

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA



**OXOCOMPUESTOS DE MOLIBDENO(VI) Y SUS
APLICACIONES EN EL PROCESO DE EPOXIDACIÓN
DE OLEFINAS EN LÍQUIDOS IÓNICOS.**

DOCTORANDA

RAQUEL MOYANO LÓPEZ

Sevilla, 2012.

Oxocompuestos de molibdeno(VI) y sus aplicaciones en el proceso de
epoxidación de olefinas en líquidos iónicos.

por

Raquel Moyano López

Trabajo presentado para aspirar al
Título de Doctor por la Universidad de Sevilla

FDO.: Raquel Moyano López

Los directores:

FDO.: Antonio Pastor Navarro.
Profesor Titular de Universidad.

FDO.: Agustín Galindo del Pozo.
Catedrático de Universidad.

A mis padres.

Agradecimientos.

A mis directores de tesis Agustín Galindo y Antonio Pastor por apostar por mí para la concesión de la beca y dejarme llevar a cabo este proyecto. A mis compañeros del grupo de investigación Francisco Montilla, M^a del Mar Conejo, me gustaría hacer una reseña especial para mi compañera María del Mar, por todo el tiempo que ha invertido en ayudarme en esta tesis... gracias a todos.

No puedo olvidarme de mis niñ@s, Amando, Cristiana, Carlos, Juanfran, Jessica, Lily, Nono... gracias por tantos momentos compartidos.

A todo el profesorado y personal del departamento de química inorgánica, Ana, Angelita, Carmen, Juan, Jesús, M^a Carmen Nicasio, M^a Dolores Alcalá y Puri.

A mis amigos, cada uno con un nombre propio pero con algo en común nuestra amistad... por los buenos y malos momentos vividos.

A mis compañeras de Cartuja, Conchi y Mónica (también amigas unidas por la química) por nuestros bailes, nuestras charlas, por vuestro apoyo y ayuda.

A las personas que más tiempo he robado para llevar a cabo esta tesis, mi familia. Sobre todo a mis padres, mis pilares, mis referentes... gracias por estar a mi lado siempre y llenarme el corazón de tanto cariño, como el que te tengo a ti abuelita...no olvides que este trío estará a tu lado para ayudarte... Gracias Carmen, por ayudarnos tanto, eres parte de mi familia.

Para TI, que te noto cerca aunque estés lejos, que te escucho aunque no me hables, que te siento aunque no te toque... a mi Tío... no me olvidaré de ti.

Índice

Lista de abreviaturas utilizadas	11
Capítulo I:	13
1. Introducción.	15
1.1. Líquidos iónicos.	18
1.2. Epoxidación de olefinas.	22
1.3. Oxocomplejos de molibdeno como catalizadores en la epoxidación de olefinas.	26
1.3.1. Dioxocompuestos de molibdeno(VI).	26
1.3.2. Oxocompuestos de molibdeno que contienen ligandos de tipo ciclopentadienilo.	28
1.3.3. Oxodiperoxocompuestos de molibdeno(VI).	29
1.4. Mecanismos de la reacción de epoxidación.	32
2. Materiales y métodos experimentales.	36
2.1. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(4\text{-MepyO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$.	37
2.2. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(3\text{-Mepz})_2]$.	38
2.3. Síntesis del compuesto $[\text{HIm}]_4[\text{Mo}_8(\text{O})_{24}(\text{O}_2)_2(\text{Im})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.	38
2.4. Síntesis del líquido iónico Bmim-PF₆.	39
2.5. Síntesis de los líquidos iónicos Omim-PF₆ y Hmim-PF₆.	40
2.6. Síntesis del líquido iónico BmimOH-PF₆.	40
2.7. Procedimiento general de epoxidación de olefinas.	40
2.8. Reciclado del catalizador/líquido iónico.	41
2.9. Detalles de la utilización de la base de datos cristalográfica de Cambridge (CSD).	41
3. Resultados y discusión.	42
3.1. Síntesis y caracterización de oxodiperoxocompuestos de molibdeno.	42
3.1.1. Compuesto $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(4\text{-MepyO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (1).	43
3.1.2. Compuesto $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(3\text{-Mepz})_2]$ (2).	44
3.1.3. Compuesto $[\text{HIm}]_4[\text{Mo}_8(\text{O})_{24}(\text{O}_2)_2(\text{Im})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3).	47
3.2. Reacciones de epoxidación	49

Capítulo II:	59
1. Introducción.	61
1.1. Ligandos acilpirazonato.	61
2. Materiales y métodos experimentales.	66
2.1. Consideraciones generales.	66
2.2. Síntesis general de los compuestos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$.	66
2.3. Detalles de la utilización de la base de datos cristalográfica de Cambridge (CSD).	69
2.4. Procedimiento general de las reacciones catalíticas de oxo-transfer.	70
3. Resultados y discusión.	71
3.1. Estudio del mejor procedimiento de síntesis de los compuestos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$.	71
3.2. Caracterización de los compuestos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$.	73
3.3. Determinación estructural de los compuestos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{He}})_2]$ y $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{EtCp}})_2]$.	77
3.4. Estudios catalíticos preliminares.	80
Conclusiones	83
Bibliografía	87

Lista de abreviaturas utilizadas:

acac	Acetilacetato.
Bmim-PF ₆	Hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio.
BmimOH-PF ₆	Hexafluorofosfato de 1-(4-hidroxibutil)-3-metilimidazolio.
Cy	Ciclohexilo.
Hmim-PF ₆	Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio.
HMPA	Hexametilfosforamida.
Im	Imidazol.
IR	Infrarrojo.
MCPBA	Ácido <i>m</i> -cloroperbenzoico.
4-MepyO	4-Picolina-N-óxido.
3-Mepz	3-Metilpirazol.
Omim-PF ₆	Hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazolio.
RMN	Resonancia magnética nuclear.
TBHP	Terc-butilhidroperóxido.
UHP	Aducto urea-peróxido de hidrógeno.
UV/Vis	Ultravioleta visible.

Abreviaturas usadas en los espectros de IR y de RMN:

a	ancha.
arom	aromático.
d	débil (IR), doblete (RMN).
f	fuerte.
m	media.
mf	muy fuerte.
s	singulete.
t	triplete.

Parte de los resultados obtenidos en la presente memoria se han publicado en los siguientes artículos:

- Olefin epoxidations in the ionic liquid [C₄mim][PF₆] catalysed by oxodiperoxomolybdenum species in situ generated from molybdenum trioxide and urea hydrogen peroxide: the synthesis and molecular structure of [Mo(O)(O₂)₂(4-MepyO)₂] \cdot H₂O.

Polyhedron 2009, **28**, 3929.

- Influence of N-donor bases and the solvent in oxodiperoxomolybdenum catalysed olefin epoxidation with hydrogen peroxide in ionic liquids.

Dalton Trans. 2011, **40**, 5210.

CAPÍTULO I

1. Introducción.

Desde hace varios años nuestro grupo de investigación se ha interesado por los denominados disolventes neotéricos,[§] como medios de reacción no convencionales, con la intención de llevar a cabo una química verde o sostenible, que sea respetuosa con el medio ambiente como principal objetivo. La presente Tesis Doctoral se concibió como una continuación natural de los trabajos realizados por nuestro grupo de investigación en los últimos años y pretende efectuar una nueva contribución al estudio de la química del elemento molibdeno. Durante el tiempo en el que se ha realizado este trabajo se han sintetizado y caracterizado distintos oxocompuestos de molibdeno(VI) y se han estudiado sus posibles aplicaciones como catalizadores en reacciones de oxidación. En particular, en este primer capítulo de esta memoria, se ha investigado la reacción de epoxidación de olefinas, catalizada por complejos de molibdeno, utilizando como oxidante el peróxido de hidrógeno y diferentes líquidos iónicos como disolventes no convencionales.

La química verde se ocupa de la producción de productos con menor o ningún grado de alteración del medioambiente o del diseño de procesos químicos que reducen o eliminan el uso y la producción de sustancias peligrosas. Se basa en doce principios, propuestos inicialmente en el año 2000 por P. T. Anastas y J. C. Warner, en el libro *Green chemistry: Theory and Practice*.¹ Dichos principios son hoy por hoy la clave para conseguir la sostenibilidad simultánea en los ámbitos medioambiental, económico y social. Posteriormente en el año 2001 N. Winterton propuso “doce principios más sobre química verde” con el propósito de introducir una aproximación cuantitativa que permitiera comparar las múltiples alternativas que se presentan para un proceso químico y determinar el potencial impacto medioambiental de cada una de ellas.² En definitiva se trata de la evaluación sistemática y objetiva de los procesos, para así encontrar los más sostenibles.

Los doce principios son:

- Es mejor prevenir la formación de residuos que tratar de eliminarlos.
- Los métodos sintéticos deben ser diseñados para conseguir la máxima incorporación en el producto final de todas las materias usadas en el proceso.

[§] Según el DRAE: (del lat. *neoterĭcus*, y este del gr. νεοτερικός). 1. adj. desus. Nuevo, reciente, moderno. Se decía especialmente de los médicos y filósofos.

- En tanto sea posible, se deben diseñar metodologías sintéticas para el uso y la generación de sustancias con escasa toxicidad humana y ambiental.
- Se deben diseñar productos químicos que, preservando la eficacia de su función, presenten una toxicidad escasa.
- Las sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc.) deben evitarse en lo posible y, cuanto menos, deben ser inocuas.
- Las necesidades energéticas deben ser minimizadas y consideradas con relación a sus impactos ambientales y económicos. Los métodos sintéticos deben ser llevados a término a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica.
- Las materias de partida deben ser renovables y no extinguidas, en la medida que esto resulte practicable técnica y económicamente.
- La formación innecesaria de derivados (bloqueo de grupos, protección/desprotección), debe ser evitada en tanto sea posible.
- Los reactivos catalíticos (tan selectivos como sea posible) son superiores a los estequiométricos.
- Los productos químicos han de ser diseñados de manera que, al final de su función, no persistan en el ambiente, sino que se fragmenten en productos de degradación inertes.
- Se deben desarrollar las metodologías analíticas que permitan el seguimiento a tiempo real durante el proceso y el control previo a la formación de sustancias peligrosas.
- Las sustancias y las formas de uso en un proceso químico deben ser elegidas de manera que resulte mínima la posibilidad de accidentes químicos, incluyendo emisiones, explosiones e incendios.

Un problema de gran repercusión, relacionado con el medio ambiente, es la utilización en la industria farmacéutica y afines de disolventes orgánicos volátiles en grandes cantidades. Se ha estimado que aproximadamente el 85% del total de la masa de los productos químicos involucrados en dichas industrias son disolventes.³ Además, la eficacia de su reciclado está comprendida en un rango del 50-80%. Por tanto, la sustitución progresiva de procesos que utilizan disolventes orgánicos por procesos menos contaminantes debe ser un objetivo básico para la química en nuestros días.^{4,5}

El actual interés por la química verde refleja un cambio de rumbo desde la situación ambiental anterior, de “dominio y control” que implicaba un continuo tratamiento de residuos y un control bajo regulaciones, hacia la búsqueda de nuevas tecnologías mucho más limpias y económicamente rentables, basadas en la prevención. Con estas nuevas tendencias se pone de

manifiesto el poder y la belleza que entraña la química, ya que es capaz de, a través de continuos y cuidados cambios, producir los productos que necesita la sociedad, pero salvaguardando el medio en el que se vive. Es evidente que los beneficios económicos reportados por el desarrollo de la Química Verde son el sostén principal del propio desarrollo. Conforme se reducen los productos de desecho, el tratamiento de éstos así como su almacenamiento se hacen innecesarios y por tanto se reducen gastos. Por otro lado, evitar el uso de disolventes o reactivos intermedios aumenta la eficiencia material de los procesos a la vez que los hace menos costosos y el empleo de catalizadores ofrece numerosos beneficios, entre otros un ahorro energético que indudablemente es una gran contribución a la reducción de costes de los procesos industriales.

Dentro de las distintas opciones que se están investigando como alternativas limpias a los disolventes orgánicos, destacan los estudios realizados con los líquidos iónicos.⁶ El hecho de que estas sustancias se consideren como disolventes verdes se debe fundamentalmente a su insignificante presión de vapor y a la posibilidad de ser reciclados de forma relativamente fácil.⁷ Dado que los resultados obtenidos en este capítulo, relativos a las reacciones de epoxidación se han llevado a cabo en un líquido iónico, se ha considerado de interés el dedicar un apartado específico a estos disolventes en esta introducción.

1.1. Líquidos iónicos.



Se denomina líquido iónico a toda sustancia formada por iones cuyo punto de fusión es menor de 100 °C. Muchos líquidos iónicos tienen puntos de fusión por debajo de 25 °C, que es lo deseable en las aplicaciones de este tipo de compuestos (*room temperature ionic liquids*), aunque la definición más aceptada de líquido iónico usa el punto de ebullición del agua como referencia, evitando de este modo el problema del uso del término ambiguo “temperatura ambiente”. De esta forma también se excluyen de dicha definición a las sales inorgánicas fundidas. Los líquidos iónicos son sales constituidas generalmente por cationes orgánicos de baja simetría que contienen un átomo de nitrógeno o fósforo cargado positivamente (alquilimidazolio, N-alquilpiridinio, tetraalquilamonio, tetraalquilfosfonio,...) y aniones tanto inorgánicos como orgánicos (Figura 1). En general, las propiedades de los líquidos iónicos están enteramente condicionadas por la naturaleza del catión y del anión que constituyen cada uno de ellos.

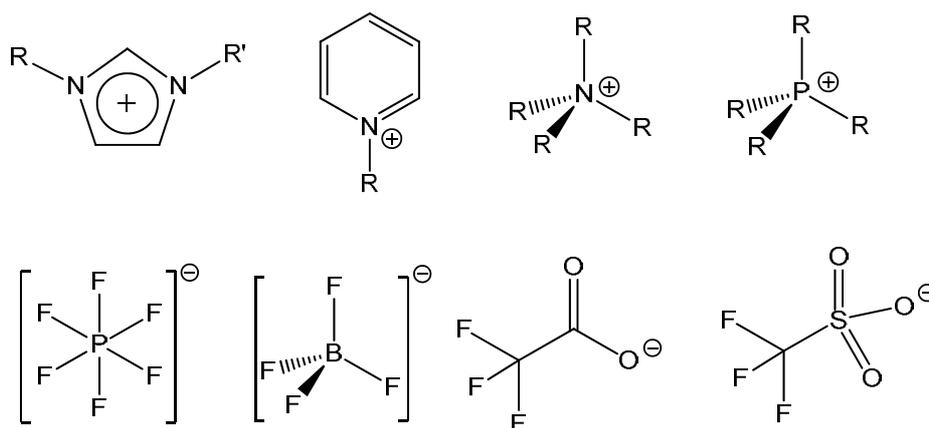


Figura 1. Ejemplos de cationes y aniones que forman parte de los líquidos iónicos.

En particular, una de las características más notables de estas sustancias es que presentan una presión de vapor muy baja (prácticamente no se evaporan bajo las condiciones

típicas de reacción) y, por consiguiente, con su uso se elimina el problema de las emisiones de compuestos orgánicos volátiles que conllevan generalmente los procesos que emplean disolventes orgánicos. Otras propiedades que los hacen idóneos como disolventes neotéricos y sustitutos de los disolventes orgánicos convencionales son:⁸

- Son líquidos en un amplio rango de temperatura.
- Son estables térmicamente.
- No son inflamables ni explosivos.
- Se comportan como buenos disolventes para una gran variedad de especies orgánicas e inorgánicas.
- Son relativamente baratos, a escala de laboratorio.
- Su preparación no plantea grandes dificultades.⁹
- Las propiedades de polaridad e hidrofilia/hidrofobia pueden ser moduladas a través de la adecuada elección de la combinación catión-anión.

Existe una inmensa variedad de posibilidades a la hora de escoger el medio apropiado para una reacción, tan solo se deben tener claros los condicionantes de ésta para establecer cuáles deben ser los componentes del líquido iónico a emplear. Siendo así, no es de extrañar que en algunas publicaciones estos compuestos sean denominados “disolventes de diseño”.¹⁰ La capacidad que tienen muchas de estas sales líquidas para disolver compuestos inorgánicos, insolubles en disolventes orgánicos comunes, ofrece la posibilidad de disolver dichos compuestos para realizar procesos de catálisis homogénea.¹¹ Esta propiedad es muy interesante ya que ofrece la posibilidad de “*inmovilizar*” un catalizador (p.e. complejo metálico) en el seno del líquido iónico. El catalizador permanece en el líquido iónico, actuando sobre los substratos orgánicos que una vez transformados pueden ser extraídos del sistema formado por el líquido iónico, catalizador, agente oxidante, reactivos y productos, con métodos convencionales, permitiendo en este caso el reciclado del catalizador.¹² Por todo ello, los líquidos iónicos se ofrecen como una alternativa para procesos de catálisis homogénea más respetuosa con el medioambiente, que los disolventes orgánicos comunes.¹³ Sin embargo, algunos autores consideran que para que los líquidos iónicos se puedan catalogar como disolventes verdes habría que mejorar los procedimientos de purificación de estas sustancias. En otras palabras, el término verde se debería aplicar a un líquido iónico si tanto el propio líquido como el proceso usado para su producción cumplen todos los principios de la química verde.¹⁴ Estos autores terminan afirmando que esto se cumple para un líquido iónico si se emplea una síntesis asistida por microondas, y que se debe mejorar los procedimientos de

purificación de líquidos iónicos hidrofílicos para adecuarlos a los principios de la química verde.¹⁴

Durante los primeros años del siglo XX se observó que algunos nitratos de alquil-amonio eran líquidos a temperatura ambiente, siendo la primera referencia bibliográfica que se conoce a este respecto de Sugden que sintetizó en 1914 el nitrato de etilamonio con punto de fusión 12 °C.¹⁵ Desde esta temprana fecha hasta nuestros días los líquidos iónicos han pasado de ser una curiosidad a convertirse en un tipo de compuestos muy versátiles que presentan un elevado número de aplicaciones. Nuestra intención en este apartado es comentar brevemente su uso como medios de reacción en catálisis y por consiguiente no vamos a tratar otros aspectos interesantísimos de estos compuestos como sus aplicaciones en electroquímica,¹⁶ en síntesis de materiales,¹⁷ como estabilizadores de nanopartículas metálicas,¹⁸ como catalizadores,¹⁹ etc. Igualmente, no se consideraran en esta introducción las aplicaciones avanzadas que se han ido produciendo en torno a este tipo de sustancias, como, por ejemplo, pueden ser los líquidos iónicos con funcionalidad específica (*task specific ionic liquids*, TSILs)²⁰ o los líquidos iónicos soportados (*supported ionic liquid phases*, SILPs).²¹

El empleo de los líquidos iónicos como disolventes de una reacción catalítica está bien establecido, siendo diversas las monografías y las revisiones que sobre el tema se han publicado.^{6,8,11,13,22} En los últimos años han aparecido en la bibliografía numerosas publicaciones sobre la aplicación de los ILs como medio de reacción en diversos procesos catalíticos, incluso en el área de la catálisis enantioselectiva.²³ Como ejemplos de reacciones catalíticas, con metales de transición como centros activos y con líquidos iónicos como medio de reacción, que se han investigado se pueden citar las principales reacciones en catálisis homogénea: hidrogenación, hidroformilación,²⁴ oligomerización,²⁵ metátesis de olefinas,²⁶ *nitrene-transfer*,²⁷ acoplamiento C-C, etc. Mención aparte merecen las reacciones de oxidación, que son las estudiadas en este capítulo. De ellas, se han publicado varias revisiones recientes. En el 2006, Muzart examina las reacciones de oxidación de distintos substratos orgánicos llevadas a cabo en líquidos iónicos.²⁸ Un enfoque similar presenta la revisión de Arnold y colaboradores de 2009, donde en este caso se analiza de forma específica las reacciones catalíticas de oxidación en las que el peróxido de hidrógeno actúa como oxidante “verde”.²⁹ La revisión más reciente se debe a Kühn, quién publica en 2011 una selección de los últimos avances que se han producido en las reacciones catalíticas de oxidación utilizando líquidos iónicos como disolventes.³⁰

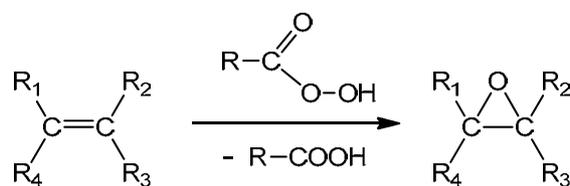
Por otro lado, conviene decir que cuando se empezaron a emplear los líquidos iónicos como disolventes de la reacción se consideraba que su implicación en la reacción era

prácticamente inexistente, actuando solo como medios inertes.³¹ Sin embargo, poco a poco se han ido dando casos en los que estos compuestos interactúan con las especies en disolución haciendo que su actividad y selectividad se incremente y eso ha motivado un estudio más exhaustivo de las coordinaciones/cooperaciones que de forma fortuita se observaron inicialmente.³² En la gran mayoría de los casos, existe una interacción entre el líquido iónico, que en un principio actúa como disolvente, y el complejo metálico, que puede tanto beneficiar potenciando su actividad como perjudicar desactivando al proceso catalítico.³³ Todo depende de la influencia que el líquido iónico ejerza sobre las propiedades electrónicas y estéricas del complejo metálico activado. Cuanto mayor sea el conocimiento que se tenga sobre el mecanismo de reacción y las propiedades del líquido iónico, con mayor facilidad se podrá optimizar el proceso.

Para finalizar, es necesario comentar que el uso en la industria de los líquidos iónicos como disolventes es todavía poco frecuente. Entre los problemas que presentan se pueden citar los precios relativamente elevados de obtención de cantidades industriales de estos disolventes, los resultados de estudios recientes sobre sus toxicidades, los problemas de su pobre biodegradabilidad y su impacto en el medioambiente.³⁴ Un objetivo de gran importancia en este campo para el futuro es indudablemente el desarrollo de sistemas viables a escala industrial.³⁵

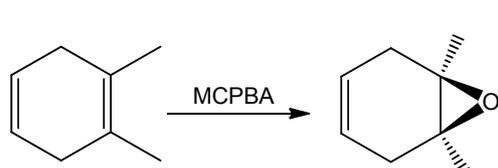
1.2. Epoxidación de olefinas.

La reacción de epoxidación es una reacción de oxidación de una olefina que conduce a la formación de un epóxido u oxirano. Dentro de las reacciones de oxidación en química orgánica,³⁶ ésta es de un extraordinario interés puesto que los epóxidos son intermedios útiles y versátiles en un buen número de procesos sintéticos de interés en la industria química y farmacéutica, especialmente si se trata de reacciones enantioselectivas.³⁷ Desde el punto de vista de la química orgánica clásica, la reacción generalmente se consigue mediante el uso de compuestos de tipo peróxido en cantidades estequiométricas. El reactivo más habitual en esta reacción es el ácido peroxiacético, aunque también puede utilizarse ácido *m*-cloroperbenzoico (MCPBA), empleando usualmente diclorometano o cloroformo como disolventes (Esquema 1).³⁸

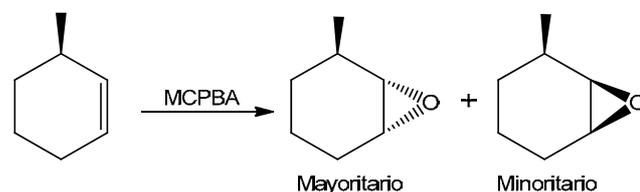


Esquema 1.

A pesar de que, en estas condiciones, la epoxidación de alquenos es una reacción quimioselectiva (Esquema 2) y presenta una elevada diastereoselectividad (Esquema 3), esta reacción, como otras oxidaciones selectivas de compuestos orgánicos, no son efectivas desde el punto de vista de la economía atómica (producción de residuos) y de su impacto medioambiental (oxidantes fuertes, generalmente tóxicos y nocivos para el medio ambiente).



Esquema 2.

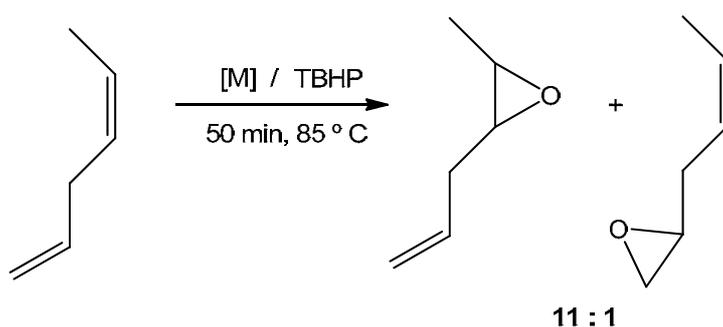


Esquema 3.

En los procesos de epoxidación de la química orgánica clásica se han empleado tanto oxidantes inorgánicos como orgánicos, pero desde el punto de vista de la química verde los oxidantes ecológicamente sostenibles serían el oxígeno, el peróxido de hidrógeno y los alquilhidroperóxidos.³⁹ Estas alternativas a los oxidantes convencionales, presentan las

ventajas generales de ser menos costosos y, sobre todo, de no generar productos secundarios contaminantes (“oxidantes verdes”). En concreto, el peróxido de hidrógeno puede alcanzar una eficiencia atómica de hasta un 47 % en reacciones de epoxidación, no es perjudicial para el medio ambiente, puede ser manejado y almacenado con seguridad y produce solamente agua como único subproducto. Este conjunto de propiedades ha hecho que, durante estos últimos años, el peróxido de hidrógeno esté emergiendo como “oxidante verde” para muchas transformaciones.⁴⁰ Desafortunadamente, en muchas ocasiones, estos oxidantes no son suficientemente eficientes para usarlos en muchas transformaciones si no son activados, por ejemplo empleando un catalizador. Este hecho hace que, en la actualidad, la mayoría de las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos sean reacciones catalizadas llevadas a cabo, cuando es factible, con “oxidantes verdes”.⁴¹

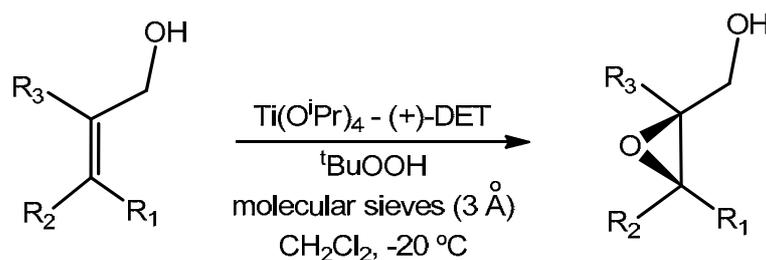
Existen numerosos ejemplos de compuestos de metales de transición que son capaces de activar eficientemente el peróxido de hidrógeno y que por consiguiente son, en principio, buenos precursores para llevar a cabo el proceso de epoxidación de alquenos de forma catalítica.⁴² En ciertas ocasiones la actividad catalítica se encuentra restringida a un tipo concreto de sustratos, como ocurre en el caso de alcoholes alílicos, en los que la presencia del grupo hidróxido permite la fácil coordinación al sitio activo del metal y su posterior activación.⁴³ Entre los primeros antecedentes de epoxidaciones catalizadas podemos citar los trabajos de Sheng (Esquema 4), que demostraron que algunas olefinas y alcoholes alílicos simples son especialmente reactivos a la epoxidación con *tert*-butilhidroperóxido (TBHP) en presencia de catalizadores como $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ y $[\text{VO}(\text{acac})_2]$.⁴⁴



Esquema 4.

