

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  943  $\text{cm}^{-1}$ , 914  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1657  $\text{cm}^{-1}$ , 1669  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  337  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{BF}_4)$  622  $\text{cm}^{-1}$  y 551  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 1657 mf (1669 hombro), 943 mf, 914 mf, 622 mf, 551 mf, 337

UV-Vis (DMF):  $10^{-3}$  M  $\lambda_{\text{max}} = 274$  nm ( $\epsilon = 2240$   $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

Conductividad: DMF  $10^{-3}$  M 134 mS 2 iones, electrolito 1:1

#### 5.4.5.2.- Síntesis de $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{DMSO})_3][\text{BF}_4]$

- a) A una disolución de 0.2136 gramos (0.6 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 25 ml de acetona se la añaden 0.1922 gramos (0.66 mmol) de  $\text{TlBF}_4$ . Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 36 horas. El precipitado blanco de  $\text{TlCl}$  se elimina por filtración, resultando una disolución transparente incolora. Se concentra hasta 5 ml y se precipita por adición de 50 ml de éter etílico un aceite que se rompe tras 24 horas de agitación energética. El sólido blanco que aparece se filtra, se lava con  $3 \times 2$  ml acetona y  $3 \times 10$  ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.21 gramos, 72.23 %.

Soluble en DMF, DMSO, acetona. Insoluble en éter etílico, hexano.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	14.87	3.75	0.00	7.32	19.80
Encontrado	14.29	3.31	0.68	7.25	19.63

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  918  $\text{cm}^{-1}$ , 890  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{S}=\text{O})$  1033  $\text{cm}^{-1}$ , 991  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  334  $\text{cm}^{-1}$ ,  
 $\nu(\text{BF}_4) \approx 600 \text{ cm}^{-1}$

Otras: 1033 mf, 991 mf, 918 mf, 890 mf, 756 f, 476 m, 451 m, 387 d, 334 d

UV-Vis (acetona):  $10^{-3} \text{ M}$   $\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 2134 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

UV-Vis (DMF):  $10^{-3} \text{ M}$   $\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 2338 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

Conductividad: acetona  $10^{-3} \text{ M}$  115 mS 2 iones, electrolito 1:1

#### 5.4.5.3.- Síntesis de $[\text{MoO}_2(\text{DMF})_4][\text{BF}_4]_2$

- a) A una disolución de 0.0863 gramos (0.25 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 10 ml de DMF se la añaden 0.2184 gramos (0.75 mmol) de  $\text{TlBF}_4$ . Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El precipitado blanco de  $\text{TlCl}$  se elimina por filtración, resultando una disolución transparente incolora. Por adición de 30 ml de éter etílico precipita un sólido blanco-amarillento que se filtra, se lava con  $3 \times 2$  ml acetona y  $3 \times 10$  ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.07 gramos, 47.14 %, altamente inestable.

Soluble en DMF, DMSO, acetona. Insoluble en éter etílico, hexano.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	24.27	4.75	9.43	0.00	16.15
Encontrado	24.20	4.82	9.51	0.04	16.30

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  947  $\text{cm}^{-1}$ , 911  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1641  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{BF}_4) \approx 600 \text{ cm}^{-1}$

Otras: 1641 mf, 1387 f, 1252 m, 1098 f, 947 mf, 911 mf, 550 m, 368 m

UV-Vis (DMF):  $10^{-3} \text{ M}$   $\lambda_{\text{max}} = 274 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 2134 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

Conductividad: DMF  $10^{-3} \text{ M}$  198 mS 3 iones, electrolito 1:2

## 5.4.6.- Compuestos de adición de MoOX<sub>2</sub>

### 5.4.6.1.- CON LIGANDOS O-DADORES

#### 5.4.6.1.1.- Síntesis de MoOCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>

- a) A una disolución de 0.345 gramos (1 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> en 10 ml de DMF se le añaden 1.04916 gramos (4 mmol) de PPh<sub>3</sub> (relación molar 1:4) a temperatura ambiente y con agitación bajo atmósfera rigurosamente desoxigenada. Tras 24 horas se obtiene una disolución transparente fuertemente coloreada (pardo rojizo). Dicha disolución se cristaliza por difusión con dietiléter (50 ml) con lo que tras 17 días se obtiene un sólido pardo oscuro, casi negro. El sólido es filtrado, lavado con 3x3 ml de acetona y 3x10 ml de dietiléter. Se seca a vacío. Rendimiento 0.31 gramos, 94.22 %.
- b) A una disolución de 0.345 gramos (1 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> en 10 ml de DMF se le añaden 1.04916 gramos (4 mmol) de PPh<sub>3</sub> (relación molar 1:4) en baño de agua a ebullición (100°C) y con agitación bajo atmósfera rigurosamente desoxigenada. Tras 1 hora se obtiene una disolución transparente fuertemente coloreada (pardo rojizo). Dicha disolución se cristaliza por difusión con dietiléter (50 ml) con lo que se obtiene un sólido pardo oscuro, casi negro. El sólido es filtrado, lavado con 3x3 ml de acetona y 3x10 ml de dietiléter. Se seca a vacío. Rendimiento 0.28 gramos, 85.10 %.
- c) Se<sup>5</sup> trata 1 gramo (2.89 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> en 10 ml de DMF con 9 gramos (34 mmol) de PPh<sub>3</sub> (relación molar 1:12). La mezcla es mantenida con agitación constante durante 24 horas a temperatura ambiente bajo Argon y luego precipitada por adición de 100 ml de dietiléter desoxigenado, resultando una disolución pardo oscura. El producto aceitoso fue decantado y agitado con 50 ml de dietiléter durante 3 horas. El sólido pardo oscuro formado fue lavado con 3x10 ml de dietiléter y secado a vacío. Rendimiento 0.85 gramos, 89 %.

Soluble en metanol, etanol, acetona y DMF. Insoluble en hexano, ciclohexano y dietiléter. Puede ser purificado por disolución en DMF o acetona, filtración del producto y posterior difusión con éter.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	21.90	4.29	8.51	21.54	29.16
Encontrado	21.71	3.97	8.39	21,35	29.02

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  971 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1642 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  317 cm<sup>-1</sup>

Otras: 3416 m, 2934 m, 1642 mf, 1489 m, 1419 f, 1378 m, 1355 f, 1244 m, 1119 f, 1059 f, 971 mf, 790 m, 739 d/m, 697 m, 678 m, 447 m, 386 m, 359 m, 317 m

<sup>1</sup>H RMN (acetona-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.94 ppm (s, 1, H-CO-)  
 $\delta$  = 2.76 ppm (s, 3, CH<sub>3</sub>-N-),  $\delta$  = 2.94 ppm (s, 3, CH<sub>3</sub>-N-)

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.01 ppm (s, 1, H-CO-)  
 $\delta$  = 2.88 ppm (s, 3, CH<sub>3</sub>-N-),  $\delta$  = 2.95 ppm (s, 3, CH<sub>3</sub>-N-)

UV-Vis (DMF): 10<sup>-3</sup> M  $\lambda_{\text{max}}$  = 459 nm ( $\epsilon$  = 957 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)  
 1.91 x 10<sup>-3</sup> M  $\lambda_{\text{max}}$  = 461 nm ( $\epsilon$  = 958 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)  
 1.91 x 10<sup>-3</sup> M  $\lambda_{\text{max}}$  = 286 nm ( $\epsilon$  = 1188.25 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

T<sup>a</sup> fusión: 145-147°C con descomposición

#### 5.4.6.1.2.- Síntesis de $\text{MoOCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$

- a) A una disolución de 0.1645 gramos (0.5 mmol) de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  en 10 ml de acetona anhidra y desoxigenada se le añaden 0.3061 gramos (1.1 mmol) de  $\text{OPPh}_3$  (relación molar 1:2.2) a temperatura ambiente. Se mantiene la agitación durante 10-15 minutos, al cabo de los cuales se precipita por adición de 40 ml de éter etílico. El sólido formado es filtrado, lavado con 3x3 ml de acetona y 3x10 ml de dietiléter. Se seca a vacío resultando un sólido amarillo. Rendimiento 0.33 gramos, 85.117 %.

Soluble en DMF, acetona y diclorometano. Insoluble en éter etílico, hexano y ciclohexano. Puede ser fácilmente purificado por disolución en acetona o DMF, filtración del producto y difusión con éter.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%P
Calculado:	58.48	4.09	0.00	9.59	8.38
Encontrado:	58.71	4.05	0.19	9.27	7.80

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  952  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1170  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  327  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 1435 mf, 1170 f, 1158 f, 1118 mf, 1055 f, 996 f, 952 mf, 863 f, 751 f, 722 mf, 691 mf, 662 m, 582 m, 534 mf, 442 m, 421 m, 327 f

$^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 7.9-7.3$  ppm (m, 15,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.95-7.35$  ppm (m, 15,  $\text{C}_6\text{H}_5$ )

UV-Vis (DMF):  $\lambda_{\text{max}} = 272$  nm,  $\lambda_{\text{max}} = 345$  nm

#### 5.4.6.1.3.- Síntesis de $\text{MoOF}_2(\text{DMF})_2$

- a) A una disolución de 0.25 gramos (0.7245 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 10 ml de DMF se le añaden 0.76 gramos (2.894 mmol) de  $\text{PPh}_3$  (relación molar 1:4) a temperatura ambiente y con agitación bajo atmósfera rigurosamente desoxigenada. Tras 24 horas se obtiene una disolución transparente fuertemente coloreada (pardo rojizo). A dicha disolución se le añaden 0.4430 gramos (1.5214 mmol) de  $\text{TIBF}_4$  (relación molar 1:2.1). Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El precipitado blanco de  $\text{TiCl}$  se elimina por filtración, resultando una disolución transparente parda. A dicha disolución se le añaden 0.064 gramos (1.5214 mmol) de  $\text{NaF}$  (relación molar 1:2.1) manteniendo la agitación durante otros 30 minutos. Se filtra la disolución para eliminar el exceso de  $\text{NaF}$  y el  $\text{NaBF}_4$  formado. De la disolución resultante pardo rojiza se aísla por lenta difusión con éter etílico desoxigenado un producto en forma de agujas rojas. El producto cristalino se lava con 3x2 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico y se seca a vacío. Rendimiento 0.15 gramos, 69.93 %.

Soluble en acetona y DMF. Insoluble en éter etílico, hexano y ciclohexano. Puede ser fácilmente purificado por disolución en DMF, filtración del producto y difusión con éter.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	24.34	4.76	9.46	32.40
Encontrado	25.05	4.32	9.73	32.25



Datos Espectroscópicos:IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  968  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1643  $\text{cm}^{-1}$ , 1484  $\text{cm}^{-1}$ 

Otras: 1643 mf, 1484 m, 1428 f, 1359 mf, 1245 m, 1118 m, 976 mf, 726 f, 699 f, 538 m, 427 m, 393 m

 $^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 7.97$  ppm (s, 1, H-CO-) $\delta = 2.85$  ppm (s, 3,  $\text{CH}_3\text{-N-}$ ),  $\delta = 2.99$  ppm (s, 3,  $\text{CH}_3\text{-N-}$ )**5.4.6.1.4.- Síntesis de  $\text{MoOBr}_2(\text{DMF})_2$** 

a) A una disolución de 0.0445 gramos (0.1 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$  en 2 ml de DMF se le añaden 0.1154 gramos (0.44 mmol) de  $\text{PPh}_3$  (relación molar 1:4.4) en baño de agua a ebullición (100°C) y con agitación bajo atmósfera rigurosamente desoxigenada. Tras 1 hora se obtiene una disolución transparente fuertemente coloreada (pardo rojizo). Dicha disolución se precipita por adición de dietiléter (20 ml) con lo que se forma un precipitado inicialmente anaranjado, pero que se oscurece poco a poco. El sólido es filtrado, lavado con 2x1 ml de acetona y 3x10 ml de dietiléter. Se seca a vacío, resultando así un sólido de color pardo oscuro Rendimiento 0.20 gramos, 56.49 %.

b) A una disolución de 0.1645 gramos (0.5 mmol) de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  en 5 ml de DMF se le añaden 0.150 gramos (1.26 mmol) de KBr (relación molar 1:2.5). Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 4 horas. El precipitado blanco de KCl se elimina por filtración, resultando una disolución transparente rojiza. Dicha disolución se precipita por adición de 40 ml de éter etílico desoxigenado agitando hasta que se rompa el aceite formado. El precipitado pardo se filtra, se lava con 3x2 ml acetona y 3x10 ml de éter etílico y se seca a vacío. Resulta así un sólido color pardo rojizo. Rendimiento 0.15 gramos, 71.80 %.

Soluble en acetona y DMF. Insoluble en éter etílico, hexano y ciclohexano. Puede ser purificado por disolución en DMF, filtración del producto y reprecipitación con éter.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N
Calculado	17.24	3.38	6.70
Encontrado	17.14	3.50	6.82

Datos Espectroscópicos:IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  963  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1642  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{O-})$  445  $\text{cm}^{-1}$ 

Otras: 3416 m, 2932 m, 1642 mf, 1484 m, 1426 m, 1363 mf, 1244 m, 1116 f, 1058 m, 963 mf, 788 m, 726 m, 700 m/f, 685 m, 538 m, 445 m, 391 m

 $^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 7.98$  ppm (s, 1, H-CO-) $\delta = 2.84$  ppm (s, 3,  $\text{CH}_3\text{-N-}$ ),  $\delta = 2.98$  ppm (s, 3,  $\text{CH}_3\text{-N-}$ )

UV-Vis (DMF):  $1.27 \times 10^{-3}$  M  $\lambda_{\text{max}} = 463$  nm  
 $1.27 \times 10^{-3}$  M  $\lambda_{\text{max}} = 290$  nm ( $\epsilon = 1871.10 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

#### 5.4.6.1.5.- Síntesis de $\text{MoOI}_2(\text{DMF})_3$

- a) A una disolución de 0.1645 gramos (0.5 mmol) de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  en 5 ml de DMF se le añaden 0.170 gramos (1.1 mmol) de NaI (relación molar 1:2.2). Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 4 horas. El precipitado blanco de NaCl se elimina por filtración, resultando una disolución transparente parduzca. Dicha disolución se precipita por adición de 40 ml de éter etílico desoxigenado, manteniendo la agitación hasta que se rompa totalmente el aceite inicialmente formado. El precipitado pardo-amarillento se filtra, se lava con 3x2 ml acetona y 3x10 ml de éter etílico y se seca a vacío. Resulta así un sólido color pardo-amarillento. Rendimiento 0.24 gramos, 82.05 %.
- b) A una disolución de 0.1645 gramos (0.5 mmol) de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  en 10 ml de acetona se le añaden 0.150 gramos (1 mmol) de NaI (relación molar 1:2). Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 4 horas. El precipitado blanco de NaCl se elimina por filtración, resultando una disolución transparente parduzca. Dicha disolución se precipita por adición de 40 ml de éter etílico desoxigenado. El precipitado pardo claro se filtra, se lava con 3x2 ml acetona y 3x10 ml de éter etílico y se seca a vacío. Resulta así un sólido color pardo claro. Rendimiento 0.07 gramos, 23.93 %.
- c) A una disolución de 0.25 gramos (0.7245 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 10 ml de DMF se le añaden 0.76 gramos (2.894 mmol) de  $\text{PPh}_3$  (relación molar 1:4) a temperatura ambiente y con agitación bajo atmósfera rigurosamente desoxigenada. Tras 24 horas se obtiene una disolución transparente fuertemente coloreada (pardo rojizo). A dicha disolución se le añaden 0.4430 gramos (1.5214 mmol) de  $\text{TlBF}_4$  (relación molar 1:2.1). Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El precipitado blanco de  $\text{TlCl}$  se elimina por filtración, resultando una disolución transparente parda. A dicha disolución se le añaden 0.228 gramos (1.5214 mmol) de NaI (relación molar 1:2.1) manteniendo la agitación durante otros 30 minutos. Se filtra la disolución para eliminar el exceso de NaI y el  $\text{NaBF}_4$  formado. De la disolución resultante naranja-rojiza se aísla por lenta difusión con éter etílico desoxigenado un producto naranja-rojizo. El producto se lava con 3x2 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico y se seca a vacío. Resulta así un sólido color pardo madera oscuro. Rendimiento 0.25 gramos, 59.0 %.

Soluble en acetona y DMF. Insoluble en éter etílico, hexano y ciclohexano. Puede ser purificado por disolución en DMF, filtración del producto y difusión con éter.

Análisis Elemental:	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	18.48	3.61	7.18	16.40
Encontrado	18.94	3.39	7.06	16.21

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  977  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1641  $\text{cm}^{-1}$ , 1482  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 1641 mf, 1482 m, 1424 f, 1355 f, 1119 mf, 977 mf, 725 f, 536 f, 424 m, 392 m

$^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 7.97$  ppm (s, 1, H-CO-)  
 $\delta = 2.80$  ppm (s, 3,  $\text{CH}_3\text{-N-}$ ),  $\delta = 2.96$  ppm (s, 3,  $\text{CH}_3\text{-N-}$ )

**5.4.6.2.- CON LIGANDOS N-DADORES****5.4.6.2.1. - Síntesis de  $\text{MoOCl}_2(\text{Py})_2$** 

a) A una disolución de 0.1645 gramos (0.5 mmol) de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  en 10 ml de acetona anhidra y desoxigenada se le añaden 0.11865 gramos (1.5 mmol) de piridina (relación molar 1:3) a temperatura ambiente. Se mantiene la agitación durante 10-15 minutos, al cabo de los cuales se aprecia la formación de un precipitado de color pardo. El sólido es filtrado, lavado con 3x3 ml de acetona y 3x10 ml de dietiléter. Se seca a vacío resultando un sólido pardo claro. Rendimiento 0.07 gramos, 41.05 %.

Insoluble en metanol, etanol, acetona, hexano, ciclohexano, éter etílico. Soluble en DMSO por reoxidación.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	35.22	2.96	8.21	20.79	28.13
Encontrado	35.28	3.34	7.38	20.52	27.85

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  944  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3064 m, 1601 mf, 1527 m, 1482 f, 1442 mf, 1215 f, 1066 m, 756 f, 699 mf, 609 m, 483 m, 434 m, 350 m, 317 d, 302 d

**5.4.6.2.2. - Síntesis de  $\text{MoOCl}_2(\text{Bipy})$** 

a) A una disolución de 0.1645 gramos (0.5 mmol) de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  en 10 ml de acetona anhidra y desoxigenada se le añaden 0.1171 gramos (0.75 mmol) de bipyridina (relación molar 1:1.5) a temperatura ambiente. Se mantiene la agitación durante 10-15 minutos, al cabo de los cuales se aprecia la formación de un precipitado de color morado, precipitación que se ve favorecida por la adición de dietiléter. El sólido es filtrado, lavado con 3x3 ml de acetona y 3x10 ml de dietiléter. Se seca a vacío resultando un sólido pardo morado muy oscuro. Rendimiento 0.14 gramos, 82.84 %.

b) A una disolución de 0.1645 gramos (0.5 mmol) de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  en 15 ml de etanol anhidro y desoxigenado se ponen a difundir con 0.078 gramos (0.5 mmol) de bipyridina disueltos en dietiléter (relación molar 1:1). Al cabo de varios días se aprecia la formación de un precipitado de color morado. El sólido es filtrado, lavado con 3x3 ml de acetona y 3x10 ml de dietiléter. Se seca a vacío resultando un sólido pardo morado muy oscuro, color vino tinto. Rendimiento 0.13 gramos, 79.92 %.

c) A una disolución de 0.25 gramos (0.7245 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 10 ml de DMF se le añaden 0.76 gramos (2.894 mmol) de  $\text{PPh}_3$  (relación molar 1:4) a temperatura ambiente y con agitación bajo atmósfera rigurosamente desoxigenada. Tras 24 horas se obtiene una disolución transparente fuertemente coloreada (pardo rojizo). A dicha disolución se se añaden 0.1358 gramos (0.8694 mmol) de Bipy (relación molar 1:1.2) a temperatura ambiente. Se mantiene la agitación durante 10-15 minutos, al cabo de los cuales se aprecia la formación de un precipitado de color morado, precipitación que se ve favorecida por la adición de dietiléter. El sólido es filtrado, lavado con 3x3 ml de acetona y 3x10 ml de dietiléter. Se seca a vacío resultando un sólido pardo morado muy oscuro. Rendimiento 0.22 gramos, 89.57 %.

- d) A una disolución de 0.25 gramos (0.7245 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 10 ml de DMF se le añaden 0.76 gramos (2.894 mmol) de  $\text{PPh}_3$  (relación molar 1:4) a temperatura ambiente y con agitación bajo atmósfera rigurosamente desoxigenada. Tras 24 horas se obtiene una disolución transparente fuertemente coloreada (pardo rojizo). Dicha disolución se pone a difundir con una disolución de 0.1358 gramos (0.8694 mmol) de Bipy en acetona (relación molar 1:1.2). Al cabo de varios días se aprecia la formación de un precipitado morado. El sólido es filtrado, lavado con 3x3 ml de acetona y 3x10 ml de dietiléter. Se seca a vacío resultando un sólido pardo morado muy oscuro, color vino tinto. Rendimiento 0.20 gramos, 81.42 %.

Insoluble en metanol, etanol, acetona, hexano, ciclohexano, éter etílico. Soluble en DMSO por reoxidación.

Análisis Elemental:	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	35.43	2.38	8.26	20.91	28.30
Encontrado	34.08	2.58	8.16	20.79	28.15

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  961  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3073 m, 1596 mf, 1469 f, 1440 mf, 1313 f, 1154 m, 1027 m, 961 mf, 770 f, 728 m, 637 m, 466 m, 415 m, 331 m, 295 m

### 5.4.7.- Derivados catiónicos de $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}$

#### 5.4.7.1.- Síntesis de $[\text{MoOCl}(\text{DMF})_3][\text{BF}_4]$

- a) A una disolución de 0.0823 gramos (0.25 mmol) de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  en 10 ml de DMF se le añaden 0.0801 gramos (0.275 mmol) de  $\text{TlBF}_4$ . Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 24 horas. El precipitado blanco de  $\text{TlCl}$  se elimina por filtración, resultando una disolución transparente de coloración naranja-parduzca. Por adición de 30 ml de éter etílico precipita un sólido naranja-parduzco que se filtra, se lava con 3x2 ml acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.09 gramos, 79.39 %.

Soluble en DMF, DMSO, acetona. Insoluble en éter etílico, hexano.

Análisis Elemental:	%C	%H	%N
Calculado	23.84	4.67	9.27
Encontrado	23.95	4.49	9.41

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  967  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1648  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{BF}_4)$  1123-1030  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 1648 mf, 1123-1030 f, 967 mf

UV-Vis (DMF):	$10^{-3}$ M	$\lambda_{\text{max}} = 294$ nm ( $\epsilon = 2487$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
	$10^{-3}$ M	$\lambda_{\text{max}} = 274$ nm ( $\epsilon = 2135$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
	$10^{-3}$ M	$\lambda_{\text{max}} = 394$ nm ( $\epsilon = 82$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
	$10^{-3}$ M	$\lambda_{\text{max}} = 458$ nm ( $\epsilon = 1546$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
	$10^{-3}$ M	$\lambda_{\text{max}} = 742$ nm ( $\epsilon = 93$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

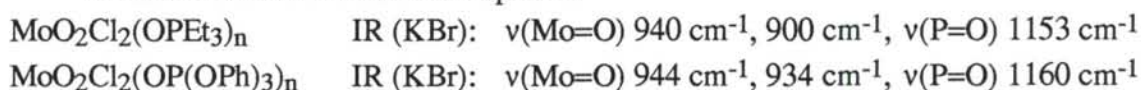
UV-Vis (DMF):	$0.5 \times 10^{-3}$ M	$\lambda_{\text{max}} = 308$ nm ( $\epsilon = 3242$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
	$0.5 \times 10^{-3}$ M	$\lambda_{\text{max}} = 272$ nm ( $\epsilon = 2612$ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

Conductividad:	DMF	$10^{-3}$ M	132 mS	2 iones, electrolito 1:1
----------------	-----	-------------	--------	--------------------------

**5.4.8.- Otros aductos****5.4.8.1.- DE MoO<sub>2</sub>X<sub>2</sub>****5.4.8.1.1.- Síntesis de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(L)<sub>n</sub> (L = OPR<sub>3</sub>, OP(OR)<sub>3</sub>)**

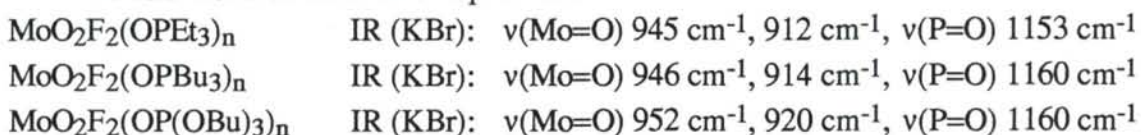
- a) La reacción de 0.1 gramos de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> (0.28 mmol) ó 0.1 gramos de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> (0.29 mmol) con un exceso de PEt<sub>3</sub> ó P(OPh)<sub>3</sub>, sin disolvente durante 1 hora, conduce a la aparición de un aceite de coloración pardo rojizo. Dicho aceite, expuesto a la acción de oxígeno atmosférico, o por adición de DMSO, se decolora.
- b) La reacción de 0.1 gramos de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> (0.28 mmol) ó 0.1 gramos de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> (0.29 mmol) con un exceso de PEt<sub>3</sub> ó P(OPh)<sub>3</sub>, operando en etanol durante 1 hora, y tras aliminación del etanol por succión a vacío conduce a la aparición de un aceite de coloración pardo rojizo. Dicho aceite, expuesto a la acción de oxígeno atmosférico, o por adición de DMSO, se decolora.

De este modo se obtienen dos especies:

**5.4.8.1.2.- Síntesis de MoO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(L)<sub>n</sub> (L = OPR<sub>3</sub>, OP(OR)<sub>3</sub>)**

- a) La reacción de 0.1 gramos de MoO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> (0.31 mmol) con un exceso de PEt<sub>3</sub>, PBu<sub>3</sub> ó P(OBu)<sub>3</sub>, sin disolvente durante 1 hora, conduce a la aparición de un aceite de coloración pardo rojizo. Dicho aceite, expuesto a la acción de oxígeno atmosférico, o por adición de DMSO, se decolora.
- b) La reacción de 0.1 gramos de MoO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> (0.31 mmol) con un exceso de PEt<sub>3</sub>, PBu<sub>3</sub> ó P(OBu)<sub>3</sub>, operando en etanol durante 1 hora, y tras aliminación del etanol por succión a vacío conduce a la aparición de un aceite de coloración pardo rojizo. Dicho aceite, expuesto a la acción de oxígeno atmosférico, o por adición de DMSO, se decolora.

De este modo se obtienen tres productos:



### 5.4.8.2.- DE MoOX<sub>2</sub>

#### 5.4.8.2.1.- Síntesis de MoOCl<sub>2</sub>(L)<sub>n</sub> (L = OPR<sub>3</sub>, OP(OR)<sub>3</sub>)

- a) La reacción de 0.1 gramos de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> (0.28 mmol) ó 0.1 gramos de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> (0.29 mmol) con un exceso de PEt<sub>3</sub>, PBu<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub>, P(OPr)<sub>3</sub>, P(OBu)<sub>3</sub> ó P(OPh)<sub>3</sub>, sin disolvente durante 1 hora, conduce a la aparición de un aceite de coloración pardo rojizo.
- b) La reacción de 0.1 gramos de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> (0.28 mmol) ó 0.1 gramos de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> (0.29 mmol) con un exceso de PEt<sub>3</sub>, PBu<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub>, P(OPr)<sub>3</sub>, P(OBu)<sub>3</sub> ó P(OPh)<sub>3</sub>, operando en etanol durante 1 hora, y tras aliminación del etanol por succión a vacío conduce a la aparición de un aceite de coloración pardo rojizo.

De este modo se obtienen seis productos:

MoOCl <sub>2</sub> (OPEt <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	IR (KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 966 cm <sup>-1</sup> , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1153 cm <sup>-1</sup>
MoOCl <sub>2</sub> (OPBu <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	IR (KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 968 cm <sup>-1</sup> , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1160 cm <sup>-1</sup>
MoOCl <sub>2</sub> (OP(OMe) <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	IR (KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 977 cm <sup>-1</sup> , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1160 cm <sup>-1</sup>
MoOCl <sub>2</sub> (OP(OPr) <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	IR (KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 977 cm <sup>-1</sup> , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1163 cm <sup>-1</sup>
MoOCl <sub>2</sub> (OP(OBu) <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	IR (KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 977 cm <sup>-1</sup> , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1160 cm <sup>-1</sup>
MoOCl <sub>2</sub> (OP(OPh) <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	IR (KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 986 cm <sup>-1</sup> , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1160 cm <sup>-1</sup>

#### 5.4.8.2.2.- Síntesis de MoOCl<sub>2</sub>(L)<sub>n</sub> (L = PR<sub>3</sub>, P(OR)<sub>3</sub>)

- a) La reacción de 0.1 gramos de MoOCl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> (0.3039 mmol) con un exceso de PEt<sub>3</sub>, P(OMe)<sub>3</sub>, P(OPr)<sub>3</sub> ó P(OBu)<sub>3</sub>, sin disolvente durante 1 hora, conduce a la aparición de un aceite de coloración pardo rojizo.

De este modo se obtienen cuatro productos:

MoOCl <sub>2</sub> (PEt <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	IR (KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 959 cm <sup>-1</sup>
MoOCl <sub>2</sub> (P(OMe) <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	IR (KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 978 cm <sup>-1</sup>
MoOCl <sub>2</sub> (P(OPr) <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	IR (KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 975 cm <sup>-1</sup>
MoOCl <sub>2</sub> (P(OBu) <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	IR (KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 970 cm <sup>-1</sup>

#### 5.4.8.2.3.- Síntesis de MoOF<sub>2</sub>(L)<sub>n</sub> (L = OPR<sub>3</sub>, OP(OR)<sub>3</sub>)

- a) La reacción de 0.1 gramos de MoO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> (0.31 mmol) con un exceso de PEt<sub>3</sub>, PBu<sub>3</sub>, P(OBu)<sub>3</sub> ó P(OPh)<sub>3</sub>, sin disolvente durante 1 hora, conduce a la aparición de un aceite de coloración pardo rojizo.
- b) La reacción de 0.1 gramos de MoO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> (0.31 mmol) con un exceso de PEt<sub>3</sub>, PBu<sub>3</sub>, P(OBu)<sub>3</sub> ó P(OPh)<sub>3</sub>, operando en etanol durante 1 hora, y tras aliminación del etanol por succión a vacío conduce a la aparición de un aceite de coloración pardo rojizo.

De este modo se obtienen cuatro productos:

MoOF <sub>2</sub> (OPEt <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	IR (KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 962 cm <sup>-1</sup> , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1153 cm <sup>-1</sup>
MoOF <sub>2</sub> (OPBu <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	IR (KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 972 cm <sup>-1</sup> , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1160 cm <sup>-1</sup>
MoOF <sub>2</sub> (OP(OBu) <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	IR (KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 981 cm <sup>-1</sup> , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1160 cm <sup>-1</sup>
MoOF <sub>2</sub> (OP(OPh) <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	IR (KBr): $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ 987 cm <sup>-1</sup> , $\nu(\text{P}=\text{O})$ 1160 cm <sup>-1</sup>

**5.4.8.3.- DE Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>X<sub>4</sub>****5.4.8.3.1.- Síntesis de Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>4</sub>(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

- a) A una disolución de 0.1 gramos (0.31 mmol) de MoO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> en 3 ml de una mezcla etanol:metanol 1:3 se le añade un exceso de PEt<sub>3</sub> operando en todo momento al aire. Tras 24 horas se aprecia la aparición de unos cristales que son filtrados, lavados con 3x1 ml de acetona y 3x10 ml de dietiléter y secados a vacío. De este modo se obtienen unos cristales rojo brillantes. Rendimiento 0.07 gramos, 81.79 %.

Soluble en acetona, cloroformo, diclorometano, DMF y DMSO. Insoluble en éter etílico, hexano y ciclohexano.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	26.10	5.48	0.00	34.75
Encontrado	26.26	5.39	0.00	34.58

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  963 cm<sup>-1</sup>, 943 cm<sup>-1</sup>

**5.4.9.- Compuestos de adición de MoOX<sub>3</sub>****5.4.9.1.- CON LIGANDOS O-DADORES****5.4.9.1.1.- Síntesis de MoOCl<sub>3</sub>(OPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

- a) A una disolución de 0.7122 gramos (2 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> en 30 ml de acetona se le añaden 1.1540 gramos (4.4 mmol) de PPh<sub>3</sub> disueltos en 10 ml de acetona (relación molar 1:2.2) a temperatura ambiente y con agitación bajo atmósfera inerte. Tras 24 horas se obtiene una disolución de la que se han separado unos cristales verde claro transparentes muy estables, junto con un residuo pulverulento no identificado de color negruzco. Los cristales son separados del sólido por arrastre mecánico. Los cristales son lavados con 3x3 ml de acetona y 3x10 ml de dietiléter, secándose a vacío. Rendimiento 0.89 gramos, 86.14 %.
- b) A una disolución de 0.7122 gramos (2 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> en 30 ml de tolueno se le añaden 1.1540 gramos (4.4 mmol) de PPh<sub>3</sub> disueltos en 10 ml de tolueno (relación molar 1:2.2) a reflujo (110°C) y con agitación bajo atmósfera inerte. Tras 4 horas se obtiene una disolución de la que se han separado un sólido oscuro. El sólido es lavado con 3x10 ml de tolueno, 3x10 ml de dietiléter y secado a vacío. Rendimiento 0.45 gramos, 43 %.
- c) A una disolución de 1 gramo (2.81 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> en 100 ml de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le añaden 3 gramos (11.44 mmol) de PPh<sub>3</sub> (relación molar 1:4) en caliente (25-30°C) y con agitación. Tras 2 horas se obtiene una disolución de la que tras conconcentrar hasta 30 ml y precipitar con 50 ml de éter etílico se han separado unos cristales verde muy estables. Los cristales son lavados con 3x10 ml de dietiléter, secándose a vacío. Rendimiento 1.30 gramos, 89.61 %.

- d) A una disolución de 0.3561 gramos (1 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 40 ml de etanol se le añaden 0.52458 gramos (2 mmol) de  $\text{PPh}_3$  (relación molar 1:4) bajo atmósfera inerte con agitación continua en caliente. Tras 2 horas se obtiene una disolución de la que tras concentrar hasta 20 ml y precipitar con 50 ml de éter etílico se han separado unos cristales verde muy estables. Los cristales son lavados con 3x3 ml etanol y 3x10 ml de dietiléter, secándose a vacío. Rendimiento 0.74 gramos, 95.49 %.
- e) A una disolución de 0.3561 gramos (1 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 15-20 ml de etanol se le añaden 1.049 gramos (4 mmol) de  $\text{PPh}_3$  (relación molar 1:4) con 0.5 ml de HCl concentrado (35 %). Tras 20 minutos de ebullición al aire se obtiene una disolución verde transparente de la que al enfriar cristaliza un sólido verde. La cristalización puede completarse por adición de 30 ml de dietiléter. Los cristales son lavados con 3x3 ml etanol y 3x10 ml de dietiléter, secándose a vacío. Rendimiento 0.76 gramos, 98.08 %.

Soluble en acetona, cloroformo, diclorometano, etanol, DMF y DMSO. Insoluble en tolueno, éter etílico, hexano, ciclohexano y  $\text{CCl}_4$ . Puede ser purificado por disolución en etanol, filtración del producto y posterior precipitación con éter o lenta evaporación del disolvente.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	55.80	3.90	0.00	13.73	12.38
Encontrado	55.41	3.92	0.11	13.65	12.23

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  967-971  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1156  $\text{cm}^{-1}$ , 1131  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$  455  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{Cl})$  322  $\text{cm}^{-1}$ , 247  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  413  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3054 d, 1586 m, 1484 m, 1433 mf, 1313 d, 1156 mf, 1121-1131 mf, 1071-1081 mf, 1025 m, 996 m, 967-971 mf, 756 m, 724 mf, 691 mf, 538 mf, 455 m, 413 m, 322 m, 247 mf

$^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 7.5-8.1$  ppm (sancha, 15, OP- $\text{C}_6\text{H}_5$ )

$^1\text{H}$  RMN (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 7.55-7.7$  ppm (sancha, 15, OP- $\text{C}_6\text{H}_5$ )

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.5-7.6$  ppm (sancha, 15, OP- $\text{C}_6\text{H}_5$ )

UV-Vis (Tolueno):  $\lambda_{\text{max}} = 308$  nm

UV-Vis (DMF):  $\lambda_{\text{max}} = 269$  nm, 455 nm, 729 nm

T<sup>a</sup> fusión: 276-278°C con descomposición

#### 5.4.9.1.2. - Síntesis de $\text{MoOCl}_3(\text{HMPA})_2$

- a) A una disolución de 0.3561 gramos (1 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 15-20 ml de etanol se le añaden 0.577 gramos (2.2 mmol) de  $\text{PPh}_3$  (relación molar 1:4) con 0.5 ml de HCl concentrado (35 %) en presencia de 2 ml de HMPA (exceso). Tras 1 hora de ebullición al aire se precipita por adición de 40 ml de dietiléter. Los cristales son filtrados, lavados con 3x3 ml etanol y 3x10 ml de dietiléter, secándose a vacío. Se obtiene así un sólido verde lechuga. Rendimiento 0.50 gramos, 86.70 %.



- b) A una disolución de 0.3561 gramos (1 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 15-20 ml de etanol se le añaden 0.577 gramos (2.2 mmol) de  $\text{PPh}_3$  (relación molar 1:4) con 0.5 ml de HCl concentrado (35 %) en presencia de 10 ml de HMPA (exceso). Tras 20 minutos de ebullición al aire se precipita por adición de 40 ml de dietiléter. Los cristales son filtrados, lavados con 3x3 ml etanol y 3x10 ml de dietiléter, secándose a vacío. Se obtiene así un sólido verde lechuga. Rendimiento 0.45 gramos, 78.03 %.
- c) A una disolución de 0.345 gramos (1 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 25 ml de acetona se le añaden 0.393 gramos (1.5 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en presencia de 5 ml de HMPA (exceso). Tras 2 horas de reflujo (60-70°C) bajo atmósfera inerte se filtra, se concentra hasta unos 5-8 ml y se precipita por adición de 30 ml de dietiléter. Los cristales son lavados con 3x3 ml acetona y 3x10 ml de dietiléter, secándose a vacío. Rendimiento 0.42 gramos, 72.83 %.
- d) A una disolución de 0.345 gramos (1 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 10 ml de DMF se le añaden 1.049 gramos (4 mmol) de  $\text{PPh}_3$  (relación molar 1:4). Simultáneamente se pone a difundir con una disolución de 0.6 ml de HMPA (3 mmol) en 30 ml de dietiléter bajo atmósfera inerte. Los cristales son lavados con 3x3 ml etanol y 3x10 ml de dietiléter, secándose a vacío. Se obtiene así un sólido cristalino verde lechuga. Rendimiento 0.17 gramos, 29.48 %.
- e) A una disolución de 0.345 gramos (1 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 25 ml de acetona se le añaden 0.393 gramos (1.5 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en presencia de 5 ml de HMPA (exceso). Tras 4 horas de reflujo (60-70°C) bajo atmósfera inerte se filtra, se concentra hasta unos 5-10 ml y se enfría a temperatura ambiente. Se filtra el  $\text{OPPh}_3$  cristalizado y la disolución se precipita por adición de 30 ml de dietiléter. El sólido se lava con 3x3 ml acetona y 3x10 ml de dietiléter, secándose a vacío. Rendimiento 0.33 gramos, 57.22 %.
- f) Se disuelven 0.5424 gramos (0.7 mmol) de  $\text{MoOCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$  en 2-3 ml de HMPA en caliente. Se deja enfriar y se filtra el  $\text{OPPh}_3$  cristalizado. La disolución clara es precipitada por adición de 25-30 ml de dietiléter. El sólido verde es filtrado, lavado con 3x10 ml de éter etílico y secado a vacío. Se obtiene así una masa microcristalina verde lechuga. Rendimiento 0.38 gramos, 94.13 %.

Soluble en acetona, cloroformo, diclorometano, etanol, DMF y DMSO. Insoluble en tolueno, éter etílico, hexano, ciclohexano y  $\text{CCl}_4$ . Puede ser purificado por disolución en acetona o etanol, filtración del producto y posterior precipitación con éter o lenta evaporación del disolvente.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	24.99	6.29	14.57	18.44	16.64
Encontrado	24.43	5.92	14.49	18.02	17.05

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  965  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1192  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 1192 mf, 988 mf, 965 mf

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 2.47$  ppm (s, 9, N- $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 2.59$  ppm (s, 9, N- $\text{CH}_3$ )  
( $^3\text{J}^{31\text{P}-1\text{H}} = 9.298$  Hz)

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.78$  ppm (s, 9, N- $\text{CH}_3$ ),  $\delta = 2.69$  ppm (s, 9, N- $\text{CH}_3$ )  
( $^3\text{J}^{31\text{P}-1\text{H}} = 7.176$  Hz)

### 5.4.9.1.3. - Síntesis de $\text{MoOBr}_3(\text{OPPh}_3)_2$

- a) A una disolución de 0.4 gramos (0.5162 mmol) de  $\text{MoOCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$  en 40 ml de etanol se le añaden 0.4659 gramos (1.652 mmol) de  $\text{TlBF}_4$  (relación molar 1:3.2). Se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El precipitado blanco de  $\text{TlCl}$  se elimina por filtración, resultando una disolución transparente naranja-parduzca. A dicha disolución se le añaden 0.1965 gramos (1.652 mmol) de  $\text{KBr}$  (relación molar 1:3.2) manteniendo la agitación durante otros 30 minutos. Se filtra la disolución para eliminar el exceso de  $\text{KBr}$  y el  $\text{KBF}_4$  formado. De la disolución resultante rojo anaranjado, una vez concentrada hasta unos 10 ml, se aísla por precipitación con 40 ml de éter etílico desoxigenado un producto sólido. El producto se lava con 3x3 ml de etanol y 3x10 ml de éter etílico y se seca a vacío. Resulta así un sólido color verde amarillento, amarillo verdosa. Rendimiento 0.27 gramos, 57.59 %.

Soluble en acetona, cloroformo, diclorometano, etanol, DMF y DMSO. Insoluble en tolueno, éter etílico, hexano, ciclohexano y  $\text{CCl}_4$ . Puede ser purificado por disolución en etanol, filtración del producto y posterior precipitación con éter o lenta evaporación del disolvente.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	47.61	3.33	0.00	10.56
Encontrado	47.61	3.25	0.06	10.42

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  968  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1149  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3054 m, 1434 mf, 1149 mf, 1119 f, 1064 f, 968 mf, 722 f, 689 f, 534 mf, 419 m, 313 d, 299 d

$^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 7.5\text{-}8.0$  ppm (sancha, 15, OP- $\text{C}_6\text{H}_5$ )

### 5.4.9.2.- CON LIGANDOS N-DADORES

#### 5.4.9.2.1. - Síntesis de $\text{MoOCl}_3(\text{PyHCl})_2$

- a) A una disolución de 0.3561 gramos (1 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 15-20 ml de etanol se le añaden 0.839 gramos (3.2 mmol) de  $\text{PPh}_3$  (relación molar 1:3.2) con 0.5 ml de  $\text{HCl}$  concentrado (35 %). Tras 20 minutos de ebullición al aire se obtiene una disolución verde transparente a la que se añaden 2 ml (exceso aprox. 30-40 mmol) de piridina. De inmediato el color cambia a rojizo. Tras dos horas de agitación aparece un sólido pardo anaranjado un tanto claro. La precipitación presenta cierta inercia por lo que se le ayuda mediante la adición de dietiléter (30 ml). El sólido formado se filtra, se lava con 3x3 ml de etanol y 3x10 ml de éter etílico, y se seca a vacío. De este modo se obtiene un sólido de coloración clara, pardo anaranjado. Rendimiento 0.36 gramos, 80.10 %.

Insoluble en casi todos los disolventes ensayados.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	26.73	2.69	6.23	39.44	21.35
Encontrado	25.55	2.69	6.14	38.91	20.95

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  969  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1159  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 1633 f, 1481 mf, 1159 m, 969 mf, 894 mf, 738 mf, 675 mf, 608 m, 514 m, 393 m, 328 m

Conductividad:  $\text{H}_2\text{O}$   $10^{-3}$  M 251 mS 3 iones, electrolito 1:2<sup>3</sup>1<sup>9</sup>

**5.4.9.2.2. - Síntesis de MoOCl<sub>3</sub>(Bipy)**

- a) A una disolución de 0.92 gramos (1.2 mmol) de MoOCl<sub>3</sub>(OPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en 60 ml de acetona se añaden 0.1854 gramos (1.2 mmol) de bipyridina. Prácticamente de inmediato aparece un precipitado de color rojo parduzco intenso. La disolución se concentra por destilación de volátiles hasta los 20 ml y se completa la precipitación por adición de 40 ml de dietiléter. El precipitado formado se filtra, se lava con 3x5 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico y se seca a vacío. De este modo se obtienen un sólido de coloración rojo parduzco, rojo teja. Rendimiento 0.43 gramos, 95.69 %.
- b) A una disolución de 0.3561 gramos (1 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> en 15-20 ml de etanol se le añaden 0.839 gramos (3.2 mmol) de PPh<sub>3</sub> (relación molar 1:3.2) con 0.5 ml de HCl concentrado (35 %). Tras 20 minutos de ebullición al aire se obtiene una disolución verde transparente a la que se añaden 0.1562 gramos (1 mmol) de Bipyridina. De inmediato el color cambia a rojizo y aparece un sólido rojo parduzco. El sólido formado se filtra, se lava con 3x3 ml de etanol y 3x10 ml de éter etílico, y se seca a vacío. De este modo se obtiene un sólido de coloración rojo parduzco, rojo teja. Rendimiento 0.35 gramos, 93.46 %.

Insoluble en casi todos los disolventes ensayados.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Cl	%Mo
Calculado	32.07	2.15	7.48	28.40	25.62
Encontrado	32.85	2.17	7.94	28.05	25.42

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  969 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1156 cm<sup>-1</sup>

Otras: 1439 mf, 1315 mf, 1156 m, 1105 m, 1028 m, 969 mf, 765 mf, 727 m, 657 m, 635 m, 443 d, 417 m, 349 f

<sup>1</sup>H RMN (acetona-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.4-7.7 ppm (s<sub>ancha</sub>, 8, Bipy)

<sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 7.3-9.4 ppm (m, 8, Bipy)

Conductividad: H<sub>2</sub>O            10<sup>-3</sup> M            4.2 mS            0 iones, no electrolito<sup>319</sup>

## 5.5.- SINTESIS DE DIPICOLINATOS DE OXOMOLIBDENO

### 5.5.1.- MoO<sub>2</sub>(dpc)(L)

#### 5.5.1.1.- CON LIGANDOS O-DADORES

##### 5.5.1.1.1.- Síntesis de MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMF)

a) A una disolución de 3.450 gramos (10 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> en 60 ml de acetona se le añade 2.1108 gramos (10.5 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 no más de 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, se seca a vacío. Rendimiento 3.07 gramos, 83.84 %.

b) Operando la sal de plata del ácido dipicolínico (3.8084 gramos, 10.5 mmol) los resultados prácticamente no varían.

Soluble en acetona, DMF y DMSO. Insoluble en éter etílico, hexano y ciclohexano. Puede ser purificado por disolución en acetona, filtración del producto y lenta evaporación del disolvente.

Análisis Elemental:	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	32.81	2.75	7.65	26.20
Encontrado	30.67	2.87	7.54	26.02

##### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  942 cm<sup>-1</sup>, 905 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$  418 cm<sup>-1</sup>, 395 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  395 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{CO}_2)_{\text{dpc}}$  1693 cm<sup>-1</sup>, 1489 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{DMF}}$  1637 cm<sup>-1</sup>

Otras: 1693 mf, 1637 mf, 1572 m, 1489 d, 1456 d, 1373 m, 1331 m, 1299 m, 1266 f, 997 m, 942 mf, 905 mf, 752 m, 701 f, 687 f, 650 f, 418 d, 395 m, 339 m

<sup>1</sup>H RMN (acetona-d<sub>6</sub>):  $\delta = 8.4-8.9$  ppm (m, 3, dpc), ( $J^{\text{H}-^1\text{H}} = 7.76$  Hz)  
 $\delta = 8.13$  ppm (s, 1, H-CO-)  
 $\delta = 3.05$  ppm (s, 3, CH<sub>3</sub>-N-),  $\delta = 2.74$  ppm (s, 3, CH<sub>3</sub>-N-)

T<sup>a</sup> fusión: 200-202°C con descomposición

##### 5.5.1.1.2.- Síntesis de MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMSO)

a) A una disolución de 1.42 gramos (4 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> en 60 ml de acetona se le añade 0.844 gramos (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 no más de 5 ml. Si se cristaliza por enfriamiento a -20°C se obtienen unos cristales incoloros que son lavados con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico y secados a vacío. Rendimiento 0.68 gramos, 45.80 %. Si se precipita por adición de 50 ml de éter etílico, 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 1.36 gramos, 91.59 %.

- b) Operando con la sal de plata del ácido dipicolínico (1.5233 gramos, 4.2 mmol) los resultados son similares. Rendimiento 1.25 gramos, 84.18 %.
- c) A una disolución de 1.38 gramos (4 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 60 ml de acetona se le añaden 0.844 gramos (4.2 mmol) de la sal sódica del ácido dipicolínico y 0.35 gramos (4.487 mmol) de DMSO. 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. A la disolución transparente ligeramente verdosa se concentra hasta no más de 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, se seca a vacío. Rendimiento 1.28 gramos, 86.20 %.
- d) Operando con la sal de plata del ácido dipicolínico (1.5233 gramos, 4.2 mmol) los resultados son similares.
- e) A una disolución de 0.366 gramos (1 mmol) de  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMF})$  en 25 ml de acetona se le añaden 0.09 gramos (1.15 mmol) de DMSO y se mantiene la agitación durante 20 minutos, se concentra hasta no más de 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, se seca a vacío. Rendimiento 0.26 gramos, 70.04 %.

Soluble en metanol, DMF y DMSO. Parcialmente soluble en acetona, agua, diclorometano, cloroformo, etanol, tolueno y THF. Insoluble en acetonitrilo, éter etílico, hexano y ciclohexano. Puede ser purificado por disolución en acetona, filtración del producto y lenta evaporación del disolvente.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	29.12	2.44	3.77	25.85
Encontrado	29.24	2.29	3.79	25.73

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  942  $\text{cm}^{-1}$ , 909  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$  432  $\text{cm}^{-1}$ , 450  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{S}=\text{O})$  1081  $\text{cm}^{-1}$ , 993  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO}_2)$  1707  $\text{cm}^{-1}$ , 1470  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 3555 m, 3472 m, 3415 f, 3082 m, 3045 m, 1707 mf, 1637 m, 1614 m, 1470 m, 1433 d, 1340 m, 1313 f, 1141 m, 1123 m, 1081 f, 1025 d, 993 f, 951 m, 942 mf, 909 mf, 854 m, 770 m, 747 m, 668 m, 450 m, 432 m, 334 m

$^1\text{H}$  RMN (acetona- $d_6$ ):  $\delta = 8.4-8.9$  ppm (m, 3, dpc), ( $J^{\text{H}-\text{H}} = 7.76$  Hz)  
 $\delta = 2.68$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-S-}$ )

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.2-8.6$  ppm (m, 3, dpc), ( $J^{\text{H}-\text{H}} = 7.76$  Hz)  
 $\delta = 2.69$  ppm (s, 6,  $\text{CH}_3\text{-S-}$ )

UV-Vis (DMF):  $10^{-4}$  M  $\lambda_{\text{max}} = 272$  nm ( $\epsilon = 6110$   $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

UV-Vis (Tolueno):  $\lambda_{\text{max}} = 279$  nm,  $\lambda_{\text{max}} = 263$  nm

$T^{\text{a}}$  fusión: 185-187°C con descomposición

### 5.5.1.1.3.- Síntesis de MoO<sub>2</sub>(dpc)(HMPA)

- a) A una disolución de 1.38 gramos (4 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> en 60 ml de acetona se le añaden 0.844 gramos (4.2 mmol) de la sal sódica del ácido dipicolínico y 0.8 gramos (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 transparente, se concentra hasta no más de 5 ml. Se precipita por adición de 50 ml de éter etílico. El precipitado blanco pulverulento formado se recrystaliza en diclorometano-éter etílico dando cristales amarillos. Se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 1.45 gramos, 76.76 %.
- b) Operando con la sal de plata del ácido dipicolínico (1.5233 gramos, 4.2 mmol) ó con MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> (1.42 gramos, 4 mmol) los resultados son similares. Rendimiento 1.20-1.63 gramos, 63.53-86.29 %.
- c) A una disolución de 0.366 gramos (1 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMF) en 25 ml de acetona se la añaden 0.2 gramos (1.115 mmol) de HMPA y se mantiene la agitación durante 20 minutos, se concentra hasta no más de 5 ml y se precipita por adición de 50 ml de éter etílico. El precipitado formado se recrystaliza en diclorometano-éter etílico dando cristales amarillos. Se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.35 gramos, 74.11 %.
- d) Operando con MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMSO) (0.371 gramos, 1 mmol) los resultados son similares. Rendimiento 0.33 gramos, 69.88 %.

Soluble en agua, metanol, DMF, diclorometano, cloroformo, acetona y acetonitrilo. Parcialmente soluble en etanol, tolueno (muy poco) y THF (muy poco). Insoluble en éter etílico, hexano, ciclohexano y DMSO. Puede ser purificado por disolución en diclorometano, filtración del producto y lenta difusión con dietiléter.

Análisis Elemental:	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	33.06	4.48	11.86	20.32
Encontrado	32.48	4.10	11.38	20.12

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  934 cm<sup>-1</sup>, 912 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$  483 cm<sup>-1</sup>, 446 cm<sup>-1</sup>,  $\delta(\text{Mo}=\text{O})$  376 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1192 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{P}-\text{N}-\text{C})_{\text{HMPA}}$  993 cm<sup>-1</sup>, 756 cm<sup>-1</sup>, 1303 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{CO}_2)$  1707 cm<sup>-1</sup>, 1466 cm<sup>-1</sup>

Otras: 3407 d, 3091 d, 2934 m, 2906 m, 2813 d, 1707 mf, 1595 d, 1466 m, 1303 mf, 1289 f, 1192 f, 1150 f, 1127 f, 1076 mf, 993 mf, 934 mf, 912 mf, 854 d, 775 m, 756 f, 677 m, 483 m, 446 m, 376 d, 330 m

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.2-8.6$  ppm (m, 3, dpc), ( $J^{\text{H}-\text{H}} = 7.76$  Hz)  
 $\delta = 2.51$  ppm (s, 9, CH<sub>3</sub>-N-),  $\delta = 2.39$  ppm (s, 9, CH<sub>3</sub>-N-)  
 ( $^3J^{\text{P}-\text{H}} = 9.73$  Hz)

<sup>1</sup>H RMN (acetona-d<sub>6</sub>):  $\delta = 8.3-8.9$  ppm (m, 3, dpc), ( $J^{\text{H}-\text{H}} = 7.76$  Hz)  
 $\delta = 2.54$  ppm (s, 9, CH<sub>3</sub>-N-),  $\delta = 2.42$  ppm (s, 9, CH<sub>3</sub>-N-)  
 ( $^3J^{\text{P}-\text{H}} = 9.73$  Hz)

UV-Vis (DMF): 10<sup>-4</sup> M  $\lambda_{\text{max}} = 271$  nm ( $\epsilon = 4370$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

UV-Vis (Tolueno): 10<sup>-4</sup> M  $\lambda_{\text{max}} = 286$  nm ( $\epsilon = 1070$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

10<sup>-4</sup> M  $\lambda_{\text{max}} = 262$  nm

T<sup>a</sup> fusión: 234-236°C con descomposición

**5.5.1.1.4.- Síntesis de MoO<sub>2</sub>(dpc)(OPPh<sub>3</sub>)**

- a) A una disolución de 1.38 gramos (4 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> en 60 ml de acetona se le añaden 0.844 gramos (4.2 mmol) de la sal sódica del ácido dipicolínico y 1.2 gramos (4.21 mmol) de OPPh<sub>3</sub>. 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, se concentra hasta no más de 5 ml. Se precipita por adición de 50 ml de éter etílico. El precipitado blanco pulverulento formado se puede recrystalizar en acetona-éter etílico dando cristales amarillentos pálidos. Se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 1.68 gramos, 73.51 %.
- b) Operando con la sal de plata del ácido dipicolínico (1.5233 gramos, 4.2 mmol) los resultados son similares. Rendimiento 1.95 gramos, 85.33 %.
- c) A una disolución de 0.366 gramos (1 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMF) en 25 ml de acetona se le añaden 0.3 gramos (1.05 mmol) de OPPh<sub>3</sub> y se mantiene la agitación durante 20 minutos, se concentra hasta no más de 5 ml y se precipita por adición de 50 ml de éter etílico. El precipitado formado se recrystaliza en acetona-éter etílico dando cristales amarillo pálidos. Se filtra, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.45 gramos, 78.76 %.

Soluble en acetona, DMF y DMSO. Insoluble en éter etílico, hexano y ciclohexano. Puede ser purificado por disolución en acetona, filtración del producto y lenta evaporación del disolvente.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo	%P
Calculado	52.56	3.27	2.45	16.79	5.42
Encontrado	52.32	3.17	2.80	16.42	5.35

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  940 cm<sup>-1</sup>, 910 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$  445 cm<sup>-1</sup>, 412 cm<sup>-1</sup>  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1154 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{CO}_2)$  1710 cm<sup>-1</sup>, 1585 cm<sup>-1</sup>

Otras: 1710 mf, 1585 mf, 1432 f, 1297 f, 1154 mf, 1119 f, 1074 f, 940 mf, 910 mf, 745 f, 725 f, 692 f, 671 m, 538 mf, 445 m, 412 d, 336 m

<sup>1</sup>H RMN (acetona-d<sub>6</sub>):  $\delta = 8.2-8.9$  ppm (m, 3, dpc), ( $J^{\text{H}-\text{H}} = 7.76$  Hz)  
 $\delta = 7.4-7.7$  ppm (m, 15, Ph)

<sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 8.0-8.4$  ppm (m, 3, dpc), ( $J^{\text{H}-\text{H}} = 7.76$  Hz)  
 $\delta = 7.5-7.8$  ppm (m, 15, Ph)

**5.5.1.1.5.- Síntesis de MoO<sub>2</sub>(dpc)(PyO)**

- a) A una disolución de 1.38 gramos (4 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> en 60 ml de acetona se le añaden 0.702 gramos (4.2 mmol) del ácido dipicolínico y 2 gramos (21 mmol) de PyO. Se mantiene con agitación a reflujo (60-65°C) durante 20-30 minutos. Se deja enfriar y se filtra el sólido pardo que aparece, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 1.22 gramos, 78.57 %.

- b) Operando con  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  (1.42 gramos, 4 mmol) los resultados son similares. Rendimiento 1.18 gramos, 76.00 %.
- c) A una disolución de 0.366 gramos (1 mmol) de  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMF})$  en 25 ml de acetona se le añaden 0.2 gramos (2.11 mmol) de PyO y se mantiene la agitación durante 20 minutos. Se deja decantar y se filtra el sólido pardo que aparece, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.27 gramos, 69.56 %.
- d) Operando con  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$  (0.371 gramos, 1 mmol) los resultados son similares. Rendimiento 0.25 gramos, 64.40 %.

Soluble en DMSO. Insoluble en acetona, éter etílico, diclorometano, tolueno, DMF, ciclohexano, hexano y cloroformo.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	37.13	2.08	7.22	24.72
Encontrado	36.68	2.05	7.02	24.63

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  938  $\text{cm}^{-1}$ , 898  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{N}-\text{O})$  1209  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO}_2)$  1730  $\text{cm}^{-1}$ , 1475  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 1730 m, 1475 d, 1209 f, 938 mf, 898 mf, 835 f, 764 f, 667 m, 576 m, 543 f, 369 d, 337 d, 292 m

Tª fusión: 261-262°C con descomposición

### 5.5.1.2.- CON LIGANDOS N-DADORES

#### 5.5.1.2.1.- Síntesis de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{Py})$

- a) A una disolución de 1.38 gramos (4 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 60 ml de acetona se le añaden 0.702 gramos (4.2 mmol) del ácido dipicolínico y 9.49 gramos (120 mmol) de Py. Se mantiene con agitación a reflujo (60-65°C) durante 20-30 minutos. Se deja enfriar y se filtra el sólido blanco que aparece, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 1.18 gramos, 79.27 %.
- b) Operando con  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  (1.42 gramos, 4 mmol) los resultados son claramente inferiores. Rendimiento 0.79 gramos, 53.07 %.
- c) A una disolución de 1.38 gramos (4 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 60 ml de acetona se le añade 0.844 gramos (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, exenta de cloruros, se concentra hasta no más de 10-15 ml. Se añaden 0.664 gramos (8.4 mmol) de Py y se agita 5 minutos. 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 1.41 gramos, 94.72 %.
- d) A una disolución de 1.42 gramos (4 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 60 ml de acetona se le añade 0.844 gramos (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, exenta de cloruros, se concentra hasta no más de 10-15 ml. Se añaden 3.32 gramos (42 mmol) de Py y se agita 5 minutos. 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 0.88 gramos, 59.12 %.



- e) Operando con la sal de plata del ácido dipicolínico (1.5233 gramos, 4.2 mmol) en c) y d) los resultados prácticamente no varían.

Muy ligeramente soluble en metanol caliente. Insoluble en éter etílico, agua, acetona, diclorometano, cloroformo, DMSO, DMF, metanol frío, hexano, ciclohexano y tolueno.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	38.73	2.17	7.53	25.78
Encontrado	38.52	2.32	7.25	25.35

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  946  $\text{cm}^{-1}$ , 919  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO}_2)$  1730  $\text{cm}^{-1}$ , 1484  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 1730 m, 1484 m, 1391 f, 1300-1000 m/d, 946 mf, 919 mf, 756 m, 682 m, 562 mf

UV-Vis (DMF):  $10^{-4}$  M  $\lambda_{\text{max}} = 271$  nm ( $\epsilon = 3460 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

UV-Vis (Tolueno):  $10^{-4}$  M  $\lambda_{\text{max}} = 279$  nm

Tª fusión: > 280°C

### 5.5.1.2.2.- Síntesis de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(2\text{-pic})$

- a) A una disolución de 1.38 gramos (4 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 60 ml de acetona se le añade 0.844 gramos (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, exenta de cloruros, se concentra hasta no más de 10-15 ml. Se añaden 0.78 gramos (8.4 mmol) de 2-pic y se agita 5 minutos. 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 1.03 gramos, 66.68 %.

- b) A una disolución de 1.42 gramos (4 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 60 ml de acetona se le añade 0.844 gramos (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, exenta de cloruros, se concentra hasta no más de 10-15 ml. Se añaden 3.91 gramos (42 mmol) de 2-pic y se agita 5 minutos. 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 0.76 gramos, 49.20 %.

- c) Operando con la sal de plata del ácido dipicolínico (1.5233 gramos, 4.2 mmol) los resultados prácticamente no varían.

Insoluble en agua, acetona, diclorometano, cloroformo, DMSO, DMF, tolueno, metanol, etanol, éter etílico, hexano, ciclohexano.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	40.43	2.61	7.25	24.85
Encontrado	40.13	2.38	7.07	24.35

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  946  $\text{cm}^{-1}$ , 918  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO}_2)$  1726  $\text{cm}^{-1}$ , 1431  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 1726 mf, 1613 f, 1565 f, 1452 f, 1431 m, 1386 mf, 1225 m, 1001 m, 946 mf, 918 mf, 756 mf, 546 mf, 377 m

### 5.5.1.2.3.- Síntesis de MoO<sub>2</sub>(dpc)(3-pic)

- a) A una disolución de 1.38 gramos (4 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> en 60 ml de acetona se le añade 0.844 gramos (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, exenta de cloruros, se concentra hasta no más de 10-15 ml. Se añaden 0.78 gramos (8.4 mmol) de 3-pic y se agita 5 minutos. 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 1.24 gramos, 80.27 %.
- b) A una disolución de 1.42 gramos (4 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> en 60 ml de acetona se le añade 0.844 gramos (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, exenta de cloruros, se concentra hasta no más de 10-15 ml. Se añaden 3.91 gramos (42 mmol) de 3-pic y se agita 5 minutos. 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 0.81 gramos, 52.43 %.
- c) Operando con la sal de plata del ácido dipicolínico (1.5233 gramos, 4.2 mmol) los resultados prácticamente no varían.

Insoluble en agua, acetona, diclorometano, cloroformo, DMSO, DMF, tolueno, metanol, etanol, éter etílico, hexano, ciclohexano.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	40.43	2.61	7.25	24.85
Encontrado	39.62	2.57	6.95	23.96

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  947 cm<sup>-1</sup>, 914 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{CO}_2)$  1726 cm<sup>-1</sup>, 1455 cm<sup>-1</sup>

Otras: 1726 mf, 1604 f, 1568 f, 1455 f, 1382 mf, 1258 m, 999 m, 947 mf, 914 mf, 758 mf, 718 m, 675 m, 545 mf, 381 m

### 5.5.1.2.4.- Síntesis de MoO<sub>2</sub>(dpc)(4-pic)

- a) A una disolución de 1.38 gramos (4 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> en 60 ml de acetona se le añaden 0.702 gramos (4.2 mmol) del ácido dipicolínico y 11.16 gramos (120 mmol) de 4-pic. Se mantiene con agitación a reflujo (60-65°C) durante 20-30 minutos. Se deja enfriar y se filtra el sólido blanco que aparece, se lava con 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 1.32 gramos, 85.45 %.
- b) Operando con MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> (1.42 gramos, 4 mmol) los resultados son claramente inferiores. Rendimiento 0.75 gramos, 48.55 %.

- c) A una disolución de 1.38 gramos (4 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 60 ml de acetona se le añade 0.844 gramos (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, exenta de cloruros, se concentra hasta no más de 10-15 ml. Se añaden 0.78 gramos (8.4 mmol) de 4-pic y se agita 5 minutos. 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 1.32 gramos, 85.45 %.
- d) A una disolución de 1.42 gramos (4 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 60 ml de acetona se le añade 0.844 gramos (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, exenta de cloruros, se concentra hasta no más de 10-15 ml. Se añaden 3.91 gramos (42 mmol) de 4-pic y se agita 5 minutos. 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 0.95 gramos, 61.50 %.
- e) Operando con la sal de plata del ácido dipicolínico (1.5233 gramos, 4.2 mmol) en c) y d) los resultados prácticamente no varían.

Soluble en DMSO. Insoluble en agua, acetona, diclorometano, cloroformo, DMF, tolueno, metanol, etanol, éter etílico, hexano, ciclohexano.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	40.43	2.61	7.25	24.85
Encontrado	39.86	2.77	6.96	24.98

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  942  $\text{cm}^{-1}$ , 908  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO}_2)$  1730  $\text{cm}^{-1}$ , 1433  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 1730 mf, 1433 m, 1225 m, 942 mf, 908 mf, 482 m

T<sup>a</sup> fusión: 235-237°C sin descomposición

### 5.5.1.2.5.- Síntesis de $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{Bipy})_{1/2}$

- a) A una disolución de 1.38 gramos (4 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 60 ml de acetona se le añade 0.844 gramos (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, exenta de cloruros, se concentra hasta no más de 10-15 ml. Se añaden 0.655 gramos (4.2 mmol) de Bipy y se agita 5 minutos. 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 1.22 gramos, 82.18 %.
- b) Operando con  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  (1.42 gramos, 4 mmol) los rendimientos son ligeramente inferiores. Rendimiento 1.01 gramos, 68.03 %.
- c) Operando con la sal de plata del ácido dipicolínico (1.5233 gramos, 4.2 mmol) los resultados prácticamente no varían.

Muy poco soluble en DMF y tolueno. Insoluble en agua, acetona, diclorometano, cloroformo, DMSO, metanol, etanol, éter etílico, hexano, ciclohexano.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	38.84	1.90	7.55	25.85
Encontrado	39.08	2.03	7.65	25.93

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  914  $\text{cm}^{-1}$ , 882  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO}_2)$  1730  $\text{cm}^{-1}$ , 1470  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 1730 m, 1600 f, 1470 m, 1442 f, 913 mf, 882 mf, 761 mf

UV-Vis (DMF):  $10^{-4}$  M  $\lambda_{\text{max}} = 281$  nm ( $\epsilon = 15350$   $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

UV-Vis (Tolueno):  $10^{-4}$  M  $\lambda_{\text{max}} = 279$  nm

$10^{-4}$  M  $\lambda_{\text{max}} = 285$  nm

T<sup>a</sup> fusión: > 280°C

**5.5.1.2.6.- Síntesis de  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{Et}_3\text{N})$** 

a) A una disolución de 1.38 gramos (4 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 60 ml de acetona se le añade 0.844 gramos (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, exenta de cloruros, se concentra hasta no más de 10-15 ml. Se añaden 0.85 gramos (8.4 mmol) de  $\text{Et}_3\text{N}$  y se agita 5 minutos. 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 1.17 gramos, 74.19 %.

b) A una disolución de 1.42 gramos (4 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 60 ml de acetona se le añade 0.844 gramos (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, exenta de cloruros, se concentra hasta no más de 10-15 ml. Se añaden 8.5 gramos (84 mmol) de  $\text{Et}_3\text{N}$  y se agita 5 minutos. 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 0.82 gramos, 52.00 %.

c) Operando con la sal de plata del ácido dipicolínico (1.5233 gramos, 4.2 mmol) los resultados prácticamente no varían.

Insoluble en agua, acetona, diclorometano, cloroformo, DMSO, DMF, tolueno, metanol, etanol, éter etílico, hexano, ciclohexano.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	39.61	4.60	7.11	24.34
Encontrado	39.35	4.72	7.25	24.03

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  942  $\text{cm}^{-1}$ , 912  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$  455  $\text{cm}^{-1}$ , 474  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO}_2)$  1609  $\text{cm}^{-1}$ , 1447  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 1609 m, 1470 m, 1447 m, 1433 d, 1169 d, 1067 d, 1034 m, 942 mf, 912 mf, 843 mf, 474 m, 455 m

T<sup>a</sup> fusión: 230-231°C sin descomposición

**5.5.1.2.7.- Síntesis de MoO<sub>2</sub>(dpc)(Pr<sub>3</sub>N)**

- a) A una disolución de 1.38 gramos (4 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> en 60 ml de acetona se le añade 0.844 gramos (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, exenta de cloruros, se concentra hasta no más de 10-15 ml. Se añaden 1.20 gramos (8.4 mmol) de Pr<sub>3</sub>N y se agita 5 minutos. 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 1.08 gramos, 61.88 %.
- b) A una disolución de 1.42 gramos (4 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> en 60 ml de acetona se le añade 0.844 gramos (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, exenta de cloruros, se concentra hasta no más de 10-15 ml. Se añaden 12 gramos (84 mmol) de Pr<sub>3</sub>N y se agita 5 minutos. 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 0.86 gramos, 49.28 %.
- c) Operando con la sal de plata del ácido dipicolínico (1.5233 gramos, 4.2 mmol) los resultados prácticamente no varían.

Insoluble en agua, acetona, diclorometano, cloroformo, DMSO, DMF, tolueno, metanol, etanol, éter etílico, hexano, ciclohexano.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	44.04	5.54	6.42	21.99
Encontrado	45.04	5.70	6.22	22.54

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  937 cm<sup>-1</sup>, 909 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{CO}_2)$  1690 cm<sup>-1</sup>, 1470 cm<sup>-1</sup>

Otras: 1690 mf, 1610 mf, 1562 m, 1470 m, 1416 f, 1389 mf, 1318 f, 1082 m, 937 mf, 909 mf, 899 mf, 839 m

**5.5.1.2.8.- Síntesis de MoO<sub>2</sub>(dpc)(Bu<sub>3</sub>N)**

- a) A una disolución de 1.38 gramos (4 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> en 60 ml de acetona se le añade 0.844 gramos (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, exenta de cloruros, se concentra hasta no más de 10-15 ml. Se añaden 1.557 gramos (8.4 mmol) de Bu<sub>3</sub>N y se agita 5 minutos. 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 1.72 gramos, 89.88 %.

- b) A una disolución de 1.42 gramos (4 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 60 ml de acetona se le añade 0.844 gramos (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, exenta de cloruros, se concentra hasta no más de 10-15 ml. Se añaden 15.57 gramos (84 mmol) de  $\text{Bu}_3\text{N}$  y se agita 5 minutos. 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 1.16 gramos, 60.62 %.
- c) Operando con la sal de plata del ácido dipicolínico (1.5233 gramos, 4.2 mmol) los resultados prácticamente no varían.

Insoluble en agua, acetona, diclorometano, cloroformo, DMSO, DMF, tolueno, metanol, etanol, éter etílico, hexano, ciclohexano.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	47.70	6.32	5.86	20.26
Encontrado	46.96	6.10	5.68	19.50

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  939  $\text{cm}^{-1}$ , 910  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO}_2)$  1684  $\text{cm}^{-1}$ , 1467  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 1684 mf, 1610 mf, 1586 f, 1562 f, 1467 m, 1419 f, 1383 mf, 1318 f, 939 mf, 910 mf, 783 mf, 731 f

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta = 7.1\text{-}8.2$  ppm (m, 3, dpc), ( $J^{\text{H-H}} = 7.76$  Hz)  
 $\delta = 1\text{-}2$  ppm (m, 6,  $-\text{CH}_2-$ )  
 $\delta = 2.7\text{-}3.1$  ppm (t, 21,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3-$ )

## 5.5.2.- Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(dpc)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>

### 5.5.2.1.- CON LIGANDOS O-DADORES

#### 5.5.2.1.1.- Síntesis de Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(dpc)<sub>2</sub>(HMPA)<sub>2</sub>

- a) A una disolución de 0.5903 gramos (1.25 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(HMPA) en 30 ml de tolueno se le añade PPh<sub>3</sub> en cantidades variables: 0.3275 gramos, 1.6375 gramos, 3.275 gramos (1.25 mmol, 6.25 mmol, 12.5 mmol). Se mantiene a reflujo (110°C) durante 4-5 horas mantenido bajo nitrógeno. Se obtiene así un sólido fino pardo oscuro que es filtrado, lavado con 3x10 ml de tolueno, 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico. Se seca a vacío. Rendimientos 0.50-0.55 gramos, 86.16-94.78 %.
- b) A una disolución de 0.5903 gramos (1.25 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(HMPA) en 30 ml de acetona se le añade 0.3275 gramos (1.25 mmol) de PPh<sub>3</sub>. Se mantiene a reflujo (60-65°C) durante 4-5 horas mantenido bajo nitrógeno. La disolución pardo-oscuro se concentra hasta unos 15 ml y se precipita por adición de 30-40 ml de éter etílico. Se obtiene así un sólido fino pardo oscuro que es filtrado, lavado con 3x10 ml de tolueno, 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico. Se seca a vacío. Rendimiento 0.52 gramos, 89.61 %.

Soluble en diclorometano, cloroformo y acetona. Insoluble en tolueno, hexano, ciclohexano y éter etílico.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	33.63	4.56	12.07	20.67
Encontrado	33.42	4.42	12.15	20.72

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  951 cm<sup>-1</sup>, 914 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-)$  483 cm<sup>-1</sup>, 450 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{P}=\text{O})$  1187 cm<sup>-1</sup>,  
 $\nu(\text{P}-\text{N}-\text{C})_{\text{HMPA}}$  1313 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{CO}_2)$  1679 cm<sup>-1</sup>, 1466 cm<sup>-1</sup>  
 Otras: 1679 f, 1466 d, 1313 mf, 1187 m, 951 mf, 914 m, 483 d, 450 d

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 8.2-8.4$  ppm (m, 3, dpc), ( $J^{\text{H}-\text{H}} = 7.76$  Hz)  
 $\delta = 2.49$  ppm (s, 9, CH<sub>3</sub>-N-),  $\delta = 2.60$  ppm (s, 9, CH<sub>3</sub>-N-)  
 ( $^3J^{\text{P}-\text{H}} = 9.54$  Hz)

UV-Vis (Tolueno):  $\lambda_{\text{max}} = 291$  nm,  $\lambda_{\text{max}} = 260$  nm

### 5.5.2.1.2.- Síntesis de $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{OPPh}_3)_2$

- a) A una disolución de 0.7142 gramos (1.25 mmol) de  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{OPPh}_3)$  en 30 ml de tolueno se le añade  $\text{PPh}_3$  en cantidades variables: 0.3275 gramos, 1.6375 gramos, 3.275 gramos (1.25 mmol, 6.25 mmol, 12.5 mmol). Se mantiene a reflujo ( $110^\circ\text{C}$ ) durante 4-5 horas mantenido bajo nitrógeno. Se obtiene así un sólido fino pardo oscuro que es filtrado, lavado con  $3 \times 10$  ml de tolueno,  $3 \times 10$  ml de acetona y  $3 \times 10$  ml de éter etílico. Se seca a vacío. Rendimientos 0.61-0.65 gramos, 86.63-92.31 %.
- b) A una disolución de 0.4640 gramos (1.25 mmol) de  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$  en 30 ml de tolueno se le añade  $\text{PPh}_3$  en cantidades variables: 0.3275 gramos, 1.6375 gramos, 3.275 gramos (1.25 mmol, 6.25 mmol, 12.5 mmol). Se mantiene a reflujo ( $110^\circ\text{C}$ ) durante 4-5 horas mantenido bajo nitrógeno. Se desprende un fuerte olor a  $\text{Me}_2\text{S}$ . Se obtiene así un sólido fino pardo oscuro que es filtrado, lavado con  $3 \times 10$  ml de tolueno,  $3 \times 10$  ml de acetona y  $3 \times 10$  ml de éter etílico. Se seca a vacío. Rendimientos 0.60-0.63 gramos, 85.21-89.47 %.
- c) A una disolución de 0.7142 gramos (1.25 mmol) de  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{OPPh}_3)$  en 30 ml de acetona se le añade 0.3275 gramos (1.25 mmol) de  $\text{PPh}_3$ . Se mantiene a reflujo ( $60-65^\circ\text{C}$ ) durante 4-5 horas mantenido bajo nitrógeno. La disolución pardo-oscuro se concentra hasta unos 15 ml y se precipita por adición de 30-40 ml de éter etílico. Se obtiene así un sólido fino pardo oscuro que es filtrado, lavado con  $3 \times 10$  ml de tolueno,  $3 \times 10$  ml de acetona y  $3 \times 10$  ml de éter etílico. Se seca a vacío. Rendimiento 0.62 gramos, 88.05 %.
- d) A una disolución de 0.4640 gramos (1.25 mmol) de  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$  en 30 ml de acetona se le añade 0.3275 gramos (1.25 mmol) de  $\text{PPh}_3$ . Se mantiene a reflujo ( $60-65^\circ\text{C}$ ) durante 4-5 horas mantenido bajo nitrógeno. Se desprende un fuerte olor a  $\text{Me}_2\text{S}$ . La disolución pardo-oscuro se concentra hasta unos 15 ml y se precipita por adición de 30-40 ml de éter etílico. Se obtiene así un sólido fino pardo oscuro que es filtrado, lavado con  $3 \times 10$  ml de tolueno,  $3 \times 10$  ml de acetona y  $3 \times 10$  ml de éter etílico. Se seca a vacío. Rendimiento 0.60 gramos, 85.21 %.

Soluble en diclorometano, cloroformo, DMF, acetona y DMSO. Insoluble en tolueno, hexano, ciclohexano y éter etílico.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo	%P
Calculado	53.30	3.22	2.49	17.03	5.50
Encontrado	53.12	3.06	2.32	17.23	5.22

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$   $953\text{ cm}^{-1}$ ,  $914\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{P}=\text{O})$   $1160\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO}_2)$   $1688\text{ cm}^{-1}$ ,  $1438\text{ cm}^{-1}$   
 Otras:  $1688\text{ mf}$ ,  $1438\text{ d}$ ,  $1160\text{ m}$ ,  $953\text{ mf}$ ,  $914\text{ m}$

$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.0-8.4\text{ ppm}$  (m, 3, dpc), ( $J^{\text{H-H}} = 7.76\text{ Hz}$ )  
 $\delta = 7.4-7.7\text{ ppm}$  (m, 15, Ph)

UV-Vis (Tolueno):  $\lambda_{\text{max}} = 287\text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 258\text{ nm}$



**5.6.- SINTESIS DE QUELIDONATOS DE OXOMOLIBDENO****5.6.1.- MoO<sub>2</sub>(QUE)(L)****5.6.1.1.- CON LIGANDOS N-DADORES****5.6.1.1.1.- Síntesis de MoO<sub>2</sub>(QUE)(Py)**

- a) A una disolución de 0.355 gramos (1 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> en 20 ml de metanol se le añaden 0.20 gramos (1 mmol) del ácido quelidónico monohidrato y 0.395 gramos (5 mmol) de Py. Se mantiene con agitación a reflujo (60-65°C) durante 30 minutos. Se deja enfriar hasta temperatura ambiente. Se concentra hasta no más de 5 ml. Se filtra el sólido amarillo que aparece y se recristaliza en metanol-dietiléter. El producto amarillo se lava con 3x2 ml de metanol y 3x5 ml de éter etílico, se seca a vacío. Rendimiento 0.34 gramos, 87.37 %.
- b) Operando del mismo modo pero con 0.345 gramos (1 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>, los resultados son similares. Rendimiento 0.35 gramos, 89.94 %.

Parcialmente soluble en metanol y DMSO. Muy poco soluble en DMF y tolueno. Insoluble en dietiléter, hexano, ciclohexano, diclorometano, cloroformo y acetona.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	37.04	1.81	3.60	24.66
Encontrado	37.15	1.72	3.81	24.01

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  948 cm<sup>-1</sup>, 906 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{CO}_2)$  1729 cm<sup>-1</sup>, 1484 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  1645 cm<sup>-1</sup>

Otras: 1729 m, 1645 mf, 1627 mf, 1534 m, 1484 m, 1427 m, 1356 m, 1248 m, 948 mf, 906 mf, 800 m, 753 f, 682 f, 557 f, 451 d

<sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta = 8.4-8.8$  ppm (m, 4, QUE),  $\delta = 6.92$  ppm (s, 5, Py)

UV-Vis (DMF): 10<sup>-4</sup> M  $\lambda_{\text{max}} = 271$  nm ( $\epsilon = 5820$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

UV-Vis (Tolueno): 10<sup>-4</sup> M  $\lambda_{\text{max}} = 279$  nm

T<sup>a</sup> fusión: 180-181°C sin descomposición

## 5.7.- SINTESIS DE DITIOCARBAMATOS DE OXOMOLIBDENO

### 5.7.1.- MoO<sub>2</sub>(dte)<sub>2</sub>

#### 5.7.1.1.- Síntesis de MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

- a) A una disolución<sup>38,74,75,100,310</sup> de 1.5 gramos (6.2 mmol) de molibdato sódico dihidrato en 150 ml de agua destilada se le añaden 14 gramos (62 mmol) de dietilditiocarbamato sódico trihidrato. Una vez disuelto todo se añaden 20 gramos de acetato sódico como tampón. Se añade lentamente, gota a gota, y con agitación ácido clorhídrico 2 M hasta un pH de 5.5. El precipitado amarillo que se forma se filtra, se lava con 3x5 ml de agua destilada y se seca a vacío sobre pentóxido de fósforo. Rendimiento 2.30 gramos, 87.44 %.
- b) A una disolución de 0.8875 gramos (2.5 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> en 25 ml de metanol se le añade un exceso de la sal sódica NaS<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, 1.126 gramos (5 mmol). A la disolución resultante se le añaden 50 ml de agua destilada. El precipitado amarillo que se forma, MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, se filtra, se lava con 3x5 ml de agua destilada y se seca a vacío sobre pentóxido de fósforo. Rendimiento 0.90 gramos, 84.86 %.
- c) Operando del mismo modo pero con 0.8625 gramos (2.5 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> o cambiando NaS<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (5 mmol) por (H<sub>2</sub>NEt<sub>2</sub>)(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>) (5 mmol), los resultados son similares. Rendimiento 0.92 gramos, 86.85 %.

Soluble en metanol, tolueno, DMF, diclorometano, acetona, DMSO y cloroformo. Insoluble en agua, éter etílico, hexano y ciclohexano.