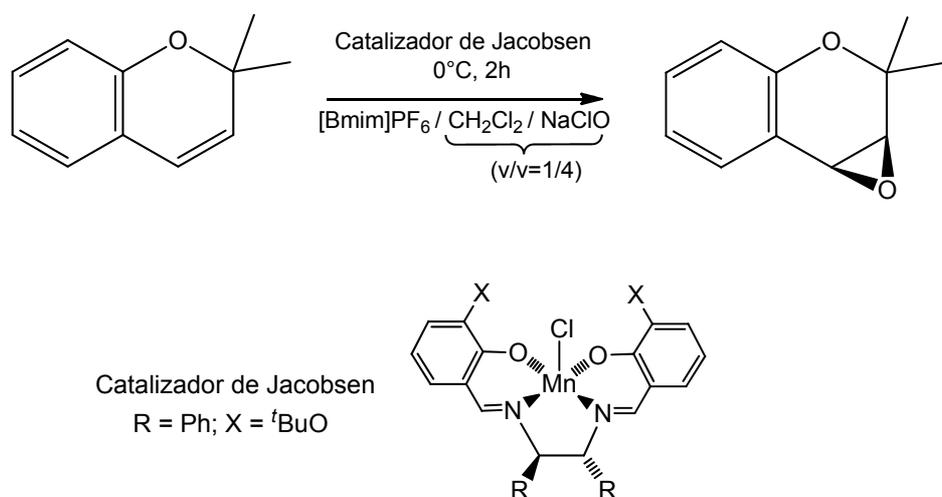
Sharpless⁴⁵ comenzó a trabajar con alcoholes alílicos más complejos para determinar el alcance de esta reacción en términos de regio y/o estereoselectividad. Los resultados fueron excelentes e inesperados. La selectividad resultó más elevada que la obtenida con la reacción

de epoxidación de alcoholes con perácidos carboxílicos,⁴⁶ y el desarrollo de sus trabajos dio lugar a reacciones enantioselectivas. De hecho, el proceso conocido como epoxidación de Sharpless se trata de una reacción de epoxidación enantioselectiva que conduce a la preparación de 2,3-epoxialcoholes a partir de alcoholes alílicos primarios y secundarios (Esquema 5).⁴⁷ Sharpless fue galardonado con el premio Nobel de química en el año 2001, premio compartido con Knowles y Noyori, por su trabajo en oxidaciones asimétricas.



Esquema 5. Epoxidación de Sharpless.

Una de las características más atractivas de la reacción de epoxidación catalizada por complejos metálicos es, como se ha comentado anteriormente, la posibilidad de obtener epóxidos asimétricos. Los trabajos de Sharpless,⁴⁸ junto con los de Yamada,⁴⁹ y la epoxidación asimétrica de Jacobsen-Katsuki⁵⁰ (catalizador de Jacobsen, Esquema 6) constituyen la base de las investigaciones actuales en epoxidación enantioselectiva y afianzaron de forma definitiva la investigación en la reacción de epoxidación catalizada por complejos metálicos.



Esquema 6. Epoxidación de Jacobsen-Katsuki.

En la actualidad, se ha descrito la reacción de formación de epóxido por transferencia de un átomo de oxígeno de una amplia gama de substratos olefínicos, catalizada por complejos de diversos metales de transición (por ejemplo Ti,⁵¹ V,⁵² Cr,⁵³ Mo,⁵⁴ W,⁵⁵ Mn,⁵³ Ru,⁵⁶ etc.). En particular, es necesario destacar los excelentes resultados que se obtienen usando catalizadores de renio, como el metiltrioxorenio.⁵⁷

En los últimos años, se ha ampliado el horizonte de la investigación en epoxidación y ya se han descrito distintos sistemas que estudian el uso de los líquidos iónicos como medio de reacción para este tipo de proceso.⁵⁸

1.3. Oxocomplejos de molibdeno como catalizadores en la epoxidación de olefinas.

En este apartado se pretende realizar una breve revisión de los antecedentes que se encuentran en la bibliografía sobre oxocomplejos de molibdeno que se comportan como precursores de especies que son catalíticamente activas en la reacción de epoxidación de olefinas. No se considerarán aquellos precursores de molibdeno que no presenten inicialmente el grupo oxo coordinado,[†] pero que en el seno del medio de reacción y debido a las condiciones oxidantes seguramente forman oxocomplejos en alto estado de oxidación (por ejemplo, $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$).

En el apartado 1.2. de esta memoria, se han descrito distintos sistemas que son efectivos en la reacción de epoxidación de alquenos, como por ejemplo los derivados de renio.⁵⁹ Sin embargo, desde una perspectiva económica y medioambiental, el uso de molibdeno, más barato y disponible comercialmente, ofrece ventajas significativas a pesar de ser en principio menos eficaz en estos procesos de epoxidación.⁶⁰ Una buena prueba de esta afirmación es que una de las vías comerciales más importantes de producción de óxido de propileno emplea un catalizador basado en molibdeno, utilizando un alquilhidroperóxido como agente oxidante.⁶¹

Dentro de los oxocomplejos de molibdeno en alto estado de oxidación, comentaremos los resultados más interesantes relacionados con tres familias de compuestos:

- Dioxocompuestos de molibdeno(VI).
- Oxocompuestos de molibdeno que contienen ligandos de tipo ciclopentadienilo.
- Oxodiperoxocompuestos de molibdeno(VI).

1.3.1. Dioxocompuestos de molibdeno(VI).

Se ha demostrado que los aductos de composición $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_n]$ (donde L puede ser un ligando mono-, o bidentado), obtenidos por reacción del complejo MoO_2X_2 con una amplia diversidad de ligandos, son excelentes precursores de catalizadores para la epoxidación de olefinas utilizando *tert*-butilhidroperóxido (TBHP) como oxidante. Los grupos de investigación de Kühn y de Romão iniciaron a finales del siglo pasado una investigación sistemática de la actividad de esta familia de compuestos, $[\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_n]$, frente a las reacciones de epoxidación de olefinas,^{62,63} en muchos casos con el propósito de realizar dicha oxidación

[†] En esta memoria se ha seguido utilizando la denominación tradicional *oxo*, más habitual para el correspondiente ligando, en lugar de la nomenclatura *óxido* recomendada por la IUPAC.

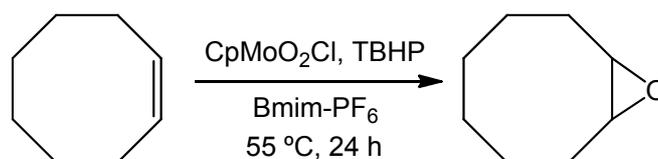
de manera asimétrica.⁶⁴ Otros grupos que han desarrollado estudios relativos a la epoxidación enantioselectiva son los de Gómez y de Royo que han estudiado la posible inducción asimétrica a través de la utilización de ligandos quirales de tipo oxazolina.⁶⁵ El mecanismo de la reacción con un sistema modelo ha sido investigado recientemente a través de estudios DFT.⁶⁶

Algunos avances que se han producido en el área están relacionados con los criterios de la química verde, como pudieran ser la realización de la reacción en ausencia de disolvente orgánico añadido,⁶⁷ o mediante la heterogeneización del catalizador,⁶⁸ o la utilización de líquidos iónicos como disolvente. El número de complejos que contienen la agrupación *cis*-dioxo [MoO₂] que han demostrado ser eficaces en epoxidación de olefinas es muy elevado. Sin embargo, el uso de estos compuestos en reacciones llevadas a cabo en un líquido iónico como medio de reacción es reducido en la bibliografía. El primer artículo sobre epoxidación de olefinas catalizada por dioxocompuestos de molibdeno(VI) en un medio líquido iónico fue publicado en 2004 por Valente y Romão, empleando TBHP como agente oxidante y teniendo los precursores catalíticos la fórmula general [MoO₂X₂(N-N)].⁶⁹ Años más tarde, Herrmann y Kühn analizan la efectividad de complejos con una formulación similar en la epoxidación de olefinas en líquidos iónicos y efectúan una comparación con los sistemas de metiltrioxorenio.⁷⁰ Posteriormente amplían sus estudios a derivados con la misma fórmula genérica variando el tipo de ligandos bidentados N-N donadores.⁷¹ Aunque en todos estos casos citados la formulación general de los complejos es común, [MoO₂X₂(N-N)], otros grupos de investigación han estudiado distintos tipos de dioxocomplejos en la reacción de epoxidación en líquidos iónicos: compuestos aniónicos,⁷² catiónicos,⁷³ con bases de Schiff⁷⁴ y con oxazolinas quirales como ligandos.⁷⁵ La característica general de estos sistemas es que en todos ellos el agente oxidante es el TBHP.

En la gran mayoría de los casos, las reacciones de epoxidación catalizadas por dioxocompuestos de molibdeno(VI) emplean peróxidos orgánicos como agentes oxidantes y en mayor frecuencia el TBHP. Esta sustancia presenta las ventajas de una buena estabilidad térmica y de ser relativamente fácil de manipular. Aunque el subproducto de la reacción, *tert*-butanol, puede ser separado y, en su caso, reciclado, uno de los objetivos para mejorar este proceso desde el punto de vista económico y medioambiental es la sustitución del TBHP por otros oxidantes como el peróxido de hidrógeno. Sin embargo, llama la atención el hecho de que tan sólo en contadas ocasiones se haya descrito la reacción de epoxidación catalizada por dioxocompuestos de molibdeno(VI) utilizando peróxido de hidrógeno.⁷⁶

1.3.2. Oxocompuestos de molibdeno que contienen ligandos de tipo ciclopentadienilo.

El comportamiento de los derivados de molibdeno que contienen simultáneamente a los ligandos ciclopentadienilo y oxo como catalizadores de procesos de epoxidación de olefinas ha sido revisado recientemente por Kühn, indicando la relación de estas especies con sus correspondientes precursores carbonílicos.⁷⁷ En particular, los complejos de formulación general $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{MoO}_2\text{X}]$ han sido estudiados por Romão y colaboradores como precursores de las correspondientes especies activas en epoxidación de olefinas con TBHP.^{78,79} La mayor actividad se da con el complejo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Bz}_5)\text{MoO}_2\text{Cl}]$ (Bz = CH_2Ph), que supera al sistema $\text{MeReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ en la epoxidación de *cis*-cicloocteno con TBHP en CH_2Cl_2 a $55\text{ }^\circ\text{C}$.⁷⁹ Sin embargo existe controversia sobre las especies activas en el proceso y si éstas mantienen coordinado el ligando de tipo ciclopentadienilo.⁸⁰ Para este mismo tipo de complejos se ha investigado su comportamiento en líquidos iónicos. Por ejemplo, Kühn y Romão han estudiado la actividad del complejo $[\text{CpMoO}_2\text{Cl}]$ en la reacción de epoxidación de *cis*-cicloocteno (Esquema 7).⁸¹ El complejo es activo y el sistema puede ser reciclado sin pérdida significativa de la actividad cuando el medio es una mezcla 4:1 $\text{Bmim-NTf}_2 / \text{Bmim-PF}_6$. Dicho complejo puede ser aislado del medio de reacción cuando se usa como precursor el derivado $[\text{CpMoCl}(\text{CO})_3]$. Ello ha dado lugar a la utilización de *ansa*-complejos de molibdeno(II) como precursores en la epoxidación de olefinas con TBHP en líquidos iónicos, con resultados excepcionales en lo que se refiere a la *turnover frequency* (TOF) alcanzada.⁸²

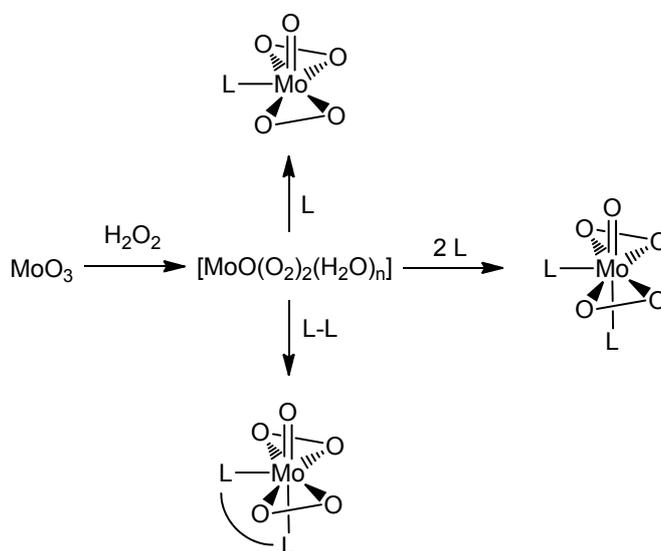


Esquema 7.

Para estos sistemas de tipo ciclopentadienil-oxo-molibdeno(VI) también se ha investigado su actividad en la reacción de epoxidación con peróxido de hidrógeno como oxidante. Poli y colaboradores han realizado un estudio experimental y teórico de esta reacción para los compuestos $[\text{Cp}^*\text{MoO}_2\text{Cl}]$ y $[\text{Cp}^*_2\text{Mo}_2\text{O}_5]$,⁸³ mientras que sistemas análogos han sido igualmente estudiados teóricamente por otros autores.⁸⁴

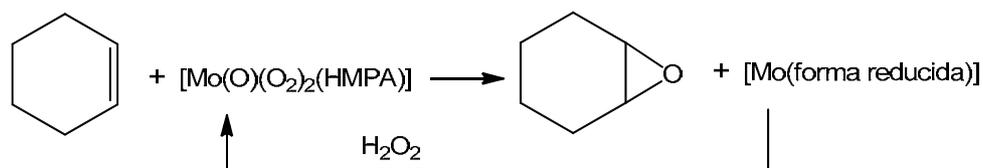
1.3.3. Oxodiperoxocompuestos de molibdeno(VI).

Entre los distintos derivados de molibdeno con actividad demostrada para la epoxidación de olefinas se encuentran los compuestos de tipo oxodiperoxo, $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{L})_n]$. El complejo $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ en disolución acuosa, se prepara fácilmente mediante la reacción entre el trióxido de molibdeno y el peróxido de hidrógeno acuoso al 30% (Esquema 8).⁸⁵ A partir de este precursor simple se han sintetizado una gran variedad de complejos que contiene coordinados ligandos de naturaleza mono- y bidentada (Esquema 8). Sin embargo la baja solubilidad de un buen número de estos compuestos, en particular los que contienen ligandos bidentados, puede representar una barrera en su uso en reacciones de oxidación, catalizadas en fase homogénea.



Esquema 8.

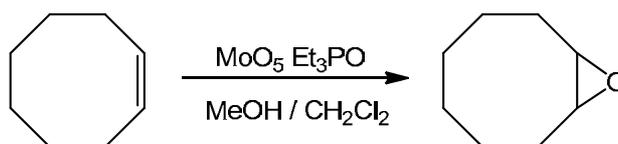
Los primeros estudios de este tipo de complejos datan del año 1969 y fueron realizados por el grupo de Mimoun,⁸⁶ que llevó a cabo la síntesis de oxodiperoxocomplejos de molibdeno y posteriormente estudió su aplicación en la oxidación de olefinas. Empleando, por ejemplo, el complejo $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{HMPA})]$ (HMPA = hexametilfosforamida), consiguieron la epoxidación de ciclohexeno de manera estequiométrica. La adición al sistema de H_2O_2 como oxidante terminal permite regenerar el oxodiperoxocomplejo de partida de manera que se consigue cerrar el ciclo catalítico (Esquema 9). Esta misma epoxidación estequiométrica se ha usado con éxito en la oxidación de indoles.⁸⁷



Esquema 9.

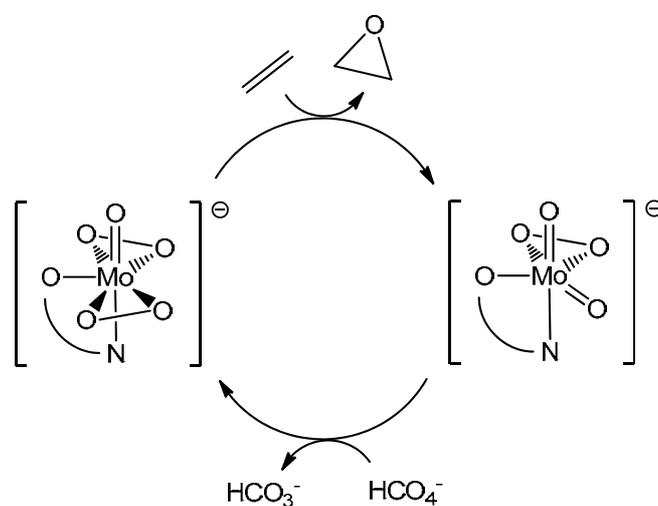
Como ya hemos comentado anteriormente para los derivados de tipo dioxo, la mayoría de sistemas de molibdeno descritos en la bibliografía emplean TBHP (o alquilhidroperóxidos, en general) como oxidante terminal. Como ejemplo significativo, Thiel y colaboradores consiguieron buenas conversiones en la reacción de epoxidación de una amplia variedad de olefinas cíclicas, lineales y funcionalizadas mediante el uso de un catalizador de molibdeno y TBHP como oxidante.⁸⁸ El sistema permite buenas selectividades hacia epóxido, sin observarse procesos de apertura del epóxido para generar el correspondiente diol. Resultados similares con un sistema análogo han sido descritos por Burke y colaboradores,⁸⁹ con interés especial en la epoxidación enantioselectiva.⁹⁰

Un problema en el diseño de catalizadores de molibdeno de tipo oxodiperoxo es la capacidad que muestran estas especies para oxidar catalíticamente muchas clases de sustratos, incluyendo algunos ligandos como los de tipo fosfina o amina que se oxidan a sus correspondientes óxidos de manera simultánea a la oxidación del pretendido sustrato. La síntesis y el uso de complejos de este tipo con fosfinas o aminas se inhiben por esta razón. Sin embargo, Jiménez y colaboradores demostraron la eficacia en la epoxidación de olefinas de oxodiperoxo complejos de molibdeno con varios óxidos de fosfinas como ligandos (Esquema 10).⁹¹ Se observó que complejos que contenían óxidos de trialquil o trifenilfosfina como ligandos eran capaces de epoxidar olefinas de una manera estequiométrica en disolventes orgánicos como diclorometano y cloroformo; y de forma catalítica con oxidantes terminales como TBHP o H_2O_2 . En un sistema bifásico empleando H_2O_2 acuoso como oxidante y un óxido de fosfina como surfactante, las conversiones fueron altas pero para un rango limitado de sustratos y empleando temperaturas en el rango 40-70 °C.



Esquema 10.

Uno de los sistemas más eficientes dentro de esta familia de complejos fue descrito por Bhattacharyya y colaboradores usando como catalizadores oxodiperoxocomplejos de molibdeno de naturaleza aniónica que presentan ligandos bidentados de tipo N,O-donador, hidrogenocarbonato de sodio como co-catalizador y peróxido de hidrógeno como oxidante.⁹² El sistema muestra una excelente actividad catalítica en la reacción de epoxidación de una gran variedad de sustratos olefinicos. Los autores atribuyen la alta actividad a la presencia del hidrogenocarbonato de sodio que genera, a través de la reacción con el H_2O_2 , el monoperoxocarbonato, HCO_4^- . La reacción con esta especie podría facilitar la regeneración de los ligandos peroxo en el complejo metálico (Esquema 11).

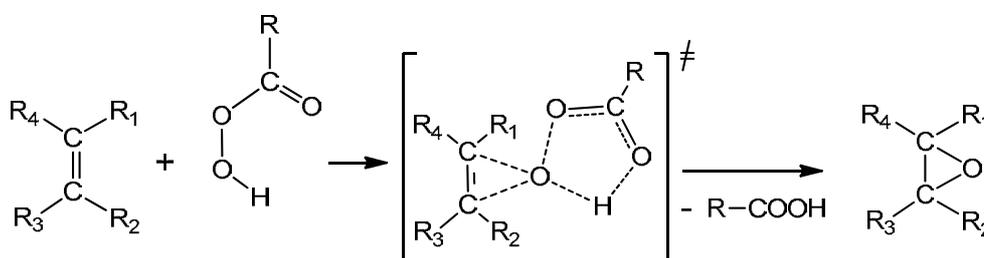


Esquema 11.

En las reacciones de epoxidación una de las reacciones secundarias a evitar es la reacción de hidrólisis del epóxido. Estos procesos de apertura del epóxido suelen estar catalizados por especies tipo ácido de Lewis y son más frecuentes cuando se hace uso del peróxido de hidrógeno como oxidante, ya que la presencia de agua suele promover estas reacciones de hidrólisis secundarias. Una alternativa eficaz para evitar la presencia de agua es la utilización del aducto urea-peróxido de hidrógeno (UHP).⁹³ Nuestro grupo de investigación ha utilizado con éxito este aducto en reacciones de epoxidación de *cis*-cicloocteno usando como precursores compuestos de molibdeno comerciales como el MoO_3 .⁹⁴ Igualmente, es necesario destacar que nuestro grupo ha puesto a punto el primer sistema de epoxidación de olefinas en líquidos iónicos catalizado por oxodiperoxocomplejos de molibdeno.⁹⁵

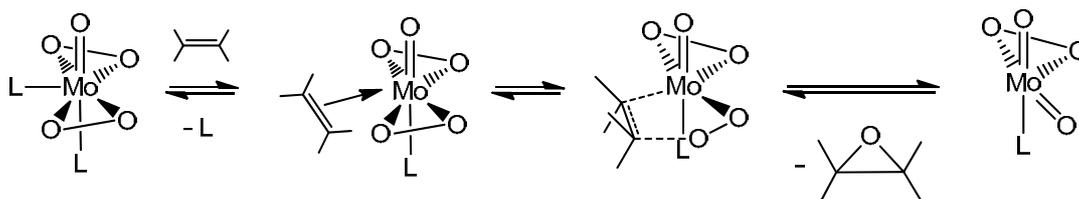
1.4. Mecanismos de la reacción de epoxidación.

En este apartado se realizará un resumen breve acerca de los distintos mecanismos de la reacción de epoxidación de olefinas,⁹⁶ centrando la atención en aquellos en los que el catalizador es una especie de molibdeno. Comenzaremos por recordar el mecanismo propuesto para la reacción en ausencia de catalizadores metálicos. Se trata de un mecanismo concertado, transcurriendo en una única etapa en la cual el oxígeno se transfiere al alqueno al mismo tiempo que se rompe el doble enlace carbono-carbono y un átomo de hidrógeno se transfiere al átomo de oxígeno del grupo carbonilo (Esquema 12).



Esquema 12.

Con respecto a los mecanismos en los que complejos de molibdeno actúan como catalizadores, el primer mecanismo propuesto fue el de Mimoun.^{85,86,97} Sobre la base del comportamiento general que manifiestan los sustratos olefinicos en el proceso de activación por un centro metálico, se propuso un mecanismo que comienza con la coordinación reversible de la olefina al centro metálico, tras la disociación de un ligando de la especie oxodiperoxo. La olefina al coordinarse al centro metálico pierde su naturaleza nucleofílica, adquiriendo un carácter electrofílico, lo que la hace susceptible de un ataque nucleofílico por parte del peroxo coordinado formando un intermedio peroxo-metalocíclico de cinco miembros. Tras la eliminación del epóxido se genera un ligando oxo, que posteriormente regenera el ligando peroxo a través de la reacción con peróxido de hidrógeno completándose el ciclo catalítico (Esquema 13).



Esquema 13.

La transferencia de uno de los átomos de oxígeno del ligando peroxo al sustrato olefínico, para formar el correspondiente epóxido, fue confirmada en los estudios de Sharpless y Townsend, mediante el uso de oxodiperóxocomplejos de molibdeno con el ligando oxo marcado isotópicamente con ^{18}O .⁹⁸ Como continuación, en el mismo trabajo, suministraron evidencias que cuestionaban el intermedio cíclico de cinco miembros propuesto en el mecanismo de Mimoun. A través de estudios cinéticos comprobaron que las velocidades de la epoxidación catalizada por oxobisperóxocomplejos de molibdeno son similares a las epoxidaciones que proceden a través de un anillo de tres miembros (por ejemplo, con ácido peracético, Esquema 12). Se propone un segundo mecanismo con un ataque frontal de la olefina al grupo peróxido y la transferencia de uno de los átomos de oxígeno del grupo peroxo a la olefina. Esta transferencia tiene lugar a través de un estado de transición de tipo espirocíclico de tres miembros, como el representado en la Figura 2. Al igual que en el mecanismo propuesto por Mimoun, tras la formación del epóxido se regenera el grupo peroxo a través de la reacción con el oxidante terminal. Aunque durante muchos años ha habido controversia acerca de estos mecanismos con la especie de tipo oxodiperoxo actuando como catalizador,⁹⁹ estudios teóricos demuestran que la epoxidación con peróxido de hidrógeno transcurre a través del mecanismo propuesto por Sharpless.¹⁰⁰

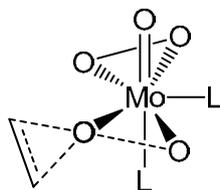


Figura 2. Estado de transición en el mecanismo propuesto por Sharpless.

Cuando se utiliza como oxidante de la reacción el *tert*-butilhidroperóxido (TBHP) la reacción transcurre a través de otro mecanismo en el que se da en primer lugar la activación del oxidante por el centro metálico. Sobre la base de sus estudios de epoxidación con TBHP catalizada por complejos de Mo y V, Chong y Sharpless propusieron un mecanismo en el que el alquilperóxido se activa por coordinación al metal vía el oxígeno distal al grupo alquílico.¹⁰¹ Uno de los átomos de oxígeno del grupo se transfiere a la olefina y se elimina el alcohol como subproducto. Estas observaciones y los trabajos posteriores que apoyan este mecanismo son de trascendencia ya que la mayor parte de los trabajos que emplean compuestos de molibdeno como catalizadores en epoxidación emplean alquilperóxidos, en

particular el TBHP, como oxidante. El mejor estudio sistemático del mecanismo de la epoxidación con un catalizador oxobisperoxocomplejos de molibdeno y TBHP como oxidante se ha realizado en una serie de publicaciones de Thiel y colaboradores utilizando complejos con ligandos bidentados de tipo N,N-donador tales como pirazolil-piridina sustituidas (Figura 3).^{102,103}

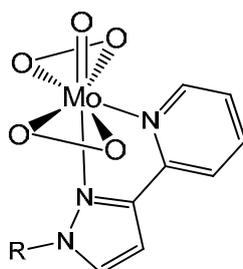
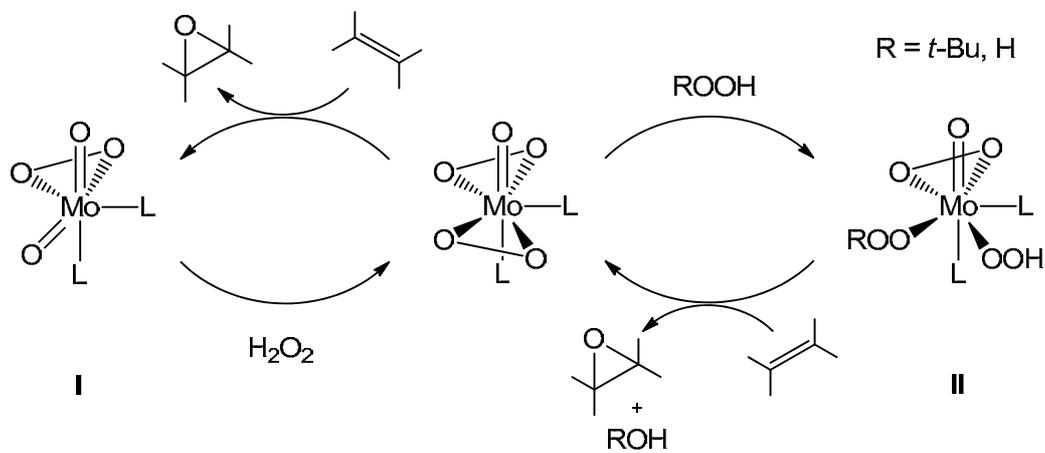


Figura 3. Complejos estudiados por Thiel.

En el mecanismo propuesto por los autores, la activación del oxidante procede a través de la transferencia del átomo de hidrógeno del hidroperóxido a uno de los átomos de oxígeno del grupo peroxo, formando un hidroperóxido y dejando libre una vacante de coordinación en la que se puede coordinar el nuevo ligando alquilperoxo. El ligando oxo no tiene tendencia a aceptar protones por lo que se descarta la posibilidad que se produzca a este grupo la transferencia del protón. En la reacción con la olefina se produce la transferencia de uno de los átomos de oxígeno de un grupo hidroperóxido, de modo comparable al mecanismo de Sharpless, para generar el peróxido y dejar un complejo alcoxo-hidroperoxo. Éste se descompone a través de la salida de una molécula del alcohol correspondiente dejando nuevamente un ligando peroxo por lo que la epoxidación puede transcurrir de manera catalítica.

En el esquema 14 se resumen los posibles mecanismos de la reacción de epoxidación catalizada por oxodiperoxocomplejos de molibdeno y llevada a cabo con peróxido de hidrógeno (**I**) o alquilhidroperóxidos (**II**). Básicamente las dos vías alternativas se diferencian en el lugar en que los substratos se activan. En el caso **I**, se produce la activación del substrato olefínico previo a la reacción con el peróxido de hidrógeno, mientras que, por el contrario, en **II** se da la activación del oxidante TBHP previamente a la interacción con la olefina. Nuestro grupo de investigación ha demostrado recientemente a través de un estudio teórico que las dos vías presentan energías comparables y pueden ser operativas cuando se utiliza peróxido de hidrógeno como oxidante.¹⁰⁴ Adicionalmente se ha aislado un complejo de tipo dioxoperoxo,

que sería el intermedio en el proceso de tipo I, durante el estudio de las reacciones de epoxidación catalizadas por complejos de tipo oxodiperoxo con ligandos 3,5-dimetilpirazol.¹⁰⁵



Esquema 14.

2. Materiales y métodos experimentales.

Todas las preparaciones de los compuestos, así como el resto de las operaciones, se han realizado al aire. Los reactivos empleados se han obtenido de fuentes comerciales (generalmente Aldrich). El complejo $[\text{}^n\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Mo}_8(\text{O})_{26}]$ se preparó de acuerdo con el procedimiento descrito en la bibliografía.¹⁰⁶

Los espectros de IR se registraron en un espectrofotómetro Perkin-Elmer modelo BXII. Los espectros se realizaron en emulsiones de nujol en pastillas de NaCl o en pastillas de KBr. Los espectros de RMN se realizaron en un espectrómetro Bruker, modelo AV-300. El desplazamiento químico en los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C está referenciado con respecto al tetrametilsilano, usando como referencia interna la señal de resonancia del disolvente empleado en el caso de los espectros de ^1H y ^{13}C .

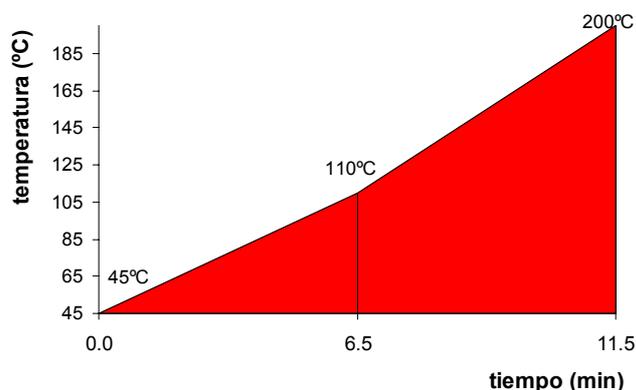
Los análisis elementales (C, H, N) se realizaron en el servicio de microanálisis del Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

Las medidas de cromatografía de gases se llevaron a cabo en un Cromatógrafo Varian CP-3800, equipado con inyector automático Varian modelo CP-8410 y un detector de ionización de llama (FID). Se montó una columna capilar Varian modelo CP-8741, utilizando nitrógeno como gas portador. Se utilizó el paquete informático “Galaxie Workstation” para el control y automatización del sistema, la realización de las medidas y la generación y el tratamiento de los datos. Como estándar interno se ha empleado el dodecano. Para las correspondientes calibraciones se hizo uso de muestras puras del alqueno y de su correspondiente óxido. En todos los casos, la concentración de analitos se calcula a través de la relación entre el área del pico correspondiente al estándar añadido y las áreas de los picos de los respectivos analitos. Los rangos de temperatura y tiempo que se han utilizado aparecen en las gráficas de la página siguiente.

Otros detalles experimentales relativos a materiales y métodos, que no se incluyen en este momento, se especificarán en los apartados correspondientes donde sean pertinentes.

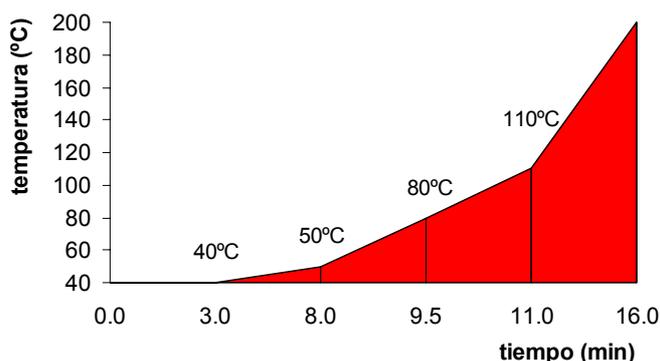
Los estudios de difracción de rayos X de monocristales incluidos en este trabajo han sido llevados a cabo por el profesor Eleuterio Álvarez del Instituto de Investigaciones Químicas (CSIC), Isla de la Cartuja, de manera independiente al trabajo descrito en esta memoria.

Escala de temperatura / tiempo para el análisis de las siguientes olefinas: *cis*-cicloocteno y 1-octeno.



Condiciones experimentales.
 Volumen de inyección: 1 μ L.
 Analitos: *cis*-cicloocteno / óxido de cicloocteno, 1-octeno / óxido de 1-octeno. Estándar: Dodecano (8.7 minutos). Tiempo de programa: 11.5 minutos. Flujo de columna: Constante, 1.0 mL/minuto.

Escala de temperatura / tiempo para el análisis de las siguientes olefinas: ciclohexeno y estireno.



Condiciones experimentales.
 Volumen de inyección: 1 μ L.
 Analitos: ciclohexeno / óxido de ciclohexeno, estireno / óxido de estireno. Estándar: Dodecano (13.4 minutos). Tiempo de programa: 16.0 minutos. Flujo de columna: Constante, 1.0 mL/minuto.

2.1. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(4\text{-MepyO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1).

Se añaden en un matraz erlenmeyer de 25 ml, 15 ml (3.45 mmol) de una disolución de $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ 0.23 M preparada por reacción entre MoO_3 y H_2O_2 al 30 % sobre 1.5 g (14 mmol) de 4-picolina-N-óxido (4-MepyO) disuelta en la mínima cantidad de agua posible. La mezcla permanece durante 30 minutos en agitación a temperatura ambiente. Se pasa a un cristizador y después de 5 horas se observa la aparición de un sólido, que se filtra y se lava con acetona y éter etílico. Se guardan las aguas madres de las cuales se obtienen más cristales. Rendimiento: 87 %. Para obtener cristales aptos para rayos-X se disuelve parte del sólido en una mezcla de 7 ml de H_2O y 3 ml de H_2O_2 al 30%. Se pasa a un cristizador y después de 24h, en el fondo del cristizador aparecen cristales amarillos, que se filtran y se lavan con acetona y éter etílico.

IR (cm^{-1} , NaCl, nujol): 3563 (a), 3444 (a), 3111 (d), 3039 (d), 1622 (m), 1459 (mf), 1377 (f), 1249 (d), 1205 (f), 1182 (f), 1174 (m), 1121 (d), 1046 (d), 968 (d), 938 (f), 853 (f), 834 (f), 764 (f), 697 (d), 664 (d), 647 (m).

^1H RMN (CD_3OD , 300 MHz): δ = 8.42 (a, 4H arom); 7.56 (a, 4H arom); 2.52 (s, 6H, Me).

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{MoN}_2\text{O}_8$: C, 34.95; H, 3.88; N, 6.80. Experimental: C, 34.94; H, 3.97; N, 6.82 %.

2.2. Síntesis del compuesto $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(3\text{-Mepz})_2]$ (2).

Se añaden en un matraz erlenmeyer de 25 ml, 15 ml (3.45 mmol) de una disolución de $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ 0.23 M sobre 1137 μl (13.8 mmol) de 3-metilpirazol (3-Mepz). La mezcla, que presenta un color amarillo muy intenso, permanece en agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. Se pasa la mezcla a un cristalizador. Tras 24 horas se observa un sólido en el fondo del cristalizador, que se separa por filtración y se lava con acetona y éter etílico. De las aguas madres se obtiene más sólido. Rendimiento: 70%.

IR (cm^{-1} , NaCl, nujol): 3368 (f), 3145 (d), 1563 (f), 1456 (f), 1378 (d), 1304 (m), 1279 (d), 1109 (f), 1068 (m), 1019 (d), 951 (f), 894 (d), 873 (f), 858 (f), 803 (f), 755 (d), 695 (f), 663 (m), 649 (d).

^1H RMN (CD_3OD , 300 Hz): δ = 7.73 (a, 2H arom); 6.30 (a, 2H arom); 2.40 (s, 6H, Me).

Análisis elemental calculado para $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{MoN}_4\text{O}_5$: C, 28.24; H, 3.53; N, 16.47. Experimental: C, 28.63; H, 3.69; N, 16.33 %.

2.3. Síntesis del compuesto $[\text{HIm}]_4[\text{Mo}_8(\text{O})_{24}(\text{O}_2)_2(\text{Im})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3).

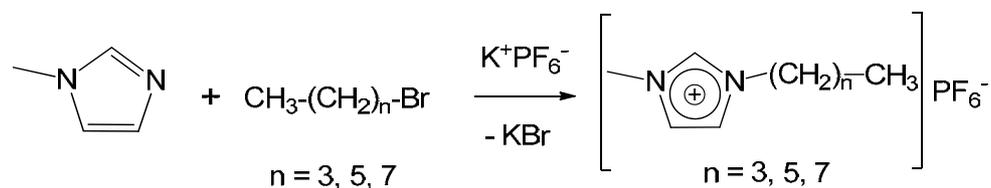
Se añaden en un matraz erlenmeyer de 25 ml, 15 ml (3.45 mmol) de una disolución de $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ 0.23 M sobre 0.23 g (3.45 mmol) de imidazol (Im) disuelta en la mínima cantidad de agua posible. La mezcla permanece durante 30 minutos en agitación a temperatura ambiente. Se pasa a un cristalizador y se observa la aparición de un sólido, que se

filtra y se lava con acetona y éter etílico. Se guardan las aguas madres de las cuales se obtienen más cristales. Rendimiento: 41 %.

IR (cm^{-1} , NaCl, nujol): 1614 (d), 1580 (m), 1546 (d), 1505(d), 1462 (f), 1377 (f), 1329(m), 1262 (d), 1199(d), 1142(d), 1108 (d), 1090(d), 1071(f), 1044(d), 956(a), 931(a), 888 (a), 758 (d), 720(d), 692 (m), 654 (d), 623(d).

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{Mo}_8\text{N}_{12}\text{O}_{31}$: C, 12.7; H, 2.8; N, 9.9 %. Experimental: C, 12.44; H, 2.12; N, 10.42 %.

Se ha optado por incluir en esta sección los procedimientos experimentales de síntesis de los líquidos iónicos utilizados en esta memoria, ya que presentan ligeras modificaciones con respecto a lo que se encuentra descrito en la bibliografía.^{107,108} Esencialmente, la preparación se llevó cabo por reacción entre el *N*-metilimidazol, el hexafluorofosfato de potasio y el bromuro de alquilo correspondiente según se indica en el esquema 15.¹⁰⁷ El líquido iónico BmimOH- PF_6 se preparó usando 4-cloro-1-butanol como agente alquilante.¹⁰⁸ Los datos espectroscópicos de estos compuestos coinciden con los reportados en la bibliografía por lo que se ha considerado que no es necesario incluirlos en esta sección.^{107,108}



Esquema 15.

2.4. Síntesis del líquido iónico Bmim- PF_6 .

Se añade en un matraz de fondo redondo 4 ml (0.05 mol) de 1-metilimidazol; 5.40 ml (0.05 mol) de 1-bromobutano y 9.20 g (0.05 mol) de hexafluorofosfato de potasio previamente pulverizado en un mortero. La mezcla se calienta con agitación a 80 °C durante 3.5 h. Una vez alcanzada la temperatura ambiente, se añade la mezcla a un matraz que contiene 15 ml de agua y 15 ml de diclorometano y se agita durante 30 minutos. Se pasa a un embudo de decantación para poder diferenciar bien las dos fases formadas. Se decanta la fase acuosa, y se lava la fase orgánica con agua varias veces hasta que la fase acuosa deja de tener

presencia de haluros. La presencia de haluros se hace visible al añadir unas gotas de una disolución 0,1 M de AgNO_3 a la fase acuosa. Posteriormente se lava tres veces con alícuotas de 15 ml de éter etílico. Se elimina el exceso de diclorometano en un rotavapor a 45 °C. Se seca a vacío durante 2 horas calentando a 120 °C para eliminar las posibles trazas de agua, obteniéndose un líquido viscoso amarillento. Rendimiento: 65 %.

2.5. Síntesis de los líquidos iónicos Omim-PF₆ y Hmim-PF₆.

Se sigue el mismo procedimiento descrito para el líquido iónico Bmim-PF₆, pero usando 1-bromooctano o 1-bromohexano, respectivamente, como agentes alquilantes. Rendimientos: 93 % y 99 %, respectivamente.

2.6. Síntesis del líquido iónico BmimOH-PF₆.

Se añade en un matraz de fondo redondo 25 ml (0.31 mol) de 1-metilimidazol y 32 ml (0.47 mol) de 4-cloro-1-butanol. La mezcla se calienta con agitación a 80 °C durante 24 h. Posteriormente se lava 3 veces con alícuotas de 15 ml de éter etílico. Se seca a vacío durante 2 horas calentando a 120 °C para eliminar las posibles trazas de agua. Una vez seco, añadimos 150 ml de acetona y 31 g (0.17mol) de hexafluorofosfato de potasio previamente pulverizado en un mortero. La mezcla se agita durante 24 h, se filtra y se lava dos veces con alícuotas de 15 ml de acetona. Transcurrido este tiempo se seca en el rotavapor durante 3h a 30 °C. Rendimiento: 85%.

2.7. Procedimiento general de epoxidación de olefinas.

A continuación se describe el procedimiento experimental de la reacción de epoxidación de *cis*-cicloocteno catalizada por el complejo **1**, que sirve como ejemplo del procedimiento general utilizado en el resto de las reacciones de epoxidación:

Se añade en una ampolla provista con llave Young 0.009 g (0.025 mmol) del compuesto $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(4\text{-MepyO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**), 2 ml de Bmim-PF₆, 340 μl (3mmol) de peróxido de hidrógeno al 30 % y 137 μl (1 mmol) de *cis*-cicloocteno. La mezcla se calienta durante cuatro horas a 60 °C con agitación. Tras ese tiempo el sistema se enfría y se extrae el producto con 10 ml de pentano. Los resultados se analizan en un cromatógrafo de gases.

El resto de reacciones catalíticas siguen el mismo procedimiento general, utilizándose como líquidos iónicos Bmim-PF₆, Omim-PF₆, Hmim-PF₆ y BmimOH-PF₆, como sustratos *cis*-cicloocteno, ciclohexeno, 1-octeno y estireno; y como catalizadores los compuestos [Mo(O)(O₂)₂(4-MepyO)₂] \cdot H₂O (**1**), [Mo(O)(O₂)₂(3-Mepz)₂] (**2**) y [ⁿBu₄N]₄[Mo₈(O)₂₆].

2.8. Reciclado del catalizador/líquido iónico.

Para reutilizar el líquido iónico junto con el catalizador se procede del siguiente modo. Después de la extracción del producto de la reacción, como se especifica en el apartado 2.7., se eliminan todos los residuos (exceso de oxidante, subproductos y disolvente). Como en los experimentos se utiliza H₂O₂ acuoso como oxidante, los residuos se eliminan fácilmente después de la extracción por la aplicación de vacío mediante calentamiento a 60 °C durante una hora. Posteriormente, se adiciona nuevamente el sustrato olefinico deseado, el oxidante y se procede a realizar un nuevo ciclo en las mismas condiciones experimentales.

2.9. Detalles de la utilización de la base de datos cristalográfica de Cambridge (CSD).

Para realizar el estudio de los parámetros estructurales característicos de los oxidiperoxocompuestos de molibdeno(VI) con geometría de bipirámide trigonal se hizo uso de la base de datos de *Cambridge Structural Database* (CSD), Cambridge Crystallographic data Centre, (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/>) en su versión 5.31.¹⁰⁹ La exploración de la información estructural en la base de datos (actualizada hasta noviembre de 2011) se llevó a cabo mediante el uso del programa Conquest 1.14. La búsqueda se realizó en complejos de molibdeno con un grupo oxo, dos grupos peroxo y dos ligandos adicionales con estructuras de rayos X de calidad apropiada ($R \leq 0.075$), que no presentaran errores, ni desorden, ni fueran estructuras poliméricas. Con estos requisitos se han encontrado 47 estructuras de compuestos de molibdeno. El análisis estadístico de los parámetros de enlace se llevó a cabo mediante el uso del programa Vista 2.1.

3. Resultados y Discusión.

Como se afirmaba al inicio de la introducción de este capítulo, nuestro grupo de trabajo investiga desde hace algunos años las reacciones de oxidación de substratos orgánicos catalizadas por complejos metálicos en medios no convencionales.^{94,95,104,105} En concreto, en una Tesis Doctoral previa se inició el estudio de las reacciones de epoxidación de olefinas catalizadas por complejos de molibdeno.¹¹⁰ El enfoque sostenible consistía en el empleo de peróxido de hidrógeno (frente a otros oxidantes orgánicos) como reactivo barato, fácil de manipular y que solo genera agua como subproducto de la reacción y en la utilización de líquidos iónicos como medio de reacción (frente a los disolventes orgánicos) como disolventes no volátiles, con capacidad de “inmovilizar” el catalizador en su seno y por tanto con la posibilidad de que el conjunto catalizador/líquido iónico pueda ser recuperado y reutilizado.

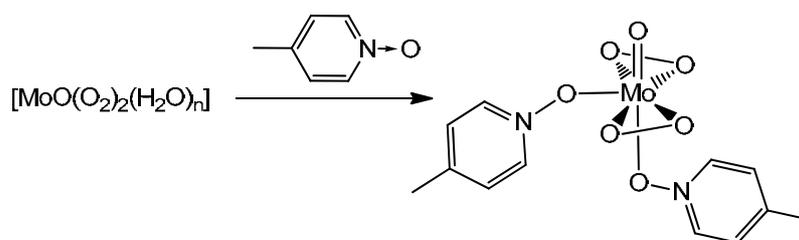
Los resultados del presente capítulo son una continuación natural de estas investigaciones. El objetivo era sintetizar oxodiperoxocomplejos de molibdeno(VI), establecer su naturaleza a través de su completa caracterización y, posteriormente, proceder al análisis de su comportamiento como catalizadores de la reacción de epoxidación de diversas olefinas con peróxido de hidrógeno como agente oxidante en varios líquidos iónicos como medios de reacción. A continuación se describen los resultados obtenidos.

3.1. Síntesis y caracterización de oxodiperoxocompuestos de molibdeno.

En estudios previos se ha comprobado que la utilización directa del complejo $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_n]$, preparado a través de la disolución de MoO_3 en peróxido de hidrógeno acuoso,¹¹¹ como catalizador de la epoxidación de alquenos presenta como desventaja la formación del diol por hidrólisis del epóxido y apertura del anillo. Ello es debido a un doble motivo, la presencia de agua que proviene del peróxido de hidrógeno acuoso y la naturaleza ácida de Lewis del centro metálico que cataliza la reacción secundaria de hidrólisis.¹¹² Esta reacción secundaria debe ser evitada y ello puede conseguirse disminuyendo la naturaleza ácida del centro metálico con ligandos básicos y reduciendo la cantidad de agua en el seno de la reacción. Por estas razones, se decidió, en primer lugar, preparar y aislar en forma pura oxodiperoxocomplejos con ligandos coordinados, $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{L})_2]$, y, en segundo lugar, utilizar un conjunto de líquidos iónicos que fueran inmiscibles en agua.

3.1.1. Compuesto $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(4\text{-MepyO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**).

El tratamiento de una disolución acuosa del compuesto $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ con un exceso de 4-picolina-N-óxido (4-MepyO) produce el desplazamiento de los ligandos acuo y produce una disolución que contiene el complejo $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(4\text{-MepyO})_2]$ (Esquema 16). La cristalización de dicha disolución origina un sólido cristalino de color amarillo, con un buen rendimiento, que responde a la formulación $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(4\text{-MepyO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**), de acuerdo con los resultados del análisis elemental. El complejo **1** es estable al aire, soluble en agua y algunos alcoholes y poco soluble en otros disolventes orgánicos de menor polaridad. El espectro de IR de **1** (Figura 4) confirma la coordinación del ligando 4-picolina-N-óxido y muestra las bandas características del grupo oxo, tensión $\text{Mo}=\text{O}$ a 938 cm^{-1} , y las debidas a los grupos peróxido a 853 cm^{-1} .



Esquema 16.

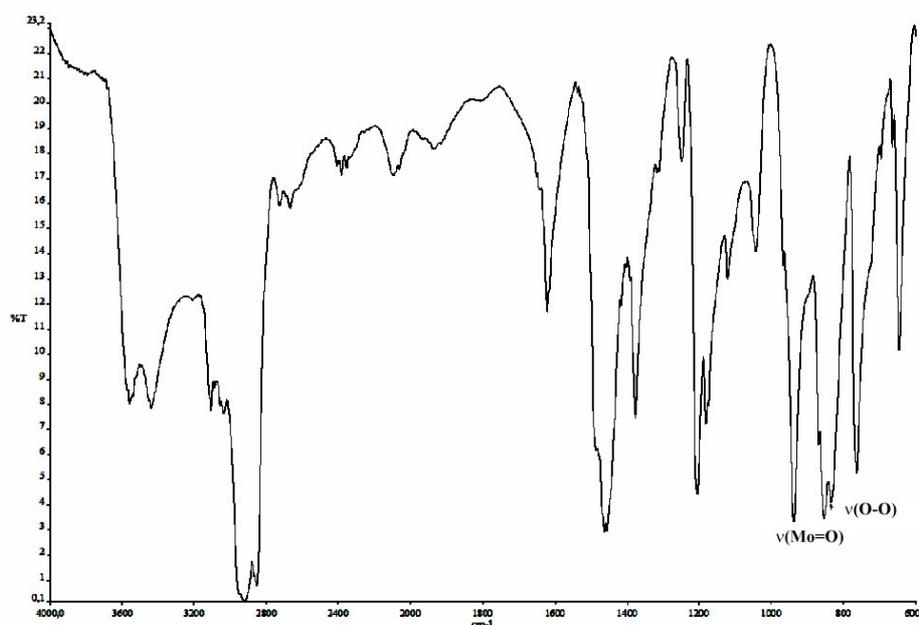


Figura 4. Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(4\text{-MepyO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**).

Se han podido obtener cristales aptos para un estudio de difracción de rayos X por lo que se ha podido caracterizar su estructura en estado sólido, confirmándose la identidad del misma y la presencia de una molécula de agua de cristalización por molécula de complejo. La geometría molecular del complejo se muestra en la figura 5.

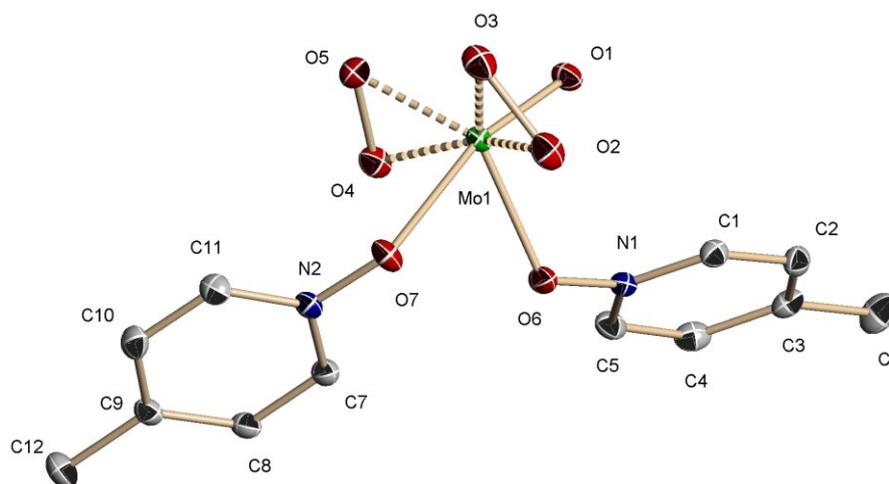


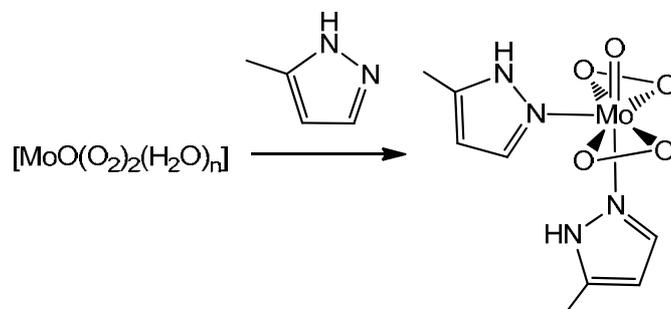
Figura 5. Estructura molecular del compuesto $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(4\text{-MepyO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**1**) (agua de cristalización no incluida).

Como puede observarse en la figura, el átomo de molibdeno se encuentra rodeado por siete átomos de oxígeno, en un entorno de bipirámide trigonal distorsionada, si consideramos que cada grupo peroxo ocupa una sola posición de coordinación. En el plano ecuatorial de la molécula se encuentran los cuatro átomos de oxígeno pertenecientes a los dos grupos peróxido y un átomo de oxígeno de un ligando 4-picolina-N-óxido. La coordinación se completa con un grupo oxo ocupando una posición apical y el átomo de oxígeno del segundo ligando 4-picolina-N-óxido. La distancia Mo-O(7) de este ligando es mayor que la distancia Mo-O(6) de acuerdo con la influencia *trans* que ejerce el ligando oxo terminal, en posición *trans* al O(7).