Análisis Elemental:	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	28.30	4.75	6.60	22.60
Encontrado	28.29	4.41	6.70	22.49

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  878 cm<sup>-1</sup>, 911 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{Mo}-\text{S})$  390 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C}-\text{N})$  1512 cm<sup>-1</sup>

Otras: 1512 mf, 911 mf, 878 mf, 390 f

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.32$  ppm (t, 6, CH<sub>3</sub>-),  $\delta = 3.82$  ppm (c, 4, -CH<sub>2</sub>-)

UV-Vis (DMSO): 10<sup>-2</sup> M  $\lambda_{\text{max}} = 509$  nm (descompone gradualmente)

UV-Vis (DMF): 10<sup>-4</sup> M  $\lambda_{\text{max}} = 272$  nm ( $\epsilon = 11600$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

10<sup>-4</sup> M  $\lambda_{\text{max}} = 302$  nm ( $\epsilon = 10330$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

2.46 x 10<sup>-4</sup> M  $\lambda_{\text{max}} = 287$  nm ( $\epsilon = 9050.733$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

2.46 x 10<sup>-4</sup> M  $\lambda_{\text{max}} = 379$  nm ( $\epsilon = 2154.1637$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

1.27 x 10<sup>-3</sup> M  $\lambda_{\text{max}} = 379$  nm ( $\epsilon = 1884.45$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

UV-Vis (Tolueno): 10<sup>-4</sup> M  $\lambda_{\text{max}} = 296$  nm ( $\epsilon = 14650$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

UV-Vis (Benceno): 10<sup>-4</sup> M  $\lambda_{\text{max}} = 374$  nm ( $\epsilon = 3430$  M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

T<sup>a</sup> fusión: 141-143°C sin descomposición

Conductividad:	DMSO	10 <sup>-3</sup> M	7.4 mS	0 iones, no electrolito
	DMSO	2 x 10 <sup>-2</sup> M	15.05 mS	0 iones, no electrolito

**5.7.1.2.- Síntesis de  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNCy}_2)_2$** 

- a) A una disolución<sup>38,74,75,100,310</sup> de 1.5 gramos (6.2 mmol) de molibdato sódico dihidrato en 150 ml de agua destilada se le añaden 17.30 gramos (62 mmol) de dicitohexilditiocarbamato sódico. Una vez disuelto todo se añaden 20 gramos de acetato sódico como tampón. Se añade lentamente, gota a gota, y con agitación ácido clorhídrico 2 M hasta un pH de 5.5. El precipitado amarillo que se forma se filtra, se lava con 3x5 ml de agua destilada y se seca a vacío sobre pentóxido de fósforo. Rendimiento 2.69 gramos, 67.705 %.
- b) A una disolución de 0.8875 gramos (2.5 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en 25 ml de metanol se le añade un exceso de la sal sódica  $\text{NaS}_2\text{CNCy}_2$ , 1.39 gramos (5 mmol). A la disolución resultante se le añaden 50 ml de agua destilada. El precipitado amarillo que se forma,  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNCy}_2)_2$ , se filtra, se lava con 3x5 ml de agua destilada y se seca a vacío sobre pentóxido de fósforo. Rendimiento 1.58 gramos, 98.6 %.
- c) Operando del mismo modo pero con 0.8625 gramos (2.5 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ , los resultados son similares. Rendimiento 1.56 gramos, 97.35 %.

Soluble en metanol, tolueno, DMF, diclorometano, acetona, DMSO y cloroformo. Insoluble en agua, éter etílico, hexano y ciclohexano.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	48.73	6.92	4.37	14.97
Encontrado	48.65	6.78	4.45	14.53

Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  907  $\text{cm}^{-1}$ , 873  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{Mo}-\text{S})$  413  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C}-\text{N})$  1484  $\text{cm}^{-1}$

Otras: 1484 mf, 907 mf, 873 mf, 413 m

UV-Vis (DMF):  $10^{-4}$  M  $\lambda_{\text{max}} = 274$  nm ( $\epsilon = 16420$   $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

$10^{-4}$  M  $\lambda_{\text{max}} = 385$  nm ( $\epsilon = 2560$   $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

UV-Vis (Tolueno):  $10^{-4}$  M  $\lambda_{\text{max}} = 301$  nm ( $\epsilon = 8500$   $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

$10^{-4}$  M  $\lambda_{\text{max}} = 268$  nm ( $\epsilon = 1250$   $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

Tª fusión: > 280°C

## 5.7.2.- Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(dte)<sub>4</sub>

### 5.7.2.1.- Síntesis de Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

- a) A una disolución<sup>35,74,76</sup> de 2.9 gramos (12 mmol) de molibdato sódico dihidrato en 150 ml de agua destilada se le añaden 6.19 gramos (27.4 mmol) de dietilditiocarbamato sódico trihidrato. Una vez disuelto todo se añade, gota a gota, un exceso de disolución acuosa de ditionito sódico (6 gramos, en 10 ml de agua). Después de 12 horas, el precipitado púrpura que se forma se filtra, se lava con 3x5 ml de agua destilada y se seca a vacío. Rendimiento 2.86 gramos, 57.23 %.
- b) A una disolución<sup>310</sup> de 2.122 gramos (5 mmol) de MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> en 30 ml de tolueno (o acetona) se le añade 1.311 gramos (5 mmol) de PPh<sub>3</sub>. Se mantiene a reflujo a 110°C (60-65°C) durante 1 hora mantenido bajo nitrógeno. Se obtiene así un sólido fino oscuro que es filtrado, lavado con 3x10 ml de tolueno, 3x10 ml de acetona y 3x10 ml de éter etílico. Se seca a vacío. Rendimientos 1.56 gramos, 74.92 %.

Soluble en metanol, cloroformo y diclorometano. Parcialmente soluble en tolueno, DMF y acetona. Insoluble en agua éter etílico, hexano y ciclohexano.

<u>Análisis Elemental:</u>	%C	%H	%N	%Mo
Calculado	28.84	4.84	6.73	23.04
Encontrado	28.79	4.80	6.82	22.79

#### Datos Espectroscópicos:

IR (KBr):  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$  942 cm<sup>-1</sup>, 909 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{Mo}-\text{S})$  376 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$  432 cm<sup>-1</sup>, 789 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C}-\text{N})$  1494 cm<sup>-1</sup>

Otras: 1494 f, 942 mf, 909 m, 789 m, 432 m, 376 m

UV-Vis (Tolueno): 10<sup>-4</sup> M  $\lambda_{\text{max}} = 263 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 1360 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

10<sup>-4</sup> M  $\lambda_{\text{max}} = 286 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 5890 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

UV-Vis (Benceno): 10<sup>-4</sup> M  $\lambda_{\text{max}} = 378 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 5200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

T<sup>a</sup> fusión: descompone a 270°C sin fundir

## 5.8.- REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE OXIGENO

### 5.8.1.- Reacciones con intervención de haluros de oxomolibdeno

#### 5.8.1.1.- OXIDACION DE PPh<sub>3</sub> CON DMSO CATALIZADA POR MoO<sub>2</sub>X<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>. SEGUIMIENTO POR RMN <sup>31</sup>P

Todos los experimentos cinéticos realizados han sido estudiados en condiciones de rigurosa ausencia de oxígeno. Los espectros RMN <sup>31</sup>P fueron realizados cada 4 minutos, mediante la acumulación de 8 pulsos. La línea base y la integración de las señales, así como la acumulación periódica de pulsos, fue realizada por medio de programas automáticos a fin de evitar la introducción de errores humanos a lo largo de dicho proceso.

##### 5.8.1.1.1. - MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>

Se disuelven 0.5289 gramos (2 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 5 ml de DMSO (20 % vol. DMSO-d<sub>6</sub>). Por otro lado se disuelven 0.356 gramos (1 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> en 5 ml de DMSO (20 % DMSO-d<sub>6</sub>). En un tubo de RMN Ø = 10 mm se introducen 2 ml de la disolución de fosfina. Una vez termostatadas ambas disoluciones a 34°C y perfectamente desoxigenadas se añaden 0.2 ml de la disolución de catalizador en el tubo de RMN. Tomando este instante como t = 0 min, se agita vigorosamente la disolución resultante (0.40 M de PPh<sub>3</sub>, 0.0182 M de catalizador). Operando en todo momento a 34°C, se realizan experimentos cada 4 minutos. De la integración de cada una de las señales, puede obtenerse la concentración relativa de PPh<sub>3</sub> y OPPh<sub>3</sub>, y con ello el grado de avance de la reacción.

**Tabla 5.1:**

Tanto por ciento de conversión de PPh<sub>3</sub> en OPPh<sub>3</sub> con MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>, seguimiento realizado por RMN <sup>31</sup>P. [MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] = 0.018 M, [PPh<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 0.40 M, DMSO (20 % DMSO-d<sub>6</sub>), 34°C

t (min)	[PPh <sub>3</sub> ] (Mol dm <sup>-3</sup> )	[OPPh <sub>3</sub> ] (Mol dm <sup>-3</sup> )	% Conversión
0	0.400	0.000	0.000
4	0.374	0.026	6.600
8	0.329	0.071	17.650
12	0.285	0.115	28.780
16	0.241	0.159	39.690
20	0.204	0.196	48.910
24	0.178	0.222	55.610
28	0.153	0.247	61.710
32	0.125	0.275	68.830
36	0.113	0.287	71.790
40	0.100	0.300	75.000
44	0.081	0.319	79.640
48	0.070	0.330	82.400
52	0.066	0.334	83.530
56	0.053	0.347	86.790
60	0.046	0.354	88.550
64	0.038	0.362	90.600
68	0.028	0.372	92.880
72	0.026	0.374	93.508
76	0.022	0.378	94.430
80	0.020	0.380	95.010
84	0.018	0.382	95.480
88	0.015	0.385	96.126
92	0.011	0.389	97.150
96	0.011	0.389	97.350
100	0.010	0.390	97.580

### 5.8.1.1.2. - $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ en concentración variable

#### $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ 0.010 M

Se disuelven 0.3147 gramos (1.2 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 3 ml de DMSO (20 % vol.  $\text{DMSO-d}_6$ ) en un tubo de RMN  $\varnothing = 10$  mm. A la disolución termostatada a  $36^\circ\text{C}$  y perfectamente desoxigenada se la añaden 0.0106 gramos (0.030 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ . Tomando este instante como  $t = 0$  min, se agita vigorosamente la disolución resultante (0.40 M de  $\text{PPh}_3$ , 0.010 M de catalizador). Operando en todo momento a  $36^\circ\text{C}$ , se realizan experimentos cada 4 minutos. De la integración de cada una de las señales, puede obtenerse la concentración relativa de  $\text{PPh}_3$  y  $\text{OPPh}_3$ , y con ello el grado de avance de la reacción.

#### $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ 0.015 M

Se disuelven 0.3147 gramos (1.2 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 3 ml de DMSO (20 % vol.  $\text{DMSO-d}_6$ ) en un tubo de RMN  $\varnothing = 10$  mm. A la disolución termostatada a  $36^\circ\text{C}$  y perfectamente desoxigenada se la añaden 0.0160 gramos (0.045 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ . Tomando este instante como  $t = 0$  min, se agita vigorosamente la disolución resultante (0.40 M de  $\text{PPh}_3$ , 0.015 M de catalizador). Operando en todo momento a  $36^\circ\text{C}$ , se realizan experimentos cada 4 minutos. De la integración de cada una de las señales, puede obtenerse la concentración relativa de  $\text{PPh}_3$  y  $\text{OPPh}_3$ , y con ello el grado de avance de la reacción.

#### $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ 0.020 M

Se disuelven 0.3147 gramos (1.2 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 3 ml de DMSO (20 % vol.  $\text{DMSO-d}_6$ ) en un tubo de RMN  $\varnothing = 10$  mm. A la disolución termostatada a  $36^\circ\text{C}$  y perfectamente desoxigenada se la añaden 0.0213 gramos (0.060 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ . Tomando este instante como  $t = 0$  min, se agita vigorosamente la disolución resultante (0.40 M de  $\text{PPh}_3$ , 0.020 M de catalizador). Operando en todo momento a  $36^\circ\text{C}$ , se realizan experimentos cada 4 minutos. De la integración de cada una de las señales, puede obtenerse la concentración relativa de  $\text{PPh}_3$  y  $\text{OPPh}_3$ , y con ello el grado de avance de la reacción.

#### $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ 0.028 M

Se disuelven 0.3147 gramos (1.2 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 3 ml de DMSO (20 % vol.  $\text{DMSO-d}_6$ ) en un tubo de RMN  $\varnothing = 10$  mm. A la disolución termostatada a  $36^\circ\text{C}$  y perfectamente desoxigenada se la añaden 0.0298 gramos (0.084 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ . Tomando este instante como  $t = 0$  min, se agita vigorosamente la disolución resultante (0.40 M de  $\text{PPh}_3$ , 0.028 M de catalizador). Operando en todo momento a  $36^\circ\text{C}$ , se realizan experimentos cada 4 minutos. De la integración de cada una de las señales, puede obtenerse la concentración relativa de  $\text{PPh}_3$  y  $\text{OPPh}_3$ , y con ello el grado de avance de la reacción.

Tabla 5.2:

Tanto por ciento de conversión de PPh<sub>3</sub> en OPPh<sub>3</sub> con MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>, seguimiento realizado por RMN <sup>31</sup>P. [PPh<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 0.40 M, DMSO (20 % DMSO-d<sub>6</sub>), 36°C

[MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub> ] t (min)	0.010 M % Conversión	0.015 M % Conversión	0.020 M % Conversión	0.028 M % Conversión
0	0.000	0.000	0.000	0.000
4	7.799	15.556	12.786	16.056
8	14.123	27.399	28.391	36.995
12	22.870	38.031	39.619	53.030
16	29.085	46.065	50.510	63.445
20	36.877	53.617	60.224	73.479
24	43.359	59.559	67.506	80.030
28	46.781	65.906	72.576	85.574
32	50.985	70.855	78.432	88.349
36	55.230	76.203	81.930	91.009
40	60.046	78.240	85.105	93.500
44	63.663	81.391	88.454	94.703
48	66.694	84.060	90.847	96.032
52	69.760	86.614	92.373	—
56	73.265	89.035	93.408	—
60	74.356	90.426	94.526	—
64	76.502	91.244	—	—
68	78.851	—	—	—
72	80.363	—	—	—
76	83.043	—	—	—
80	85.183	—	—	—
84	85.884	—	—	—

### 5.8.1.1.3.- Otros catalizadores

#### MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> 0.020 M

Se disuelven 0.3147 gramos (1.2 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 3 ml de DMSO (20 % vol. DMSO-d<sub>6</sub>) en un tubo de RMN Ø = 10 mm. A la disolución termostatada a 36°C y perfectamente desoxigenada se la añaden 0.0266 gramos (0.060 mmol) de MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>. Tomando este instante como t = 0 min, se agita vigorosamente la disolución resultante (0.40 M de PPh<sub>3</sub>, 0.020 M de catalizador). Operando en todo momento a 36°C, se realizan experimentos cada 20 minutos. De la integración de cada una de las señales, puede obtenerse la concentración relativa de PPh<sub>3</sub> y OPPh<sub>3</sub>, y con ello el grado de avance de la reacción.

#### MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> 0.020 M, Bu<sub>4</sub>NBr 0.2 M

Se disuelven 0.3147 gramos (1.2 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 3 ml de DMSO (20 % vol. DMSO-d<sub>6</sub>) en un tubo de RMN Ø = 10 mm. A la disolución termostatada a 36°C y perfectamente desoxigenada se la añaden 0.1934 gramos (0.6 mmol) de (Bu<sub>4</sub>N)Br y 0.0266 gramos (0.060 mmol) de MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>. Tomando este instante como t = 0 min, se agita vigorosamente la disolución resultante (0.40 M de PPh<sub>3</sub>, 0.2 M de (Bu<sub>4</sub>N)Br, 0.020 M de catalizador). Operando en todo momento a 36°C, se realizan experimentos cada 4 minutos. De la integración de cada una de las señales, puede obtenerse la concentración relativa de PPh<sub>3</sub> y OPPh<sub>3</sub>, y con ello el grado de avance de la reacción.

**MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> 0.020 M, Bu<sub>4</sub>NBr 0.4 M**

Se disuelven 0.3147 gramos (1.2 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 3 ml de DMSO (20 % vol. DMSO-d<sub>6</sub>) en un tubo de RMN Ø = 10 mm. A la disolución termostatada a 36°C y perfectamente desoxigenada se la añaden 0.3868 gramos (1.2 mmol) de (Bu<sub>4</sub>N)Br y 0.0266 gramos (0.060 mmol) de MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>. Tomando este instante como t = 0 min, se agita vigorosamente la disolución resultante (0.40 M de PPh<sub>3</sub>, 0.4 M de (Bu<sub>4</sub>N)Br, 0.020 M de catalizador). Operando en todo momento a 36°C, se realizan experimentos cada 4 minutos. De la integración de cada una de las señales, puede obtenerse la concentración relativa de PPh<sub>3</sub> y OPPh<sub>3</sub>, y con ello el grado de avance de la reacción.

**MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 0.020 M**

Se disuelven 0.3147 gramos (1.2 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 3 ml de DMSO (20 % vol. DMSO-d<sub>6</sub>) en un tubo de RMN Ø = 10 mm. A la disolución termostatada a 36°C y perfectamente desoxigenada se la añaden 0.0255 gramos (0.060 mmol) de MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Tomando este instante como t = 0 min, se agita vigorosamente la disolución resultante (0.40 M de PPh<sub>3</sub>, 0.020 M de catalizador). Operando en todo momento a 36°C, se realizan experimentos cada 4 minutos. De la integración de cada una de las señales, puede obtenerse la concentración relativa de PPh<sub>3</sub> y OPPh<sub>3</sub>, y con ello el grado de avance de la reacción.

**MoO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> 0.020 M**

Se disuelven 0.3147 gramos (1.2 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 3 ml de DMSO (20 % vol. DMSO-d<sub>6</sub>) en un tubo de RMN Ø = 10 mm. A la disolución termostatada a 36°C y perfectamente desoxigenada se la añaden 0.0193 gramos (0.060 mmol) de MoO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>. Tomando este instante como t = 0 min, se agita vigorosamente la disolución resultante (0.40 M de PPh<sub>3</sub>, 0.020 M de catalizador). Operando en todo momento a 36°C. De la integración de cada una de las señales, puede obtenerse la concentración relativa de PPh<sub>3</sub> y OPPh<sub>3</sub>, y con ello el grado de avance de la reacción.

Tabla 5.3:

Tanto por ciento de conversión de PPh<sub>3</sub> en OPPh<sub>3</sub>, seguimiento realizado por RMN <sup>31</sup>P [Catalizador] = 0.020 M, [PPh<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 0.40 M, DMSO (20 % DMSO-d<sub>6</sub>), 36°C

Catalizador	MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub>	Catalizador	MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub>		MoO <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>
			[Bu <sub>4</sub> NBr]	MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub>	
t (min)	% Conversión	t (min)	0.02 M	0.04 M	% Conversión
			% Conversión	% Conversión	
0	0.000	0	0.000	0.000	0.000
4	6.594	4	9.104	11.938	4.630
24	21.990	8	16.566	19.729	7.640
44	34.153	12	24.737	31.771	—
64	45.365	16	32.256	41.223	12.290
84	53.643	20	37.828	49.406	16.010
104	61.431	24	43.671	57.771	18.910
124	69.773	28	49.138	65.120	21.390
144	75.013	32	54.961	69.993	—
164	78.702	36	57.814	75.538	24.900
184	84.087	40	61.822	78.917	27.100
204	88.005	44	65.689	81.832	29.470
224	89.673	48	73.017	—	31.280
		52	74.496	—	33.330
		56	76.185	—	36.550
		60	80.307	—	38.470
		120	—	—	67.840
		180	—	—	90.130



### 5.8.1.2. - ESTUDIO CINETICO DE LA REDUCCION DE "MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>" Y MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> POR PPh<sub>3</sub>, SEGUIMIENTO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

Todos los experimentos cinéticos realizados han sido estudiados en condiciones de rigurosa ausencia de oxígeno. Los espectros UV-Vis fueron realizados a intervalos constantes dentro de una misma cinética, pero variables de una cinética a otra en función de la velocidad del proceso. La realización periódica de dichos espectros, fue realizada por medio de programas automáticos a fin de evitar la introducción de errores humanos a lo largo de dicho proceso. Las disoluciones son preparadas en disolventes rigurosamente desaireados y siempre termostatadas por separado a la temperatura de trabajo antes de ser mezcladas. La mezcla se realiza en recipientes termostatados y la reacción transcurre en todo momento a temperatura constante.

#### 5.8.1.2.1. - Reducción de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> a 25°C, 35°C, 45°C

##### Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:100

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1315 gramos (0.381 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> en 50 ml de DMF. Se mezclan 4 ml de DMF con 1 ml de la disolución de fosfina y por último 0.5 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $6.932 \times 10^{-2}$  M de PPh<sub>3</sub>,  $6.947 \times 10^{-4}$  M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 459$  nm.

##### Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:125

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1315 gramos (0.381 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> en 50 ml de DMF. Se mezclan 3.75 ml de DMF con 1.25 ml de la disolución de fosfina y por último 0.5 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $8.66 \times 10^{-2}$  M de PPh<sub>3</sub>,  $6.95 \times 10^{-4}$  M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 459$  nm.

##### Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:150

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1315 gramos (0.381 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> en 50 ml de DMF. Se mezclan 3.5 ml de DMF con 1.5 ml de la disolución de fosfina y por último 0.5 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $1.04 \times 10^{-1}$  M de PPh<sub>3</sub>,  $6.95 \times 10^{-4}$  M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 459$  nm.

---

**Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:175**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1315 gramos (0.381 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> en 50 ml de DMF. Se mezclan 3.25 ml de DMF con 1.75 ml de la disolución de fosfina y por último 0.5 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (1.21 x 10<sup>-1</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 6.95 x 10<sup>-4</sup> M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a λ = 459 nm.

**Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:200**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1315 gramos (0.381 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> en 50 ml de DMF. Se mezclan 3 ml de DMF con 2 ml de la disolución de fosfina y por último 0.5 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (1.39 x 10<sup>-1</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 6.95 x 10<sup>-4</sup> M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a λ = 459 nm.

**Tabla 5.4:**

Cinética de Reducción de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub> con PPh<sub>3</sub>, seguimiento realizado por UV-Vis  
[MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMF)<sub>2</sub>] = 6.95 x 10<sup>-4</sup> M, DMF, 25°C

[PPh <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> Mo/PPh <sub>3</sub>	6.93 10 <sup>-2</sup> M 1/100	8.66 10 <sup>-2</sup> M 1/125	[PPh <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> Mo/PPh <sub>3</sub>	1.04 10 <sup>-1</sup> M 1/150	1.21 10 <sup>-1</sup> M 1/175	[PPh <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> Mo/PPh <sub>3</sub>	1.39 10 <sup>-1</sup> M 1/200
t (seg)	Abs(459)	Abs(459)	t (seg)	Abs(459)	Abs(459)	t (seg)	Abs(459)
0	0.131	0.182	0	0.221	0.335	0	0.293
60	0.315	0.408	90	0.587	0.727	30	0.482
120	0.453	0.581	180	0.822	0.952	60	0.644
180	0.560	0.709	270	0.988	1.106	90	0.793
240	0.648	0.811	360	1.108	1.218	120	0.919
300	0.720	0.893	450	1.179	1.289	150	1.025
360	0.777	0.963	540	1.229	1.340	180	1.116
420	0.828	1.019	630	1.241	1.355	210	1.190
480	0.875	1.065	720	1.252	1.348	240	1.263
540	0.911	1.100	810	1.233	1.325	270	1.324
600	0.944	1.129	900	—	1.296	300	1.369
660	0.970	1.145	990	—	1.256	330	1.413
720	0.987	1.157	1080	—	1.214	360	1.428
780	1.005	1.164	1170	—	1.166	390	1.478
840	1.017	1.166	1260	—	1.119	420	1.495
900	1.028	1.162	1350	—	1.074	450	1.499
960	1.030	1.156	1440	—	1.031	480	1.513
1020	1.032	1.145	1530	—	0.992	510	1.519
1080	1.032	1.128	1620	—	0.955	540	1.529
1140	1.025	1.121	1710	—	0.920	570	1.509

**Tabla 5.5:**Cinética de Reducción de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  con  $\text{PPh}_3$ , seguimiento realizado por UV-Vis $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2] = 6.95 \times 10^{-4} \text{ M}$ , DMF,  $35^\circ\text{C}$ 

$[\text{PPh}_3]_0$ Mo/ $\text{PPh}_3$ t (seg)	$6.93 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ 1/100 Abs(459)	$8.66 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ 1/125 Abs(459)	$[\text{PPh}_3]_0$ Mo/ $\text{PPh}_3$ t (seg)	$1.04 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ 1/150 Abs(459)	$1.21 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ 1/175 Abs(459)	$[\text{PPh}_3]_0$ Mo/ $\text{PPh}_3$ t (seg)	$1.39 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ 1/200 Abs(459)
0	0.000	0.000	0	0.000	0.000	0	0.000
50	0.193	0.238	35	0.290	0.309	20	0.356
100	0.347	0.432	70	0.455	0.494	40	0.469
150	0.438	0.547	105	0.571	0.621	60	0.562
200	0.498	0.619	140	0.654	0.708	80	0.635
250	0.540	0.665	175	0.711	0.771	100	0.694
300	0.569	0.688	210	0.751	0.812	120	0.741
350	0.587	0.697	245	0.772	0.830	140	0.782
400	0.596	0.692	280	0.782	0.834	160	0.812
450	0.600	0.680	315	0.779	0.825	180	0.835
500	0.599	0.667	350	0.770	0.809	200	0.851
550	0.596	0.652	385	0.757	0.787	220	0.858
600	0.594	0.637	420	0.741	0.766	240	0.861
650	0.591	0.623	455	0.722	0.740	260	0.855
700	0.587	0.610	490	0.705	0.715	280	0.849
750	0.584	0.598	525	0.687	0.695	300	0.836
800	0.581	0.587	560	0.670	0.673	320	0.823
850	0.579	0.578	595	0.654	0.654	340	0.806
900	0.577	0.568	630	0.639	0.637	360	0.790
950	0.575	0.562	665	0.626	0.621	380	0.772
1000	0.573	0.555	700	0.612	0.607	400	0.755

**5.8.1.2.2. - Reducción de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{DMF})_3][\text{BF}_4]$  a  $25^\circ\text{C}$** **Relación molar Mo: $\text{PPh}_3$  = 1:100**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 10 ml de DMF. Por otro lado a una disolución de 0.1315 gramos (0.381 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 50 ml de DMF se la añaden 0.1109 gramos (0.381 mmol) de  $\text{TlBF}_4$ . Se mezclan 4 ml de DMF con 1 ml de la disolución de fosfina y por último 0.5 ml de la disolución de molibdeno (disolución clara). Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $6.93 \times 10^{-2} \text{ M}$  de  $\text{PPh}_3$ ,  $6.95 \times 10^{-4} \text{ M}$  de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 458 \text{ nm}$ .

**Relación molar Mo: $\text{PPh}_3$  = 1:200**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 10 ml de DMF. Por otro lado a una disolución de 0.1315 gramos (0.381 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 50 ml de DMF se la añaden 0.1109 gramos (0.381 mmol) de  $\text{TlBF}_4$ . Se mezclan 3 ml de DMF con 2 ml de la disolución de fosfina y por último 0.5 ml de la disolución de molibdeno (disolución clara). Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $1.39 \times 10^{-1} \text{ M}$  de  $\text{PPh}_3$ ,  $6.95 \times 10^{-4} \text{ M}$  de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 458 \text{ nm}$ .

5.8.1.2.3. - Reducción de  $[\text{MoO}_2(\text{DMF})_4][\text{BF}_4]_2$  a 25°C

**Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:100**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado a una disolución de 0.1315 gramos (0.381 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 50 ml de DMF se la añaden 0.2219 gramos (0.762 mmol) de TIBF<sub>4</sub>. Se mezclan 4 ml de DMF con 1 ml de la disolución de fosfina y por último 0.5 ml de la disolución de molibdeno (disolución clara). Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante ( $6.93 \times 10^{-2}$  M de PPh<sub>3</sub>,  $6.95 \times 10^{-4}$  M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 458$  nm.

**Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:200**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado a una disolución de 0.1315 gramos (0.762 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en 50 ml de DMF se la añaden 0.2219 gramos (0.381 mmol) de TIBF<sub>4</sub>. Se mezclan 3 ml de DMF con 2 ml de la disolución de fosfina y por último 0.5 ml de la disolución de molibdeno (disolución clara). Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante ( $1.39 \times 10^{-1}$  M de PPh<sub>3</sub>,  $6.95 \times 10^{-4}$  M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 458$  nm.

**Tabla 5.6:**  
Cinética de Reducción de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{DMF})_3][\text{BF}_4]$  y  $[\text{MoO}_2(\text{DMF})_4][\text{BF}_4]_2$  con PPh<sub>3</sub>, seguimiento realizado por UV-Vis. [Molibdeno] =  $6.95 \times 10^{-4}$  M, DMF, 25°C

[PPh <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> Mo/PPh <sub>3</sub> t (seg)	$[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{DMF})_3][\text{BF}_4]$		$[\text{MoO}_2(\text{DMF})_4][\text{BF}_4]_2$		
	$6.93 \times 10^{-2}$ M	$1.39 \times 10^{-1}$ M	$6.93 \times 10^{-2}$ M	$1.39 \times 10^{-1}$ M	
	1/100	1/200	1/100	1/200	
	Abs(458)	Abs(458)	Abs(458)	Abs(458)	Abs(458)
0	0.000	0.000	0	0.000	0.000
60	0.036	0.050	60	0.037	0.040
120	0.047	0.069	120	0.036	0.040
180	0.054	0.081	180	0.035	0.041
240	0.060	0.091	240	0.035	0.041
300	0.063	0.098	300	0.035	0.042
360	0.066	0.104	360	0.035	0.042
600	—	0.123	600	0.035	0.042
1920	0.089	—	1200	—	0.045
3510	—	0.162	—	—	—
6510	—	0.147	—	—	—

**5.8.1.2.4. - Reducción de  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  a  $25^\circ\text{C}$** **Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:100**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1617 gramos (0.381 mmol) de  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  en 50 ml de DMF. Se mezclan 4 ml de DMF con 1 ml de la disolución de fosfina y por último 0.5 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $6.93 \times 10^{-2}$  M de PPh<sub>3</sub>,  $6.95 \times 10^{-4}$  M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 379$  nm.

**Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:125**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1617 gramos (0.381 mmol) de  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  en 50 ml de DMF. Se mezclan 3.75 ml de DMF con 1.25 ml de la disolución de fosfina y por último 0.5 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $8.66 \times 10^{-2}$  M de PPh<sub>3</sub>,  $6.95 \times 10^{-4}$  M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 379$  nm.

**Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:150**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1617 gramos (0.381 mmol) de  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  en 50 ml de DMF. Se mezclan 3.5 ml de DMF con 1.5 ml de la disolución de fosfina y por último 0.5 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $1.04 \times 10^{-1}$  M de PPh<sub>3</sub>,  $6.95 \times 10^{-4}$  M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 379$  nm.

**Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:175**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1617 gramos (0.381 mmol) de  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$  en 50 ml de DMF. Se mezclan 3.25 ml de DMF con 1.75 ml de la disolución de fosfina y por último 0.5 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $1.21 \times 10^{-1}$  M de PPh<sub>3</sub>,  $6.95 \times 10^{-4}$  M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 379$  nm.

---

**Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:200**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1617 gramos (0.381 mmol) de MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> en 50 ml de DMF. Se mezclan 3 ml de DMF con 2 ml de la disolución de fosfina y por último 0.5 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (1.39 x 10<sup>-1</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 6.95 x 10<sup>-4</sup> M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a λ = 379 nm.

**Tabla 5.7:**

Cinética de Reducción de MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub> con PPh<sub>3</sub>, seguimiento realizado por UV-Vis  
[MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] = 6.95 x 10<sup>-4</sup> M, DMF, 25°C

[PPh <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> Mo/PPh <sub>3</sub>	6.93 10 <sup>-2</sup> M 1/100	8.66 10 <sup>-2</sup> M 1/125	[PPh <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> Mo/PPh <sub>3</sub>	1.04 10 <sup>-1</sup> M 1/150	1.21 10 <sup>-1</sup> M 1/175
t (seg)	Abs(379)	Abs(379)	t (seg)	Abs(379)	Abs(379)
0	1.779	1.462	0	1.677	1.267
60	1.547	1.233	45	1.431	1.060
120	1.372	1.093	90	1.270	0.933
180	1.263	0.984	135	1.160	0.850
240	1.178	0.919	180	1.077	0.799
300	1.116	0.877	225	1.023	0.763
360	1.068	0.846	270	0.981	0.737
420	1.037	0.829	315	0.955	0.720
480	1.012	0.816	360	0.932	0.709
540	0.990	0.808	405	0.916	0.699
600	0.978	0.798	450	0.905	0.694
660	0.964	0.792	495	0.893	0.690
720	0.953	0.789	540	0.885	0.684
780	0.944	0.785	585	0.880	0.678
840	0.932	0.783	630	0.872	0.677
900	0.927	0.781	675	0.865	0.674
960	0.921	0.776	720	0.861	0.670
1020	0.915	0.777	765	0.854	0.669
1080	0.910	0.774	810	0.850	0.667
1140	0.905	0.773	845	0.844	0.664

**5.8.1.2.5. - Reducción de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> a 25°C****Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:25**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1357 gramos (0.381 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> en 50 ml de DMF. Se mezclan 2.5 ml de DMF con 0.5 ml de la disolución de fosfina y por último 1 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (4.77 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.91 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a λ = 461 nm.

**Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:50**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1357 gramos (0.381 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> en 50 ml de DMF. Se mezclan 2 ml de DMF con 1 ml de la disolución de fosfina y por último 1 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (9.53 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.91 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a λ = 461 nm.

**Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:100**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1357 gramos (0.381 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> en 50 ml de DMF. Se mezclan 1 ml de DMF con 2 ml de la disolución de fosfina y por último 1 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (1.91 x 10<sup>-1</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.91 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a λ = 461 nm.

**Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:150**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1357 gramos (0.381 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> en 50 ml de DMF. Se mezclan 3 ml de la disolución de fosfina con 1 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.86 x 10<sup>-1</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.91 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a λ = 461 nm.

**Tabla 5.8:**Cinética de Reducción de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> con PPh<sub>3</sub>, seguimiento realizado por UV-Vis[MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>] = 1.91 x 10<sup>-3</sup> M, DMF, 25°C

[PPh <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> Mo/PPh <sub>3</sub> t (seg)	4.77 10 <sup>-2</sup> M 1/25 Abs(461)	[PPh <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> Mo/PPh <sub>3</sub> t (seg)	9.53 10 <sup>-2</sup> M 1/50 Abs(461)	[PPh <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> Mo/PPh <sub>3</sub> t (seg)	1.91 10 <sup>-1</sup> M 1/100 Abs(461)	[PPh <sub>3</sub> ] <sub>0</sub> Mo/PPh <sub>3</sub> t (seg)	2.86 10 <sup>-1</sup> M 1/150 Abs(461)
0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
60	0.144	30	0.101	26	0.231	30	0.353
120	0.213	60	0.172	56	0.411	60	0.596
180	0.246	120	0.269	116	0.618	120	0.892
240	0.265	180	0.364	176	0.738	180	1.053
300	0.279	240	0.430	236	0.817	240	1.158
360	0.289	300	0.494	296	0.878	300	1.229
420	0.297	360	0.545	356	0.930	360	1.281
480	0.305	400	0.575	426	0.982	420	1.319
540	0.314	700	0.711	486	1.020	480	1.343
600	0.323	1390	0.801	546	1.051	540	1.353
1200	0.419	—	—	606	1.077	630	1.349
1800	0.528	—	—	926	1.133	—	—
2400	0.647	—	—	—	—	—	—
3000	0.773	—	—	—	—	—	—
3600	0.893	—	—	—	—	—	—
3980	0.960	—	—	—	—	—	—

**5.8.1.2.6. - Reducción de  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$  a  $25^\circ\text{C}$** **Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:25**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1690 gramos (0.381 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$  en 50 ml de DMF. Se mezclan 2.5 ml de DMF con 0.5 ml de la disolución de fosfina y por último 1 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $4.77 \times 10^{-2}$  M de PPh<sub>3</sub>,  $1.91 \times 10^{-3}$  M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 463$  nm.

**Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:50**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1690 gramos (0.381 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$  en 50 ml de DMF. Se mezclan 2 ml de DMF con 1 ml de la disolución de fosfina y por último 1 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $9.53 \times 10^{-2}$  M de PPh<sub>3</sub>,  $1.91 \times 10^{-3}$  M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 463$  nm.

**Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:100**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1690 gramos (0.381 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$  en 50 ml de DMF. Se mezclan 1 ml de DMF con 2 ml de la disolución de fosfina y por último 1 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $1.91 \times 10^{-1}$  M de PPh<sub>3</sub>,  $1.91 \times 10^{-3}$  M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 463$  nm.

**Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:150**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1690 gramos (0.381 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$  en 50 ml de DMF. Se mezclan 3 ml de la disolución de fosfina con 1 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $2.86 \times 10^{-1}$  M de PPh<sub>3</sub>,  $1.91 \times 10^{-3}$  M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 463$  nm.



Tabla 5.9:

Cinética de Reducción de  $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$  con  $\text{PPh}_3$ , seguimiento realizado por UV-Vis $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2] = 1.91 \times 10^{-3} \text{ M}$ , DMF,  $25^\circ\text{C}$ 

$[\text{PPh}_3]_0$ Mo/ $\text{PPh}_3$ t (seg)	$4.77 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ 1/25 Abs(463)	$9.53 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ 1/50 Abs(463)	$[\text{PPh}_3]_0$ Mo/ $\text{PPh}_3$ t (seg)	$1.91 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ 1/100 Abs(463)	$2.86 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ 1/150 Abs(463)
0	0.000	0.000	0	0.000	0.000
60	0.083	0.121	30	0.184	0.315
120	0.093	0.145	60	0.220	0.425
180	0.102	0.167	90	0.250	0.494
240	0.114	0.184	120	0.276	0.545
300	0.124	0.200	180	0.325	0.626
360	0.135	0.218	240	0.371	0.691
420	0.146	0.238	300	0.423	0.750
480	0.159	0.260	360	0.477	0.804
540	0.174	0.283	420	0.531	0.853
600	0.186	0.309	480	0.581	0.896
1200	0.260	0.495	540	0.625	0.933
1800	0.271	0.519	600	0.658	0.961
2400	0.273	0.479	660	0.684	0.979
—	—	—	720	0.703	0.991

**5.8.1.2.7. - Reducción de  $\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{DMSO})_2$  a  $25^\circ\text{C}$** **Relación molar Mo: $\text{PPh}_3$  = 1:25**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1231 gramos (0.381 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{DMSO})_2$  en 50 ml de DMF. Se mezclan 2.5 ml de DMF con 0.5 ml de la disolución de fosfina y por último 1 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $4.77 \times 10^{-2} \text{ M}$  de  $\text{PPh}_3$ ,  $1.91 \times 10^{-3} \text{ M}$  de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático.

**Relación molar Mo: $\text{PPh}_3$  = 1:50**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1231 gramos (0.381 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{DMSO})_2$  en 50 ml de DMF. Se mezclan 2 ml de DMF con 1 ml de la disolución de fosfina y por último 1 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $9.53 \times 10^{-2} \text{ M}$  de  $\text{PPh}_3$ ,  $1.91 \times 10^{-3} \text{ M}$  de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático.

**Relación molar Mo: $\text{PPh}_3$  = 1:100**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1231 gramos (0.381 mmol) de  $\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{DMSO})_2$  en 50 ml de DMF. Se mezclan 1 ml de DMF con 2 ml de la disolución de fosfina y por último 1 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $1.91 \times 10^{-1} \text{ M}$  de  $\text{PPh}_3$ ,  $1.91 \times 10^{-3} \text{ M}$  de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático.

**Relación molar Mo:PPh<sub>3</sub> = 1:150**

Se disuelve 1 gramo (3.8135 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 10 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1231 gramos (0.381 mmol) de MoO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub> en 50 ml de DMF. Se mezclan 3 ml de la disolución de fosfina con 1 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $2.86 \times 10^{-1}$  M de PPh<sub>3</sub>,  $1.91 \times 10^{-3}$  M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático.

### 5.8.1.3. - ESTUDIO CINETICO DE LA OXIDACION DE $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$ POR DMSO, SEGUIMIENTO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA UV-Vis

Todos los experimentos cinéticos realizados han sido estudiados en condiciones de rigurosa ausencia de oxígeno. Los espectros UV-Vis fueron realizados a intervalos constantes dentro de una misma cinética, pero variables de una cinética a otra en función de la velocidad del proceso. La realización periódica de dichos espectros, fue realizada por medio de programas automáticos a fin de evitar la introducción de errores humanos a lo largo de dicho proceso. Las disoluciones son preparadas en disolventes rigurosamente desaireados y siempre termostatadas por separado a la temperatura de trabajo antes de ser mezcladas. La mezcla se realiza en recipientes termostatados y la reacción transcurre en todo momento a temperatura constante.

#### 5.8.1.3.1. - Oxidación de $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$ a 25°C

##### Relación molar Mo:DMSO = 1:100

Se disuelve 1.485 gramos, 1.35 ml (19.06 mmol) de DMSO en 50 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.12536 gramos (0.381 mmol) de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  en 50 ml de DMF. Se mezclan 4 ml de DMF con 1 ml de la disolución de DMSO y por último 0.5 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $6.93 \times 10^{-2}$  M de DMSO,  $6.95 \times 10^{-4}$  M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 459$  nm.

##### Relación molar Mo:DMSO = 1:125

Se disuelve 1.485 gramos, 1.35 ml (19.06 mmol) de DMSO en 50 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1254 gramos (0.381 mmol) de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  en 50 ml de DMF. Se mezclan 3.75 ml de DMF con 1.25 ml de la disolución de DMSO y por último 0.5 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $8.66 \times 10^{-2}$  M de DMSO,  $6.95 \times 10^{-4}$  M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 459$  nm.

##### Relación molar Mo:DMSO = 1:150

Se disuelve 1.485 gramos, 1.35 ml (19.06 mmol) de DMSO en 50 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1254 gramos (0.381 mmol) de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  en 50 ml de DMF. Se mezclan 3.5 ml de DMF con 1.5 ml de la disolución de DMSO y por último 0.5 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $1.04 \times 10^{-1}$  M de DMSO,  $6.95 \times 10^{-4}$  M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 459$  nm.

---

**Relación molar Mo:DMSO = 1:175**

Se disuelve 1.485 gramos, 1.35 ml (19.06 mmol) de DMSO en 50 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1254 gramos (0.381 mmol) de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  en 50 ml de DMF. Se mezclan 3.25 ml de DMF con 1.75 ml de la disolución de DMSO y por último 0.5 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $1.21 \times 10^{-1}$  M de DMSO,  $6.95 \times 10^{-4}$  M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 459$  nm.

**Relación molar Mo:DMSO = 1:200**

Se disuelve 1.485 gramos, 1.35 ml (19.06 mmol) de DMSO en 50 ml de DMF. Por otro lado se disuelven 0.1254 gramos (0.381 mmol) de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  en 50 ml de DMF. Se mezclan 3 ml de DMF con 2 ml de la disolución de DMSO y por último 0.5 ml de la disolución de molibdeno. Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $1.39 \times 10^{-1}$  M de DMSO,  $6.95 \times 10^{-4}$  M de catalizador), es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis) el cual realizará las mediciones a intervalos de tiempo constantes, intervalos previamente fijados en el programa automático. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 459$  nm.

**Tabla 5.10:**

Cinética de Oxidación de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  con DMSO, seguimiento realizado por UV-Vis  
 $[\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2] = 6.95 \times 10^{-4}$  M, DMF, 25°C

[DMSO] <sub>0</sub> Mo/PPh <sub>3</sub> t (seg)	6.93 10 <sup>-2</sup> M 1/100 Abs(459)	8.66 10 <sup>-2</sup> M 1/125 Abs(459)	1.04 10 <sup>-1</sup> M 1/150 Abs(459)	1.21 10 <sup>-1</sup> M 1/175 Abs(459)	1.39 10 <sup>-1</sup> M 1/200 Abs(459)
30	2.040	1.653	1.377	1.156	0.629
60	1.794	1.394	1.166	0.894	0.339
90	1.599	1.194	1.001	0.708	0.203
120	1.439	1.037	0.868	0.571	0.139
180	1.187	0.803	0.668	0.390	0.093
240	0.998	0.640	0.527	0.283	0.083
300	0.853	0.523	0.427	0.219	0.081
360	0.739	0.437	0.353	0.180	—
420	0.647	0.373	0.299	0.156	—
480	0.573	0.327	0.258	0.141	—
540	0.513	0.291	0.229	0.134	—
600	0.464	0.263	0.206	0.127	—
1200	0.259	0.183	0.141	0.117	—
1800	0.225	—	—	0.117	—
2400	—	—	—	0.115	—
3000	—	—	—	0.112	—
3600	—	—	—	0.112	—
4200	—	—	—	0.109	—
4800	—	—	—	0.107	—

## 5.8.2.- Desoxigenación Catalítica de Azoxiderivados

Todos los ciclos catalíticos realizados han sido estudiados en condiciones de rigurosa ausencia de oxígeno utilizando disolventes rigurosamente desaireados y anhidros, y a temperatura constante a lo largo de todo el proceso.

Para el seguimiento de la reacción se toman muestras de disolución a intervalos regulares dentro de una misma cinética, variables en función de la velocidad con que transcurre la reacción, pero habitualmente comprendidos entre los 3 y los 120 minutos. La toma de muestras se realizó en atmósfera inerte pero una vez tomada la muestra, esta se manipuló al aire como ya ha sido explicado

Se han preparado las disoluciones de modo tal que la toma de muestras no tuviera efectos apreciables sobre las disoluciones remanentes. Habitualmente se han tomado muestras de 0.5 y 1 ml de disolución que se han diluido convenientemente a fin de que la absorbancia en el rango de longitudes de onda elegido, permaneciese dentro de los límites de detección del equipo usado.

### 5.8.2.1.- ESTUDIOS PREVIOS

#### 5.8.2.1.1.- Reacción de Azoxiderivados con PPh<sub>3</sub>

##### Azoxibenceno con PPh<sub>3</sub>

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 0.2623 gramos (1 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de disolvente (DMF, Tolueno ó CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). La disolución resultante ( $2.5 \times 10^{-2}$  M de azoxibenceno,  $2.5 \times 10^{-2}$  M de PPh<sub>3</sub>) se mantiene a reflujo durante 8 horas, tras lo cual el azoxibenceno se recupera inalterado. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 446$  nm en tolueno, 444 nm en DMF y 445 nm en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 2.6229 gramos (10 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de disolvente (DMF, Tolueno ó CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (relación molar Oxidante/Reductor de 1/10). La disolución resultante ( $2.5 \times 10^{-2}$  M de azoxibenceno,  $25 \times 10^{-2}$  M de PPh<sub>3</sub>) se mantiene a reflujo durante 8 horas, tras lo cual el azoxibenceno se recupera inalterado. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 446$  nm en tolueno, 444 nm en DMF y 445 nm en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Operando del mismo modo para concentraciones  $2.5 \times 10^{-2}$  M,  $6.25 \times 10^{-2}$  M y  $12.5 \times 10^{-2}$  M y para relaciones molares Oxidante/Reductor de 1/1 y 1/10, los resultados son los mismos.

---

### Azoxianisol con PPh<sub>3</sub>

Se disuelven 0.2582 gramos (1 mmol) de azoxianisol y 0.2623 gramos (1 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de disolvente (DMF, Tolueno ó CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). La disolución resultante ( $2.5 \times 10^{-2}$  M de azoxianisol,  $2.5 \times 10^{-2}$  M de PPh<sub>3</sub>) se mantiene a reflujo durante 8 horas, tras lo cual el azoxianisol se recupera inalterado. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 440$  nm en tolueno.

Se disuelven 0.2582 gramos (1 mmol) de azoxianisol y 2.6229 gramos (10 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de disolvente (DMF, Tolueno ó CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (relación molar Oxidante/Reductor de 1/10). La disolución resultante ( $2.5 \times 10^{-2}$  M de azoxianisol,  $2.5 \times 10^{-2}$  M de PPh<sub>3</sub>) se mantiene a reflujo durante 8 horas, tras lo cual el azoxianisol se recupera inalterado. La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 440$  nm en tolueno.

Operando del mismo modo para concentraciones  $2.5 \times 10^{-2}$  M,  $6.25 \times 10^{-2}$  M y  $12.5 \times 10^{-2}$  M y para relaciones molares Oxidante/Reductor de 1/1 y 1/10, los resultados son los mismos.

#### 5.8.2.1.2.- Influencia de la Temperatura

El seguimiento de la reacción se lleva a cabo mediante la toma, a intervalos de tiempo constantes, de alícuotas de 1 ml que son diluidas hasta 5 ml. Dicha disolución resultante es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis). La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 444$  nm.

### Azoxibenceno con PPh<sub>3</sub> (1/1) y MoO<sub>2</sub>(dpc)(HMPA)

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 0.2623 gramos (1 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de DMF (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0236 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(HMPA). Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $2.5 \times 10^{-2}$  M de azoxibenceno,  $2.5 \times 10^{-2}$  M de PPh<sub>3</sub>,  $1.25 \times 10^{-3}$  M de catalizador) se mantiene a 100°C.

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 0.2623 gramos (1 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de DMF (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0236 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(HMPA). Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $2.5 \times 10^{-2}$  M de azoxibenceno,  $2.5 \times 10^{-2}$  M de PPh<sub>3</sub>,  $1.25 \times 10^{-3}$  M de catalizador) se mantiene a 140°C.

### Azoxibenceno con PPh<sub>3</sub> (1/1) y MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMSO)

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 0.2623 gramos (1 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de DMF (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0185 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMSO). Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $2.5 \times 10^{-2}$  M de azoxibenceno,  $2.5 \times 10^{-2}$  M de PPh<sub>3</sub>,  $1.25 \times 10^{-3}$  M de catalizador) se mantiene a 100°C.

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 0.2623 gramos (1 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de DMF (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0185 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMSO). Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxibenceno, 2.5 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a 140°C.

**Tabla 5.11:**

Tanto por ciento de desoxigenación de Azoxibenceno, seguimiento realizado por UV-Vis a  $\lambda = 444$  nm  
 [catalizador] = 1.25 x 10<sup>-3</sup> M, [Azoxibenceno] = 2.5 x 10<sup>-2</sup> M, [PPh<sub>3</sub>] = 2.5 x 10<sup>-2</sup> M  
 Influencia de la Temperatura, DMF, Relación molar Oxidante/Reductor de 1/1

Catalizador Temperatura t (H)	MoO <sub>2</sub> (dpc)(HMPA)		MoO <sub>2</sub> (dpc)(DMSO)	
	100°C % Conversión	140°C % Conversión	100°C % Conversión	140°C % Conversión
0.0	1.069	1.050	1.510	1.760
0.5	1.247	—	2.230	—
1.0	1.826	7.240	2.670	5.590
1.5	2.272	—	3.030	—
2.0	2.361	12.400	3.070	8.970
3.0	—	17.130	—	15.700
4.0	—	20.730	—	18.280
5.0	—	25.230	—	21.400
6.0	—	28.200	—	24.500
7.0	—	31.160	—	27.590
10.0	—	35.700	—	35.080
11.0	—	37.750	—	36.990
12.0	—	41.940	—	40.690
13.0	—	43.720	—	46.390
17.0	11.046	—	11.760	—

### 5.8.2.1.3.- Influencia del Disolvente

El seguimiento de la reacción se lleva a cabo mediante la toma, a intervalos de tiempo constantes, de alícuotas de 1 ml que son diluidas hasta 5 ml. Dicha disolución resultante es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis). La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 446$  nm en tolueno, 444 nm en DMF y 445 nm en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### Azoxibenceno con PPh<sub>3</sub> (1/1) y MoO<sub>2</sub>(dpc)(HMPA)

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 0.2623 gramos (1 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de disolvente (DMF, Tolueno ó CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0236 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(HMPA). Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxibenceno, 2.5 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo (140°C en DMF, 110°C en Tolueno y 25°C en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

### Azoxibenceno con PPh<sub>3</sub> (1/1) y MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMSO)

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 0.2623 gramos (1 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de disolvente (DMF, Tolueno ó CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0186 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMSO). Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxibenceno, 2.5 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo (140°C en DMF, 110°C en Tolueno y 25°C en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

**Tabla 5.12:**

Tanto por ciento de desoxigenación de Azoxibenceno, seguimiento realizado por UV-Vis  
[catalizador] = 1.25 x 10<sup>-3</sup> M, [Azoxibenceno] = 2.5 x 10<sup>-2</sup> M, [PPh<sub>3</sub>] = 2.5 x 10<sup>-2</sup> M  
Influencia del disolvente, Relación molar Oxidante/Reductor de 1/1

Catalizador Disolvente t (H)	MoO <sub>2</sub> (dpc)(HMPA)			MoO <sub>2</sub> (dpc)(DMSO)		
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> % Conversión	DMF % Conversión	Tolueno % Conversión	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> % Conversión	DMF % Conversión	Tolueno % Conversión
0	0.000	1.050	0.880	0.000	1.760	1.450
1	—	7.240	23.760	—	5.590	21.950
2	—	12.400	45.720	—	8.970	40.740
3	—	17.130	58.920	—	15.700	52.930
4	—	20.730	66.840	—	18.280	61.340
5	—	25.230	74.230	—	21.400	67.360
6	—	28.200	78.540	—	24.500	71.320
7	—	31.160	—	—	27.590	—
10	—	35.700	—	—	35.080	—
11	—	37.750	—	—	36.990	—
12	0.916	41.940	—	0.786	40.690	—
13	—	43.720	—	—	46.390	—

#### 5.8.2.1.4.- Influencia de la Concentración

El seguimiento de la reacción se lleva a cabo mediante la toma, a intervalos de tiempo constantes, de alícuotas de 1 ml que son diluidas hasta 5 ml, 12.5 ml ó 25 ml en el caso del azoxibenceno, y de 0.5 ml que son diluidas hasta 12.5 ml ó 31.25 ml en el caso del azoxianisol. Dicha disolución resultante es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis). La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 446$  nm del azobenceno y  $\lambda = 440$  nm del azoanisol.

### Azoxibenceno con PPh<sub>3</sub> (1/1) y MoO<sub>2</sub>(dpc)(HMPA)

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 0.2623 gramos (1 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0236 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(HMPA). Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxibenceno, 2.5 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.



Se disuelven 0.4956 gramos (2.5 mmol) de azoxibenceno y 0.6557 gramos (2.5 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0590 gramos (0.125 mmol) de  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$ . Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $6.25 \times 10^{-2}$  M de azoxibenceno,  $6.25 \times 10^{-2}$  M de  $\text{PPh}_3$ ,  $3.125 \times 10^{-3}$  M de catalizador) se mantiene a reflujo de  $110^\circ\text{C}$ .

**Tabla 5.13:**

Tanto por ciento de desoxigenación de Azoxibenceno, seguimiento realizado por UV-Vis a  $\lambda = 446$  nm, Influencia de la concentración, Tolueno ( $110^\circ\text{C}$ ), Relación molar Oxidante/Reductor de 1/1

Catalizador	$\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$	
[catalizador]	$1.25 \cdot 10^{-3}$	$3.125 \cdot 10^{-3}$
[Azoxibenceno]	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$6.25 \cdot 10^{-2}$
[ $\text{PPh}_3$ ]	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$6.25 \cdot 10^{-2}$
t (H)	% Conversión	% Conversión
0.0	0.880	0.650
0.5	—	15.130
1.0	23.760	28.260
1.5	—	40.300
2.0	45.720	48.910
2.5	—	56.780
3.0	58.920	63.780
3.5	—	71.040
4.0	66.840	77.650
4.5	—	85.130
5.0	74.230	92.610
5.5	—	99.520
6.0	78.540	—

### Azoxibenceno con $\text{PPh}_3$ (1/10) y $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 2.6229 gramos (10 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/10). A dicha disolución se le introducen 0.0236 gramos (0.05 mmol) de  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$ . Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $2.5 \times 10^{-2}$  M de azoxibenceno,  $25 \times 10^{-2}$  M de  $\text{PPh}_3$ ,  $1.25 \times 10^{-3}$  M de catalizador) se mantiene a reflujo de  $110^\circ\text{C}$ .

Se disuelven 0.4956 gramos (2.5 mmol) de azoxibenceno y 6.5572 gramos (25 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/10). A dicha disolución se le introducen 0.0590 gramos (0.125 mmol) de  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$ . Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $6.25 \times 10^{-2}$  M de azoxibenceno,  $62.5 \times 10^{-2}$  M de  $\text{PPh}_3$ ,  $3.125 \times 10^{-3}$  M de catalizador) se mantiene a reflujo de  $110^\circ\text{C}$ .

### Azoxibenceno con $\text{PPh}_3$ (1/10) y $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 2.6229 gramos (10 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/10). A dicha disolución se le introducen 0.0186 gramos (0.05 mmol) de  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$ . Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $2.5 \times 10^{-2}$  M de azoxibenceno,  $25 \times 10^{-2}$  M de  $\text{PPh}_3$ ,  $1.25 \times 10^{-3}$  M de catalizador) se mantiene a reflujo de  $110^\circ\text{C}$ .

Se disuelven 0.4956 gramos (2.5 mmol) de azoxibenceno y 6.5572 gramos (25 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/10). A dicha disolución se le introducen 0.0464 gramos (0.125 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMSO). Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (6.25 x 10<sup>-2</sup> M de azoxibenceno, 62.5 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 3.125 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

**Tabla 5.14:**  
 Tanto por ciento de desoxigenación de Azoxibenceno. seguimiento realizado por UV-Vis a λ = 446 nm  
 [catalizador] = 1.25 x 10<sup>-3</sup> M. [Azoxibenceno] = 2.5 x 10<sup>-2</sup> M. [PPh<sub>3</sub>] = 2.5 x 10<sup>-2</sup> M  
 Influencia de la concentración. Tolueno (110°C). Relación molar Oxidante/Reductor de 1/10

MoO <sub>2</sub> (dpc)(HMPA)			MoO <sub>2</sub> (dpc)(DMSO)		
Catalizador	MoO <sub>2</sub> (dpc)(HMPA)		Catalizador	MoO <sub>2</sub> (dpc)(DMSO)	
[catalizador]	1.25 10 <sup>-3</sup>	3.125 10 <sup>-3</sup>	[catalizador]	1.25 10 <sup>-3</sup>	3.125 10 <sup>-3</sup>
[Azoxianisol]	2.5 10 <sup>-2</sup>	6.25 10 <sup>-2</sup>	[Azoxianisol]	2.5 10 <sup>-2</sup>	6.25 10 <sup>-2</sup>
[PPh <sub>3</sub> ]	25 10 <sup>-2</sup>	62.5 10 <sup>-2</sup>	[PPh <sub>3</sub> ]	25 10 <sup>-2</sup>	62.5 10 <sup>-2</sup>
t (H)	% Conversión	% Conversión	t (H)	% Conversión	% Conversión
0.00	0.884	0.680	0.00	1.066	0.770
0.10	18.978	—	0.15	27.071	—
0.20	39.083	—	0.25	42.166	—
0.30	54.724	—	0.35	54.102	—
0.40	68.190	—	0.45	63.577	—
0.50	78.729	36.840	0.50	—	44.910
0.60	86.007	—	0.55	71.329	—
0.70	92.800	—	0.65	77.644	—
0.80	98.550	—	0.75	83.511	—
0.90	99.880	—	0.85	88.105	—
1.00	100.000	53.130	0.95	92.084	—
1.50	—	64.020	1.15	96.260	—
2.00	—	71.070	1.35	100.000	—
2.50	—	78.190	1.50	—	78.230
3.00	—	85.300	2.00	—	85.180
3.50	—	92.960	3.00	—	95.550
4.00	—	99.800	4.00	—	99.640

### 5.8.2.1.5.- Influencia de las Impurezas

El seguimiento de la reacción se lleva a cabo mediante la toma, a intervalos de tiempo constantes, de alícuotas de 1 ml que son diluidas hasta 5 ml. Dicha disolución resultante es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis). La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a λ = 446 nm.

### Azoxibenceno con PPh<sub>3</sub> (1/1) y MoO<sub>2</sub>(dpc)(HMPA)

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 0.2623 gramos (1 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0236 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(HMPA). Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxibenceno, 2.5 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

**Azoxibenceno con PPh<sub>3</sub> (1/1) y MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMSO)**

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 0.2623 gramos (1 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0186 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMSO). Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $2.5 \times 10^{-2}$  M de azoxibenceno,  $2.5 \times 10^{-2}$  M de PPh<sub>3</sub>,  $1.25 \times 10^{-3}$  M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

**Tabla 5.15:**

Tanto por ciento de desoxigenación de Azoxibenceno, seguimiento realizado por UV-Vis a  $\lambda = 446$  nm  
 [catalizador] =  $1.25 \times 10^{-3}$  M, [Azoxibenceno] =  $2.5 \times 10^{-2}$  M, [PPh<sub>3</sub>] =  $2.5 \times 10^{-2}$  M  
 Influencia de las impurezas, Tolueno (110°C), Relación molar Oxidante/Reductor de 1/1

Tolueno t (H)	MoO <sub>2</sub> (dpc)(HMPA)		MoO <sub>2</sub> (dpc)(DMSO)	
	Comercial % Conversión	Purificado % Conversión	Comercial % Conversión	Purificado % Conversión
0.0	0.840	0.880	0.840	1.450
1.0	10.660	23.760	8.390	21.950
2.0	14.990	45.720	11.560	40.740
3.0	19.170	58.920	14.050	52.930
4.0	22.480	66.840	16.590	61.340
5.0	26.370	74.230	18.740	67.360
6.0	29.440	78.540	21.020	71.320
7.0	34.540	—	24.250	—
8.0	38.590	—	27.470	—

### 5.8.2.2.- DESOXIGENACION DE AZOXIBENCENO, CATALIZADA POR

El seguimiento de la reacción se lleva a cabo mediante la toma, a intervalos de tiempo constantes, de alícuotas de 1 ml que son diluidas hasta 5 ml. Dicha disolución resultante es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis). La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 446$  nm.

#### 5.8.2.2.1.- Ditiocarbamatos

##### Azoxibenceno con $\text{PPh}_3$ (1/1) y $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 0.2623 gramos (1 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0212 gramos (0.05 mmol) de  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ . Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $2.5 \times 10^{-2}$  M de azoxibenceno,  $2.5 \times 10^{-2}$  M de  $\text{PPh}_3$ ,  $1.25 \times 10^{-3}$  M de catalizador) se mantiene a reflujo de  $110^\circ\text{C}$ .

##### Azoxibenceno con $\text{PPh}_3$ (1/10) y $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 2.6229 gramos (10 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/10). A dicha disolución se le introducen 0.0212 gramos (0.05 mmol) de  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ . Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $2.5 \times 10^{-2}$  M de azoxibenceno,  $25 \times 10^{-2}$  M de  $\text{PPh}_3$ ,  $1.25 \times 10^{-3}$  M de catalizador) se mantiene a reflujo de  $110^\circ\text{C}$ .

##### Azoxibenceno con $\text{PPh}_3$ (1/1) y $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 0.2623 gramos (1 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0180 gramos (0.025 mmol) de  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ . Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $2.5 \times 10^{-2}$  M de azoxibenceno,  $2.5 \times 10^{-2}$  M de  $\text{PPh}_3$ ,  $1.25 \times 10^{-3}$  M de molibdeno) se mantiene a reflujo de  $110^\circ\text{C}$ .

##### Azoxibenceno con $\text{PPh}_3$ (1/10) y $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 2.6229 gramos (10 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/10). A dicha disolución se le introducen 0.0180 gramos (0.025 mmol) de  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ . Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $2.5 \times 10^{-2}$  M de azoxibenceno,  $25 \times 10^{-2}$  M de  $\text{PPh}_3$ ,  $1.25 \times 10^{-3}$  M de molibdeno) se mantiene a reflujo de  $110^\circ\text{C}$ .

**Azoxibenceno con PPh<sub>3</sub> (1/1) y MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 0.2623 gramos (1 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0320 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxibenceno, 2.5 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

**Azoxibenceno con PPh<sub>3</sub> (1/10) y MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 2.6229 gramos (10 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/10). A dicha disolución se le introducen 0.0320 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxibenceno, 25 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

**Tabla 5.16:**

Tanto por ciento de desoxigenación de Azoxibenceno, seguimiento realizado por UV-Vis a  $\lambda = 446$  nm [catalizador] = 1.25 x 10<sup>-3</sup> M, [Azoxibenceno] = 2.5 x 10<sup>-2</sup> M, [PPh<sub>3</sub>] = 2.5 x 10<sup>-2</sup> M y 25 x 10<sup>-2</sup> M Ditiocarbamatos, Tolueno (110°C), Relación molar Oxidante/Reductor de 1/1 y 1/10

[PPh <sub>3</sub> ] t (H)	MoO <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		MoO <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> CNCy <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
	1 / 1 2.5 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.	1 / 10 25 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.	1 / 1 2.5 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.	1 / 10 25 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.	1 / 1 2.5 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.	1 / 10 25 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.
0.0	0.970	1.360	0.920	1.610	1.580	1.530
0.5	14.080	23.360	—	19.090	8.230	20.300
1.0	27.190	43.020	24.160	38.220	12.450	53.360
1.5	—	58.300	—	52.300	—	86.640
2.0	45.940	70.000	42.770	64.040	20.860	98.340
2.5	—	80.090	—	73.130	—	98.940
3.0	59.930	86.400	57.990	79.430	28.640	99.740
3.5	—	91.700	—	85.650	—	—
4.0	69.830	95.660	68.460	89.700	35.070	—
4.5	—	98.770	—	93.650	—	—
5.0	78.760	—	76.780	95.870	40.740	—
5.5	—	—	—	99.090	—	—
6.0	84.880	—	83.510	—	45.190	—

**5.8.2.2.2.- Dipicolinatos****Azoxibenceno con PPh<sub>3</sub> (1/1) y MoO<sub>2</sub>(dpc)(HMPA)**

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 0.2623 gramos (1 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0236 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(HMPA). Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxibenceno, 2.5 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

**Azoxibenceno con PPh<sub>3</sub> (1/10) y MoO<sub>2</sub>(dpc)(HMPA)**

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 2.6229 gramos (10 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/10). A dicha disolución se le introducen 0.0236 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(HMPA). Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxibenceno, 25 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

**Azoxibenceno con PPh<sub>3</sub> (1/1) y MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMSO)**

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 0.2623 gramos (1 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0186 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMSO). Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxibenceno, 2.5 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

**Azoxibenceno con PPh<sub>3</sub> (1/10) y MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMSO)**

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 2.6229 gramos (10 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/10). A dicha disolución se le introducen 0.0186 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMSO). Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxibenceno, 25 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

**Tabla 5.17:**

Tanto por ciento de desoxigenación de Azoxibenceno, seguimiento realizado por UV-Vis a λ = 446 nm [catalizador] = 1.25 x 10<sup>-3</sup> M, [Azoxibenceno] = 2.5 x 10<sup>-2</sup> M, [PPh<sub>3</sub>] = 2.5 x 10<sup>-2</sup> M y 25 x 10<sup>-2</sup> M Dipicolinatos, Tolueno (110°C), Relación molar Oxidante/Reductor de 1/1 y 1/10

		MoO <sub>2</sub> (dpc)(HMPA)		MoO <sub>2</sub> (dpc)(DMSO)	
		1 / 1	1 / 10	1 / 1	1 / 10
		2.5 x 10 <sup>-2</sup>	25 x 10 <sup>-2</sup>	2.5 x 10 <sup>-2</sup>	25 x 10 <sup>-2</sup>
[PPh <sub>3</sub> ]		% Conver.	% Conver.	% Conver.	% Conver.
t (H)	t (min)				
0.00	0	0.880	0.884	1.450	1.066
0.05	3	—	11.220	—	10.172
0.15	9	—	29.172	—	27.071
0.25	15	—	45.936	—	42.166
0.35	21	—	61.000	—	54.102
0.45	27	—	73.280	—	63.577
0.55	33	—	81.576	—	71.329
0.65	39	—	88.956	—	77.644
0.75	45	—	95.964	—	83.511
0.85	51	—	99.350	—	88.105
0.95	57	—	100.000	—	92.084
1.05	63	—	—	—	94.000
1.15	69	—	—	—	96.260
1.25	75	—	—	—	98.769
1.35	81	—	—	—	100.000
2.00	120	45.720	—	40.740	—
3.00	180	58.920	—	52.930	—
4.00	240	66.840	—	61.340	—
5.00	300	74.230	—	67.360	—
6.00	360	78.540	—	71.320	—

**5.8.2.2.3.- Haluros****Azoxibenceno con PPh<sub>3</sub> (1/1) y MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>**

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 0.2623 gramos (1 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0178 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>. Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxibenceno, 2.5 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

**Azoxibenceno con PPh<sub>3</sub> (1/10) y MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>**

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 2.6229 gramos (10 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/10). A dicha disolución se le introducen 0.0178 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>. Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxibenceno, 25 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

**Azoxibenceno con PPh<sub>3</sub> (1/10) y MoO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>**

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 2.6229 gramos (10 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/10). A dicha disolución se le introducen 0.0161 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>. Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxibenceno, 25 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

**Azoxibenceno con PPh<sub>3</sub> (1/10) y MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>**

Se disuelven 0.1982 gramos (1 mmol) de azoxibenceno y 2.6229 gramos (10 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/10). A dicha disolución se le introducen 0.022 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>. Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxibenceno, 25 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

---

Tabla 5.18:

Tanto por ciento de desoxigenación de Azoxibenceno, seguimiento realizado por UV-Vis a  $\lambda = 446$  nm  
 [catalizador] =  $1.25 \times 10^{-3}$  M, [Azoxibenceno] =  $2.5 \times 10^{-2}$  M, [PPh<sub>3</sub>] =  $2.5 \times 10^{-2}$  M y  $25 \times 10^{-2}$  M  
 Haluros, Tolueno (110°C), Relación molar Oxidante/Reductor de 1/1 y 1/10

t (H)	[PPh <sub>3</sub> ] t (min)	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub>		MoO <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub>	MoO <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub>
		1 / 1 2.5 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.	1 / 10 25 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.	1 / 10 25 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.	1 / 10 25 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.
0.000	0	0.750	1.100	1.232	1.019
0.050	3	—	—	—	45.750
0.100	6	—	43.630	—	—
0.150	9	—	—	—	73.470
0.225	14	—	60.790	—	—
0.250	15	—	—	5.720	83.700
0.300	18	—	66.530	—	—
0.350	21	—	—	—	90.758
0.400	24	—	73.670	—	—
0.450	27	—	—	—	95.628
0.500	30	22.880	78.390	—	—
0.550	33	—	—	—	100.000
0.600	36	—	82.140	—	—
0.800	48	—	88.270	—	—
1.000	60	32.600	92.720	—	—
1.400	84	—	98.390	—	—
1.800	108	—	100.000	—	—
2.000	120	42.110	—	—	—
4.000	240	53.150	—	28.028	—
6.000	360	60.240	—	—	—



### 5.8.2.3.- DESOXIGENACION DE AZOXIANISOL, CATALIZADA POR

El seguimiento de la reacción se lleva a cabo mediante la toma, a intervalos de tiempo constantes, de alícuotas de 0.5 ml que son diluidas hasta 12.5 ml. Dicha disolución resultante es introducida en el aparato de medida (espectrofotómetro UV-Vis). La reacción es seguida por la variación en la intensidad de la banda a  $\lambda = 440$  nm.

#### 5.8.2.3.1.- Ditiocarbamatos

##### Azoxianisol con $\text{PPh}_3$ (1/1) y $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$

Se disuelven 0.2582 gramos (1 mmol) de azoxianisol y 0.2623 gramos (1 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0212 gramos (0.05 mmol) de  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ . Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $2.5 \times 10^{-2}$  M de azoxianisol,  $2.5 \times 10^{-2}$  M de  $\text{PPh}_3$ ,  $1.25 \times 10^{-3}$  M de catalizador) se mantiene a reflujo de  $110^\circ\text{C}$ .

##### Azoxianisol con $\text{PPh}_3$ (1/10) y $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$

Se disuelven 0.2582 gramos (1 mmol) de azoxianisol y 2.6229 gramos (10 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/10). A dicha disolución se le introducen 0.0212 gramos (0.05 mmol) de  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$ . Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $2.5 \times 10^{-2}$  M de azoxianisol,  $25 \times 10^{-2}$  M de  $\text{PPh}_3$ ,  $1.25 \times 10^{-3}$  M de catalizador) se mantiene a reflujo de  $110^\circ\text{C}$ .

##### Azoxianisol con $\text{PPh}_3$ (1/1) y $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$

Se disuelven 0.2582 gramos (1 mmol) de azoxianisol y 0.2623 gramos (1 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0180 gramos (0.025 mmol) de  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ . Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $2.5 \times 10^{-2}$  M de azoxianisol,  $2.5 \times 10^{-2}$  M de  $\text{PPh}_3$ ,  $1.25 \times 10^{-3}$  M de molibdeno) se mantiene a reflujo de  $110^\circ\text{C}$ .

##### Azoxianisol con $\text{PPh}_3$ (1/10) y $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$

Se disuelven 0.2582 gramos (1 mmol) de azoxianisol y 2.6229 gramos (10 mmol) de  $\text{PPh}_3$  en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/10). A dicha disolución se le introducen 0.0180 gramos (0.025 mmol) de  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_4$ . Se toma el momento de la introducción del catalizador como  $t = 0$ . La disolución resultante ( $2.5 \times 10^{-2}$  M de azoxianisol,  $25 \times 10^{-2}$  M de  $\text{PPh}_3$ ,  $1.25 \times 10^{-3}$  M de molibdeno) se mantiene a reflujo de  $110^\circ\text{C}$ .

---

**Azoxianisol con PPh<sub>3</sub> (1/1) y MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**

Se disuelven 0.2582 gramos (1 mmol) de azoxianisol y 0.2623 gramos (1 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0320 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxianisol, 2.5 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

**Azoxianisol con PPh<sub>3</sub> (1/10) y MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**

Se disuelven 0.2582 gramos (1 mmol) de azoxianisol y 2.6229 gramos (10 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/10). A dicha disolución se le introducen 0.0320 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>CNCy<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxianisol, 25 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

**Tabla 5.19:**

Tanto por ciento de conversión de Azoxianisol en Azoanisol, seguimiento realizado por UV-Vis a λ = 440 nm [catalizador] = 1.25 x 10<sup>-3</sup> M, [Azoxianisol] = 2.5 x 10<sup>-2</sup> M, [PPh<sub>3</sub>] = 2.5 x 10<sup>-2</sup> M y 25 x 10<sup>-2</sup> M Ditiocarbamatos, Tolueno (110°C), Relación molar Oxidante/Reductor de 1/1 y 1/10

[PPh <sub>3</sub> ] t (H)	MoO <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>		Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (S <sub>2</sub> CNEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		MoO <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> CNCy <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	
	1 / 1	1 / 10	1 / 1	1 / 10	1 / 1	1 / 10
	2.5 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.	25 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.	2.5 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.	25 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.	2.5 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.	25 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.
0	2.24	1.28	1.44	1.48	1.89	2.15
0.5	—	—	3.80	6.60	4.31	15.00
1.0	9.24	21.96	7.48	15.12	6.63	44.85
1.50	13.28	33.64	11.40	21.96	8.94	79.60
2.0	17.48	44.68	14.52	27.16	11.57	86.45
2.5	21.36	55.32	17.64	31.80	13.42	89.80
3.0	—	65.00	20.44	36.28	15.36	91.20
3.5	28.40	74.80	23.04	39.36	16.89	92.50
4.0	31.60	82.16	25.64	41.56	18.20	94.65
4.5	—	88.72	27.80	43.28	19.52	99.00
5.0	39.24	94.76	30.08	45.48	20.63	—
5.5	42.76	97.60	31.80	47.44	—	—
6.0	45.72	99.16	33.92	49.68	—	—
6.5	—	—	35.92	51.16	—	—

**5.8.2.3.2.- Dipicolinatos**

**Azoxianisol con PPh<sub>3</sub> (1/1) y MoO<sub>2</sub>(dpc)(HMPA)**

Se disuelven 0.2582 gramos (1 mmol) de azoxianisol y 0.2623 gramos (1 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0236 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(HMPA). Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxianisol, 2.5 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

**Azoxianisol con PPh<sub>3</sub> (1/10) y MoO<sub>2</sub>(dpc)(HMPA)**

Se disuelven 0.2582 gramos (1 mmol) de azoxianisol y 2.6229 gramos (10 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/10). A dicha disolución se le introducen 0.0236 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(HMPA). Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxianisol, 25 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

**Azoxianisol con PPh<sub>3</sub> (1/1) y MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMSO)**

Se disuelven 0.2582 gramos (1 mmol) de azoxianisol y 0.2623 gramos (1 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0186 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMSO). Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxianisol, 2.5 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

**Azoxianisol con PPh<sub>3</sub> (1/10) y MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMSO)**

Se disuelven 0.2582 gramos (1 mmol) de azoxianisol y 2.6229 gramos (10 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/10). A dicha disolución se le introducen 0.0186 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMSO). Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxianisol, 25 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

**Tabla 5.20:**

Tanto por ciento de conversión de Azoxianisol en Azoanisol, seguimiento realizado por UV-Vis a  $\lambda = 440$  nm [catalizador] = 1.25 x 10<sup>-3</sup> M, [Azoxianisol] = 2.5 x 10<sup>-2</sup> M, [PPh<sub>3</sub>] = 2.5 x 10<sup>-2</sup> M y 25 x 10<sup>-2</sup> M Dipicolinatos, Tolueno (110°C), Relación molar Oxidante/Reductor de 1/1 y 1/10

[PPh <sub>3</sub> ]		MoO <sub>2</sub> (dpc)(HMPA)		MoO <sub>2</sub> (dpc)(DMSO)	
		1 / 1	1 / 10	1 / 1	1 / 10
t (H)	t (min)	2.5 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.	25 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.	2.5 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.	25 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.
0.0	0	1.93	2.12	2.32	2.32
0.5	30	8.66	37.87	9.74	35.09
1.0	60	19.14	64.47	19.35	57.15
1.5	90	27.81	80.11	29.41	72.63
2.0	120	36.48	89.86	38.70	81.99
2.5	150	43.32	92.41	47.41	89.99
3.0	180	48.84	95.50	54.83	95.15
3.5	210	53.87	96.17	61.21	98.44
4.0	240	57.57	97.62	66.70	99.79
4.5	270	60.41	97.79	69.40	99.86
5.0	300	64.84	97.92	73.08	99.86
5.5	330	65.87	98.23	—	—
6.0	360	67.50	—	—	—

5.8.2.3.3.- Haluros

Azoxianisol con PPh<sub>3</sub> (1/1) y MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>

Se disuelven 0.2582 gramos (1 mmol) de azoxianisol y 0.2623 gramos (1 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/1). A dicha disolución se le introducen 0.0178 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>. Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxianisol, 2.5 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

Azoxianisol con PPh<sub>3</sub> (1/10) y MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>

Se disuelven 0.2582 gramos (1 mmol) de azoxianisol y 2.6229 gramos (10 mmol) de PPh<sub>3</sub> en 40 ml de tolueno (relación molar Oxidante/Reductor de 1/10). A dicha disolución se le introducen 0.0178 gramos (0.05 mmol) de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(DMSO)<sub>2</sub>. Se toma el momento de la introducción del catalizador como t = 0. La disolución resultante (2.5 x 10<sup>-2</sup> M de azoxianisol, 25 x 10<sup>-2</sup> M de PPh<sub>3</sub>, 1.25 x 10<sup>-3</sup> M de catalizador) se mantiene a reflujo de 110°C.

Tabla 5.21:

Tanto por ciento de conversión de Azoxianisol en Azoanisol, seguimiento realizado por UV-Vis a λ = 440 nm [catalizador] = 1.25 x 10<sup>-3</sup> M, [Azoxianisol] = 2.5 x 10<sup>-2</sup> M, [PPh<sub>3</sub>] = 2.5 x 10<sup>-2</sup> M y 25 x 10<sup>-2</sup> M Haluros, Tolueno (110°C), Relación molar Oxidante/Reductor de 1/1 y 1/10

t (H)	[PPh <sub>3</sub> ]	t (min)	MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (DMSO) <sub>2</sub>	
			1 / 1 2.5 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.	1 / 10 25 x 10 <sup>-2</sup> % Conver.
0.000		0	1.93	2.17
0.166		10	14.28	49.44
0.333		20	21.68	69.83
0.500		30	25.83	80.56
0.666		40	28.51	89.56
0.833		50	31.35	93.83
1.000		60	33.17	97.22
1.250		75	35.56	97.61
1.500		90	37.61	99.11
2.000		120	40.91	—
2.500		150	44.95	—
3.000		180	48.00	—
3.500		210	51.21	—



## **6.- CONCLUSIONES**



- 1.- Las disoluciones acuosas de  $\text{MoO}_3$  en  $\text{HCl}$  constituyen un excelente producto de partida para la síntesis de compuestos de adición de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  con ligandos capaces de desplazar al agua de la esfera de coordinación del molibdeno. Los aductos  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{DMF}$ ,  $\text{DMSO}$ ) se obtienen muy fácilmente de este modo con rendimientos elevados y han mostrado su utilidad en la síntesis de numerosos complejos de oxomolibdeno.
- 2.- El cloruro de dioxomolibdeno hidratado,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ , puede aislarse de modo sencillo desde la disolución acuosa de  $\text{MoO}_3$  en  $\text{HCl}$  en presencia de éteres. Los éteres, en particular los multidentados, juegan un papel importante en la estabilización de esta especie. Se han aislado y caracterizado un buen número de aductos de esfera externa de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  con los éteres más comunes (dietiléter, dioxano, veratrol, glima, diglima, triglima y tetraglima).
- 3.- La eliminación de éter en  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Et}_2\text{O})_2$  conduce a la obtención de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  aunque esta especie es de difícil cristalización y escasa estabilidad.
- 4.- La determinación estructural de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{diglima})_2$  ha confirmado que la interacción entre el complejo octaédrico *cis-trans-cis*- $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  y los éteres se produce a través de enlaces de hidrógeno implicando las moléculas de agua coordinadas y el éter. Las unidades  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{eter})_x$  interaccionan débilmente entre sí, y el entorno hidrófobo creado sobre el  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  por la diglima sería responsable de la solubilidad de estos compuestos en disolventes orgánicos.
- 5.- Los estudios de estos compuestos mediante RMN  $^1\text{H}$  ponen de manifiesto que en disolventes no coordinantes se establece una competencia entre las moléculas de agua y las del poliéter por la esfera de coordinación del molibdeno. Este comportamiento sugiere que la deshidratación de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{eter})_x$  puede realizarse evitando la hidrólisis.
- 6.- Se ha comprobado que la deshidratación de los compuestos  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{eter})_x$  permite aislar un buen número de aductos del tipo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{eter})_x$  con rendimientos prácticamente cuantitativos. A su vez estos compuestos muestran en general una gran avidez por el agua, de modo que al aire regeneran los hidratos de origen.
- 7.- La deshidratación de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{Et}_2\text{O})_2$  puede realizarse mediante  $\text{CaCl}_2$  anhidro lo que permite obtener una disolución rigurosamente anhidra de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  en dietiléter. Esta disolución es especialmente útil para la preparación de prácticamente cualquier tipo de aductos de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ . Se ha abierto así una nueva vía extraordinariamente simple y económica para acceder a la química del  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  en medios no acuosos.



- 8.- Se han preparado nuevos tipos de haluros de oxomolibdeno(IV) haciendo uso de la facilidad con que  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  puede transferir un átomo de oxígeno a ligandos P-dadores y de reacciones de sustitución.
  - 9.- A partir de las disoluciones de  $\text{MoO}_3$  en  $\text{HCl}$  se ha abierto una nueva vía de acceso a compuestos de oxomolibdeno(V), mostrando que los aductos de  $\text{MoOCl}_3$  con  $\text{OPPh}_3$  y Bipy, previamente descritos, no habían sido bien caracterizados.
  - 10.- A partir de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_2$  se ha preparado una familia de dipicolinatos del tipo  $\text{MoO}_2(\text{dpc})\text{L}$  ( $\text{L} = \text{DMF}, \text{DMSO}, \text{HMPA}, \text{PyO}, \text{OPPh}_3, \text{Py}, \text{Bipy}, \text{Et}_3\text{N}, \text{Pr}_3\text{N}, \text{Bu}_3\text{N}$ ) que a su vez han servido para la preparación de los complejos de molibdeno(V) de composición  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{L})_2$  vía transferencia de oxígeno.
  - 11.- Se ha comprobado que los haluros de dioxomolibdeno(VI) muestran actividad catalítica en reacciones de transferencia de oxígeno. A temperaturas próximas a la ambiente el fluoruro es prácticamente inactivo pero tanto el cloruro como el bromuro son más activos que los ditiocarbamatos.
  - 12.- El estudio cinético de la reacción entre  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{PPh}_3$  en DMF pone de manifiesto que la constante de velocidad es del mismo orden de magnitud, aunque superior, a la análoga implicando el dietilditiocarbamato.
  - 13.- Se ha realizado por primera vez un estudio cinético de la reacción de oxidación de un complejo de oxomolibdeno(IV),  $\text{MoOCl}_2$ , con DMSO en DMF. La constante de velocidad se ha comprobado que es del mismo orden de magnitud que la correspondiente al proceso de reducción. Por consiguiente tanto la reducción de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  como la oxidación de  $\text{MoOCl}_2$  son de similar importancia en las reacciones de transferencia de oxígeno entre DMSO y  $\text{PPh}_3$  catalizadas por los cloruros de oxomolibdeno(IV, VI).
  - 14.- Se ha comprobado que los cloruros de oxomolibdeno(IV, VI) pueden recuperarse inalterados al final de las transformaciones por ellos catalizadas, mostrando una gran resistencia a la degradación. No obstante la presencia de fluoruro produce la inactivación del catalizador, aunque éste puede ser regenerado mediante adición de exceso de un cloruro alcalino a la disolución.
  - 15.- Se ha comprobado que el  $\text{MoOCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$  no participa en reacciones de transferencia de oxígeno en medios apróticos.
-

- 
- 16.- Los dipicolinatos de dioxomolibdeno no muestran gran actividad catalítica en reacciones de transferencia de oxígeno a temperatura ambiente. No obstante por encima de 100°C muestran similar actividad a los haluros y ditiocarbamatos.
  - 17.- No se ha detectado en ninguno de los procesos de transferencia de oxígeno implicando dipicolinatos la formación de especies de molibdeno(IV). En cambio los dipicolinatos de oxomolibdeno(V) son fácilmente preparables y son el producto final de las reacciones que operan con exceso de  $\text{PPh}_3$ .
  - 18.- Como conclusión, ha quedado patente que varios complejos de oxomolibdeno sin ligandos S-dadores pueden utilizarse como catalizadores en reacciones de transferencia de oxígeno y que algunos de ellos muestran superior actividad y resistencia a la inactivación que los ditiocarbamatos.
  - 19.- Se ha mostrado que estos compuestos pueden utilizarse para la desoxigenación de azoxiderivados con  $\text{PPh}_3$ , proceso que no es sencillo cuando se hallan funcionalizados.
-



## **7.- APENDICES**



## **7.1.- ECUACIONES CINETICAS**



Las reacciones de primer orden son extremadamente comunes<sup>321</sup> y forman el grueso de los estudios cinéticos realizados. La velocidad de desaparición del reactivo R disminuye al disminuir la concentración de R. Esto expresado de forma diferencial sería la ecuación (ec. 1):

$$\boxed{\frac{-d[R]}{dt} = k [R]} \quad (\text{ec. 1})$$

$$\frac{-d[R]}{[R]} = k dt$$

$$\frac{d[R]}{[R]} = -k dt$$

$$d(\ln [R]) = -k dt$$

$$\ln [R]_o^t = -k_o^t$$

$$\ln [R]_t - \ln [R]_o = -k (t - 0)$$

$$\boxed{\ln \frac{[R]_t}{[R]_o} = -k t} \quad (\text{ec. 2})$$

La ecuación (ec. 2) es la forma integrada de la ecuación (ec. 1). Aplicando ésta a las condiciones de Pseudoprimer orden en que transcurre el proceso seguido por RMN <sup>31</sup>P (apartado 4.1.2)



para el proceso (a), se puede reescribir la ecuación (ec. 1), que tomaría la forma genérica:

$$\boxed{\frac{-d[\text{PPh}_3]}{dt} = k_2 [\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2]^m [\text{PPh}_3]^n} \quad (\text{ec. 3})$$

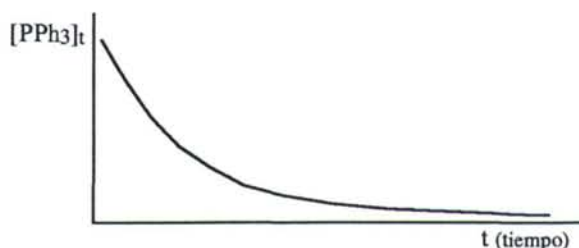
Asumiendo órdenes de reacción para ambos reactivos,  $m = n = 1$ , y asumiendo (disolución incolora, apartado 4.1.2) que  $[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}] \approx 0$  ( $[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}] = \text{cte}$ ), quedaría en la forma:

$$\boxed{\frac{-d[\text{PPh}_3]}{dt} = k_1^{\text{Obs}} [\text{PPh}_3]} \quad (\text{ec. 4})$$

$$k_1^{\text{Obs}} = k_2 [\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2]$$

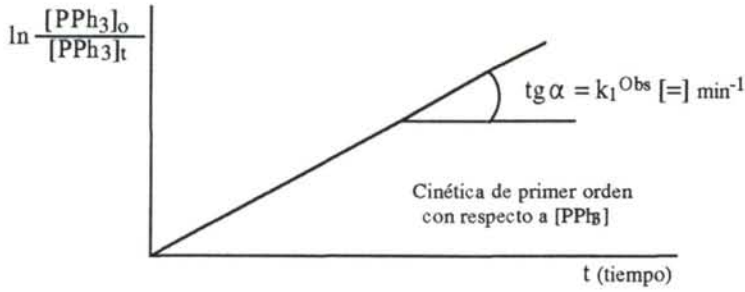
La ecuación (ec. 4) es análoga a la ecuación (ec. 1) y por un procedimiento similar puede llegarse a la forma integrada correspondiente, ecuación (ec. 5), análoga a la ecuación (ec. 2).

$$\boxed{\ln \frac{[\text{PPh}_3]_t}{[\text{PPh}_3]_o} = -k_1^{\text{Obs}} t} \quad (\text{ec. 5})$$





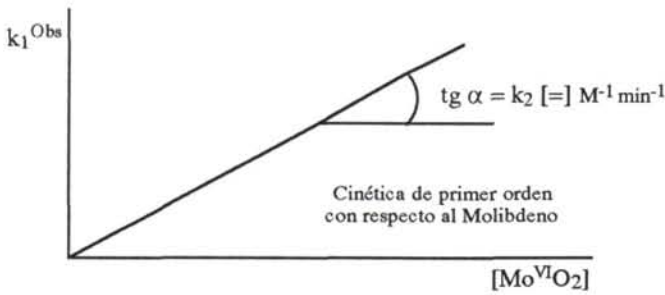
$$\begin{aligned}\ln \frac{[\text{PPh}_3]_t}{[\text{PPh}_3]_o} &= \ln [\text{PPh}_3]_t - \ln [\text{PPh}_3]_o = -k_1^{\text{Obs}} t \\ &= \ln [\text{PPh}_3]_o - \ln [\text{PPh}_3]_t = k_1^{\text{Obs}} t\end{aligned}$$



$$\ln \frac{[\text{PPh}_3]_o}{[\text{PPh}_3]_t} = k_1^{\text{Obs}} t$$

(ec. 6)

Dado que  $k_1^{\text{Obs}} = k_2 [\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2]$ , y operando con varias concentraciones distintas de catalizador, se llega a obtener el valor de la constante de segundo orden  $k_2$ .



$$k_1^{\text{Obs}} = k_2 [\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2]$$

## Seguimiento por UV-Vis. Reacciones de reducción

La absorbancia para una especie sencilla en disolución<sup>321</sup> está directamente relacionada con su concentración según la Ley de Lamber-Beer, ecuación (ec. 7).

$$A = \epsilon l c = \log \frac{I_o}{I_t} \quad (\text{ec. 7})$$

$I_o$  = Intensidad incidente a cierta  $\lambda$

$I_t$  = Intensidad transmitida a cierta  $\lambda$

$\epsilon$  = Coeficiente de extinción molar a cierta  $\lambda$

$l$  = Longitud de la celda, normalmente 1 cm

$c$  = Concentración molar

Al ser la absorbancia una propiedad aditiva, la presencia de varias especies supondría que la ecuación (ec. 7) se modificaría en la forma:

$$A = \epsilon_1 l c_1 + \epsilon_2 l c_2 + \epsilon_3 l c_3 + \dots = \sum \epsilon_i l c_i \quad (\text{ec. 8})$$

y por lo tanto es posible cuantizar los cambios en la concentración de un reactivo o producto específico por los cambios en la absorbancia de la mezcla de reacción.

No es difícil demostrar que la absorbancia puede ser utilizada directamente para la medida de constantes de velocidad de primer orden, sin convertirla en concentraciones. Así, si consideramos el proceso  $R \longrightarrow P$ , y prescindiendo de los corchetes,

$$\boxed{t = 0 \quad A_0 = \epsilon_R R_0 + \epsilon_P P_0} \quad (\text{ec. 9})$$

$$\boxed{t = t \quad A_t = \epsilon_R R_t + \epsilon_P P_t} \quad (\text{ec. 10})$$

en el equilibrio ( $t = \infty$ )

$$\boxed{t = \infty \quad A_\infty = \epsilon_P P_\infty = \epsilon_P (R_0 + P_0) = \epsilon_P (R_t + P_t)} \quad (\text{ec. 11})$$

Por lo tanto

$$A_0 - A_\infty = \epsilon_R R_0 + \epsilon_P P_0 - \epsilon_P R_0 + \epsilon_P P_0 = \epsilon_R R_0 + \epsilon_P R_0 = (\epsilon_R - \epsilon_P) R_0$$

$$\boxed{R_0 = \frac{A_0 - A_\infty}{\epsilon_R - \epsilon_P}} \quad (\text{ec. 12})$$

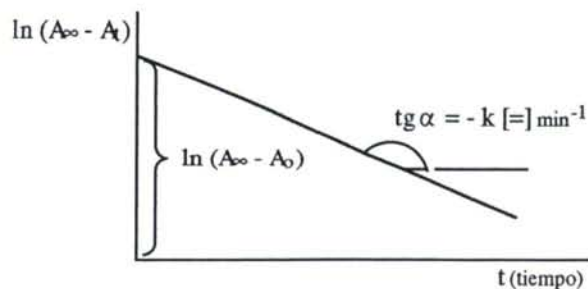
$$A_t - A_\infty = \epsilon_R R_t + \epsilon_P P_t - \epsilon_P R_t + \epsilon_P P_t = \epsilon_R R_t + \epsilon_P R_t = (\epsilon_R - \epsilon_P) R_t$$

$$\boxed{R_t = \frac{A_t - A_\infty}{\epsilon_R - \epsilon_P}} \quad (\text{ec. 13})$$

Para cinéticas de primer orden,<sup>321</sup> se cumple la ecuación (ec. 2) en la que se pueden sustituir las concentraciones por sus expresiones dadas en las ecuaciones (ec. 12) y (ec. 13)

$$\ln \frac{R_t}{R_0} = \ln \frac{\frac{A_t - A_\infty}{\epsilon_R - \epsilon_P}}{\frac{A_0 - A_\infty}{\epsilon_R - \epsilon_P}} = \ln \frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty} = \ln \frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0}$$

$$\boxed{\ln \frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0} = -k_1^{\text{Obs}} t} \quad (\text{ec. 14})$$



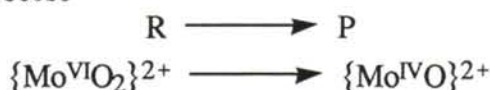
$$\boxed{\ln (A_\infty - A_t) = -k_1^{\text{Obs}} t + \ln (A_\infty - A_0)} \quad (\text{ec. 15})$$

No obstante, para órdenes de reacción distintos de "1", es necesario conocer los valores de  $\epsilon$  para cada una de las especies implicadas.<sup>38</sup>

Aplicando esto al estudio de las cinéticas de reducción donde la absorbancia aumenta con el tiempo,



la ecuación (ec. 1) para el proceso



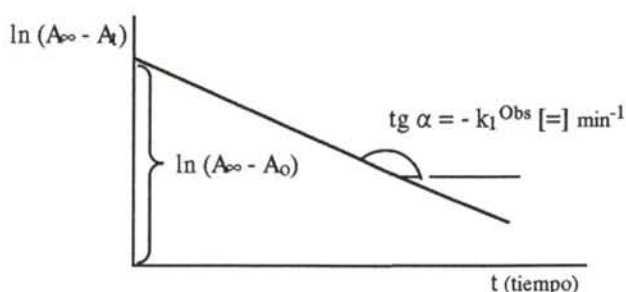
en condiciones de Pseudoprimer orden (exceso de reductor) tendría la forma

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2]}{dt} &= k_2 [\text{PPh}_3] [\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2] = k_1^{\text{Obs}} [\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2] \\ k_1^{\text{Obs}} &= k_2 [\text{PPh}_3] \end{aligned}$$

Aplicando las ecuaciones (ec. 9), (ec. 10) y (ec. 11) se puede llegar a una ecuación análoga a la (ec. 14)

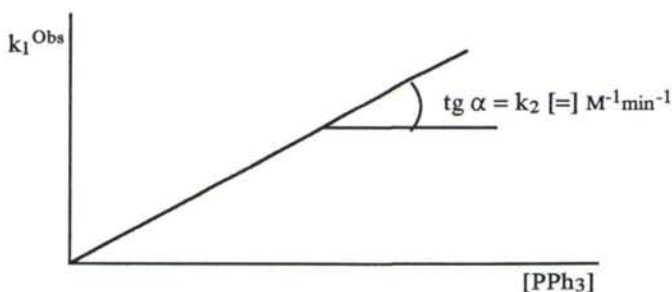
$$\boxed{\ln \frac{A_\infty - A_t}{A_\infty - A_0} = -k_1^{\text{Obs}} t} \quad (\text{ec. 16})$$

$$\boxed{\ln (A_\infty - A_t) = -k_1^{\text{Obs}} t + \ln (A_\infty - A_0)}$$



de donde se puede sacar el valor de  $k_1^{\text{Obs}}$  con unidades de  $t^{-1}$ .

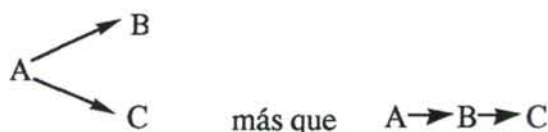
Dado que  $k_1^{\text{Obs}} = k_2 [\text{PPh}_3]$ , y operando con varias concentraciones distintas de fosfina, se llega a obtener el valor de la constante de segundo orden  $k_2$ .



$$\boxed{k_1^{\text{Obs}} = k_2 [\text{PPh}_3]}$$

En este caso, y más tarde en la oxidación, la aparición o no de un punto isobéptico a lo largo de la reacción es muy informativo. Los puntos isobépticos son longitudes de onda a las que las absorbancias permanecen constantes cuando la concentración de reactivos y productos se altera como consecuencia del avance de la reacción. La aparición de uno o más isobépticos en la reacción sugiere fuertemente que el reactivo original está siendo reemplazado por uno o varios productos, tal que estos siempre están en una relación estrictamente constante.<sup>321</sup>

El isobéptico implica la ausencia de cantidades apreciables de intermedios de reacción, apoyando así un esquema



o bien este último con una concentración de la especie B prácticamente nula ( $[\text{B}] \approx 0$ ).

La realización de estos experimentos a distintas temperaturas, permite obtener los parámetros de activación<sup>321</sup> mediante la Ecuación de Eyring, expresada en la ecuación (ec. 20).

$$k = \frac{KT}{h} e^{-\frac{\Delta H^\#}{RT}} e^{\frac{\Delta S^\#}{R}} \quad (\text{ec. 20})$$

$k$  = Constante de velocidad

$K$  = Constante de Boltzmann

$h$  = Constante de Planck

$R$  = Constante de los gases,  $8.3144 \text{ Jul K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$T$  = Temperatura absoluta (en grados K)

$\Delta S^\#$  = Entropía de activación,  $\text{Jul K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$\Delta H^\#$  = Entalpía de activación,  $\text{Jul mol}^{-1}$

Dividiendo por  $T$ , y tomando logaritmos neperianos, se llega a la expresión

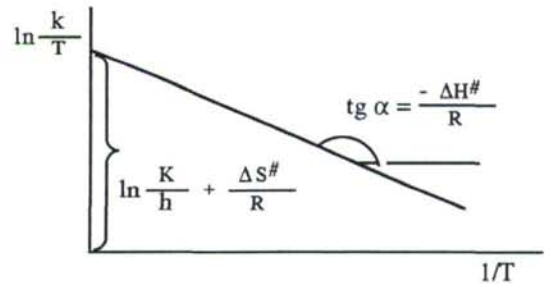
$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{K}{h} - \frac{\Delta H^\#}{RT} + \frac{\Delta S^\#}{R} \quad (\text{ec. 21})$$

que se puede poner en la forma

$$\ln \frac{k}{T} = \left( \ln \frac{K}{h} + \frac{\Delta S^\#}{R} \right) - \frac{\Delta H^\#}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{ec. 22})$$

de donde se pueden obtener los valores de

$\Delta H^\#$  y  $\Delta S^\#$



De la ecuación general

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{ec. 23})$$

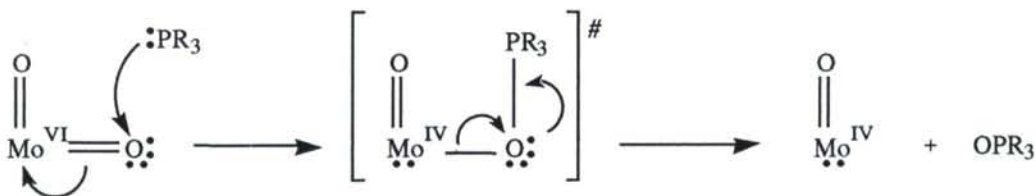
se puede obtener

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T \Delta S^\# \quad (\text{ec. 24})$$

y consecuentemente el valor de  $\Delta G^\#$ .

La constante de velocidad de segundo orden, y el gran valor negativo de  $\Delta S^\#$ , son consistentes con un mecanismo asociativo para la reacción de reducción.<sup>31</sup>

Recordar el mecanismo propuesto

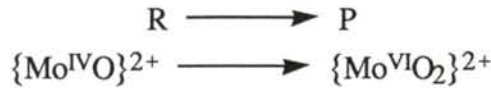


## Seguimiento por UV-Vis. Reacciones de oxidación

Para el caso<sup>321</sup> de la oxidación del  $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}$ , donde la absorbancia disminuye con el tiempo, la reacción sería



y la ecuación (ec. 1) aplicada al proceso



en condiciones de Pseudoprimer orden<sup>321</sup> (exceso de oxidante) toma la forma

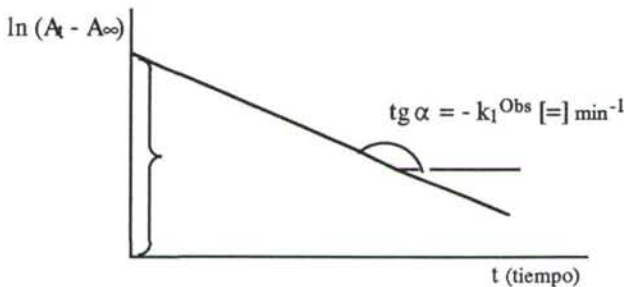
$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}]}{dt} &= k_2 [\text{DMSO}] [\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}] = k_1^{\text{Obs}} [\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}] \\ k_1^{\text{Obs}} &= k_2 [\text{DMSO}] \end{aligned}$$

Aplicando las ecuaciones (ec. 9), (ec. 10) y (ec. 11) se puede llegar a una ecuación análoga a la (ec. 14) y la (ec. 16), que en este caso tendrá la forma

$$\boxed{\ln \frac{A_t - A_\infty}{A_0 - A_\infty} = -k_1^{\text{Obs}} t} \quad (\text{ec. 25})$$

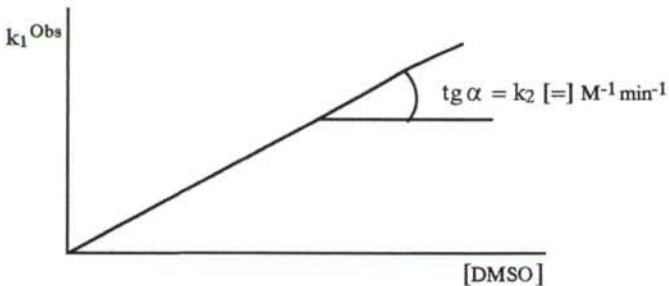
que puede expresarse en la forma

$$\boxed{\ln (A_t - A_\infty) = -k_1^{\text{Obs}} t + \ln (A_0 - A_\infty)} \quad (\text{ec. 26})$$



de donde se puede sacar el valor de  $k_1^{\text{Obs}}$  con unidades de  $\text{t}^{-1}$ .

Dado que  $k_1^{\text{Obs}} = k_2 [\text{DMSO}]$ , y operando con varias concentraciones distintas de DMSO, se llega a obtener el valor de la constante de segundo orden  $k_2$ .



$$\boxed{k_1^{\text{Obs}} = k_2 [\text{DMSO}]}$$

En este caso, al igual que en la reducción, la aparición de un punto isobéptico<sup>321</sup> a lo largo de la reacción es un indicador de la "limpieza" del proceso, sustitución de una especie,  $\{\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}\}^{2+}$ , por otra,  $\{\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\}^{2+}$ .

## **7.2.- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**



- (1) Holm, R. H.; *Chem. Rev.*, **1987**, *87/6*, 1401-1449.
- (2) Holm, R. H.; *Coord. Chem. Rev.*, **1990**, *100*, 183-221.
- (3) Enemark, H.; Young, C. G.; *Advances in Inorganic Chemistry (Editec by G. Sykes)*, Academic Press, Inc., San Diego, California (USA), **1994**, Vol. 40, p. 1-88.
- (4) Roberts, S. A.; Young, C. G.; Kipke, C. A.; Cleland-Jr, W. E.; Yamanouchi, K.; Carducci, M. D.; Enemark, J. H.; *Inorg. Chem.*, **1990**, *29/19*, 3650-3656.
- (5) Arnáiz, F. J.; Aguado, R.; Martínez-Ilarduya, J. M.; *Polyhedron*, **1994**, *13/23*, 3257-3259.
- (6) Arzoumanian, H.; Lopez, R.; Agrifoglio, G.; *Inorg. Chem.*, **1994**, *33/14*, 3177-3179.
- (7) Swedo, K. B.; Enemark, J. H.; *J. Chem. Educ.*, **1979**, 56-70.
- (8) Xiao, Z. G.; Young, C. G.; Enemark, J. H.; Wedd, A. G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 9194-9195.
- (9) Young, C. G.; Kocaba, T. O.; Yan, X. F.; Tiekink, E. R. T.; Wei, L.; Murray-III, H. H.; Coyle, C. L.; Stiefel, E. I.; *Inorg. Chem.*, **1994**, *33/26*, 6252-6260.
- (10) Srivastava, A.; Ma, Y.; Pankayatselvan, R.; Dinges, W.; Nicholas, K. M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 853-854.
- (11) Moller, E. R.; Jorgensen, K. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115/25*, 11814-11822.
- (12) Liebeskind, L. S.; Sharpless, K. B.; Wilson, R. D.; Ibers, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1978** (25 october), *100/22*, 7061-7063.
- (13) Fox, H. H.; Yap, K. B.; Robbins, J.; Cai, S.; Schrock, R. R.; *Inorg. Chem.*, **1992**, *31/11*, 2287-2289.
- (14) Dyer, P. W.; Gibson, V. C.; Howard, J. A. K.; Whittle, B.; Wilson, C.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 22, 1666-1668.
- (15) Oskam, J. H.; Schrock, R. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 11831-11845.
- (16) Schoettel, G.; Kress, J.; Osborn, J. A.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1062-1063.
- (17) Gahagan, M.; Iraqi, A.; Cupertino, D. C.; Mackie, R. K.; Cole-Hamilton, D. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1688-1690.
- (18) Clarke, R.; Cole-Hamilton, D. J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, *12*, 1913-1914.
- (19) 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.
- (20) Harlan, E. W.; Holm, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112/1*, 186-193.
- (21) Berg, J. M.; Holm, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 917-925.
- (22) Berg, J. M.; Holm, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 925-932.
- (23) Caradonna, J. P.; Reddy, P. R.; Holm, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 2139-2144.
- (24) Craig, J. A.; Holm, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2111-2115.
- (25) Greenwood, R. J.; Wilson, G. L.; Pilbrow, J. R.; Wedd, A. G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 5385-5392.
- (26) Harlan, E. W.; Berg, J. M.; Holm, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108/22*, 6992-7000.
- (27) Xiao, Z. G.; Gable, R. W.; Wedd, A. G.; Young, C. G.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, *11*, 1295-1296.
- (28) Wilson, G. L.; Greenwood, R. J.; Pilbrow, J. R.; Spence, J. T.; Wedd, A. G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 6803-.
- (29) Wedd, A. G.; Spence, J. T.; *Pure Appl. Chem.*, **1990**, *62*, 1055-.
- (30) Xiao, Z. G.; Bruck, M. A.; Doyle, C.; Enemark, J. H.; Grittini, C.; Gable, R. W.; Wedd, A. G.; Young, C. G.; *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 5950-.
- (31) Laughlin, L. J.; Young, C. G.; *Inorg. Chem.*, **1996**, *35*, 1050-1058.
- (32) Caradonna, J. P.; Harlan, E. W.; Holm, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7856-.
- (33) Holm, R. H.; Berg, J. M.; *Acc. Chem. Res.*, **1986**, *19*, 363-.
- (34) Holm, R. H.; Berg, J. M.; *Pure Appl. Chem.*, **1984**, *56*, 1654-.
- (35) Chen, G. J.-J.; McDonald, J. W.; Newton, W. E.; *Inorg. Chem.*, **1976**, *15/11*, 2612-2615.
- (36) Hyde, J.; Venkatasubramanian, K.; Zubieta, J.; *Inorg. Chem.*, **1978**, *17/2*, 414-426.
- (37) Lu, X.; Sun, J.; Tao, X.; *Synthesis*, **1982**, 185-186.
- (38) Mitchell, P. C. H.; Scarle, R. D.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1975**, 2552-2555.
- (39) Moloy, K. G.; *Inorg. Chem.*, **1988**, *27/4*, 677-681.
- (40) Reynolds, R. C.; Berg, J. M.; Holm, R. H.; *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 3057-3062.
- (41) Unoura, K.; Kato, Y.; Abe, K.; Wase, A.; Ogino, H.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1991**, *64/11*, 3372-3375.



- (42) Unoura, K.; Kikuchi, R.; Nagasawa, A.; Kato, Y.; Fukuda, Y.; *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 228/2, 89-92.
- (43) Jowitt, R. N.; Mitchell, P. C. H.; *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 2632-2636.
- (44) Mitchell, P. C. H.; *Quart. Rev.*, **1966**, 20, 103-118.
- (45) Stiefel, J.; *Comprehensive Coordination Chemistry (Edited by G. Wilkinson, J. A. McCleverty)*, Pergamon Press, Oxford, **1987**, Vol. 3, Cap. 36.5, p. 1375-1420.
- (46) Stiefel, E. I.; *Prog. Inorg. Chem.*, **1977**, 22, 1-223.
- (47) Iorns, T. V.; Stafford, F. E.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88/21, 4819-4822.
- (48) Neumann, H. M.; Cook, N. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 3026-3030.
- (49) Ward, B. G.; Stafford, F. E.; *Inorg. Chem.*, **1968**, 7/12, 2569-2573.
- (50) Barrachough, G.; Stals, J.; *Australian J. Chem.*, **1966**, 19, 741-.
- (51) Muller, A.; Krebs, B.; Diemann, J. E.; *Angew. Chem.*, **1967**, 6, 1081-.
- (52) Barbaro, P.; Bianchini, C.; Scapacci, G.; Masi, D.; Zanello, P.; *Inorg. Chem.*, **1994**, 33/14, 3180-3186.
- (53) Kusthardt, U.; Albach, R. W.; Kiprof, P.; *Inorg. Chem.*, **1993**, 32/9, 1838-1843.
- (54) Oku, H.; Ueyama, N.; Nakamura, A.; *Inorg. Chem.*, **1995**, 34/14, 3667-3676.
- (55) Berg, J. M.; Holm, R. H.; *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 1768-1771.
- (56) Bhattacharjee, S.; Bhattacharyya, R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, 1357-1364.
- (57) Bhattacharjee, S.; Bhattacharyya, R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, 7, 1151-1158.
- (58) Bustos, C.; Burckhardt, O.; Schrebler, R.; Carrillo, D.; Arif, A. M.; Cowley, A. H.; Nunn, C. M.; *Inorg. Chem.*, **1990**, 29, 3996-4001.
- (59) Craig, J. A.; Harlan, E. W.; Snyder, B. S.; Whitener, M. A.; Holm, R. H.; *Inorg. Chem.*, **1989**, 28, 2082-2091.
- (60) Kim, H. J.; Koo, B. K.; *Bull. Korean Chem. Soc.*, **1994**, 15/9, 766-771.
- (61) Topich, J.; Lyon-III, J. I.; *Inorg. Chem.*, **1984**, 23, 3202-3206.
- (62) Topich, J.; Lyon-III, J. T.; *Polyhedron*, **1984**, 3/1, 55-60.
- (63) Wang, X.; Zhang, X. M.; Liu, H. X.; *J. Coord. Chem.*, **1994**, 33/3, 223-228.
- (64) Atovmyan, L. O.; Aliev, Z. G.; *J. Struct. Chem. (USSR)*, **1971**, 12, 668-669.
- (65) Beyendorff-Gulba, V. G.; Strähle, J.; Liebelt, A.; Dehnicke, K.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1981**, 483, 26-32.
- (66) Colton, R.; *Coord. Chem. Rev.*, **1985**, 62, 145-265.
- (67) Maurya, M. R.; Antony, D. C.; Gopinathan, S.; Gopinathan, C.; *Polyhedron*, **1993**, 12/22, 2731-2736.
- (68) Serrette, A. G.; Swager, T. M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1994**, 33/22, 2342-2345.
- (69) Spivack, B.; Dori, Z.; *Coord. Chem. Rev.*, **1975**, 17, 99-136.
- (70) Atovmyan, L. O.; Sokolova, Y. A.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1969**, 649.
- (71) Griffith, W. P.; *Coord. Chem. Rev.*, **1970**, 5, 459-517.
- (72) Miyake, S.; Tanaka, K.; Tanaka, T.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1981**, 292-296.
- (73) Carmona, E.; Galindo, A.; Guille-Photin, C.; Lai, R.; Monge, A.; Ruiz, C.; Sanchez, L.; *Inorg. Chem.*, **1988**, 27/3, 488-492.
- (74) Jowitt, R. N.; Mitchell, P. C. H.; *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 1702-1708.
- (75) Berg, J. M.; Hodgson, K. O.; *Inorg. Chem.*, **1980**, 19, 2180-2181.
- (76) Newton, W. E.; Corbin, J. L.; Bravard, D. C.; Searles, J. E.; McDonald, J. W.; *Inorg. Chem.*, **1974**, 13/5, 1100-1104.
- (77) Thompson, R. L.; Lee, S.; Geib, S. J.; Cooper, N. J.; *Inorg. Chem.*, **1993**, 32/26, 6067-6075.
- (78) Thompson, R. L.; Geib, S. J.; Cooper, N. J.; *Inorg. Chem.*, **1993**, 32/26, 6076-6083.
- (79) Rao, N. S.; Jaiswal, M. N.; Mishra, D. D.; Maurya, R. C.; Rao, N. N.; *Polyhedron*, **1993**, 12/16, 2045-2050.
- (80) Rao, N. S.; Mishra, D. D.; Maurya, R. C.; Rao, N. N.; *Syn. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, **1995**, 25/3, 437-449.
- (81) Dash, K. C.; *J. Indian Chem. Soc.*, **1992**, 69/8, 501-509.
- (82) Wang, X.; Zhang, X. M.; Liu, H. X.; *Polyhedron*, **1994**, 13/18, 2611-2614.
- (83) Liu, H. X.; Zhang, X. M.; Wang, X.; *Polyhedron*, **1994**, 13/3, 441-444.

- (84) 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.
- (85) Salam, M. A.; Islam, A.; *Chittagong Univ. Stud., Part II*, **1990**, *14/1*, 77-82.
- (86) Basu, P.; Raitsimring, A. M.; LaBerre, M. J.; Dhawan, I. K.; Weibrecht, J. L.; Enemark, J. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 7166-7176.
- (87) Basu, P.; Bruck, M. A.; Li, Z.; Dhawan, I. K.; Enemark, J. H.; *Inorg. Chem.*, **1995**, *34/1*, 405-407.
- (88) Kumar, S. B.; Chaudhury, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, 1149-1154.
- (89) Kumar, S. B.; Chaudhury, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1991**, *8*, 2169-2174.
- (90) Kumar, S. B.; Chaudhury, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1992**, *2*, 269-274.
- (91) Kessler, V. G.; Turova, N. Y.; Korolev, A. V.; Yanovsky, A. I.; Struchkov, Y. T.; *Mendeleev Commun.*, **1991**, 89-91.
- (92) Griffith, W. P.; Koh, T. Y.; Williams, D. J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, *23*, 3459-3462.
- (93) Nipales, N. S.; Westmoreland, T. D.; *Inorg. Chem.*, **1995**, *34*, 3374-3377.
- (94) Banske, W.; Ludwig, E.; Schilde, U.; Uhlemann, E.; Weller, F.; Lehmann, A.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1995**, *621/7*, 1275-1281.
- (95) Rochow, E. G.; *Inorganic Syntheses; McGraw-Hill Book Company, Inc.; Toronto (Canada)*, **1960**, *Volume VI*, 147-148.
- (96) Larson, M. L.; Moore, F. W.; *Inorg. Chem.*, **1962**, *1/4*, 856-859.
- (97) Arnáiz, F. J.; *J. Chem. Educ.*, **1995**, *72/1*, A7-A8.
- (98) Jones, M. M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 3188-.
- (99) Larson, M. L.; Moore, F. W.; *Inorg. Chem.*, **1966**, *5/5*, 801-805.
- (100) Moore, F. W.; Larson, M. L.; *Inorg. Chem.*, **1967**, *6*, 998-.
- (101) Ricard, L.; Estienne, J.; Karagiannidis, P.; Toledano, P.; Fischer, J.; Mitschler, A.; Wiest, R.; *J. Coord. Chem.*, **1974**, *3*, 277-.
- (102) Xu, X.; Wang, X.; Liu, H.; You, X.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, *9*, 1377-1379.
- (103) Tatsumi, K.; Hoffmann, R.; *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2656-.
- (104) Mentzen, B. F.; Bonnet, M. C.; Ledon, H. J.; *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2061-.
- (105) Bart, J. C. J.; Ragaini, V.; *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, *36*, 261-.
- (106) Butcher, R. J.; Penfold, B. R.; Sinn, E.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1979**, 668-675.
- (107) Schroeder, F. A.; *Acta Crystallogr., Sect.*, **1975**, *31*, 2294-.
- (108) Arzoumanian, H.; Agrifoglio, G.; Krentzien, H.; Capparelli, M.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, *6*, 655-656.
- (109) Berg, J. M.; Spira, D. J.; Wo, K.; McCord, B.; Lye, R.; Co, M. S.; Belmont, J.; Barnes, C.; Kosydar, K.; Raybuck, S.; Hodgson, K. O.; Bruce, A. E.; Corbin, J. L.; Stiefel, E. I.; *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *90*, 35-.
- (110) Berg, J. M.; Spira, D. J.; Hodgson, K. O.; Bruce, A. E.; Miller, K. F.; Corbin, J. L.; Stiefel, E. I.; *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 3412-3418.
- (111) Deli, J.; Speier, G.; *Transition Met. Chem.*, **1981**, *6*, 227-.
- (112) Dreisch, K.; Andersson, C.; Håkansson, M.; Jagner, S.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, *7*, 1045-1049.
- (113) Dreisch, K.; Andersson, C.; Stalhandske, C.; *Polyhedron*, **1993**, *12/3*, 303-311.
- (114) Fenn, R. H.; *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 1764-1769.
- (115) Florian, L. R.; Corey, E. R.; *Inorg. Chem.*, **1968**, *7/4*, 722-725.
- (116) Kamenar, B.; Penavic, M.; Prout, C. K.; *Cryst. Struct. Commun.*, **1971**, *2*, 41-.
- (117) Kamenar, B.; Penavic, M.; *Acta Cryst., Sect. B*, **1976**, *32*, 3323-3324.
- (118) Kamenar, B.; Penavic, M.; Korpar-Colig, B.; Markovic, B.; *Inorg. Chim. Acta*, **1982**, *65*, L245-L247.
- (119) Pierpont, G.; Downs, H. H.; *Inorg. Chem.*, **1977**, *16/11*, 2970-2975.
- (120) Saussine, L.; Mimoun, H.; Mitschler, A.; Fisfer, J.; *Nouv. J. Chim.*, **1980**, *4*, 235-.
- (121) Taylor, M. J.; Jirong, W.; Rickard, C. E. F.; *Polyhedron*, **1993**, *12/12*, 1433-1435.
- (122) Viossat, B.; Khodadad, P.; Rodier, N.; *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1977**, *33*, 2523-2525.
- (123) Viossat, B.; Khodadad, P.; Rodier, N.; *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1977**, *33*, 3793-3795.
- (124) Viossat, B.; Rodier, N.; Khodadad, P.; *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1979**, *35*, 2712-2715.
- (125) Viossat, B.; Rodier, N.; *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1979**, *35*, 2715-2718.

- (126) Yamanouchi, K.; Enemark, J. H.; "Proceedings of the 3rd International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum", P. C. H. Mitchell, H. Barry, Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, MI., 1979, 24-.
- (127) Beattie, I. R.; Ogden, J. S.; Price, D. D.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1982, 506-.
- (128) Minelli, M.; Carson, M. R.; Whisenhunt-Jr, D. W.; Hubbard, J. L.; *Inorg. Chem.*, 1990, 29/3, 442-445.
- (129) Kumar, S. B.; Chaudhury, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1987, 3043-3047.
- (130) Chaudhury, M.; *Inorg. Chem.*, 1985, 24, 3011-3017.
- (131) Dirand, J.; Ricard, L.; Weiss, R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1976, 278-283.
- (132) Stergiou, A. C.; Bladenopoulou, S.; Tsiamis, C.; *Inorg. Chim. Acta*, 1994, 217/1-2, 61-69.
- (133) Rao, N. S.; Mishra, D. D.; Maurya, R. C.; Rao, N. N.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, 68/6, 1589-1592.
- (134) Viossat, B.; Khodadad, P.; Rodier, N.; *Acta Crystallogr., Sect. B*, 1981, 37, 56-61.
- (135) Shibahara, T.; Kuroya, H.; Ooi, S.; Mori, Y.; *Inorg. Chim. Acta*, 1983, 76, L315-L317.
- (136) Blake, A. B.; Cotton, F. A.; Wood, J. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 3024-3031.
- (137) Sanz, V.; Picher, T.; Palanca, P.; Gomez-Romero, P.; Llopis, E.; Ramirez, J. A.; Beltran, D.; Cervilla, A.; *Inorg. Chem.*, 1991, 30/16, 3113-3115.
- (138) Garner, C. D.; Howlader, N. C.; Mabbs, F. E.; McPhail, A. T.; Onan, K. D.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1978, 1848-1854.
- (139) Owens, B. E.; Poli, R.; *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1992, C48/12, 2137-2140.
- (140) Dowerah, D.; Spence, J. T.; Singh, R.; Wedd, A. G.; Wilson, G. L.; Farchione, F.; Enemark, J. H.; Kristofzski, J.; Bruck, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, 109, 5655-5665.
- (141) Hinshaw, C. J.; Spence, J. T.; *Inorg. Chim. Acta*, 1986, 125, L17-L21.
- (142) Garner, D.; Charnock, J. M.; *Comprehensive Coordination Chemistry (Edited by G. Wilkinson, J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford, 1987, Vol. 3, Cap. 36.4, p. 1329-1374.*
- (143) Cervilla, A.; Llopis, E.; Ramirez, J. A.; Domenech, A.; Palanca, P.; Picher, M. T.; Ghilardi, C. A.; Orlandini, A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1994, 175-183.
- (144) Lincoln, S. E.; Loehr, T. M.; *Inorg. Chem.*, 1990, 29, 1907-1915.
- (145) Mitchell, P. C. H.; *J. Inorg. & Nucl. Chem.*, 1963, 25, 963-970.
- (146) El-Essawi, M.; Weller, F.; Stashl, K.; Kersting, M.; Dehnick, K. Z.; *Anorg., Allg. Chem.*, 1986, 542, 175-181.
- (147) Johnson, J. F.; Scheidt, W. R.; *Inorg. Chem.*, 1978, 17, 1280-.
- (148) Ricard, L.; Martin, C.; Wiest, R.; *Inorg. Chem.*, 1975, 14/9, 2300-2301.
- (149) Joshi, V. S.; Nandi, M.; Zhang, H.; Haggerty, B. S.; Sarkar, A.; *Inorg. Chem.*, 1993, 32/7, 1301-1303.
- (150) 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.
- (151) Oku, H.; Ueyama, N.; Kondo, M.; Nakamura, A.; *Inorg. Chem.*, 1994, 33/2, 209-216.
- (152) Schultz, B. E.; Gheller, S. F.; Muetterties, M. C.; Scott, M. J.; Holm, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115/7, 2714-2722.
- (153) Schultz, B. E.; Holm, R. H.; *Inorg. Chem.*, 1993, 32/20, 4244-4248.
- (154) Cousins, M.; Green, M. L. H.; *J. Chem. Soc.*, 1964, 1567-1572.
- (155) Griffith, W. P.; Wickins, T. D.; *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 400-404.
- (156) Cotton, F. A.; "Structure and Bonding in Molecular Oxo-molybdenum Compounds", from the Proceedings of the International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum, P. C. H. Mitchell, Ed., Climax Molybdenum, London, 1974,
- (157) Cotton, F. A.; Wing, R. M.; *Inorg. Chem.*, 1965, 4/6, 867-873.
- (158) Topich, J.; Bachert-III, J. O.; *Inorg. Chem.*, 1992, 31/3, 511-515.
- (159) Zhai, Y.; Xu, X.; Wang, X.; *Polyhedron*, 1992, 11/4, 415-418.
- (160) Aragozo Alonso, T.; *Fac. Quím. Univ. Valladolid, C.U.I. Burgos, Tesis de Licenciatura, 1991 (Nov.)*,
- (161) 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.
- (162) Choplin, F.; Kaufmann, G.; Rohmer, R.; *Seances Acad. Sciences, Serie C*, 1969, t268, 333-336.

- (163) Coddington, J. M.; Taylor, M. J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1990, 41-47.
- (164) Corbin, J. L.; Miller, K. F.; Pariyadath, N.; Heinecke, J.; Bruce, A. E.; Wherland, S.; Stiefel, E. I.; *Inorg. Chem.*, 1984, 23, 3403-.
- (165) Hull, C. G.; Stiddard, M. H. B.; *J. Chem. Soc. (A)*, 1966, 1633-1635.
- (166) Kergoat, R.; Guerschais, J. E.; *Rev. Chim. Miner.*, 1973, 10, 585-.
- (167) Krauss, H. L.; Huber, W.; *Chem. Ber.*, 1961, 94, 2864-2876.
- (168) Moore, F. W.; Rice, R. E.; *Inorg. Chem.*, 1968, 7, 2511-.
- (169) Selbil, J.; *J. Chem. Educ.*, 1964, 41, 86-.
- (170) Butcher, A. V.; Chatt, J.; *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 2652-2656.
- (171) Larson, M. L.; Moore, F. W.; *Inorg. Chem.*, 1963, 2/4, 881-882.
- (172) Mitchell, P. C. H.; Williams, R. J. P.; *J. Chem. Soc. London*, 1962, 4570-4578.
- (173) Carmona, E.; Galindo, A.; Sanchez, L.; Nielson, A. J.; Wilkinson, G.; *Polyhedron*, 1984, 3/3, 347-352.
- (174) Chatt, J.; Manojlovic-Muir, L.; Muir, K. W.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1971, 655-656.
- (175) Feenan, K.; Fowles, G. W. A.; *Inorg. Chem.*, 1965, 4/3, 310-313.
- (176) Horner, S. M.; Tyree-Jr, S. Y.; *Inorg. Chem.*, 1962, 1/1, 122-127.
- (177) Saha, H. K.; Halder, M. C.; *J. Inorg. & Nucl. Chem.*, 1971, 33, 3719-3731.
- (178) Saha, H. K.; Halder, M. C.; *Inorganic Syntheses; McGraw-Hill Book Company, Inc.; Toronto (Canada)*, 1979, Volume XIX, 134-137.
- (179) Edwards, D. A.; *J. Inorg. & Nucl. Chem.*, 1963, 25, 1198-.
- (180) Maatta, E. A.; Wentworth, R. A. D.; *Inorg. Chem.*, 1979, 18/9, 2409-2413.
- (181) Roberts, S. A.; Young, C. G.; Cleland-Jr., W. E.; Ortega, R. B.; Enemark, J. H.; *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 3044-3051.
- (182) Carducci, M. D.; Brown, C.; Solomon, E. I.; Enemark, J. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116/26, 11856-11868.
- (183) Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Regan, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 3875-3886.
- (184) Arnáiz, F. J.; *Inorg. Synth.*, press,
- (185) Arnáiz, F. J.; Aguado, R.; Sanz-Aparicio, J.; Martinez-Ripoll, M.; *Polyhedron*, 1994, 13/19, 2745-2749.
- (186) El-Hendawy, A. M.; El-Kourashy, E. G.; Shanab, M. M.; *Polyhedron*, 1992, 11/5, 523-530.
- (187) Proust, A.; Gouzerh, P.; Robert, F.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1994, 819-824.
- (188) Proust, A.; Gouzerh, P.; Robert, F.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1994, 825-833.
- (189) Maurya, M. R.; Antony, D. C.; Gopinathan, S.; Gopinathan, C.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, 68/2, 554-558.
- (190) Fernelius, W. C.; Terada, K.; Bryant, B. E.; *Inorg. Synth.*, 1960, 6, 147-.
- (191) Chakravorti, M. C.; Bandyopadhyay, D.; Chisholm, M. H.; Hammond, C. E.; *Inorg. Synth.*, 1992, 29, 129-134.
- (192) Lewis, J.; Whyman, R.; 1965, 6027-6031.
- (193) Atkinson, L. K.; Mawby, A. H.; Smith, D. C.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1970, 1399-1400.
- (194) Mitchell, P. C. H.; *Coord. Chem. Rev.*, 1966, 1, 315-.
- (195) Boyd, I. W.; Spence, J. T.; *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 1602-.
- (196) Nakamura, A.; Nakayama, M.; Sugihashi, K.; Otsuka, S.; *Inorg. Chem.*, 1979, 18, 394-400.
- (197) Durant, R.; Garner, C. D.; Hyde, M. R.; Mabbs, F. E.; Parsons, J. R.; Richens, D. J.; *J. Less-Common Met.*, 1977, 54, 459-.
- (198) Barral, R.; Bocard, C.; Serée-de-Roch, I.; Sajus, L.; *Tetrahedron Lett.*, 1972, 17, 1693-.
- (199) Barral, R.; Bocard, C.; Serée-de-Roch, I.; Sajus, L.; *Kinet. Catal. (Engl. Trans.)*, 1973, 14, 130-.
- (200) Newton, W. E.; McDonald, J. W.; *J. Less-Common Met.*, 1977, 54, 51-.
- (201) Purohit, S.; Koley, A. P.; Prasad, L. S.; Manoharan, P. T.; Ghosh, S.; *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 3735-.
- (202) Garner, C. D.; Hyde, M. R.; Mabbs, F. E.; Routledge, V. I.; *Nature (London)*, 1974, 252, 579-.
- (203) Yoon, K.; Parkin, G.; Rheingold, A. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 1437-1438.
- (204) Rajagopalan, K. V.; *Biochem. Elem.*, 1984, 3, 149-.
- (205) Pateman, J. A.; Cove, D. J.; Rever, B. M.; Roberts, D. B.; *Nature (London)*, 1964, 201, 58-.

- (206) Nason, A.; Lee, K. Y.; Pan, S. S.; Ketchum, P. A.; Lamberti, A.; Vries, J. D.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1971**, *68*, 3242-.
- (207) Shah, V. K.; Brill, W. J.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1977**, *74*, 3249-.
- (208) Pienkos, P. T.; Shah, V. K.; Brill, W. J.; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1977**, *74*, 5468-.
- (209) Hofmann, K. A.; *Chem. Ber.*, **1912**, *45*, 3329-.
- (210) Anbar, M.; Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 1073-.
- (211) Halperin, J.; Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, *72*, 3319-.
- (212) Halperin, J.; Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*, 375-.
- (213) Rutenberg, A. C.; Halperin, J.; Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, *73*, 4487-.
- (214) Rahman, M. M.; Lin, H. Y.; Prock, A.; Giering, N. P.; *Organometallics*, **1987**, *6*, 650-.
- (215) Streuli, C. A.; *Anal. Chem.*, **1960**, *32*, 985-.
- (216) Henderson, W. A.; Streuli, C. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 5791-.
- (217) Tsvetkov, A. G.; Aleksandrov, Y. A.; Glushakova, V. N.; Skorodumova, N. A.; Kolyakova, G. M.; *J. Chem. Soc. USSR, "Engl. Transl."*, **1980**, *50*, 198-.
- (218) Maatta, E. A.; Wentworth, R. A. D.; *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 2597-2599.
- (219) Haymore, B. L.; Maatta, E. A.; Wentworth, R. A. D.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101/8*, 2063-2068.
- (220) Allen, J. F.; Neumann, H. M.; *Inorg. Chem.*, **1964**, *3/11*, 1612-1618.
- (221) Speier, G.; *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, *32*, 139-.
- (222) McDonald, D. B.; Shulman, J. I.; *Anal. Chem.*, **1975**, *47*, 2027-.
- (223) Matsuda, T.; Tanaka, K.; Tanaka, T.; *Inorg. Chem.*, **1979**, *18*, 454-.
- (224) Durant, R.; Garner, C. D.; Hyde, M. R.; Mabbs, F. E.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 955-956.
- (225) Topich, J.; Lyon-III, J. T.; *Polyhedron*, **1984**, *3/1*, 61-65.
- (226) Palanca, P.; Picher, T.; Sanz, V.; Gomez-Romero, P.; Llopis, E.; Domenech, A.; Cervilla, A.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 531-533.
- (227) Williams, R. J. P.; *Biochem. Soc. Trans.*, **1973**, *1*, 1-.
- (228) Stiefel, E. I.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **1973**, *70*, 988-.
- (229) Watt, G. D.; McDonald, J. W.; Newton, W. E.; *J. Less-Common Met.*, **1977**, *54*, 415-.
- (230) Wendling, E.; *Soc. Chim. 5<sup>a</sup> Série, Mémoires N<sup>o</sup> 79, Mémoires Présentés a la Société Chimique*, **1965**, 427-437.
- (231) Byé, J.; *Ann. Chim.*, **1945**, *20/III*, 543-550.
- (232) Himeno, S.; Hasegawa, M.; *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, *73*, 255-.
- (233) Himeno, S.; Hasegawa, M.; *Inorg. Chim. Acta*, **1984**, *83*, L5-.
- (234) Griffith, W. P.; Lesniak, P. J. B.; *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 1066-.
- (235) Griffith, W. P.; *J. Chem. Soc. (A)*, **1969**, 211-218.
- (236) Griffith, W. P.; Wickins, T. D.; *J. Chem. Soc. (A)*, **1967**, 675-679.
- (237) Aveston, J.; Anacker, E. W.; Johnson, J. S.; *Inorg. Chem.*, **1964**, *3*, 735-.
- (238) Diamond, M.; *J. Phys. Chem.*, **1957**, *61*, 75-.
- (239) Nelidow, I.; Diamond, R. M.; *J. Phys. Chem.*, **1955**, *59*, 710-.
- (240) Yokoi, K.; Matsubayashi, N.; Miyanaga, T.; Watanabe, I.; Ikeda, S.; *Polyhedron*, **1993**, *12/8*, 911-914.
- (241) Atovmyan, L. O.; Aliev, Z. G.; Tarakanov, B. M.; *Zh. Struck. Khim.*, **1968**, *9*, 1097-1098.
- (242) Atovmyan, L. O.; Aliev, Z. G.; *Zh. Struck. Khim.*, **1971**, *12/4*, 732-734.
- (243) Atovmyan, L. O.; Krasochka, O. N.; *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **1971**, *196*, 91-92.
- (244) 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.
- (245) Knight, D. A.; Cole-Hamilton, D. J.; Cupertino, D. C.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 3051-3054.
- (246) Bowen, S. M.; Duesler, E. N.; McCabe, D. J.; Paine, R. T.; *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 1191-1194.
- (247) Rietzel, M.; Roesky, H. W.; Katti, K. V.; Schmidt, H. G.; Irmer, R. H.; Noltemeyer, M.; Sheldrick, G. M.; Symons, M. C. R.; Raqabah, A. A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1990**, 2387-2392.
- (248) Dreisch, K.; Andersson, C.; Stalhandske, C.; *Polyhedron*, **1992**, *11/17*, 2143-2150.
- (249) Dreisch, K.; Andersson, C.; Stalhandske, C.; *Polyhedron*, **1991**, *10/20-21*, 2417-2421.

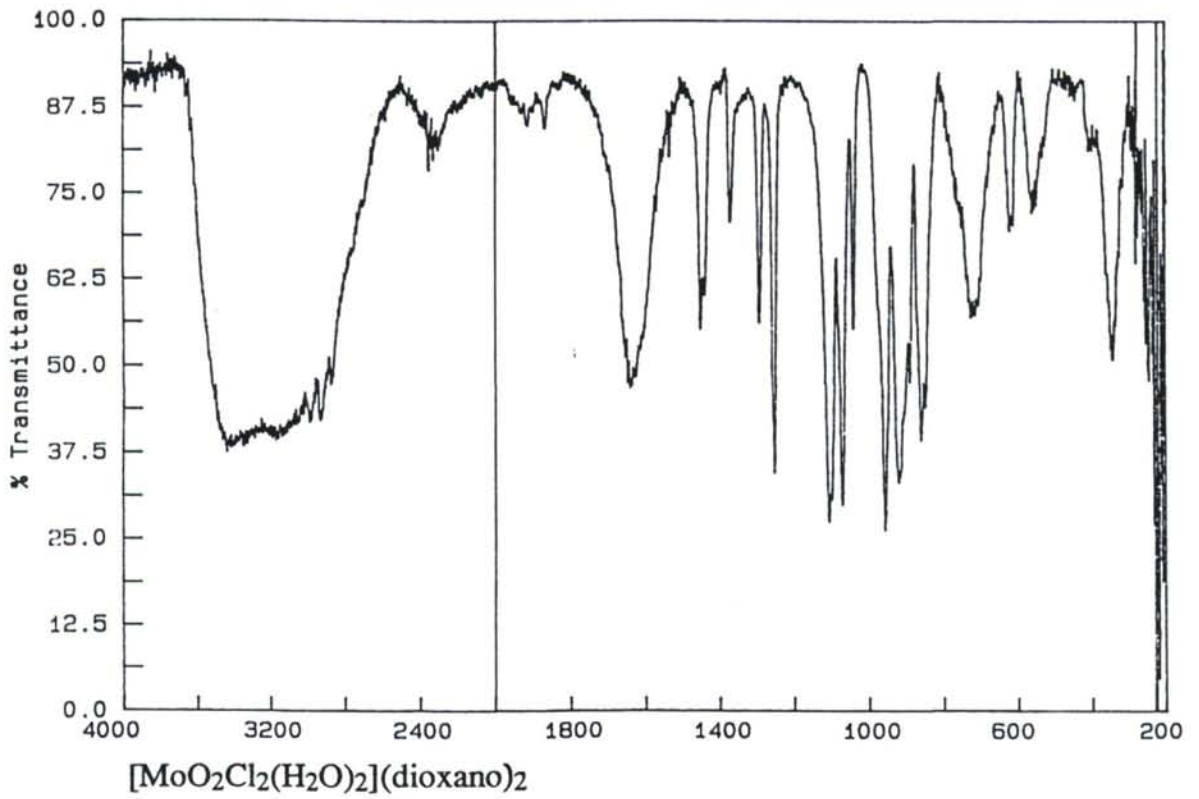
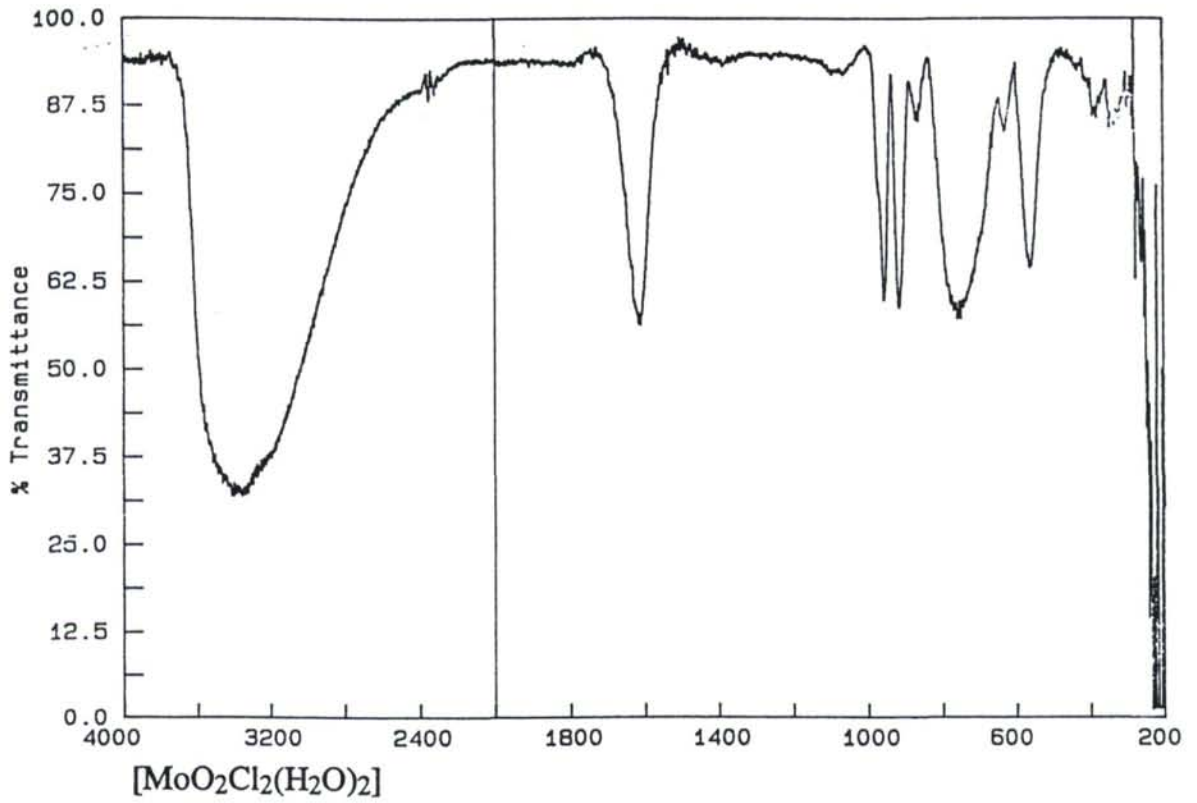
- (250) Bryson, N.; Youino, M. T.; Osborn, J. A.; *Organometallics*, **1991**, *10/9*, 3389-3392.
- (251) Nordenskjöld, I.; *Ber.*, **1901**, *34*, 1575-.
- (252) Colton, R.; Tomkins, I. B.; *Aust. J. Chem.*, **1965**, *18*, 447-452.
- (253) Wardlaw, W.; Webb, W. H.; *J. Chem. Soc.*, **1930**, 2100-.
- (254) Durand, C.; Schaal, R.; Souchay, P.; *C. R. Kebd. Seanc. Acad. Sci. Paris*, **1959**, *248*, 978-.
- (255) Edwards, D. A.; *ibid.*, **1965**, *27*, 303-.
- (256) Persson, C.; Andersson, C.; *Polyhedron*, **1992**, *11/7*, 847-849.
- (257) Manojlovic-Muir, L.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 147.
- (258) Yoon, K.; Parkin, G.; Rheingold, A. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114/6*, 2210-2218.
- (259) Manojlovic-Muir, L.; Muir, K. W.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1972**, 686-690.
- (260) Manojlovic-Muir, L.; *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 2796-2800.
- (261) Haymore, B. L.; Goddard, W. A. I.; Allison, J. N.; *Proc. Int. Conf. Coord. Chem.*, **23th**, **1984**,
- (262) Nugent, W. A.; Mayer, J. M.; *Metal-Ligand Multiple Bonds; Wiley-Interscience, New York (U.S.A.)*, **1988**,
- (263) Manojlovic-Muir, L.; *J. Chem. Soc. (A)*, **1971**, 686-.
- (264) Jean, Y.; Lledos, A.; Burdett, J. K.; Hoffmann, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 4506-4516.
- (265) Jean, Y.; Lledos, A.; Burdett, J. K.; Hoffmann, R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 140-142.
- (266) Mayer, J. M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, 286-.
- (267) Wieghardt, K.; Backes-Dahmann, G.; Nuber, B.; Weiss, J.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, *24*, 777-778.
- (268) Wieghardt, K.; Backes-Dahmann, G.; Holzbach, W.; Swiridoff, W. J.; Weiss, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, *499*, 44-58.
- (269) Bashall, A.; Gibson, V. C.; Kee, T. P.; McPartlin, M.; Robinson, O. B.; Shaw, A.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30/8*, 980-982.
- (270) Carmona, E.; Sanchez, L.; Poveda, M. L.; Jones, R. A.; Hefner, J. G.; *Polyhedron*, **1983**, *2/8*, 797-801.
- (271) Cotton, F. A.; Diebold, M. P.; Roth, W. J.; *Inorg. Chem.*, **1987**, *26*, 2848-2852.
- (272) 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.
- (273) Nakamoto, K.; *Infrared and Raman spectra of Inorganic and coordination compounds; John Wiley & Sons, Inc, 4<sup>th</sup> edition, New York (U.S.A.)*, **1986**,
- (274) Morrison, H.; Freiser, H.; *Solvent Extraction in Analytical Chemistry, Wiley, New York*, **1957**,
- (275) 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.
- (276) Dreisch, K.; Andersson, C.; Stalhandske, C.; *Polyhedron*, **1993**, *12/11*, 1335-1343.
- (277) Glukhov, I. A.; Eliseev, S. S.; *Izv. Akad. Nauk Tadzh. SSR, Otd. Geol. Khim. i Tekhm. Nauk.*, **1959**, 79-.
- (278) Glukhov, I. A.; Eliseev, S. S.; *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1962**, *7*, 40-.
- (279) Cotton, F. A.; Kohli, M.; Luck, R. L.; Silverton, J. V.; *Inorg. Chem.*, **1993**, *32/9*, 1868-1870.
- (280) Espinet, P.; Lorenzo, C.; Miguel, J. A.; Bois, C.; Jeannin, Y.; *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 2052-2055.
- (281) Takusagawa, F.; Hirotsu, K.; Shimada, A.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1973**, *46*, 2020-.
- (282) Gaw, H.; Robinson, W. R.; Walton, R. A.; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1971**, *7*, 695-.
- (283) Quagliari, P. P.; Loiseleur, H.; Thomas, G.; *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1972**, *B28*, 2583-.
- (284) Fürst, W.; Gouzerh, P.; Yeannin, Y.; *J. Coord. Chem.*, **1979**, *8*, 237-.
- (285) du-Preez, J. G. H.; Rohwer, H. E.; Brecht, B. J. A. M. V.; Caira, M. R.; *Inorg. Chim. Acta*, **1983**, *73*, 67-.
- (286) Bresciani-Pahor, N.; Nardin, G.; Bonomo, R. P.; Purello, R.; *Transition Met. Chem.*, **1985**, *10*, 316-.
- (287) du-Preez, J. G. H.; Brecht, B. J. A. M. V.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1989**, 253-257.
- (288) Sarchet, P. C.; Loiseleur, H.; *Acta Crystallogr., Sect. B*, **1973**, *B29*, 1345-.
- (289) Drew, M. G. B.; Fowles, G. W. A.; Mathews, R. W.; Walton, R. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 7769-.
- (290) Drew, M. G. B.; Mathews, R. W.; Walton, R. A.; *J. Chem. Soc. A*, **1970**, 1405-.

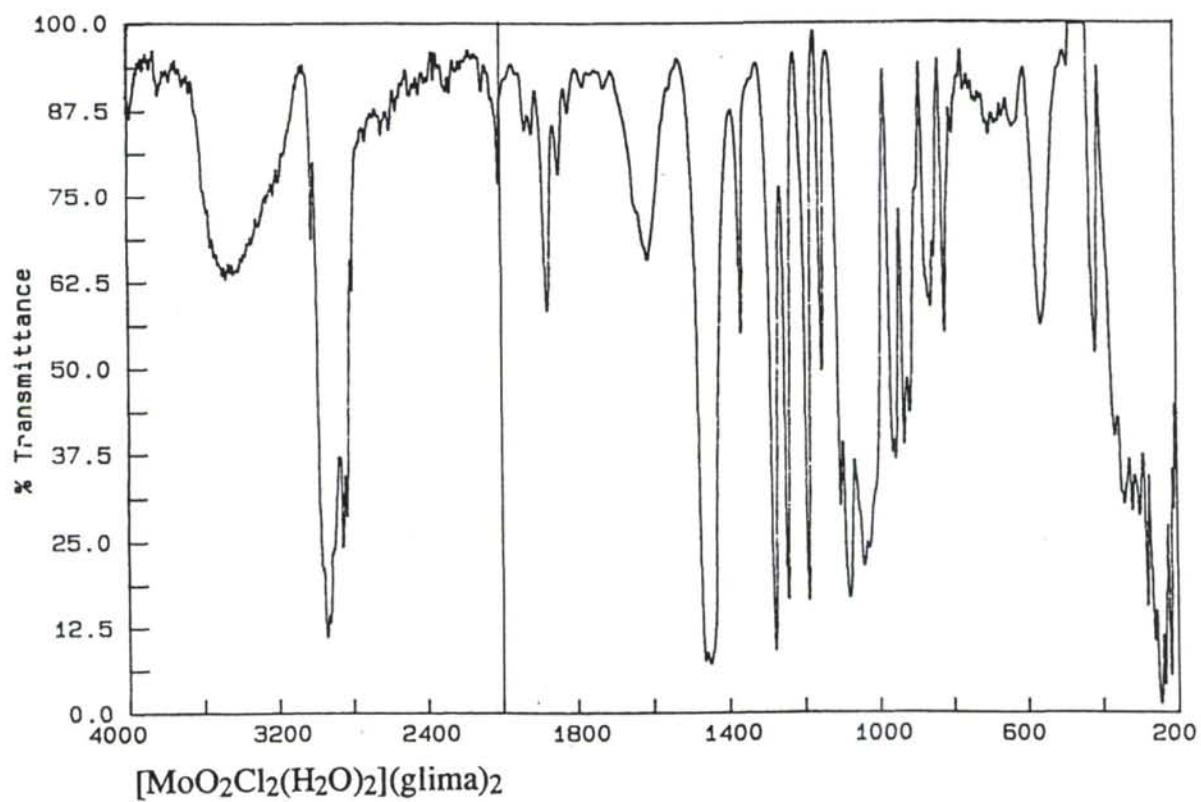
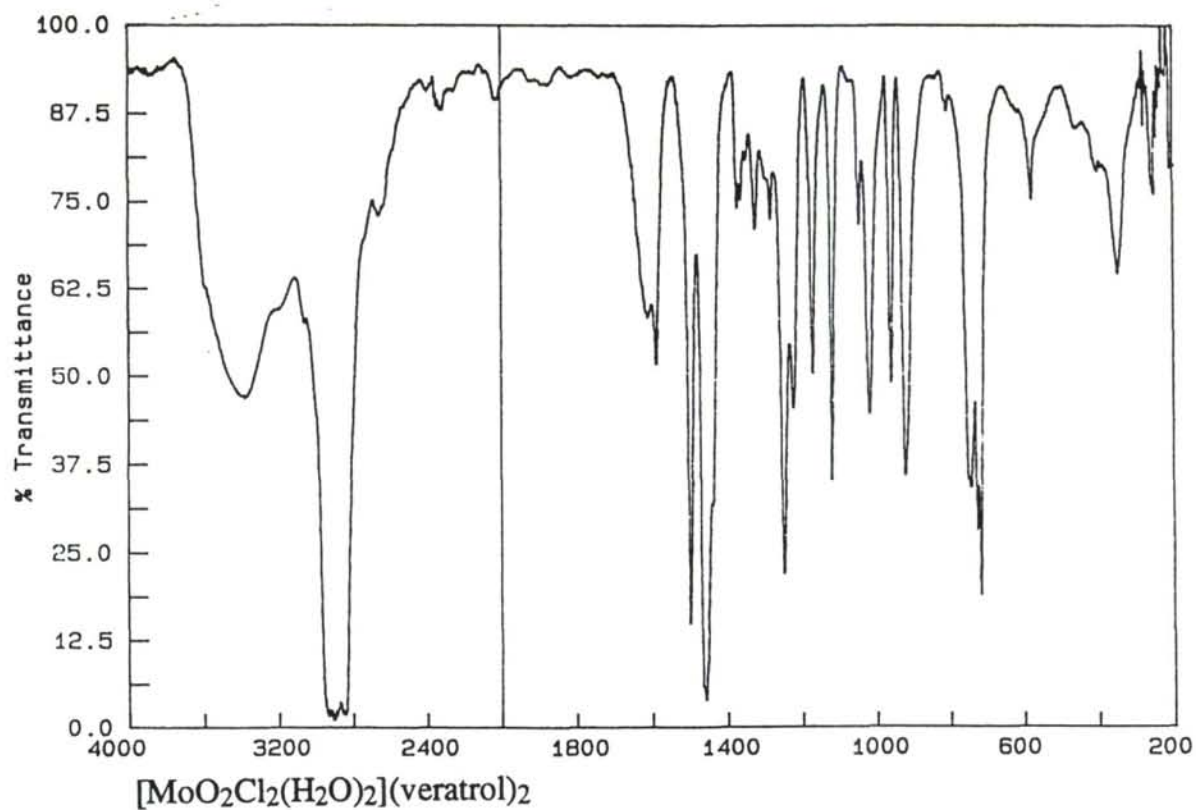
- (291) Nardin, G.; Randaccio, L.; Bonomo, R. P.; Rizzarelli, E.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1980**, 369-.
- (292) Sengupta, S. K.; Shani, S. K.; Dappor, R. N.; *Polyhedron*, **1983**, *2*, 317-.
- (293) Ventur, D.; Weighardt, K.; Weiss, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, *524*, 40-.
- (294) Zhou, X. Y.; Kostic, N. M.; *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 4402-4408.
- (295) Herring, A. M.; Henling, L.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E.; *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 851-853.
- (296) Dey, K.; Maiti, R. K.; Bhar, J. K.; *Transition Met. Chem. (N.Y.)*, **1981**, *6*, 345-.
- (297) Rajan, O. A.; Chakravorty, A.; *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 660-.
- (298) Rajan, O. A.; Chakravorty, A.; *Inorg. Chim. Acta*, **1979**, *37*, L503-.
- (299) Topich, J.; *Inorg. Chem.*, **1981**, *20*, 3704-.
- (300) Topich, J.; *Inorg. Chim. Acta*, **1980**, *46*, L37-.
- (301) Backes, G.; Enemark, J. H.; Loehr, T. M.; *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 1839-1842.
- (302) Chang, C. S. J.; Enemark, J. H.; *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 683-688.
- (303) Chang, C. S. J.; Pecci, T. J.; Carducci, M. D.; Enemark, J. H.; *Inorg. Chem.*, **1993**, *32/19*, 4106-4110.
- (304) Xiao, Z. G.; Enemark, J. H.; Wedd, A. G.; Young, C. G.; *Inorg. Chem.*, **1994**, *33/16*, 3438-3441.
- (305) Young, C. G.; McInerney, I. P.; Bruck, M. A.; Enemark, J. H.; *Inorg. Chem.*, **1990**, *29/3*, 412-416.
- (306) Westlake, D.; Kergoat, R.; Guerchais, J. E.; Hebd, C. R.; *Seances Acad. Sciences, Serie C*, **1975**, *280*, 113-115.
- (307) Muccigrosso, D. A.; Jacobson, S. E.; Apgar, P. A.; Mares, F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, *100*, 7063-.
- (308) Arzoumanian, H.; Petriagnani, J. F.; Pierot, M.; Ridouane, F.; Sanchez, J.; *Inorg. Chem.*, **1988**, *27*, 3377-3381.
- (309) Bhattacharjee, M.; *J. Chem. Res., Synop.* **1992**, *12*, 415.
- (310) Young, C. G.; *J. Chem. Educ.*, **1995**, *72/8*, 751-753.
- (311) Reid, E. E.; *Organic chemistry of bivalent sulfur*; Chemical Publishing Co., New York (U.S.A.), **1962**, *4/4*, 213-.
- (312) Arnáiz, F. J.; Aguado, R.; *J. Chem. Educ.*, **1995**, *72/10*, A196-A198.
- (313) Barton; Ollis; *Comprehensive Org. Chem.*, *2*, 764-.
- (314) Cadogan, J. I. G.; Cameron-Wood, M.; *Proc. Chem. Soc.*, **1962**, 361-.
- (315) Konwar, D.; Boruah, R. C.; Sandhu, J. S.; *Synthesis*, **1990**, *4*, 337-339.
- (316) Olah, G. A.; Gupta, B. G. B.; Narang, S. C.; *J. Org. Chem.*, **1978**, *43/23*, 4503-4505.
- (317) Vozza, J. F.; *J. Org. Chem.*, **1969**, *34*, 3219-.
- (318) Merck, E.; Darmstadt; *Métodos Complexométricos de Valoración de Titríplex*; E. Merck, Darmstadt, 3ª Edición. [Referencia a: Pürschel, R.; Lassner, E.; Scharf, R. *Z. Anal. Chem.* **1958**, *163*, 104-],
- (319) Angelici, R. J.; *Técnica y Síntesis en Química Inorgánica*; Editorial Reverté, **1979**, 243-251.
- (320) Weast, R. C.; *Handbook of Chemistry and Physics*, 55 edición; CRC Press, Inc., Cleveland, Ohio (U.S.A.), **1974-1975**,
- (321) Wilkins, R. G.; *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2nd ed.; VCH: New York, **1991**, p. 5-13, 87-89, 154-158.