3.1.2. Compuesto $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(3\text{-Mepz})_2]$ (**2**).

De manera completamente análoga, el tratamiento de una disolución acuosa del compuesto $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_n]$ con 3-metilpirazol (3-Mepz) origina el complejo $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(3\text{-Mepz})_2]$ (**2**), a través de un simple desplazamiento de los ligandos acuo (Esquema 17). El complejo se obtiene mediante cristalización de una disolución acuosa en

forma de un sólido cristalino de color amarillo, que es estable al aire. El complejo **2** es soluble en agua y algunos alcoholes y poco soluble en otros disolventes orgánicos de menor polaridad. Los datos de análisis elemental están de acuerdo con la presencia de dos ligandos 3-metilpirazol, un grupo oxo y dos grupos peroxo en la esfera de coordinación del metal.



Esquema 17.

La presencia del ligando coordinado y de los grupos oxo y peroxo se pone igualmente de manifiesto en el espectro de IR (figura 6), donde aparecen la banda de tensión del grupo oxo (951 cm^{-1}) y la banda característica de los ligandos peroxo (858 cm^{-1}).

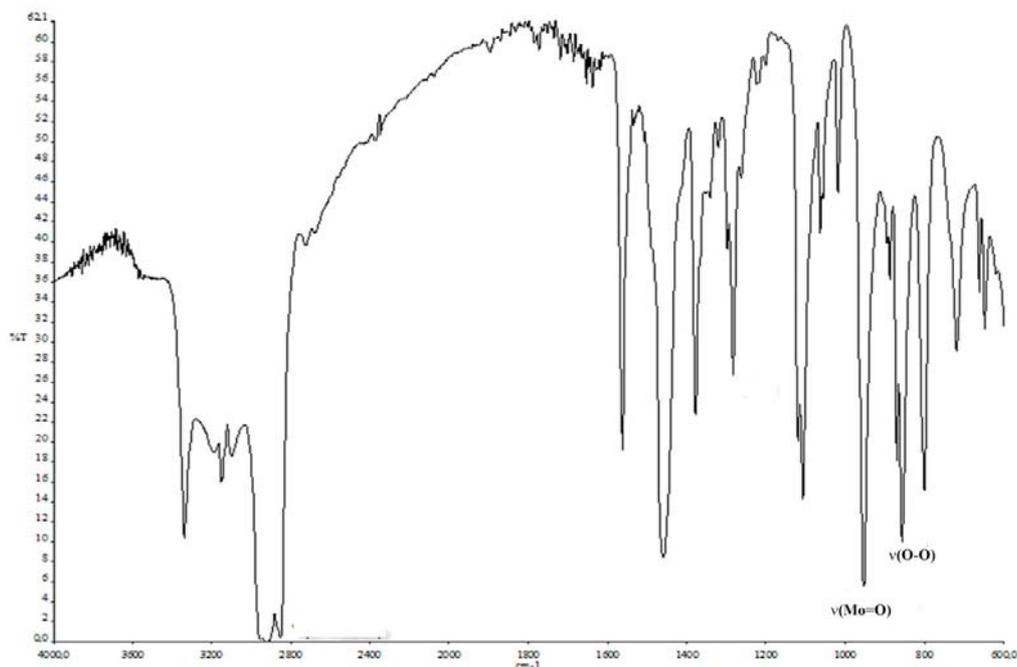


Figura 6. Espectro de infrarrojo del compuesto $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(3\text{-Mepz})_2]$ (**2**).

De la recristalización lenta de disoluciones acuosas del compuesto **2** se obtuvieron monocristales adecuados para un estudio de difracción de rayos X. Los resultados del mismo se muestran en la figura 7.

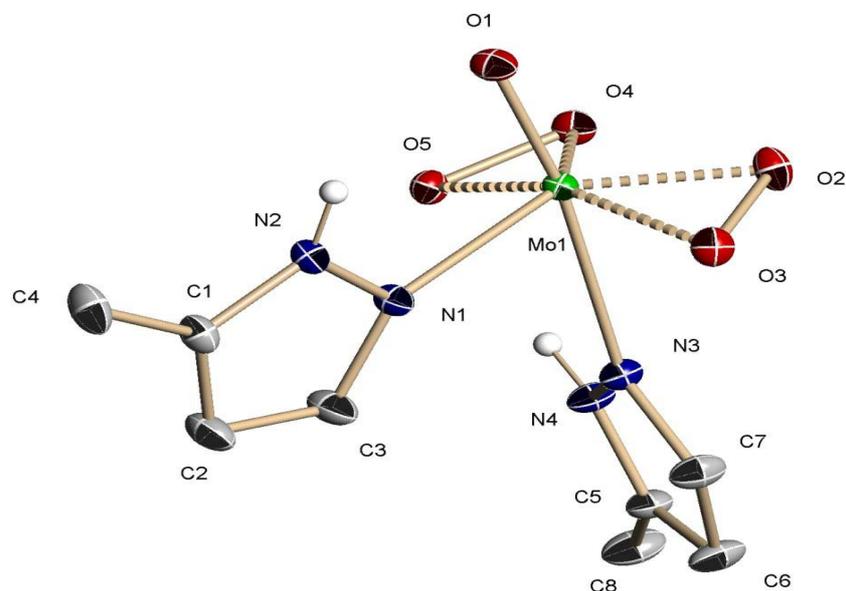


Figura 7. Estructura molecular del compuesto $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(3\text{-Mepz})_2]$ (**2**).

La estructura molecular del compuesto es muy similar a la del complejo **1**. La estructura del compuesto **2** puede describirse igualmente como derivada de una bipirámide trigonal distorsionada. En el plano ecuatorial se encuentran los cuatro átomos de oxígeno de los dos grupos peroxo y un átomo de nitrógeno de un ligando 3-metilpirazol. Las dos posiciones apicales se encuentran ocupadas por el átomo de oxígeno del grupo oxo y por un átomo de nitrógeno del segundo ligando 3-metilpirazol. Al igual que en el caso del complejo **1**, la influencia *trans* que ejerce el ligando oxo queda reflejada en la diferencia en las distancias de enlace entre los átomos de nitrógeno coordinados N1 y N3.

Como se han caracterizado dos complejos **1** y **2** con la misma composición general $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{L})_2]$ y estructuras similares, se consideró de interés el realizar un estudio comparativo de las distancias y los ángulos de enlace de oxodiperoxocomplejos de molibdeno usando la base de datos de Cambridge.¹⁰⁹ Para ello se realizó una búsqueda de dichos complejos en la base de datos (ver detalles en el apartado 2.9 de este capítulo) y se procedió a realizar un análisis estadístico de algunos parámetros estructurales. Este análisis condujo a los correspondientes histogramas, característicos del empleo del programa Vista, que no se

incluyen en esta Memoria. La distribución del histograma obtenido para la distancia Mo=O nos muestra un rango de valores comprendidos entre 1.61 y 1.72 Å, por lo que las distancias Mo=O de 1.689(1) (**1**) y 1.682(2) Å (**2**) se encuentran dentro del rango observado en la base de datos. Por otro lado, si consideramos los planos formados por los dos átomos de oxígeno de un grupo peroxo y el átomo de molibdeno, el valor del ángulo que forman los dos planos se encuentra comprendido en el rango 16.7-26.6°. En los compuestos **1** y **2** los ángulos observados tienen un mismo valor de 22.4°, que se encuentra dentro de dicho rango. Finalmente, se ha analizado el ángulo formado por el átomo de oxígeno del grupo oxo, el átomo de molibdeno y uno de los átomos de oxígeno del ligando peroxo. El valor de este ángulo lo encontramos dentro del rango 99.8-106.7°. Esto indica que el átomo de molibdeno se encuentra ligeramente por encima del plano ecuatorial de la molécula y los ligandos peroxo tienden a alejarse del grupo oxo (efecto paraguas). En el caso del complejo **1**, los ángulos son 101.97(5)° para O(1)-Mo-O(3) y 101.01(5)° para O(1)-Mo-O(4), mientras que para el complejo **2** estos valores son 103.21(5)° para O(1)-Mo-O(2) y 101.21(5)° para O(1)-Mo-O(5). Por lo que, en resumen, podemos concluir que todos los valores experimentales encontrados para ambos complejos **1** y **2** se encuentran dentro de la norma y no requieren discusión adicional.

3.1.3. Compuesto [HIm]₄[Mo₈(O)₂₄(O₂)₂(Im)₂]**·3H₂O** (**3**).

El tercer complejo que se pretendía preparar era análogo a los anteriores, pero utilizando imidazol (Im) como ligando nitrogenado, es decir [Mo(O)(O₂)₂(Im)₂]. Inicialmente se consideró que su síntesis no tendría inconvenientes de tipo experimental puesto que el complejo relacionado [Mo(O)(O₂)₂(Im)(H₂O)] había sido previamente descrito en la bibliografía.¹¹³ Sin embargo, cuando se hizo reaccionar una disolución acuosa del compuesto [Mo(O)(O₂)₂(H₂O)_n] con imidazol no se originó el complejo deseado. La cristalización de la disolución acuosa de la mezcla de reacción produce un sólido cristalino de color amarillo y estable al aire, con bajos rendimientos.

Aunque el espectro de infrarrojo muestra las señales características del ligando imidazol y de los grupos oxo y peroxo, el análisis elemental no concuerda para la formulación del compuesto buscado [Mo(O)(O₂)₂(Im)₂]. No fue hasta la resolución estructural mediante difracción de rayos X que se pudo conocer la verdadera naturaleza del complejo **3** cuya formulación es [HIm]₄[Mo₈(O)₂₄(O₂)₂(Im)₂]**·3H₂O**. El compuesto está formado por un anión

octanuclear de molibdeno, cuya estructura se representa en la figura 8, y cuatro cationes imidazolios, junto con tres moléculas de agua de cristalización.

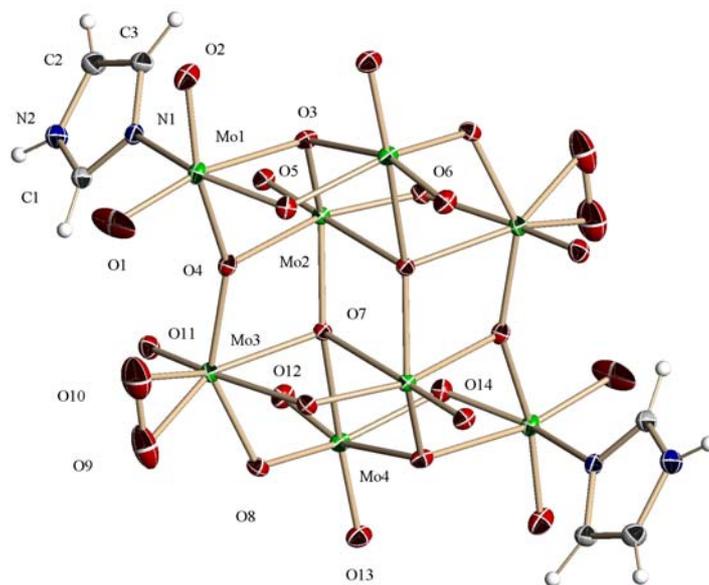


Figura 8. Estructura del anión $[\text{Mo}_8(\text{O})_{24}(\text{O}_2)_2(\text{Im})_2]^{4-}$ del complejo **3**

La parte aniónica del complejo está constituida por dos unidades $[\text{Mo}_4\text{O}_{12}(\text{O}_2)(\text{Im})]^{2-}$ relacionadas por simetría con seis grupos terminales $\text{Mo}=\text{O}$ (rango de distancias 1.68-1.73 Å), seis grupos oxo puente (con modos de coordinación κ^2- , κ^3- y κ^4- , y con una distancia Mo-O comprendida entre 1.89 y 2.14 Å), un grupo peroxo y un ligando imidazol coordinado a través de uno de los átomos de nitrógeno. Todos los átomos de molibdeno se encuentran en un entorno octaédrico distorsionado. El número de octamolibdatos caracterizados estructuralmente es muy elevado e incluso se conocen ejemplos que contienen ligandos imidazol coordinados.¹¹⁴ Sin embargo, tan sólo se conoce otro ejemplo de un diperoxo-octamolibdato en la bibliografía, el complejo $[\text{NH}_4]_4[\text{Mo}_8\text{O}_{24}(\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,¹¹⁵ habiendo nuestro grupo de investigación reportado recientemente el primer ejemplo de tetraperoxo-octamolibdato.¹⁰⁴ El complejo **3** suponemos que se forma como paso intermedio en la preparación de las correspondientes especies oxodiperoxo, ya que la síntesis del complejo de imidazol $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{Im})(\text{H}_2\text{O})]$ a partir de un octamolibdato se ha descrito en la bibliografía.¹¹³ Desafortunadamente el aislamiento del complejo **3** ha sido accidental ya que no se dispone de unas condiciones de síntesis eficientes y todos los esfuerzos por conseguirlas han resultado improductivos, obteniéndose mezclas complejas en todos los casos.

3.2. Reacciones de epoxidación.

Una vez que se ha establecido el procedimiento para la obtención de los precursores de molibdeno, complejos $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(4\text{-MepyO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) y $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(3\text{-Mepz})_2]$ (**2**), en su forma pura, se procedió a investigar el comportamiento de los mismos como catalizadores en la reacción de epoxidación de olefinas. Se consideró de interés el analizar el comportamiento de algunos derivados octanucleares y realizar una comparación de su actividad con respecto a la observada con los derivados mononucleares. Dado que para el complejo **3**, $[\text{HIm}]_4[\text{Mo}_8(\text{O})_{24}(\text{O}_2)_2(\text{Im})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, no se ha podido establecer un procedimiento adecuado de síntesis, para efectuar este estudio se empleó el complejo $[\text{nBu}_4\text{N}]_4[\text{Mo}_8(\text{O})_{26}]$, preparado según un procedimiento descrito en la bibliografía.¹⁰⁶

Como oxidante de la reacción se ha empleado el peróxido de hidrógeno acuoso, como “oxidante verde” de acuerdo con las características y consideraciones ya comentadas en la introducción de este capítulo. Aunque en nuestro grupo de investigación se ha establecido previamente que el sustrato olefínico que mejores resultados da en las reacciones de epoxidación es el *cis*-cicloocteno,¹¹⁰ se han incluido en este estudio otros sustratos como son el ciclohexeno, el 1-octeno y el estireno. Como medio de la reacción se han utilizado tres líquidos iónicos que se diferencian en la longitud del grupo alquilo en forma de sales de hexafluorofosfato: hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio (Bmim-PF₆), hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazolio (Hmim-PF₆) y hexafluorofosfato de 1-octil-3-metilimidazolio (Omim-PF₆). Además se ha analizado la influencia de la presencia de un grupo hidróxido en la cadena alquílica de la posición 1 del anillo de imidazolio, mediante el uso del hexafluorofosfato de 1-(4-hidroxibutil)-3-metilimidazolio (BmimOH-PF₆).

En esta memoria no se incluye la discusión relativa a la optimización de los parámetros de la reacción, puesto que este proceso ha sido previo a esta memoria¹¹⁰ y está bien establecido en nuestro grupo de trabajo.^{94,95,104,105} Las condiciones experimentales de la reacción se incluyen específicamente en cada tabla de datos, pero de forma general son los que a continuación se especifican. La temperatura es un parámetro clave en estos procesos de epoxidación y tiene que ser lo suficientemente alta para que la reacción sea rápida, pero que a su vez permita la estabilidad de la especie catalítica. La temperatura óptima de reacción se ha fijado a 60 °C. La carga del catalizador es de un 2.5 % por mol de sustrato y el oxidante se añade en un exceso 3:1 con respecto al sustrato.

En primer lugar, pasaremos a describir los resultados obtenidos en la epoxidación utilizando el compuesto $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(4\text{-MepyO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) como catalizador, en tres líquidos iónicos distintos. Estos resultados se recogen en la tabla 1.[‡]

Tabla 1. Resultados obtenidos en la reacción de epoxidación utilizando como catalizador el complejo $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(4\text{-MepyO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**).^a

Entrada	Líquido Iónico	Alqueno	Conversión	Rendimiento	Selectividad
1	Bmim-PF ₆	<i>cis</i> -Cicloocteno	45 (91) ^b	38 (65) ^b	84 (72) ^b
2		Ciclohexeno	75	16	21
3		1-Octeno	18	1	6
4		Estireno	21	0	0
5	Hmim-PF ₆	<i>cis</i> -Cicloocteno	98 (98) ^b	49 (52) ^b	50 (53) ^b
6		Ciclohexeno	71	21	30
7		1-Octeno	11	5	46
8		Estireno	33	0	0
9	Omim-PF ₆	<i>cis</i> -Cicloocteno	75 (97) ^b	38 (50) ^b	51 (52) ^b
10		Ciclohexeno	76	26	34
11		1-Octeno	27	2	7
12		Estireno	26	0	0

^a Condiciones de reacción: 4 h, 60 °C, 0.025 mmol catalizador, 1 mmol de alqueno, 3 mmol H₂O₂ (aq, 30%) y 2 ml de líquido iónico. Rendimientos y conversiones calculados por GC. ^b Tiempo de reacción: 18 h.

Inicialmente, se ha fijado el tiempo de reacción en 4 h. Para este tiempo, si centramos la atención en los datos de rendimiento de la tabla 1 se observa que el sustrato que mejor se epoxida es el *cis*-cicloocteno, independientemente del líquido iónico utilizado (entradas 1, 5 y 9). Este hecho está de acuerdo con los resultados previos obtenidos en nuestro grupo para sistemas similares, donde este sustrato es uno de los que mejor se epoxida.¹¹⁰ En particular, los resultados con **1** como catalizador, que contiene el ligando 4-picolina-N-óxido, son mejores que los que se consiguen con piridina, 2,2'-bipiridina o 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina, pero no llegan a alcanzar los resultados que proporciona el ligando 3,5-dimetilpirazol (84 % de rendimiento en el líquido iónico Omim-PF₆).^{95b,110} Con respecto al sustrato ciclohexeno, los rendimientos son menores que con el *cis*-cicloocteno, hallándose en torno al 20 % de rendimiento del epóxido, a pesar de que los datos de conversión son ligeramente superiores al 70 %. Resultados similares han sido reportados por Burke para este alqueno con el sistema MoO₃/TBHP/Ligando N-dador.^{89c} Para los sustratos 1-octeno y estireno se puede decir que

[‡] De modo general en todas las tablas se ha incluido como datos la conversión (% del alqueno consumido), el rendimiento (% del alqueno epoxidado) y la selectividad (% de epóxido con relación al resto de los productos).

no hay formación de epóxido, aunque las conversiones están en torno al 20 %. Con respecto al primer sustrato, el resultado no es sorprendente puesto que las olefinas alquílicas terminales son menos ricas electrónicamente y son menos proclives a ser epoxidadas que otros alquenos, algo que es generalmente observado en los estudios sobre epoxidación. Igualmente el estireno es una olefina menos activa hacia la epoxidación para la cual tampoco se obtuvieron buenos resultados (4 % en Omim-PF₆) con el sistema de 3,5-dimetilpirazol.¹¹⁰ Estos resultados se resumen en la figura 9 donde se representa el rendimiento de epóxido para cada tipo de alqueno, clasificado por cada uno de los tres líquidos iónicos usados, en la reacción a 4 h catalizada por el complejo **1**. En este tipo de representación se pone de manifiesto de forma visual las conclusiones que acabamos de comentar relativas a los mejores resultados del *cis*-cicloocteno para cualquiera de los líquidos iónicos empleados.

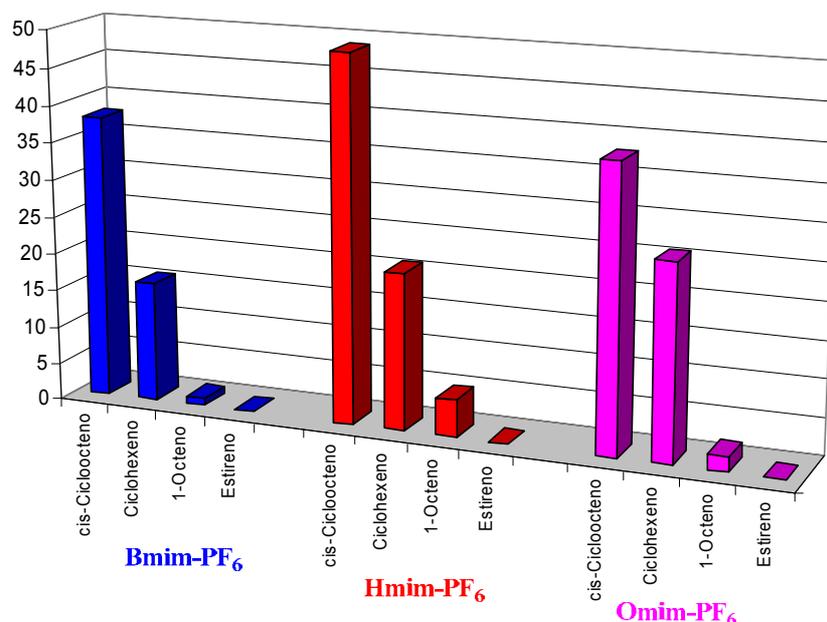


Figura 9. Representación del rendimiento de epóxido para cada tipo de alqueno, clasificado por líquido iónico, en la reacción a 4 h con el catalizador **1**.

Se consideró de interés el comprobar si un aumento del tiempo de reacción tenía efectos positivos en el rendimiento de la reacción y para ello se repitió la epoxidación del sustrato que proporciona mejores rendimientos, *cis*-cicloocteno, con un tiempo de reacción de 18 horas (Tabla 1), manteniendo constantes el resto de condiciones experimentales. En general, se puede apreciar una mejora de los resultados de rendimiento del epóxido que pasa de un valor en torno al 40 % hasta alrededor del 60 %. Cuando se aumentó el tiempo de

reacción a 24 h no se obtuvieron mejores resultados, algo que podía preverse sobre la base de los valores de conversión registrados a 18 h que son muy cercanos al 100 %.

Una de las ventajas del uso de los líquidos iónicos es la posibilidad de efectuar, en principio de forma fácil, el reciclado del conjunto catalizador más líquido iónico. Con el substrato *cis*-cicloocteno se ha estudiado si este proceso de reciclado es factible usando el complejo **1** como catalizador y los tres líquidos iónicos (tabla 2). Como se puede observar en la tabla, el rendimiento de la reacción disminuye notablemente al cabo de tres ciclos para cualquiera de los tres líquidos iónicos. Una posible explicación de este hecho podría ser debida al comportamiento en disolución de los oxodiperoxocomplejos $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{L})_2]$. El ligando L que ocupa la posición *trans* con respecto al grupo oxo es lábil y existe un equilibrio de disociación del mismo en disolución. Ello haría que en el proceso de extracción del epóxido (paso previo a la realización de un nuevo ciclo, ver detalles experimentales en el apartado 2.8. de este capítulo) parte del ligando se eliminaría del seno de la reacción. La disminución del ligando provocaría un aumento de la acidez del centro metálico que conllevaría una disminución de la efectividad del catalizador y un aumento de la posibilidad de hidrólisis del epóxido.

Tabla 2. Resultados obtenidos para el proceso de reciclado en la reacción de epoxidación utilizando como catalizador $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(4\text{-MepyO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**).^a

Reciclado	Líquido Iónico	Alqueno	Conversión	Rendimiento	Selectividad
1	Bmim-PF ₆	<i>cis</i> -Cicloocteno	98	56	57
2			70	38	54
3			45	35	78
1	Hmim-PF ₆	<i>cis</i> -Cicloocteno	65	48	74
2			63	42	67
3			58	21	36
1	Omim-PF ₆	<i>cis</i> -Cicloocteno	86	42	49
2			45	38	84
3			45	23	51

^a Condiciones de reacción: 4 h, 60 °C, 0.025 mmol catalizador, 1 mmol olefina, 3 mmol H₂O₂ (aq, 30 %) y 2 ml de líquido iónico. Rendimientos y conversiones calculados por GC.

A continuación se describen los resultados obtenidos en la reacción de epoxidación del mismo conjunto de olefinas pero utilizando el complejo $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(3\text{-Mepz})_2]$ (**2**) como catalizador. La tabla 3 recoge los resultados obtenidos, mientras que en la figura 10 se representa el rendimiento de epóxido para cada substrato olefínico, clasificado por cada uno de los tres líquidos iónicos usados, en la reacción a 4 h catalizada por el complejo **2**. En la

figura se observa con claridad que, al igual que ocurría con **1**, los mejores resultados se obtienen con el sustrato *cis*-cicloocteno, mientras que para el resto de las demás olefinas los rendimientos son muy bajos y se puede considerar que no hay epoxidación.

Tabla 3. Resultados obtenidos en la reacción de epoxidación utilizando como catalizador el complejo $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(3\text{-Mepz})_2]$ (**2**).^a

Entrada	Líquido Iónico	Alqueno	Conversión	Rendimiento	Selectividad
1	Bmim-PF ₆	<i>cis</i> -Cicloocteno	53 (97) ^b	43 (54) ^b	81 (56) ^b
2		Ciclohexeno	73	6	8
3		1-Octeno	12	1	8
4		Estireno	43	0	0
5	Hmim-PF ₆	<i>cis</i> -Cicloocteno	98 (98) ^b	49 (50) ^b	50 (51) ^b
6		Ciclohexeno	81	2	3
7		1-Octeno	100	2	2
8		Estireno	60	0	0
9	Omim-PF ₆	<i>cis</i> -Cicloocteno	78 (98) ^b	78 (79) ^b	100 (81) ^b
10		Ciclohexeno	86	3	4
11		1-Octeno	36	8	22
12		Estireno	22	0	0

^a Condiciones de reacción: 4h, 60 °C, 0.025 mmol catalizador, 1 mmol alqueno, 3 mmol H₂O₂ (aq, 30 %) y 2 ml de líquido iónico. Rendimientos y conversiones calculados por GC.

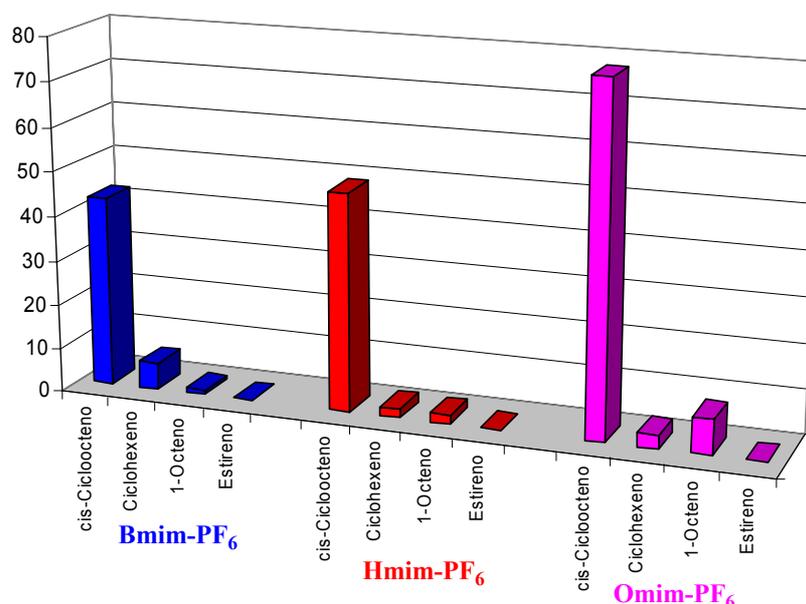


Figura 10. Representación del rendimiento de epóxido para cada tipo de alqueno, clasificado por líquido iónico, en la reacción a 4 h con el catalizador **2**.

El mejor rendimiento del epóxido lo encontramos con el líquido iónico Omim-PF₆, 78 %, con una selectividad del 100 % hacia dicho producto. Este resultado es mejor que el obtenido con el catalizador **1** y se encuentra entre los rendimientos que se han observado en nuestro grupo para el sistema análogo con el ligando pirazol (63 %) y con el 3,5-dimetilpirazol (84 %) en este mismo líquido iónico.^{95b,110} Una de las posibles razones de esta completa selectividad es que la inmiscibilidad del líquido iónico con el agua aumenta conforme aumenta la longitud de la cadena alquílica del líquido iónico. Este hecho reduciría considerablemente la cantidad de agua presente en el medio de reacción y por tanto disminuiría la apertura del epóxido por hidrólisis como reacción secundaria.^{95b,110}

De la misma manera que se hizo con **1**, se repitió la epoxidación del sustrato *cis*-cicloocteno con el catalizador **2**, con un tiempo de reacción de 18 horas, manteniendo constantes el resto de condiciones experimentales, pero en este caso no se observó un cambio significativo en los rendimientos de epóxido (Tabla 3).

Tabla 4. Resultados obtenidos para el proceso de reciclado en la reacción de epoxidación utilizando como catalizador [Mo(O)(O₂)₂(3-Mepz)₂] (**2**).^a

Reciclado	Líquido Iónico	Alqueno	Conversión	Rendimiento	Selectividad
1	Bmim-PF ₆	<i>cis</i> -Cicloocteno	98	53	54
2			98	48	49
3			97	36	37
4			87	44	51
5			86	33	38
1	Hmim-PF ₆	<i>cis</i> -Cicloocteno	98	49	50
2			98	55	56
3			97	65	67
4			96	53	55
5			96	44	46
6			96	33	34
1	Omim-PF ₆	<i>cis</i> -Cicloocteno	98	78	80
2			98	80	82
3			98	59	60
4			98	51	52
5			98	48	49
6			98	43	44
7			98	33	34

^a Condiciones de reacción: 4 h, 60 °C, 0.025 mmol catalizador, 1 mmol olefina, 3 mmol H₂O₂ (aq, 30 %) y 2 ml de líquido iónico. Rendimientos y conversiones calculados por GC.

También con el complejo **2** se ha investigado el proceso de reciclado del conjunto líquido iónico más catalizador para los tres líquidos iónicos analizados. Los resultados se recogen en la tabla 4 (página anterior). Aunque en este caso es posible realizar un mayor número de ciclos, igualmente se observa un decaimiento del rendimiento hacia el epóxido conforme se aumenta el número de los mismos. Este hecho se podría justificar de forma análoga a como lo hicimos para el reciclado del sistema con el complejo **1**.

Se ha considerado conveniente preparar un líquido iónico que contenga un grupo hidróxido en el átomo de carbono terminal de la cadena alquílica de la posición 1 del anillo de imidazolio para estudiar si la presencia de este grupo funcional tiene alguna influencia en la reacción de epoxidación. En la tabla 5 se muestran los resultados obtenidos al utilizar los compuestos $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(4\text{-MepyO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) y $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(3\text{-Mepz})_2]$ (**2**) como catalizadores en el líquido iónico BmimOH-PF₆, con las mismas condiciones experimentales que se han utilizado en la reacción de epoxidación llevada a cabo en el resto de los líquidos iónicos. En este caso no se ha estudiado la olefina 1-octeno debido a los pobres resultados obtenidos con este sustrato en los líquidos iónicos Bmim-PF₆, Hmim-PF₆ y Omim-PF₆. En la figura 11 se muestra la representación del rendimiento de epóxido para cada sustrato olefínico en el líquido iónico BmimOH-PF₆, en la reacción a 4 h catalizada por los complejos **1** y **2**.

Tabla 5. Resultados obtenidos en la reacción de epoxidación en el líquido iónico BmimOH-PF₆, utilizando como catalizadores los compuestos $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(4\text{-MepyO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) y $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(3\text{-Mepz})_2]$ (**2**).^a

Entrada	Líquido Iónico	Alqueno	Conversión		Rendimiento		Selectividad	
			1	2	1	2	1	2
1		<i>cis</i> -Cicloocteno	98	51	65	44	66	80
2	BmimOH-PF ₆	Ciclohexeno	99	99	77	66	78	67
3		Estireno	78	61	37	46	47	75

^a Condiciones de reacción: 4 h, 60 °C, 0.025 mmol catalizador, 1 mmol olefina, 3 mmol H₂O₂ (aq, 30 %) y 2 ml de líquido iónico. Rendimientos y conversiones calculados por GC.

En este líquido iónico encontramos los mejores resultados para la epoxidación de ciclohexeno con rendimientos de 77 y 66 % para los catalizadores **1** y **2**, respectivamente. Este hecho contrasta con lo observado para el resto de los líquidos iónicos analizados, con los que se alcanzaban rendimientos muy pobres. Con este líquido iónico la producción del

epóxido del sustrato ciclohexeno es incluso superior a la que se obtiene para el sustrato que mejores rendimientos ha producido hasta ahora, el *cis*-cicloocteno, como puede observarse claramente en la figura 11. Por otro lado, merece la pena destacar que con el BmimOH-PF₆ se produce un rendimiento moderado del epóxido del estireno (en torno al 40 %), sustrato que con el resto de los líquidos iónicos no se epoxidaba. Este rendimiento en epóxido de estireno es mejor que el obtenido previamente en nuestro grupo con el sistema MoO₃/UHP en Bmim-PF₆,^{94a,110} y es del mismo orden de magnitud que el observado por Burke con el sistema MoO₃/TBHP/piridina quiral.^{89b} En la introducción de este capítulo ya se ha indicado que cada vez son más los estudios donde se evidencia la existencia de interacciones entre el sustrato o el catalizador y el líquido iónico y la necesidad de tener un mayor conocimiento de las mismas para optimizar el proceso catalítico. Estos resultados con el BmimOH-PF₆ claramente indican que la presencia del grupo funcional hidroxilo juega un determinado papel en el proceso de epoxidación. Sin embargo, con los datos que tenemos en la actualidad no podemos racionalizar esta variación en los resultados observados con respecto al resto de líquidos iónicos estudiados.

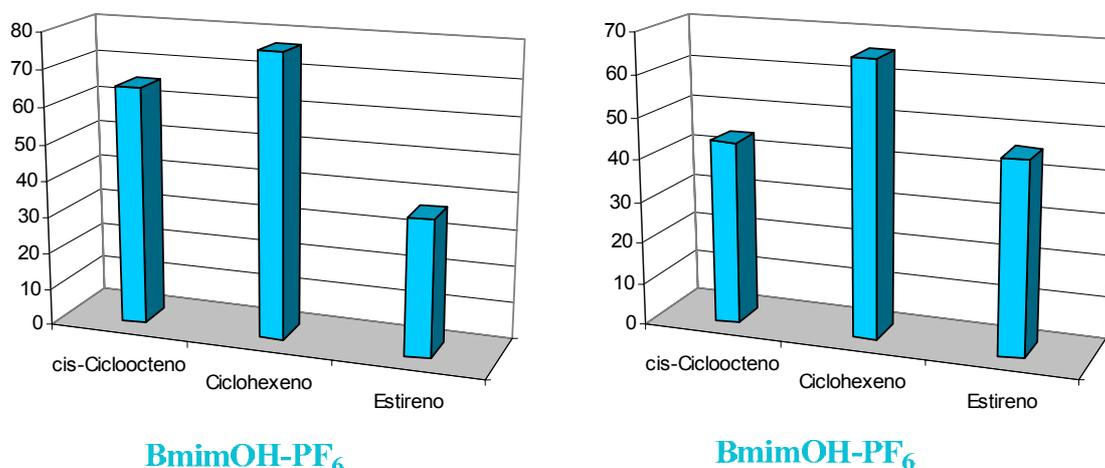


Figura 11. Representación del rendimiento de epóxido para cada tipo de alqueno utilizando como líquido iónico BmimOH-PF₆ con los catalizadores **1** (izquierda) y **2** (derecha).

Como los intentos para preparar el complejo [HIm]₄[Mo₈(O)₂₄(O₂)₂(Im)₂]₃·3H₂O (**3**) con una ruta sintética bien establecida y con buenos rendimientos no fueron positivos, se decidió preparar un octamolibdato, [tBu₄N]₄[Mo₈(O)₂₆],¹⁰⁶ y llevar a cabo un estudio de su efectividad como catalizador en la epoxidación de alquenos, con las mismas condiciones de

reacción aplicadas para los complejos **1** y **2**. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 6, mientras que en la figura 12 podemos observar de una forma más clara dichos resultados.

Tabla 6. Resultados obtenidos en la reacción de epoxidación utilizando como catalizador el compuesto $[\text{nBu}_4\text{N}]_4[\text{Mo}_8(\text{O})_{26}]$.^a

Entrada	Líquido Iónico	Alqueno	Conversión	Rendimiento	Selectividad
1	Bmim-PF ₆	<i>cis</i> -Cicloocteno	79	41	52
2		Ciclohexeno	63	47	97
3		1-Octeno	22	1	5
4		Estireno	33	0	0
5	Hmim-PF ₆	<i>cis</i> -Cicloocteno	99	32	32
6		Ciclohexeno	71	2	3
7		1-Octeno	50	2	4
8		Estireno	60	0	0
9	Omim-PF ₆	<i>cis</i> -Cicloocteno	98	22	23
10		Ciclohexeno	66	3	5
11		1-Octeno	36	8	22
12		Estireno	22	0	0

^a Condiciones de reacción: 4 h, 60 °C, 0.025 mmol catalizador, 1 mmol olefina, 3 mmol H₂O₂ (aq, 30 %) y 2 ml de líquido iónico. Rendimientos y conversiones calculados por GC.

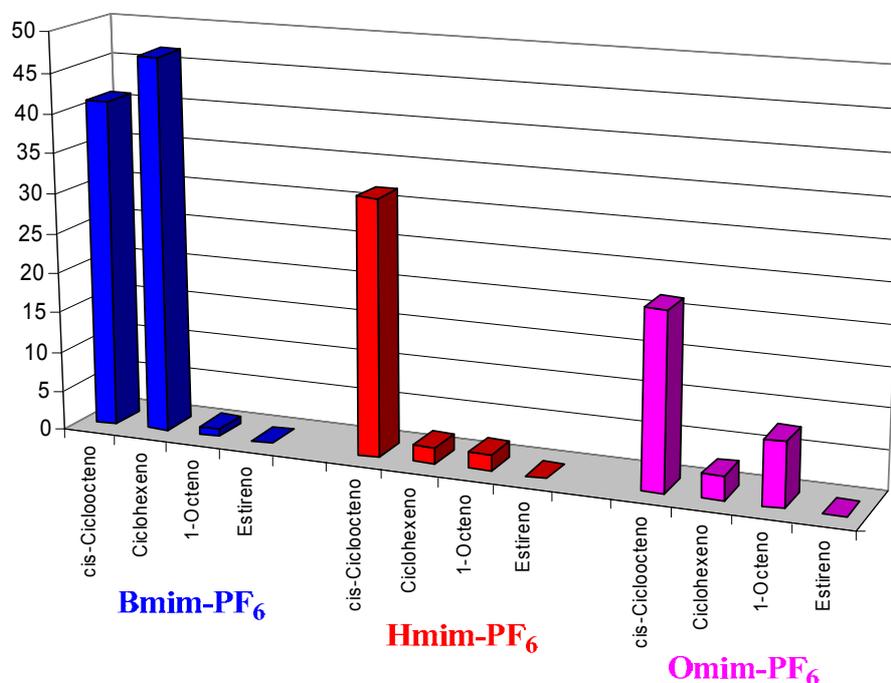


Figura 12. Representación del rendimiento de epóxido para cada tipo de alqueno, clasificado por líquido iónico, en la reacción a 4 h con el catalizador $[\text{nBu}_4\text{N}]_4[\text{Mo}_8(\text{O})_{26}]$.

Como se deduce de la inspección de los datos de la tabla o directamente de la figura, el sustrato para el que se obtienen rendimientos moderados en todos los casos es el *cis*-cicloocteno (entradas 1, 5 y 9). Estos rendimientos no mejoran en ningún caso los que se han obtenido para los derivados **1** y **2**. Del mismo modo, se estudió con este catalizador, $[\text{Bu}_4\text{N}]_4[\text{Mo}_8(\text{O})_{26}]$, el empleo del líquido iónico BmimOH-PF₆, pero los resultados en la reacción de epoxidación de *cis*-cicloocteno fueron muy pobres. Por estas razones, el estudio de otros sistemas de tipo polioxomolibdato no se continuaron investigando.

Para terminar este capítulo resumiremos brevemente los resultados más sobresalientes de nuestro estudio sobre la epoxidación de olefinas con peróxido de hidrógeno en varios líquidos iónicos, catalizada por varios oxocomplejos de molibdeno. Las conversiones y los rendimientos a epóxido mayores se encuentran siempre con el sustrato *cis*-cicloocteno en los líquidos iónicos Bmim-PF₆, Hmim-PF₆ y Omim-PF₆ en las reacciones catalizadas por los derivados $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(4\text{-MepyO})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**1**) y $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(3\text{-Mepz})_2]$ (**2**) (entradas 1, 5 y 9 de las tablas 1 y 3). El mejor resultado con una selectividad completa se encuentra en el caso correspondiente al uso del líquido iónico Omim-PF₆ con el catalizador **2** en la reacción a 4 h (entrada 9, tabla 3), lo cual parece indicar que la presencia del ligando 3-metilpirazol ofrece una mayor protección a la hidrólisis del epóxido frente a la 4-picolina-N-óxido. Asimismo, dicha protección es máxima en el caso del Omim-PF₆ ya que la solubilidad del agua en el líquido iónico disminuye al aumentar la cadena alquílica del mismo.^{95b,110}

Cuando se hace uso del líquido iónico BmimOH-PF₆, se observa un aumento, en general, en los rendimientos de epóxido para cualquiera de los sustratos analizados (tabla 5) con los catalizadores **1** y **2**. Este aumento es claramente significativo para los sustratos ciclohexeno (alrededor del 70 %, entrada 2 de la tabla 5) y estireno (alrededor del 40 %, entrada 3 de la tabla 5), para los que, con el resto de los líquidos iónicos, se obtenían resultados muy pobres.

CAPÍTULO II

1. Introducción.

Este capítulo tiene su origen en una colaboración científica con el grupo de investigación del profesor Claudio Pettinari de la Universidad de Camerino (Italia), que posteriormente se concretó en una Acción Integrada hispano-italiana (HI2006-0125). Gracias a ella se pudo realizar una estancia en dicha Universidad a partir de la cual se programó una línea de trabajo consistente en aunar la experiencia del grupo de trabajo italiano en la síntesis de ligandos con nuestra experiencia en las reacciones llevadas a cabo en medios no convencionales.

El objetivo sería preparar complejos metálicos con ligandos acilpirazonato y proceder al estudio de su actividad catalítica en reacciones de oxidación. Inicialmente, se consideraron dos sistemas objeto de estudio en los que nuestro grupo de investigación poseía experiencia. El primero consistía en la síntesis de complejos de molibdeno en alto estado de oxidación que pudieran ser activos en reacciones de epoxidación de olefinas realizadas en líquidos iónicos. El segundo pretendía preparar complejos de cobre con ligandos acilpirazonato que contuvieran cadenas alquílicas perfluoradas con objeto de estudiar la oxidación de alcoholes en dióxido de carbono supercrítico.

Los resultados que se presentan en este capítulo se corresponden con la investigación realizada con el primer sistema, que, aunque no ha dado los frutos esperados en la parte de catálisis, ha permitido la síntesis, la caracterización y el estudio de las propiedades de varios dioxocompuestos de molibdeno(VI) con ligandos acilpirazonato. De este modo, el contenido del presente capítulo se engloba dentro del esquema general de la memoria, que como indicábamos al inicio de la misma, está dedicada al estudio de oxocompuestos de molibdeno(VI) y sus posibles aplicaciones como catalizadores.

1.1. Ligandos acilpirazonato.

Los compuestos 1-alquil-3-alquil-4-acilpirazol-5-ona, comúnmente denominados acilpirazonas, son una clase de β -dicetonas constituidas en su forma enólica por un anillo de 1-alquil-3-alquil-5-hidroxipirazol, que a su vez contiene como sustituyente en la posición 4 un grupo alquilcarbonilo (Figura 1).

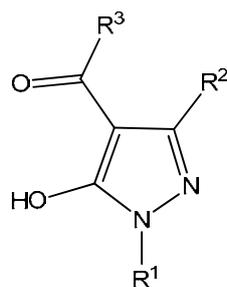


Figura 1. Estructura general de las acilpirazolonas en su forma enólica.

En este capítulo utilizaremos las abreviaturas que son usuales para este tipo de compuestos. Éstas emplean HQ para designar a los mismos añadiendo un superíndice con los grupos R^1 , R^2 y R^3 para indicar la acilpirazolona sustituida. Por lo general $R^1 = \text{Ph}$ y $R^2 = \text{Me}$ y en ese caso sólo habría que designar al grupo R^3 en el superíndice (Figura 2).

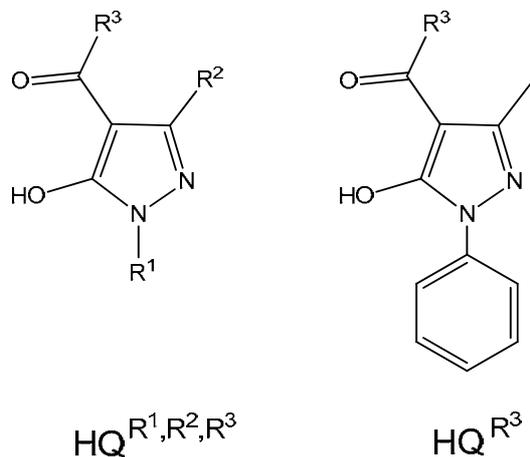
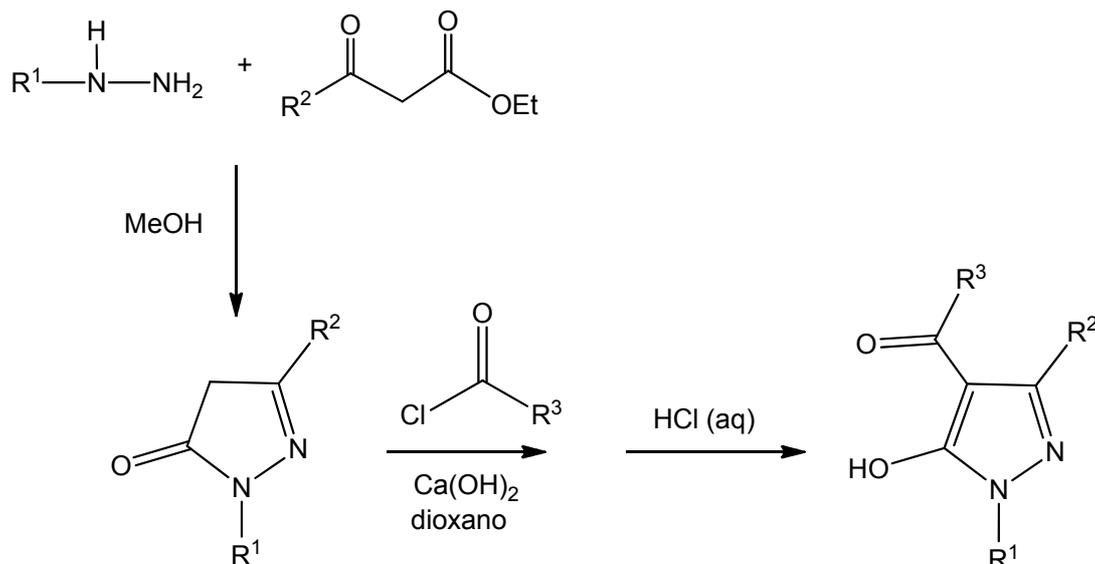


Figura 2. Abreviaturas de las acilpirazolonas en su forma enólica.

La primera síntesis de una acilpirazolona apareció a finales del siglo XIX,¹¹⁶ sin embargo, no fue hasta 1959 cuando Jensen describió un procedimiento apropiado de preparación de los compuestos 1-fenil-3-metil-4-acilpirazol-5-ona.¹¹⁷ Este procedimiento de síntesis clásico es el que se suele utilizar, con pequeñas variaciones, en la preparación de este tipo de compuestos. Consiste en una primera condensación entre la fenilhidracina y el 3-oxobutanoato de etilo que genera la 1-fenil-3-metilpirazol-5-ona y una posterior acilación de ésta con el correspondiente cloruro de acilo. La acilación se lleva a cabo en medio básico y dioxano a reflujo y se produce en la posición 4 del anillo. En el tratamiento posterior con una disolución ácida acuosa se obtiene la acilpirazolona en forma de un sólido pulverulento, insoluble en agua (Esquema 1). Aunque éste es el procedimiento general de síntesis, son

necesarias modificaciones del mismo en casos particulares, como cuando se necesita introducir grupos alquílicos perfluorados en R^3 o se requiere que el sustituyente R^1 sea distinto del fenilo. La sustitución del metilo en la posición 3 por otro sustituyente es algo más compleja desde el punto de vista sintético, pero puede afirmarse que los grupos R^1 , R^2 o R^3 pueden seleccionarse con objeto de diseñar el compuesto adecuado con las características electrónicas y estéricas deseadas.¹¹⁸



Esquema 1. Procedimiento de síntesis clásico de las acilpirazolonas.

Los derivados de acilpirazolona en su forma neutra existen en disolución en varias formas tautoméricas, siendo la forma enólica representada en la Figura 1 la más importante en disolventes poco polares. Mediante el tratamiento con una base, como NR_3 , KOH , o NaOMe , se obtiene la forma aniónica que es la que puede actuar como ligando acilpirazolonato coordinándose a un centro metálico. En complejos mononucleares, estos ligandos actúan en la gran mayoría de los casos como bidentados monoaniónicos O-donadores con características similares a otras dicetonas relacionadas (Figura 3).

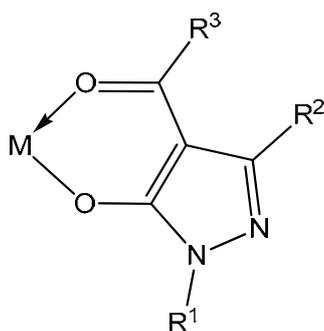


Figura 3. Esquema de coordinación más frecuente de los ligandos acilpirazolonato.

Son varias las diferencias con respecto a las β -dicetonas o, en concreto, al ligando acetilacetonato. La más importante es la asimetría del ligando quelatante debida obviamente a la presencia del anillo de pirazol y a la diferente capacidad donadora de las distintas agrupaciones CO del grupo acilo y CO del sustituyente hidróxido del pirazol. Por otra parte, cuando el grupo R^1 es un sustituyente aromático la creación de un sistema π conjugado permite una mayor estabilización de los derivados metálicos gracias a una mejor capacidad quelante que la que se da con las β -dicetonas clásicas. En lo que concierne a las aplicaciones de los ligandos acilpirazonato hay que señalar que, aprovechando la estabilidad que presentan los complejos que forman con los metales, se han utilizado para la extracción y separación de metales de transición¹¹⁹, de iones en medios acuosos o como reactivos quelatantes en la determinación analítica por espectroscopía de metales a escala traza.¹¹⁸

Se conocen complejos con estos ligandos para la gran mayoría de los elementos del bloque *d* y de los elementos metálicos de los bloques *s* y *p*. Como los resultados que se discutirán a continuación en esta memoria se refieren a complejos de molibdeno, nos referiremos aquí brevemente a los pocos antecedentes que se conocen con este metal. Los primeros ejemplos en la bibliografía de complejos de Mo-acilpirazonona están relacionados con investigaciones de procesos de extracción de metales y los compuestos preparados responden a la formulación general $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$.¹²⁰ En este tipo de estudios se caracteriza, por ejemplo, el primer dioxocompuesto de molibdeno(VI) mediante difracción de rayos X.¹²¹ Años más tarde se describen otros ejemplos de dioxocompuestos de molibdeno(VI) siempre con la misma agrupación *cis*- $[\text{Mo}(\text{O})_2]^{2+}$ y que contienen o bien ligandos acilpirazonato $\text{Q}^{\text{R}}\text{-Q}^{\text{R}}$ tetradentados¹²² o bien ligandos estándar Q^{R} .¹²³ En este último caso, también se llevó a cabo la caracterización estructural de complejos de fórmula general $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$, que se obtienen a través de la reacción entre una disolución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, acidificada con HCl, y una disolución del compuesto HQ^{R} en etanol. Con respecto a complejos donde el molibdeno se encuentre en un estado de oxidación inferior a VI, las referencias son escasas y dispersas. Se han descrito, por ejemplo, nitrosil derivados de molibdeno con fórmulas $[\text{Mo}(\text{NO})(\text{CN})_3(\text{HQ}^{\text{Ph}})(\text{H}_2\text{O})]$ y $[\text{Mo}(\text{NO})_2(\text{Q}^{\text{Pr}})_2]$,¹²⁴ y por otro lado se ha detectado la formación de complejos de molibdeno(V) mediante medidas de resonancia de espín electrónico.¹²⁵

Más relacionado con el tema que nos ocupa se encuentran los ejemplos descritos acerca de la participación de diversos complejos con estos ligandos como catalizadores en diversas reacciones de oxidación. Por ejemplo, se ha descrito la utilización de derivados de cerio que son activos en la oxidación de alcoholes con oxígeno.¹²⁶ En fechas recientes ha

aparecido en la bibliografía un artículo en el que se describe el empleo de oxocomplejos de vanadio(IV) que depositados sobre zirconia se pueden emplear como catalizadores de la reacción de oxidación de estireno con peróxido de hidrógeno, en ausencia de disolvente. En este sistema, es posible reciclar hasta tres veces el catalizador sin pérdida apreciable de su actividad.¹²⁷ Estos resultados tienen como precedente un trabajo realizado por el grupo del profesor Pettinari, donde se describe una serie de compuestos de formulación $[V(O)(Q^R)_2]$ y $[V(O)(Q^R)_2(H_2O)]$. La actividad catalítica de estos derivados de vanadio se investigó en la reacción de oxidación de diversos substratos olefínicos (estireno, α -metilestireno, *cis*- β -metilestireno) con peróxido de hidrógeno. En general se observó una actividad alta y una selectividad moderada para la formación del benzaldehído que variaba en función del substrato de partida y de los tiempos de reacción.¹²⁸

2. Materiales y métodos experimentales.

2.1. Consideraciones generales.

Todas las preparaciones de los compuestos, así como el resto de las operaciones, se han realizado bajo atmósfera inerte. Los disolventes empleados se han desoxigenado, siguiendo las técnicas convencionales para este tipo de trabajo. Los reactivos empleados se han obtenido de fuentes comerciales (Aldrich). Los compuestos de tipo acilpirazolona (Figura 4) se sintetizaron en los laboratorios del grupo de investigación del profesor Claudio Pettinari de la Universidad de Camerino (Italia), siguiendo el método de síntesis clásico comentado en la sección precedente. El compuesto $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ se ha preparado siguiendo el procedimiento descrito en bibliografía.¹²⁹

El resto de los detalles experimentales son idénticos a los incluidos en el apartado 2.1 del capítulo I de esta memoria y por tanto no se incluyen en este apartado para evitar la duplicidad.