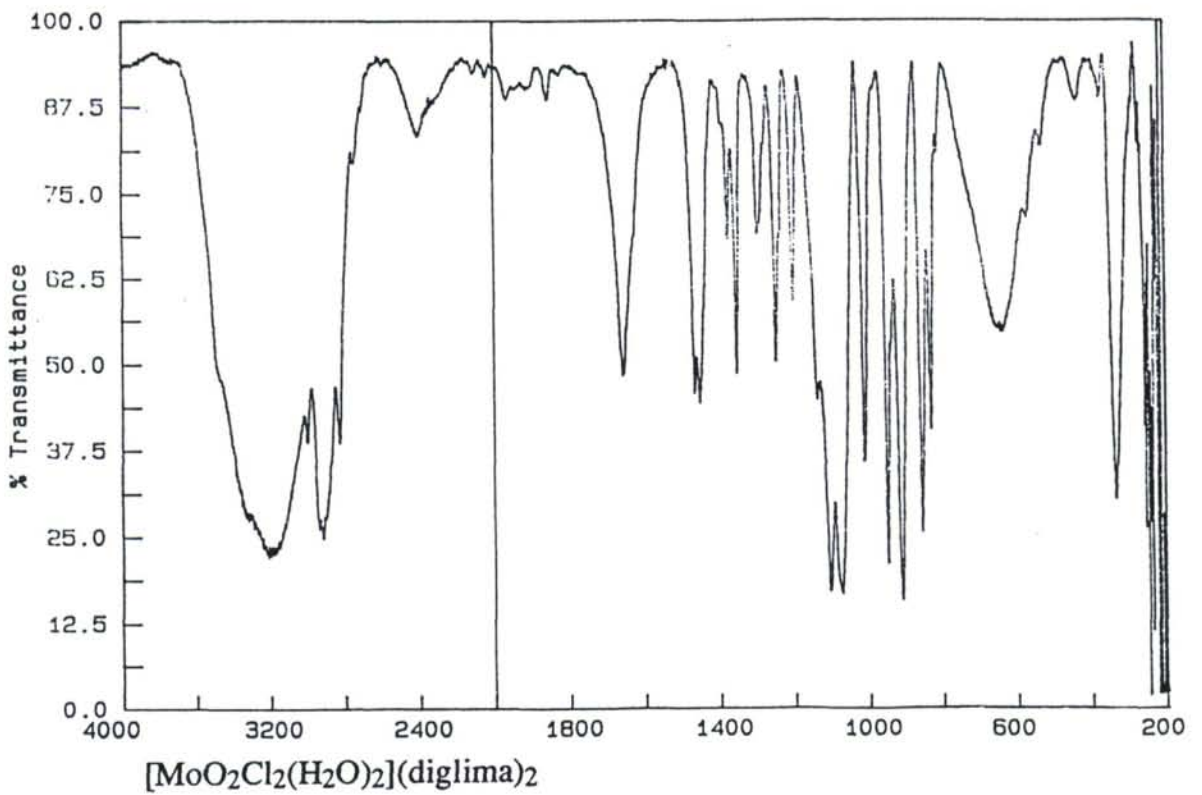
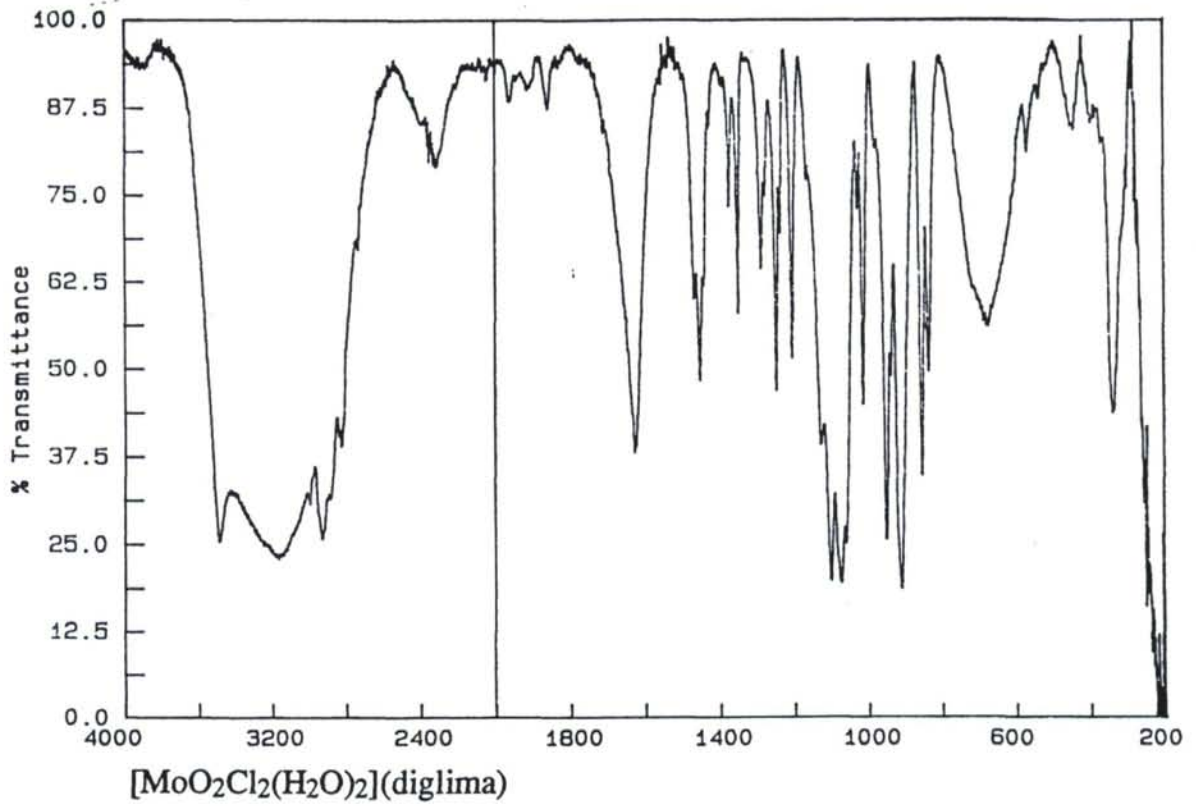
### **7.3.- ESPECTROS I.R.**

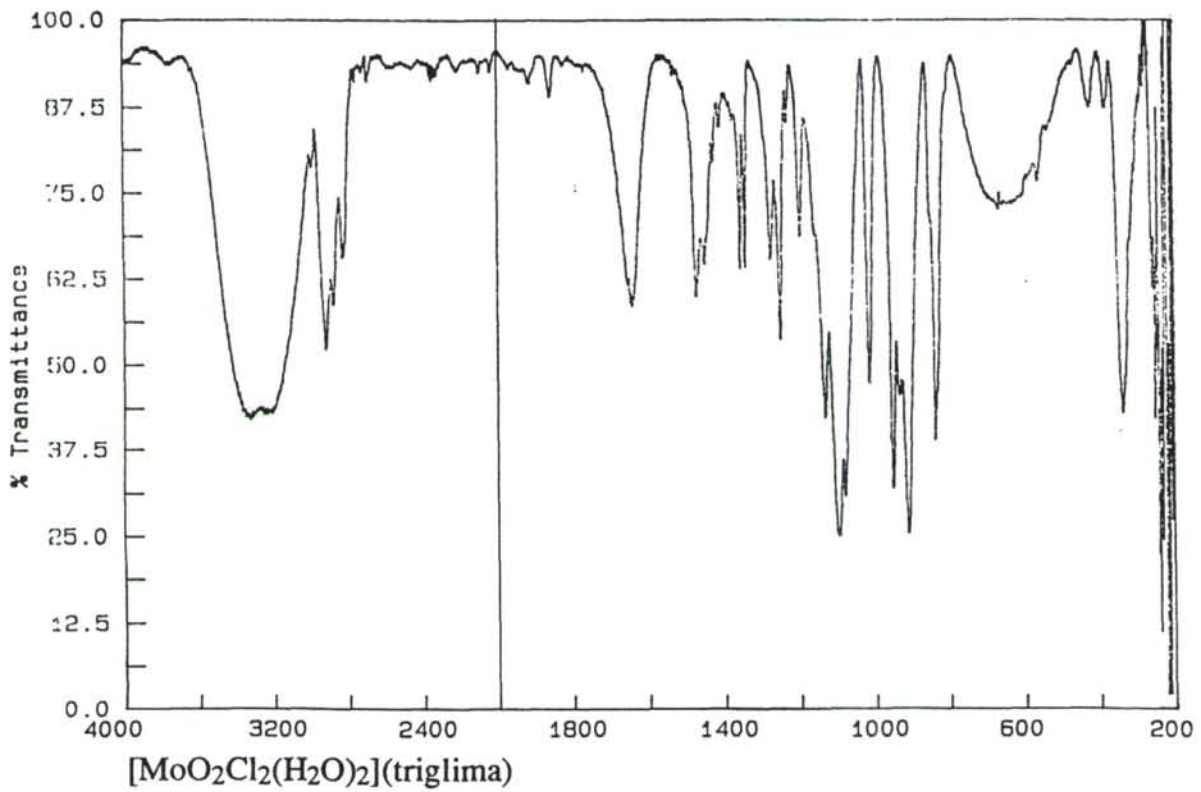
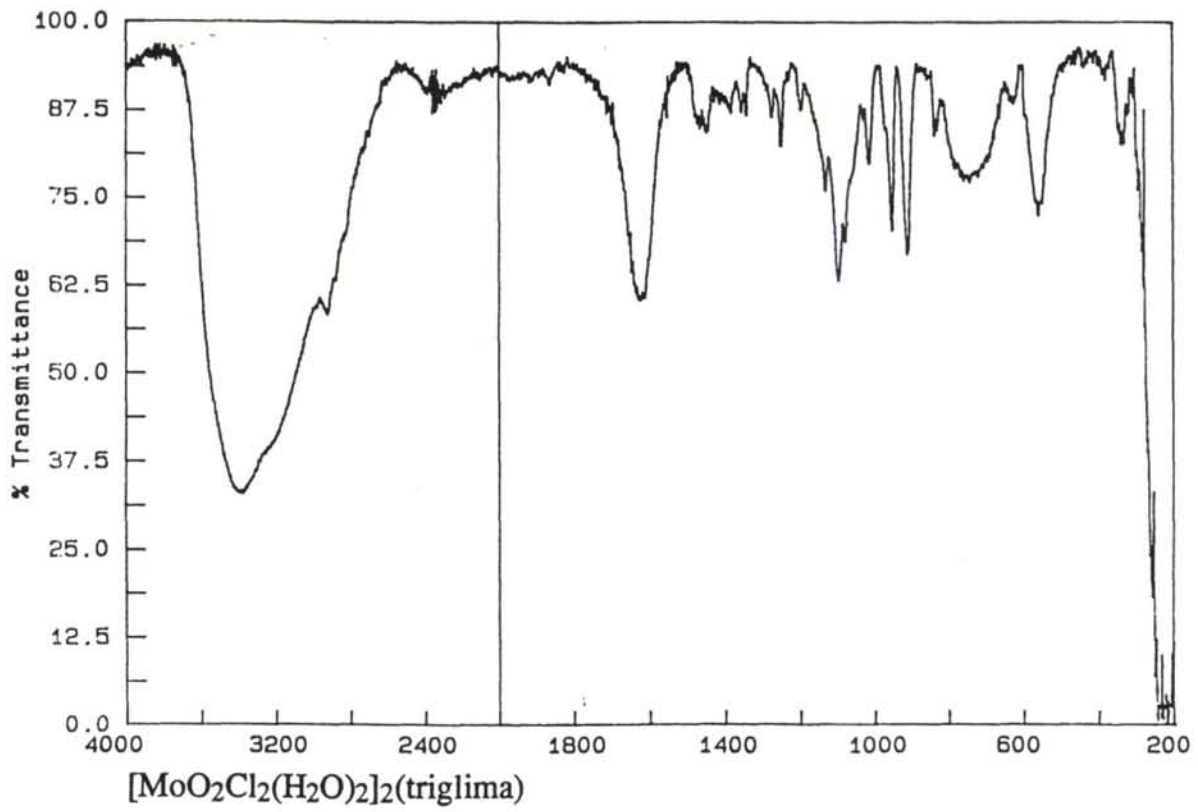


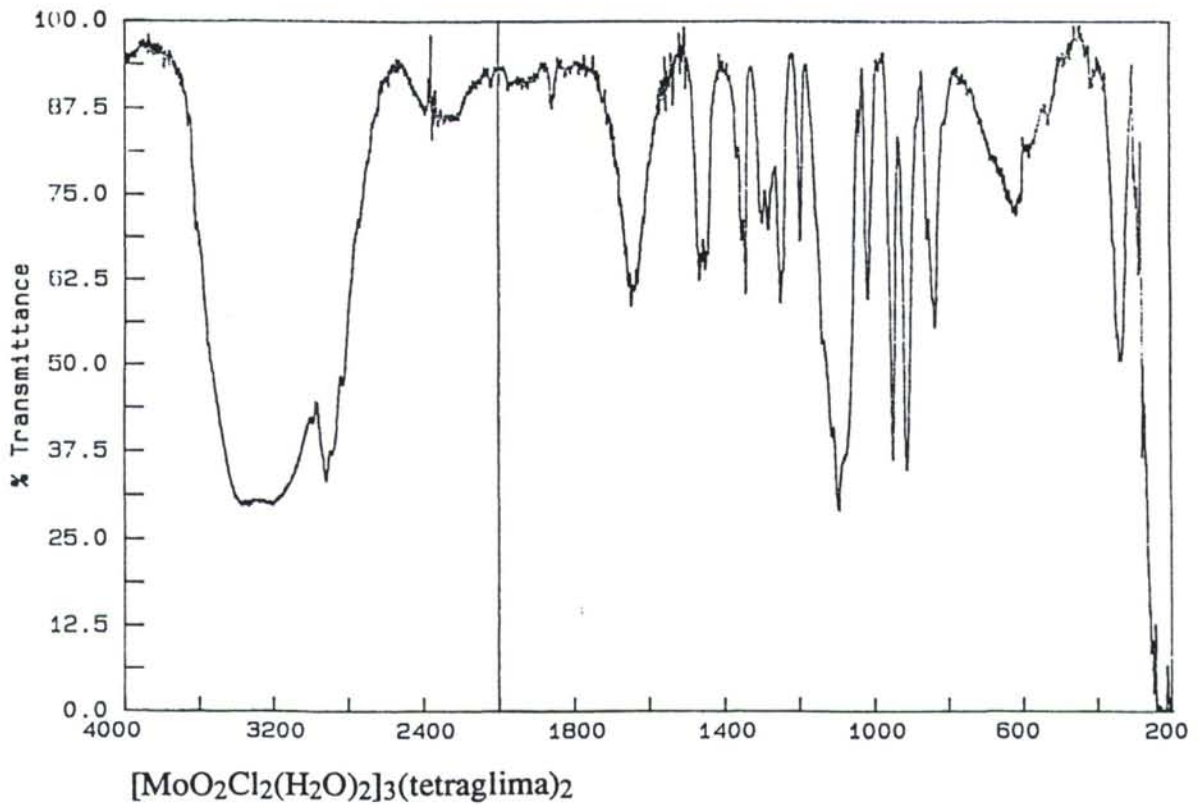
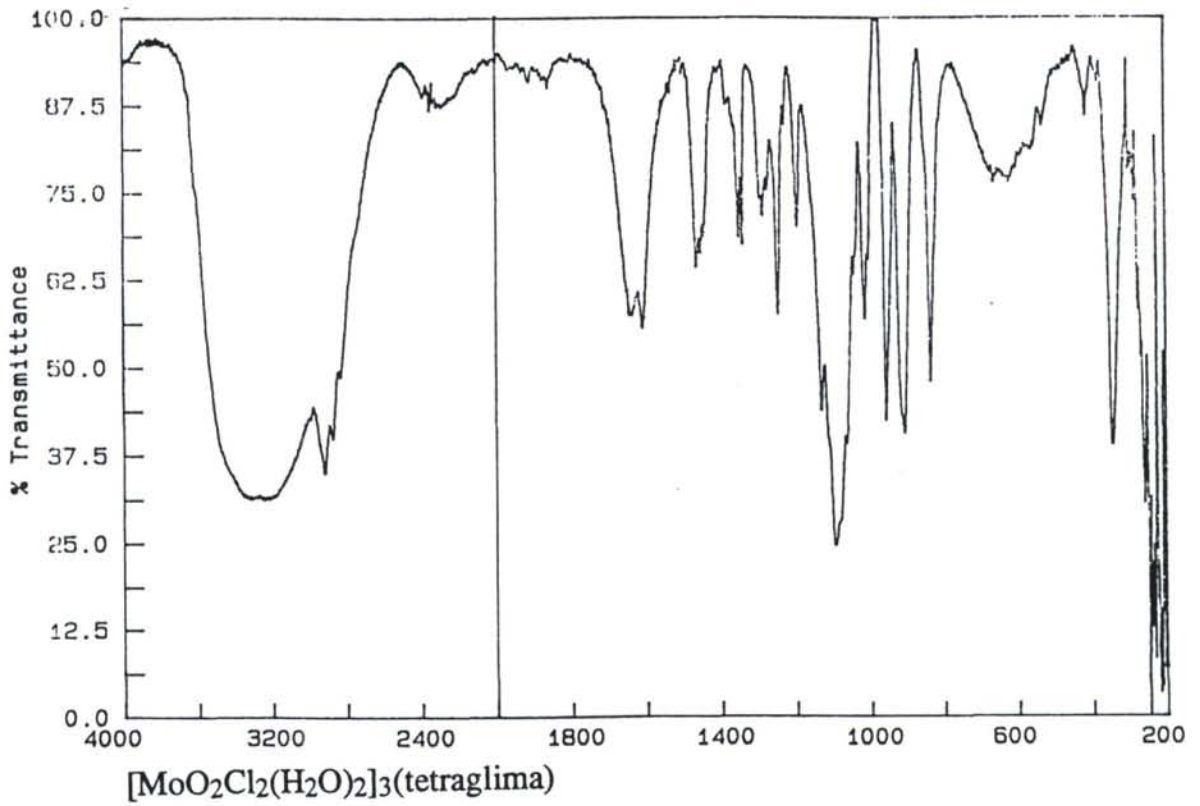


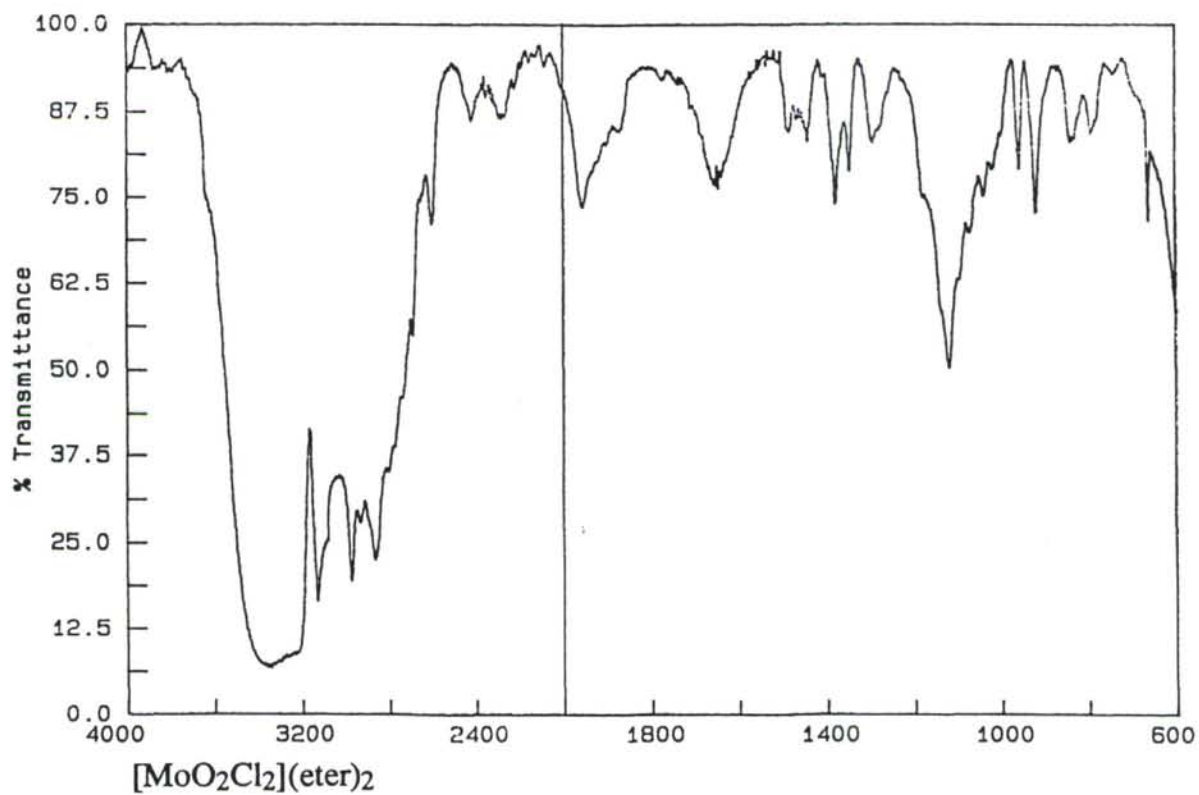
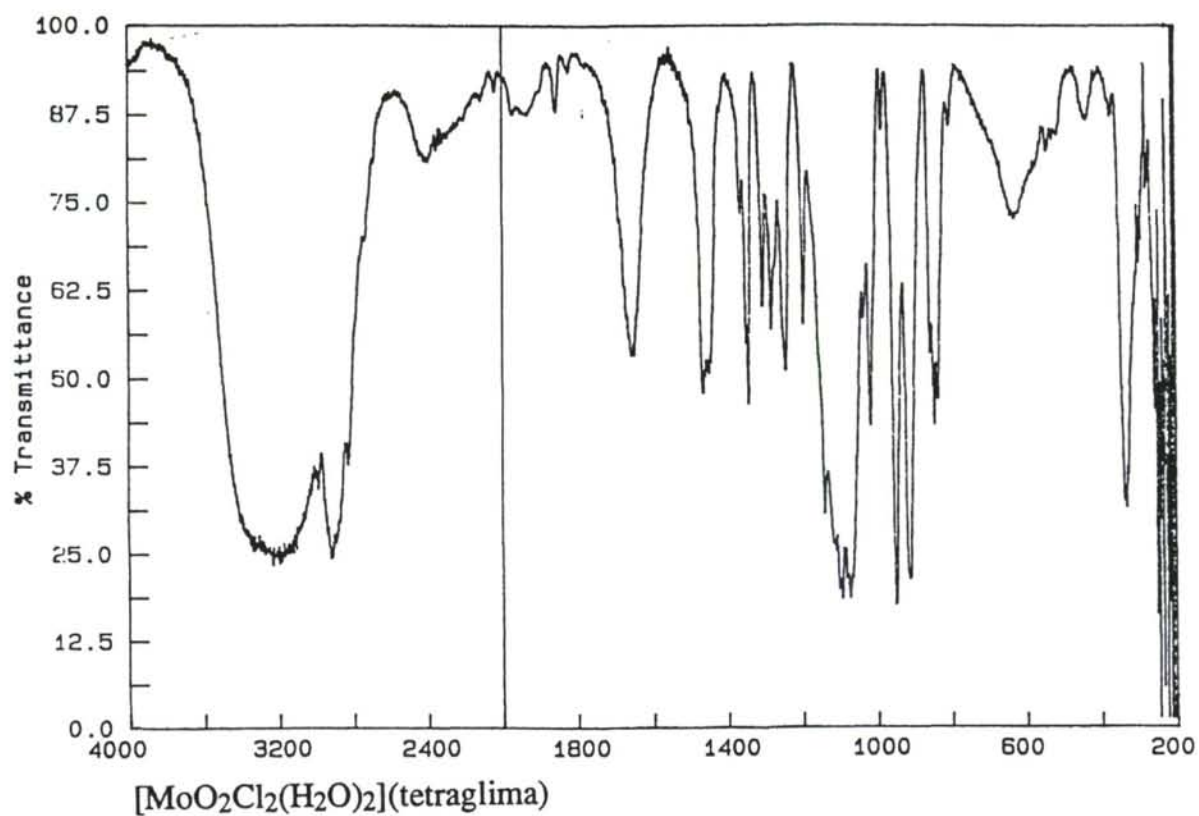


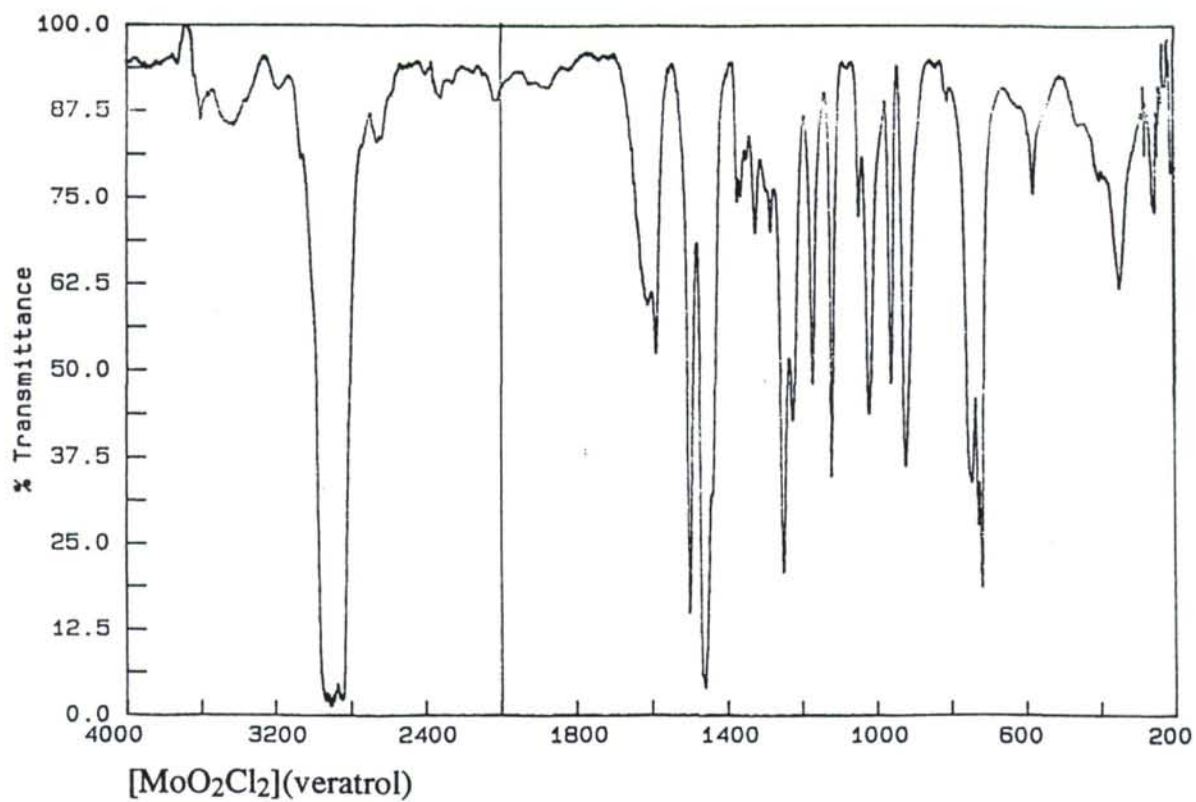
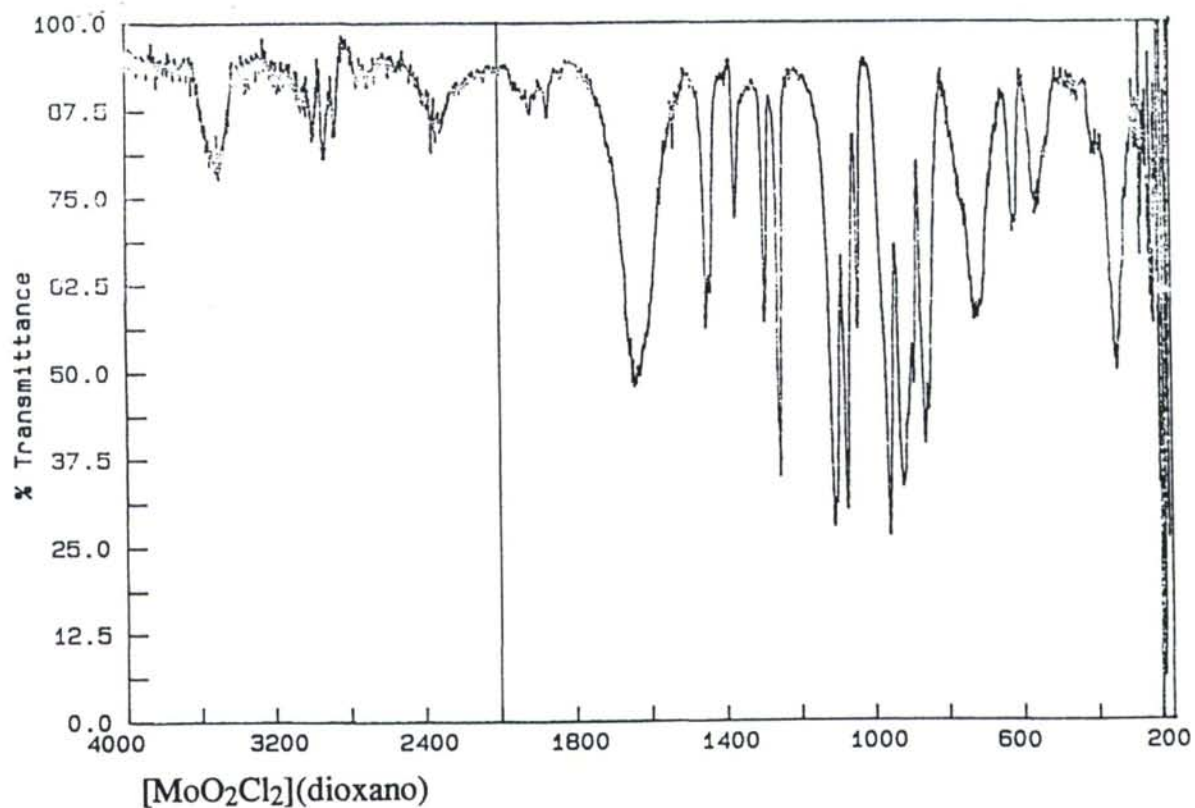




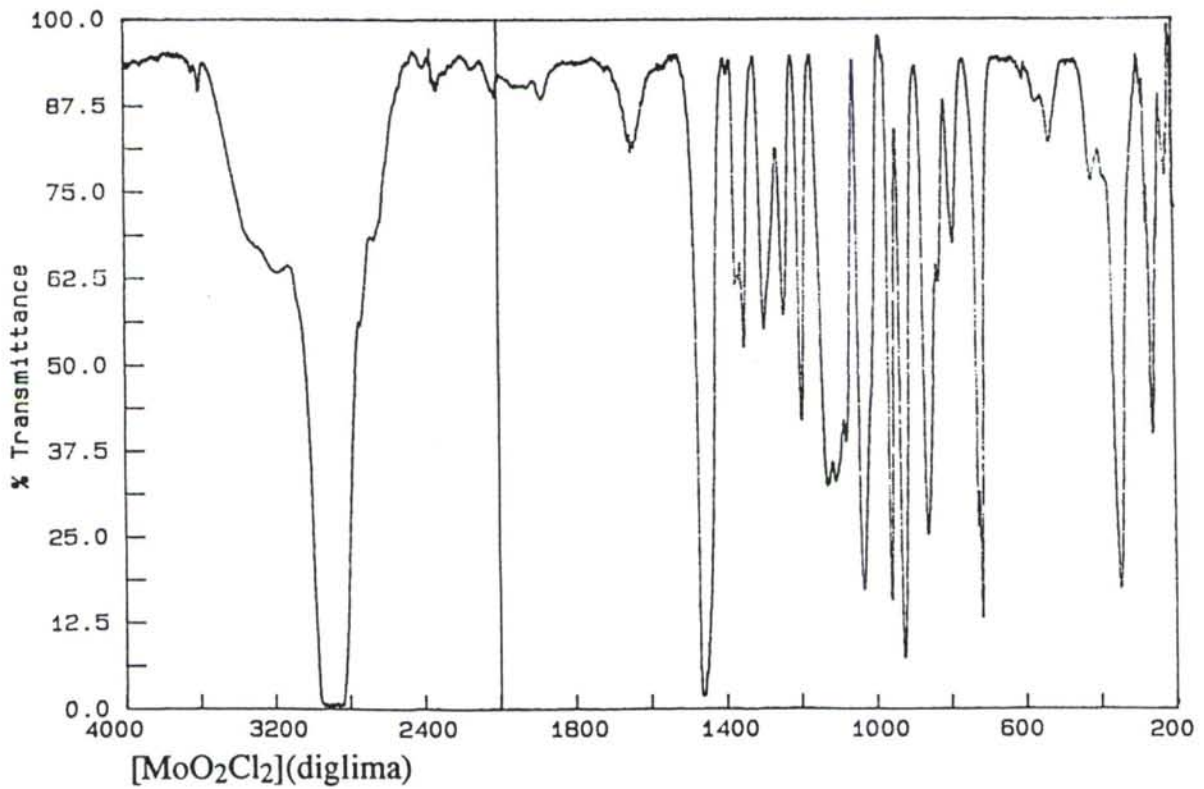
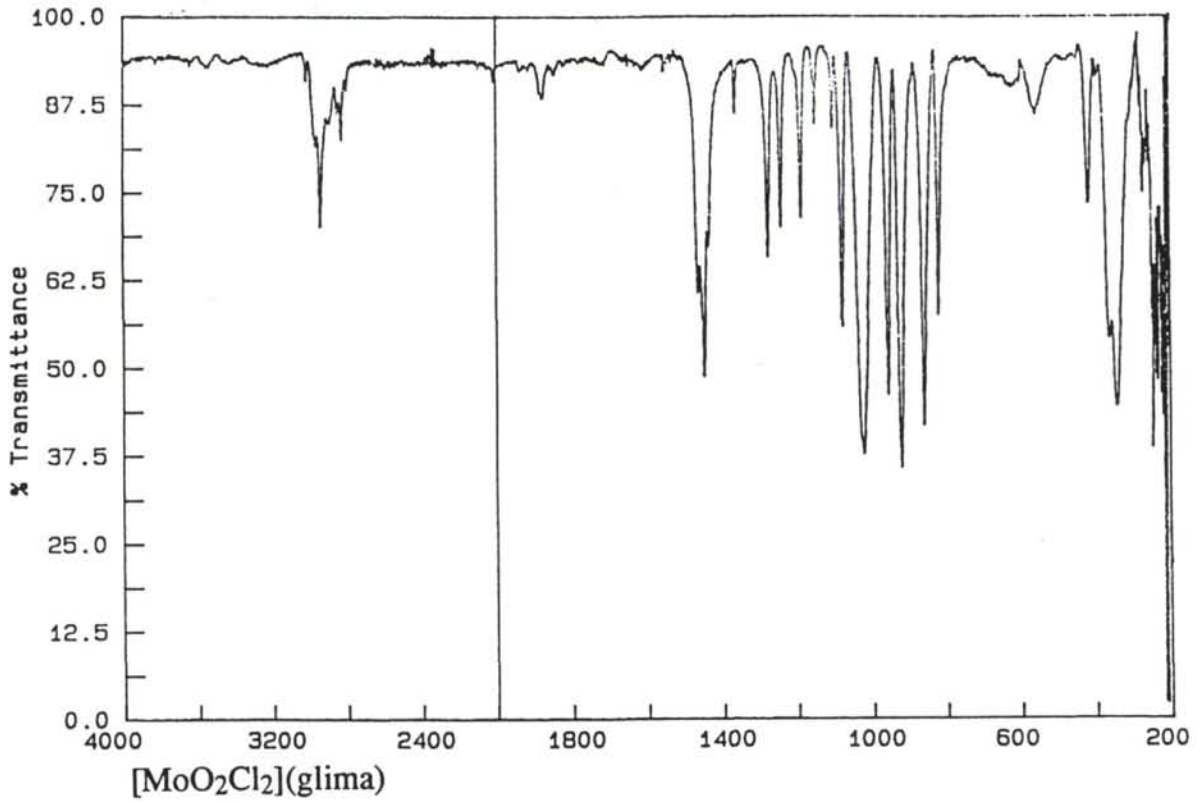


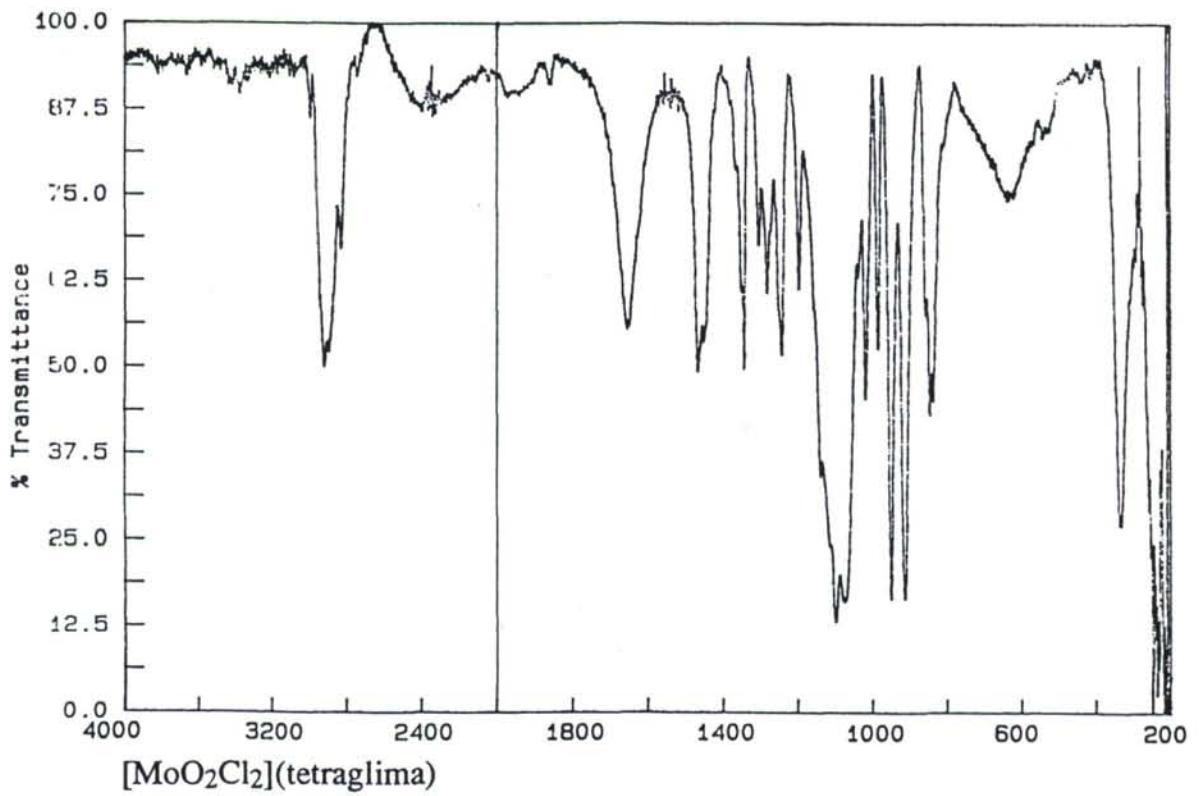
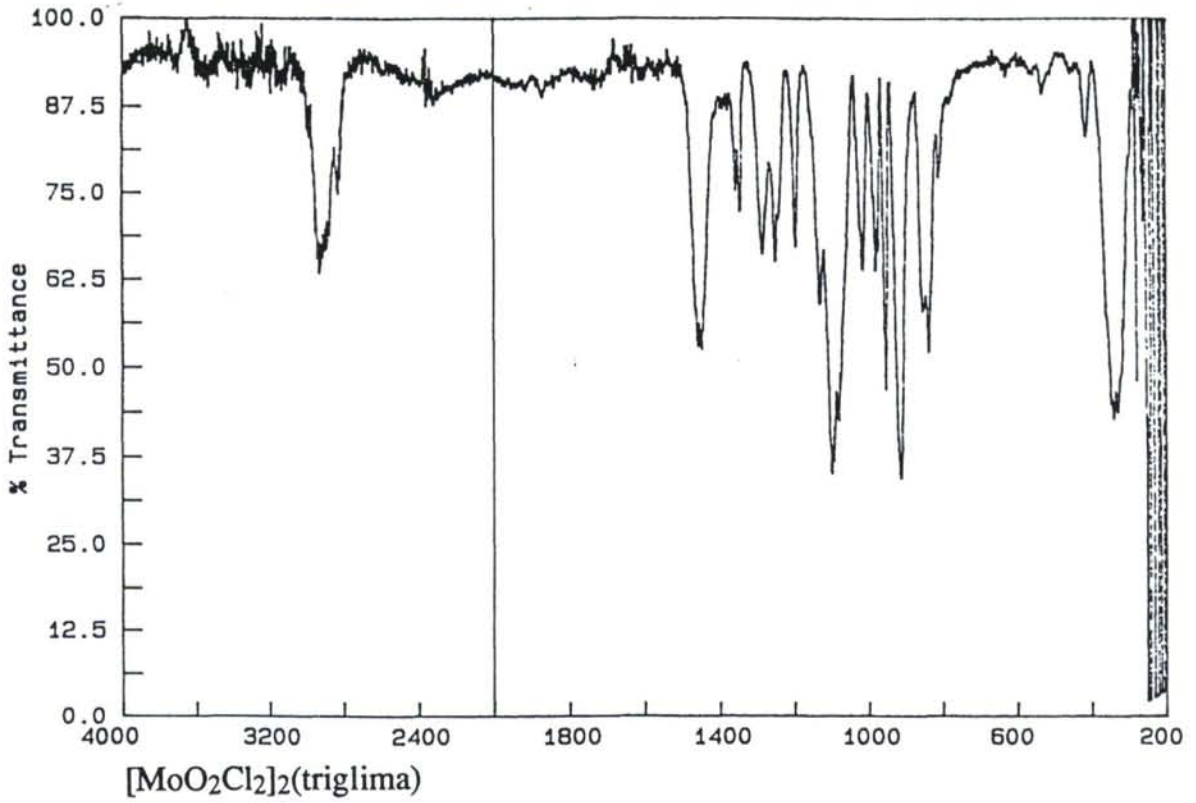


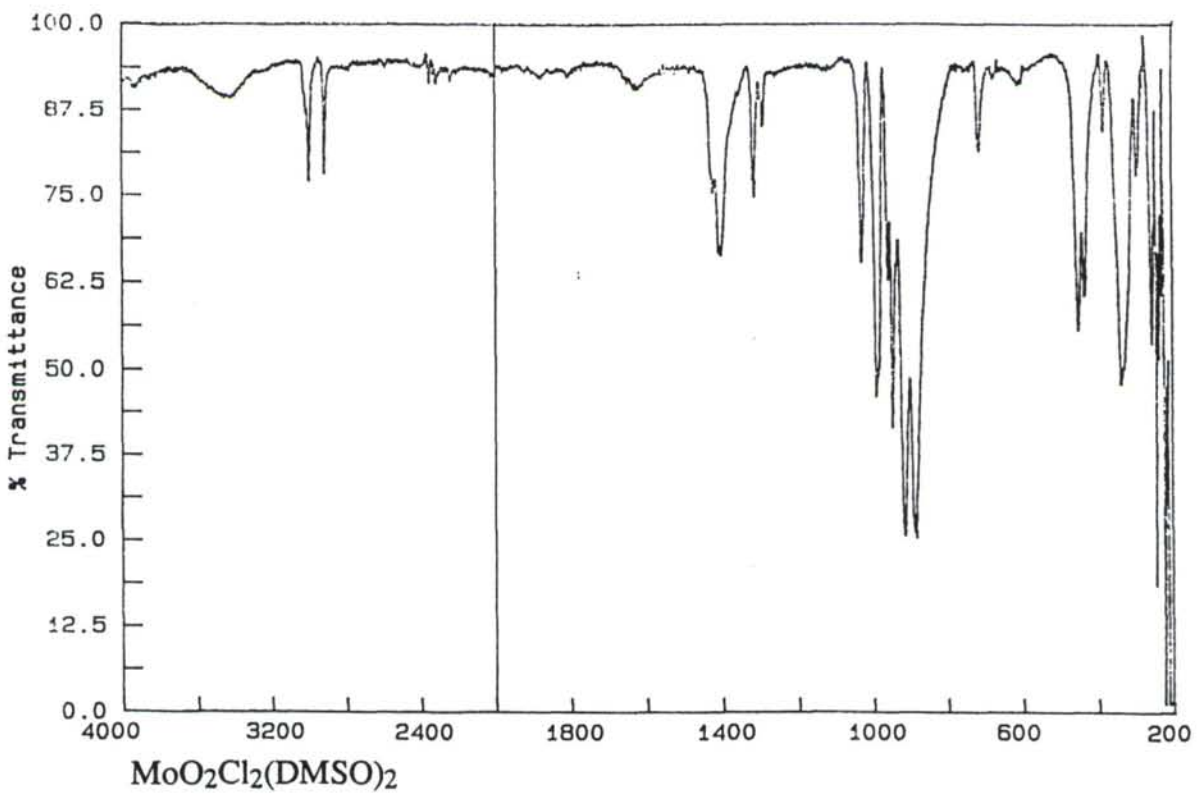
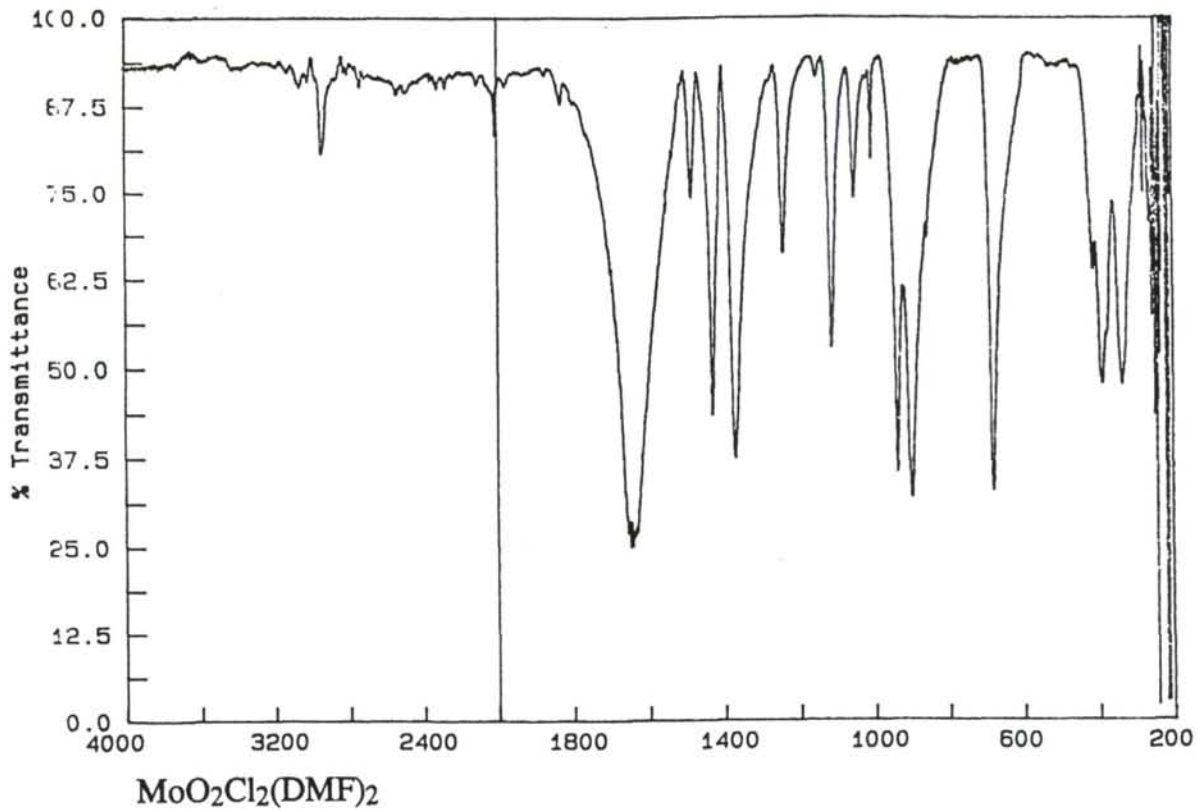


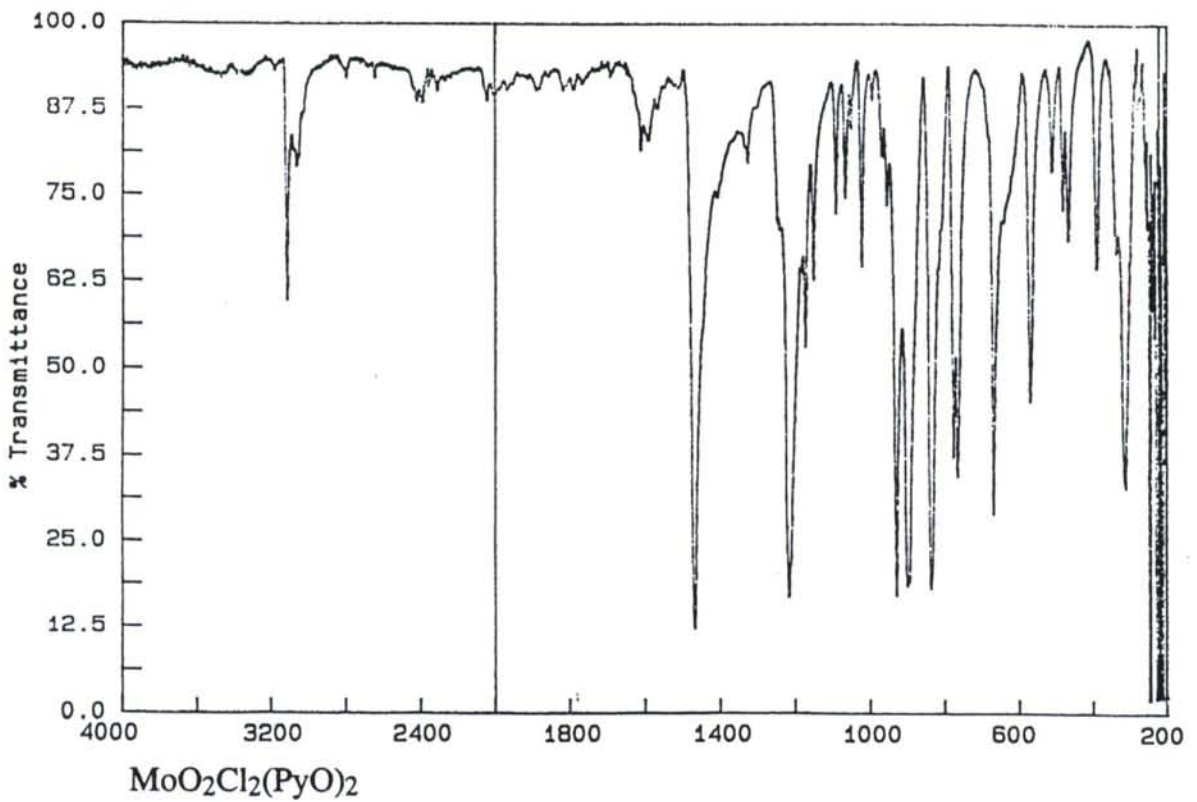
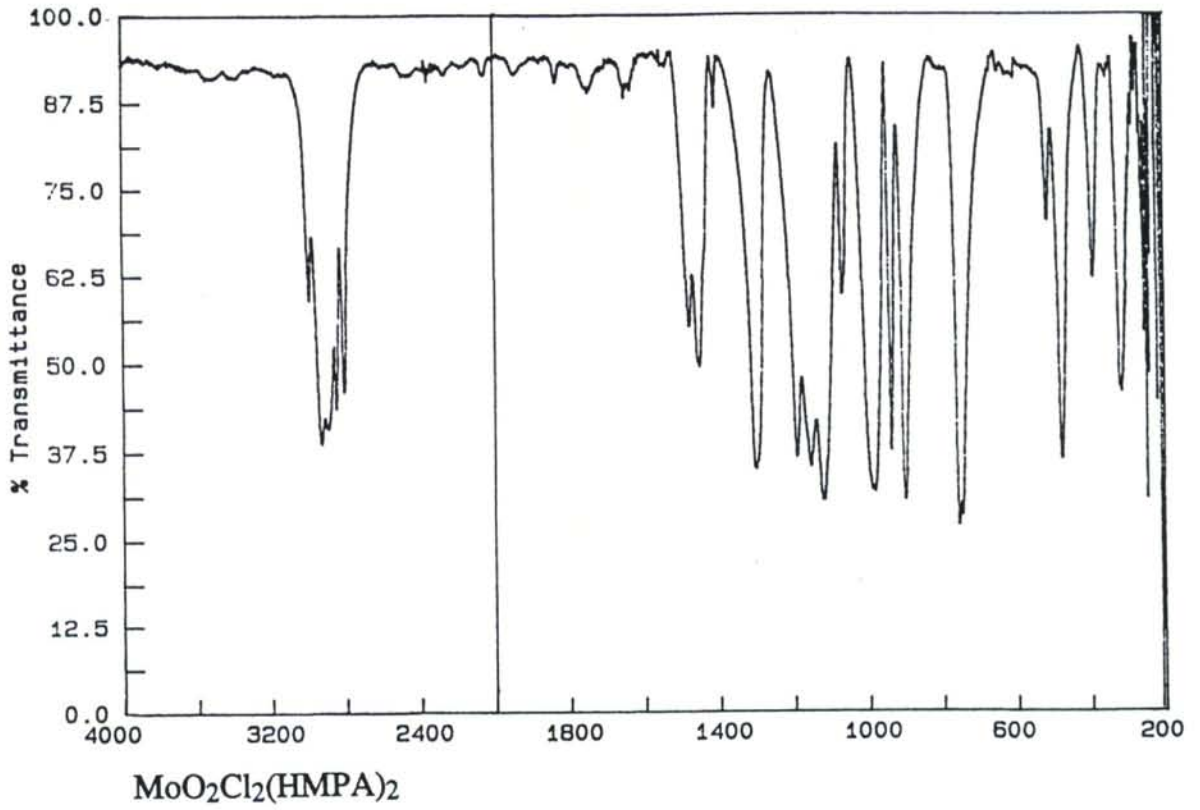


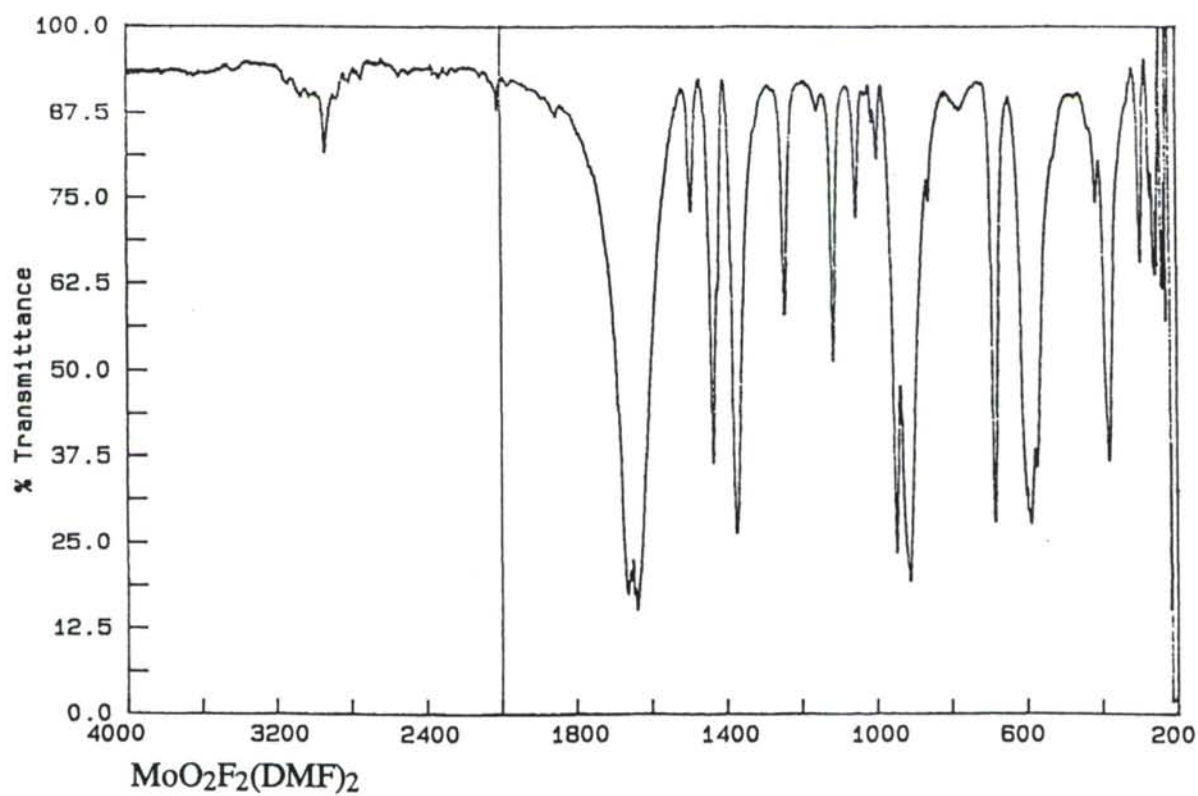
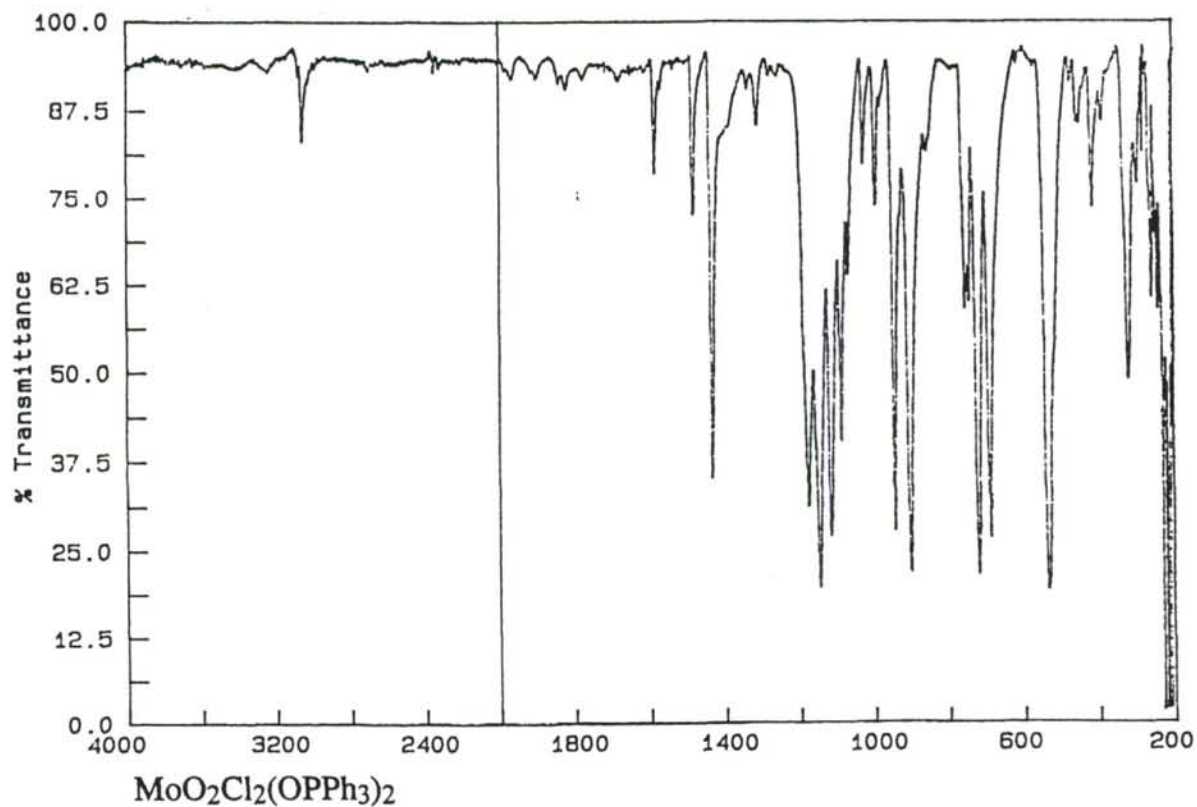


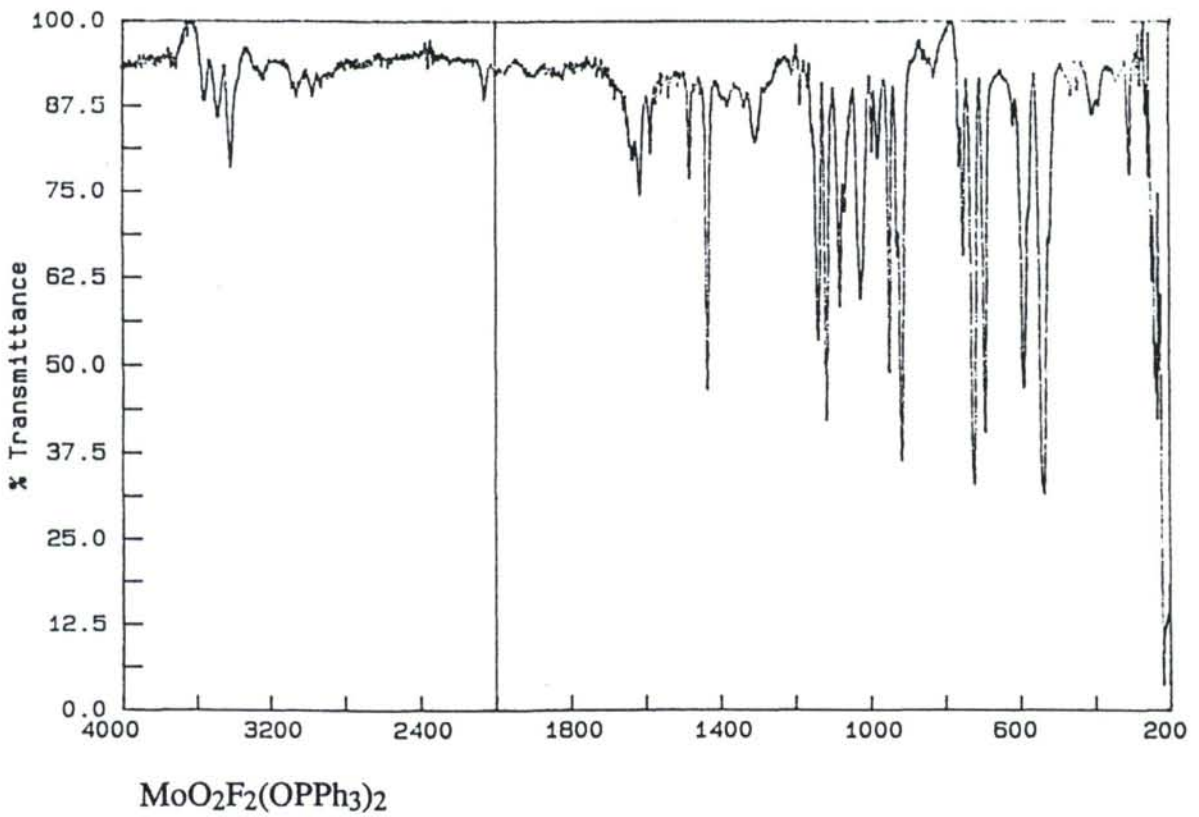
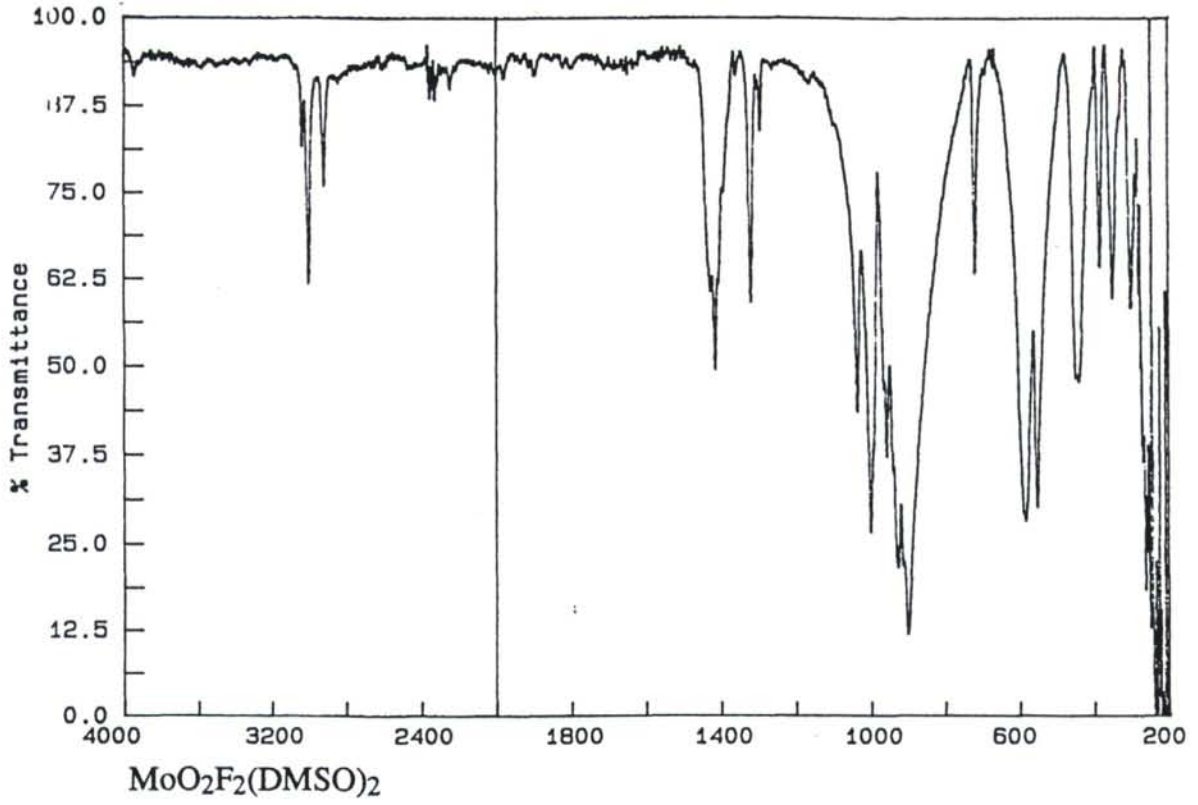


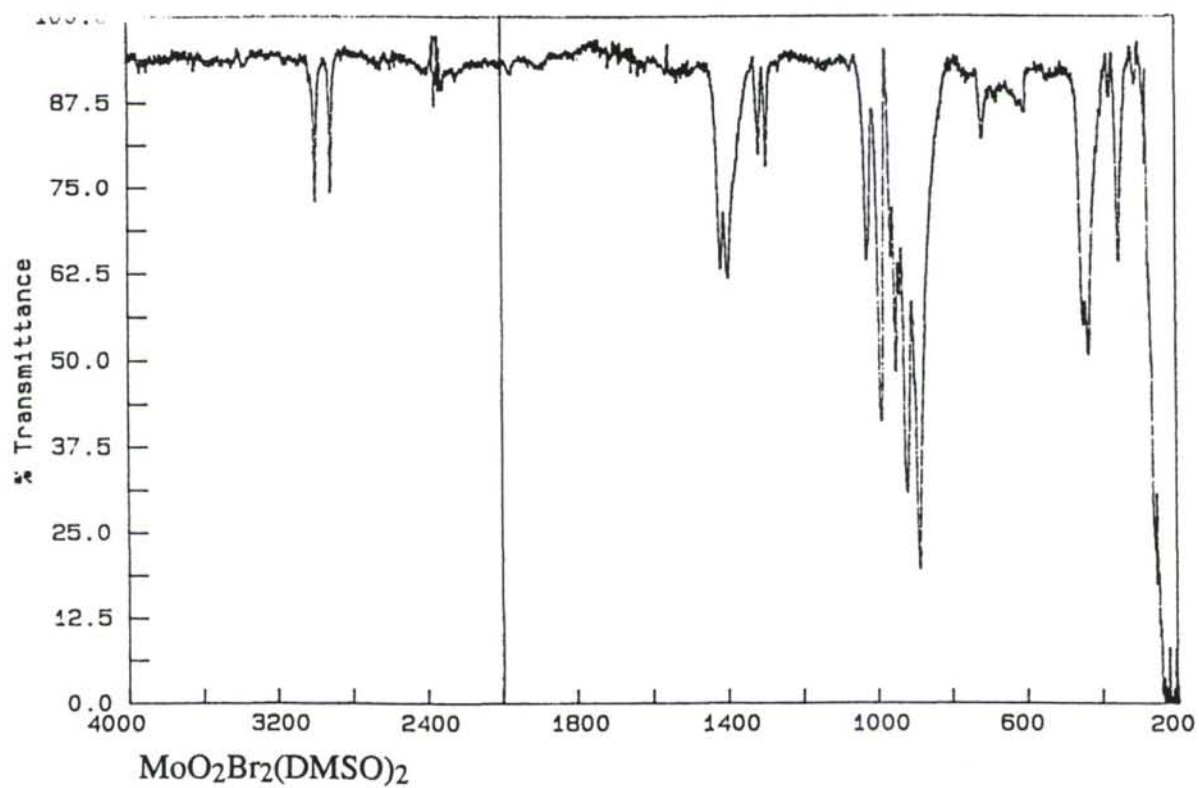
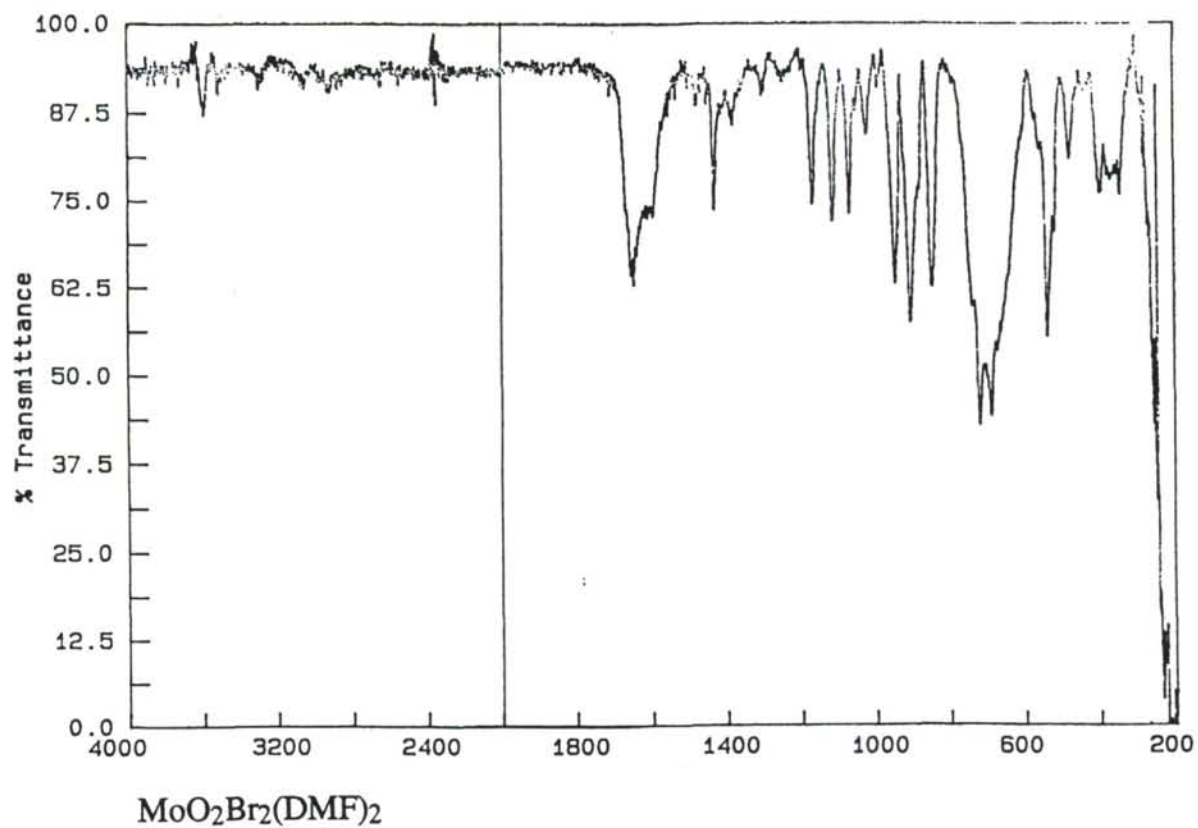


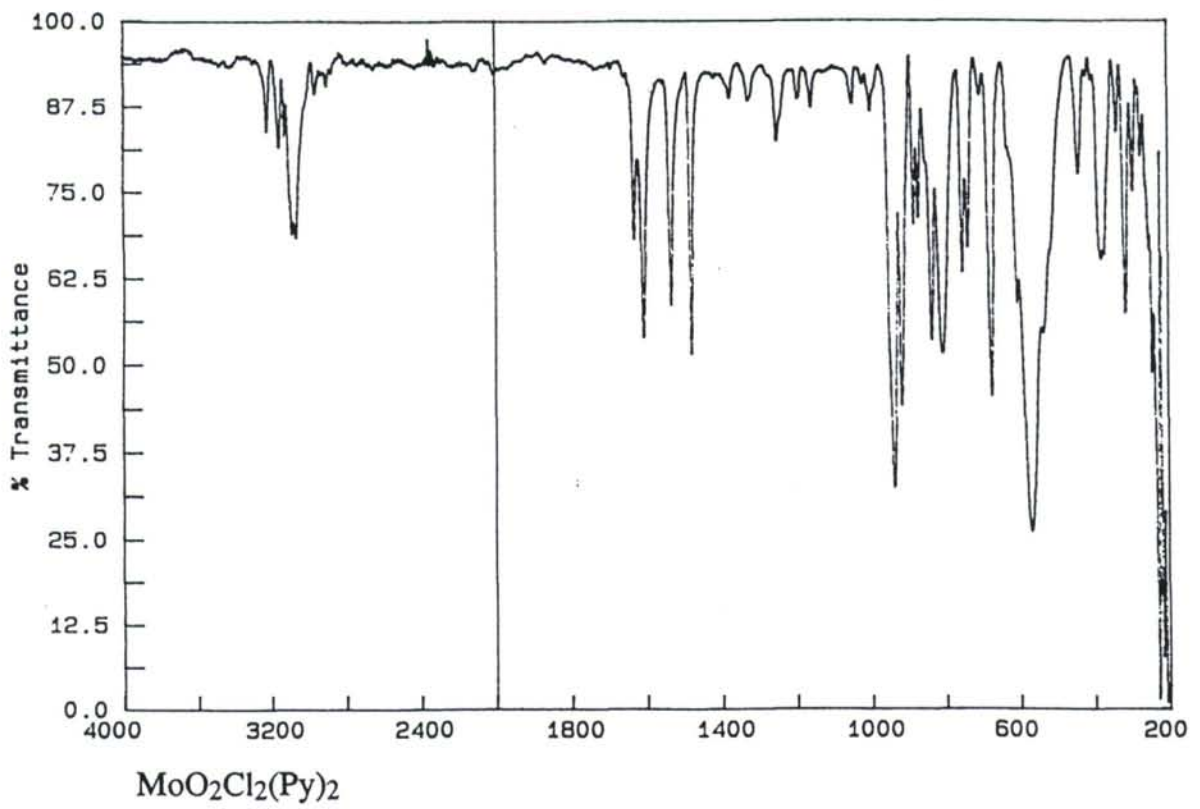
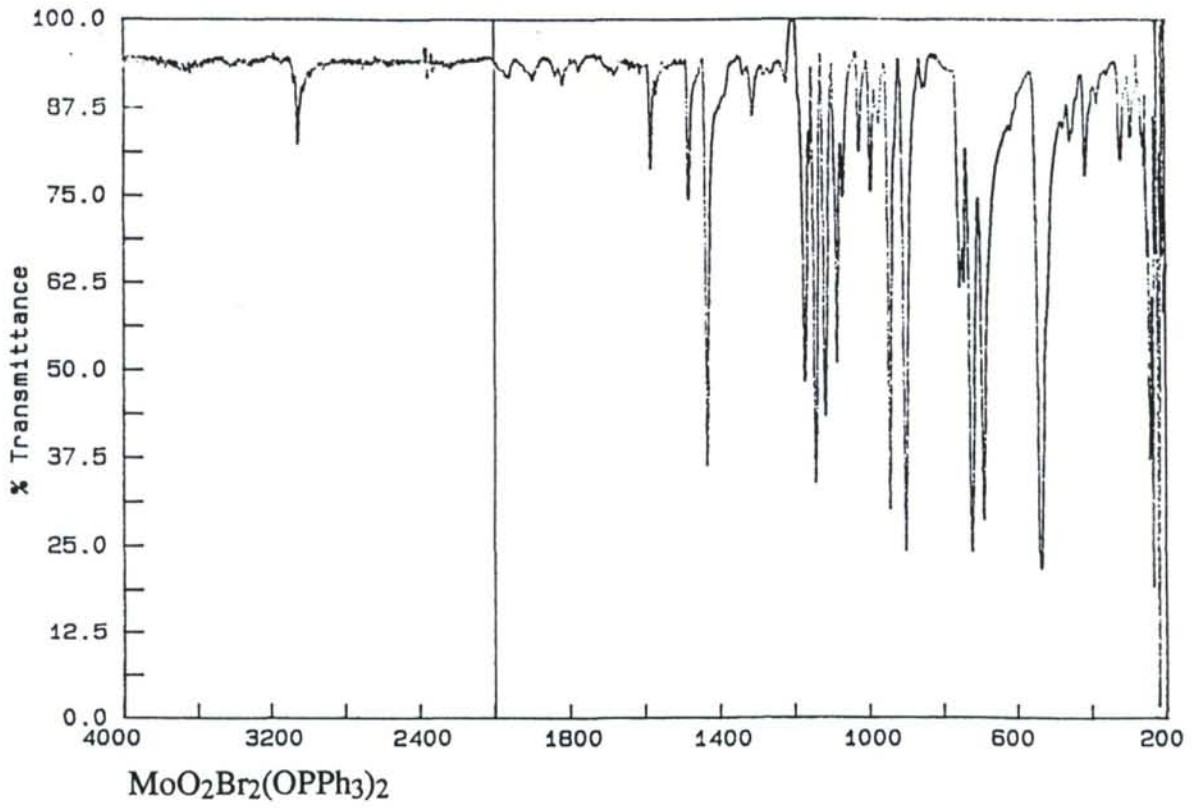




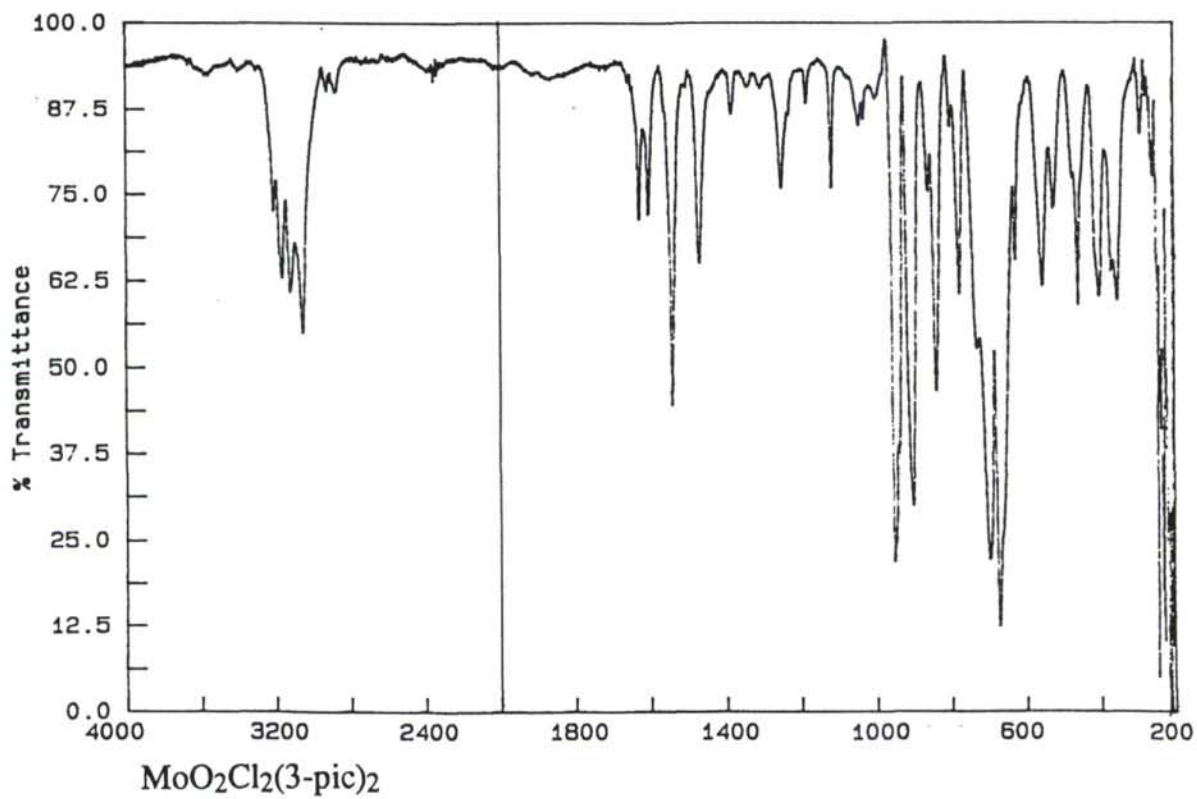
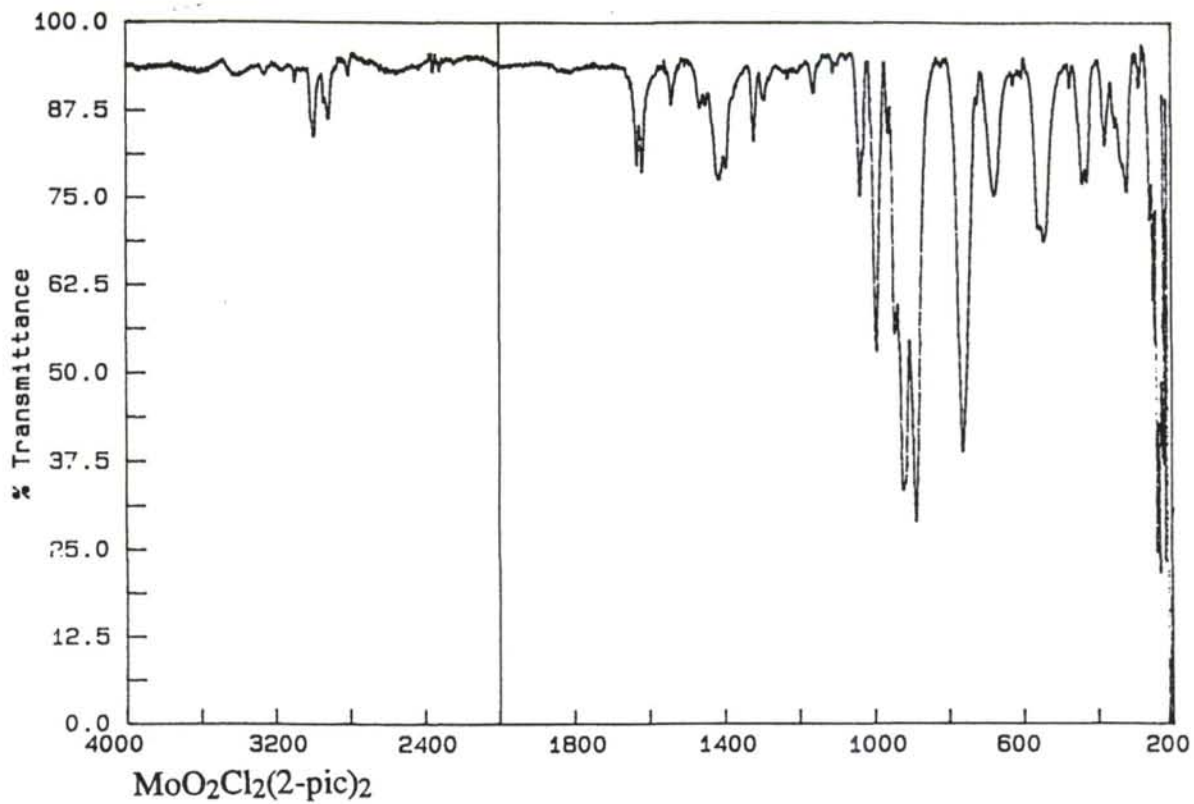


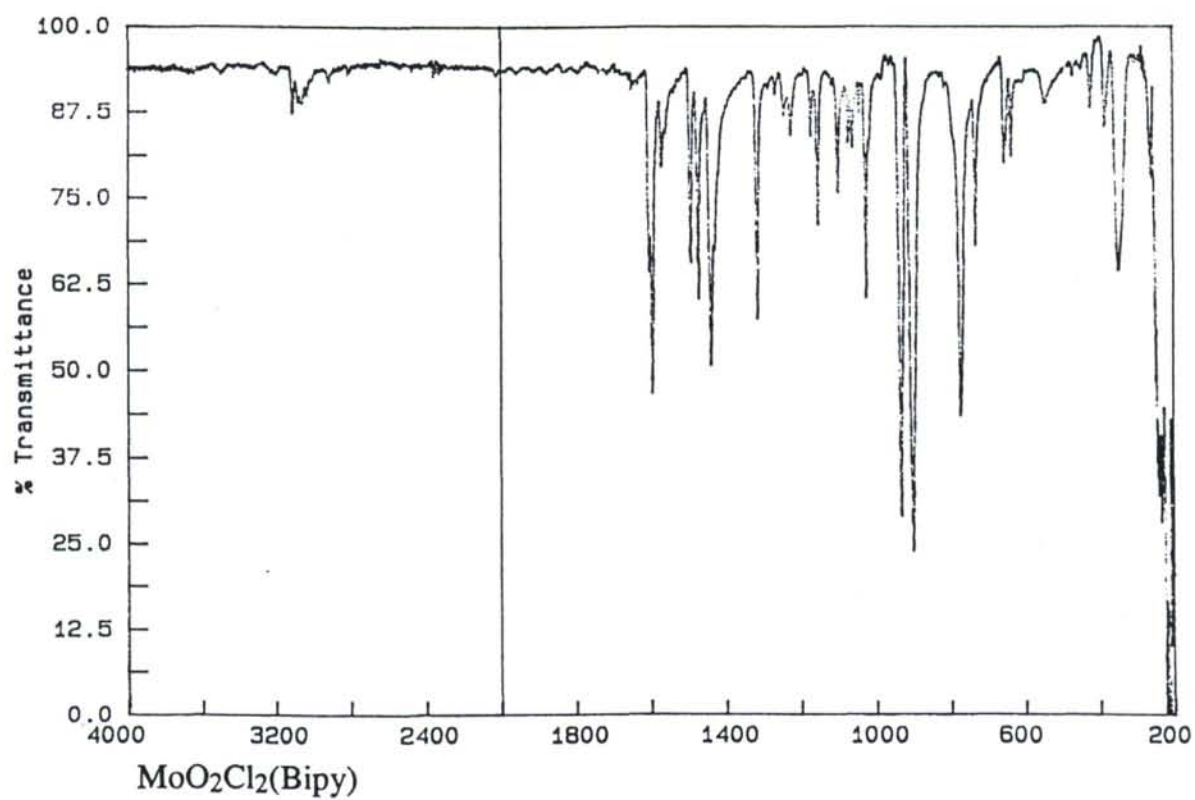
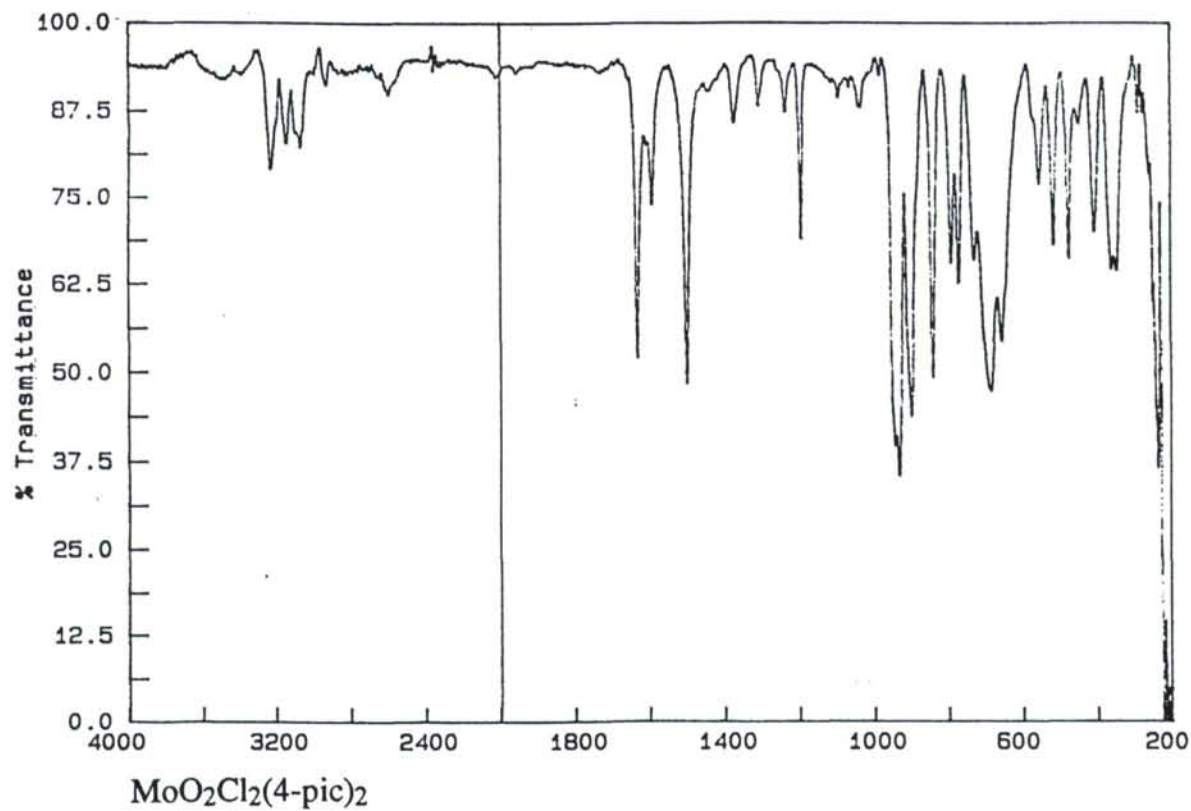


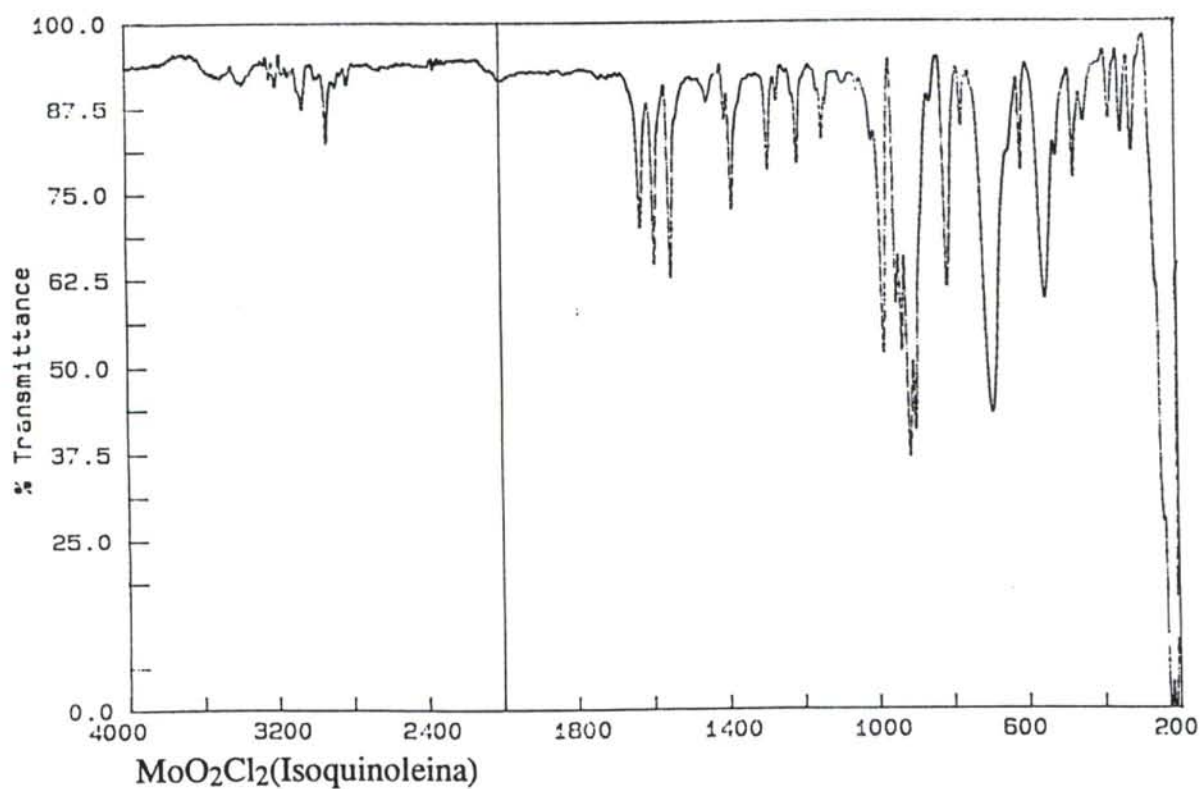
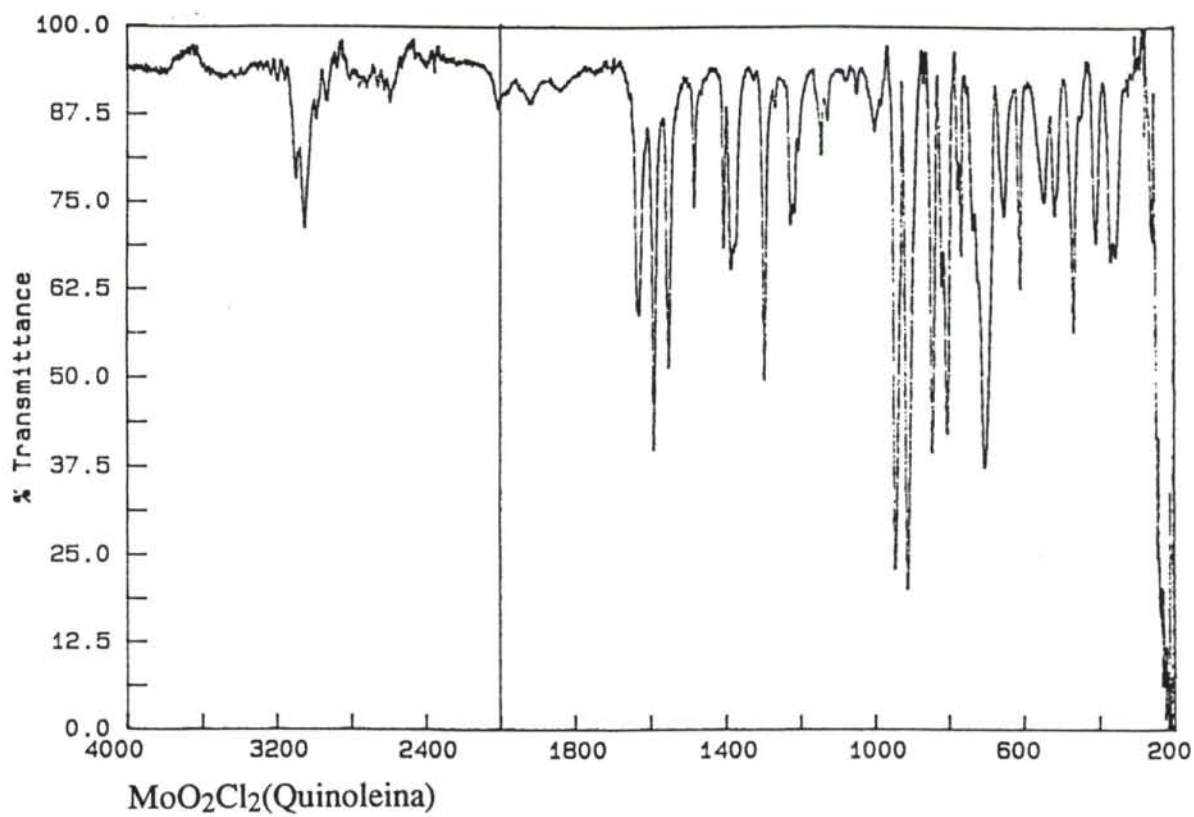