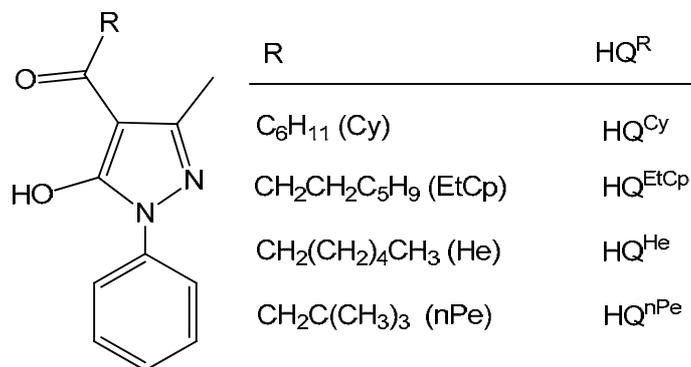


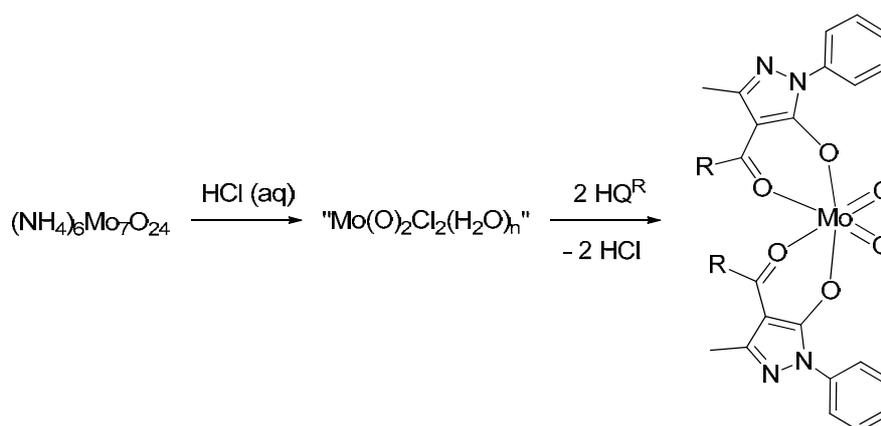
Figura 4. Compuestos de tipo acilpirazolona utilizados en esta memoria.

2.2. Síntesis general de los compuestos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$.

Primera ruta sintética:

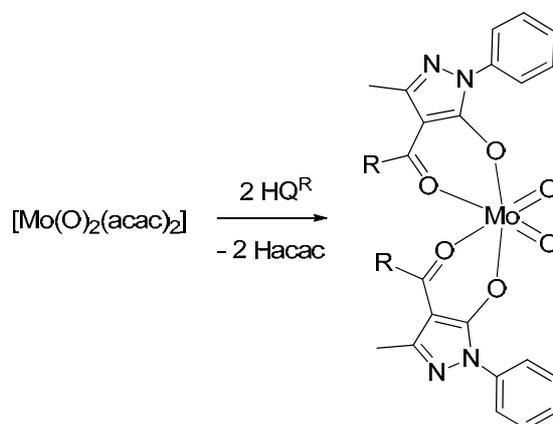
En un matraz de fondo redondo se añaden 0.50 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.38 mmol) y se disuelven en una mezcla previamente preparada de 0.4 ml de HCl 2M y 30 ml de agua. La disolución incolora se calienta a 70 °C. Una vez alcanzada la temperatura se añade sobre esta disolución a través de un embudo lateral, gota a gota, una disolución del compuesto HQ^R

(0.75 mmol) en 15 ml de etanol. Una vez terminada la adición se agita la mezcla durante 12 horas y se deja enfriar a temperatura ambiente. Se obtiene una suspensión formada por una disolución incolora y un sólido amarillo pulverulento. Se separa el sólido mediante filtración, se lava con acetona y éter dietílico y se seca a vacío. El sólido amarillo resultante se puede recrystalizar de disoluciones concentradas de CH_2Cl_2 . Los rendimientos obtenidos de los compuestos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$ son bajos, por ello se investigaron otras rutas sintéticas.



Segunda ruta sintética:

En un matraz de fondo redondo, se disuelven 0.16 g de $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (0.50 mmol) en aproximadamente 20 ml de diclorometano junto con 2 equivalentes del ligando HQ^{R} . La disolución resultante de color amarillo se deja agitando durante toda la noche a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, se obtiene una disolución amarilla que llevamos hasta sequedad y lavamos con éter de petróleo. El sólido amarillo resultante presenta los mismos espectros de IR y de RMN que los obtenidos de los compuestos preparados a través de la primera ruta sintética, siendo los rendimientos apreciablemente mejores. A través de esta ruta sintética se prepararon los compuestos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{He}})_2]$, $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{Cy}})_2]$, $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{EtCp}})_2]$ y $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{nPe}})_2]$. La recrystalización se lleva a cabo en diclorometano a $-20\text{ }^\circ\text{C}$.



[Mo(O)₂(Q^{Hc})₂]. Sólido amarillo obtenido con un rendimiento del 76 %.

IR (cm⁻¹, KBr): 2928 (f), 2862 (mf), 1603 (mf), 1568 (mf), 1526 (mf), 1485 (mf), 1443 (mf), 1384 (mf), 1033 (d), 1077 (mf), 990 (d), 941 (f), 913 (f), 849 (d), 797 (d), 760 (f), 742 (d), 685 (d), 654 (d), 632 (d), 507 (d), 461 (d).

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300 Hz): δ = 7.80 (d, J = 8.1 Hz, 2H arom orto); 7.54 (d, J = 8.1 Hz, 2H arom meta); 7.39 (d, J = 8.1 Hz, 1H arom para); 2.82 (t, J = 6.1 Hz, 2H, CH₂ cadena alifática); 2.52 (s, 3H, CH₃); 1.56-0.85 (varios multipletes, 10H, CH₂); 0.70 (t, 3H, CH₃ cadena alifática). ¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 75.47 Hz): δ = 197.6 (s, C=O); 160.1 (s, C-O); 148.6 (s, C ipso); 137.3 (s, C-CH₃); 129.0 (s, CH arom meta); 126.9 (s, CH arom para); 121.5 (s, CH arom orto); 108.6 (s, C=C pirazol); 38.5 (s, CH₂ cadena alifática); 31.5 (s, CH₂ cadena alifática); 28.8 (s, CH₂ cadena alifática); 24.8 (s, CH₂ cadena alifática); 22.3 (s, CH₂ cadena alifática); 16.2 (s, CH₃); 13.7 (s, CH₃ cadena alifática).

Análisis elemental calculado para C₃₄H₄₂MoN₄O₆: C, 58.45; H, 6.06; N, 8.02. Experimental: C, 57.00; H, 5.95; N, 8.07 %.

[Mo(O)₂(Q^{Cy})₂]. Sólido amarillo obtenido con un rendimiento del 64 %.

IR (cm⁻¹, KBr): 3455 (a), 2932 (f), 2853 (d), 1601 (mf), 1562 (mf), 1527 (mf), 1485 (mf), 1441 (mf), 1261 (f), 1082 (mf), 1027 (f), 983 (d), 937 (f), 913 (f), 821 (f), 801 (f), 759 (f), 716 (d), 689 (d), 659 (d), 632 (d), 501 (d), 468 (d).

¹H RMN (CD₂Cl₂, 300 Hz): δ = 7.75 (d, J = 8.1 Hz, 2H arom orto); 7.41 (d, J = 8.1 Hz, 2H arom meta); 7.28 (d, J = 8.1 Hz, 1H arom para); 2.95 (t, J = 7.5 Hz, 1H, CH Cy); 2.41 (s, 3H, CH₃); 1.18-2.09 (varios multipletes, 10H, Cy). ¹³C{¹H} RMN (CD₂Cl₂, 75.47 Hz): δ = 191.7 (s, C=O); 150.2 (s, C-O); 139.2 (s, C ipso); 128.4 (s, C-CH₃); 120.0 (s, CH arom meta); 117.9 (s, CH arom para); 112.6 (s, CH arom orto); 98.2 (s, C=C pirazol); 36.9 (s, CH Cy); 20.3 (s, CH₂ Cy); 20.1 (s, CH₂ Cy); 6.9 (s, CH₃).

Análisis elemental calculado para C₃₄H₄₄MoN₄O₈: C, 58,79; H, 5,51; N, 8,07. Experimental: C, 58.58; H, 5.59; N, 7.90 %.

[Mo(O)₂(Q^{EtCp})₂]. Sólido amarillo obtenido con un rendimiento del 70 %.

IR (cm⁻¹, KBr): 2940 (f) δ =, 2857 (f), 1608 (mf), 1568 (mf), 1527 (mf), 1485 (mf), 1443 (mf), 1384 (f), 1077 (f), 1062 (f), 940 (f), 913 (f), 852 (d), 766 (f), 756 (d), 689 (d), 659 (d), 630 (d), 503 (d), 468 (d).

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 300 Hz): $\delta = 7.76$ (d, $J = 8.1$ Hz, 2H arom orto); 7.43 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H arom meta); 7.28 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H arom para); 2.72 (pseudo-c, $J = 7.5$ Hz, 2H, CH_2 cadena alifática); 2.41 (s, 3H, CH_3); 1.60-0.90 (varios multipletes, 11H, CH_2 cadena alifática, CH y CH_2 ciclopentano). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 75.47 Hz): $\delta = 198.1$ (s, C=O); 160.4 (s, C-O); 148.9 (s, C ipso); 137.7 (s, C- CH_3); 129.4 (s, CH arom meta); 127.4 (s, CH arom para); 122.0 (s, CH arom orto); 107.5 (s, C=C pirazol); 40.0 (s, CH ciclopentano); 38.1 (s, CH_2 cadena alifática); 32.9 (s, CH_2 ciclopentano); 31.5 (s, CH_2 cadena alifática); 25.4 (s, CH_2 ciclopentano); 16.6 (s, CH_3).

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{38}\text{H}_{52}\text{MoN}_4\text{O}_6$: C, 59.31; H, 5.93; N, 7.40. Experimental: C, 59.59; H, 5.77; N, 7.77 %.

[Mo(O) $_2$ (Q^{nPe}) $_2$]. Sólido amarillo con un rendimiento del 43 %.

IR (cm^{-1} , KBr): 2958 (f), 2870 (d), 1603 (mf), 1568 (mf), 1527 (mf), 1485 (mf), 1443 (mf), 1226 (mf), 1158 (d), 1077 (mf), 939 (d), 913 (f), 814 (d), 757 (f), 689 (d), 652 (d), 637 (d), 505 (d), 472 (d).

^1H RMN (CD_2Cl_2 , 300 Hz): $\delta = 7.80$ (d, $J = 8.1$ Hz, 2H arom orto); 7.47 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H arom meta); 7.33 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H arom para); 2.71 (sistema AB, 2H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2.55 (s, 3H, CH_3); 0.99 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (CD_2Cl_2 , 75.47 Hz): $\delta = 199.1$ (s, C=O); 162.1 (s, C-O); 150.5 (s, C ipso); 139.2 (s, C- CH_3); 130.9 (s, CH arom meta); 128.8 (s, CH arom para); 123.5 (s, CH arom orto); 110.6 (s, C=C pirazol); 51.7 $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$; (s, 34.4 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 31.5 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 18.7 (s, CH_3).

2.3. Detalles de la utilización de la base de datos cristalográfica de Cambridge (CSD).

Para realizar el estudio de los parámetros estructurales característicos de los dioxocompuestos de molibdeno(VI) con geometría octaédrica se hizo uso de la base de datos de *Cambridge Structural Database* (CSD), Cambridge Crystallographic data Centre, (<http://www.ccdc.cam.ac.uk/>) en su versión 5.31.¹⁰⁹ La exploración de la información estructural en la base de datos (actualizada hasta noviembre de 2011) se llevó a cabo mediante el uso del programa Conquest 1.14. La búsqueda se realizó en complejos de molibdeno con dos grupos oxo con estructuras de rayos X de calidad apropiada ($R \leq 0.075$), que no presentaran errores, ni desorden, ni fueran estructuras poliméricas. Con estos requisitos se

encontraron 1184 ítems, que se redujeron a 504 tras eliminar las estructuras binucleares con la agrupación $[\text{MoO}_2(\mu\text{-O})\text{Mo}]$. El análisis estadístico de los parámetros de enlace, distancias $\text{Mo}=\text{O}$ y ángulo $\text{O}=\text{Mo}=\text{O}$, se llevó a cabo mediante el uso del programa Vista 2.1.

2.4. Procedimiento general de las reacciones catalíticas de oxo-transfer.

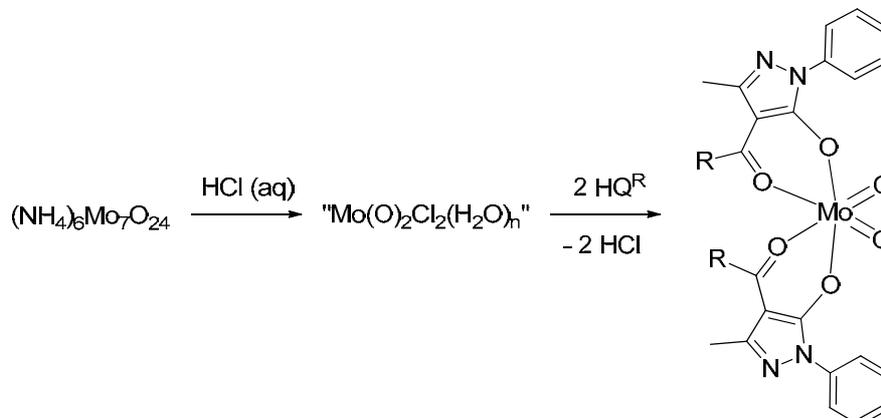
En un matraz de fondo redondo, se añaden 0.05 g del compuesto $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{Cy}})_2]$ (0.07 mmol) junto con 0.30 g de PPh_3 (1.18 mmol). La mezcla se disuelve en 7.5 ml de DMSO. La disolución resultante de color amarillo se deja agitando durante 24 h a la temperatura de 80 °C. De esta disolución amarilla se toma periódicamente una alícuota que se analiza mediante espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$.

3. Resultados y discusión.

Como se ha comentado anteriormente, en el presente capítulo se describen la preparación, la caracterización y el estudio de la reactividad de diversos dioxocompuestos de molibdeno(VI) con ligandos de tipo acilpirazolonato.

3.1. Estudio del mejor procedimiento de síntesis de los compuestos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$.

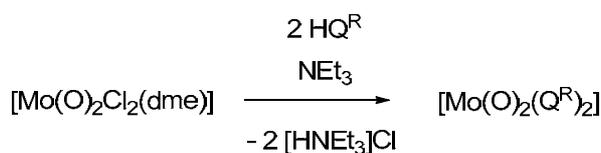
En el marco del proyecto de colaboración propuesto, el primer paso previsto era la síntesis de dioxocompuestos de molibdeno(VI) que contuvieran ligandos acilpirazolonato. Como existía un precedente en la bibliografía sobre la preparación de complejos de formulación $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$ a partir de heptamolibdato de amonio,¹²³ nuestro primer intento de preparación se llevó a cabo a partir de este procedimiento sintético. Básicamente, el método consiste en la preparación de una disolución acuosa de la especie $[\text{Mo}(\text{O})_2]^{2+}$ a partir de la reacción del $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ con la cantidad apropiada de ácido clorhídrico acuoso, para hacerla reaccionar a 70 °C con una disolución en etanol del ligando HQ^{R} (Esquema 2).



Esquema 2. Preparación de los compuestos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$ a partir de heptamolibdato de amonio.

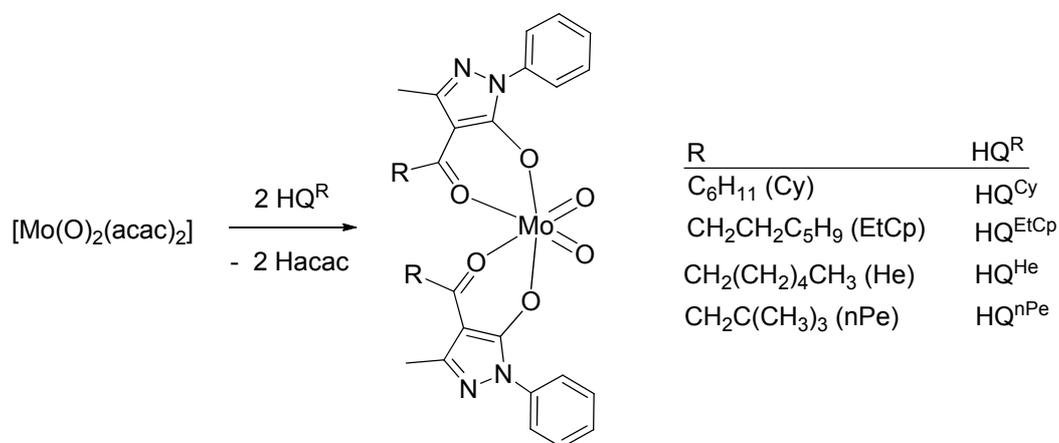
De este modo, se obtiene un sólido amarillo que puede aislarse por filtración de la mezcla de reacción y purificarse por recristalización. El inconveniente de este procedimiento es que el rendimiento de la reacción no supera el 20 % para los cuatro ligandos estudiados. Este hecho se atribuye a la insolubilidad de los compuestos acilpirazolona en el medio acuoso y nos llevó a investigar otras rutas sintéticas.

El segundo procedimiento de síntesis estudiado hizo uso del compuesto $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$ como producto de partida. Este derivado ha sido empleado con anterioridad en nuestro grupo de investigación para la preparación de una variedad de complejos de molibdeno en alto estado de oxidación.¹³⁰ La interacción de una disolución del complejo de molibdeno con una mezcla del ligando HQ^{R} y trietilamina transcurre a temperatura ambiente (Esquema 3). Desafortunadamente, el análisis de los productos de la reacción revela que se trata de una mezcla de productos de los cuales no pudo aislarse el complejo deseado por lo que se desechó como método sintético apropiado.



Esquema 3. Intento de preparación de los compuestos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$ a partir de $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{dme})]$.

El mejor procedimiento de preparación de los derivados $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$ se ha obtenido utilizando el compuesto $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{acac})_2]$ como producto de partida. El tratamiento de una disolución de dicho compuesto en diclorometano con dos equivalentes del ligando HQ^{R} origina una disolución amarilla de la que se puede obtener, con buenos rendimientos, un sólido cristalino de color amarillo (Esquema 4). Este sólido se caracteriza como el complejo $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$ (ver siguiente apartado) y se produce a través del desplazamiento del ligando acac, eliminándose como Hacac, por el correspondiente ligando acilpirazonato.



Esquema 4. Esquema de reacción para la síntesis de los complejos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$.

3.2. Caracterización de los compuestos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$.

Los nuevos productos, de fórmula general $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$, se obtienen en forma de sólidos cristalinos de color amarillo. Son derivados que son solubles en diclorometano, y relativamente estables al aire en estado sólido, pero que se descomponen lentamente en disolución en contacto con el aire.

La presencia en estos derivados de los ligandos acilpirazolonato coordinados se confirma a través de la existencia en el espectro de IR de diversas bandas intensas en el rango $1675\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$, que se atribuyen a las tensiones $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{N})$ y $\nu(\text{C}=\text{C})$.¹¹⁸ La absorción más característica se corresponde con la banda de tensión $\text{C}=\text{O}$ la cual aparece entre 1635 y 1600 cm^{-1} en los complejos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$ estudiados (por ejemplo, a 1608 cm^{-1} en el compuesto $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{EtCp}})_2]$ y a 1603 cm^{-1} en el compuesto $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{He}})_2]$). Esta absorción se encuentra a una frecuencia mayor en el ligando libre (por ejemplo, a 1638 cm^{-1} en HQ^{EtCp} , y a 1632 cm^{-1} en HQ^{He}) lo que está de acuerdo con la coordinación del ligando al centro de molibdeno. Además de las señales correspondientes a los ligandos acilpirazolonato, la agrupación dioxo genera en el espectro de IR las bandas características de tensión simétrica y asimétrica, $\nu_{\text{as}}(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$ y $\nu_{\text{s}}(\text{O}=\text{Mo}=\text{O})$.¹³¹ Éstas aparecen en los rangos $944\text{--}952$ y $914\text{--}916\text{ cm}^{-1}$, respectivamente, en los complejos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$ estudiados (por ejemplo, se encuentran centradas a 940 y 913 cm^{-1} en el derivado con $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_5\text{H}_9$).

Tanto los datos de microanálisis elemental como los espectros de IR están de acuerdo con la presencia de dos ligandos Q^{R} y dos grupos oxo en la esfera de coordinación del metal, confirmándose por tanto la formulación propuesta $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$ para estos compuestos. Dado que los ligandos acilpirazolonato son asimétricos en su coordinación al centro metálico, la formulación $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$ puede dar lugar a tres isómeros posibles, que se representan en la Figura 5 (en ella no se han incluido los correspondientes enantiómeros de cada isómero).

Los ligandos acilpirazolonato bidentados se clasifican como ligandos LX, según la clasificación MLX del profesor Green (Covalent Bond Classification Method).¹³² La coordinación de dos ligandos de este tipo a la entidad $\text{cis-}[\text{Mo}(\text{O})_2]^{2+}$, en la que ya existen dos ligandos donadores π coordinados a un átomo de molibdeno con configuración d^0 , puede racionalizarse sobre la base de consideraciones electrónicas cualitativas.

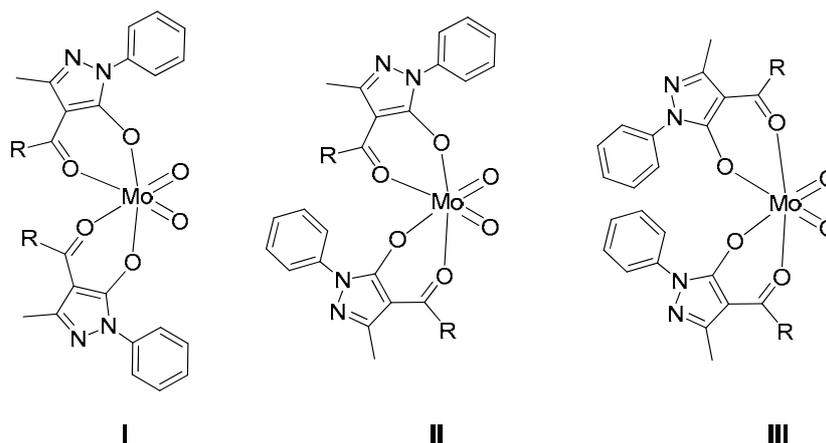
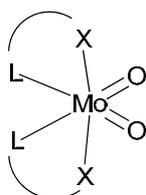


Figura 5. Posibles isómeros de los dioxocompuestos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$.

En un metal con configuración d^0 que contiene un ligando donador π , se puede justificar sobre la base de la disponibilidad de orbitales d_π y de consideraciones puramente electrónicas que la coordinación de un segundo ligando donador π se produce preferencialmente en la posición *cis* con respecto al primero.¹³³ De forma similar, puede racionalizarse de forma cualitativa que la coordinación preferencial del átomo donador de tipo X se dará en una posición *cis* con respecto a la agrupación *cis*- $[\text{Mo}(\text{O})_2]^{2+}$. Ello nos daría, desde el punto de vista electrónico, una única estructura como la más favorable, que sería la representada en el Esquema 5.



Esquema 5.

Sobre la base de estas consideraciones cualitativas de tipo electrónico, el isómero más estable sería el I (Figura 5) en el que los grupos $\text{C}=\text{O}$ de los ligandos acilpirazolonato ocupan la posición *trans* con respecto a los dos grupos oxo. Esta argumentación cualitativa se ha confirmado mediante estudios teóricos de tipo DFT (Density Functional Theory) a nivel B3LYP llevados a cabo con el modelo $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{Me}})_2]$ y que se han realizado de forma independiente a esta memoria.¹³⁴ En la Figura 6 se representan las estructuras optimizadas, siendo el isómero I la estructura de menor energía.

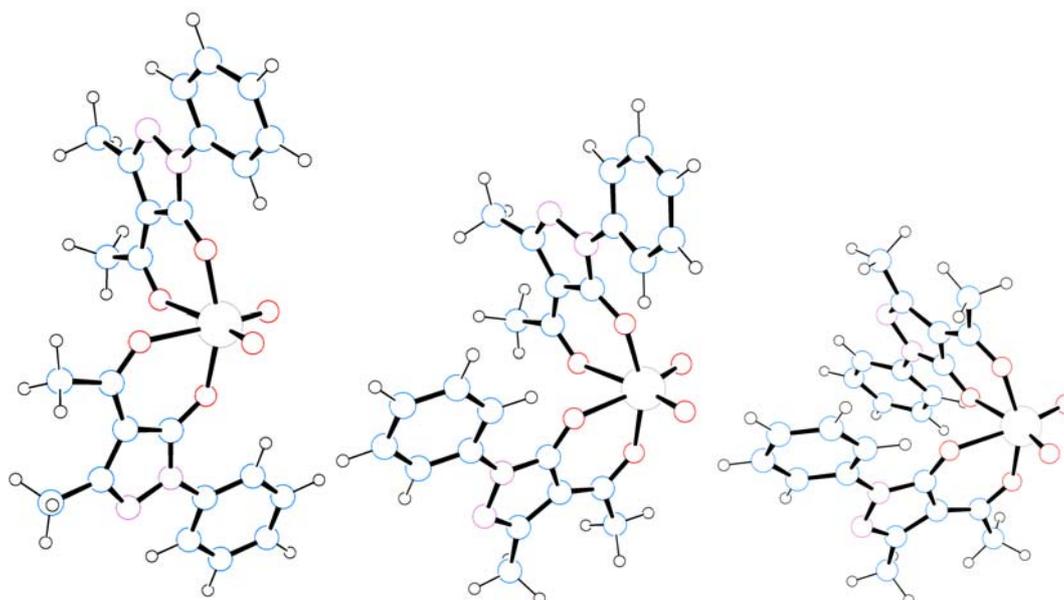


Figura 6. Estructuras optimizadas (DFT, B3LYP) de los posibles isómeros I, II y III, respectivamente, del compuesto modelo $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{Me}})_2]$.

Los espectros de RMN de ^1H y $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de los compuestos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$ presentan las señales características de los ligandos acilpirazolonato y confirman la formulación propuesta. En los espectros aparecen de forma general las señales comunes del esqueleto Q, es decir de dos fragmentos 1-fenil-3-metil-4-acilpirazol-5-ona equivalentes (ver Figura 4), junto con las señales propias del sustituyente R del ligando Q^{R} . Así, el sustituyente metilo en la posición 3 origina un singlete tanto en el espectro de RMN de ^1H como en el de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ que aparecen centrados alrededor de 2.1-2.5 ppm y de 16-18 ppm, respectivamente. El grupo fenilo en la posición 1 da lugar al conjunto de señales típicas doblete:triplete:triplete, 2:2:1, en el rango de 7.2-7.8 ppm en el espectro de RMN de ^1H y a cuatro señales (carbonos ipso, orto, meta y para) en el RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (en el rango 100-130 ppm). Adicionalmente, en el esqueleto común Q del ligando se encuentran los tres átomos de carbono del anillo de pirazol junto con el átomo de carbono del grupo CO del acilo que causan sendas señales singletes en el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Los átomos de carbono del pirazol aparecen alrededor de 135-140 (C4), 145-150 (C3) y 155-160 ppm (C5), mientras que la señal del átomo de carbono del acilo surge alrededor de 190-200 ppm (por ejemplo a 191.7 y 197.6 en los complejos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{Cy}})_2]$ y $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{He}})_2]$, respectivamente). Todas estas asignaciones se han confirmado mediante la realización de experiencias DEPT y de correlaciones bidimensionales homo (^1H - ^1H) y heteronucleares (^1H - ^{13}C), y por analogía con otros derivados reportados en la bibliografía.¹³⁵

La Figura 7 nos muestra, por ejemplo, el espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{Cy}})_2]$ donde, además de las señales ya comentadas del esqueleto Q, surgen las correspondientes a los átomos de hidrógeno del anillo de ciclohexilo (CH , 2.95 ppm y CH_2 rango 1.0-2.0 ppm). Del mismo modo, como ejemplo representativo se ha incluido en la Figura 8 el espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y DEPT del compuesto $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{Cy}})_2]$. En él se pueden diferenciar varias zonas. Entre 15 y 50 ppm, se aprecian las señales del grupo ciclohexilo en forma de cuatro señales singletes (en el rango 46-26 ppm), junto con la señal del grupo metilo del anillo de pirazol (16.4 ppm). La segunda zona puede quedar definida entre 100-170 ppm, donde nos encontramos las señales del carbono ipso y los átomos de carbono orto, meta y para del anillo de fenilo. En esta zona también se originan las señales de los átomos de carbono del anillo de pirazol (151.3, 139.2 y 128.4 ppm). Por último en la tercera zona, nos encontramos el carbono carbonílico del ligando que aparece centrado a 191.7 ppm.