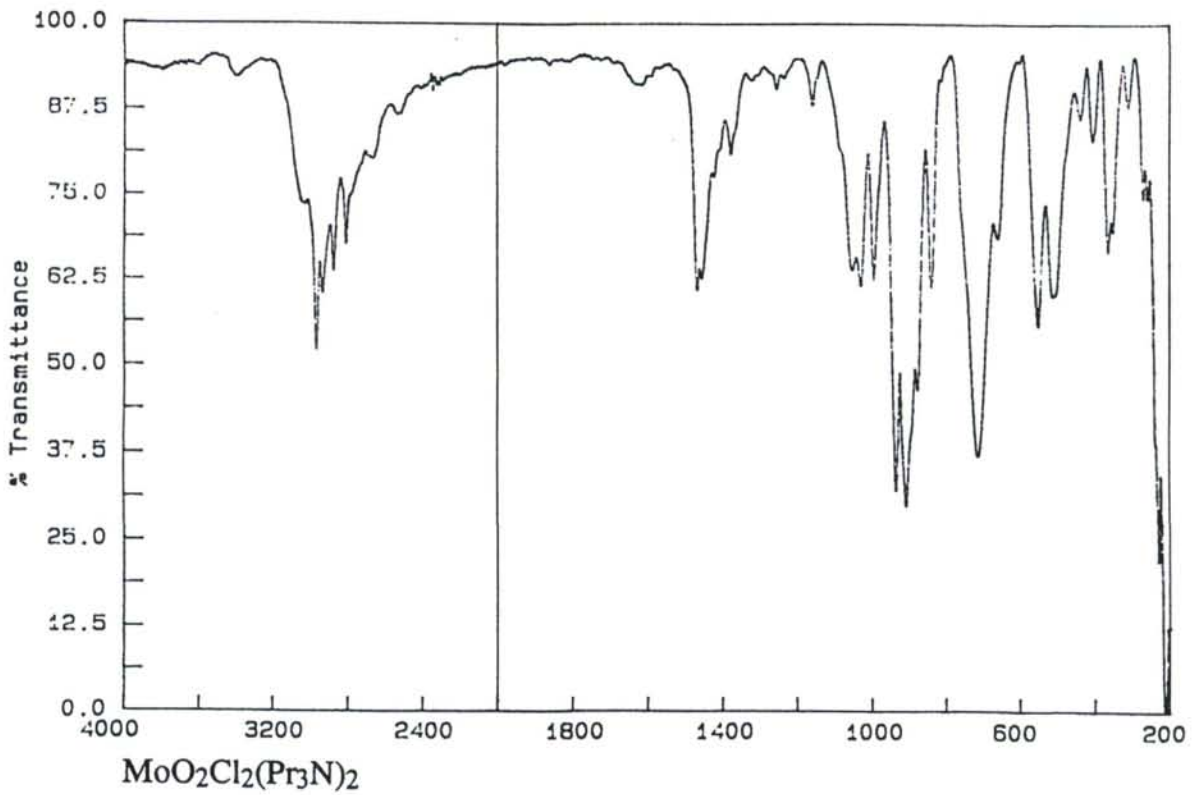
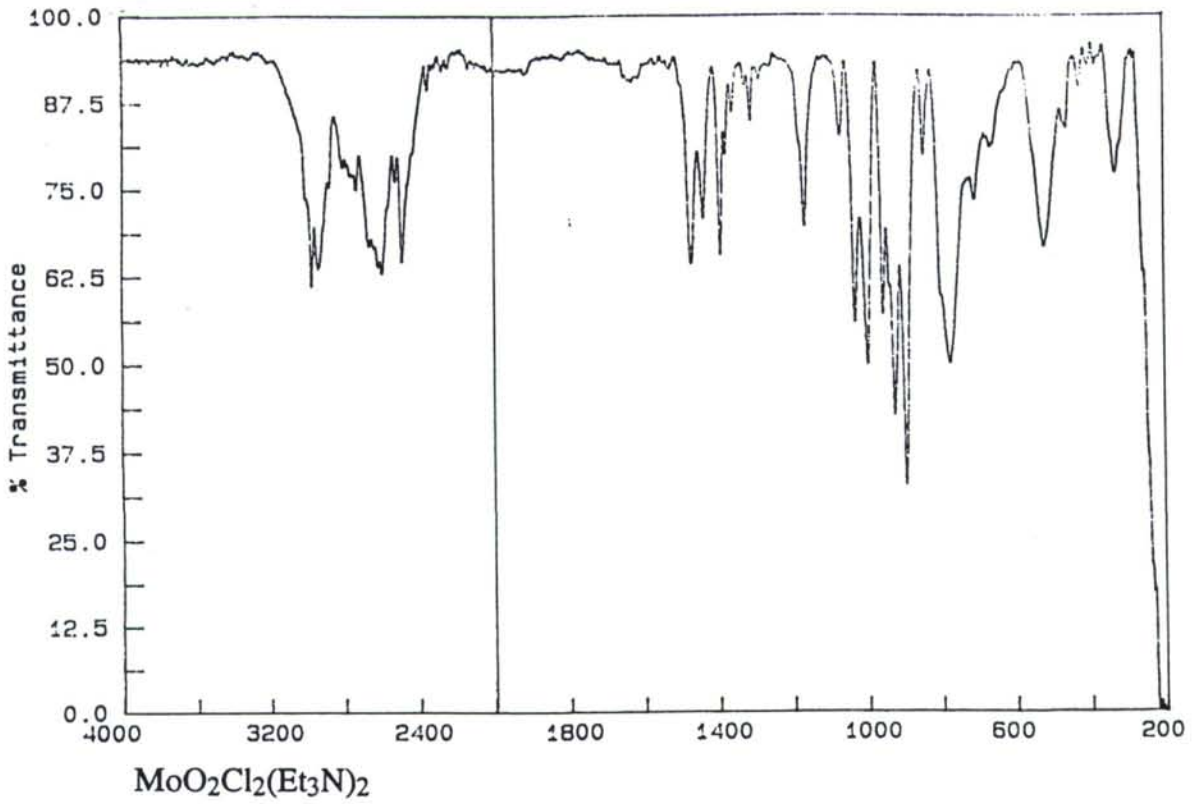


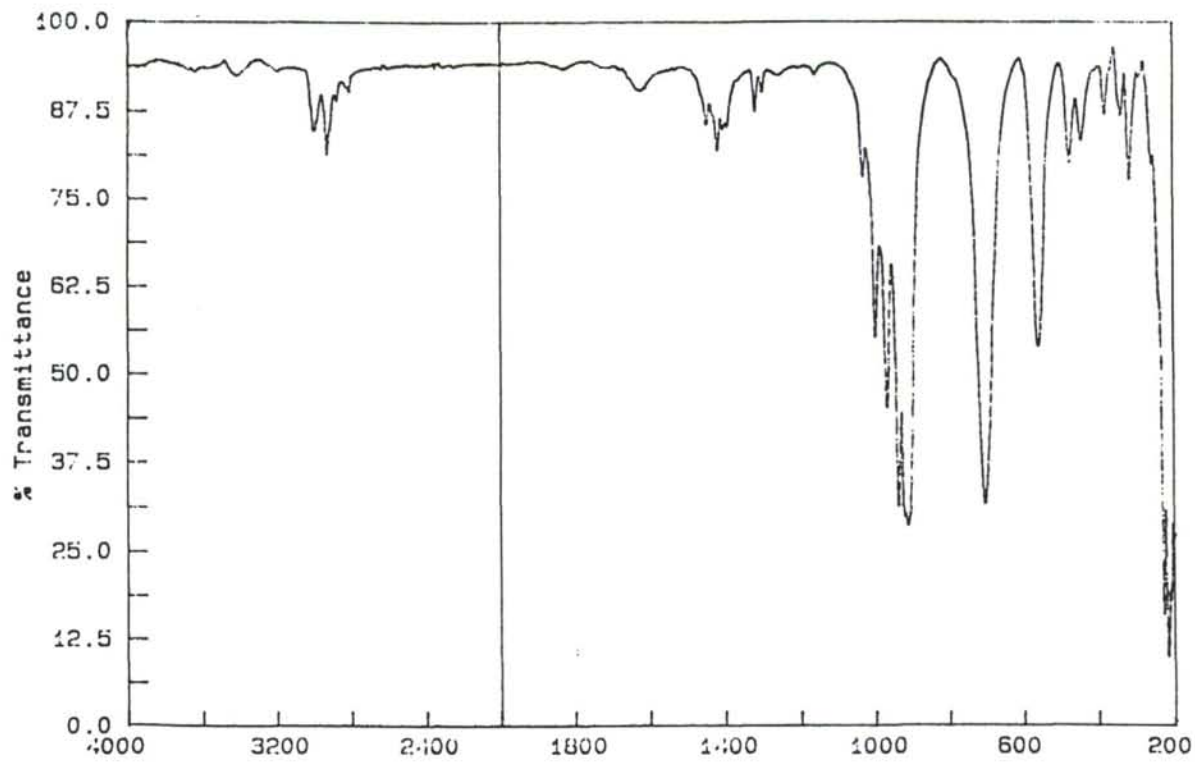
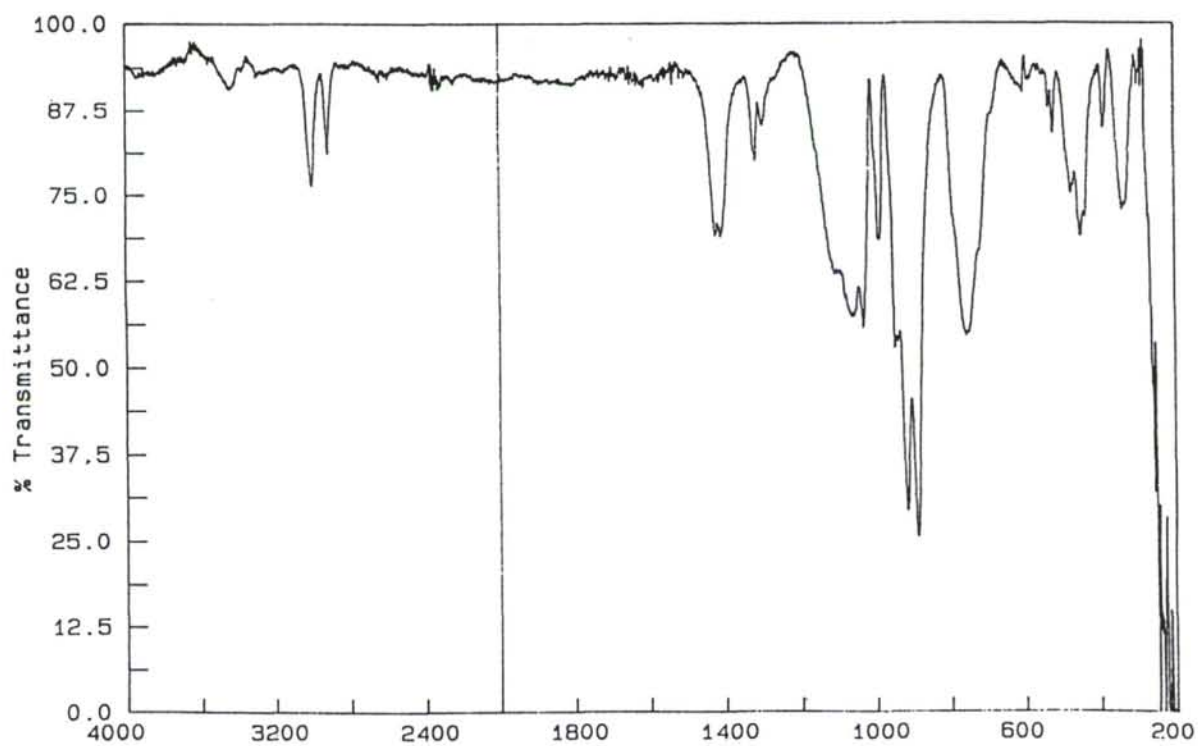


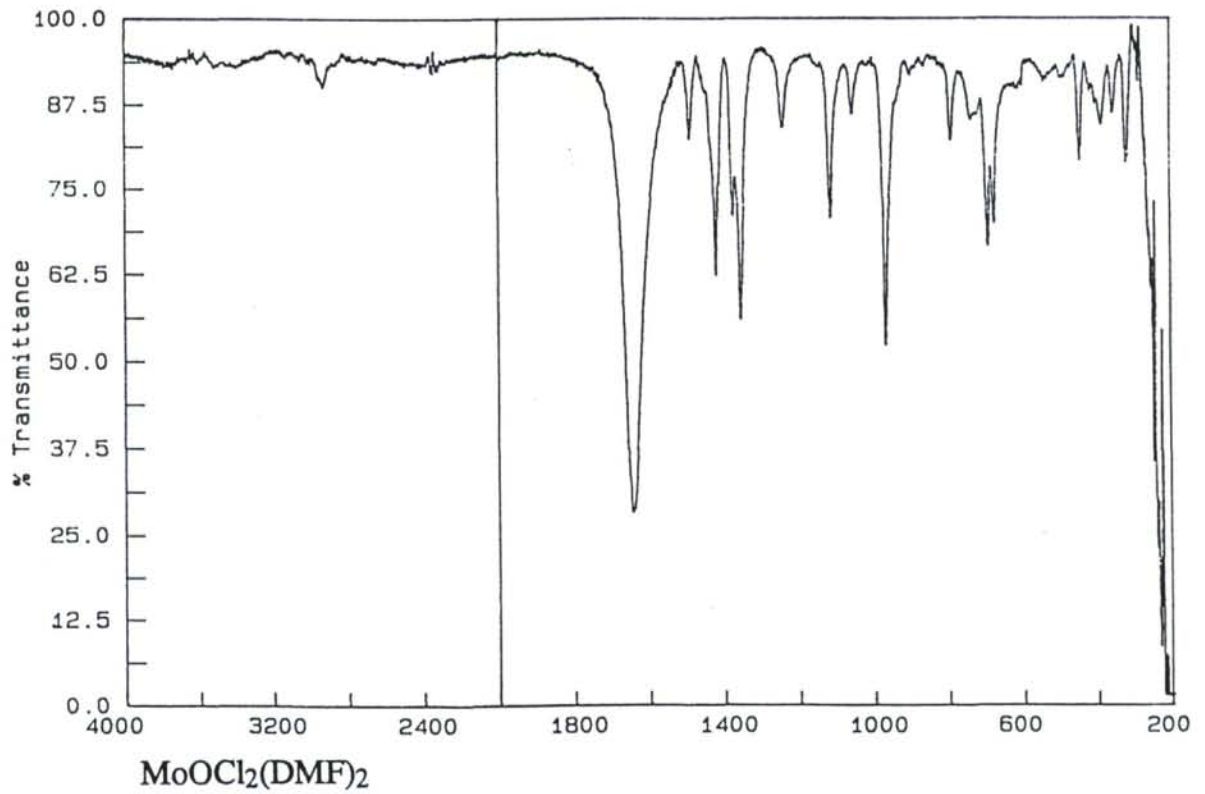
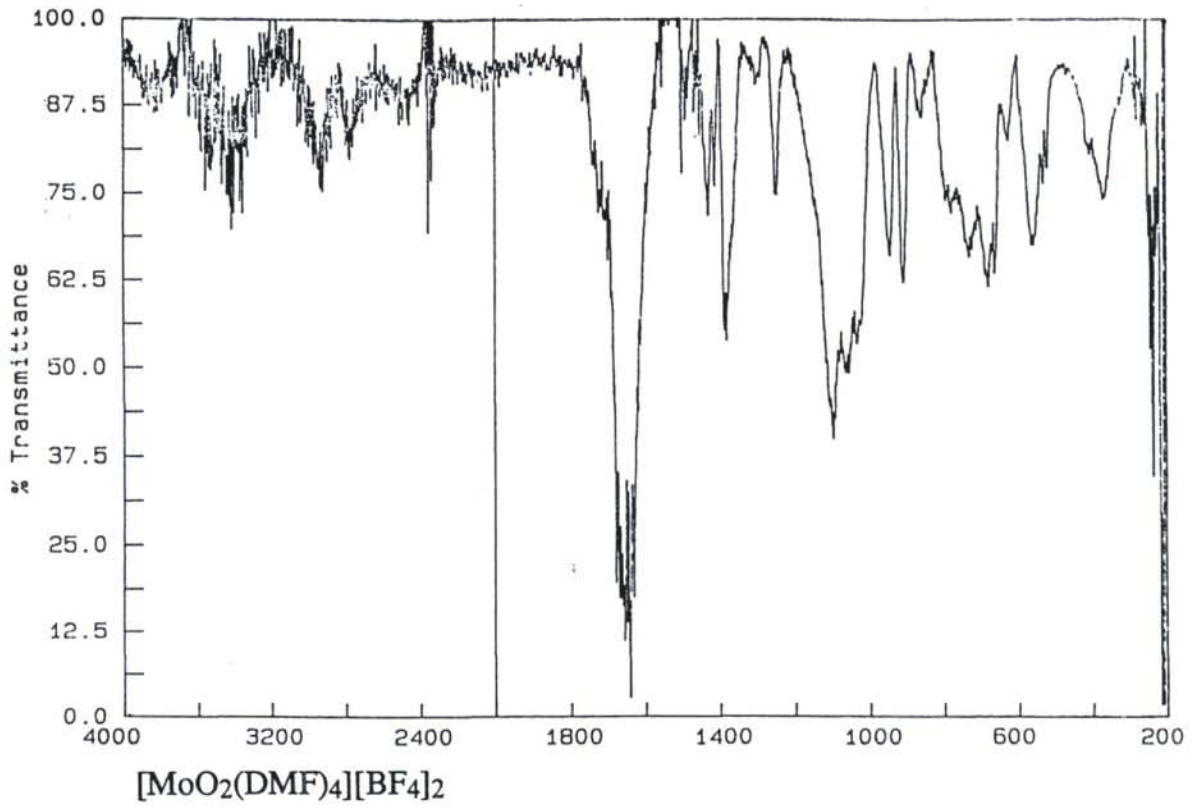


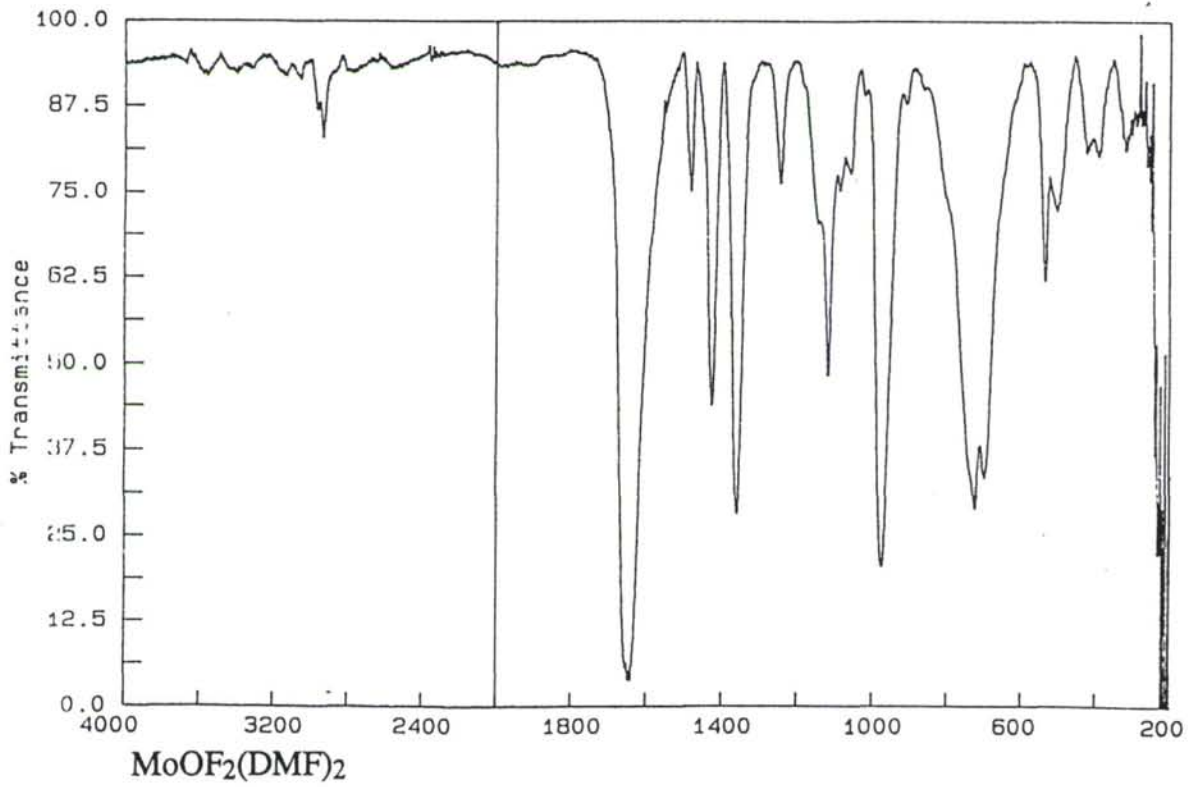
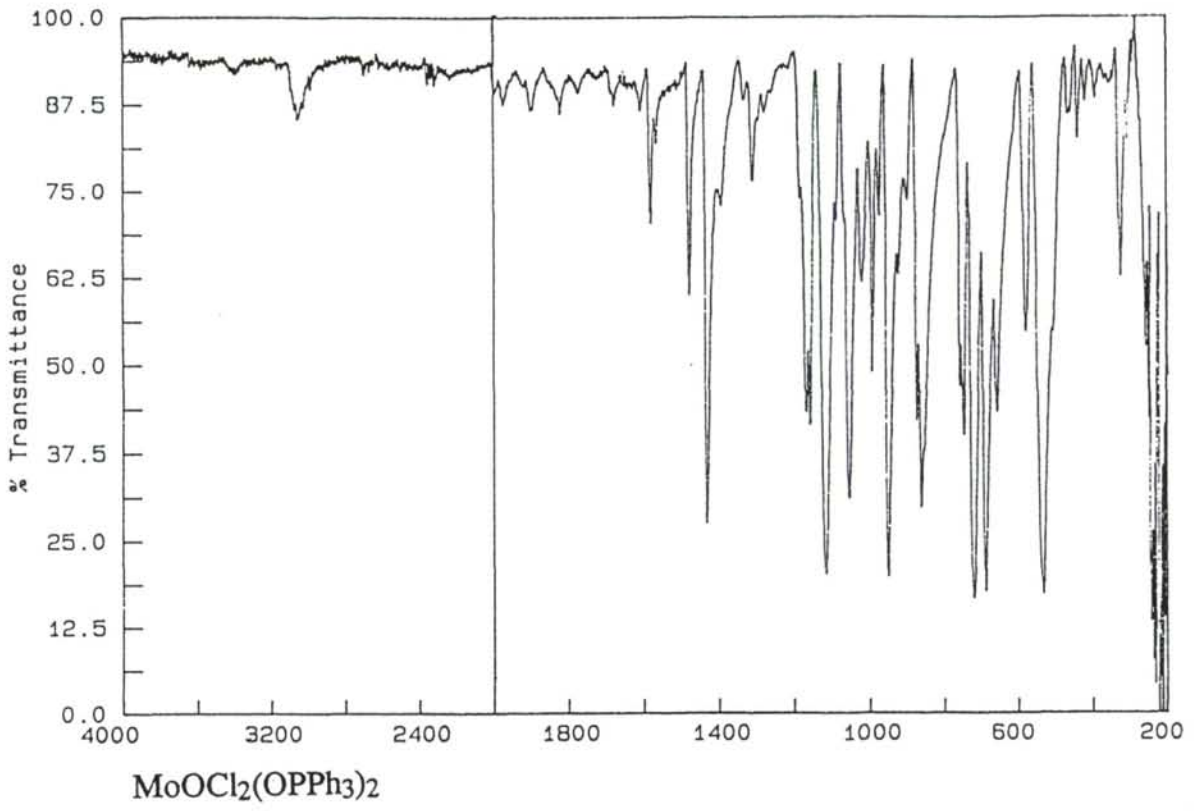






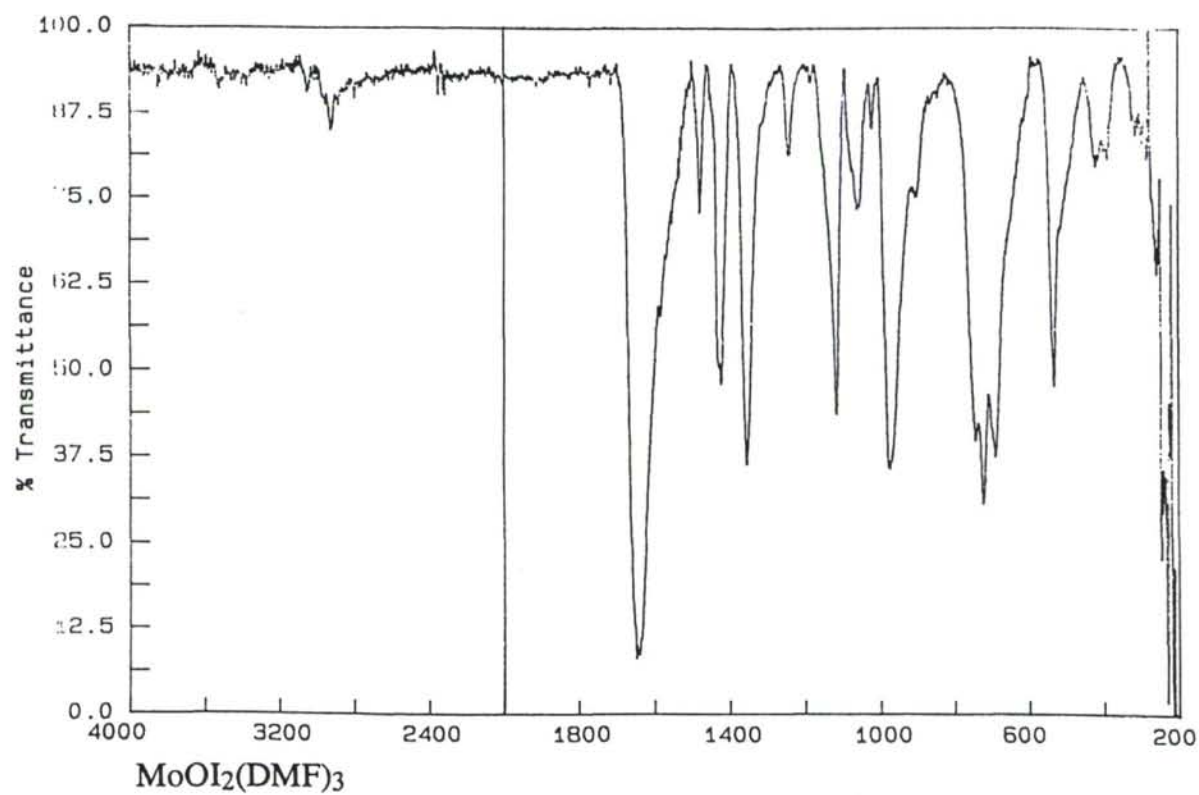
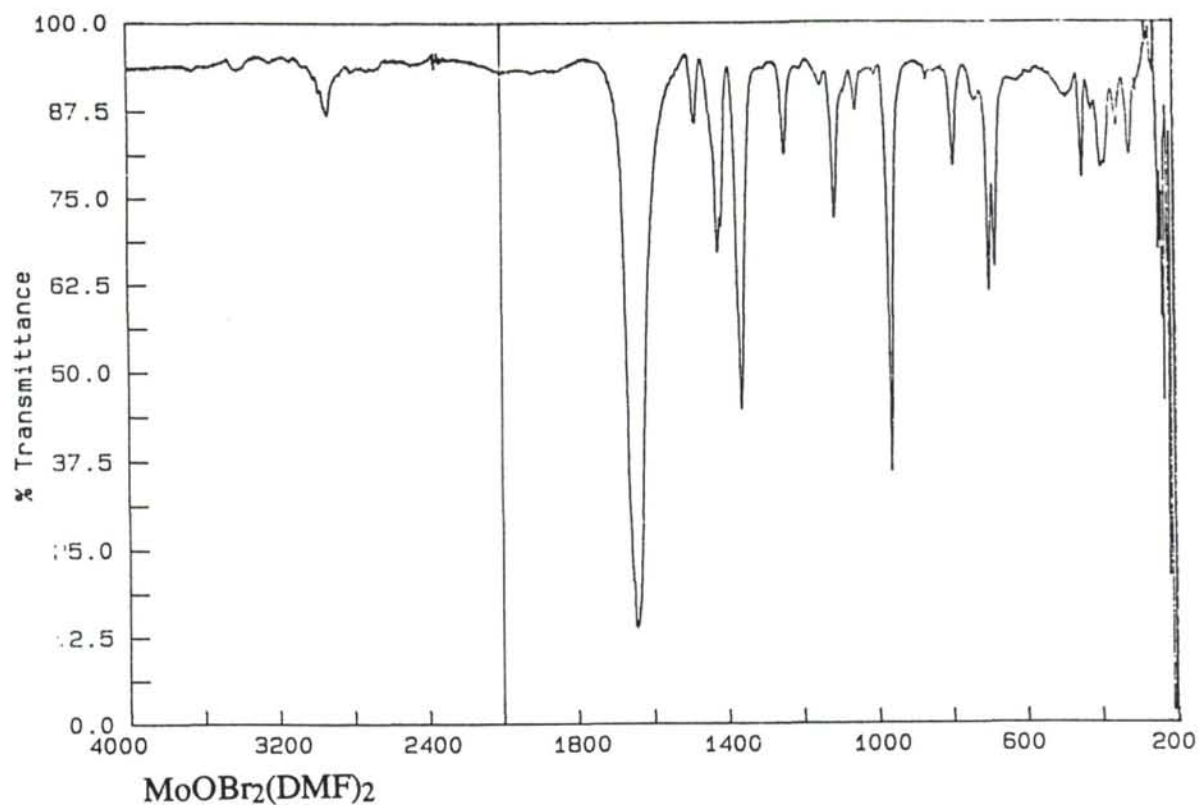
 $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Bu}_3\text{N})_2$  $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{DMSO})_3][\text{BF}_4]$

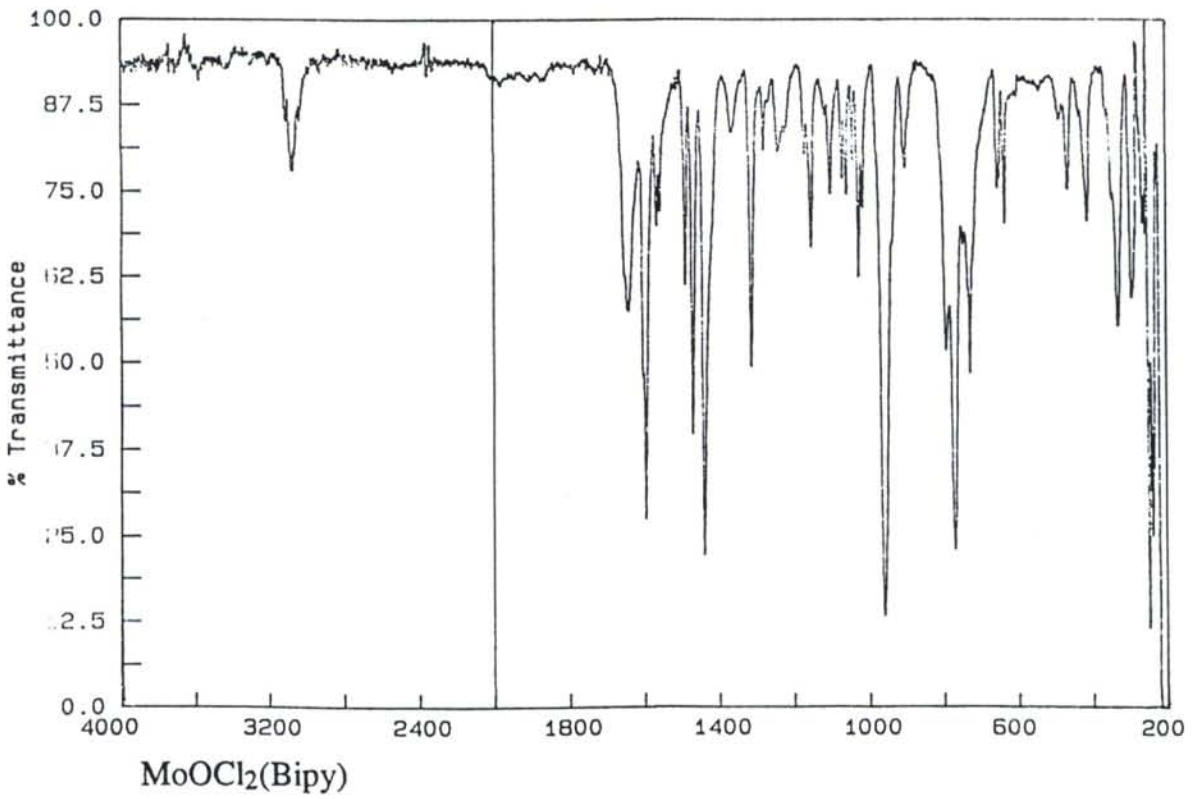
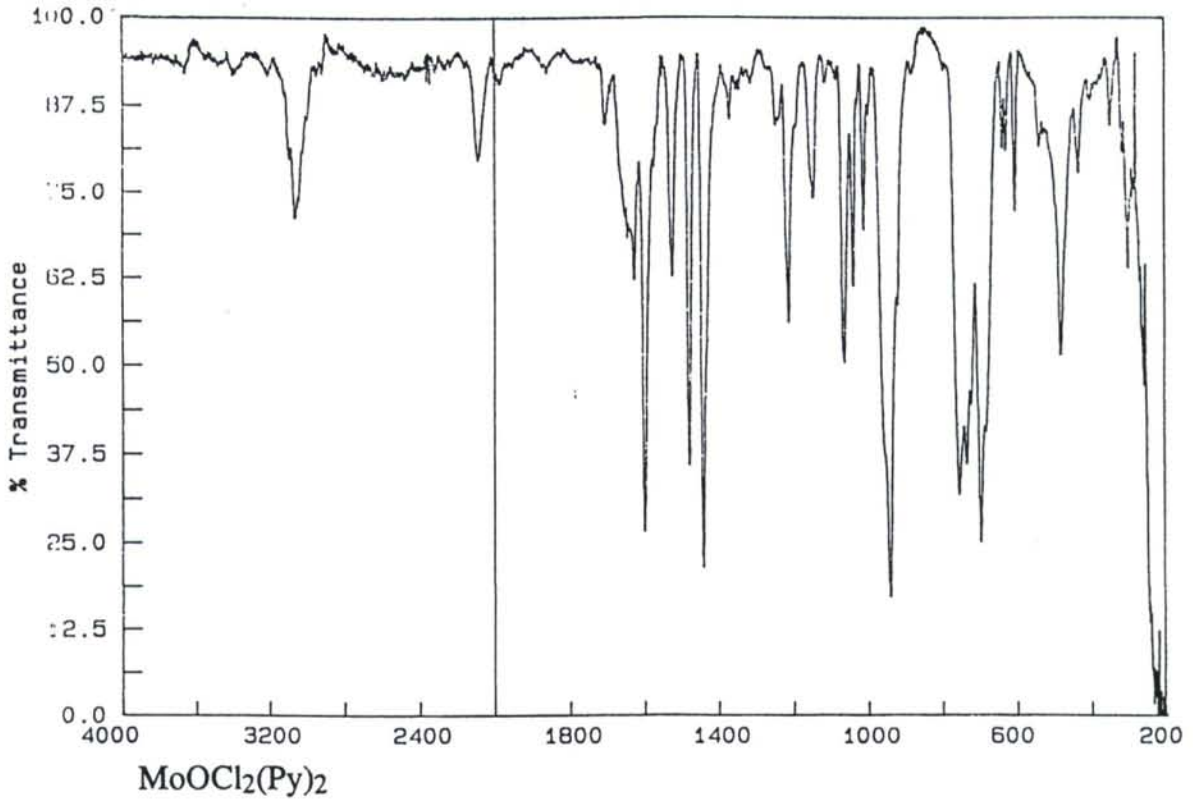


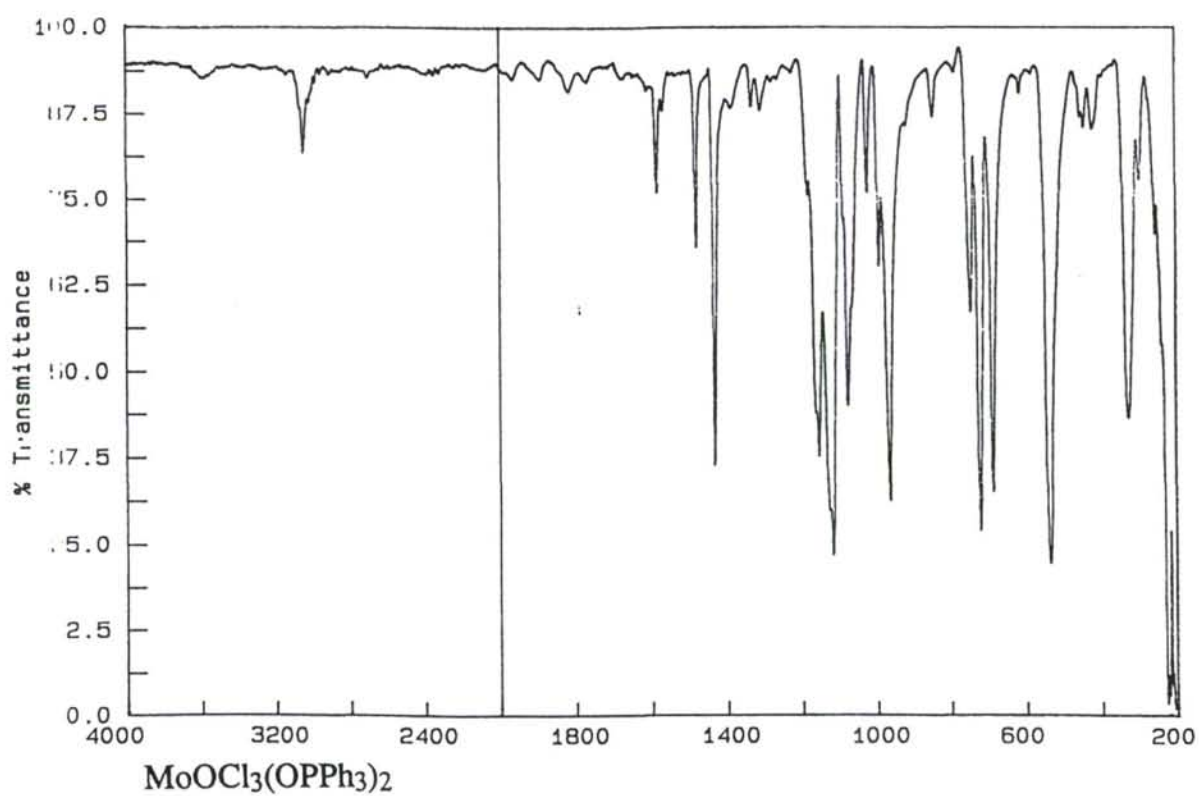
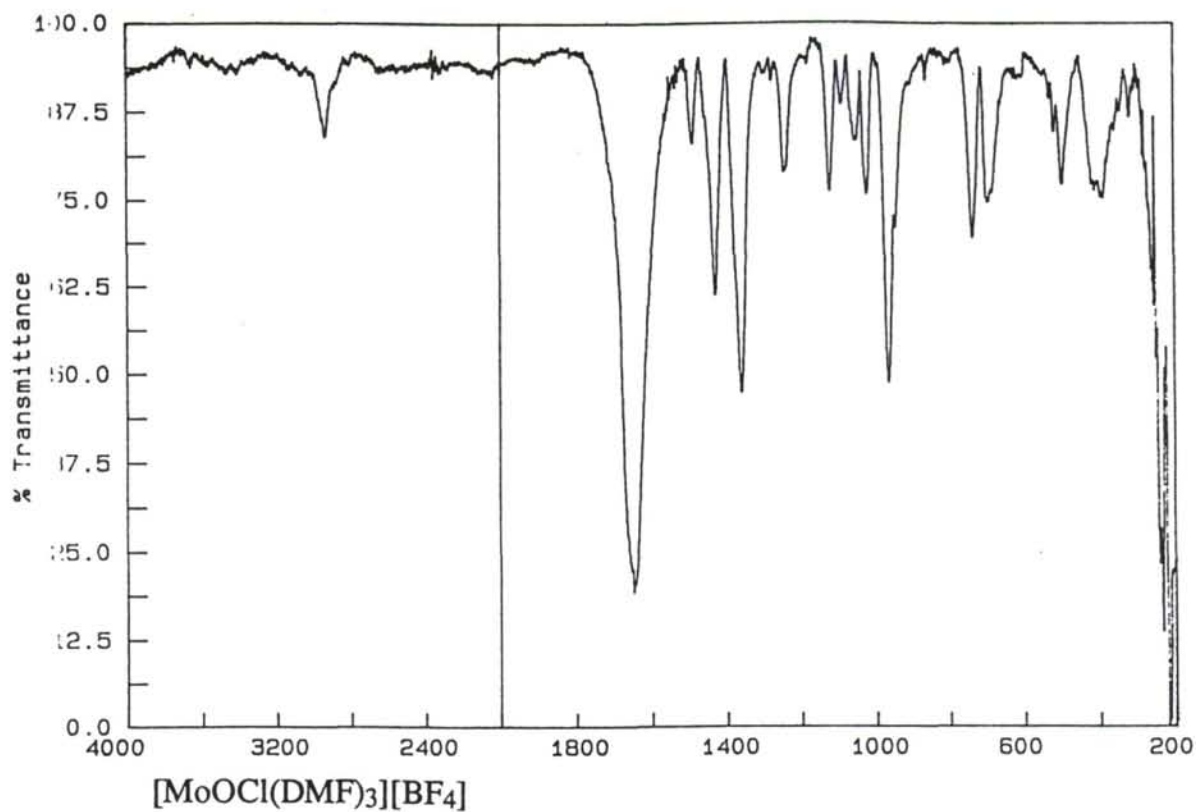


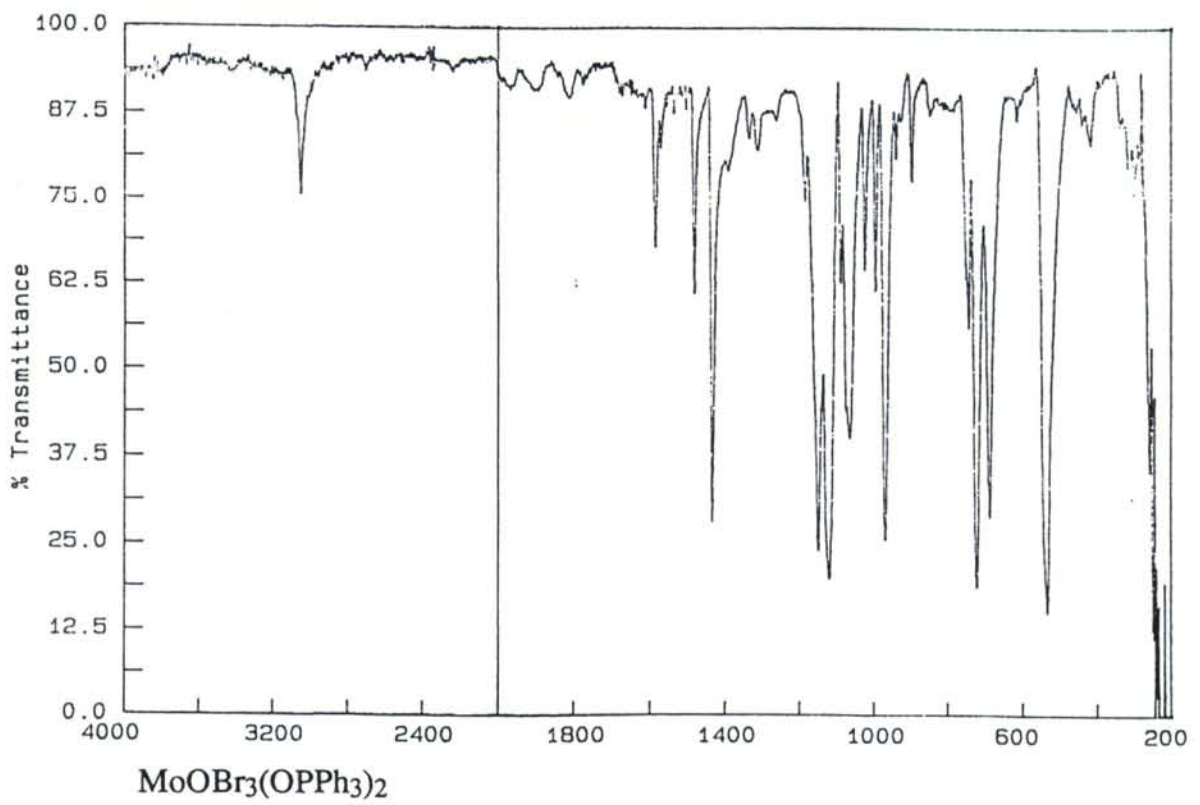
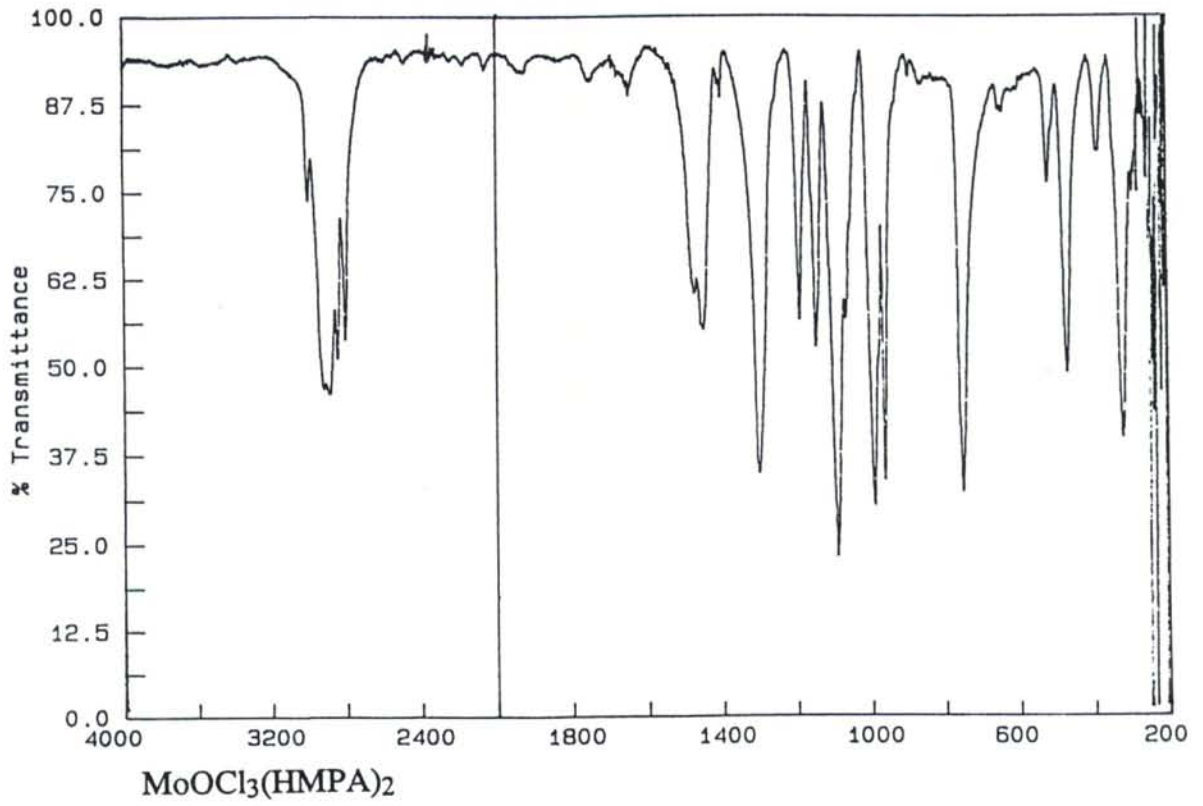


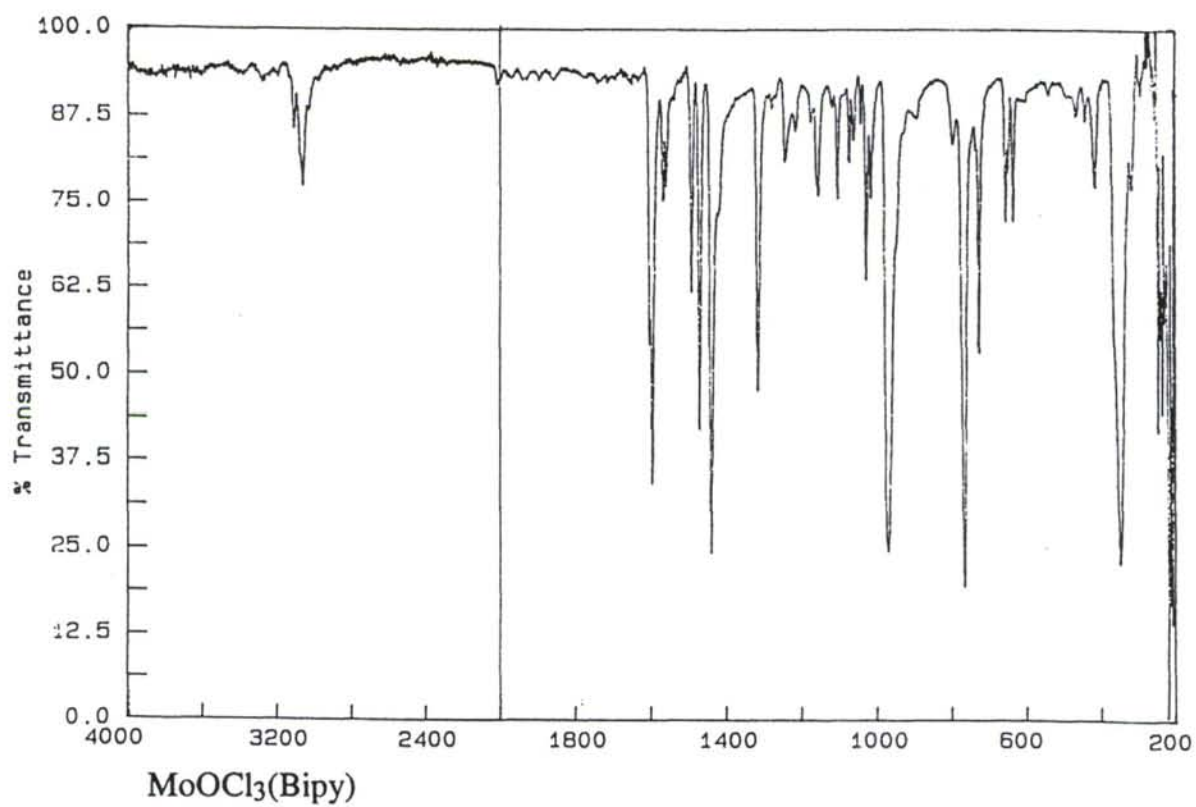
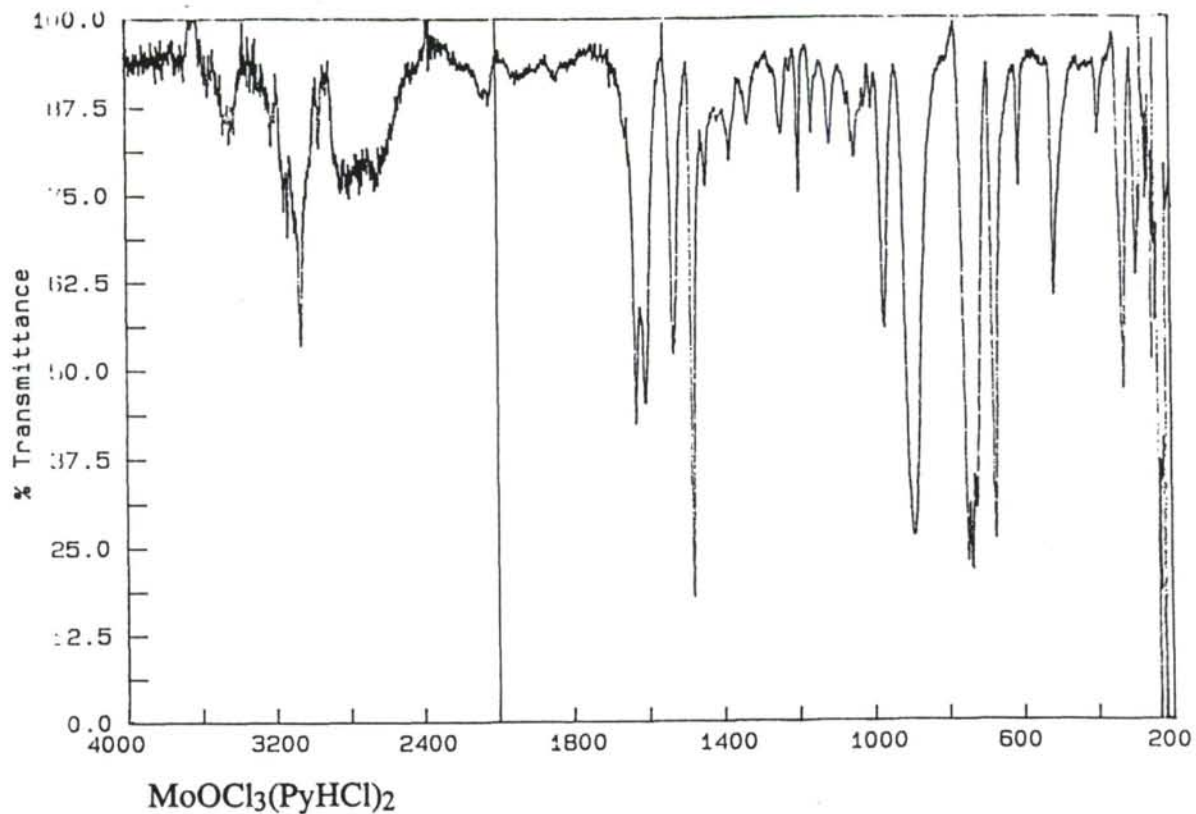


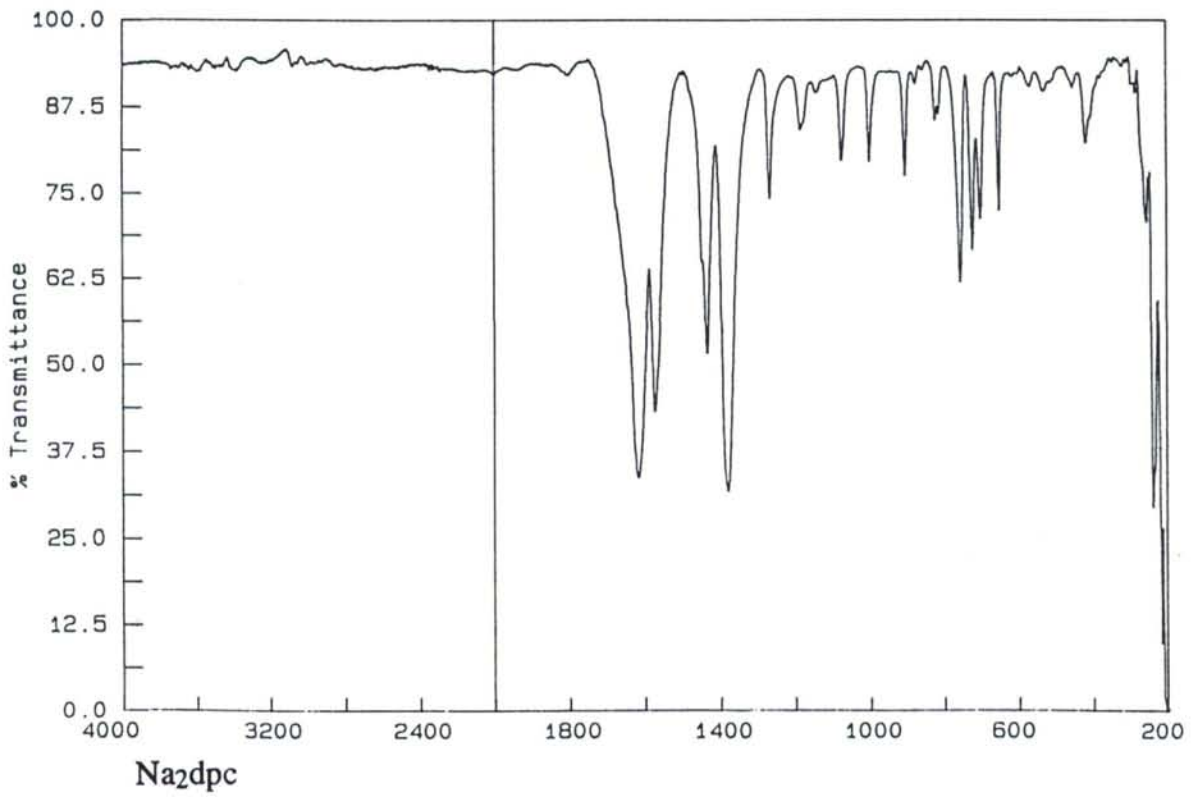
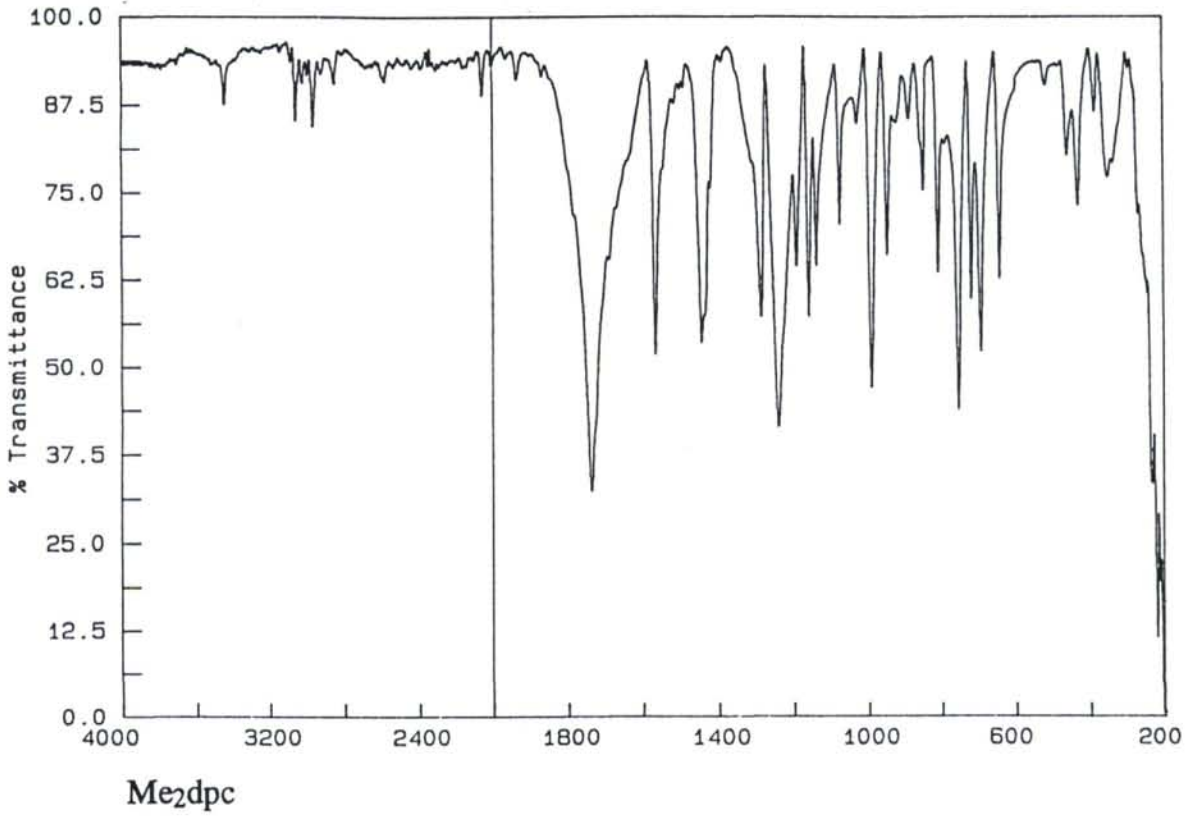


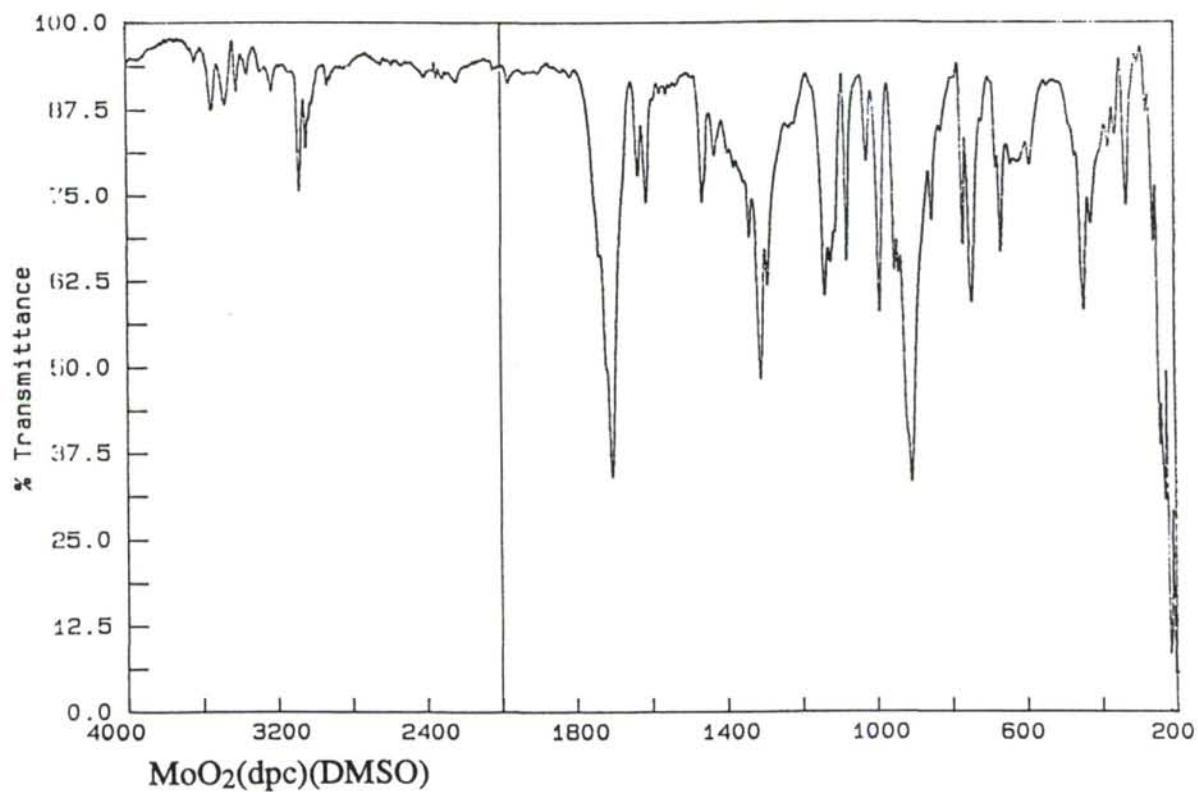
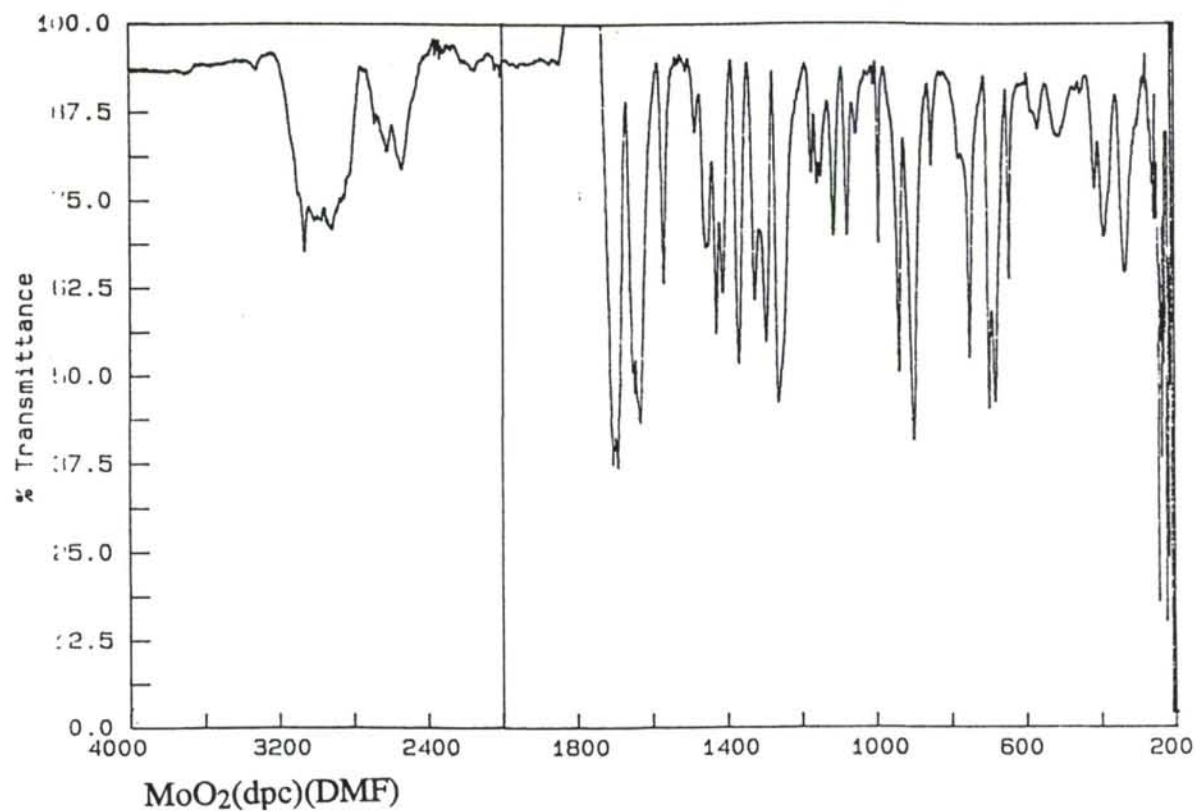


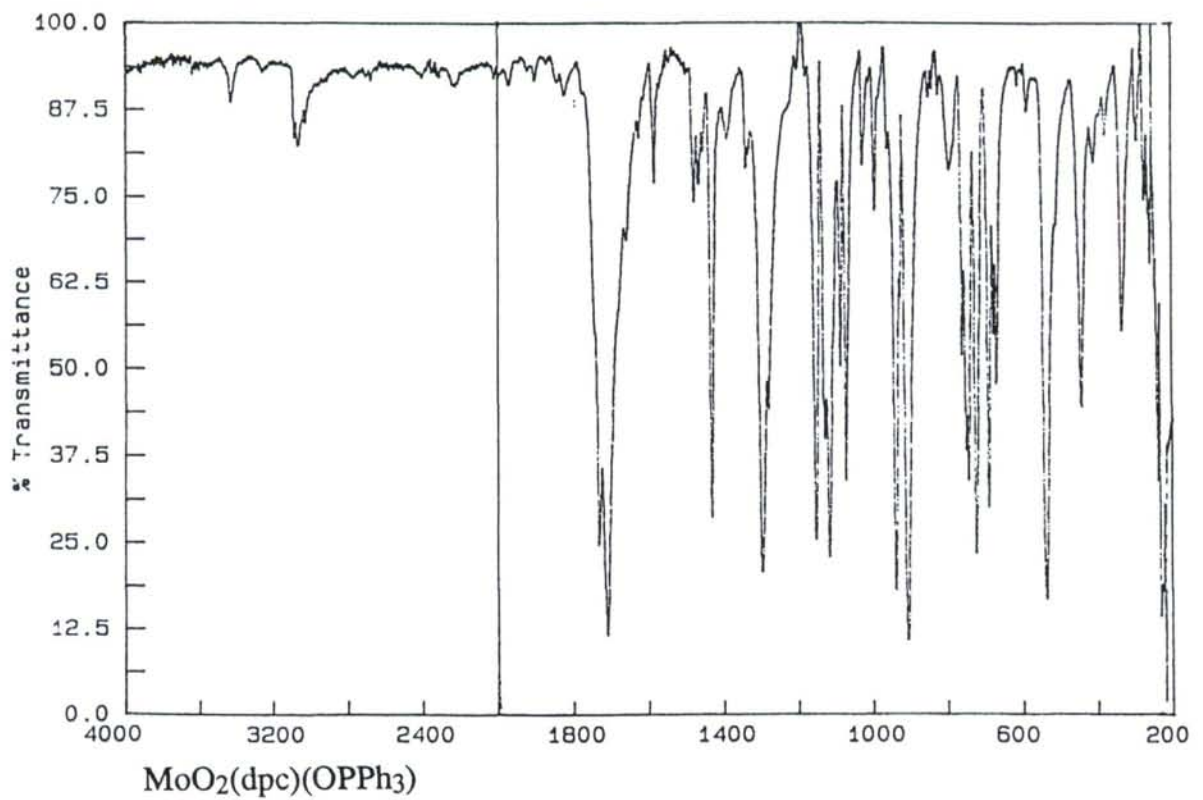
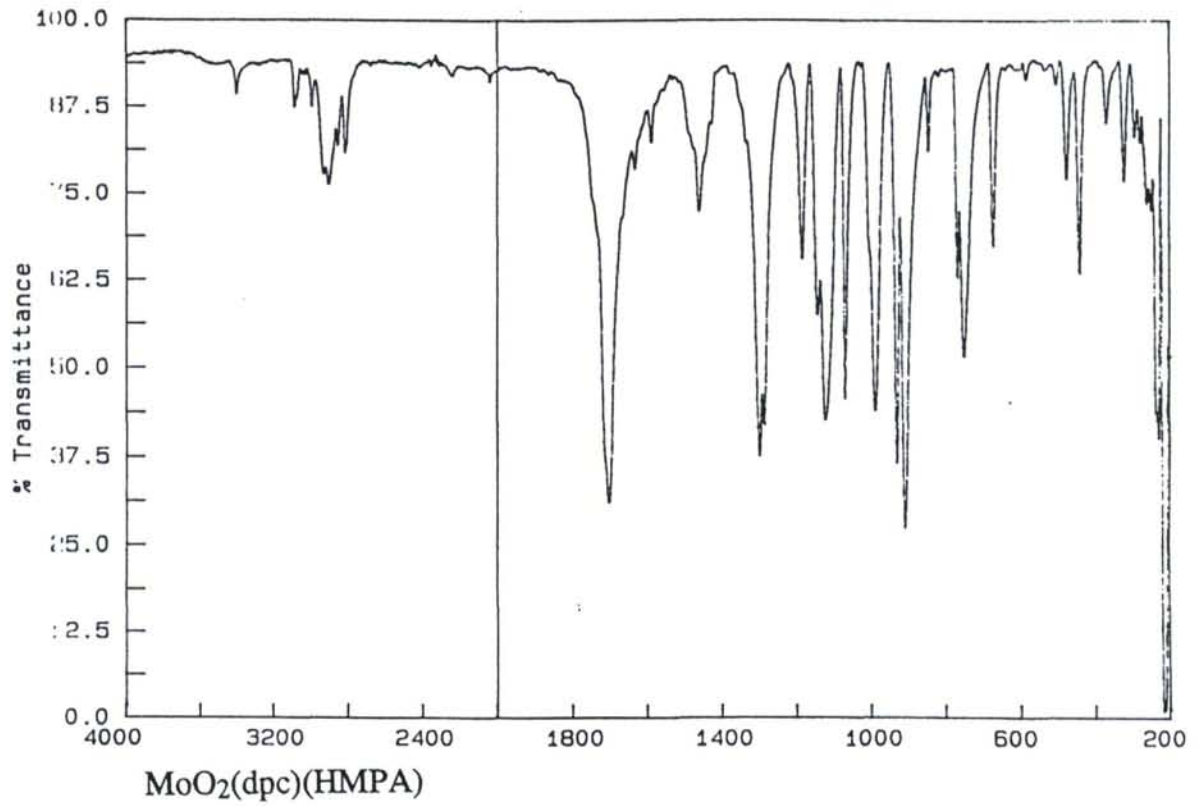




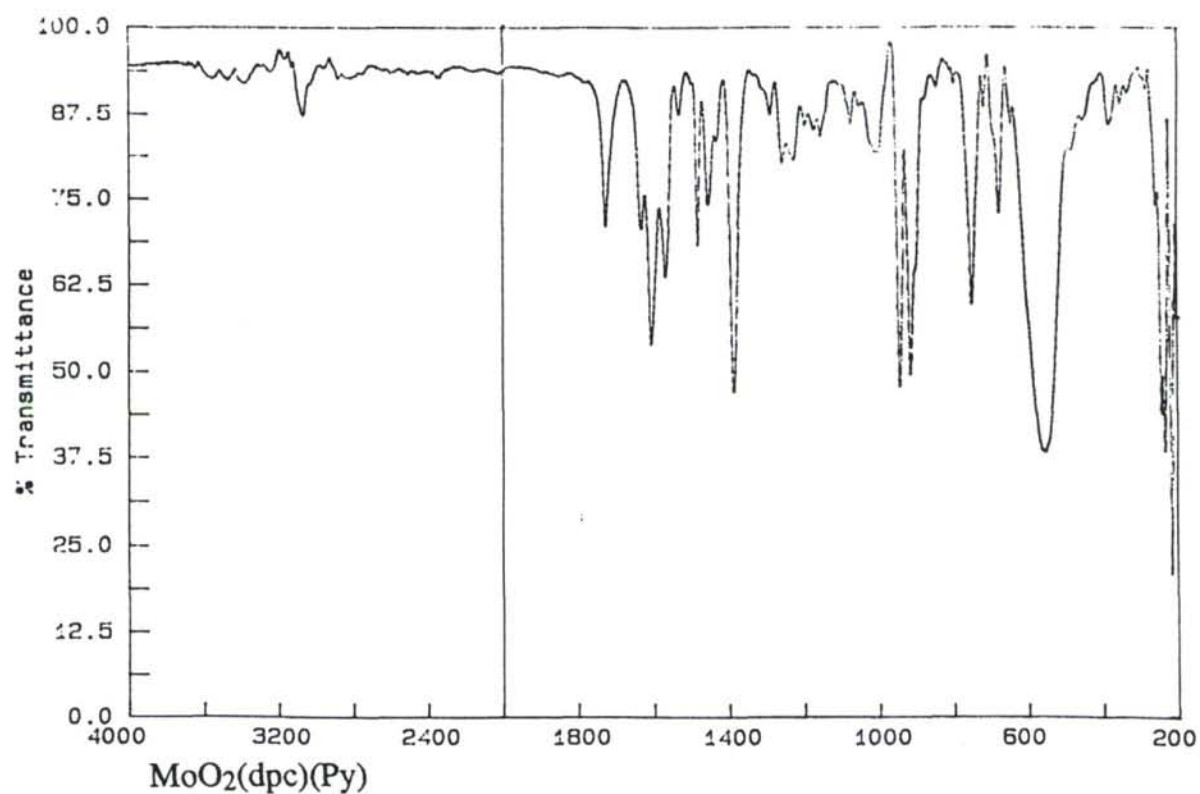
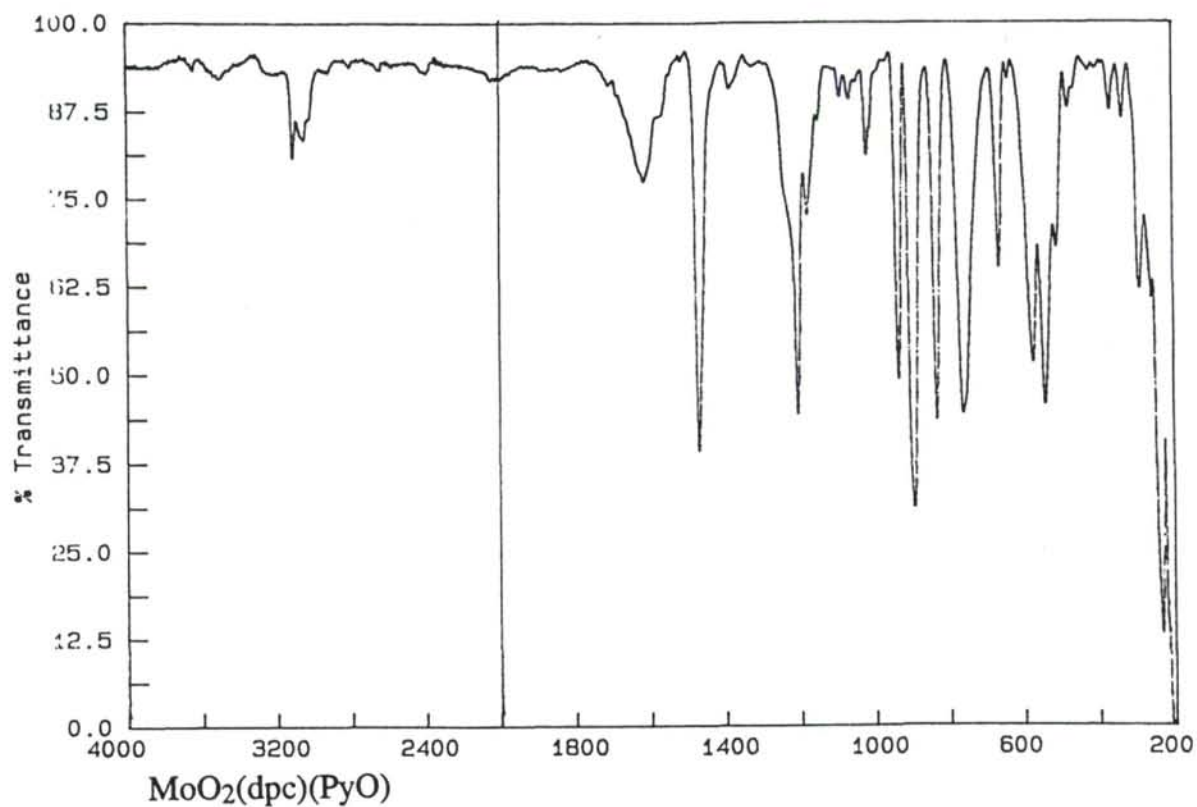


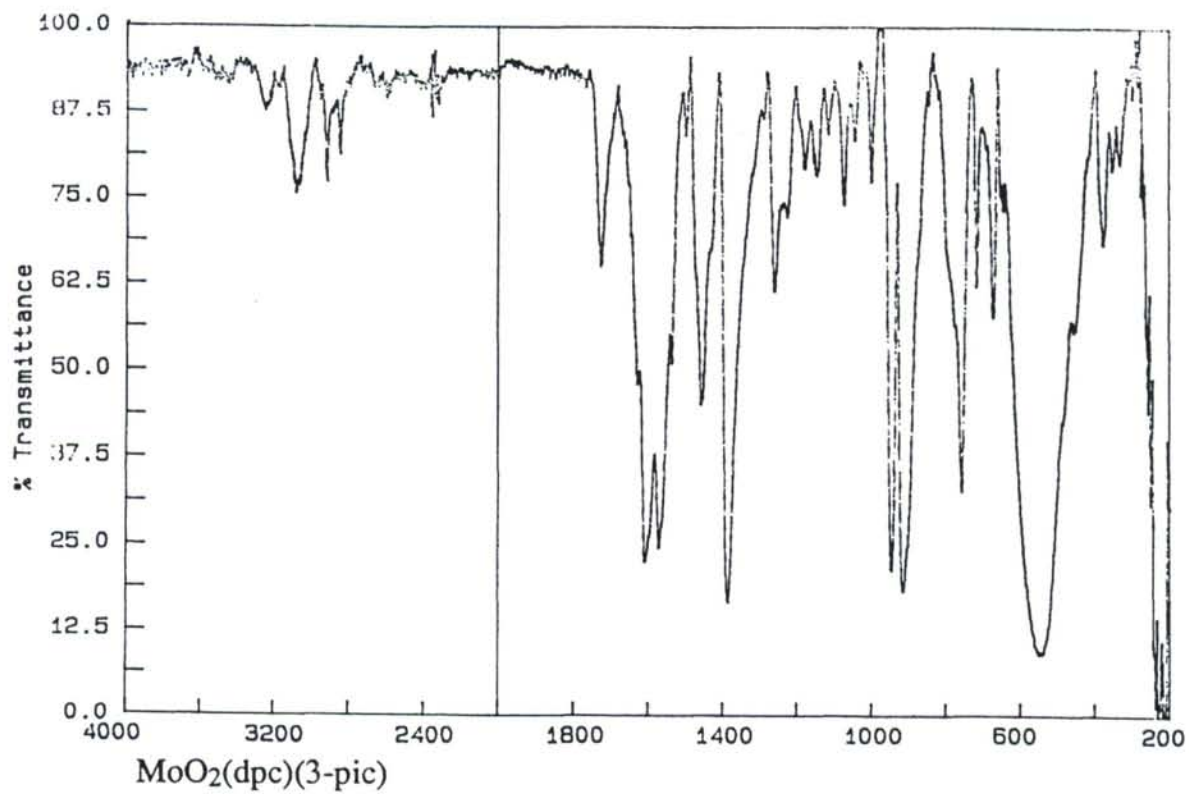
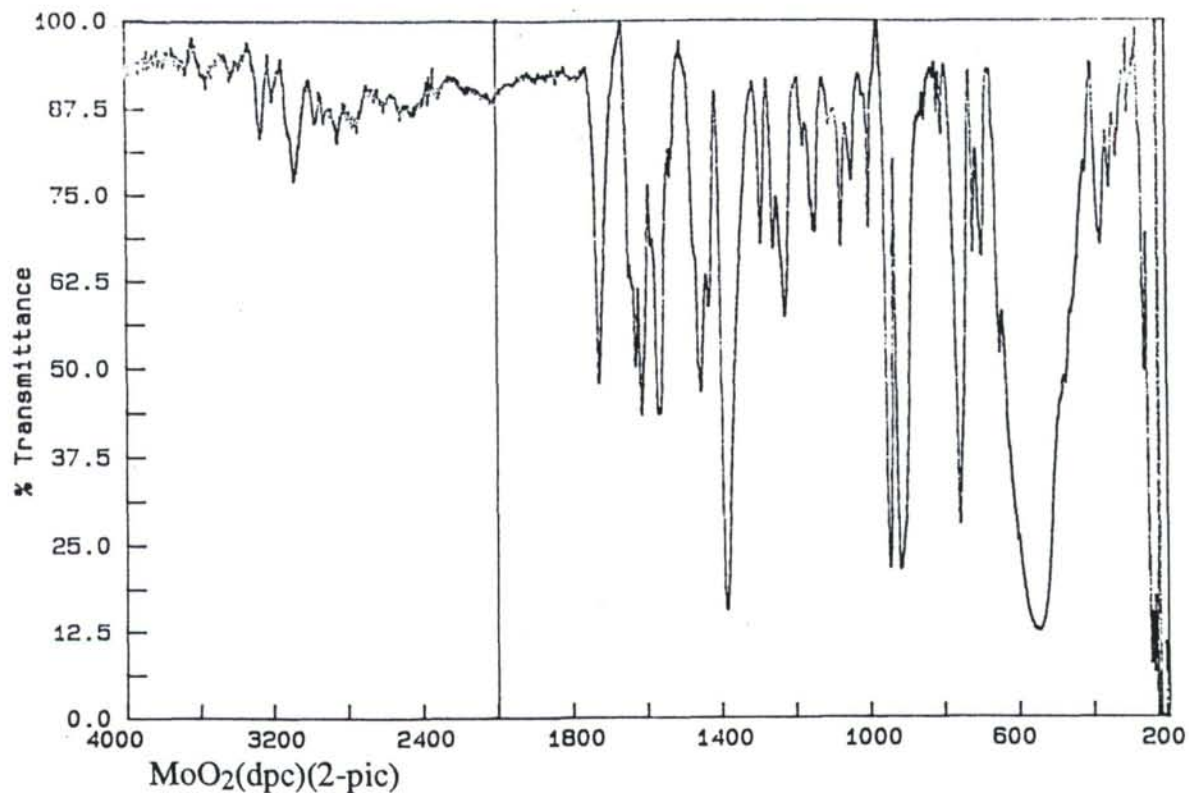


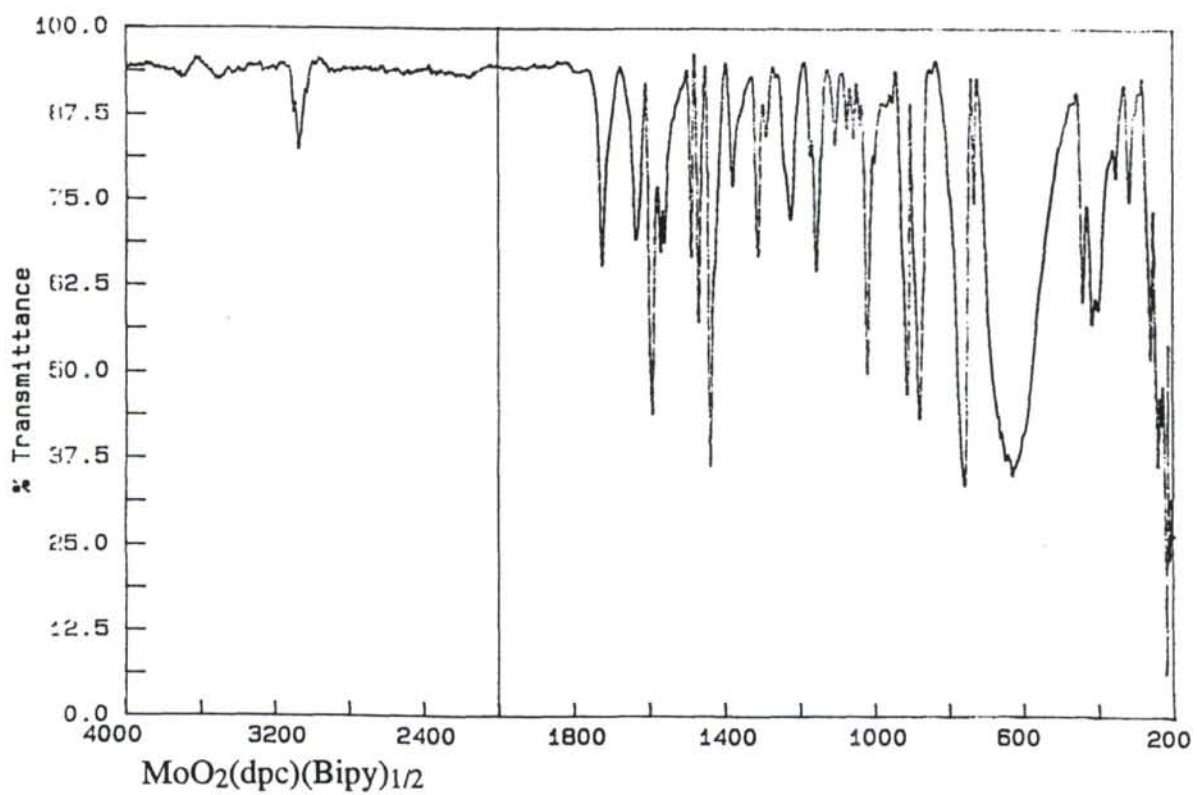
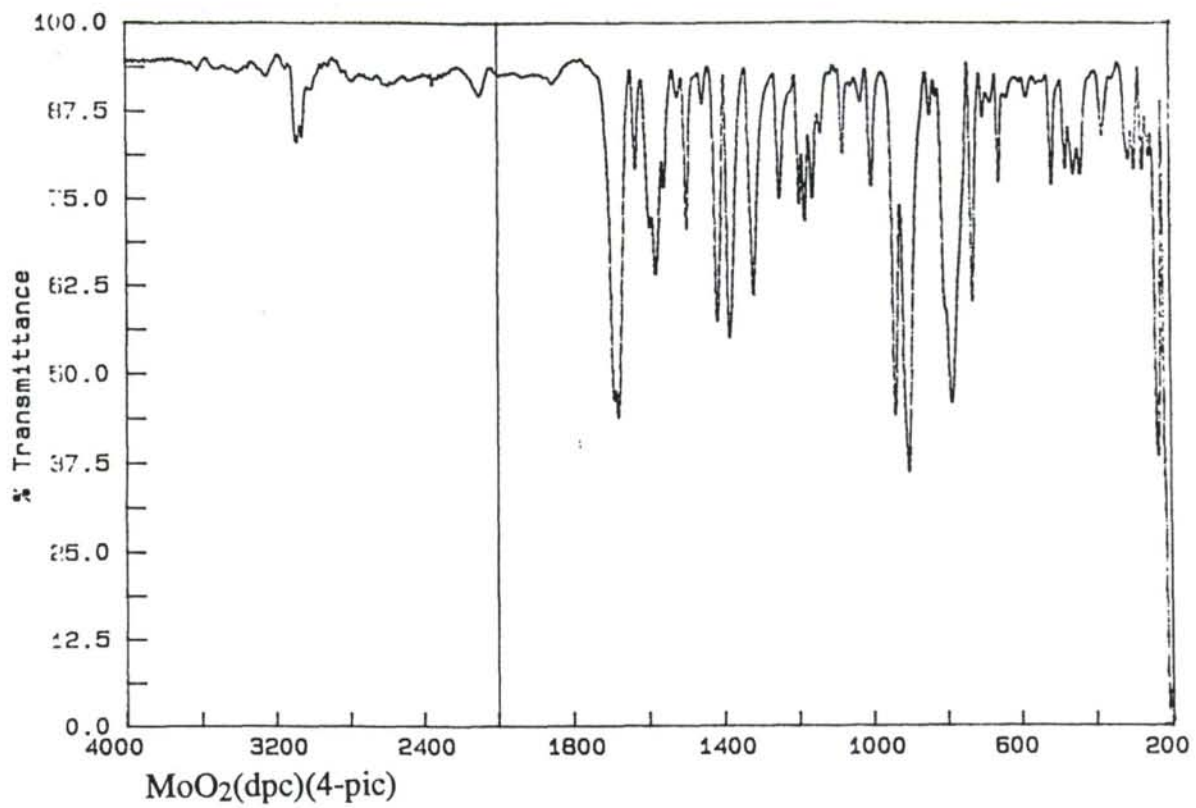


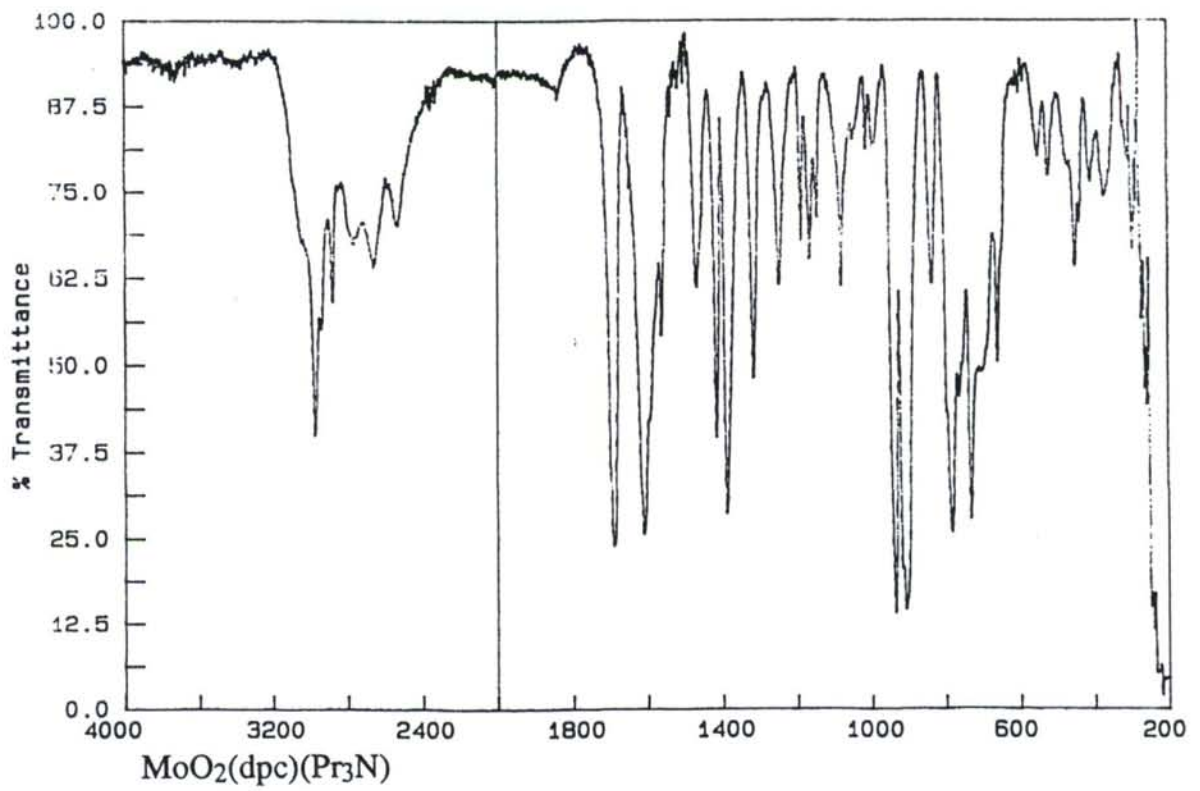
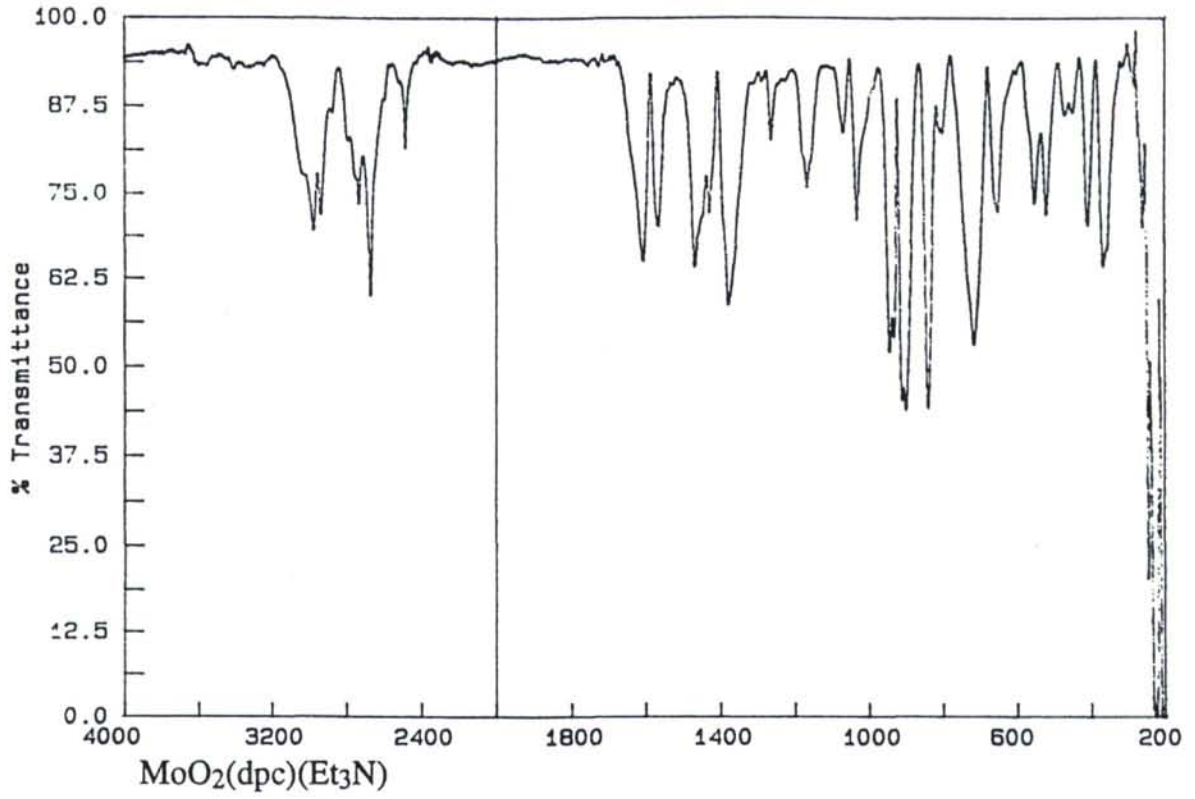


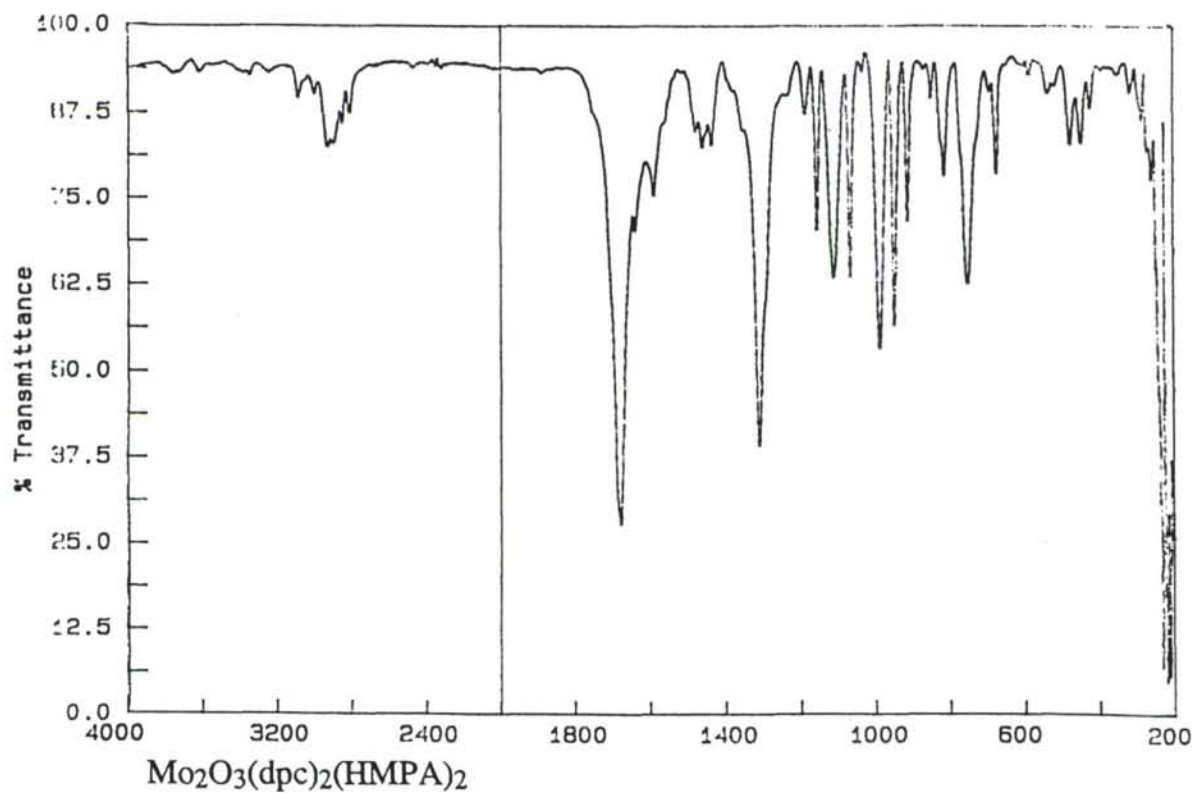
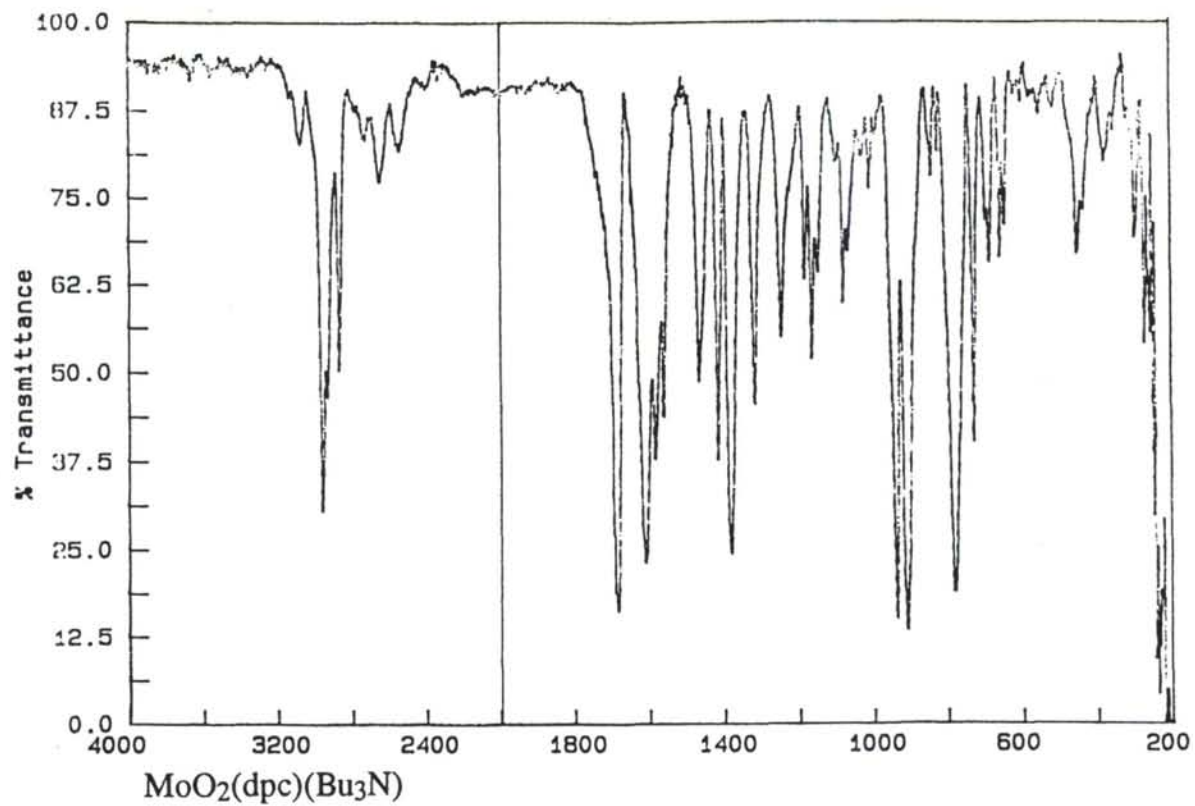


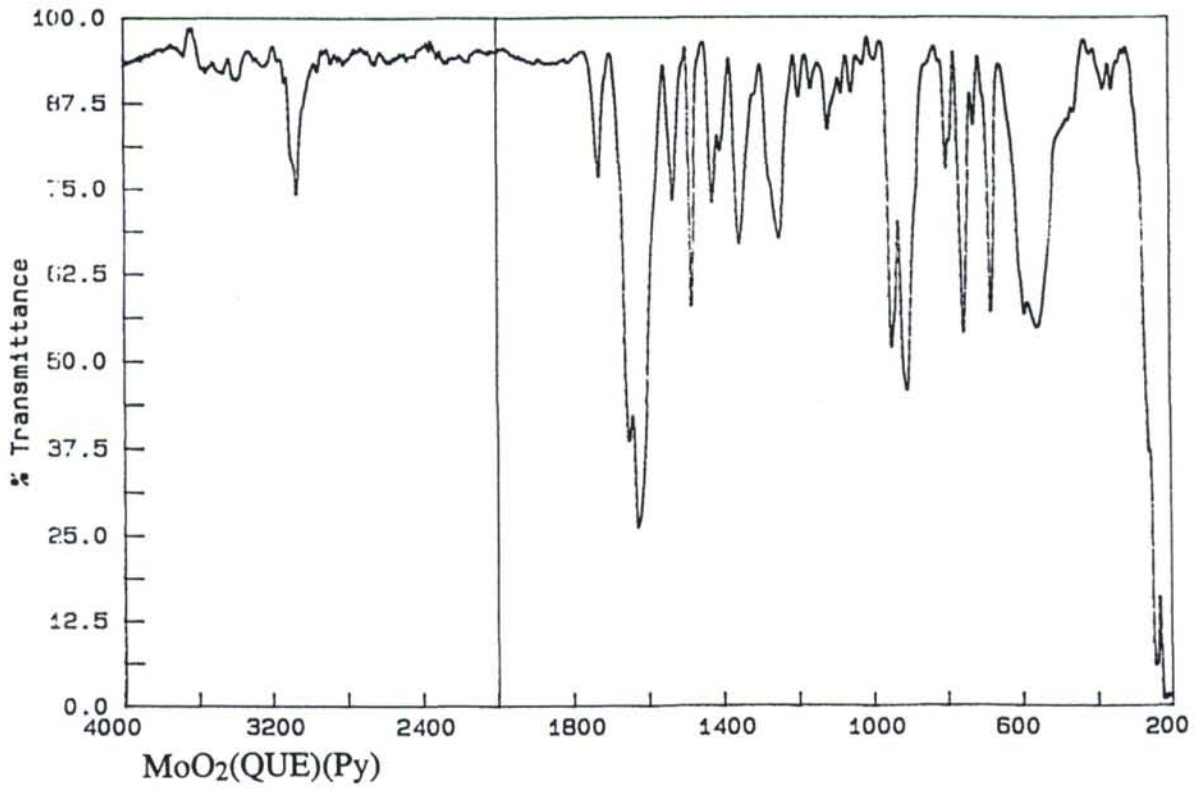
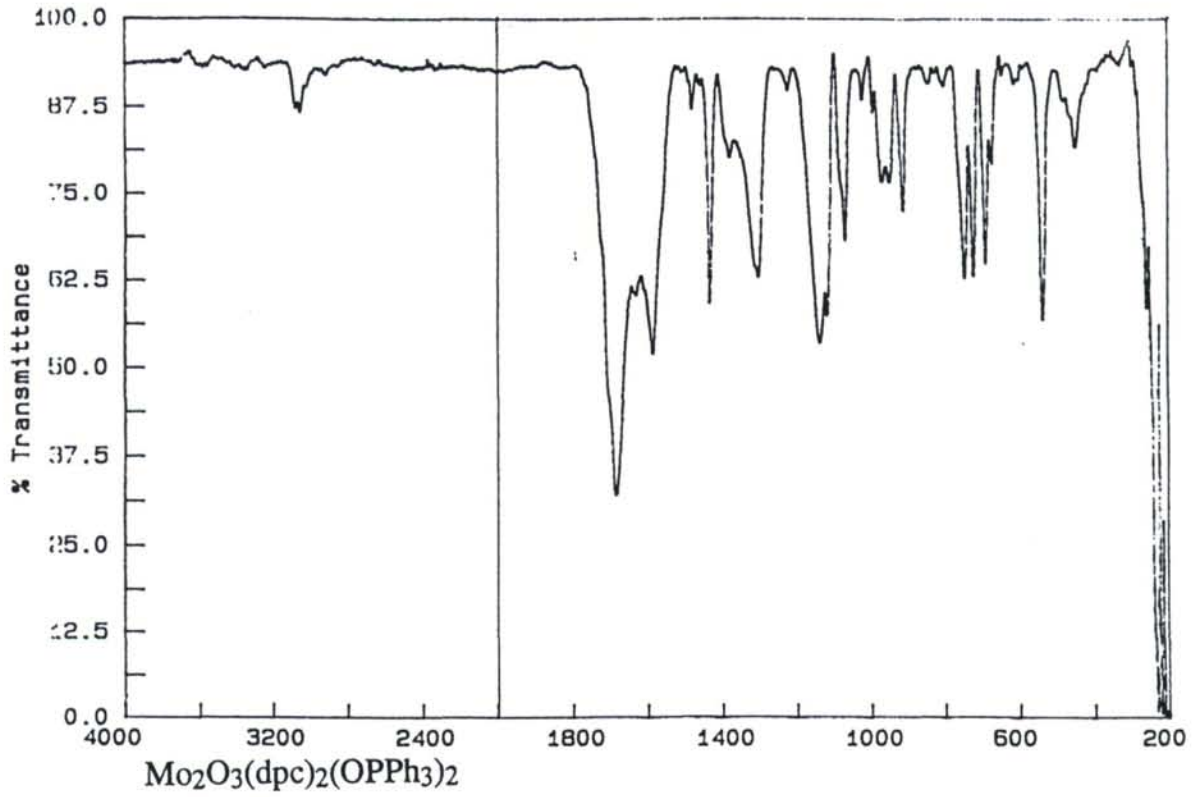


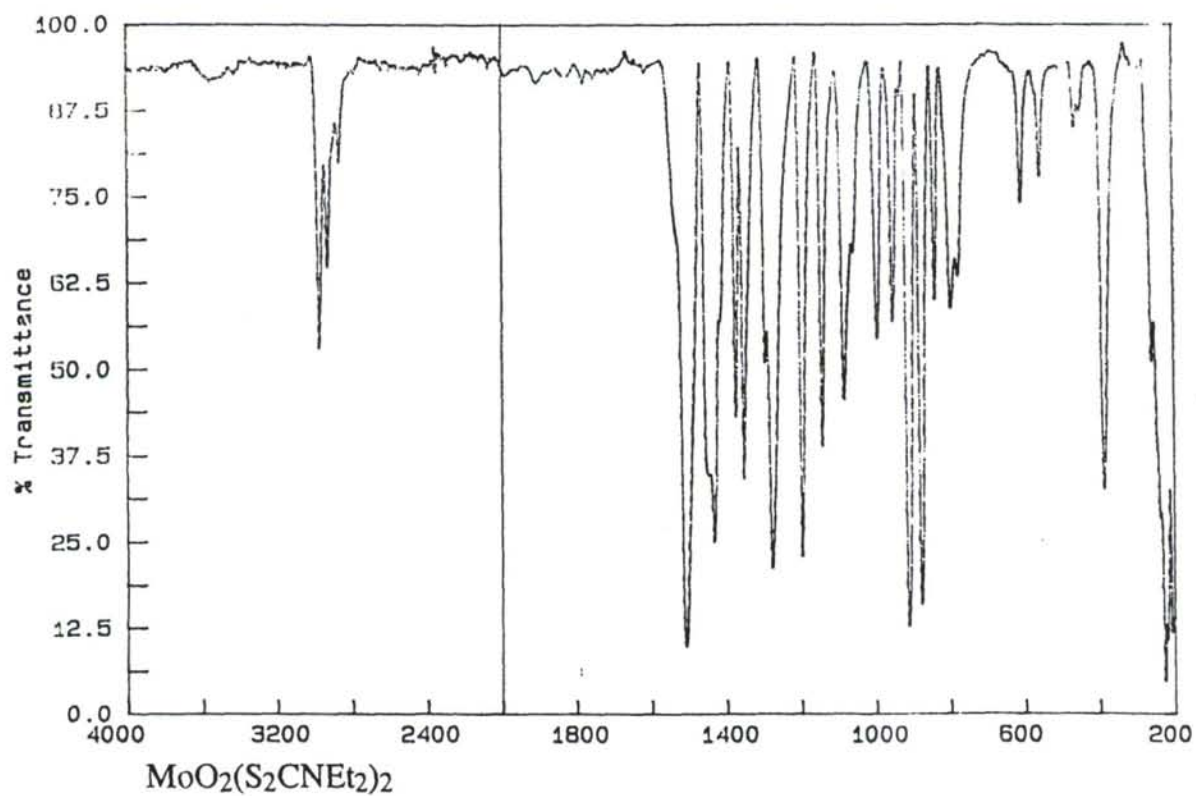
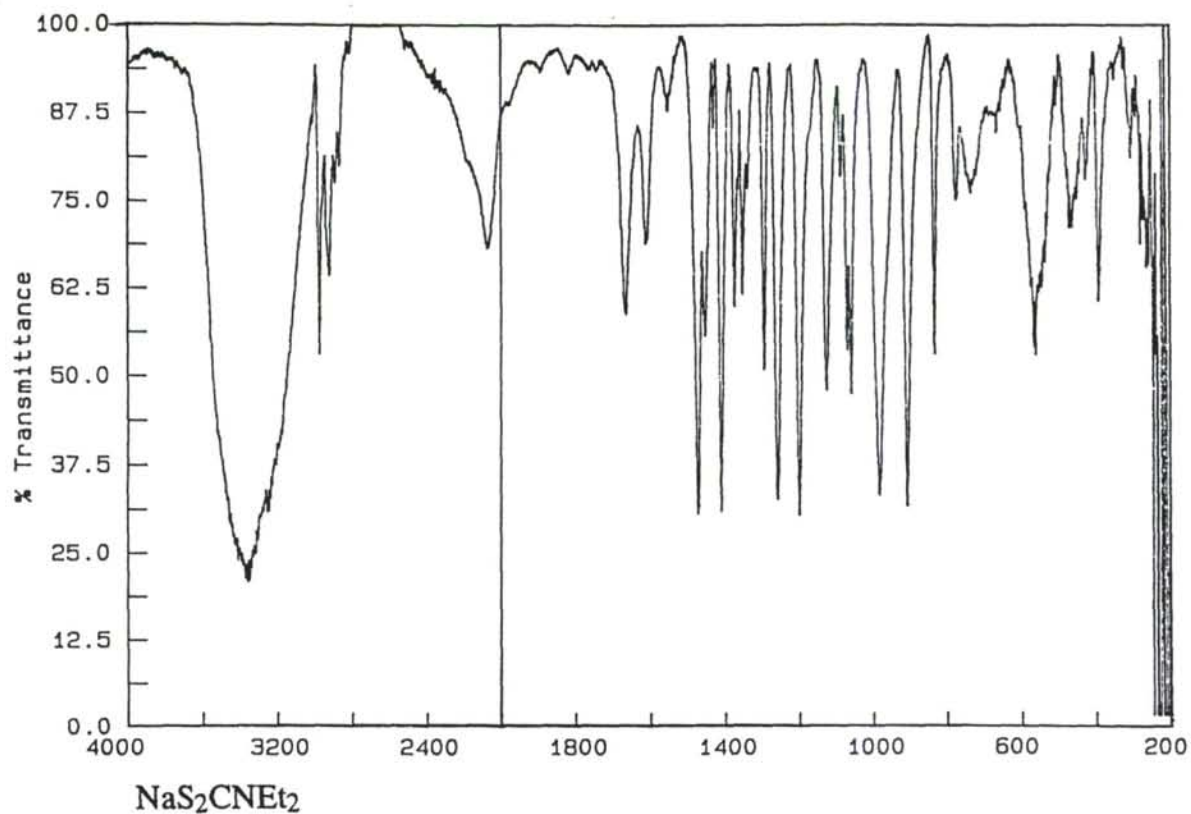


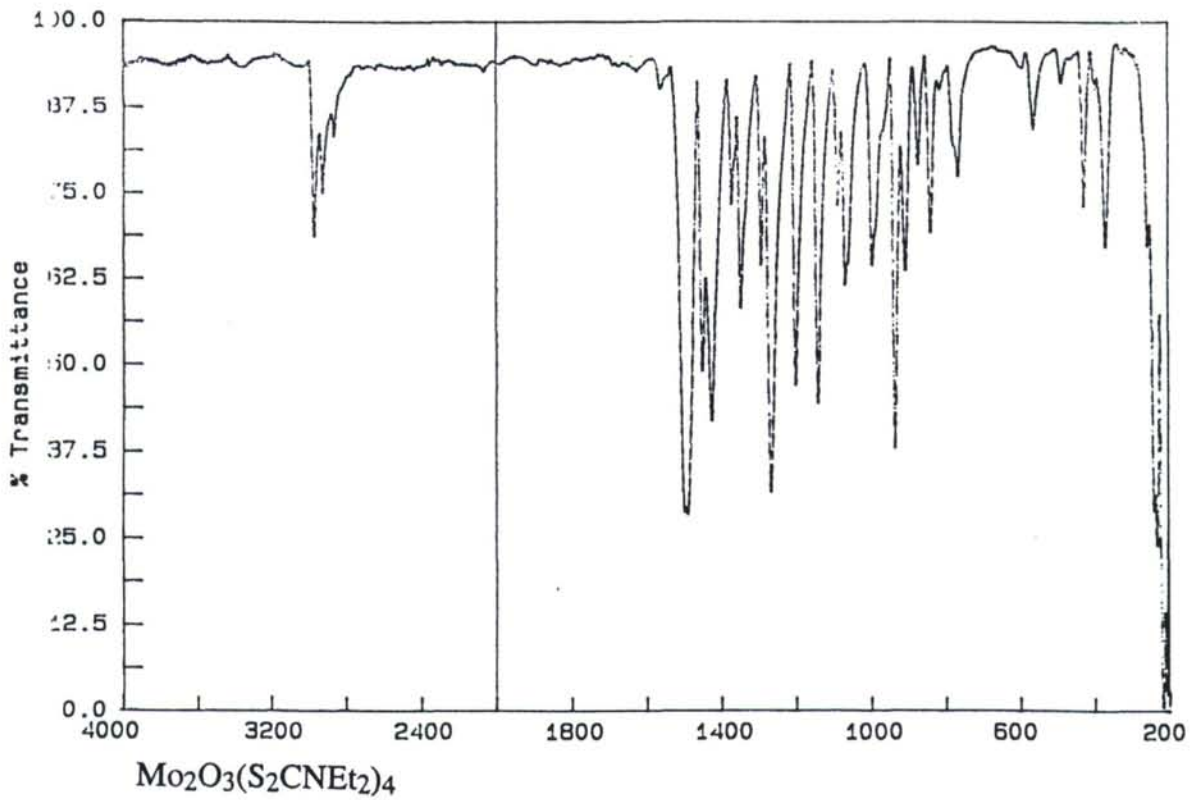
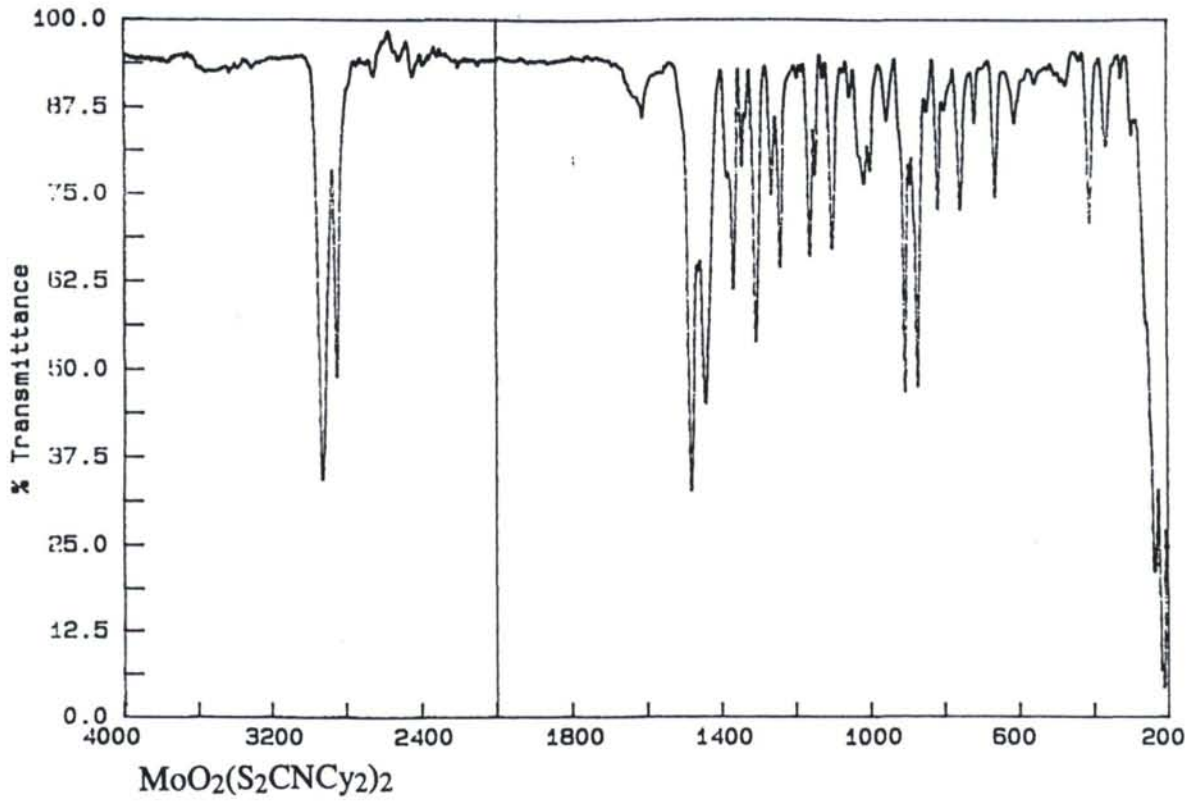




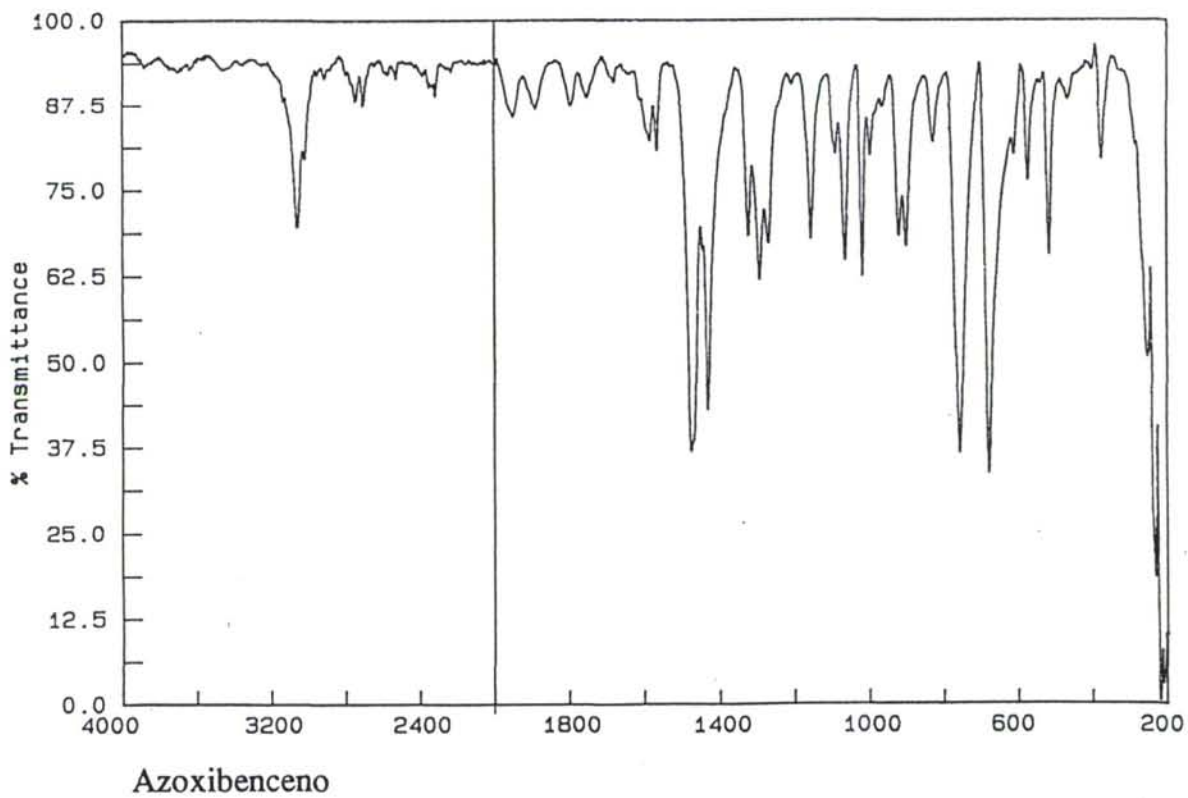
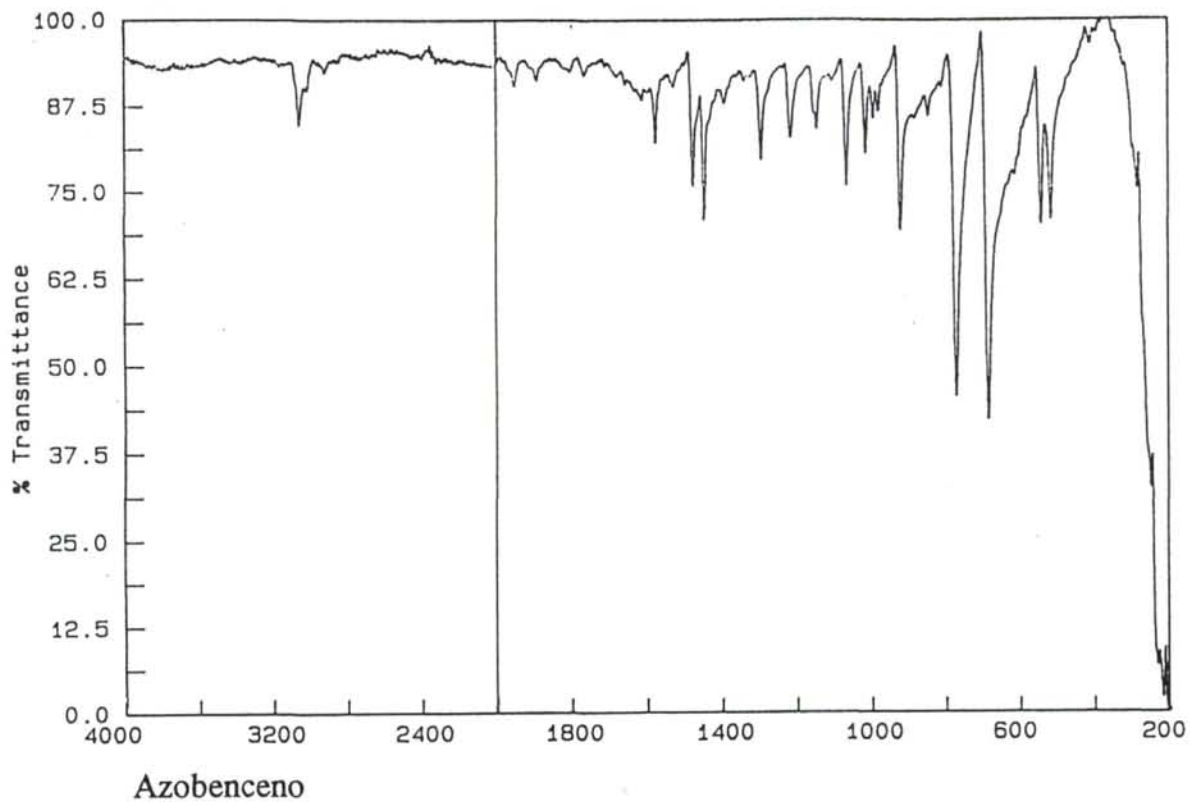


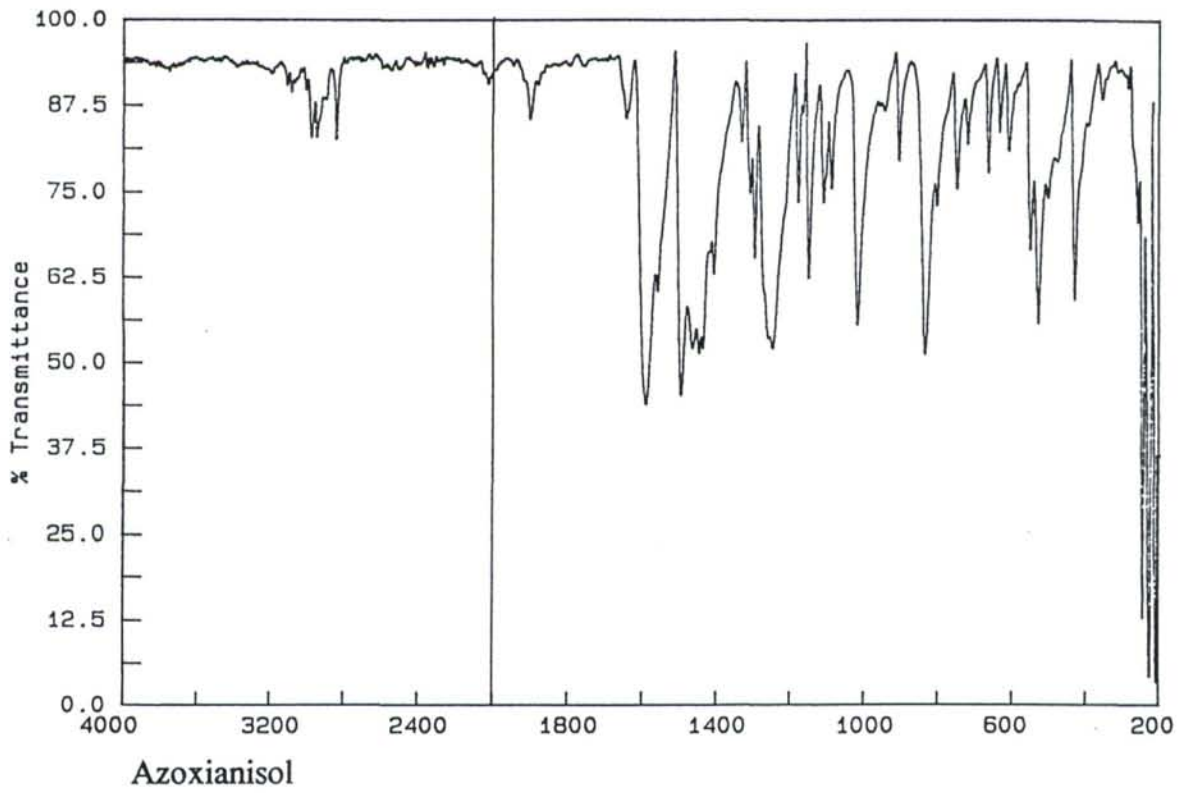
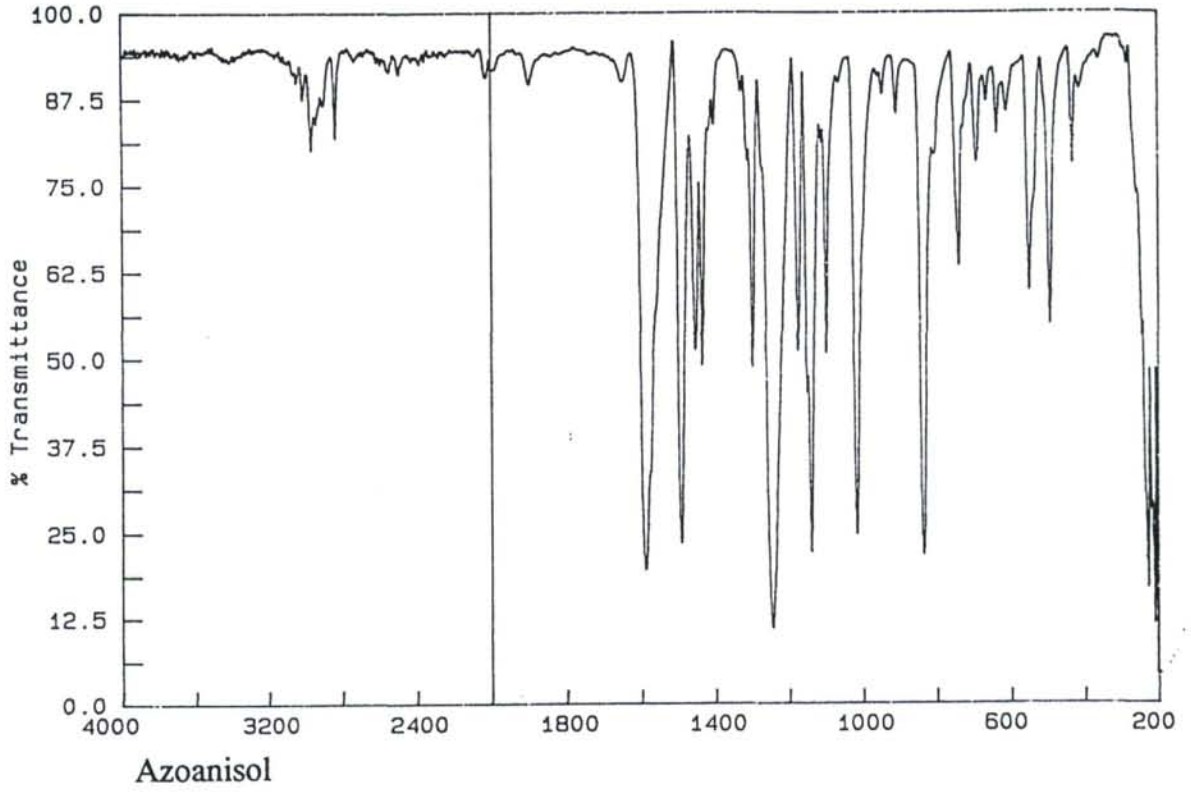








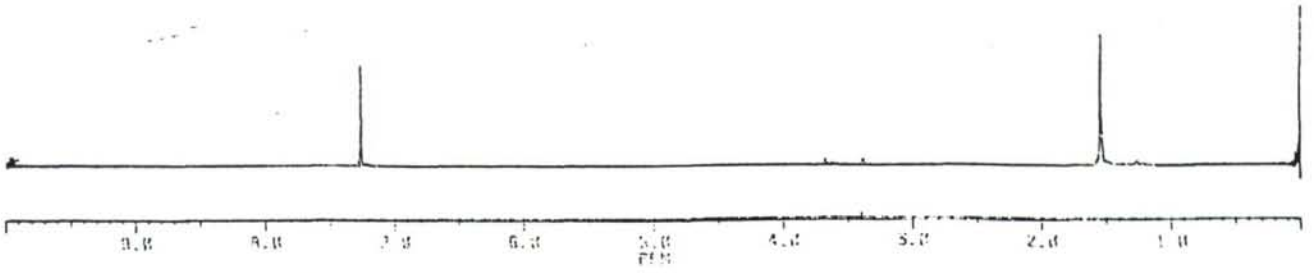




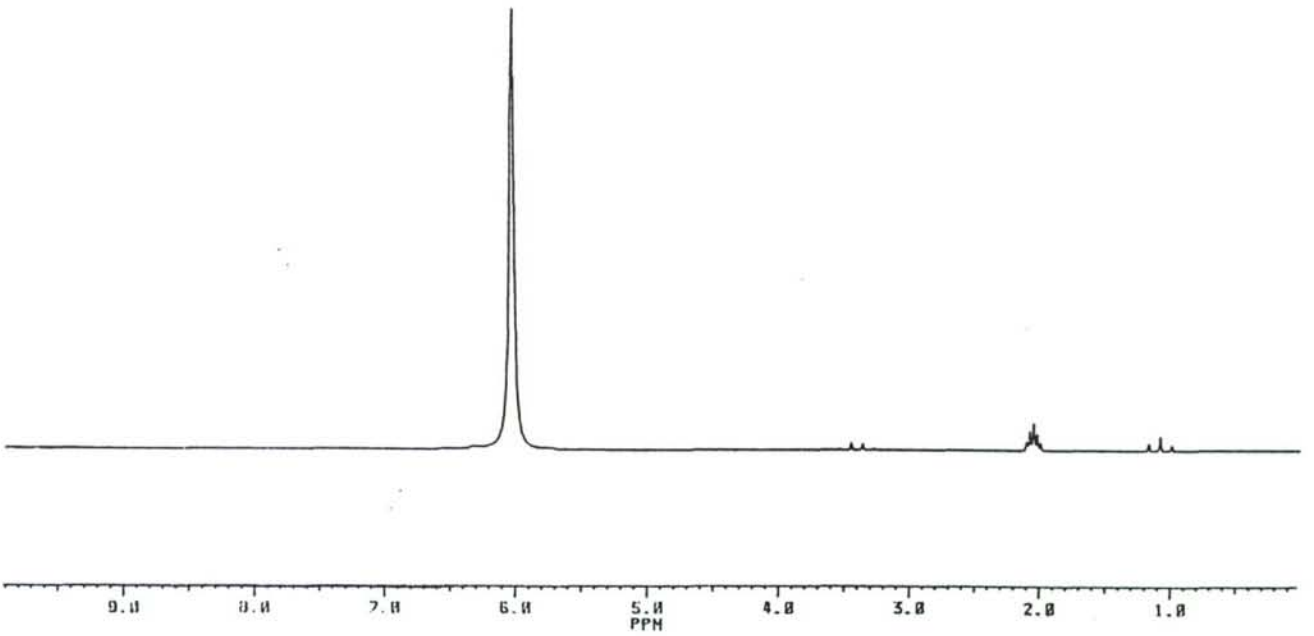


## **7.4.- ESPECTROS R.M.N.**

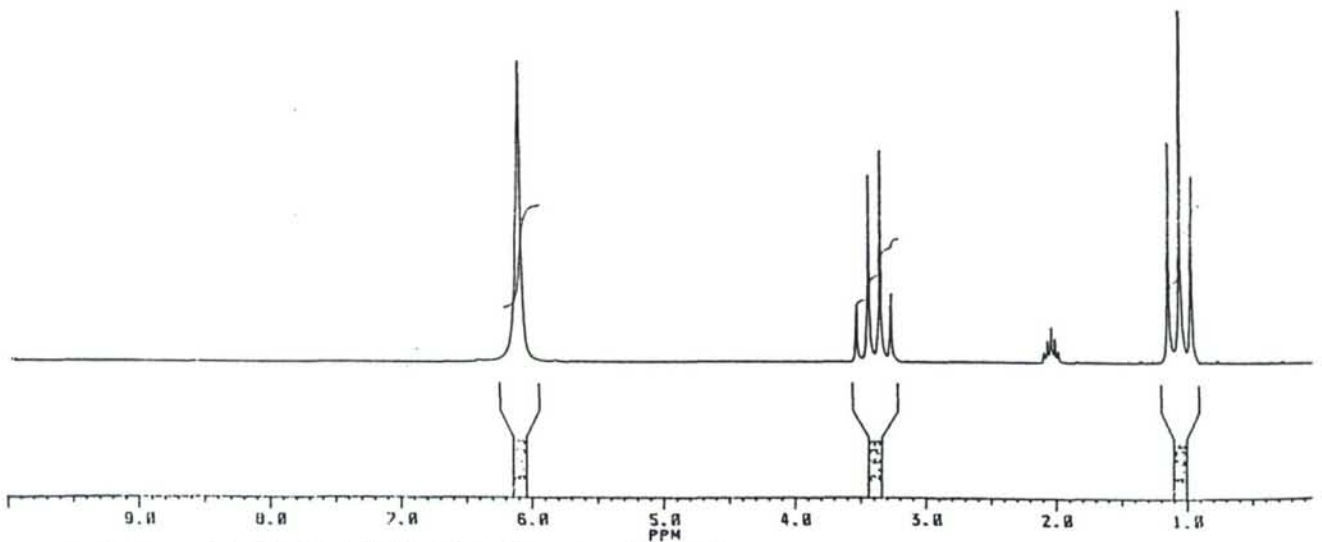




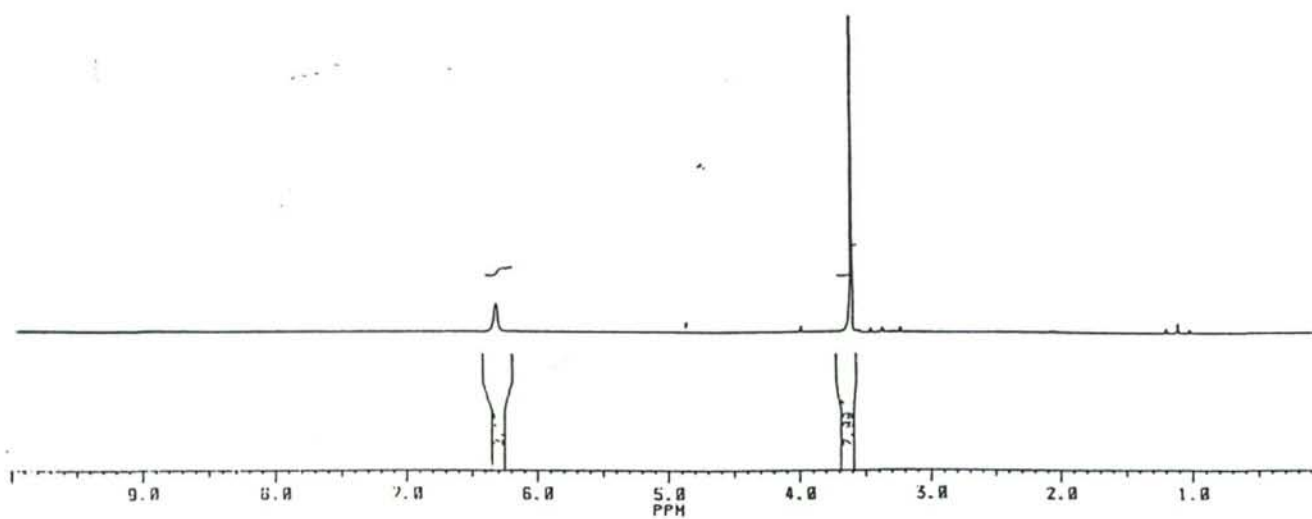
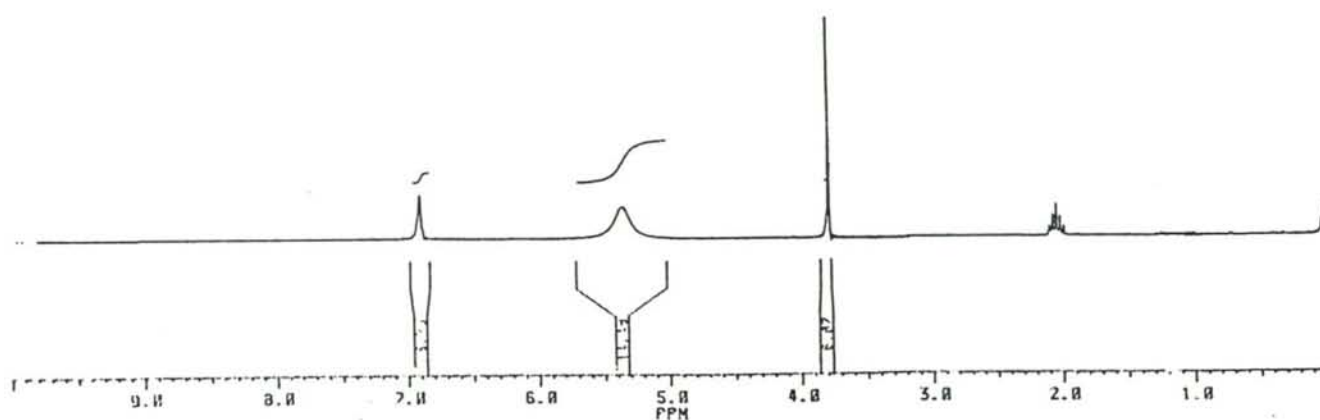
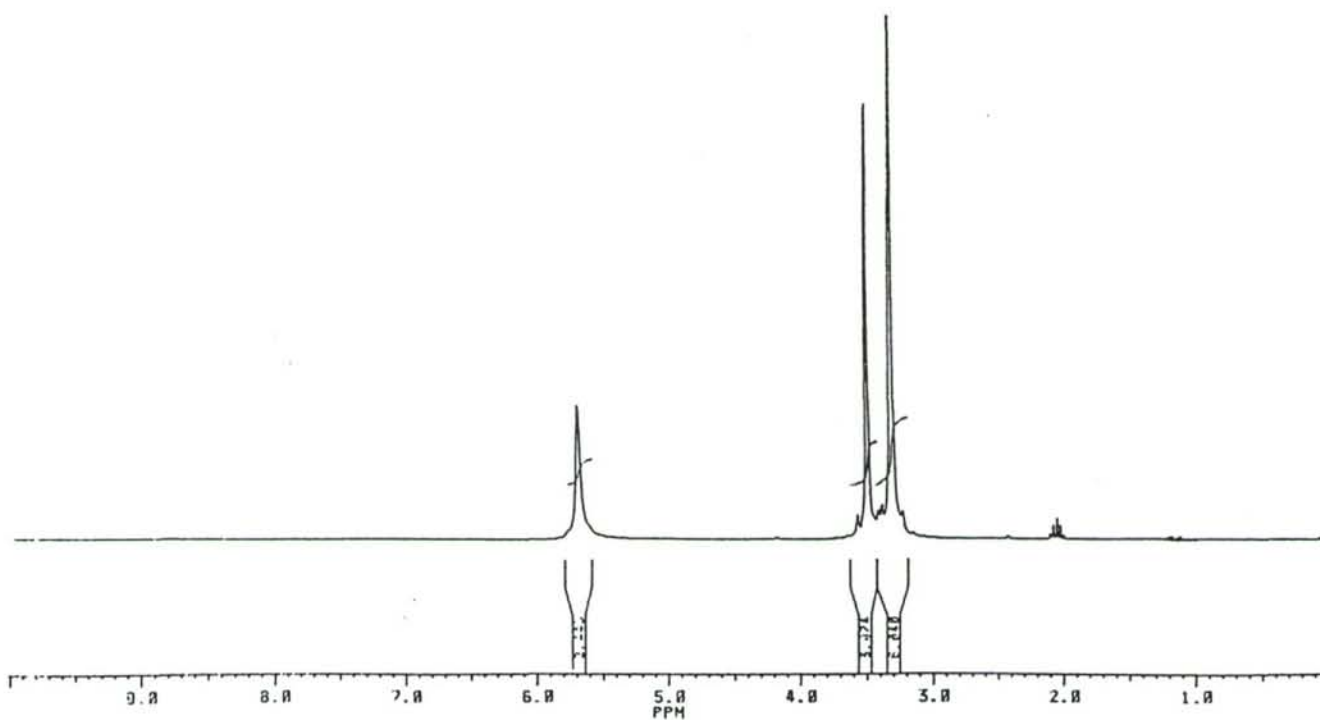
RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  en  $\text{CDCl}_3$

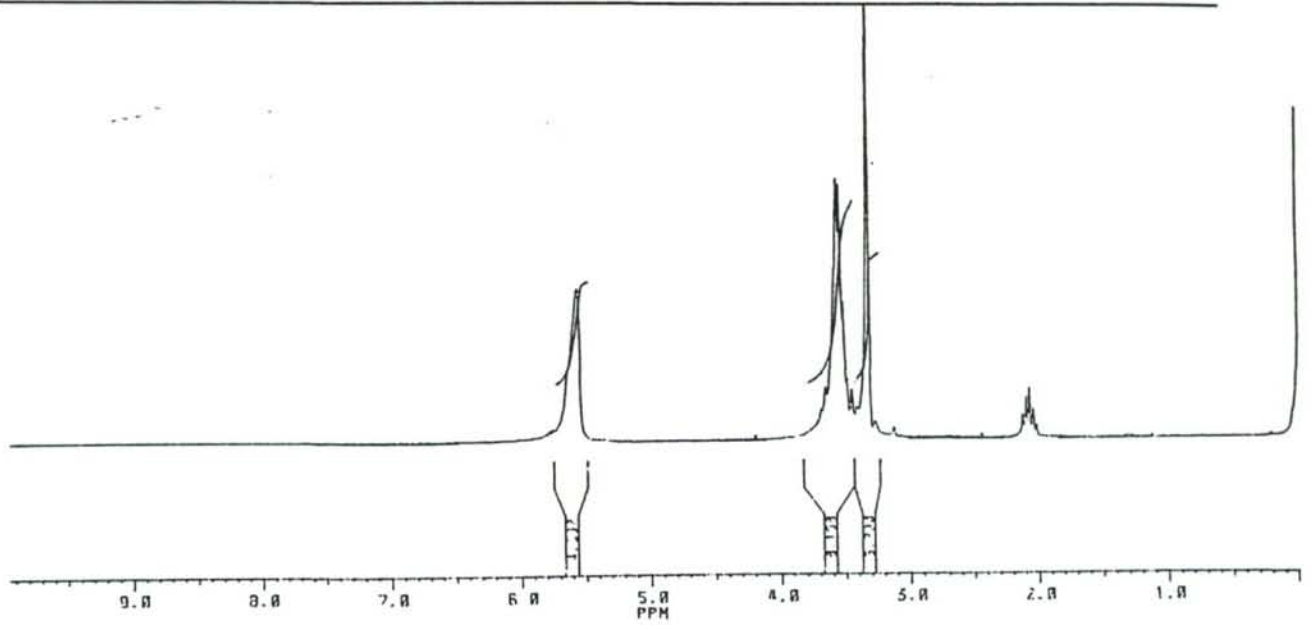
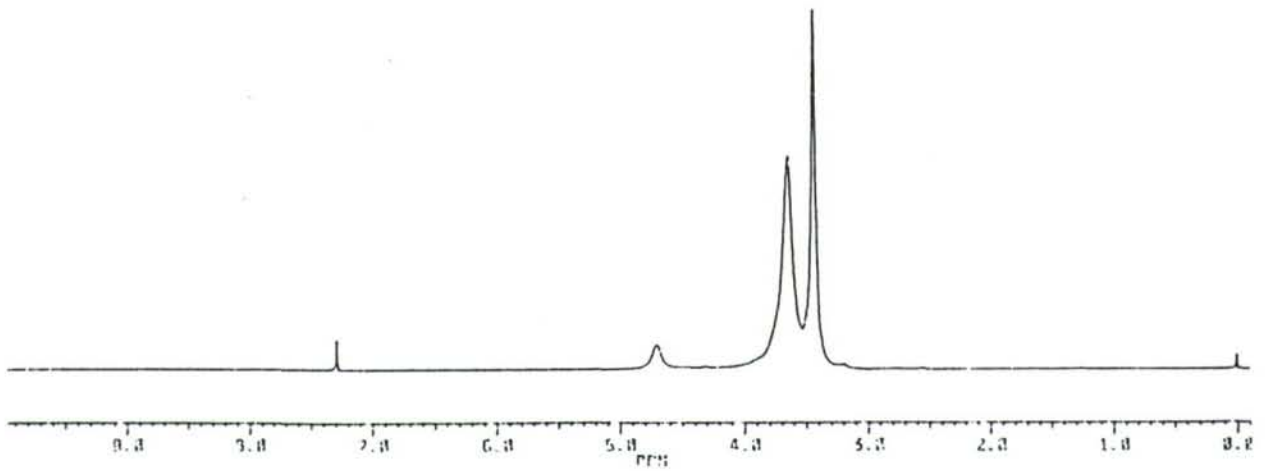
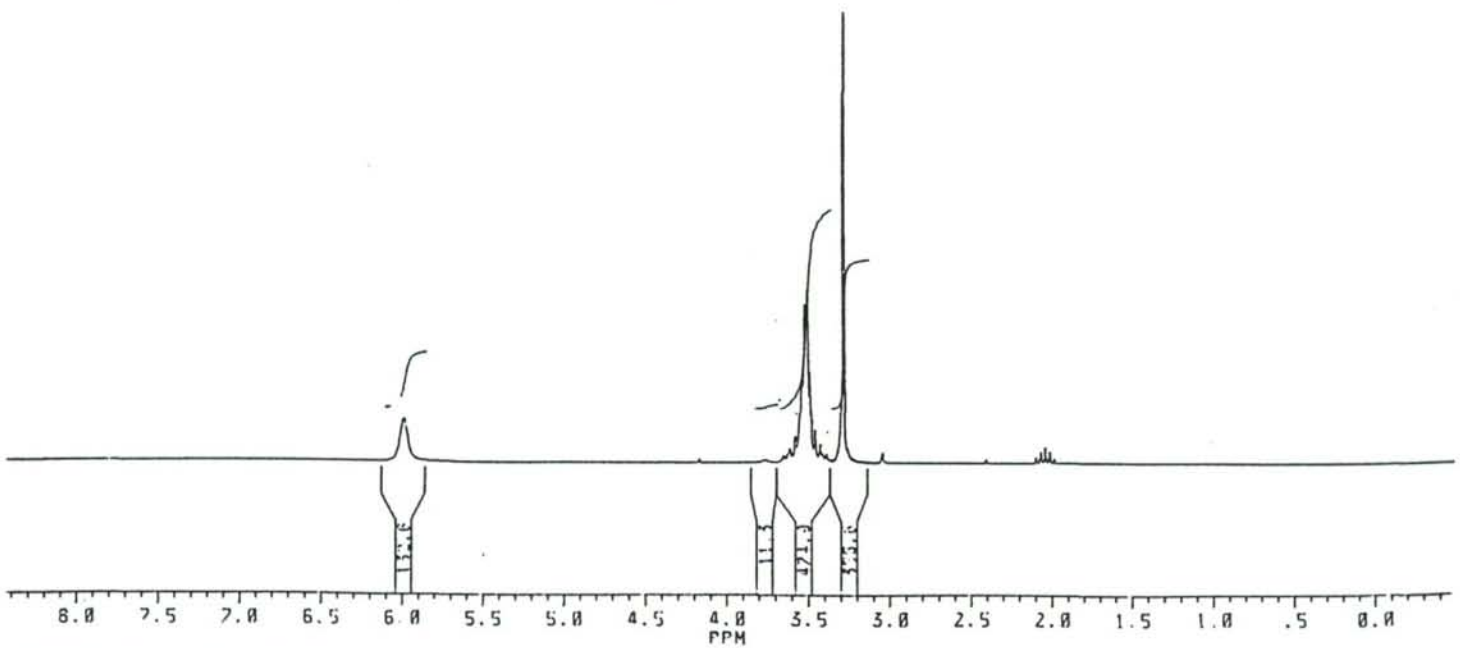


RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  en acetona- $\text{d}_6$

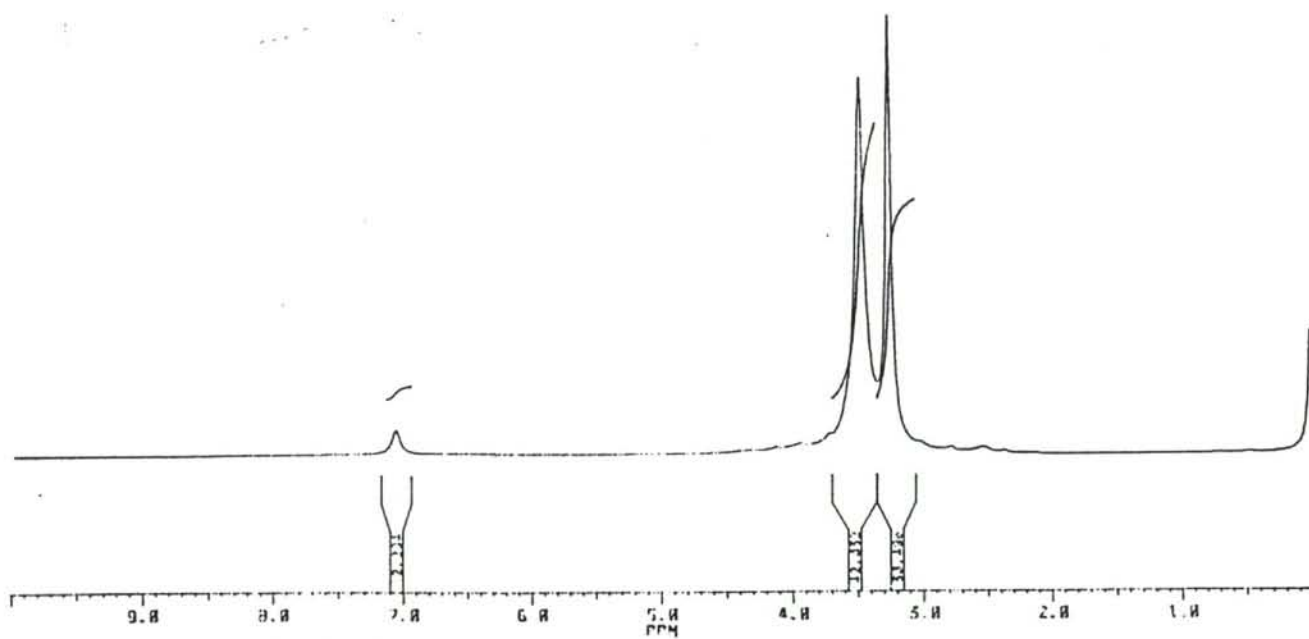
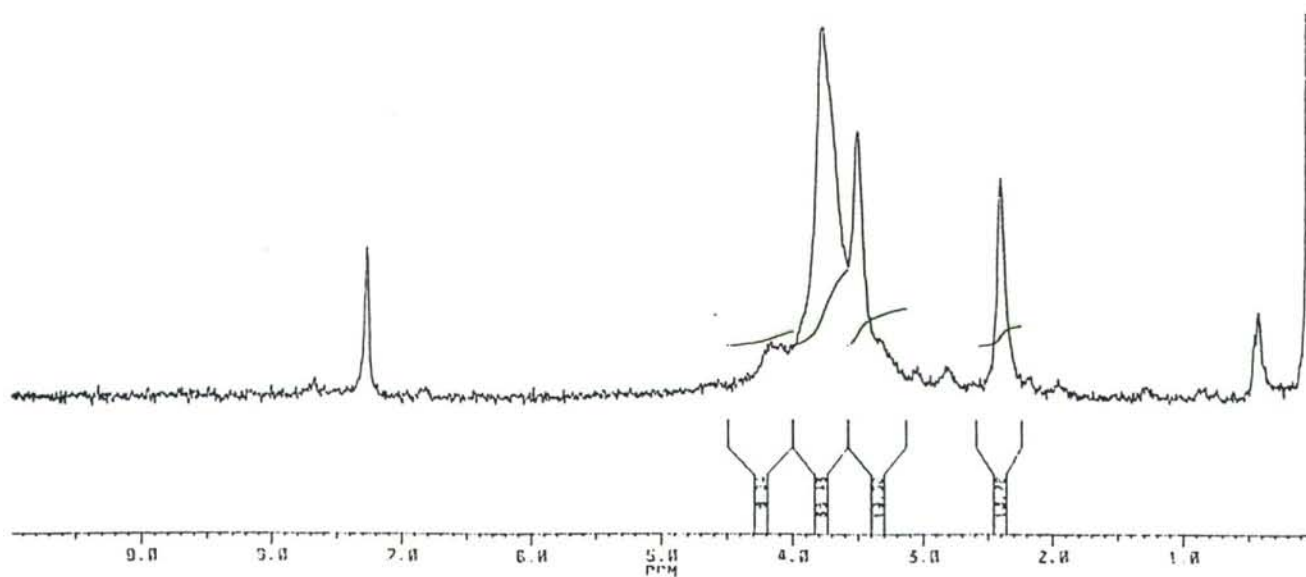


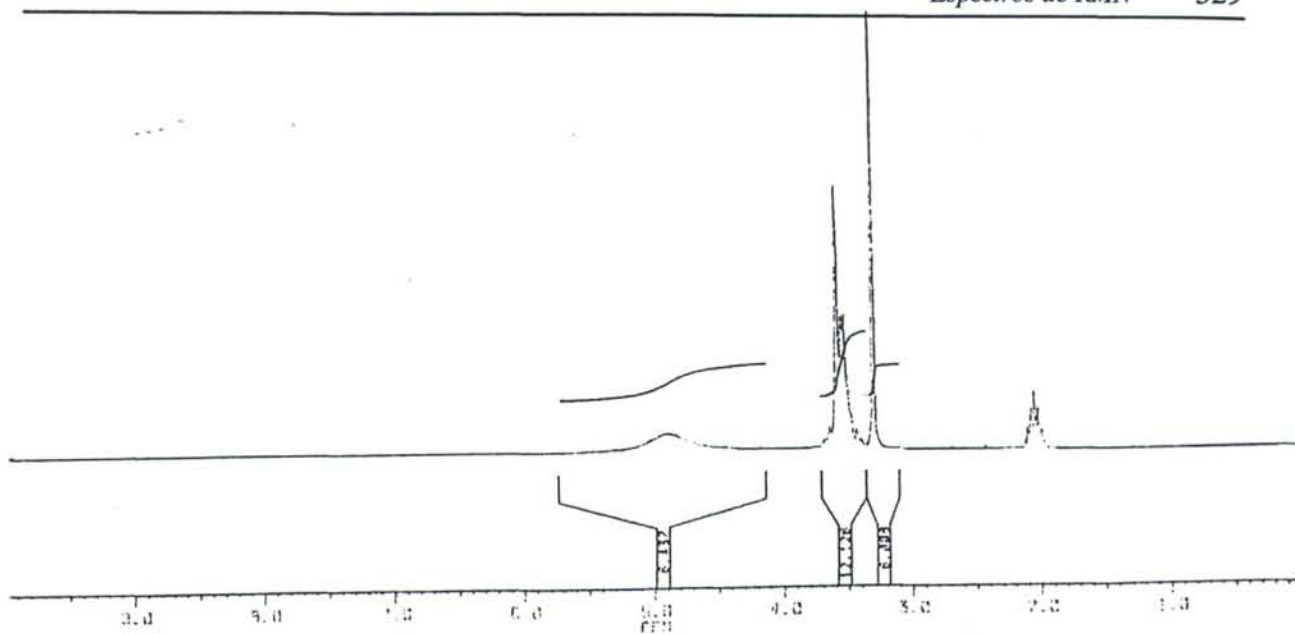
RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{eter})_2$  en acetona- $\text{d}_6$

RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{dioxano})_2$  en acetona- $\text{d}_6$ RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{veratrol})_2$  en acetona- $\text{d}_6$ RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{glima})_2$  en acetona- $\text{d}_6$

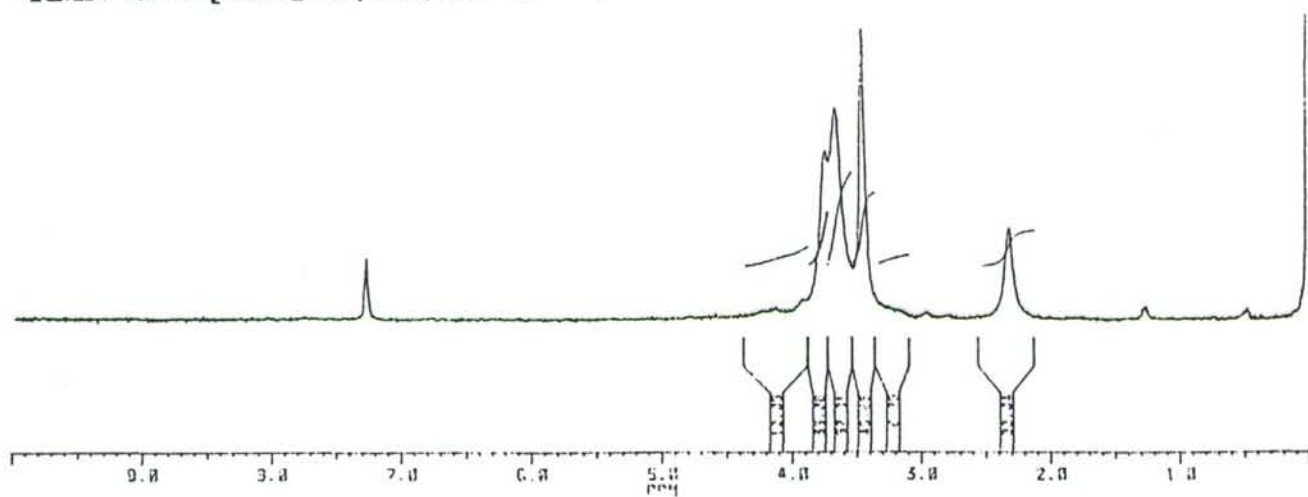
RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglima})$  en acetona- $\text{d}_6$ RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglima})_2$  en  $\text{CDCl}_3$ RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglima})_2$  en acetona- $\text{d}_6$



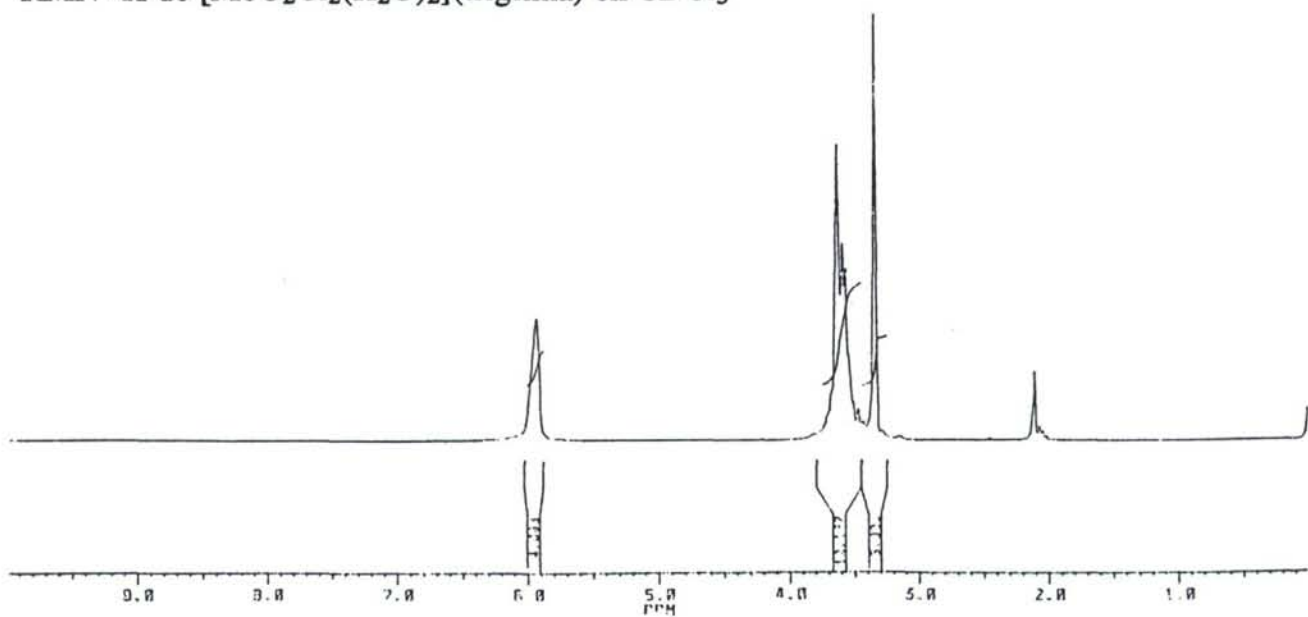
RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglima})_2$  en  $\text{DMSO-d}_6$ RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{triglisma})$  en  $\text{CDCl}_3$



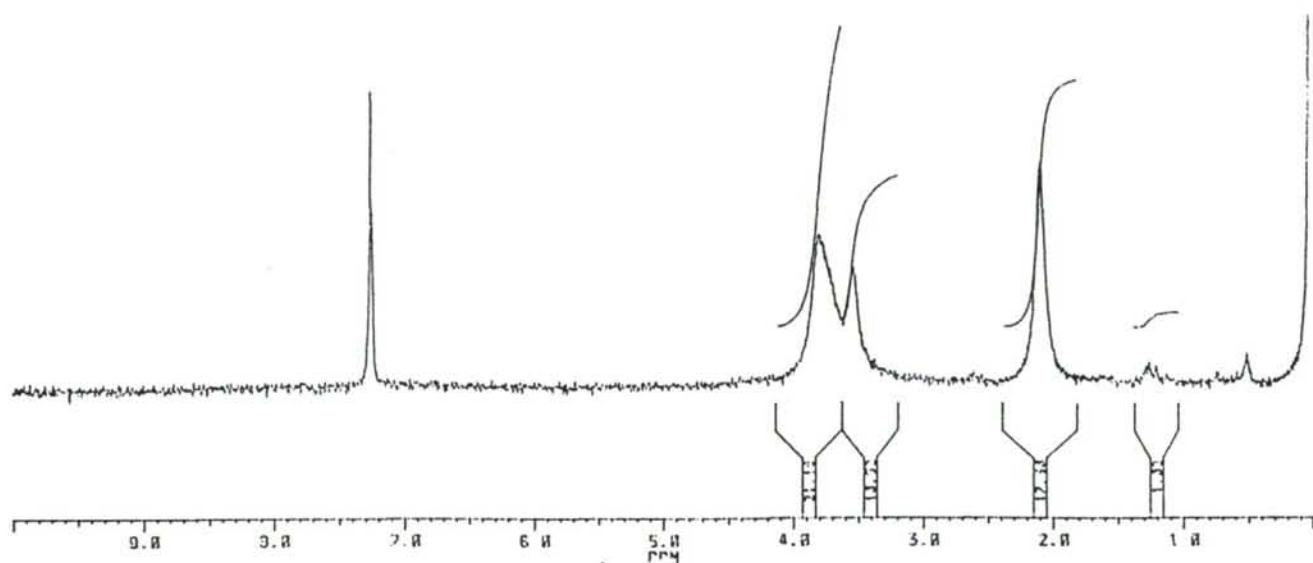
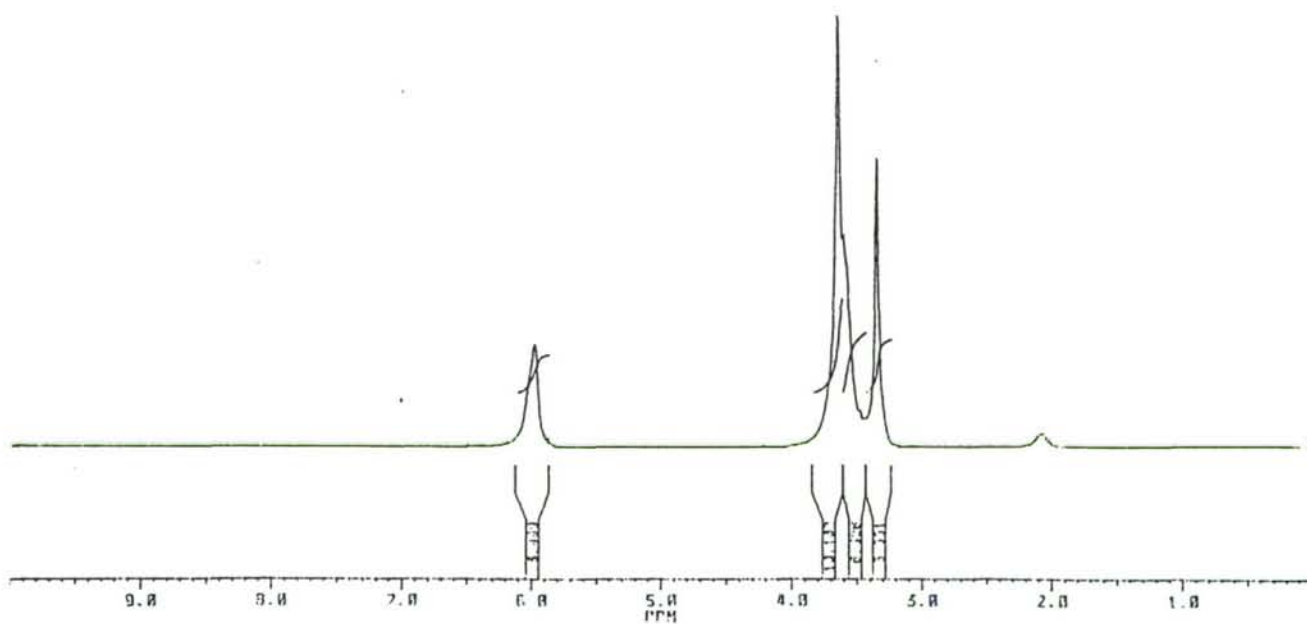
RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{triglima})$  en acetona- $d_6$