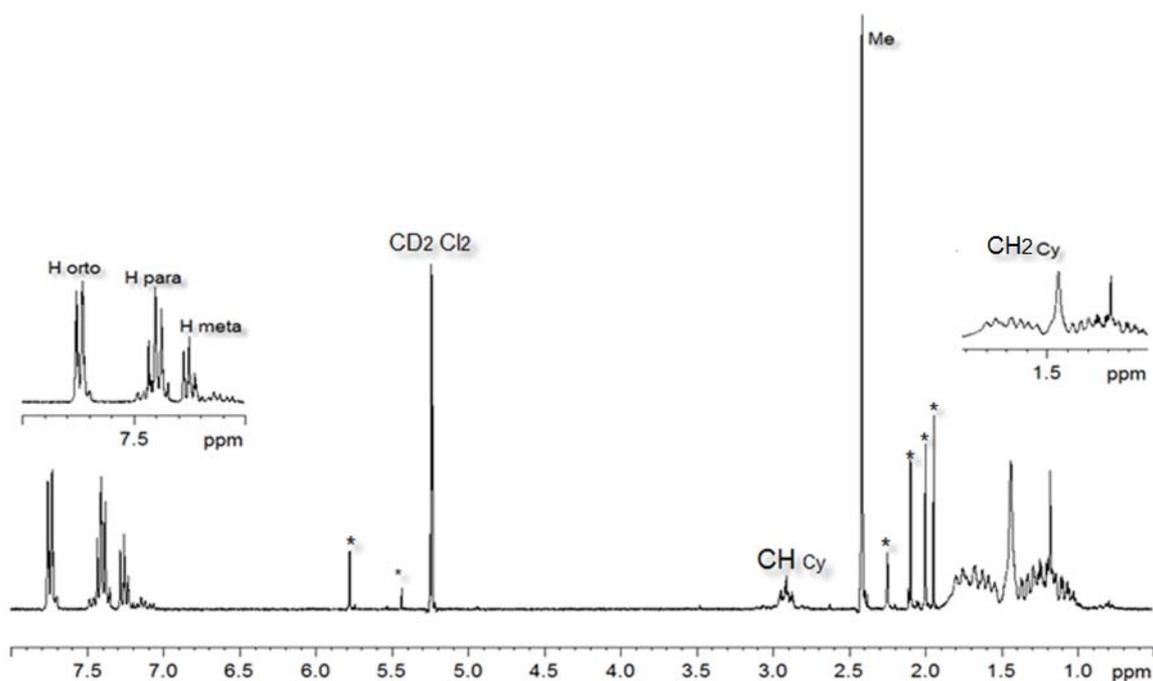


Figura 7. Espectro de RMN de ^1H del compuesto $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{Cy}})_2]$.

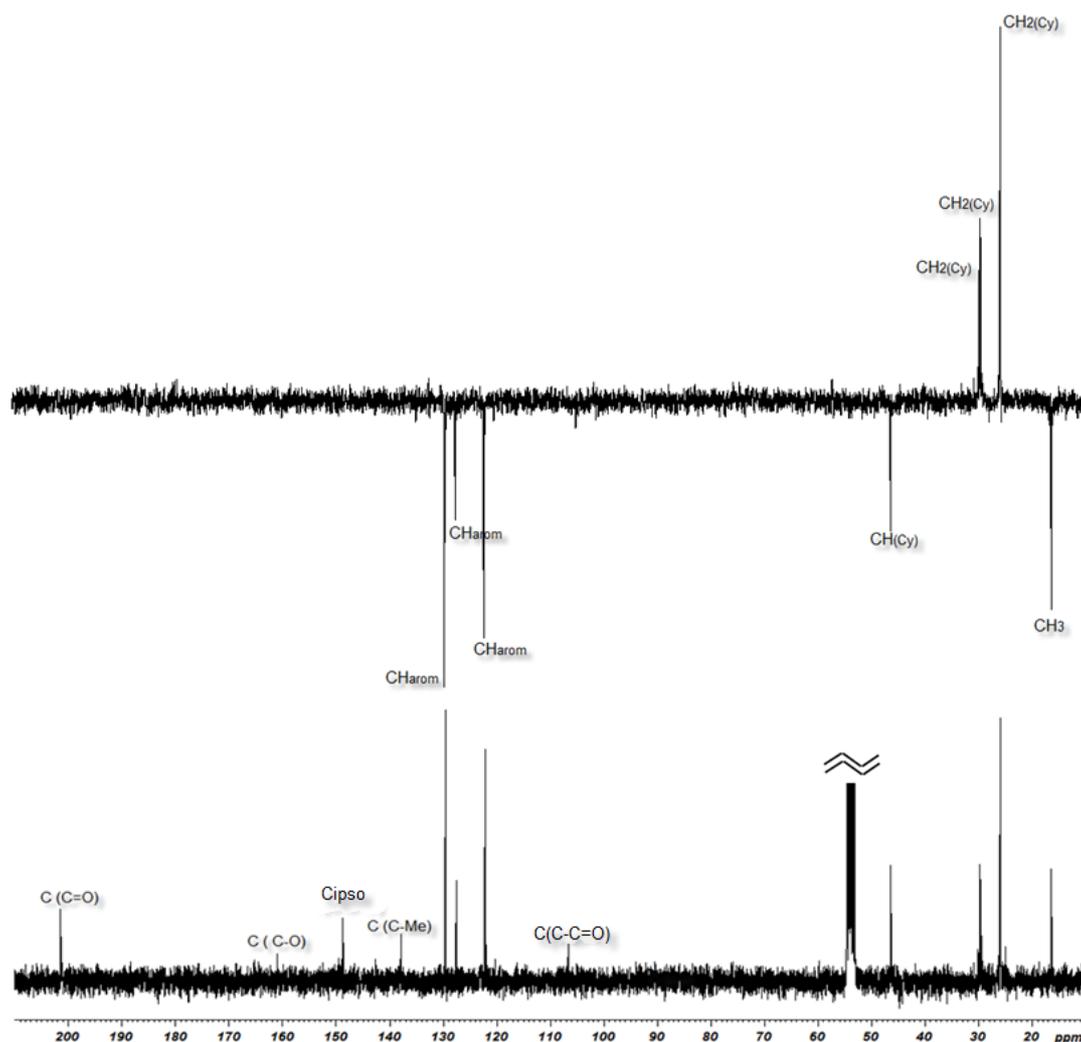


Figura 8. Espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ y DEPT del compuesto $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{Cy}})_2]$.

3.3. Determinación estructural de los compuestos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{He}})_2]$ y $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{EtCp}})_2]$.

Con objeto de comprobar la asignación estructural realizada para los derivados $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$ se consideró de interés el determinar la estructura cristalina de alguno de ellos. Los compuestos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{He}})_2]$ y $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{EtCp}})_2]$ se obtienen en forma de sólidos cristalinos de color amarillo y de su recrystalización pueden conseguirse monocristales apropiados para su estudio por difracción de rayos X (realizados de forma independiente a este trabajo).

La geometría molecular del complejo $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{He}})_2]$ se muestra en la Figura 9. El complejo presenta una estructura octaédrica distorsionada existiendo alrededor del átomo de

Mo dos ligandos acilpirazolonato, que se coordinan al metal a través de dos átomos de oxígeno, y dos grupos oxo, que se hallan en posición *cis*. En la estructura los grupos acilo de los ligandos acilpirazolonato se encuentran en posición *trans* con respecto a los grupos oxo, confirmando la estructura I, de los tres posibles isómeros anteriormente discutidos.

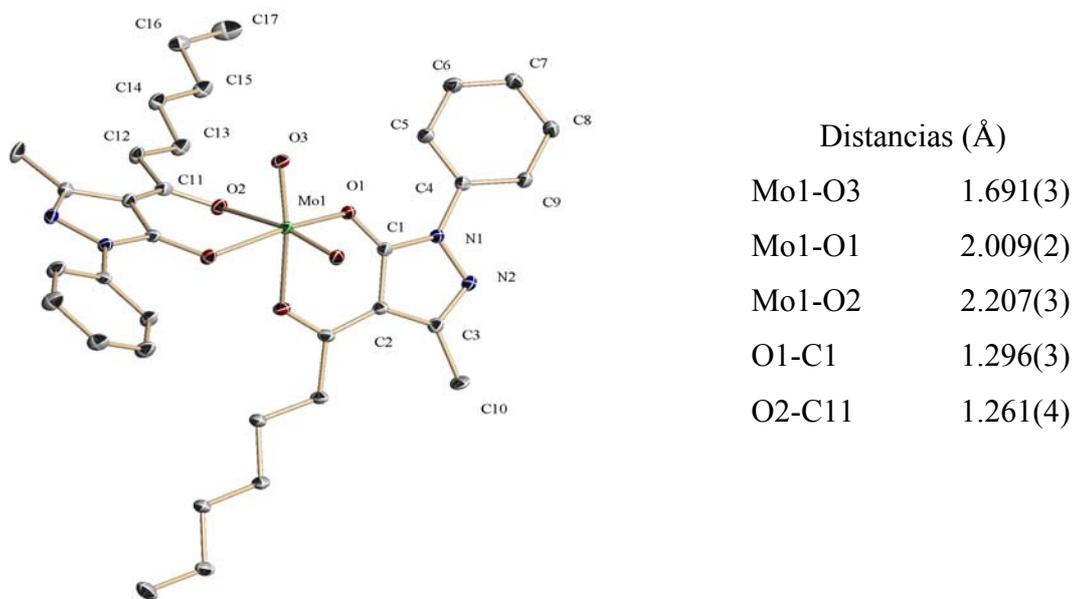
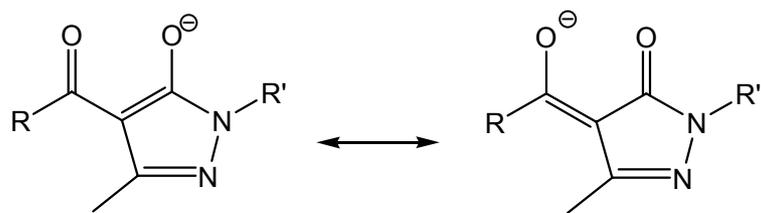


Figura 9. Estructura molecular del compuesto $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{He}})_2]$ y una selección de distancias de enlace.

Las distancias entre el molibdeno y los átomos de oxígeno de los ligandos acilpirazolonato, 2.009(2) y 2.207(3) Å, son del mismo orden que las encontradas en otros complejos de formulación similar, $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$,¹²³ y en la última de ellas se refleja claramente la influencia *trans* del grupo oxo. La distancia Mo=O, 1.691(3) Å, obviamente más corta que las anteriores, se encuentra dentro del rango conocido de longitudes de enlace Mo=O.¹⁰⁹ Igualmente, la agrupación dioxo *cis*-Mo(O)₂ muestra el ángulo característico O-Mo-O superior a 90° (105.99(19)°) y las distorsiones típicas con respecto al octaedro ideal de un sistema d⁰-Mo(O)₂. Estos parámetros estructurales se comentarán de forma específica más adelante a través de un análisis realizado mediante el uso de la base de datos cristalográfica de Cambridge.¹⁰⁹ Por otro lado, centrando la atención en el esqueleto Q del ligando, se puede apreciar que la distancia C1-O1 es ligeramente mayor que la distancia C11-O2 (1.296(3) *versus* 1.261(4) Å) lo que nos sugiere que la deslocalización del ligando acilpirazolonato no se da en una gran extensión (Esquema 6).



Esquema 6.

Del mismo modo, se ha podido llevar a cabo un estudio de difracción de rayos X del compuesto $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{EtCp}})_2]$ y su geometría molecular se muestra en la Figura 10. La discusión estructural de este derivado es esencialmente análoga a la del anterior, siendo la estructura encontrada la de tipo I, entre los tres posibles isómeros antes discutidos. En este complejo las distancias y los ángulos de enlace en torno a la agrupación dioxo son análogos a los encontrados en el derivado anterior, con distancias $\text{Mo}=\text{O}$ prácticamente iguales, 1.691(16) y 1.695(17) Å. En este complejo se cumple igualmente que las distancias C-O del grupo acilo son menores (C11-O2, 1.274(3); C29-O4, 1.258(3) Å) que las C-O con el átomo de oxígeno en posición 5 del anillo de pirazol (C1-O1, 1.311(3); C19-O3, 1.302(2) Å), confirmándose de esta manera que la deslocalización en el acilpirazolonato no se da en una gran extensión (Esquema 6).

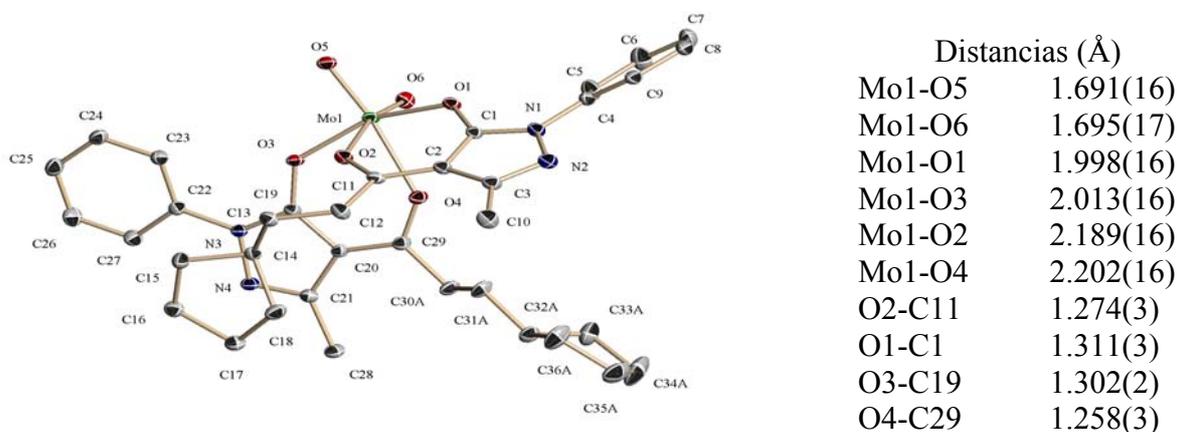


Figura 10. Estructura molecular del compuesto $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{EtCp}})_2]$ y una selección de distancias de enlace.

Con objeto de comprobar si los datos estructurales de los complejos que se han caracterizado mediante difracción de rayos X se encuentran dentro de los rangos habituales de distancias y ángulos de enlace, se consideró de interés el llevar a cabo un estudio comparativo de los parámetros estructurales de enlace de dioxocomplejos de molibdeno usando la base de

datos de Cambridge CSD.¹⁰⁹ Para ello se realizó una búsqueda de dichos complejos en la base de datos (ver detalles en el apartado 2.3 de este capítulo) y se procedió a realizar un análisis estadístico de las distancias Mo=O y del ángulo de enlace O=Mo=O. Este análisis condujo a los correspondientes histogramas, característicos del empleo del programa Vista, que no se incluyen en esta Memoria. La distribución de los histogramas obtenidos para las dos distancias Mo=O son análogos y nos muestran un rango de valores comprendidos entre 1.64 y 1.80 Å, con una media de 1.70(3) Å. Los complejos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{He}})_2]$ y $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{EtCp}})_2]$ caracterizados estructuralmente presentan valores de dichas distancias que se encuentran muy cercanos a la media (1.691(3) Å en $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{He}})_2]$; 1.691(16) y 1.695(17) Å en $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{EtCp}})_2]$). Del mismo modo, el examen del histograma obtenido para el ángulo O=Mo=O nos proporcionó un rango de valores con un valor mínimo de 100.7° y un valor máximo de 122.2°, siendo la media de 106.4°. También en este caso, los valores experimentales se encuentran dentro de la norma (105.99(19) y 103.5°(19), para $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{He}})_2]$ y $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{EtCp}})_2]$, respectivamente) por lo que no es necesario realizar ninguna otra discusión adicional.

3.4. Estudios catalíticos preliminares.

El objetivo final de este capítulo, tal y como se ha especificado al inicio del mismo, era comprobar la actividad de los distintos derivados de molibdeno obtenidos como catalizadores en la reacción de epoxidación de olefinas. Como ya se ha comentado en la introducción de esta memoria, diversos dioxocomplejos de molibdeno se han descrito como especies catalíticamente activas en este proceso, utilizando diversos oxidantes y en medios tanto convencionales como no convencionales.⁶²⁻⁷⁶ Sin embargo, el estudio de la reacción de epoxidación de *cis*-cicloocteno catalizada por los dioxocompuestos sintetizados en los líquidos iónicos Bmim-PF₆, Hmim-PF₆ y Omim-PF₆ no ha dado resultados positivos. Tanto el empleo habitual de *tert*-butilhidroperóxido como agente oxidante, como el de peróxido de hidrógeno acuoso, no han proporcionado resultados aceptables, ya que los rendimientos y conversiones obtenidos no superan el 10 % en el proceso de epoxidación.

Como en la reacción de epoxidación de olefinas los complejos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$ no han demostrado una buena actividad catalítica, se quiso comprobar si podían funcionar como catalizadores en la reacción de transferencia de átomos de oxígeno, *oxo-transfer*. Se

seleccionó como reacción modelo la reacción de *oxo-transfer* desde el dimetilsulfóxido hasta trifenilfosfano, que permite un seguimiento sencillo de la reacción mediante espectroscopía de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$. Las condiciones de reacción elegidas fueron análogas a otros experimentos similares realizados en nuestro grupo de investigación y que se detallan en el apartado experimental.¹³⁰ La Figura 11 muestra el espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción constituida por PPh_3 en DMSO, en presencia del catalizador $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{Cy}})_2]$, tras 24 horas a 80 °C. En la figura se aprecia la señal correspondiente al trifenilfosfano, que aparece alrededor de -8 ppm, mientras que la correspondiente al óxido aparece a campo más bajo (~25 ppm). En estas condiciones de reacción se obtienen los mejores rendimientos, observándose un comportamiento análogo con otros complejos de la serie $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$. La temperatura es un factor determinante en el proceso pues la reacción transcurre mucho más lentamente a temperaturas inferiores a la descrita. Sobre la base de estos resultados se puede concluir que los derivados $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$ se comportan como buenos catalizadores en la reacción de *oxo-transfer* estudiada, aunque la velocidad del proceso es menor que la que presenta, por ejemplo, el complejo $[\text{MoCl}_2(\text{O})_2(\text{dme})]$.¹³⁰ En la actualidad, se continúa investigando en nuestro grupo de trabajo otras reacciones de *oxo-transfer* similares.

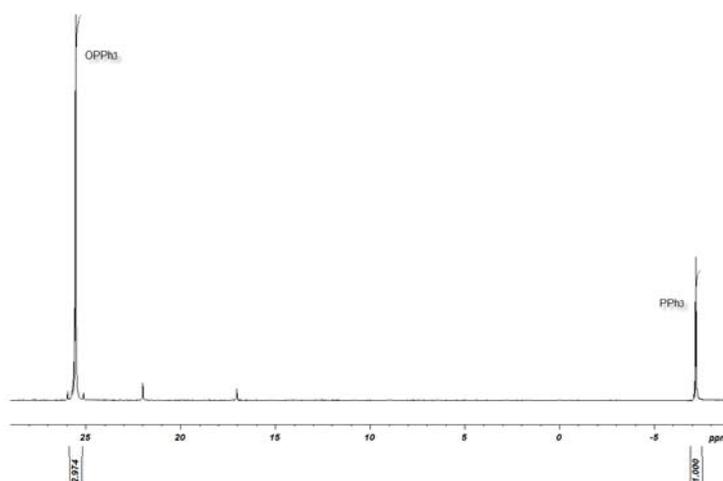


Figura 11. Espectro de RMN de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ de la mezcla de reacción PPh_3 y DMSO tras 24 horas a 80 °C, utilizando como catalizador el complejo $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{Cy}})_2]$.

CONCLUSIONES

1. Se han sintetizado y caracterizado dos oxodiperoxocomplejos de molibdeno(VI), de formulación general $[\text{Mo}(\text{O})(\text{O}_2)_2(\text{L})_2]$, con los ligandos: 4-picolina-N-óxido (**1**) y 3-metilpirazol (**2**). Ambos derivados se han caracterizado estructuralmente y presentan la típica estructura derivada de una bipirámide trigonal con el ligando oxo en la posición axial y los grupos peroxo en dos de las posiciones ecuatoriales.
2. En el intento de sintetizar un derivado análogo de tipo oxodiperoxo con el ligando imidazol se ha aislado y caracterizado estructuralmente el complejo octanuclear $[\text{HIm}]_4[\text{Mo}_8(\text{O})_{24}(\text{O}_2)_2(\text{Im})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**3**). Aunque el número de octamolibdatos caracterizados estructuralmente es muy elevado, los ejemplos de especies octanucleares que presentan simultáneamente ligandos oxo y peroxo es muy reducido. En particular, este complejo constituye el segundo ejemplo conocido de un diperoxo-octamolibdato.
3. Se ha investigado la actividad de los complejos **1**, **2** y la del derivado $[\text{nBu}]_4[\text{Mo}_8(\text{O})_{26}]$ como catalizadores en las reacciones de epoxidación de varios substratos olefinicos, empleando los líquidos iónicos Bmim-PF₆, Hmim-PF₆ y Omim-PF₆ como medio de reacción y peróxido de hidrógeno acuoso como oxidante. Los mejores resultados, en lo que se refiere a la obtención del correspondiente epóxido, se han logrado con el substrato *cis*-ciclooctadieno, en consonancia con resultados previos obtenidos en nuestro grupo de trabajo con sistemas relacionados.
4. El empleo de **2**, como catalizador, produce el epóxido del substrato *cis*-ciclooctadieno tras la reacción con peróxido de hidrógeno, en 4 horas, en el líquido iónico Omim-PF₆ con una selectividad completa y con muy buenos rendimientos.
5. Se ha estudiado, por vez primera en la bibliografía, la utilización del líquido iónico BmimOH-PF₆ como medio de reacción de la epoxidación de varios substratos olefinicos. En general, se observa un aumento en los rendimientos de epóxido para cualquiera de los substratos analizados, en las mismas condiciones de reacción con los catalizadores **1** y **2**. Este aumento es significativo para los substratos ciclohexeno y

estireno, para los que, con el resto de los líquidos iónicos, se obtenían pobres resultados.

6. Se han sintetizado y caracterizado diversos compuestos con ligandos acilpirazonato, que responden a la fórmula general $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$. Dos de estos derivados, aquellos que presentan como sustituyentes R los grupos hexilo y 2-ciclopentil-etilo, se han caracterizado adicionalmente mediante difracción de rayos X. Su estructura es la típica de los *cis*-dioxocomplejos de molibdeno(VI), derivada de un octaedro distorsionado, en la que los grupos acilo de los ligandos acilpirazonato se encuentran en posición *trans* con respecto a los grupos oxo.
7. Se ha investigado la actividad de los complejos $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{Q}^{\text{R}})_2]$ en la reacción de epoxidación de olefinas y en la reacción modelo de transferencia de átomos de oxígeno, *oxo-transfer*, desde dimetilsulfóxido hasta trifenilfosfano. En el primer caso, la epoxidación, los complejos no presentan actividad catalítica, mientras que en el segundo, la reacción de *oxo-transfer*, se comportan como buenos catalizadores en la reacción modelo seleccionada.

BIBLIOGRAFÍA

- 1 (a) P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press. 2000. (b) P. T. Anastas, N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* 2010, **39**, 301.
- 2 N. Winterton, *Green. Chem.* 2001, **3**, G73.
- 3 D. J. C. Constable, C. Jimenez-Gonzalez, R. K. Henderson, *Org. Process Res. Dev.* 2007, **11**, 133.
- 4 Ver por ejemplo: B. Subramaniam, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, **49**, 10218.
- 5 D. Cole-Halmilton, R. Tooze, *Catalyst, separation, recovery and recycling*, Springer, The Netherlands, 2006.
- 6 (a) R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Ionic liquids as green solvents: progress and prospects*, ACS Series, American Chemical Society, 2003. (b) N. V. Plechkova, K. R. Seddon. *Ionic liquids: 'Designer' solvents for green chemistry*, in *Methods and Reagents for Green Chemistry: An Introduction*, P. Tundo, A. Perosa, F. Zecchini (Eds.), p 105, Wiley, 2007.
- 7 Ver por ejemplo: (a) M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* 2006, **439**, 831. (b) L. P. N. Rebelo, J. N. C. Lopes, J. M. S. S. Esperanca, E. Filipe, *J. Phys. Chem. B* 2005, **109**, 6040. (c) M. Deetlefs, K. R. Seddon, *Chem. Today* 2006, **24**, 16.
- 8 (a) P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH, Germany, 2003. (b) J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* 2011, **111**, 3508.
- 9 Ver por ejemplo: D. Fang, J. Cheng, K. Gong, Q. R. Shi, X. L. Zhou, Z. L. Liu, *J. Fluorine. Chem.* 2008, **129**, 108.
- 10 M. Freemantle, *Chem. Eng. News.* 1998, **76**, 32.
- 11 Ver, por ejemplo, las siguientes revisiones: (a) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, **39**, 3772. (b) T. Welton, *Coord. Chem. Rev.* 2004, **248**, 2459. (c) Z. C. Zhang, *Adv. Catal.* 2006, **49**, 153. (d) V. I. Pârvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* 2007, **107**, 2615. (e) M. Picquet, D. Poinot, S. Stutzmann, I. Tkatchenko, I. Tommasi, P. Wasserscheid, J. Zimmermann, *Topics Catal.* 2004, **29**, 139. (f) N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan, S. M. S. Chauhan, *Tetrahedron*, 2005, **61**, 1015. (g) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002, **182-183**, 419.
- 12 B. Wu, W. Liu, Y. Zhang, H. Wang, *Chem. Eur. J.* 2009, **15**, 1804.
- 13 (a) T. Welton, *Green. Chem.* 2011, **13**, 225. (b) Número especial de la revista *Green. Chem.* 2009, **11**, themed issue 5: Green solvents.