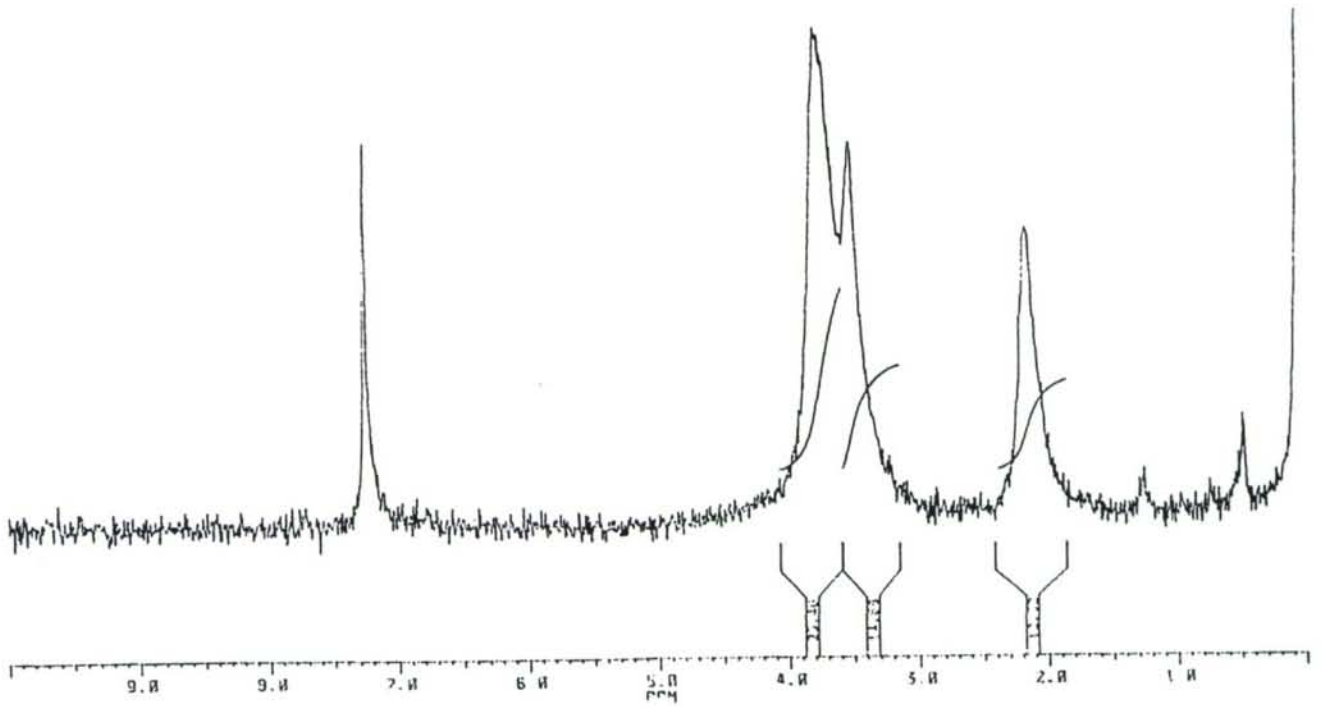
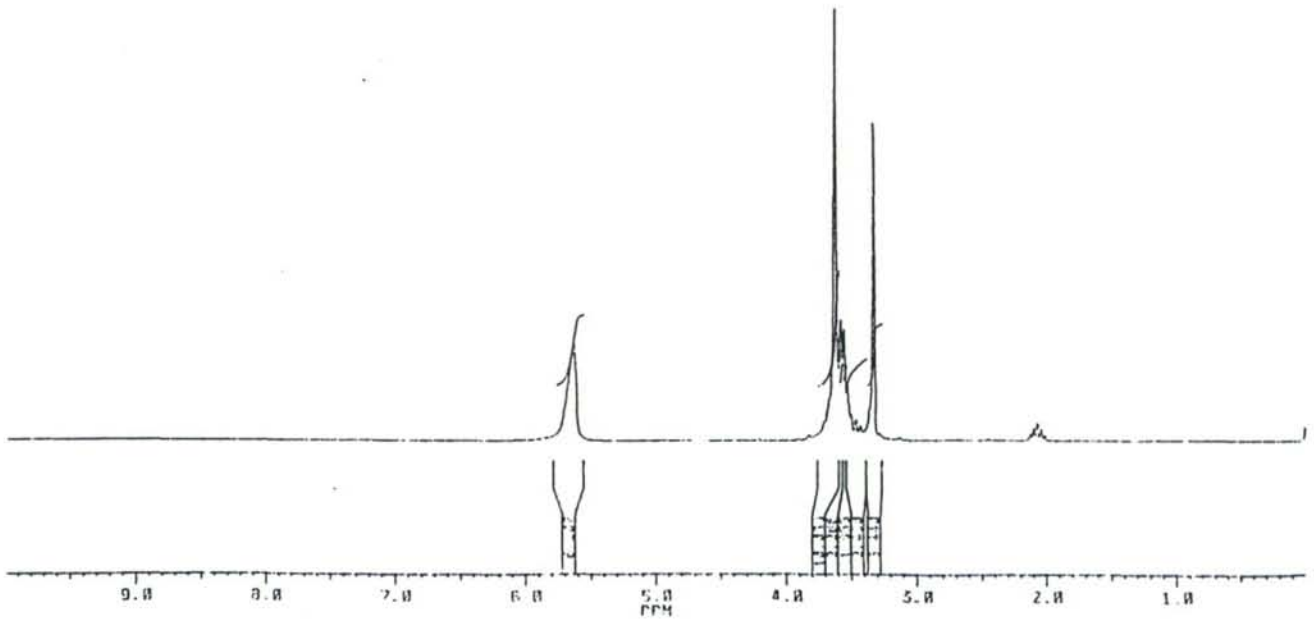


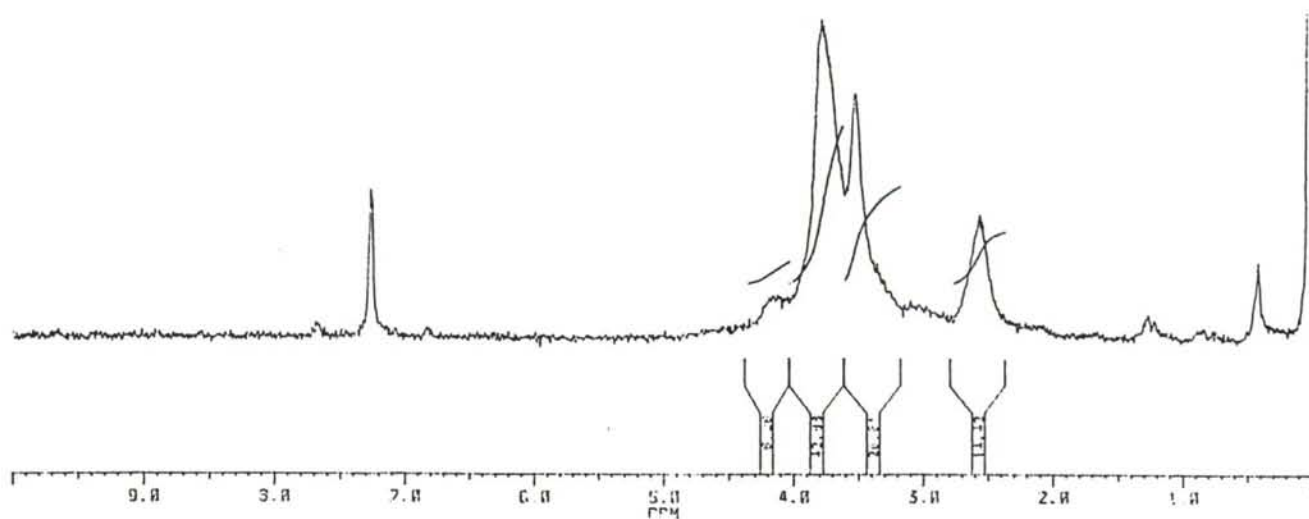
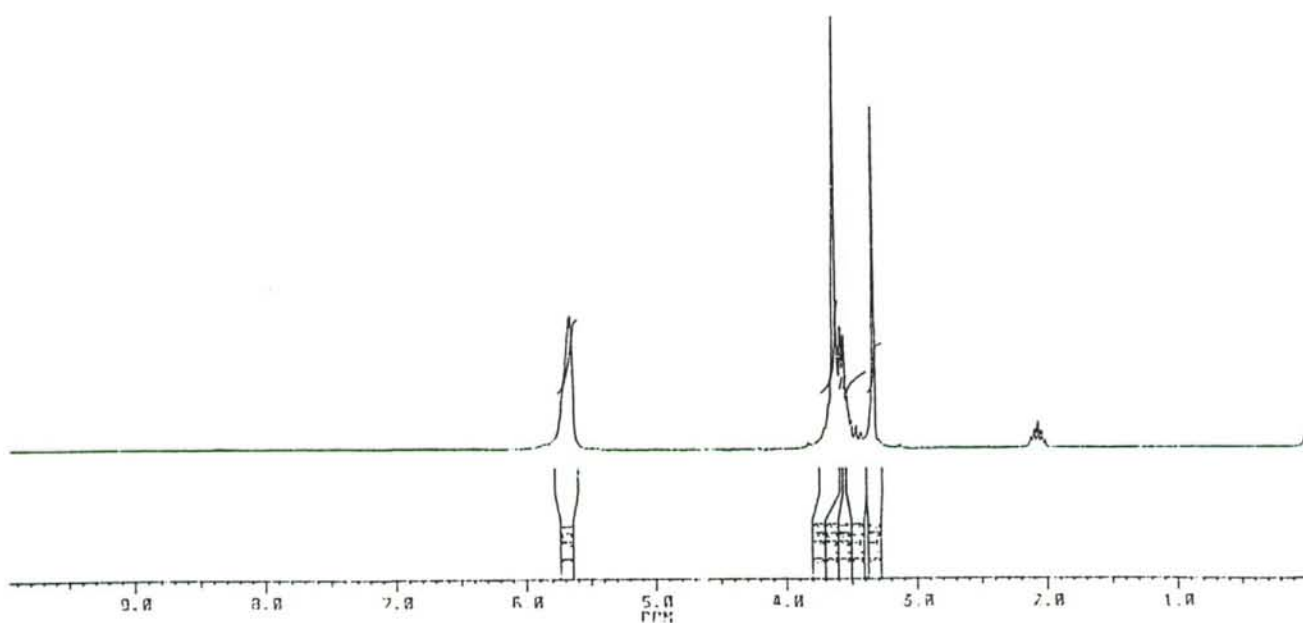
RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{triglima})$  en  $\text{CDCl}_3$

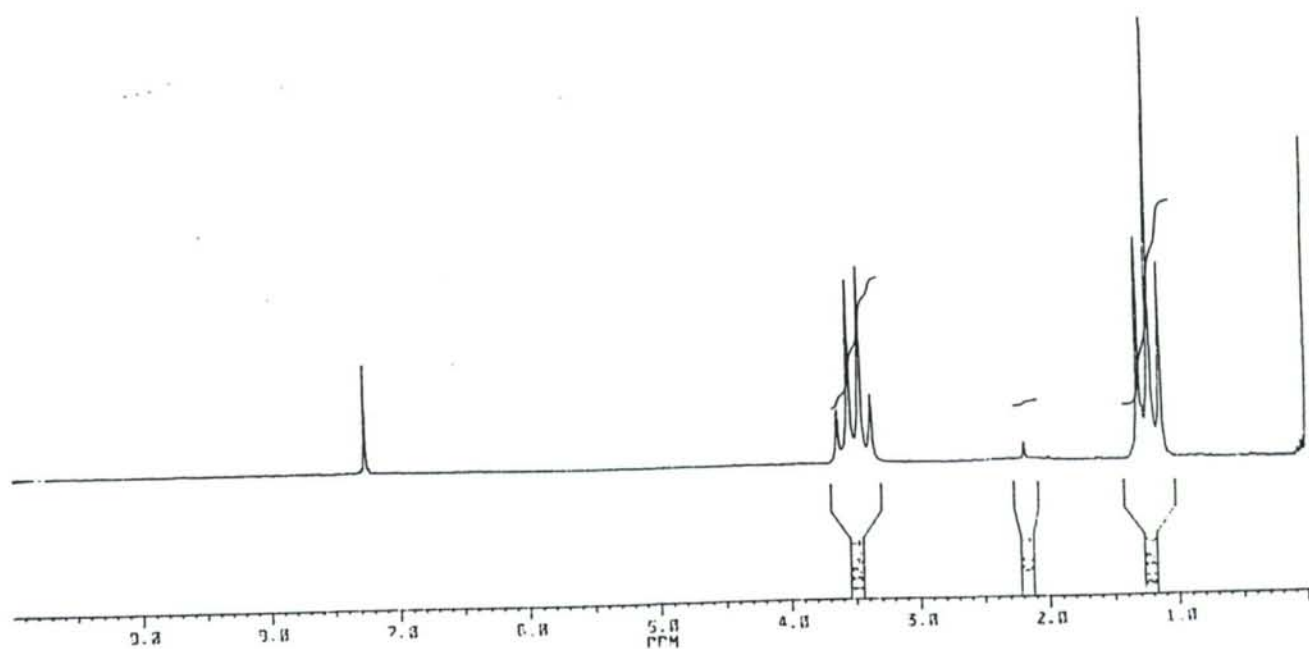
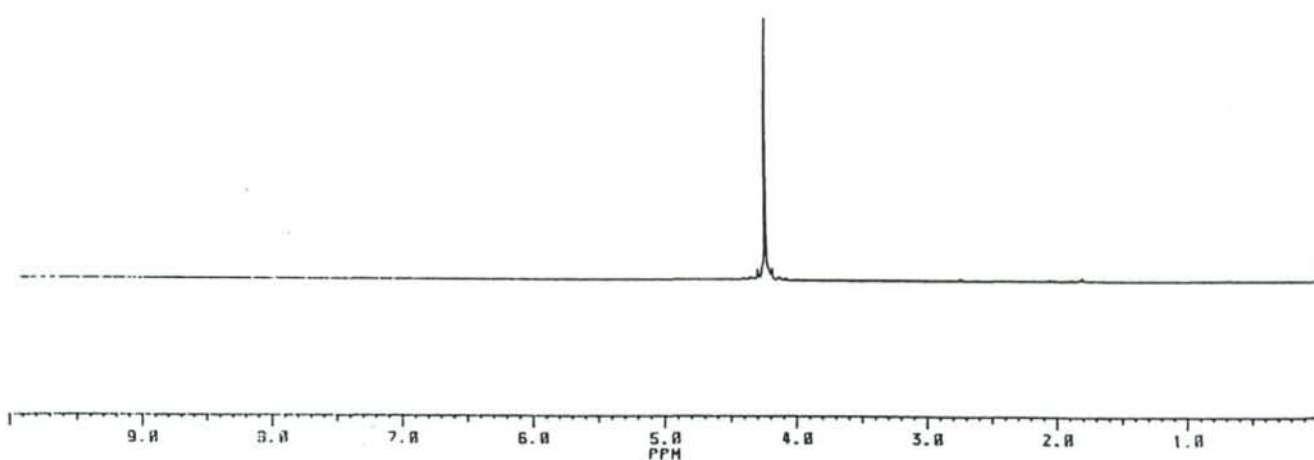
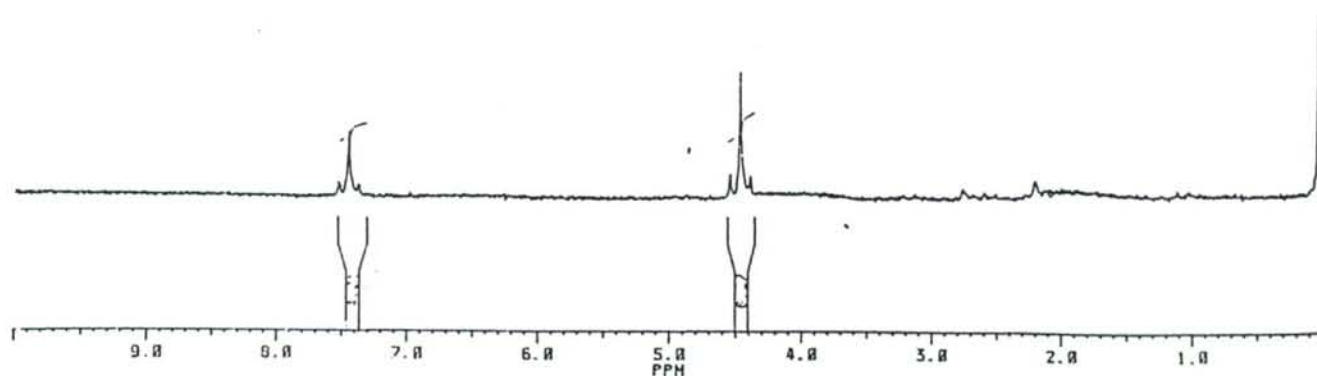


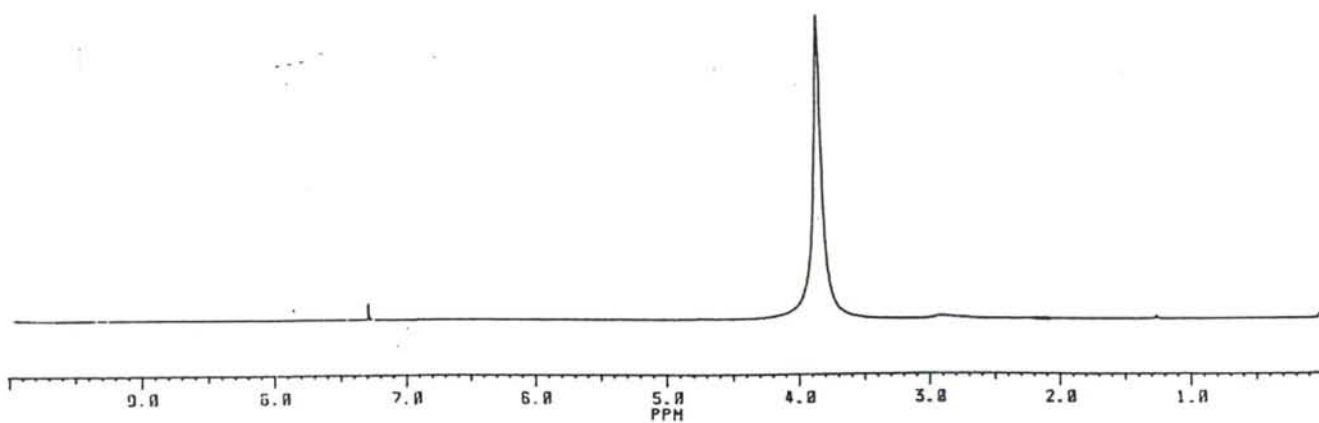
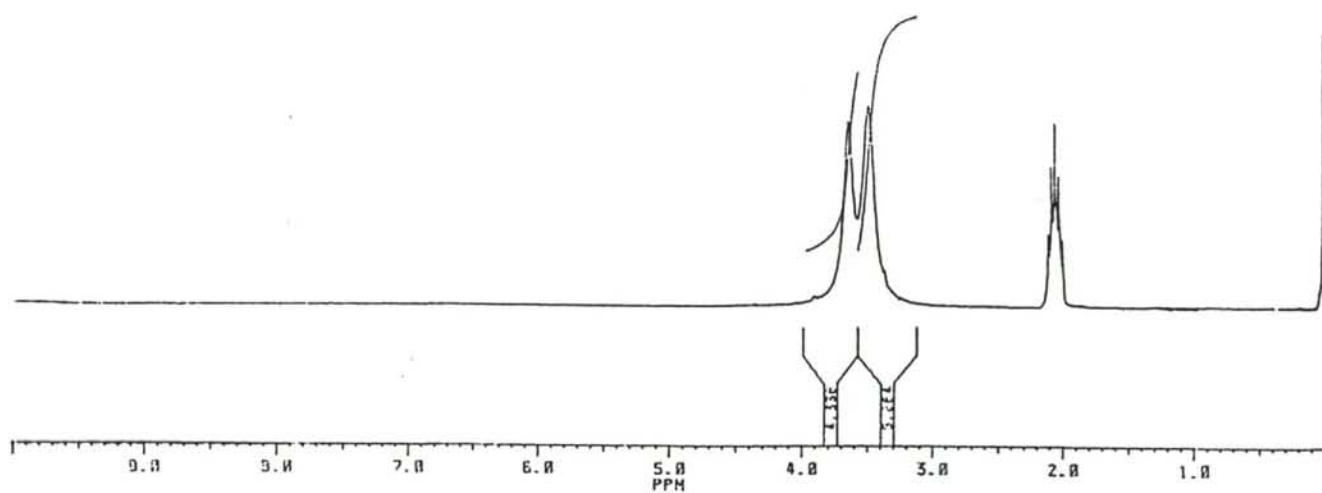
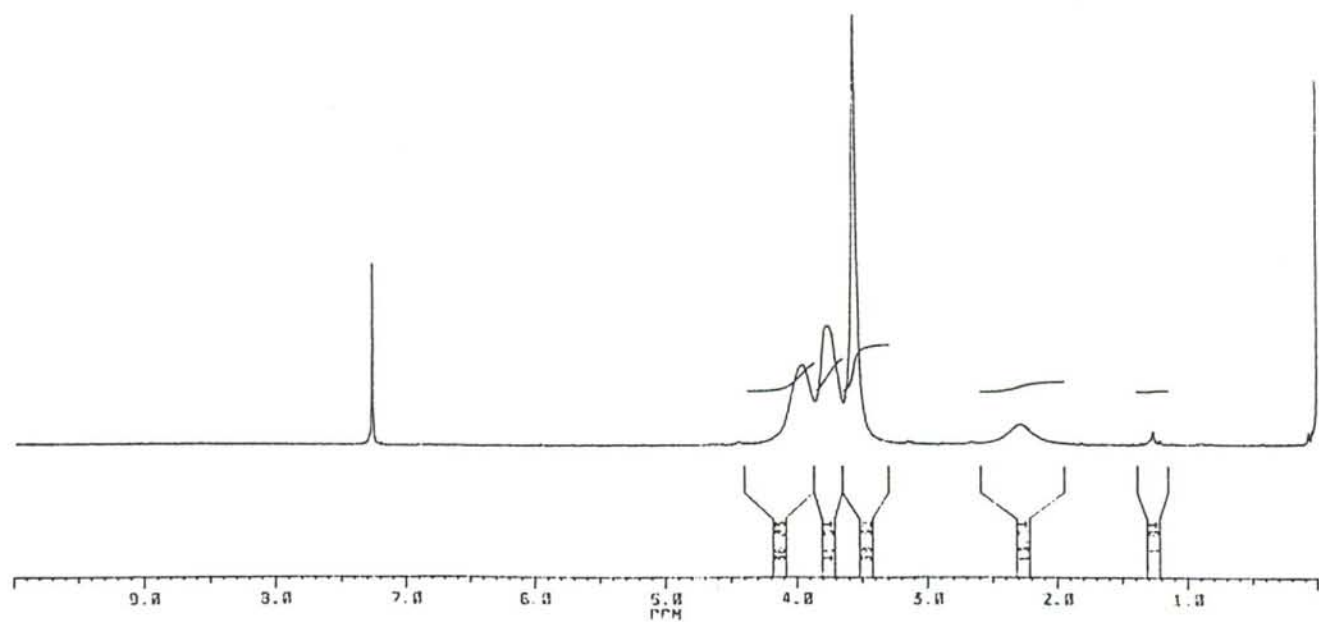
RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{triglima})$  en acetona- $d_6$

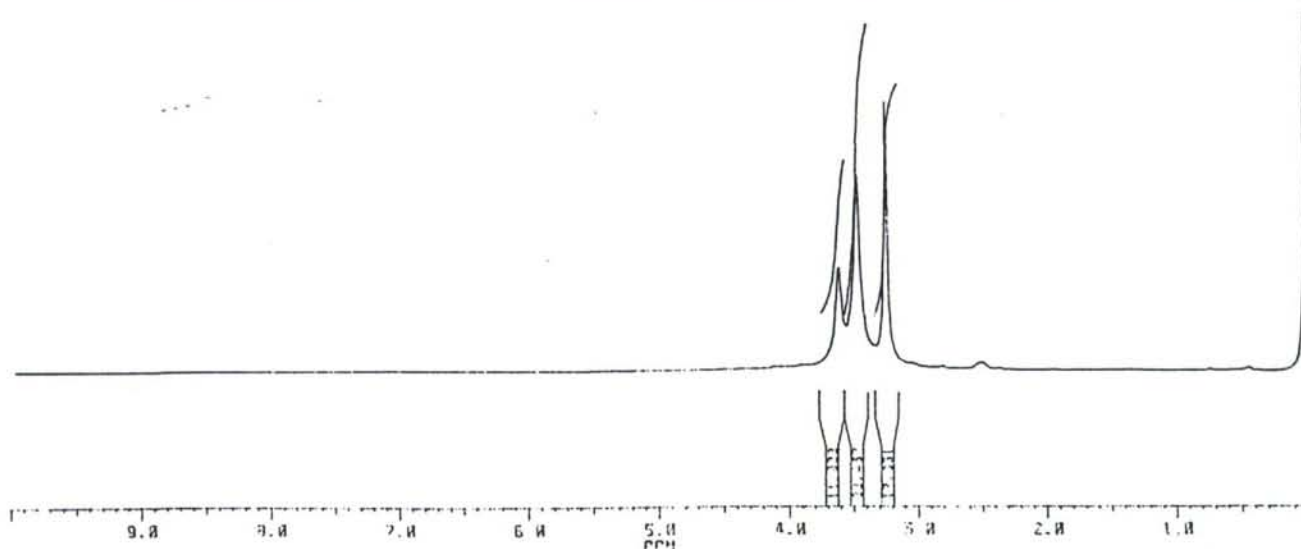
RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_3(\text{tetraglima})$  en  $\text{CDCl}_3$ RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_3(\text{tetraglima})$  en  $\text{acetona-d}_6$

RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_3(\text{tetraglima})_2$  en  $\text{CDCl}_3$ RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]_3(\text{tetraglima})_2$  en  $\text{acetona-d}_6$

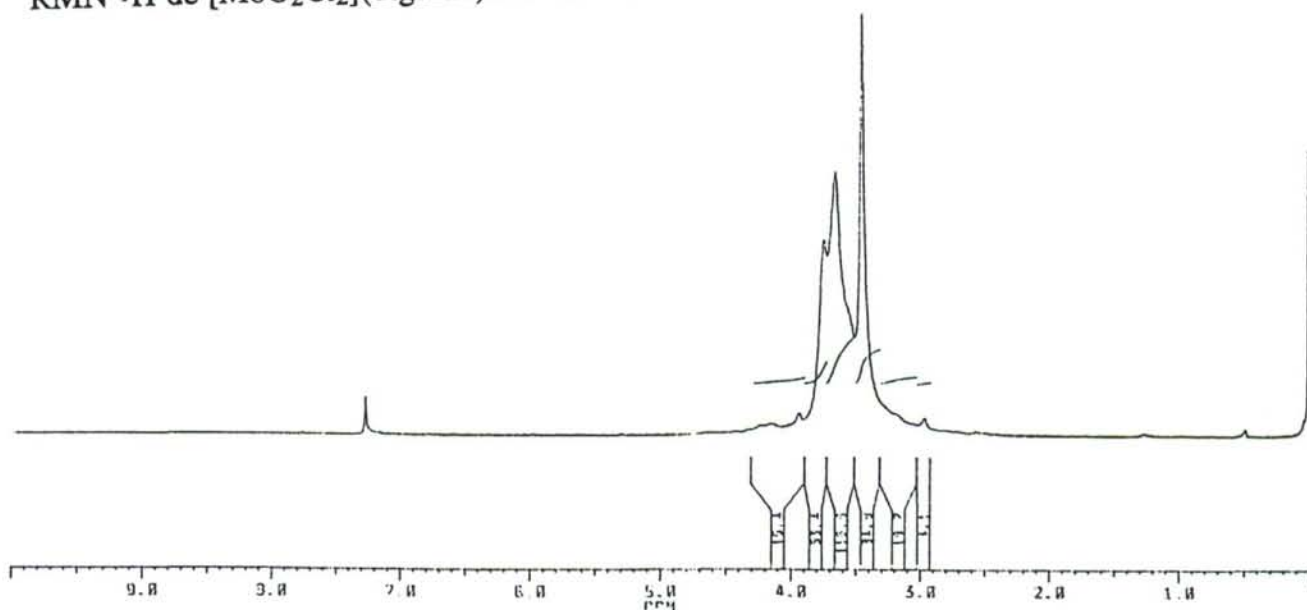
RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tetraglima})$  en  $\text{CDCl}_3$ RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{tetraglima})$  en  $\text{acetona-d}_6$

RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{eter})_2$  en  $\text{CDCl}_3$ RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{dioxano})$  en acetona- $\text{d}_6$ RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{veratrol})$  en acetona- $\text{d}_6$

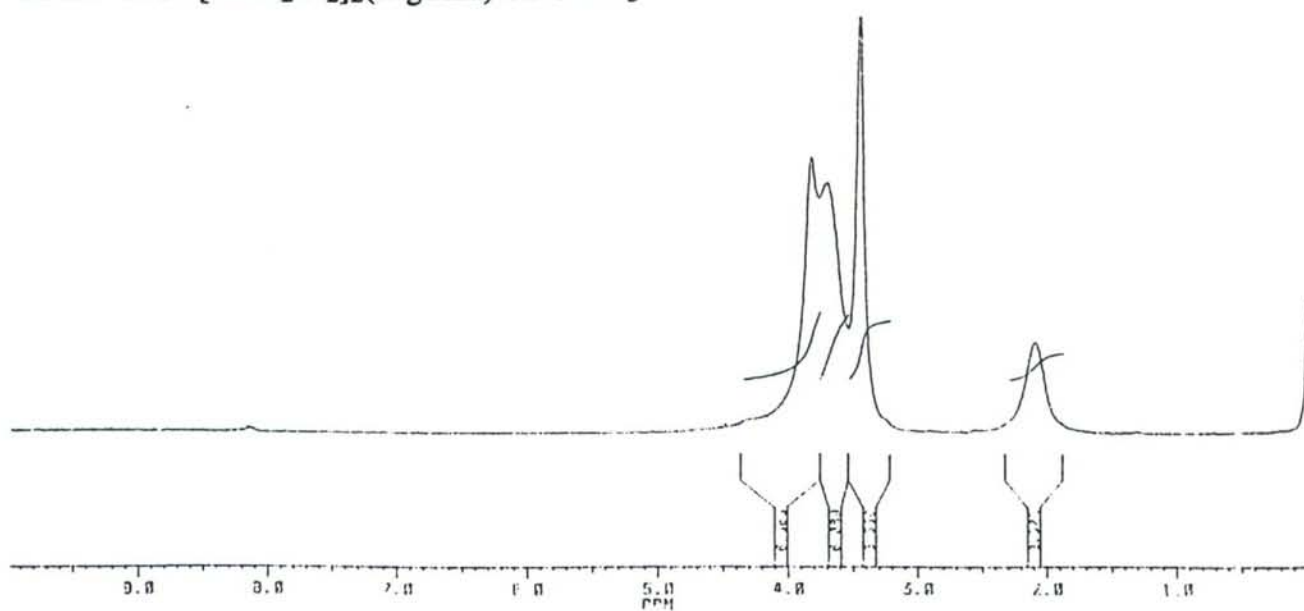
RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{glima})$  en  $\text{CDCl}_3$ RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{glima})$  en  $\text{acetona-d}_6$ RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{diglima})$  en  $\text{CDCl}_3$



RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{diglima})$  en  $\text{DMSO-d}_6$

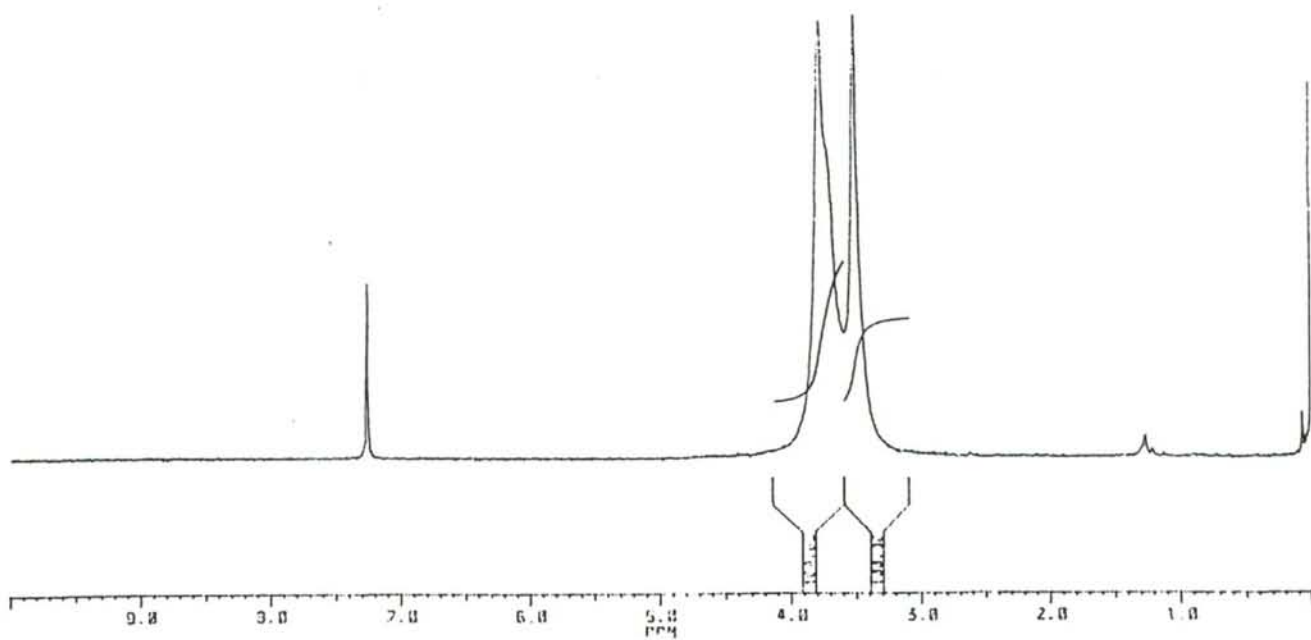


RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]_2(\text{triglima})$  en  $\text{CDCl}_3$

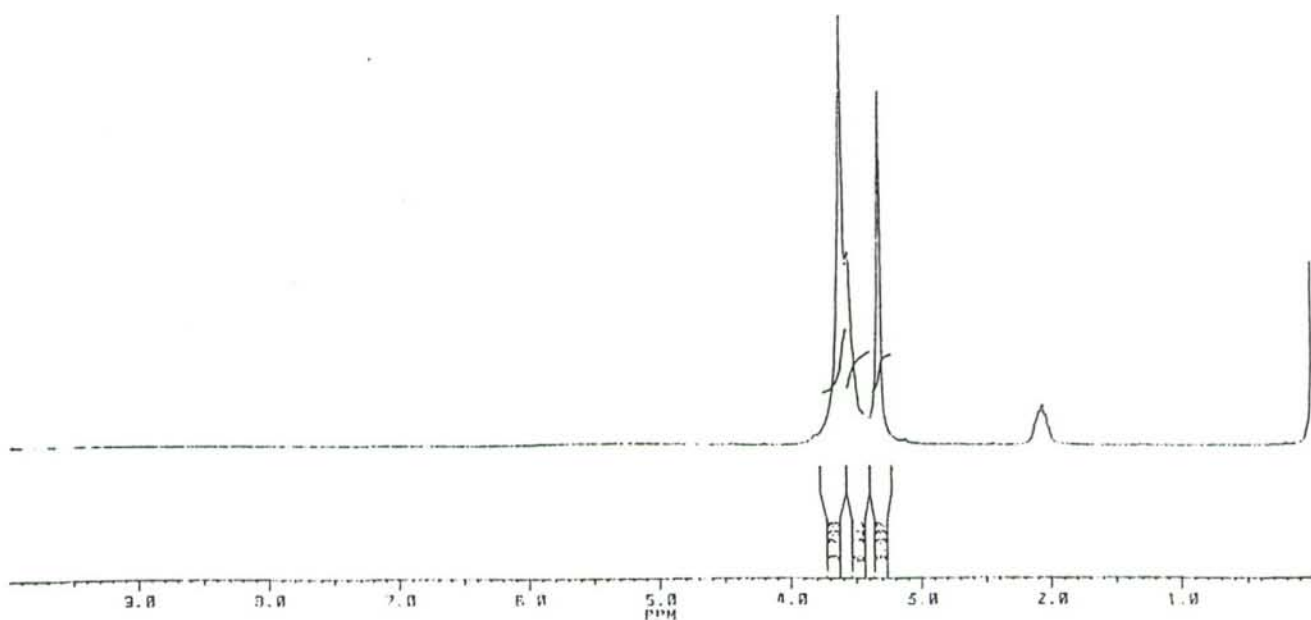


RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2]_2(\text{triglima})$  en acetona- $\text{d}_6$

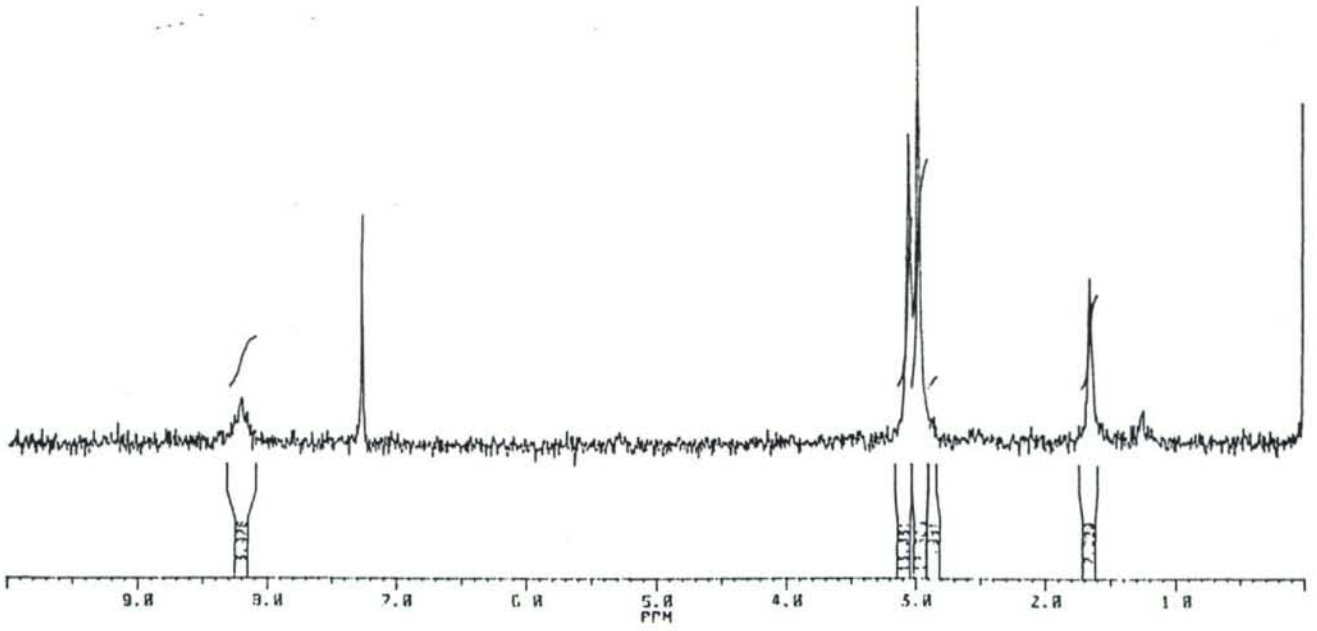




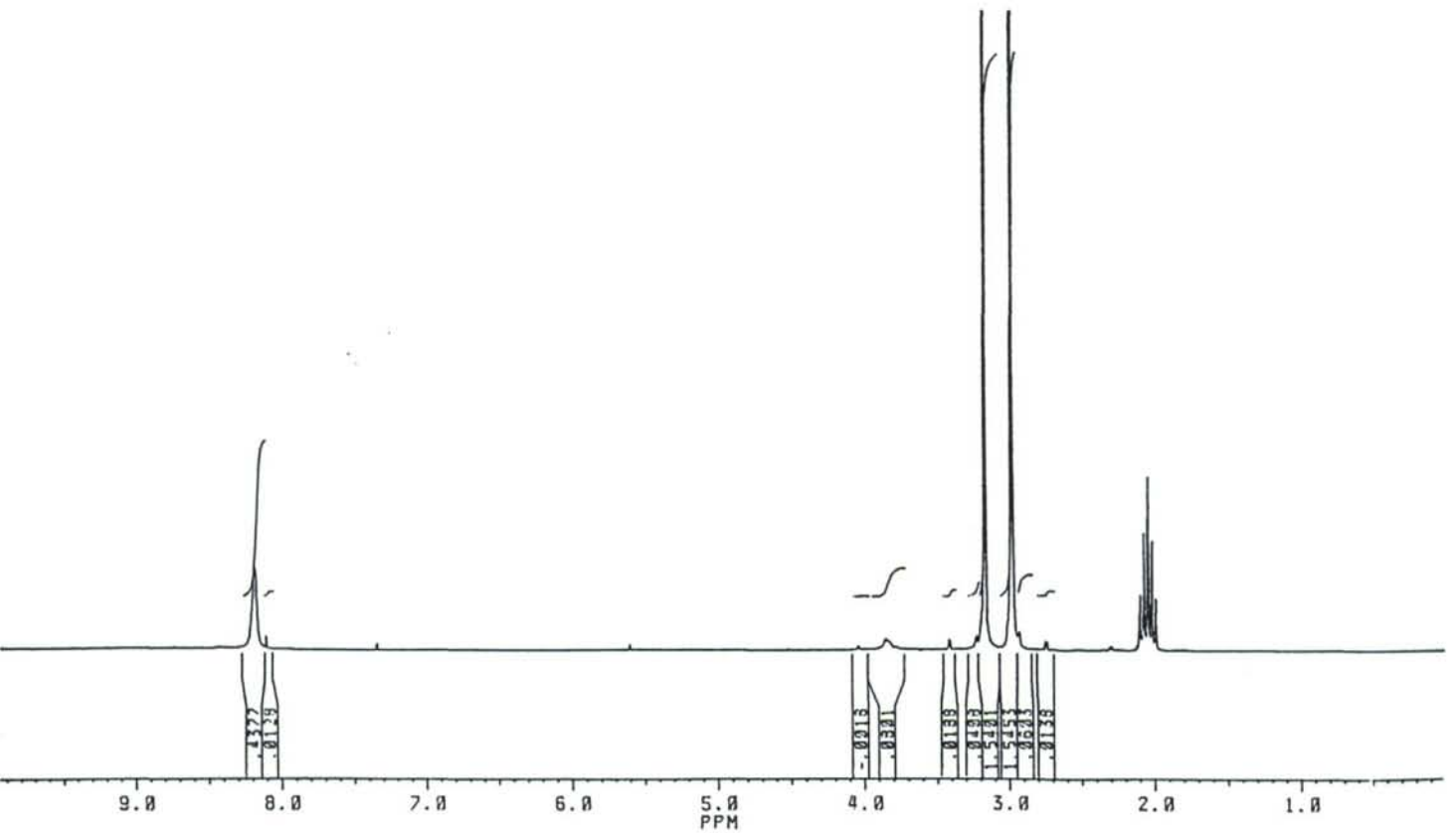
RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{tetraglima})$  en  $\text{CDCl}_3$



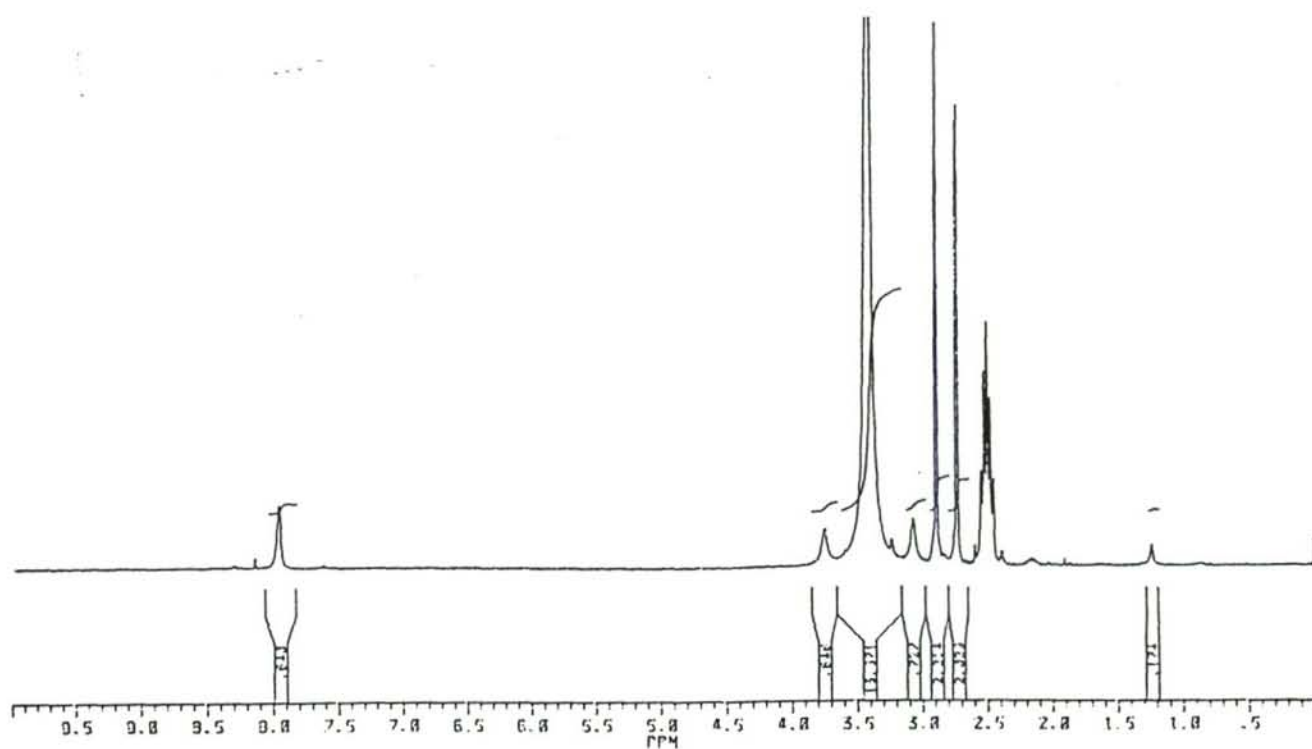
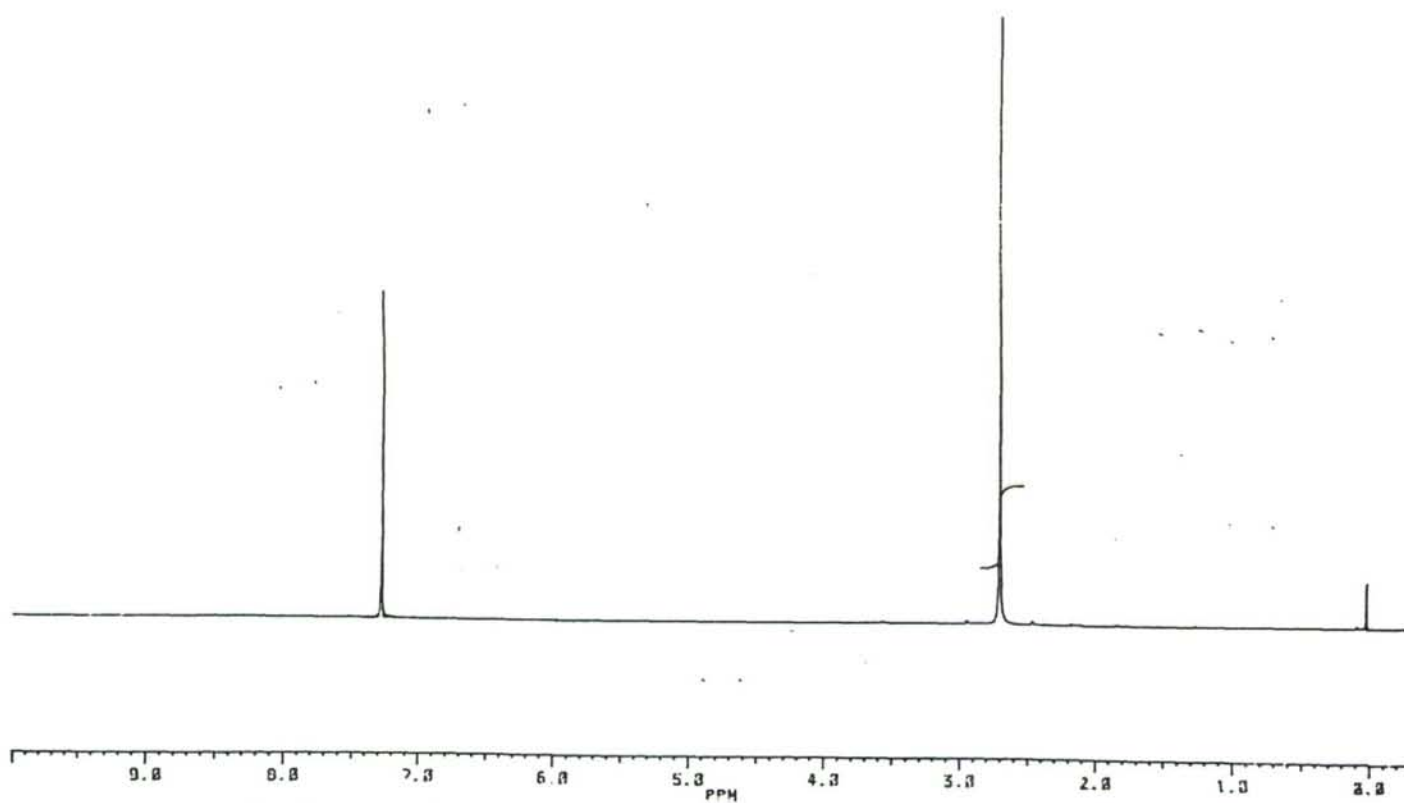
RMN  $^1\text{H}$  de  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2](\text{tetraglima})$  en acetona- $\text{d}_6$

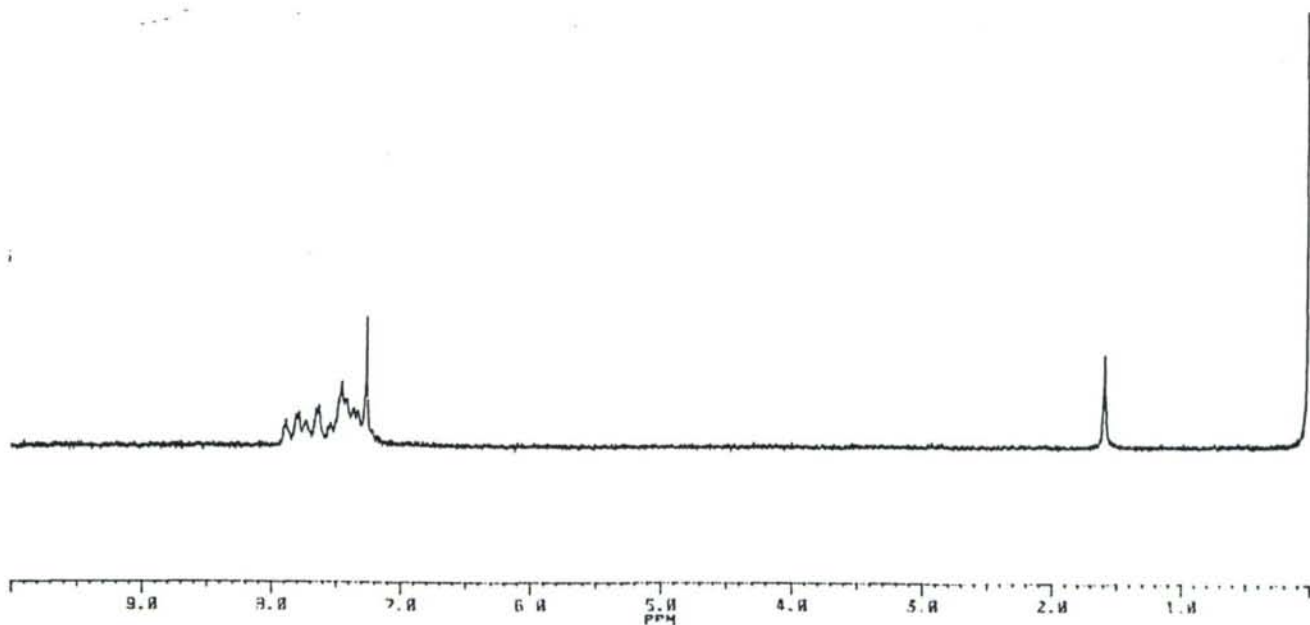
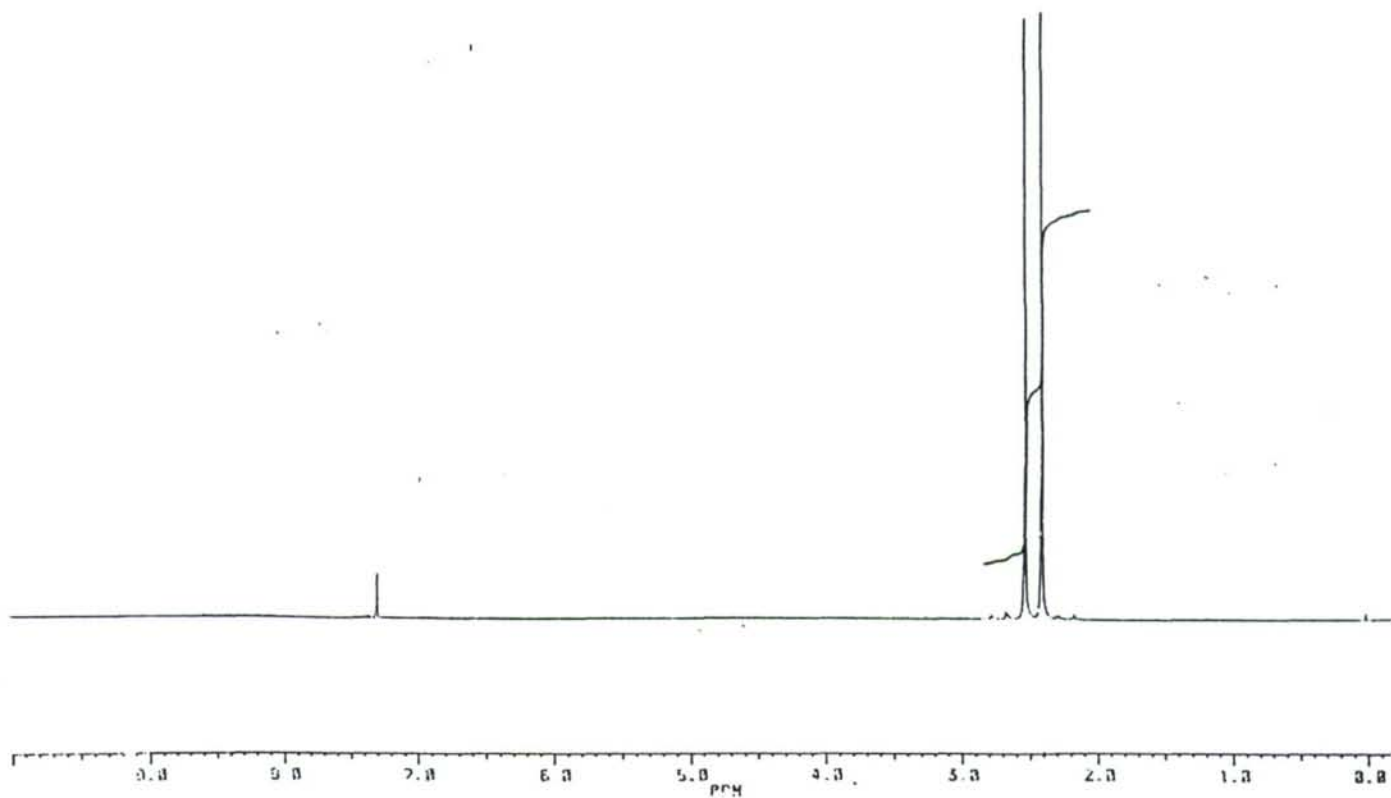


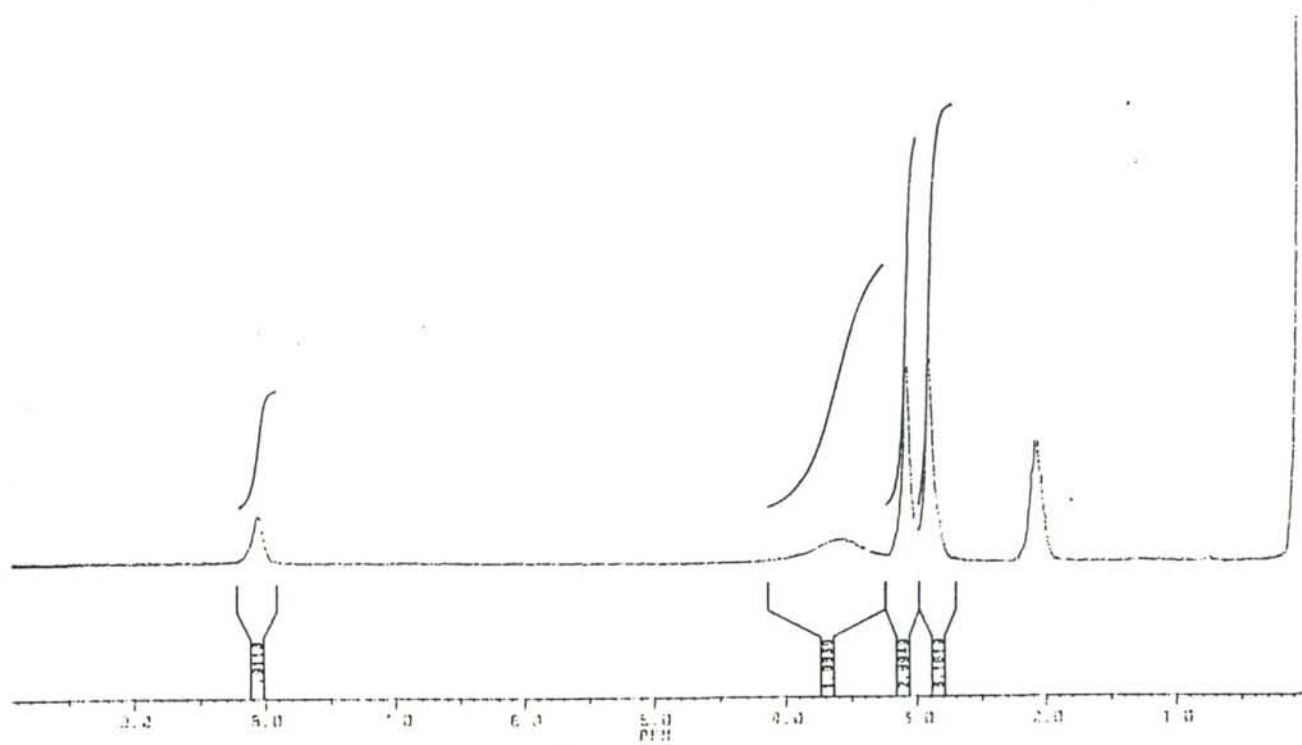
RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en  $\text{CDCl}_3$



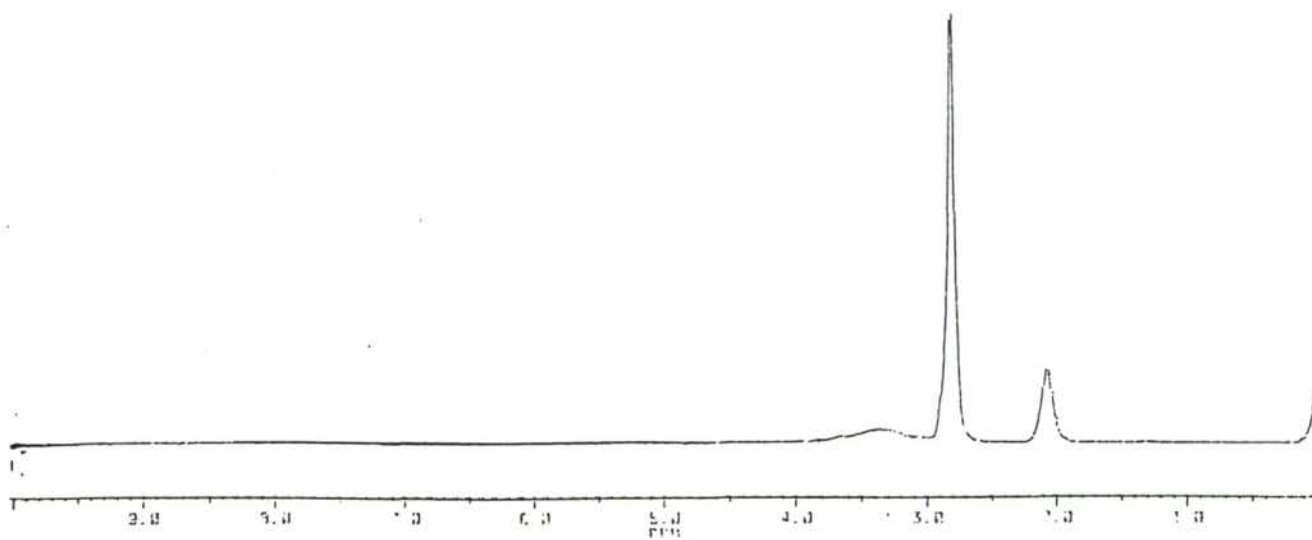
RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en  $\text{acetona-d}_6$

RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en  $\text{DMSO-d}_6$ RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en  $\text{CDCl}_3$

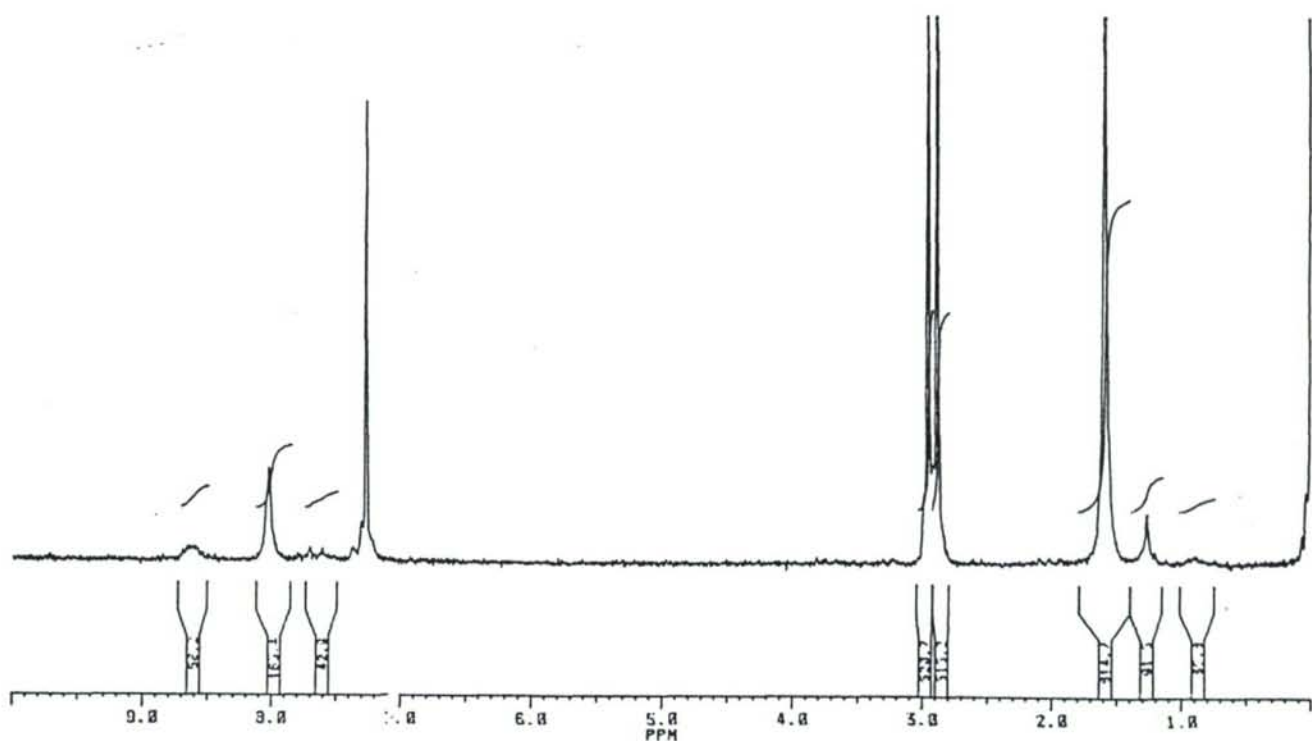
RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  en  $\text{CDCl}_3$ RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{HMPA})_2$  en  $\text{CDCl}_3$



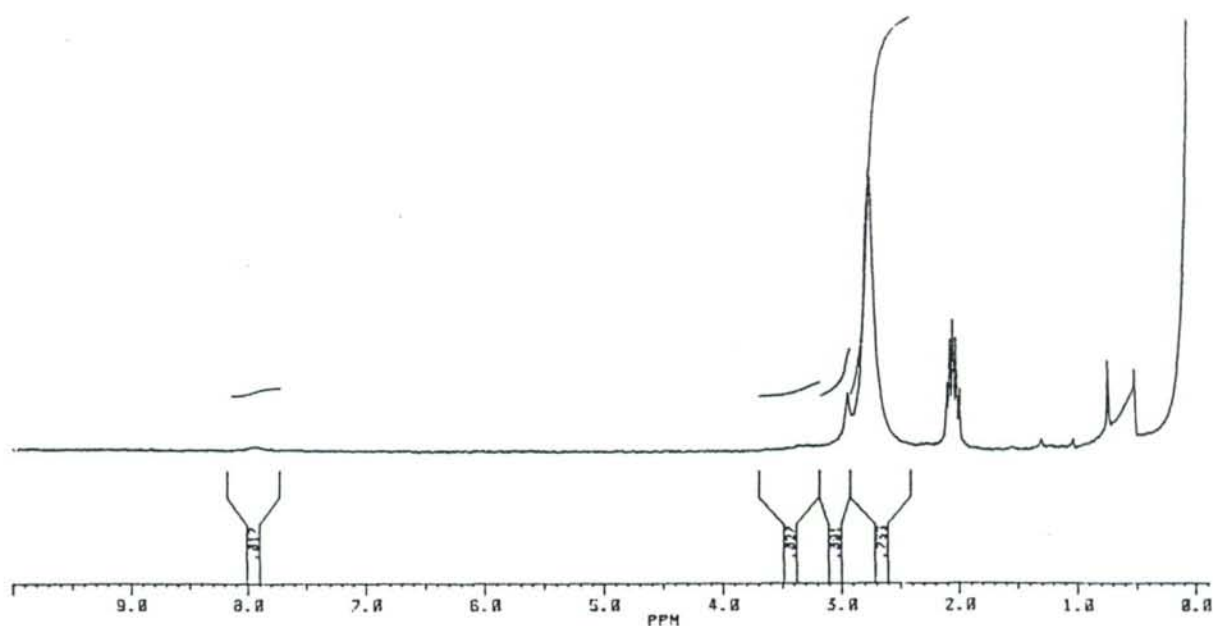
RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{DMF})_2$  en acetona- $\text{d}_6$



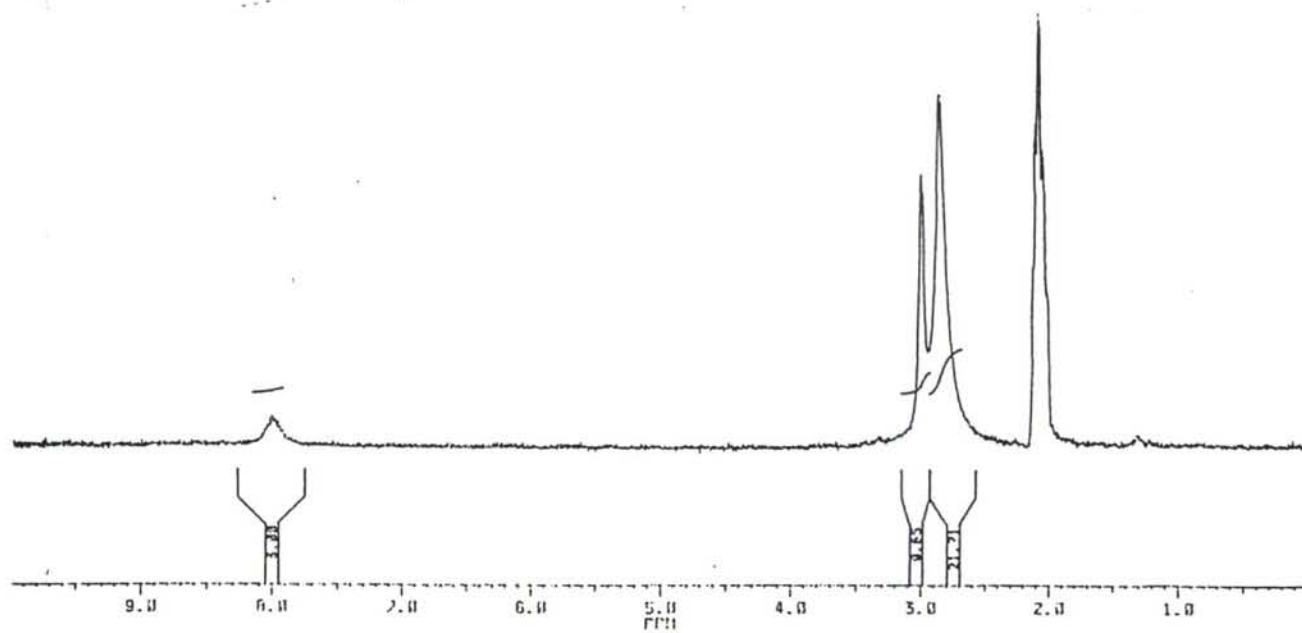
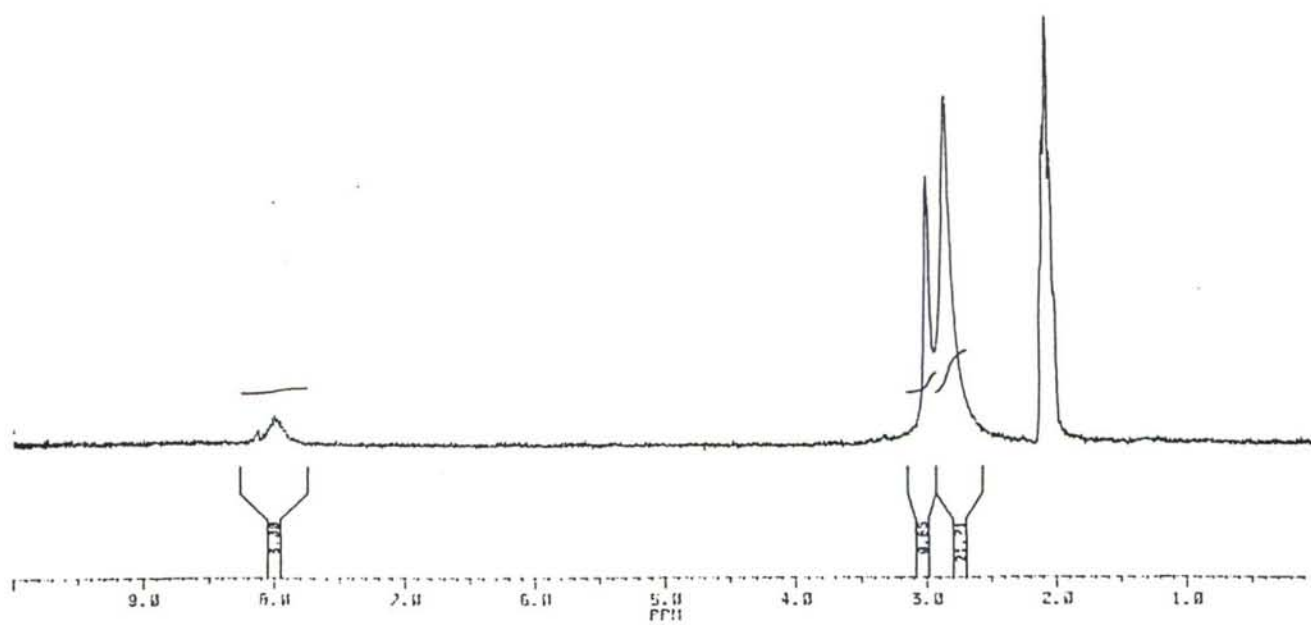
RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoO}_2\text{F}_2(\text{DMSO})_2$  en acetona- $\text{d}_6$

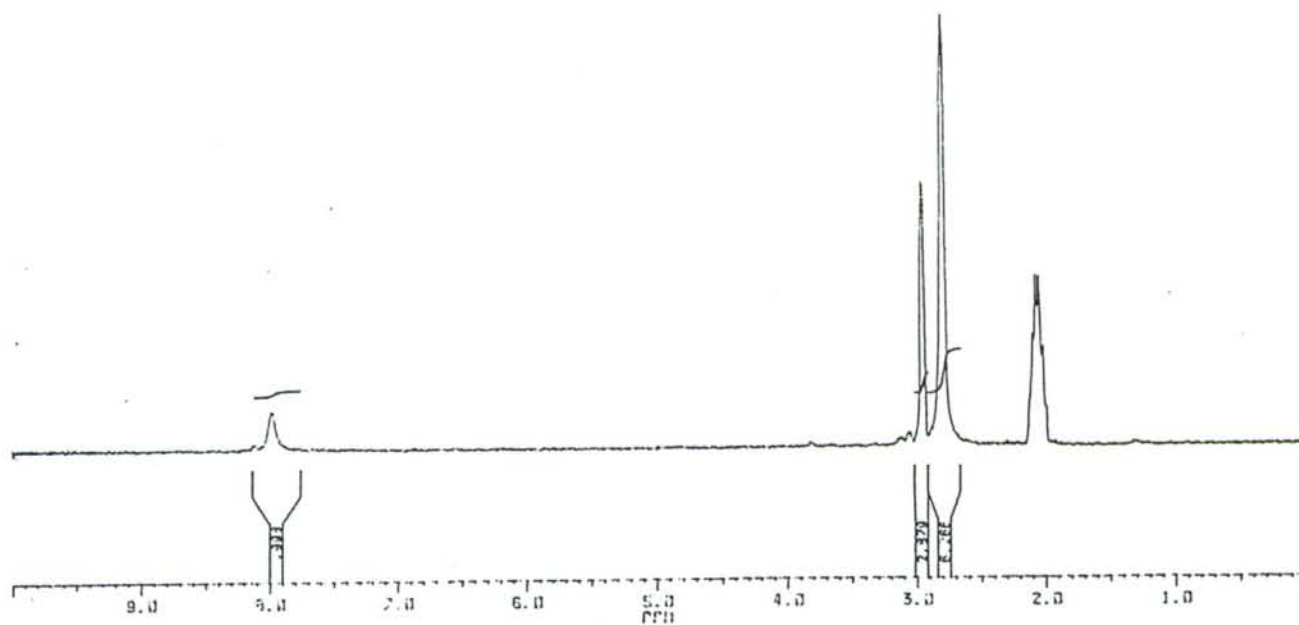
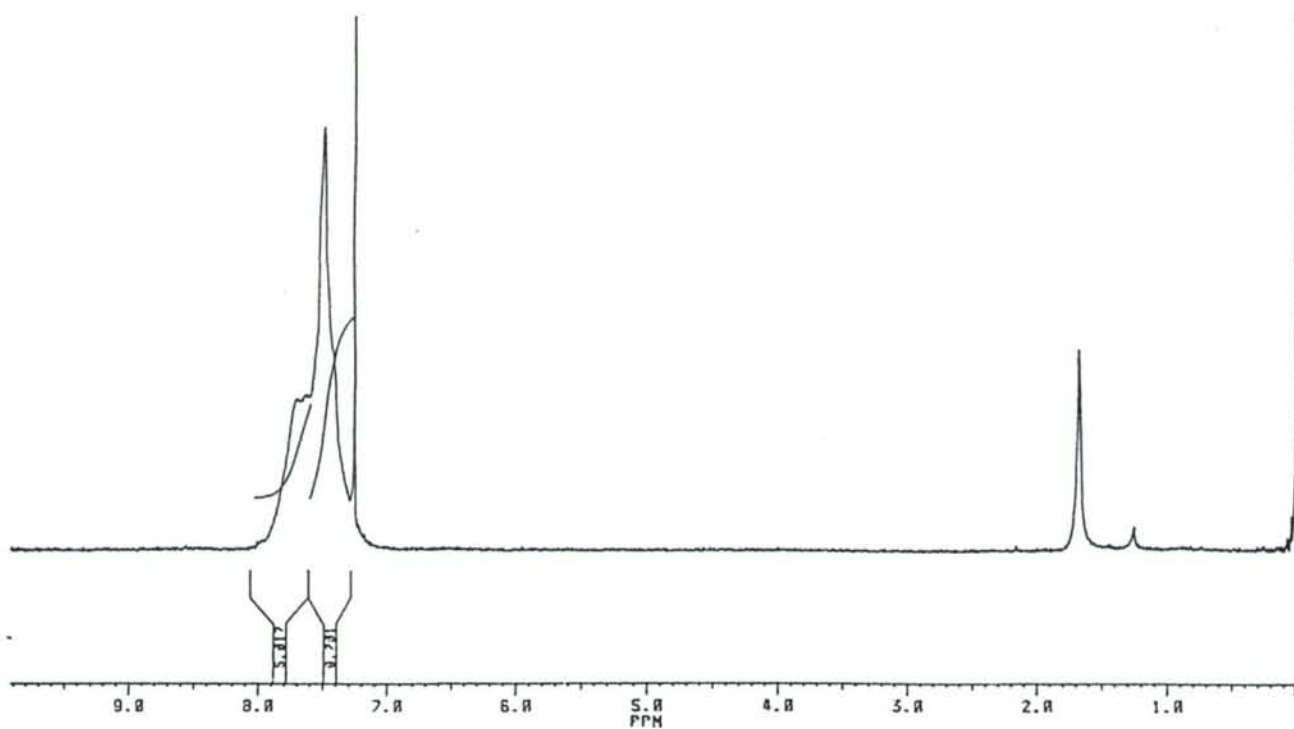


RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  en  $\text{CDCl}_3$



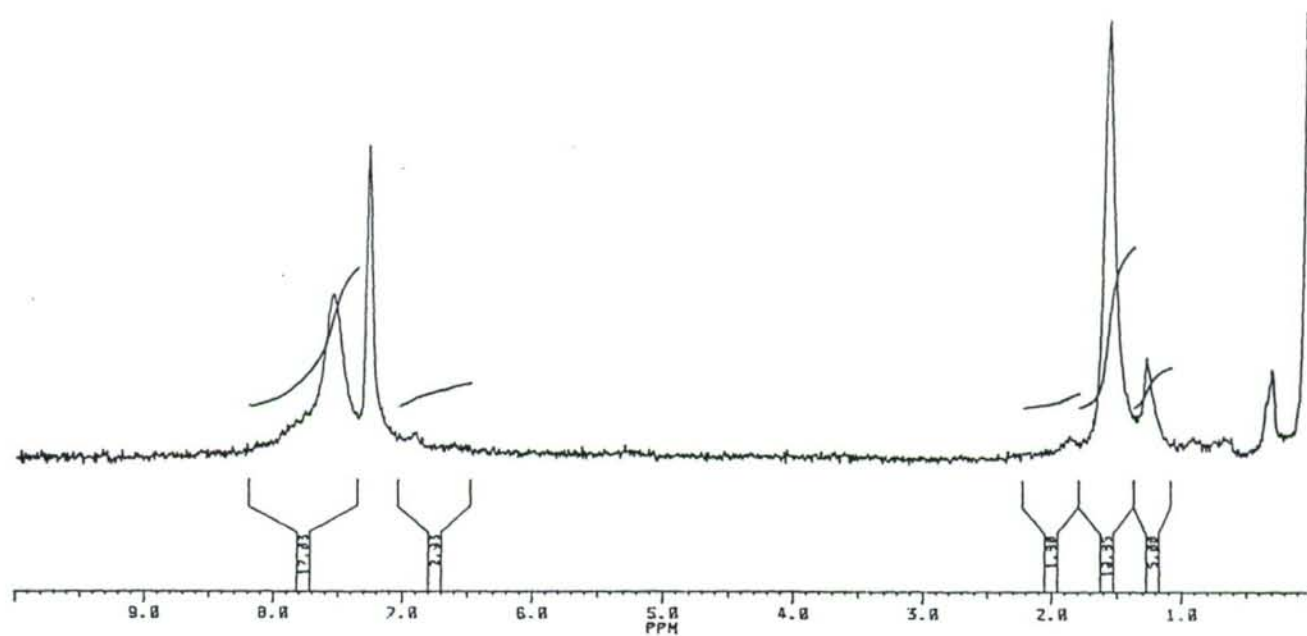
RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  en acetona- $\text{d}_6$

RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoOF}_2(\text{DMF})_2$  en acetona- $\text{d}_6$ RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoOBr}_2(\text{DMF})_2$  en acetona- $\text{d}_6$

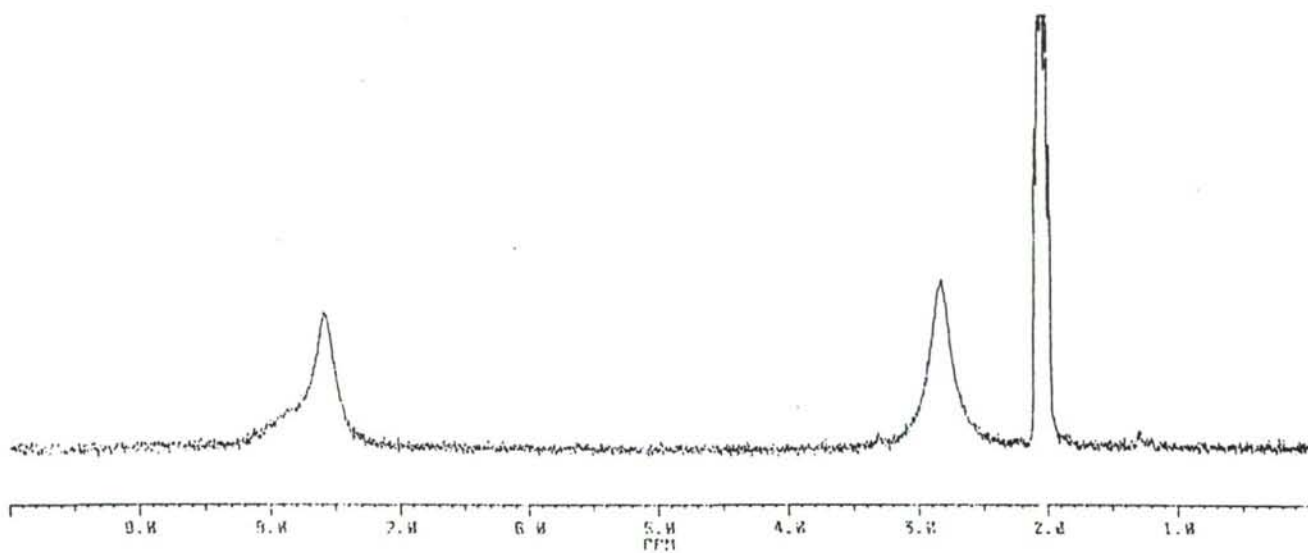
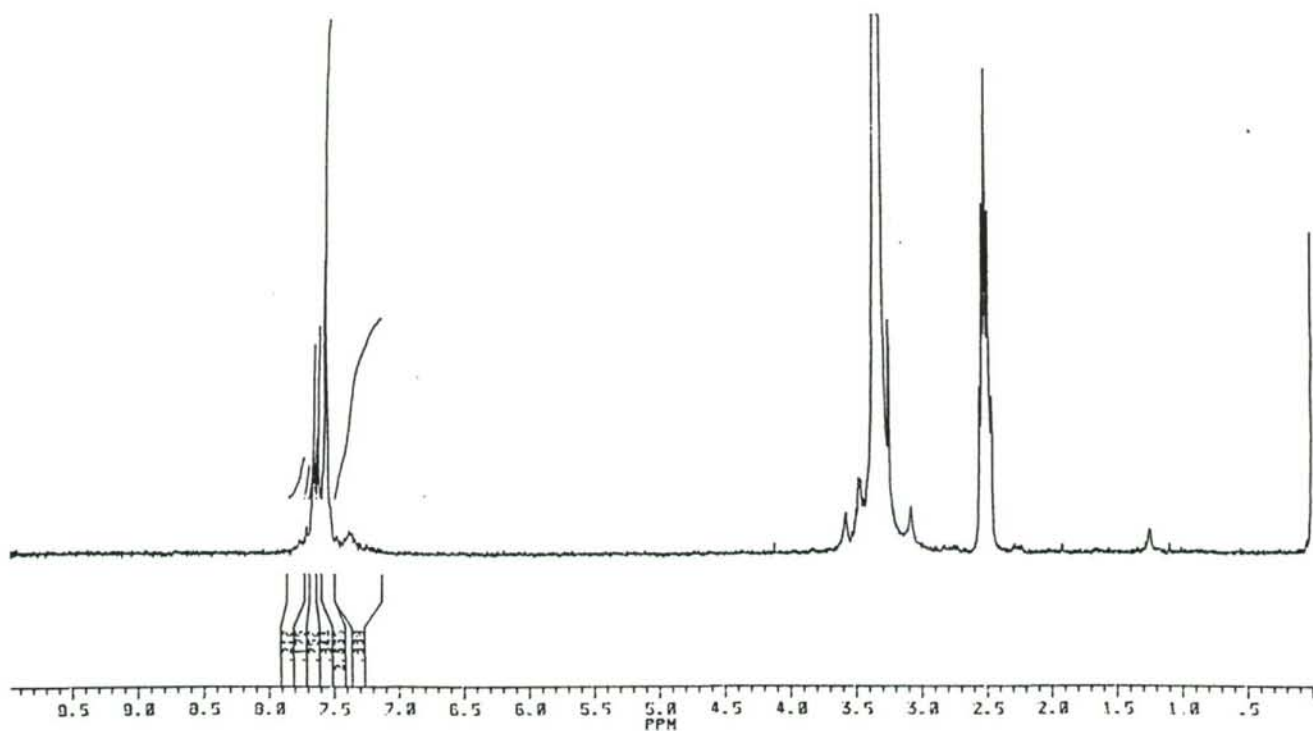
RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoOI}_2(\text{DMF})_3$  en acetona- $\text{d}_6$ RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoOCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  en  $\text{CDCl}_3$

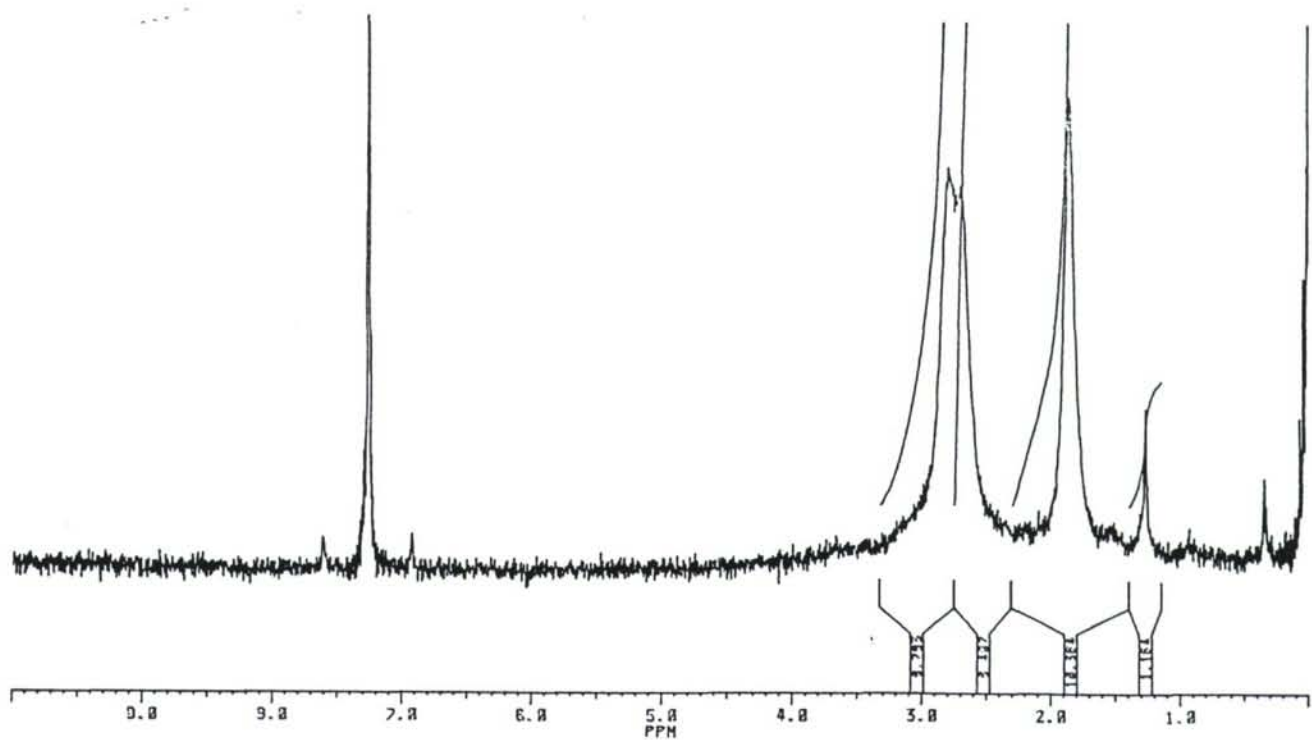
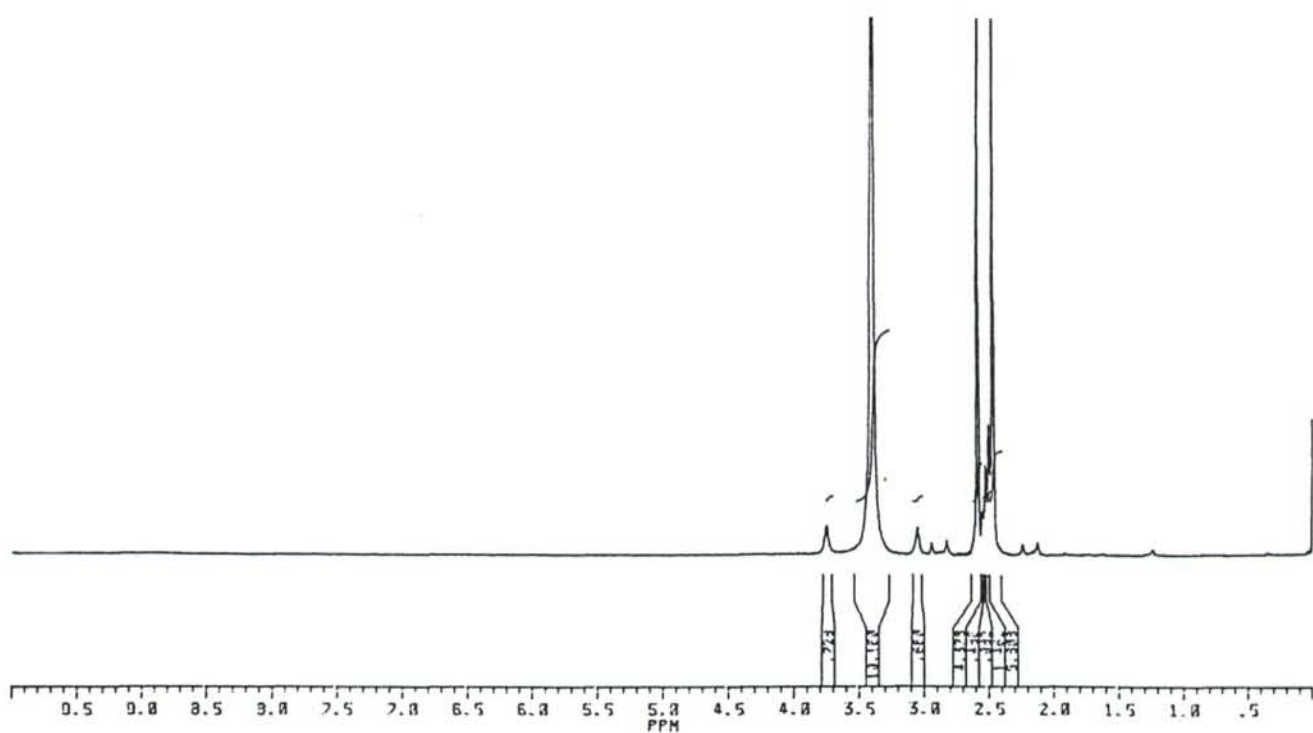


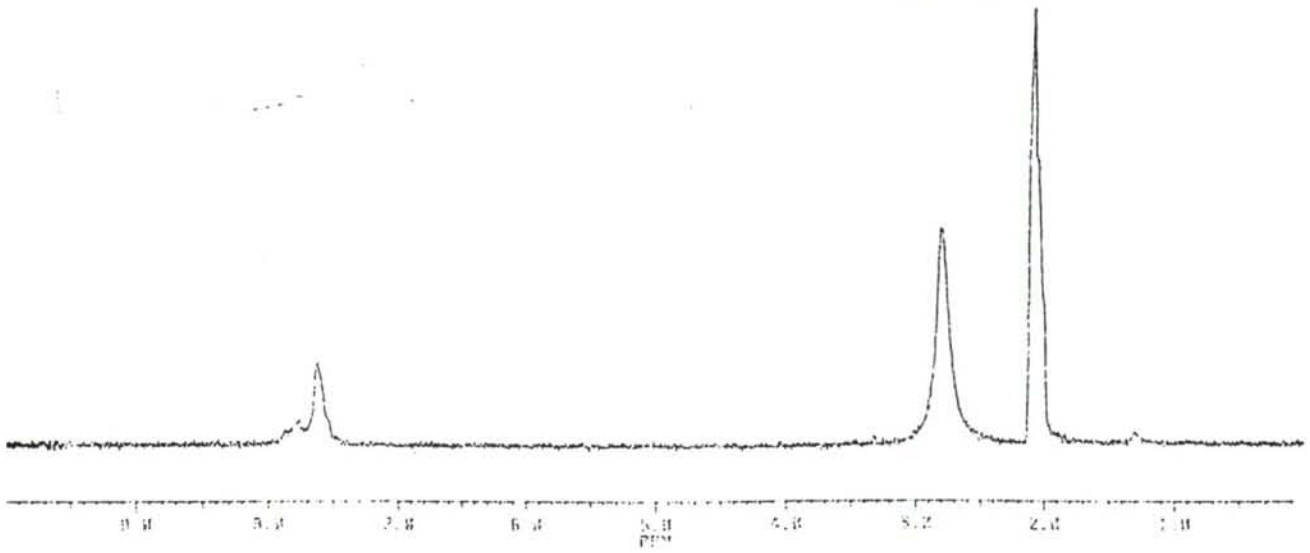




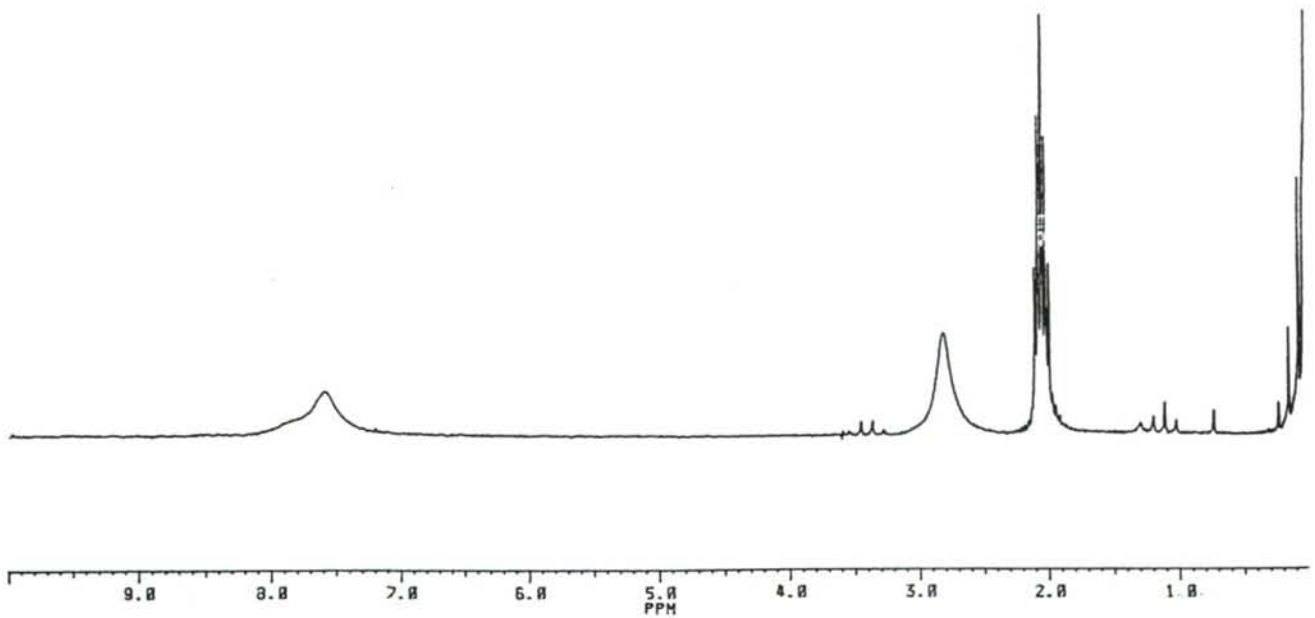
RMN <sup>1</sup>H de MoOCl<sub>3</sub>(OPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en CDCl<sub>3</sub>

RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoOCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$  en acetona- $d_6$ RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoOCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$  en DMSO- $d_6$

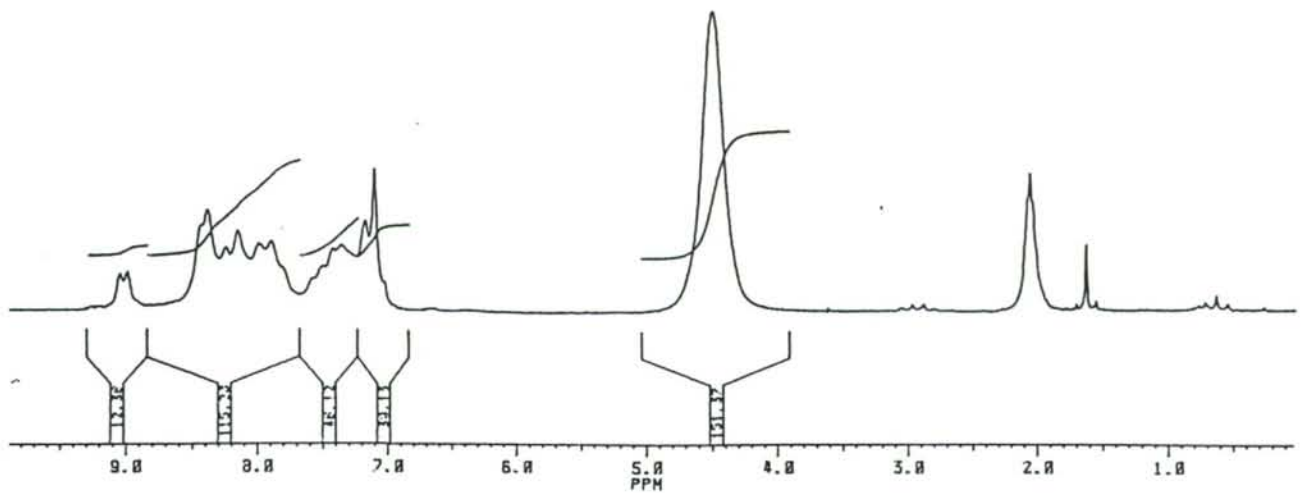
RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoOCl}_3(\text{HMPA})_2$  en  $\text{CDCl}_3$ RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoOCl}_3(\text{HMPA})_2$  en  $\text{DMSO-d}_6$



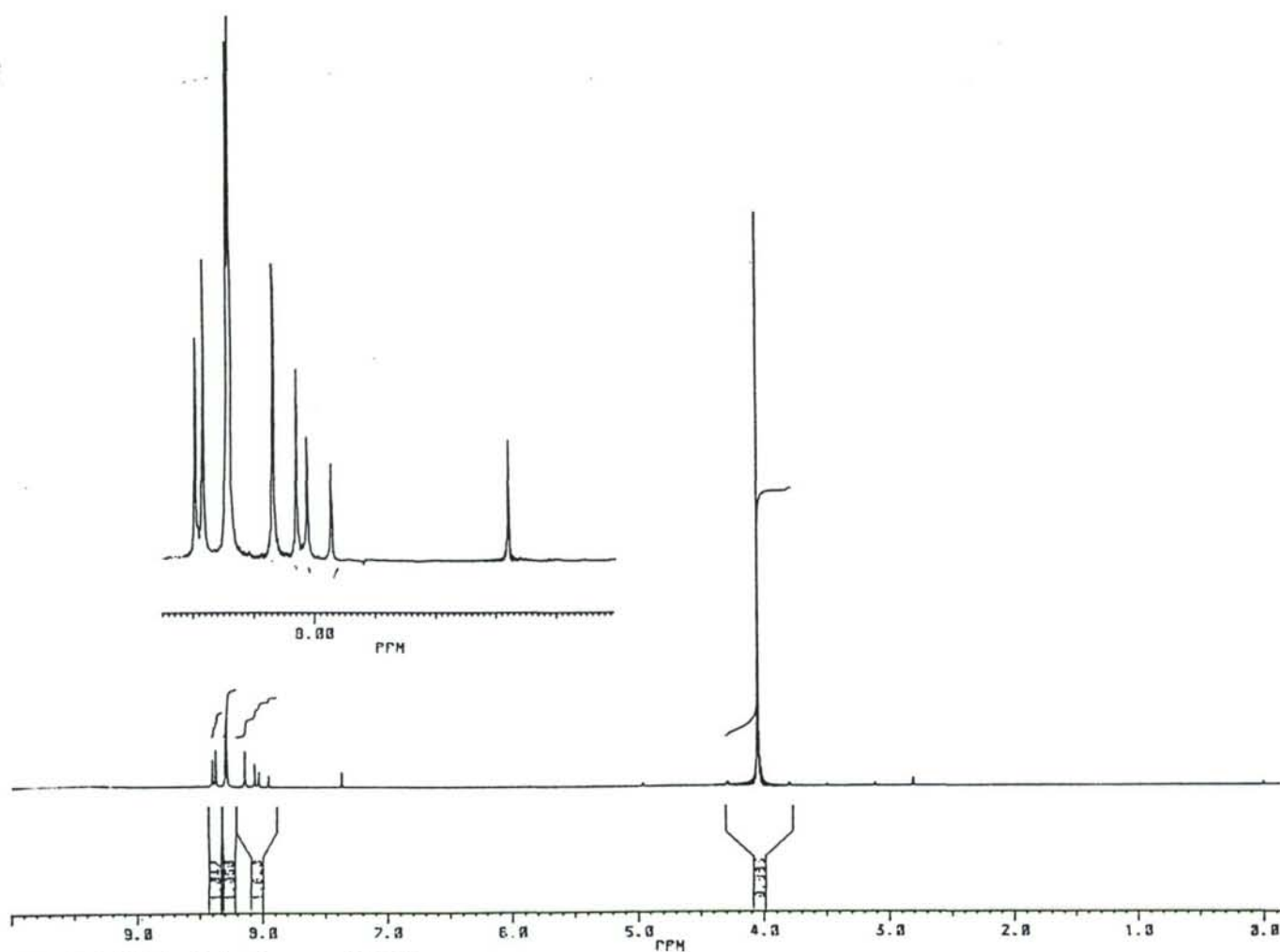
RMN <sup>1</sup>H de MoOBr<sub>3</sub>(OPPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en acetona-d<sub>6</sub>



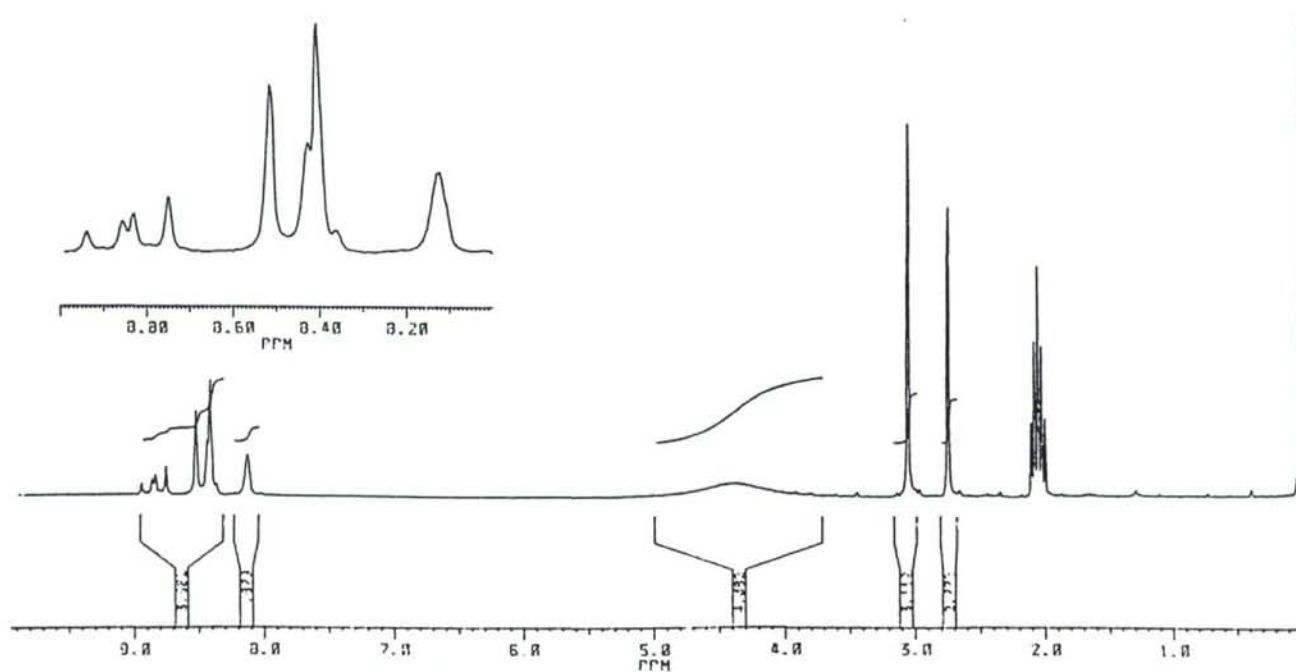
RMN <sup>1</sup>H de MoOCl<sub>3</sub>(Bipy) en acetona-d<sub>6</sub>



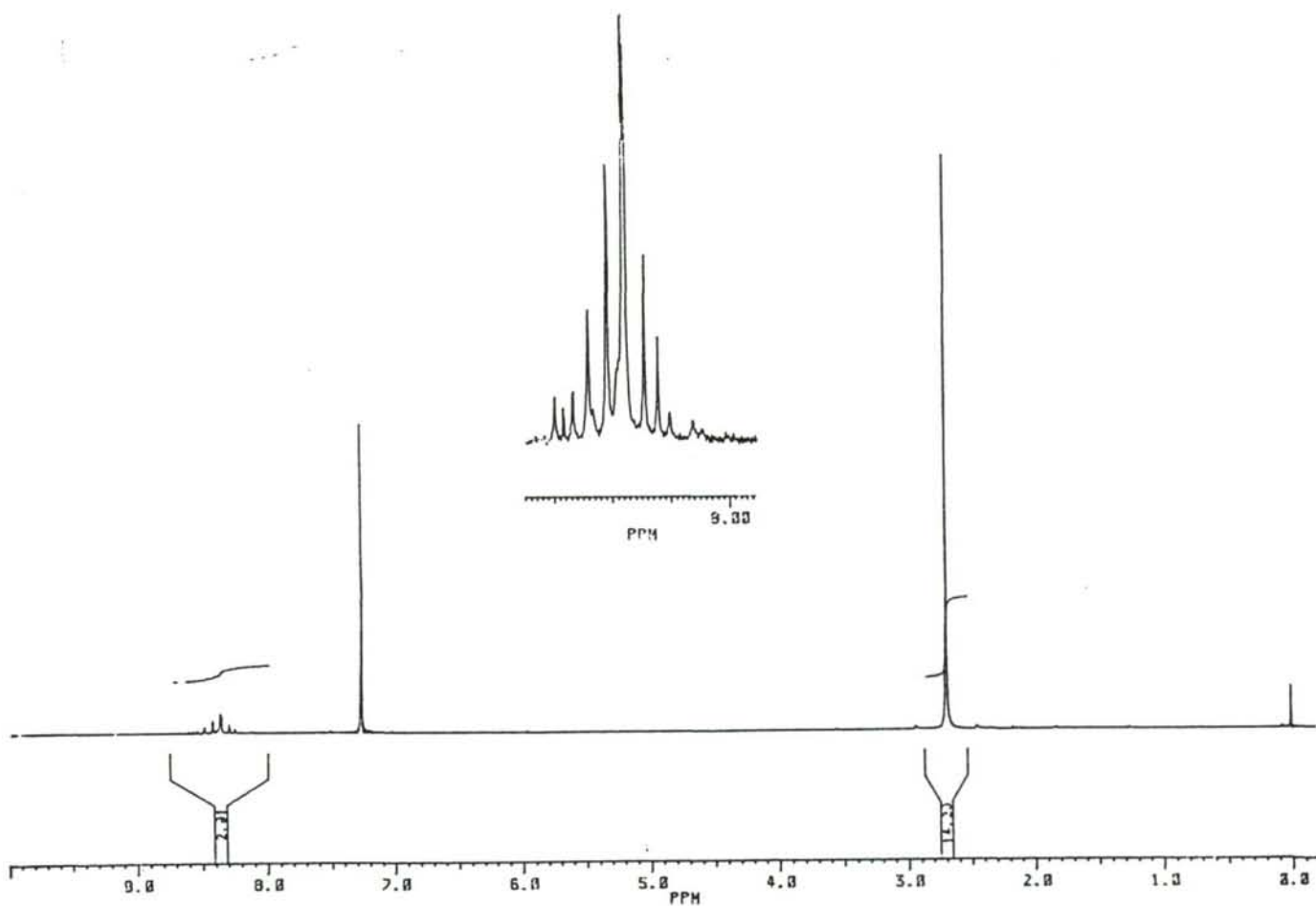
RMN <sup>1</sup>H de MoOCl<sub>3</sub>(Bipy) en DMSO-d<sub>6</sub>



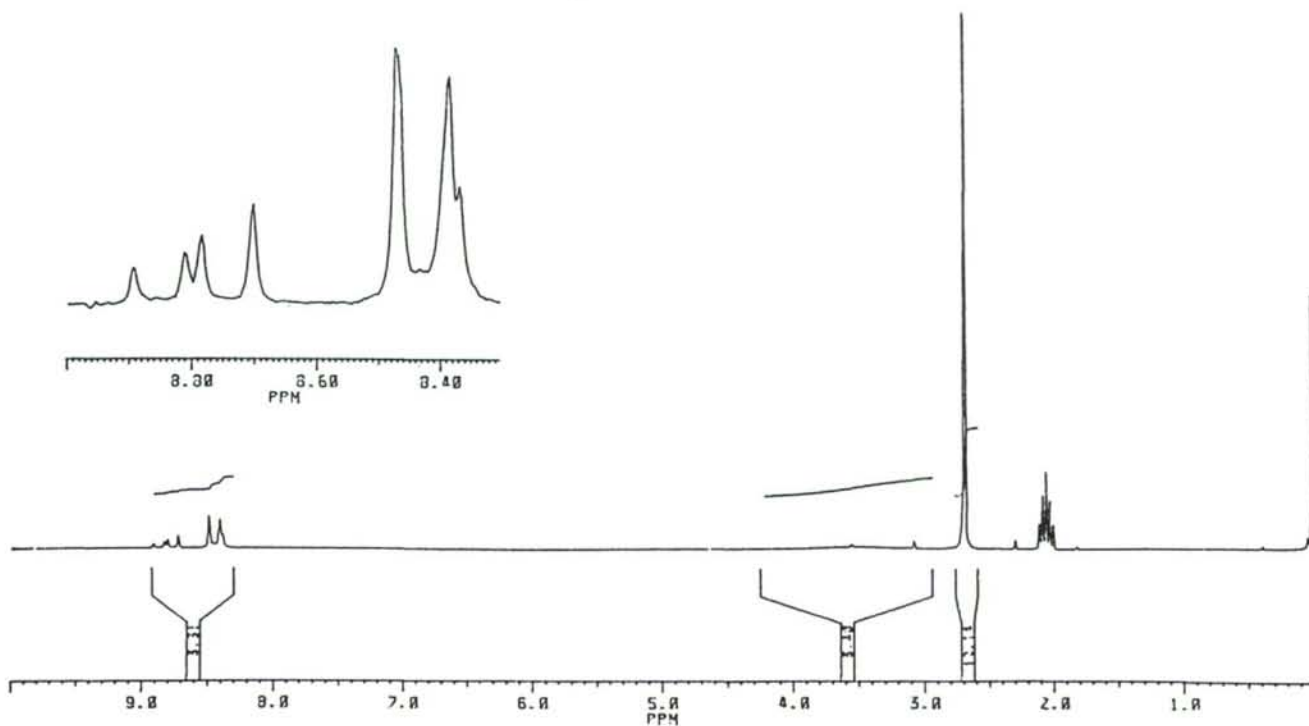
RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{Me}_2\text{dpc}$  en  $\text{CDCl}_3$



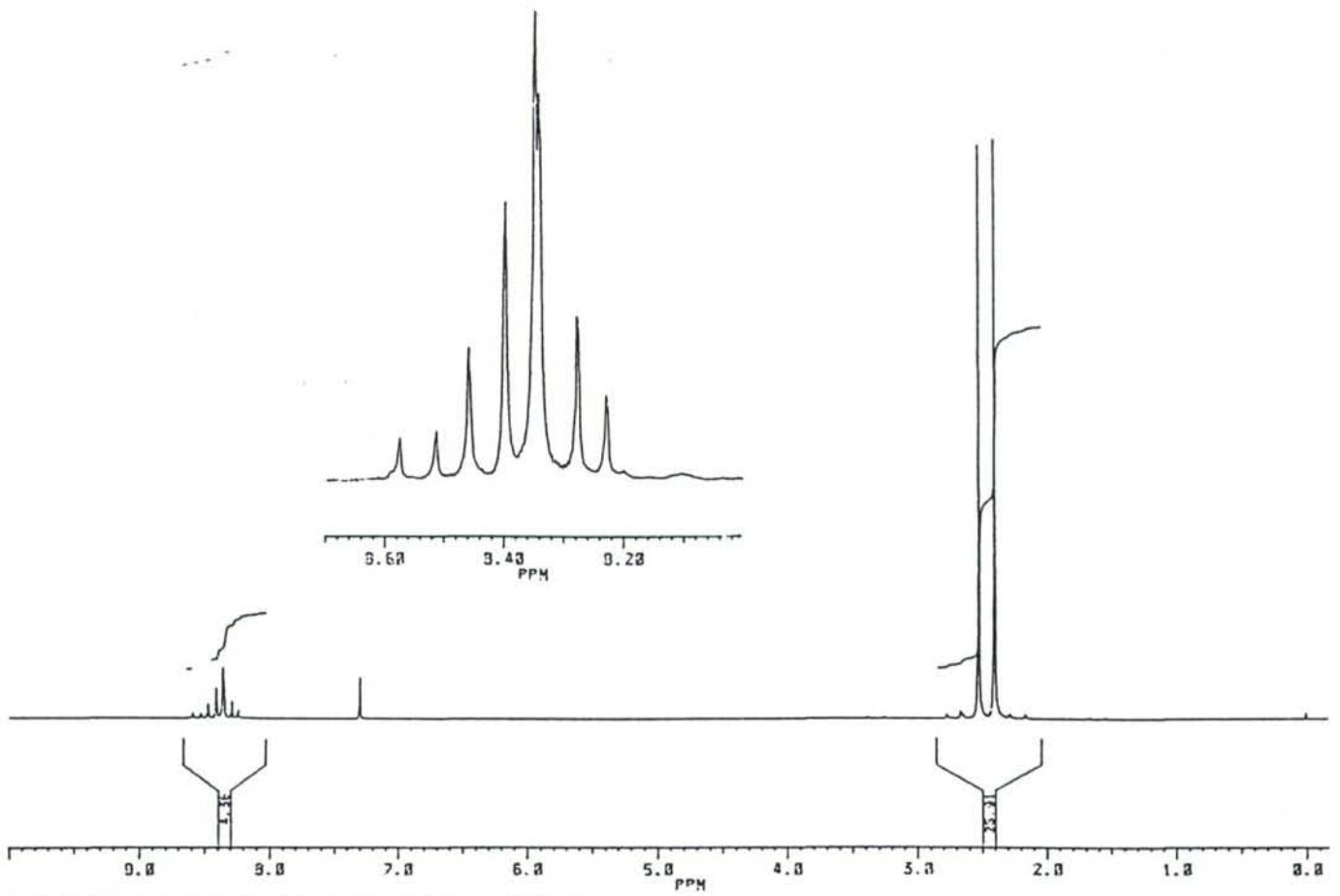
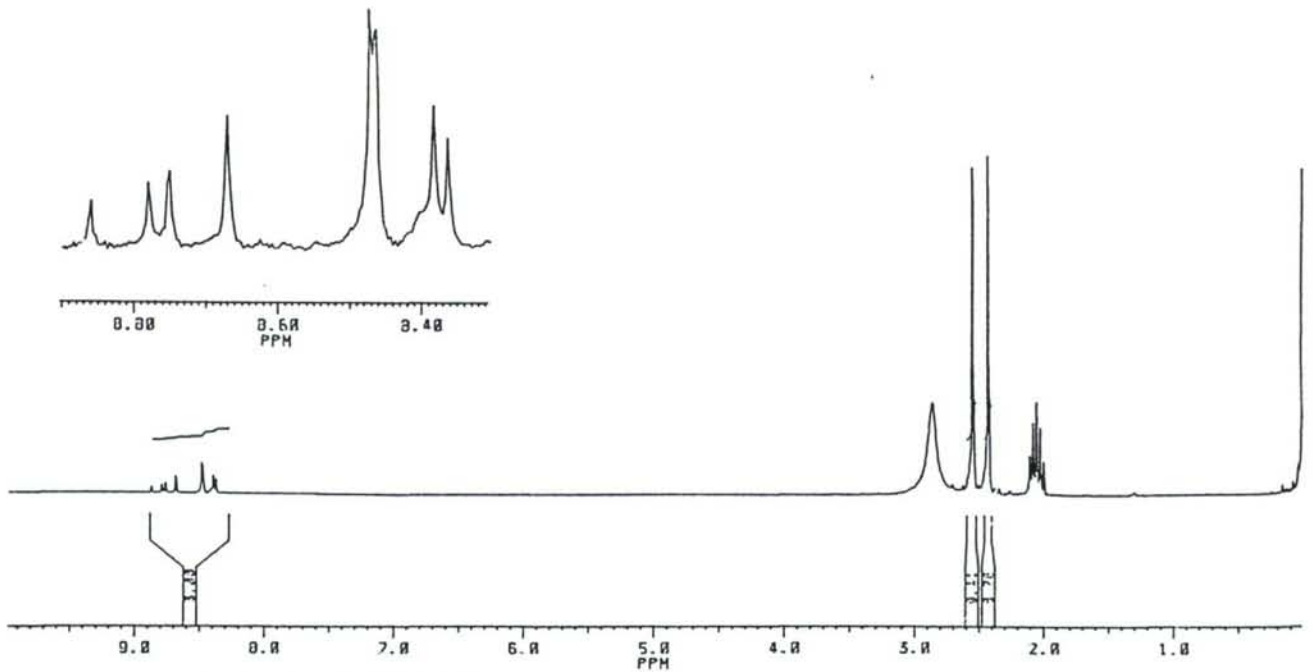
RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMF})$  en acetona- $\text{d}_6$



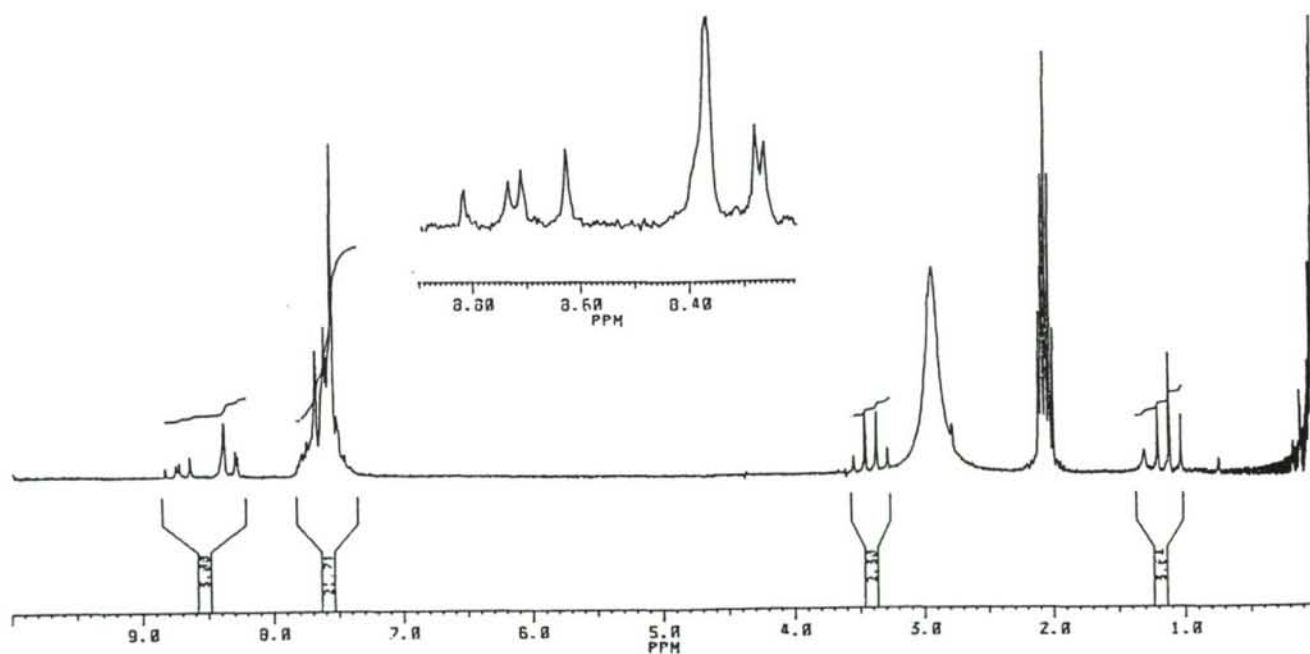
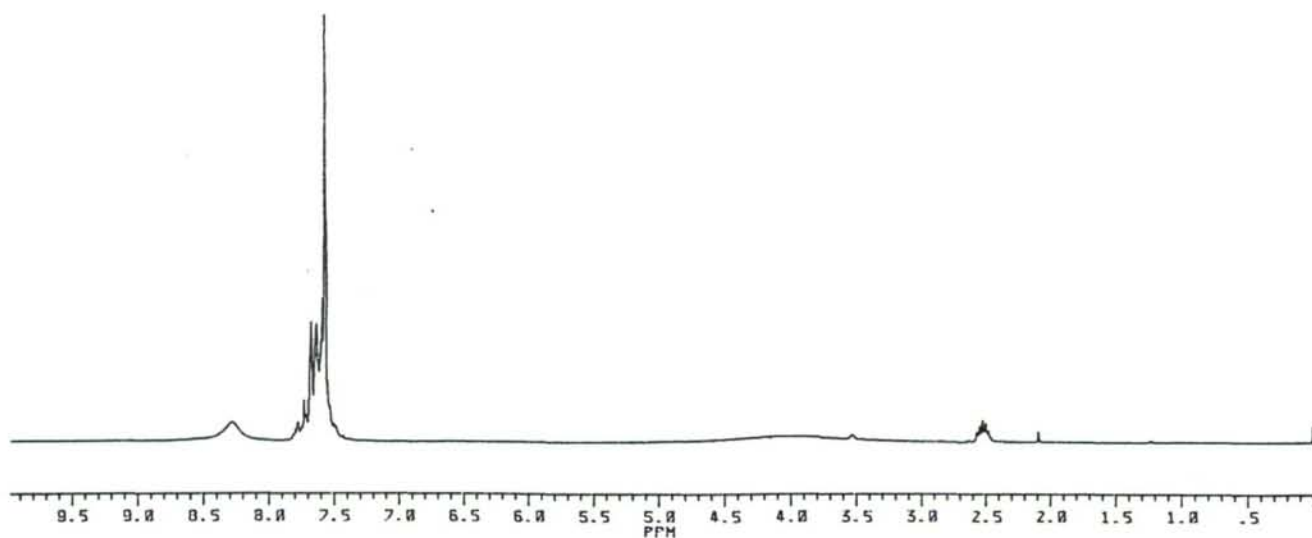
RMN <sup>1</sup>H de MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMSO) en CDCl<sub>3</sub>

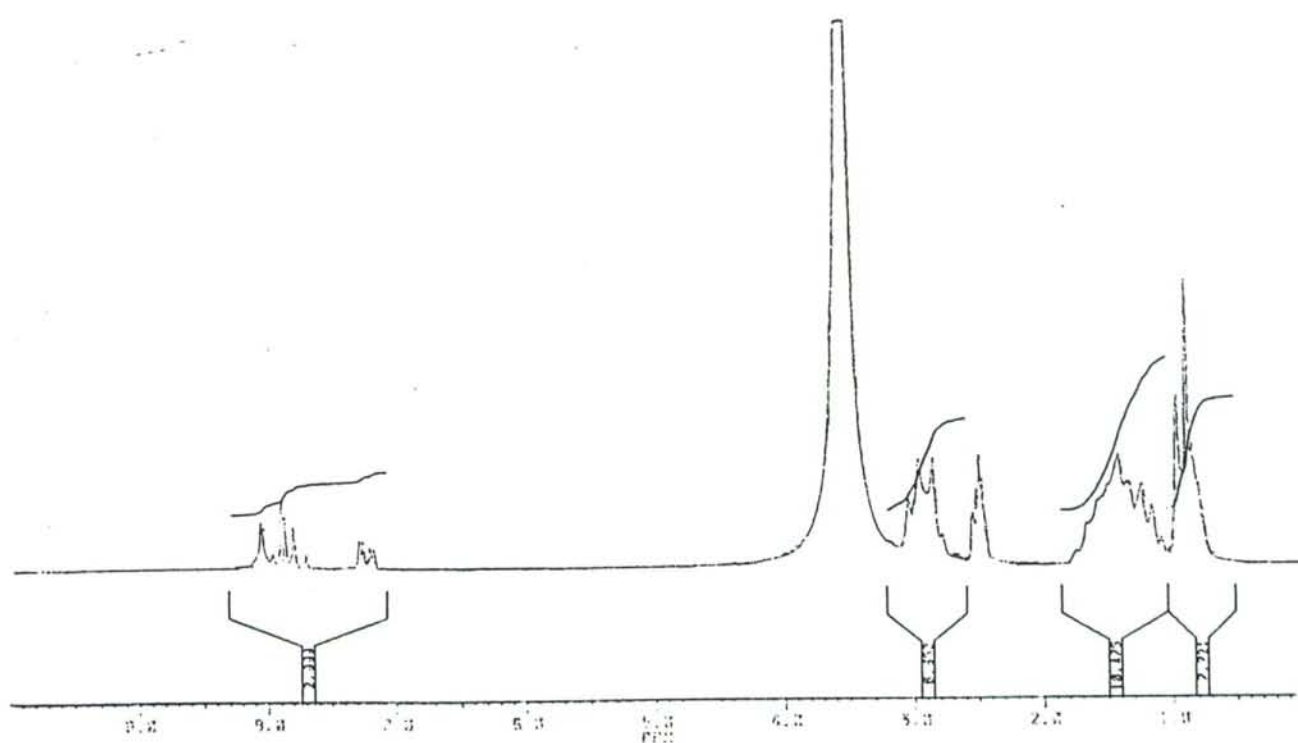
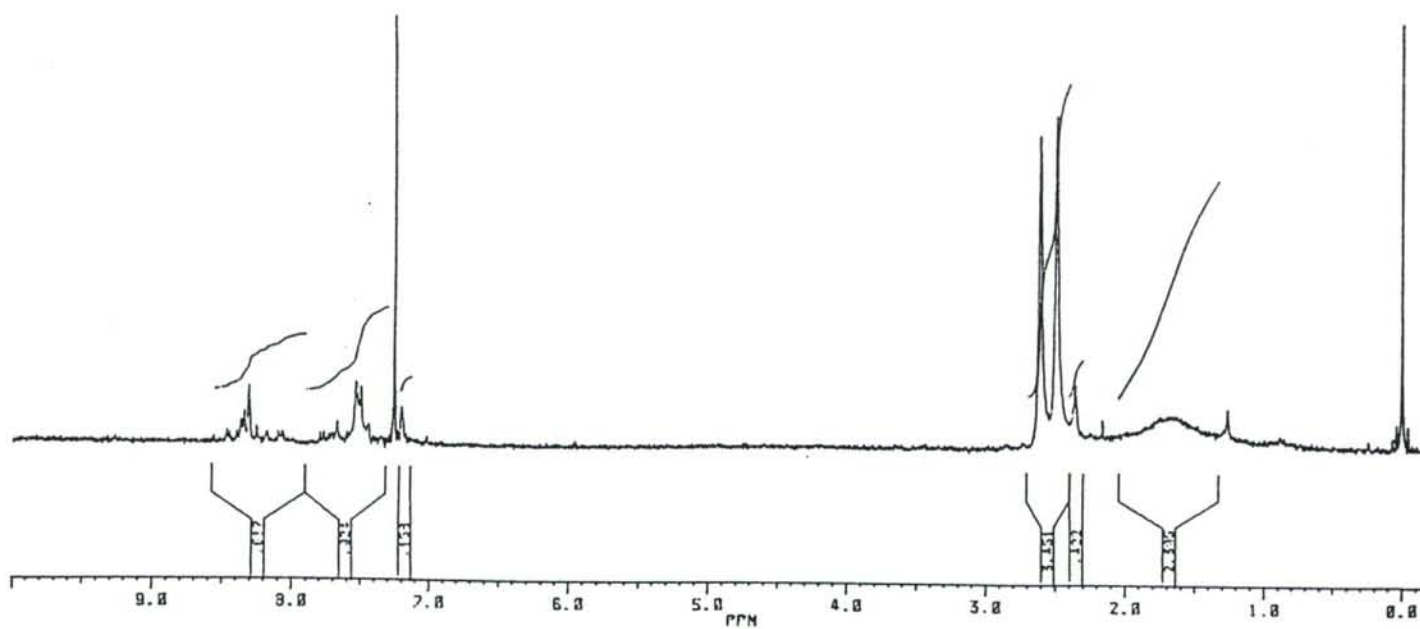


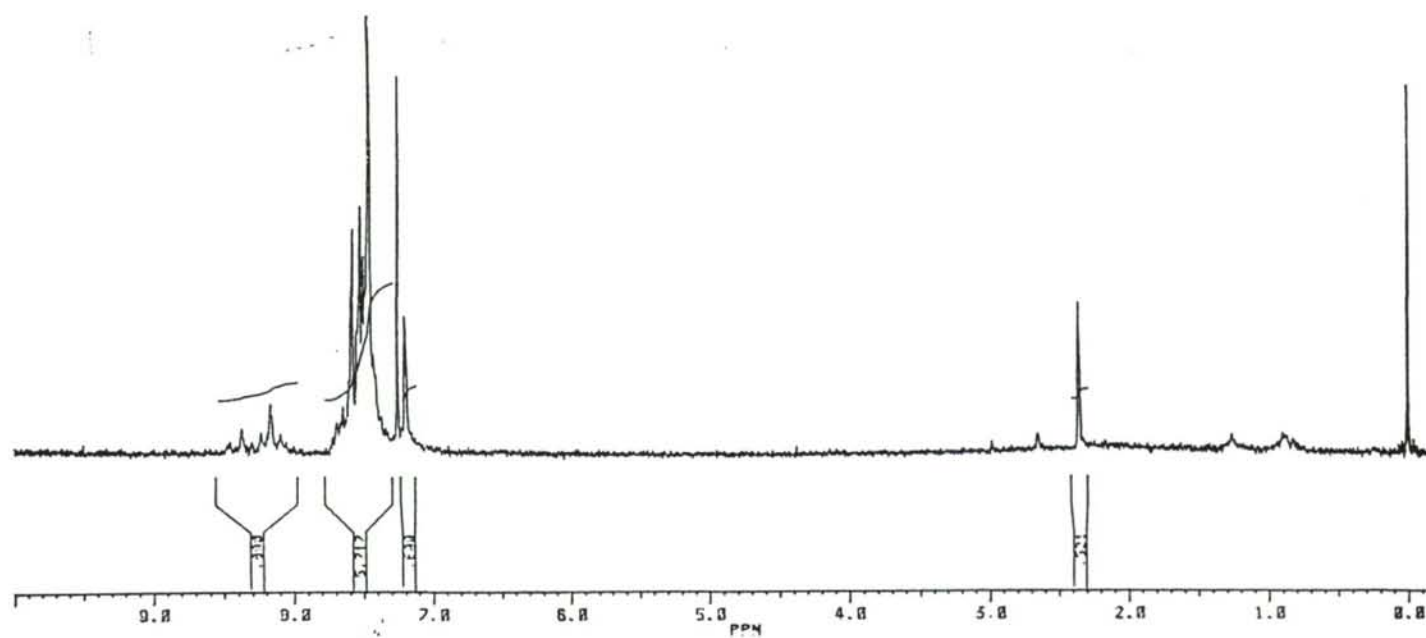
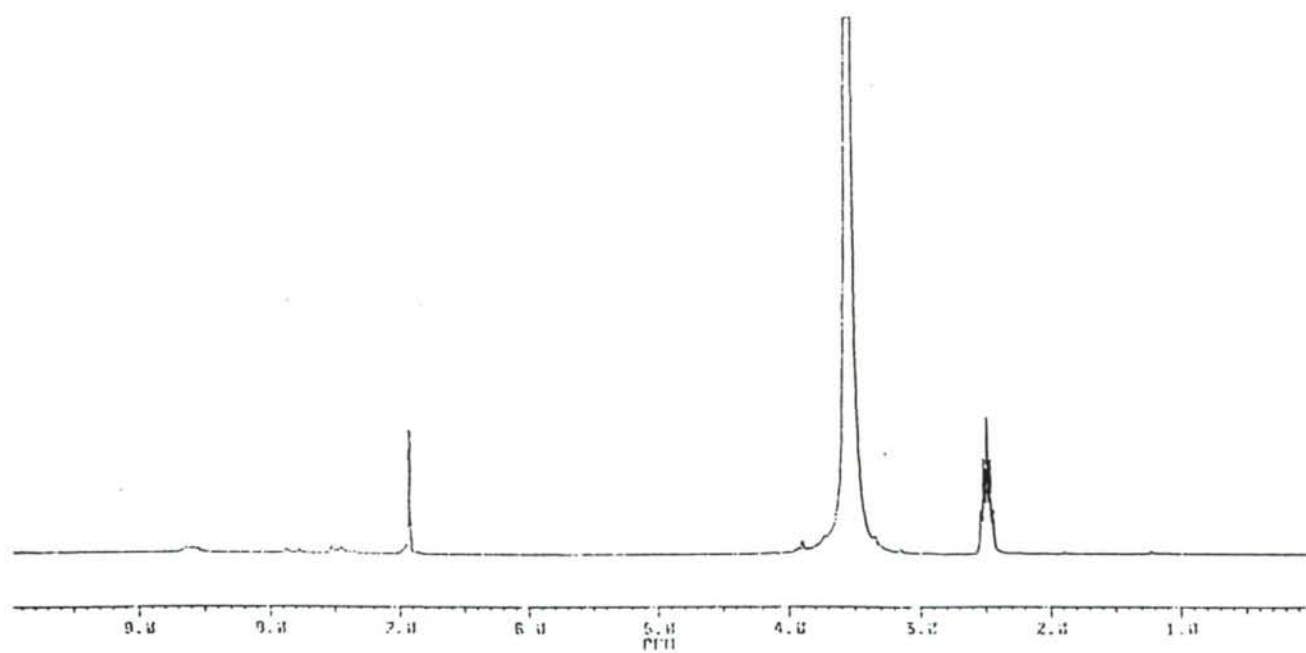
RMN <sup>1</sup>H de MoO<sub>2</sub>(dpc)(DMSO) en acetona-d<sub>6</sub>

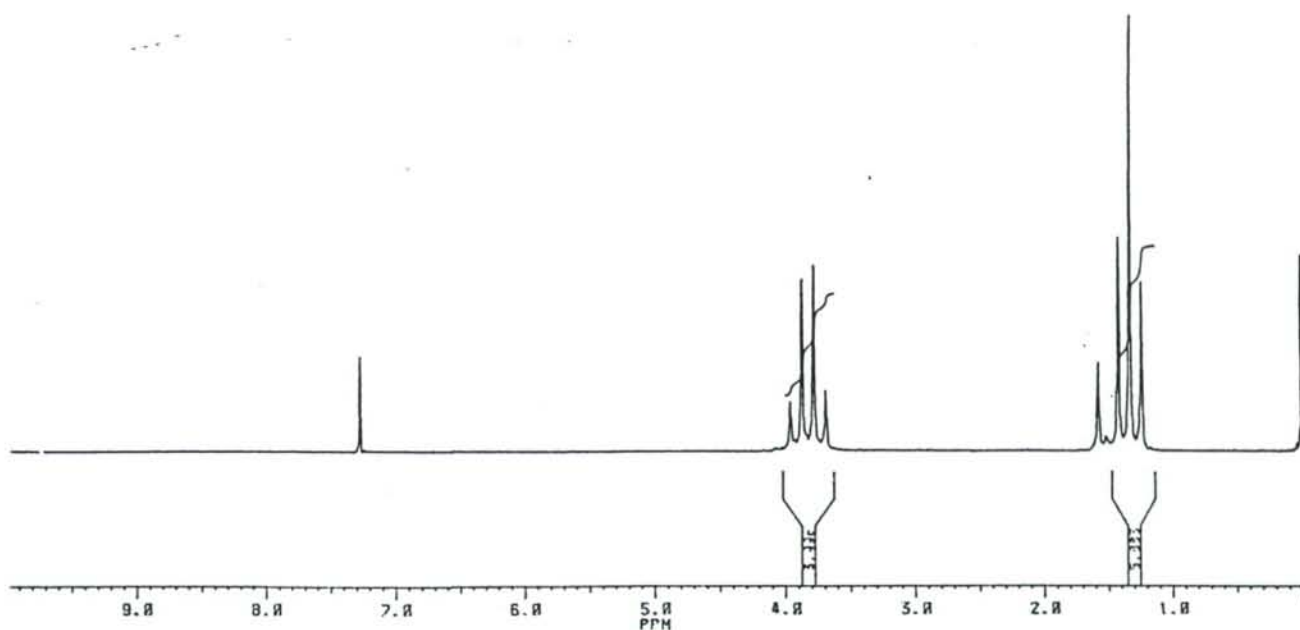
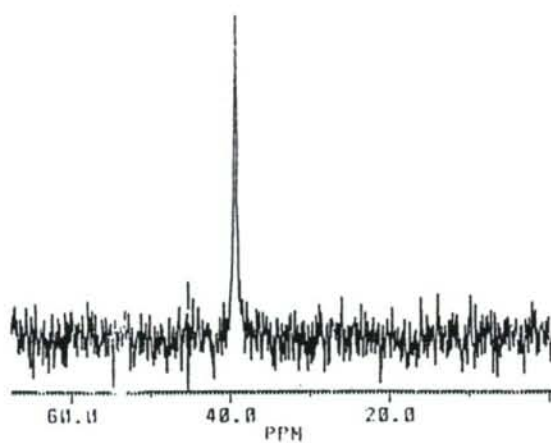
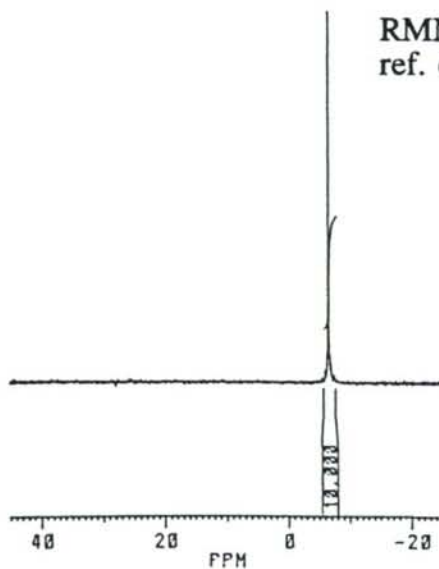
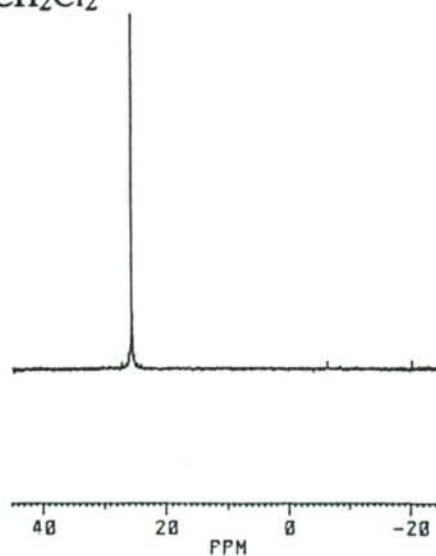
RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$  en  $\text{CDCl}_3$ RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$  en acetona- $\text{d}_6$



RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{OPPh}_3)$  en acetona- $\text{d}_6$ RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{OPPh}_3)$  en  $\text{DMSO-d}_6$

RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{Bu}_3\text{N})$  en  $\text{DMSO-d}_6$ RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{HMPA})_2$  en  $\text{CDCl}_3$

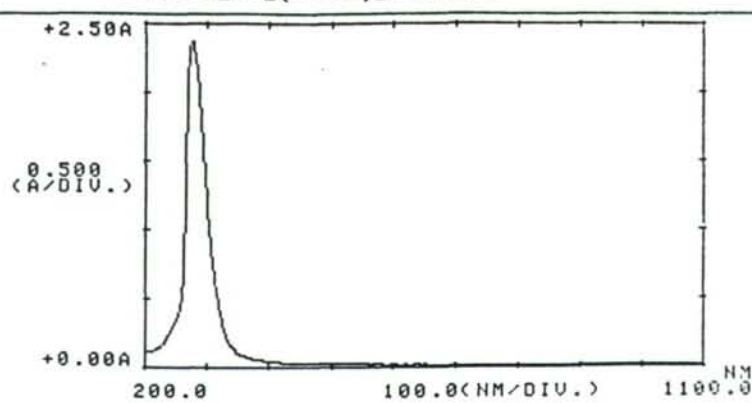
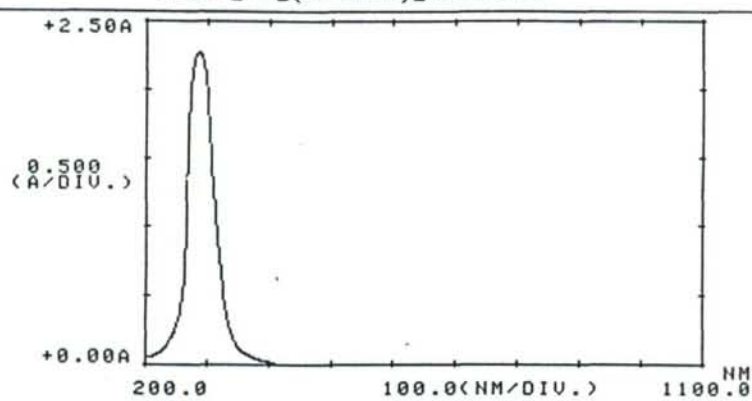
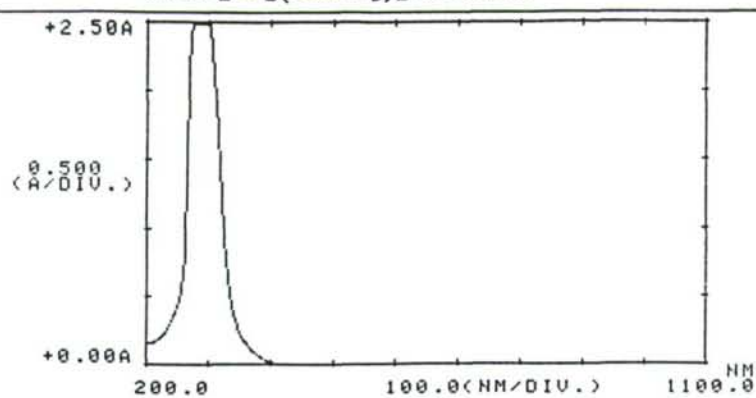
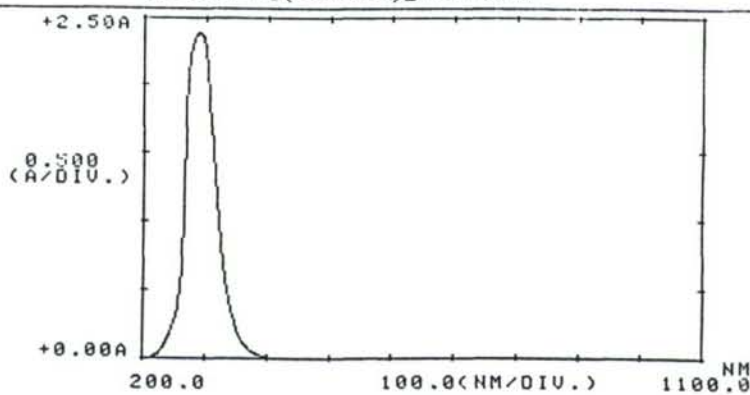
RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{dpc})_2(\text{OPPh}_3)_2$  en  $\text{CDCl}_3$ RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoO}_2(\text{QUE})(\text{Py})$  en  $\text{DMSO-d}_6$

RMN  $^1\text{H}$  de  $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  en  $\text{CDCl}_3$ RMN  $^{31}\text{P}$  de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$   
ref. ext.  $\text{DMSO-d}_6$ RMN  $^{31}\text{P}$  de  $\text{PPh}_3$  en  $\text{DMSO}$ ,  
20% vol.  $\text{DMSO-d}_6$ RMN  $^{31}\text{P}$  de  $\text{OPPh}_3$  en  $\text{DMSO}$ ,  
20% vol.  $\text{DMSO-d}_6$

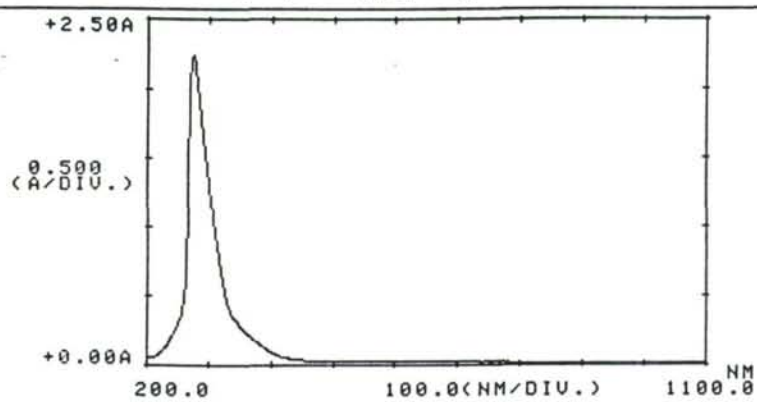
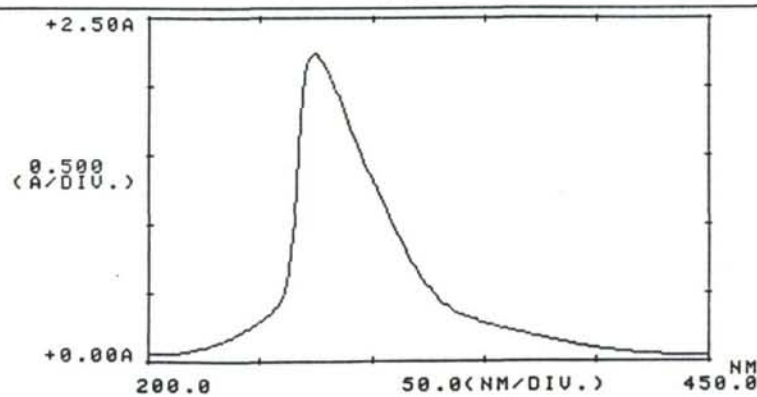
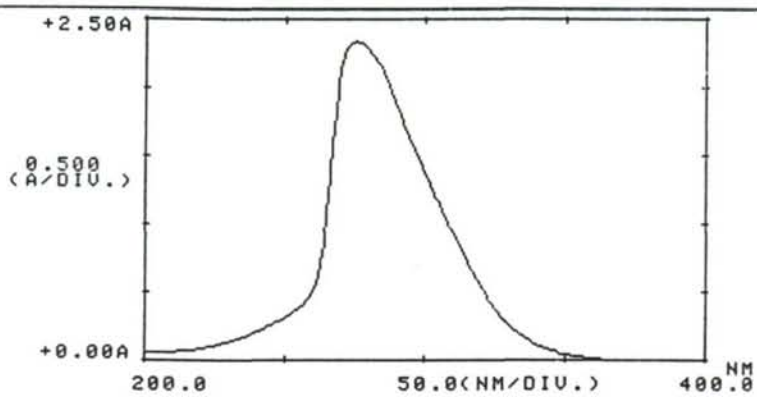
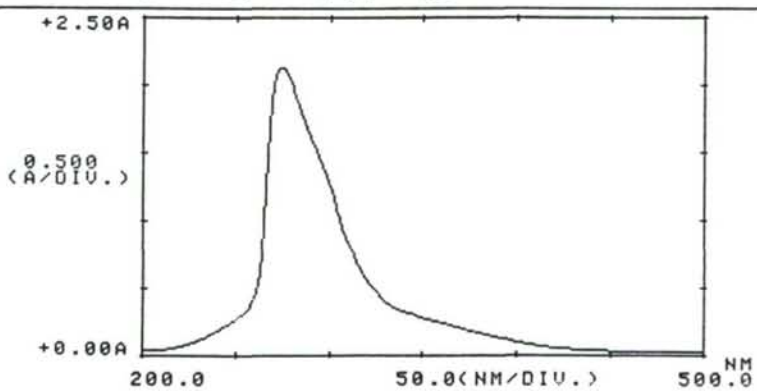


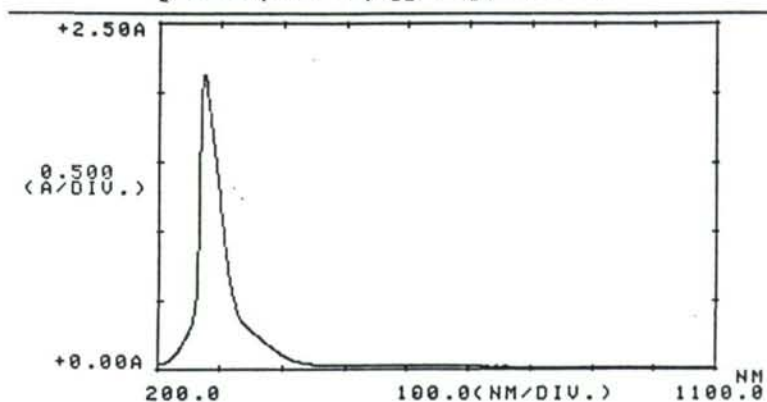
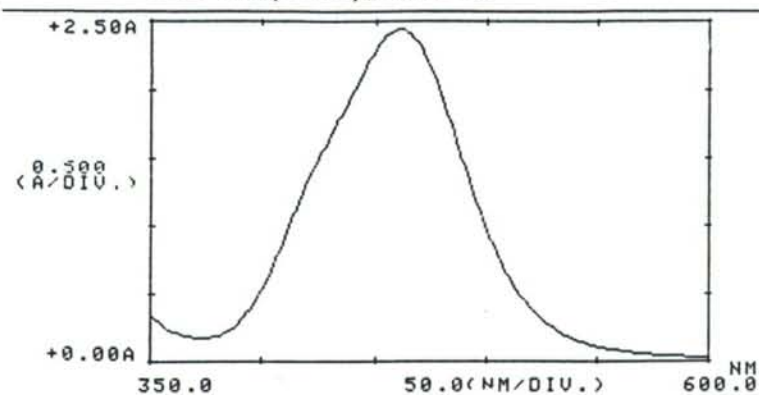
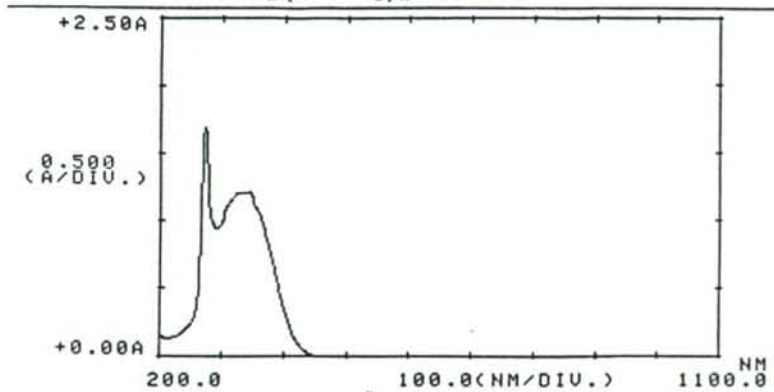
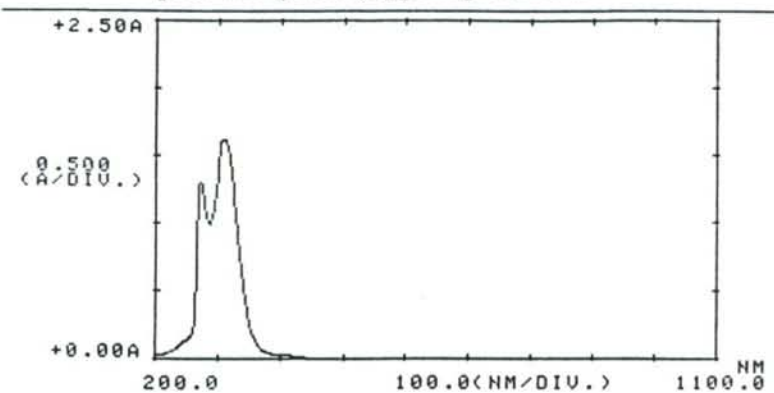
## **7.5.- ESPECTROS UV-Vis**

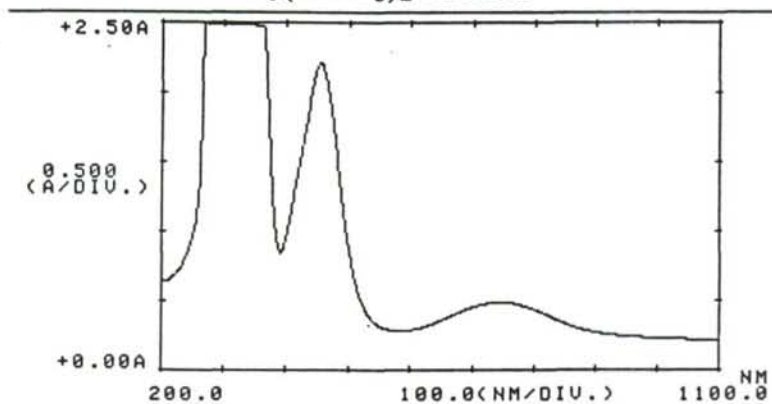
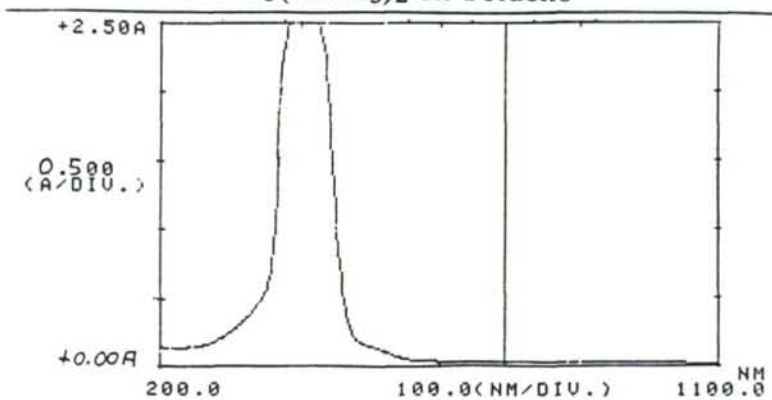
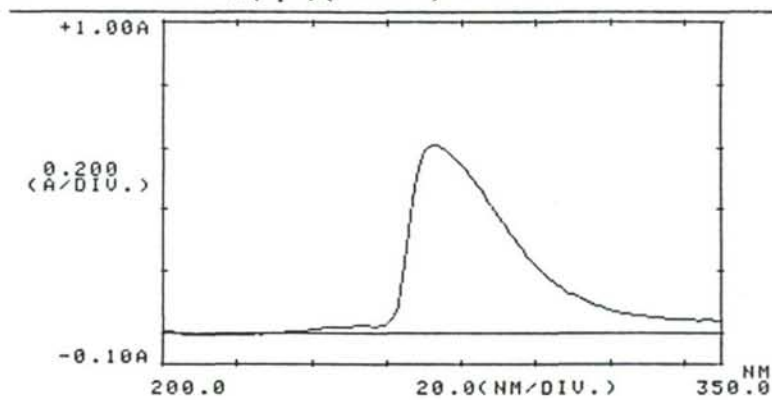
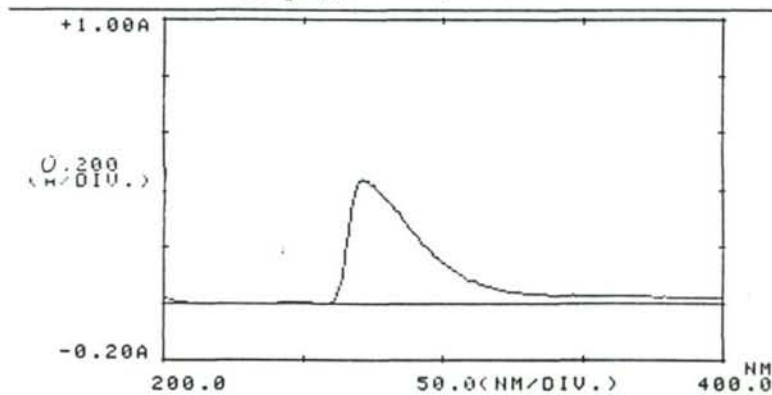


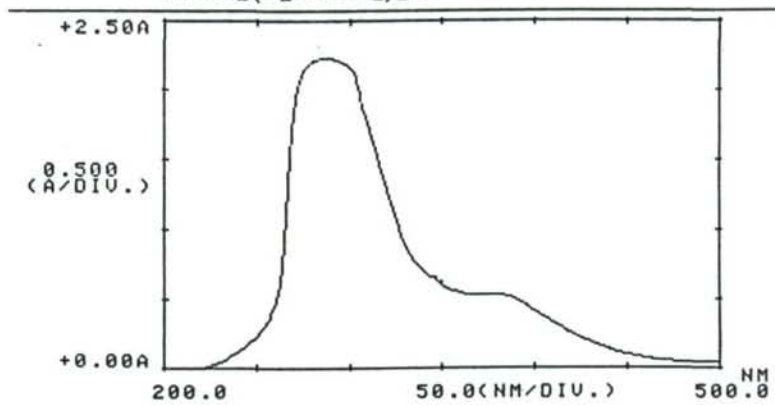
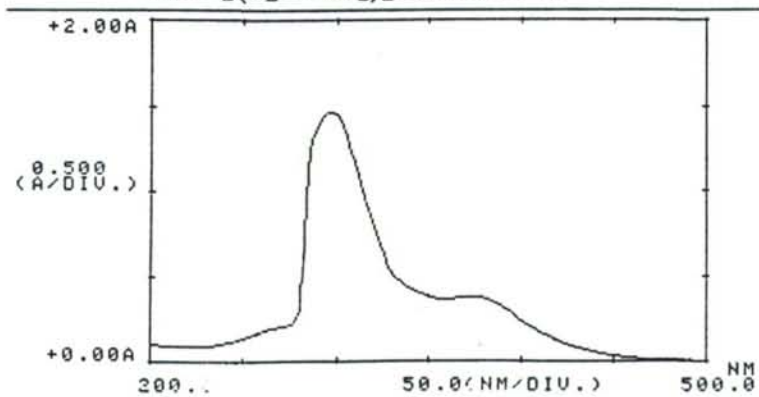
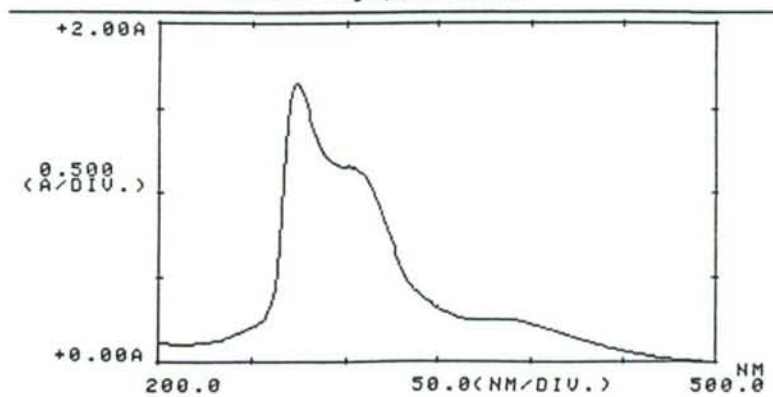
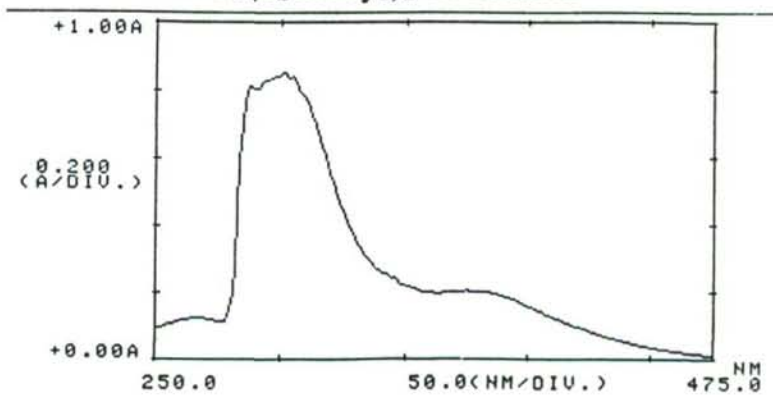
$\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$  en DMF $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$  en DMF $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  en DMF $\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2$  en DMF

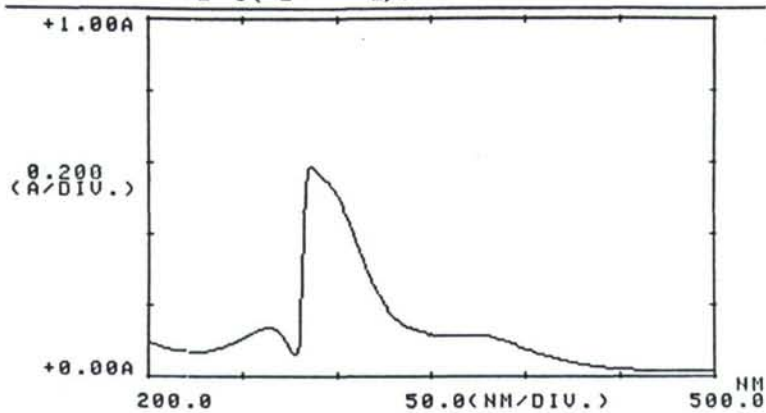
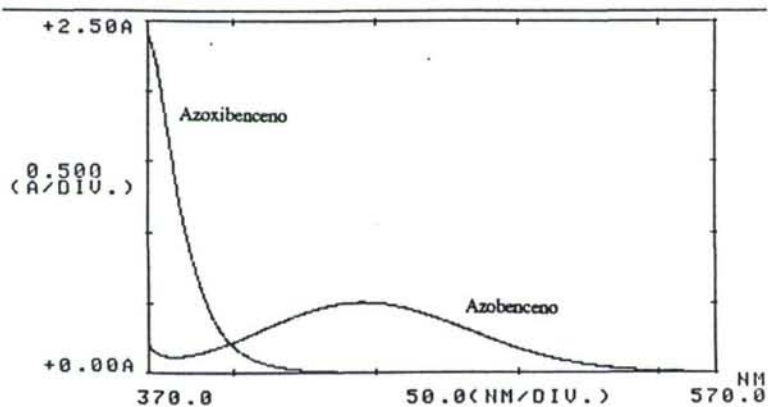
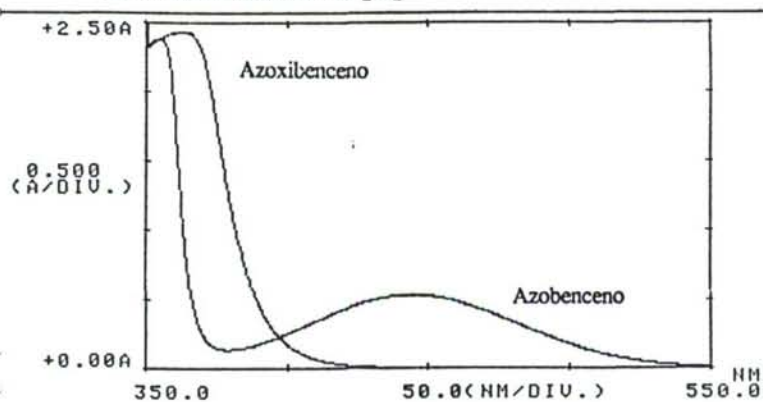
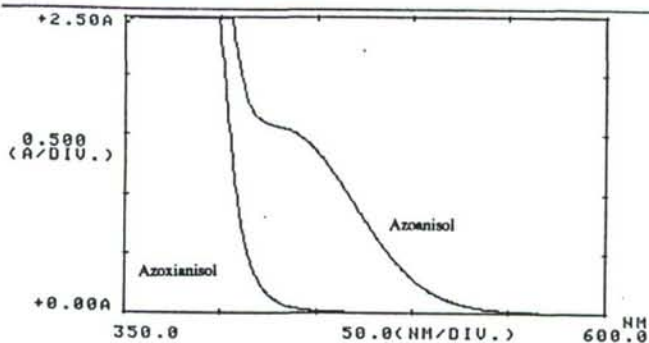


$[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{DMF})_3][\text{BF}_4]$  en DMF $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{DMSO})_3][\text{BF}_4]$  en DMF $[\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{DMSO})_3][\text{BF}_4]$  en acetona $[\text{MoO}_2(\text{DMF})_4][\text{BF}_4]_2$  en DMF

$[\text{MoO}_2(\text{DMSO})_4][\text{BF}_4]_2$  en DMF $\text{MoOCl}_2(\text{DMF})_2$  en DMF $\text{MoOCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$  en DMF $[\text{MoOCl}(\text{DMF})_3][\text{BF}_4]$  en DMF

$\text{MoOCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$  en DMF $\text{MoOCl}_3(\text{OPPh}_3)_2$  en Tolueno $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{DMSO})$  en DMF $\text{MoO}_2(\text{dpc})(\text{HMPA})$  en DMF

$\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  en DMF $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$  en Tolueno $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNCy}_2)_2$  en DMF $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNCy}_2)_2$  en Tolueno

**Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(S<sub>2</sub>CNEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> en Tolueno****Azo/Azobenceno en Tolueno****Azo/Azobenceno en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>****Azo/Azoxianisol en Tolueno**

## **7.6.- RAYOS - X**



Figura:  
ORTEP del compuesto  $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{diglima})_2$

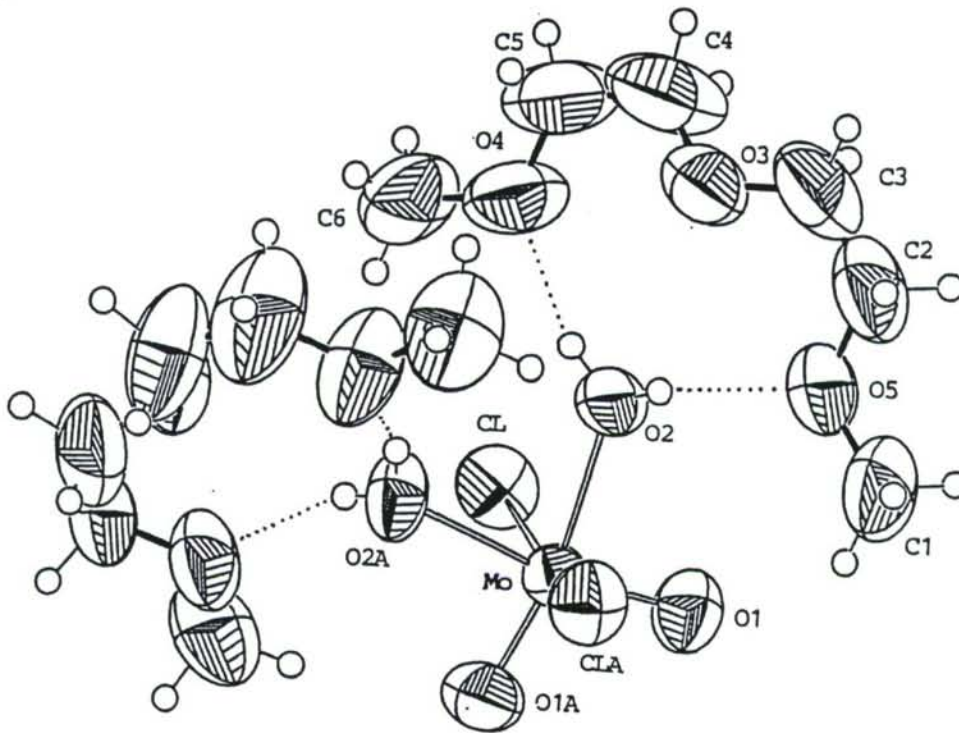


Tabla A:  
Coordenadas Cartesianas

Atomo	X	Y	Z
Mo	0.0000	0.1222	0.2500
C1	-0.2239 (1)	0.1489 (1)	0.2812 (1)
O1	-0.0426 (5)	0.0550 (3)	0.1618 (3)
O2	0.0451 (5)	0.2324 (3)	0.3424 (3)
O3	-0.0582 (6)	0.3742 (5)	0.0216 (3)
O4	-0.1882 (8)	0.3753 (4)	0.1782 (4)
O5	0.0222 (7)	0.2104 (4)	-0.0136 (3)
C1	0.0867 (12)	0.1366 (8)	-0.0318 (6)
C2	0.0048 (12)	0.2711 (7)	-0.0791 (5)
C3	-0.0622 (23)	0.3421 (9)	-0.0638 (7)
C4	-0.1659 (15)	0.4252 (9)	0.0315 (10)
C5	-0.1922 (20)	0.4395 (8)	0.1156 (11)
C6	-0.2257 (14)	0.3900 (8)	0.2620 (8)

Tabla B:  
Datos experimentales y procedimientos de solución estructural

Datos del cristal	
Formula	$[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$
Simetría	Monoclinic, $C2/c$
Determinación de la celda unidad:	Ajuste por mínimos cuadrados correspondientes a 35 reflexiones ( $\theta < 18^\circ$ )
Dimensiones de la celda unidad	(Å) 9.949(1), 15.759(3), 14.896(1)
	( $^\circ$ ) 90.0, 97.92(1), 90.0
Empaquetamiento: $V(\text{Å}^3)$ , Z	2313.3(4), 4
$D_c$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), M, F(000)	1.445, 503.22, 1040.0
$\mu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	8.232