- 14 M. Deetlesfs, K. R. Seddon. *Green. Chem.* 2010, **12**, 17.
- 15 S. Sugden, H. Wilkins, *J. Chem. Soc.* 1929, 1291.
- 16 P. Hapiot, C. Lagrost, *Chem. Rev.* 2008, **108**, 2238.
- 17 Z. Ma, J. Yu, S. Dai, *Adv. Mater.* 2010, **22**, 261.
- 18 M. Antonietti, D. B. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, **43**, 4988.
- 19 Ver por ejemplo: P. J. Dyson, M. C. Grossel, N. Srinivasan, T. Vine, T. Welton, D. J. Williams, A. J. P. White, T. Zigras, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* 1997, 3465.
- 20 Ver por ejemplo: (a) S. Lee, *Chem. Commun.* 2006, 1049. (b) R. Šebesta, I. Kmentová, Š. Toma, *Green Chem.* 2008, **10**, 484.
- 21 Ver por ejemplo: (a) A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2006, 695. (b) B. Ni, A. D. Headley, *Chem. Eur. J.* 2010, **16**, 4426.
- 22 T. Welton, *Chem. Rev.* 1999, **99**, 2071.
- 23 (a) C. E. Song, *Chem. Commun.* 2004, 1033. (b) C. Baudequin, J. Baudoux, J. Levillain, D. Cahard, A.-C. Gaumont, J.-C. Plaquevent, *Tetrahedron: asymmetry* 2003, **14**, 3081.
- 24 M. Haumann, A. Riisager, *Chem. Rev.* 2008, **108**, 1474.
- 25 (a) P. Kubisa, *Prog. Polym. Sci.* 2004, **29**, 3. (b) A. Ranwell, M. A. Tshamano en *Ionic Liquids, Industrial Applications for Green Chemistry*, R. D. Rogers, K. R. Seddon (Eds.). ACS Series, Cap. 12, 202.
- 26 P. Śledź, M. Mauduit, K. Grela, *Chem. Soc. Rev.* 2008, **37**, 2433.
- 27 Ver por ejemplo: I. Cano, M. C. Nicasio, P. J. Pérez, *Dalton Trans.* 2009, 730.
- 28 J. Muzart, *Adv. Synth. Catal.* 2006, **348**, 275.
- 29 L. Gharnati, M. Döring, U. Arnold, *Current Org. Synth.* 2009, **6**, 342.
- 30 D. Betz, P. Altmann, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Coord. Chem. Rev.* 2011, **255**, 1518.
- 31 J. Dupont, J. Spencer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, **43**, 5296.
- 32 Ver por ejemplo: (a) T. Avilés S. Jansat, M. Martínez, F. Montilla, C. Rodríguez, *Organometallics* 2011, **30**, 3919. (b) C. Daguénet, P. J. Dyson, *Organometallics* 2006, **25**, 5811.
- 33 Ver por ejemplo: S. Begel, P. Illner, S. Kern, R. Puchta, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* 2008, **47**, 7121.

- 34 (a) A. West, *Chemistry World* 2005, **2**, 32. (b) D. Zhao, Y. Liao, Z. Zhang, *Clean* 2007, **35**, 42. (c) N. Gathergood, M. Teresa Garcia, P. J. Scammells, *Green Chem.* 2004, **6**, 166. (d) M. Teresa Garcia, N. Gathergood, P. J. Scammells, *Green Chem.* 2005, **7**, 9. (e) A. Romero, A. Santos, J. Tojo, A. Rodríguez, *J. Hazardous Mat.* 2008, **151**, 268.
- 35 N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 123.
- 36 J. Bäckvall, *Modern Oxidation Methods*, Wiley-VCH, 2004.
- 37 (a) R. A. Sheldon, B. Cornils, W. A. Hermann; *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallics*, 2^a ed., Wiley-VCH, 2002, 412. (b) Q. H. Xia, H. Q. Ge, C. P. Ye, Z. M. Liu, K. X. Su, *Chem. Rev.* 2005, **105**, 1603. (c) F. E. Kühn, J. Zhao, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Asymmetry* 2005, **16**, 3469. (d) G. De Faveri, G. Hyashenko, M. Watkinson, *Chem. Soc. Rev.* 2011, **40**, 1722.
- 38 (a) *Methoden der organischen Chemie*, ed. E. Müller Houben-Weyl, 4^a Ed., Georg Theme Verlag, 1965, VI/3, 385-397. (b) A. S. Rao, *Comprehensive Organic Synthesis*, Oxford, 1991, 7, 357. (c) N. Prilezhaev, *Ber.*, 1910, **42**, 4811.
- 39 (a) R. A. Sheldon, I Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH, 2007. (b) *Metal-oxo and Metal-peroxo Species in Catalytic Oxidations*, B. Meunier, A. J. Bard, I. G. Dance, P. Day, J. A. Ibers (Eds.), Springer-Verlag, 2000. (c) *Advances in Catalytic Activation of Dioxygen by Metal Complexes*, L. I. Simándi (Ed.), Springer, 2003. (d) R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, *Chem. Commun.* 2003, 1977.
- 40 Ver por ejemplo: (a) *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, G. Strukul (Ed.), Kluwer Academic Publishers, 1992. (b) K. A. Jørgensen, *Chem. Rev.* 1989, **89**, 431. (c) *The Chemistry of Peroxides*, R. A. Sheldon, S. Patai (Eds.), Wiley, 1983, 161. (d) B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* 2003, **103**, 2457.
- 41 (a) R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press, 1981. (b) F. Meyer, C. Limberg, *Organometallic Oxidation Catalysis*, Springer, 2007. (c) *Organic Synthesis by Oxidation with Metal Compounds*, W. J. Mijs, C. H. R. I. de Jonge (Eds.), Plenum Press, 1986.
- 42 B. S. Lane, K. Burgess, *Chem. Rev.* 2002, **103**, 7.
- 43 (a) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, **102**, 5976. (b) V. S. Martin, S. S. Woodard, T. Katsuki, Y. Yamada, M. Ikeda, K. B. Sharpless. *J. Am. Chem. Soc.* 1981, **103**, 6237.
- 44 M. N. Sheng, J. G. Zajacek, *J. Org. Chem.* 1970, **35**, 1839.

- 45 K. B. Sharpless, R. C. Michaelson, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, **95**, 6136.
- 46 S. Tanaka, H. Yamamoto, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, **96**, 5254.
- 47 Y. Gao, R. M. Hanson, J. M. Klunder, S. Y. Ko, H. Masamune, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, **109**, 5765.
- 48 R. C. Michaelson, R. E. Palermo, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, **99**, 1990.
- 49 S. Yamada, T. Mashiko, S. Terashima, *J. Am. Chem. Soc.* 1977, **99**, 1988.
- 50 C. E. Song, E. J. Roh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun* 2000, 837.
- 51 Por ejemplo: (a) K. Wada, N. Watanabe, T. Kondo, T. Mitsudo, *Chem. Eng. Sci.* 2008, **63**, 4917. (b) K. Matsumoto, Y. Sawada, T. Katsuki, *Pure Appl. Chem.* 2008, **80**, 1071.
- 52 Por ejemplo, ver: (a) K. B. Sharpless, R. C. Michaelson, *J. Am. Chem. Soc.* 1973, **95**, 6136. (b) S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, E. Shams, H. Salavati, *Cat. Comm.* 2008, **9**, 1001. (c) A. Butler, M. J. Clague, G. Meister, *Chem. Rev.* 1994, **94**, 625.
- 53 Por ejemplo: E. M. McGarrigle, D. G. Gilheany, *Chem. Rev.* 2005, **105**, 1563.
- 54 S. Das, T. Bhowmick, T. Punniyamurthy, D. Dey, J. Nath, M. K. Chaudhuri, *Tetrahedron Lett.* 2003, **44**, 4915.
- 55 Por ejemplo, ver: (a) A. Jimtaisong, R. L. Luck, *Inorg. Chem.* 2006, **45**, 10391. (b) G. Grigoropoulou, J. H. Clark, J. A. Ellings, *Green Chem.* 2003, **5**, 1. (c) W. Adam, *Peroxide Chemistry – Mechanistic and Preparative Aspects of Oxygen transfer*, Wiley-VCH, 2000, p 355. (d) M. H. Dickman, M. T. Pope, *Chem. Rev.* 1994, **94**, 569.
- 56 Ver: (a) M. K. Tse, S. Bhor, C. Dobler, G. Anilkumar, H. Hugl, W. Magerlein, M. Beller, *Org. Lett.* 2005, **7**, 987. (b) S. Bhor, G. Anilkumar, M. K. Tse, M. Klawonn, C. Dobler, B. Bitterlich, A. Grotevendt, M. Beller, *Org. Lett.* 2005, **7**, 3393.
- 57 Por ejemplo: (a) W. A. Herrmann, R. W. Fischer, M. U. Rauch, W. Scherer, *J. Mol. Catal.* 1994, **86**, 243. (b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, **27**, 1297. (c) W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 1990, **382**, 1. (d) W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, W. Wagner, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, **27**, 394. (e) W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, G. Weichselbaumer, E. Herdtweck, P. Kiproff, *J. Organomet. Chem.* 1989, **372**, 351. (f) W. A. Herrmann, F. E. Kühn, R. W. Fischer, W. R. Thiel, C. C. Romão, *Inorg. Chem.* 1992, **31**, 4431. (g) W. Adam, C. M. Mitchell, C. R. Saha-Moeller, *J. Org. Chem.* 1999, **64**, 3699. (h) G. S. Owens, J. Arias, M. M. Abu-Omar, *Catal. Today* 2000, **55**, 317.

- 58 Ver, por ejemplo: (a) K. A. Srinivas, A. Kumar, M. S. Chauhan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2002, 2456. (b) O. Bortolini, V. Conte, C. Chiappe, G. Fantin, M. Fogagnolo, S. Maietti. *Green Chem.* 2002, **4**, 94. (b) V. Conte, B. Floris, P. Galloni, A. Silvagni, *Adv. Synth. Catal.* 2005, **347**, 1341. (c) K. H. Tong, K. Y. Wong, T. H. Chan, *Org. Lett.* 2003, **5**, 3423. (c) G. S. Owens, M. M. Abu-Omar, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2000, 1165. (d) K. Yamaguchi, C. Yoshida, S. Uchida, N. Mizumo. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 530. (e) E. P. Carreiro, A. J. Burke, M. J. M. Curto, A. J. R. Teixeira, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, **217**, 69. (f) G. S. Owens, M. M. Abu-Omar. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 2000, 1165.
- 59 (a) F. E. Kühn, A. Scherbaum, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* 2004, **689**, 4149. (b) G. S. Owens, J. Arias, M. M. Abu-Omar, *Catal. Today* 2000, **55**, 317.
- 60 (a) F. E. Kühn, M. Santos, W. A. Herrmann, *Dalton Trans.* 2005, 2483. (b) K. R. Jain, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Coord. Chem. Rev.* 2008, **252**, 556.
- 61 (a) J. Kollar, Halcon, US Patents 3, 350, 422-3, 351, 635, 1967. (b) M. N. Sheng, G. J. Zajaczek, Arco, GB Patent. 1, 136, 923, 1968.
- 62 (a) F. E. Kühn, M. Groarke, E. Bencze, E. Herdtweck, A. Prazeres, A. M. Santos, M. J. Calhorda, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, M. Pillinger, *Chem. Eur. J.* 2002, **8**, 2370. (b) A. M. Santos, F. E. Kühn, K. Bruus-Jensen, I. Lucas, C. C. Romão, E. Herdtweck, *Dalton Trans.* 2001, 1332.
- 63 (a) A. Günyar, M.-D. Zhou, M. Drees, P. N. W. Baxter, G. Bassioni, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *Dalton Trans.* 2009, 8746. (b) A. A. Valente, J. Moreira, A. D. Lopes, M. Pillinger, C. D. Nunes, C. C. Romão, F. E. Kühn, I. S. Gonçalves, *New J. Chem.* 2004, **28**, 308. (c) M. Groarke, I. S. Gonçalves, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* 2002, **649**, 108.
- 64 (a) I. S. Gonçalves, A. M. Santos, C. C. Romão, A. D. Lopes, J. E. Rodriguez-Borges, M. Pillinger, P. Ferreira, J. Rocha, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* 2001, **626**, 1. (b) F. E. Kühn, A. M. Santos, A. D. Lopes, I. S. Gonçalves, J. E. Rodriguez-Borges, M. Pillinger, C. C. Romão, *J. Organomet. Chem.* 2001, **621**, 207. (c) A. A. Valente, I. S. Gonçalves, A. D. Lopes, J. E. Rodriguez-Borges, M. Pillinger, C. C. Romão, J. Rocha, X. García-Mera, *New J. Chem.* 2001, **25**, 959. (d) S. Gago, J. E. Rodriguez-Borges, C. Teixeira, A. M. Santos, J. Zhao, M. Pillinger, C. D. Nunes, Z. Petrovski, T. M. Santos, F. E. Kühn, C. C. Romão, I. S. Gonçalves, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005, **236**, 1.

- 65 (a) J. A. Brito, M. Gómez, G. Muller, H. Teruel, J.-C. Clinet, E. Duñach, M. A. Maestro, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2004, 4278. (b) J. A. Brito, H. Teruel, G. Muller, S. Massou, M. Gómez, *Inorg. Chim. Acta* 2008, **361**, 2740. (c) J. A. Brito, N. Saffon, M. Gómez, B. Royo, *Current Inorg. Chem.* 2011, **1**, 131.
- 66 L. F. Veiros, A. Prazeres, P. J. Costa, C. C. Romão, F. E. Kühn, M. J. Calhorda, *Dalton Trans.* 2006, 1383.
- 67 Por ejemplo: (a) C. C. L. Pereira, S. S. Balula, F. A. Almeida Paz, A. A. Valente, M. Pillinger, J. Klinowski, I. S. Gonçalves, *Inorg. Chem.* 2007, **46**, 8508. (b) J. Pisk, D. Agustín, V. Vrdoljak, R. Poli, *Adv. Synth. Catal.* 2011, **353**, 2910. (c) J. Pisk, B. Prugovečki, D. Matković-Čalogović, R. Poli, D. Agustín, V. Vrdoljak, *Polyhedron* 2012, **33**, 441. (d) P. Neves, S. Gago, S. S. Balula, A. D. Lopes, A. A. Valente, L. Cunha-Silva, F. A. Almeida Paz, M. Pillinger, J. Rocha, C. M. Silva, I. S. Gonçalves, *Inorg. Chem.* 2011, **50**, 3490.
- 68 Por ejemplo: (a) S. Shylesh, M. Jia, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 4395. (b) A. Castro, J. C. Alonso, A. A. Valente, P. Neves, P. Brandão, V. Felix, P. Ferreira, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2010, 1405. (c) K. R. Jain, F. E. Kühn, *Dalton Trans.* 2008, 2221.
- 69 A. A. Valente, Ž. Petrovski, L. C. Branco, C. A. M. Afonso, M. Pillinger, A. D. Lopes, C. C. Romão, C. D. Nunes, I. S. Gonçalves, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, **218**, 5.
- 70 D. Betz, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* 2009, **694**, 3320.
- 71 A. Günyar, D. Betz, M. Drees, E. Herdtweck, F. Kühn, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2010, **331**, 117.
- 72 B. Monteiro, S. Gago, P. Neves, A. A. Valente, I. S. Gonçalves, C. C. L. Pereira, C. M. Silva, M. Pillinger, *Catal. Lett.* 2009, **129**, 350.
- 73 S. Gago, S. S. Balula, S. Figueiredo, A. D. Lopes, A. A. Valente, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, *Appl. Catal. A: General* 2010, **372**, 67.
- 74 C. Bibal, J.-C. Daran, S. Deroover, R. Poli, *Polyhedron* 2010, **29**, 639.
- 75 J. A. Brito, S. Ladeira, E. Teuma, B. Royo, M. Gómez, *Appl. Catal. A: General* 2011, **398**, 88.
- 76 Por ejemplo: (a) L. Feng, E. Urzenius, *J. Organomet. Chem.* 2008, **693**, 1564. (b) Y. Luan, G. Wang, R. L. Luck, M. Yang, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2007, 1215.
- 77 C. Freund, M. Abrantes, F. E. Kühn, *J. Organomet. Chem.* 2006, **691**, 3718.

- 78 A. M. Martins, C. C. Romão, M. Abrantes, M. C. Azevedo, J. Cui, A. R. Dias, M. Duarte, M. A. Lemos, T. Lourenço, R. Poli, *Organometallics* 2005, **24**, 2582.
- 79 M. Abrantes, A. M. Santos, J. Mink, F. E. Kühn, C. C. Romão, *Organometallics* 2003, **22**, 2112.
- 80 M. Pratt, J. B. Harper, S. B. Colbran, *Dalton Trans.* 2007, 2746.
- 81 F. E. Kühn, J. Zhao, M. Abrantes, W. Sun, C. A. M. Afonso, L. C. Branco, I. S. Goncalvez, M. Pillinger, C. C. Romão, *Tetrahedron Lett.* 2005, **46**, 47.
- 82 D. Betz, A. Raith, M. Cokoja, F. E. Kühn, *ChemSusChem* 2010, **3**, 559.
- 83 (a) C. Dinoi, M. Ciclosi, E. Manoury, L. Maron, L. Perrin, R. Poli, *Chem. Eur. J.* 2010, **16**, 9572. (b) A. Comas-Vives, A. Lledós, R. Poli, *Chem. Eur. J.* 2010, **16**, 2147.
- 84 P. Costa, M. J. Calhorda, F. E. Kühn, *Organometallics* 2010, **29**, 303.
- 85 H. Mimoun, *J. Mol. Catal.* 1980, **7**, 1.
- 86 H. Mimoun, I. Seree de Roch, L. Sajus. *Tetrahedron*, 1970, **26**, 37.
- 87 C. I. Altinis Kiraz, T. J. Emge, L. S. Jiménez, *J. Org. Chem.* 2004, **69**, 2200.
- 88 W. R. Thiel, M. Angstl, N. Hansen. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1995, **103**, 5.
- 89 (a) E. Palma Carreiro, G. Yong-En, A. J. Burke, *Inorg. Chim. Acta* 2006, **359**, 1519. (b) E. Palma Carreiro, C. Monteiro, G. Yong-En, A. J. Burke, A. I. Rodrigues, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006, **260**, 295. (c) E. Palma Carreiro, A. J. Burke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006, **249**, 123.
- 90 Ver, por ejemplo, la revisión: A. J. Burke, *Coord. Chem. Rev.* 2008, **252**, 170.
- 91 C. I. Altinis Kiraz, L. Mora, L. S. Jimenez, *Synthesis* 2007, **1**, 92.
- 92 (a) S. K. Maiti, S. Dinda, R. Bhattacharyya, *Tetrahedron Lett.* 2008, **49**, 6205. (b) N. Gharah, M. G. B. Drew, R. Bhattacharyya, *Transit. Metal Chem.* 2009, **34**, 549. (c) S. K. Maiti, S. Dinda, M. Nandi, A. Bhaumik, R. Bhattacharyya, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2008, **287**, 135. (d) N. Gharah, S. Chakraborty, A. K. Mukherjee, R. Bhattacharyya, *Chem. Commun.* 2004, 2630.
- 93 (a) W. Adam, C. M. Mitchell, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, **35**, 533. (b) T. R. Boehlow, C. D. Spilling, *Tetrahedron Lett.* 1996, **37**, 2717. (c) W. Adam, C. M. Mitchell, C. R. Saha-Möller, O. Weichold, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 2097.
- 94 (a) M. Herbert, F. Montilla, R. Moyano, A. Pastor, E. Álvarez, A. Galindo, *Polyhedron* 2009, **28**, 3929. (b) M. Herbert, A. Galindo, F. Montilla, *Catal. Commun.* 2007, **8**, 987.

- 95 (a) M. Herbert, F. Montilla, A. Galindo, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 2011, **338**, 111. (b) M. Herbert, F. Montilla, A. Galindo, R. Moyano, A. Pastor, E. Álvarez, *Dalton Trans.* 2011, **40**, 5210.
- 96 *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*, S. T. Oyama (Ed.), Elsevier, 2008.
97. H. Mimoum, I. Seree de Roch, L. Sajus, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, **5**, 1481.
- 98 K. B. Sharpless, J. M. Townsend, D. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, **94**, 295.
- 99 D. V. Dubel, G. Frenking, P. Gisdakis, W. A. Herrmann, N. Rosch, J. Sundermeyer, *Acc. Chem. Res.* 2004, **37**, 645.
- 100 (a) S. Berski, F. R. Sensato, V. Polo, J. Andrés, V. S. Safont, *J. Phys. Chem. A* 2011, **115**, 514. (b) D. V. Dubel, *J. Phys. Chem. A* 2001, **105**, 4765. (c) D. V. Deubel, J. Sundermeyer, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 1819. (d) D. V. Deubel, J. Sundermeyer, G. Frenking, *Org. Lett.* 2001, **3**, 329. (e) P. Gisdakis, I. V. Yudanov, N. Rosch, *Inorg. Chem.* 2001, **40**, 3755. (f) D. V. Deubel, J. Sundermeyer, G. Frenking, *Inorg. Chem.* 2000, **39**, 2314. (g) C. di Valentin, P. Gisdakis, I. V. Yudanov, N. Rosch, *J. Org. Chem.* 2000, **65**, 2996. (h) I. V. Yudanov, *J. Struct. Chem.* 2007, **48**, S111.
- 101 A. O. Chong, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 1977, **42**, 1587.
- 102 W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.* 1997, **3**, 696.
- 103 (a) W. R. Thiel, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997, **117**, 449. (b) W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995, **34**, 1737.
- 104 M. Herbert, F. Montilla, E. Álvarez, A. Galindo. *Dalton Trans.* 2012, **41**, 6942.
- 105 M. Herbert, E. Álvarez, D. J. Cole-Hamilton, F. Montilla and A. Galindo, *Chem. Commun.* 2010, **46**, 5933.
- 106 C. B. Li, Z. G. Zong, J. Gong, S. W. Ng, *Acta Cryst.* 2007, **E63**, m2320.
- 107 F. Dong, C. Jian, G. Kai, *J. Fluor. Chem.* 2008, **129**, 108.
- 108 C. A. M. Alfonso, *Chem. Eur. J.* 2002, **8**, 3676.
- 109 (a) *Cambridge Structural Database System*, Cambridge Crystallographic Data Centre, Versión 1.11 (actualizada a Noviembre 2011), 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK. (b) F. H. Allen, O. Kennard, *Chem. Des. Autom. News.* 1993, **8**, 31.
- 110 M. Herbert, *Tesis Doctoral*, Universidad de Sevilla, 2010.
- 111 Para más información sobre la naturaleza de las especies presentes en disolución ver: (a) L. J. Csányi, *Transition Met. Chem.* 1989, **14**, 298. (b) L. J. Csányi, I. Horvath, Z. M.

- Galbacs, *Transition Met. Chem.* 1989, **14**, 90. (c) E. Richardson, *J. Less-Common Metals* 1960, **2**, 360. (d) G. M. Vol'dman, E. A. Mironova, L. V. Bystrov, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimi*, 1990, **35**, 1306.
- 112 Por ejemplo: (a) A. V. Biradar, B. R. Sathe, S. B. Umbarkar, M. K. Dongare, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 2008, **285**, 111. (b) A. M. Al-Ajlouni, J. H. Espenson, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 9243. (c) C. L. Fan, W. D. Lee, N. W. Teng, Y. C. Sun, K. Chen, *J. Org. Chem.* 2003, **68**, 9816.
- 113 P. Martín-Zarza, P. Gili, F. V. Rodríguez-Romero, C. Ruiz-Pérez, X. Solans, *Inorg. Chim. Acta* 1994, **223**, 173. The structural data given in this article describes, obviously erroneously, the aqua-pyrazole complex.
- 114 Ver por ejemplo: (a) P. Martín-Zarza, J. M. Arrieta, M. C. Muñoz-Roca, P. Gili, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1993, 1551. (b) C.-D. Wu, C.-Z. Lu, S.-M. Chen, H.-H. Zhuang, J.-S. Huang, *Polyhedron* 2003, **22**, 3091.
- 115 (a) A. J. Ward, G. J. Arrow, T. Maschmeyer, A. F. Masters, P. Turner, J. K. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* 2009, **65**, i53. (b) S. Olson, R. Stomberg, *Z. Kristallogr.* 1997, **212**, 699.
- 116 F. Stoltz, *J. Prakt. Chem.* 1897, **55**, 145.
- 117 B. S. Jensen, *Acta. Chem. Scand.* 1959, **13**, 1668.
- 118 F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, *Coord. Chem. Rev.* 2005, **249**, 2909.
- 119 B. S. Jensen, *Acta. Chem. Scand.* 1959, **13**, 1890.
- 120 E. Uhlemann, W. Petzold, M. Raab, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1984, **508**, 191.
- 121 M. Chen, Y. Song, Y. Gu, J. Xianglin, F. Kex, Y. Huax. *Yanjiu.* 1984, **4**, 465.
- 122 B. A. Uzoukwu, K. Gloe, P. U. Adiukwu, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 2000, **30**, 433.
- 123 B. A. Uzoukwu, K. Gloe, O. Rademacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001, **627**, 108.
- 124 (a) B. A. Uzoukwu, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 1992, **22**, 185. (b) R. C. Maurya, V. Pillai, S. Rajput, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 2003, **33**, 699.
- 125 A. V. Terebenina, N. Iordanov, M. K. Pupkov, I. N. Marov, V. K. Belyaeva, T. G. A. Kimova, S. B. Savvin, *Russ. J. Inorg. Chem.* 1986, **31**, 1992.
- 126 (a) T. Yoshikuni, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1999, **148**, 285. (b) T. Yoshikuni, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002, **187**, 143
- 127 S. Parihar, S. Pathan, R. N. Jadeja, A. Patel, V. Gupta, *Inorg. Chem.* 2012, **51**, 1152.

- 128 F. Marchetti, C. Pettinari, C. Di Nicola, R. Pettinari, A. Crispini, M. Crucianelli, A. Giuseppe, *Appl. Catal. A: General* 2010, **378**, 211.
- 129 M. C. Chakravorti, D. Bandyopadhyay, *Inorg. Synth.* 1992, **29**, 129.
- 130 T. Robin, F. Montilla, A. Galindo, C. Ruiz, J. Hartmann, *Polyhedron* 1999, **18**, 1485.
- 131 (a) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley- Interscience, 6^a ed, 2009. (b) J. Topich, J. O. Bachert, *Inorg. Chem.* 1992, **31**, 511.
- 132 M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* 1995, **500**, 127.
- 133 J. Yves, *Molecular Orbitals of Transition Metal Complexes*, Oxford University Press, 2005.
- 134 Resultados sin publicar: A. Galindo, Universidad de Sevilla.
- 135 (a) F. Caruso, E. J. Chan, J. V. Hanna, F. Marchetti, C. Pettinari, C. D. Nicola, R. Pettinari, A. Pizzabiocca, G. J. Rees, D. Quigley, M. Rossi, B. Skelton, A. N. Sobolev, A. H. White, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012, 1369. (b) F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, A. Drozdov, V. Vertlib, S. Troyanov, *Inorg. Chim. Acta* 2005, **358**, 1955. (c) F. Marchetti, C. Pettinari, R. Pettinari, A. Cingolani, M. Camalli, R. Spagna. *Inorg. Chim. Acta* 2000, **299**, 65. (c) C. Pettinari, F. Marchetti, A. Cingolani, G. Bianchini, A. Drozdov, V. Vertlib, S. Troyanov, *J. Org. Chem.* 2002, **651**, 5. (d) F. Marchetti, C. Pettinari, A. Pizzabiocca, A. A. Drozdov, S. I. Troyanov, C. O. Zhuravlev, S. N. Semenov, Y. A. Belousov, I. G. Timokhin, *Inorg. Chim. Acta* 2010, **363**, 4038. (e) T. Filipický, P. Mladénka, K. Macáková, R. Hrdina, L. Saso, F. Marchetti, C. Pettinari, *Biochimie* 2012, **94**, 125.