

SÍNTESIS DE COMPLEJOS
ORGANOMETÁLICOS ORIENTADOS
A LA ACTIVACIÓN DE
NITRÓGENO MOLECULAR (III):
“Estudio de potenciales vías de acceso a
derivados de molibdeno estabilizados por
ligandos bidentados de tipo carbeno
N-heterocíclico”



Universidad de Zaragoza
Departamento de Química
Inorgánica
Autor: Daniel Joven Sancho
Director: Miguel Baya García

ÍNDICE

1. RESUMEN

2. INTRODUCCIÓN

3. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Síntesis de precursores de ligandos de tipo carbeno N-heterocíclico

- A. Síntesis de N-mesil-imidazol
- B. Síntesis de bromuro de N-mesil-N'-2-piridil-imidazolio
- C. Síntesis de hexafluorofosfato de N-mesil-N'-2-piridil-imidazolio
- D. Síntesis de dibromuro de 1,1'-metilen-bis-3,3'-mesil-imidazolio

4.2. Preparación de nuevos complejos de molibdeno

- A. Reacción de hexacarbonil-molibdeno con bromuro de N-mesil-N'-2-piridil-imidazolio
- B. Reacción de hexacarbonil-molibdeno con hexafluorofosfato de N-mesil-N'-2-piridil-imidazolio
- C. Reacción de hexacarbonil-molibdeno con dibromuro de 1,1'-metilen-bis-3,3'-mesil-imidazolio
- D. Reacción de hexacarbonil-molibdeno con N-mesil-imidazol

5. PARTE EXPERIMENTAL

6. CONCLUSIONES

7. BIBLIOGRAFÍA

8. ANEXOS

I. RESUMEN

El trabajo de fin de grado que aquí se presenta tiene como objetivo científico fundamental la preparación de sistemas organometálicos de molibdeno estabilizados por ligandos bidentados de tipo carbeno N-heterocíclico. Este objetivo requiere de una serie de pasos que se han ido cumplimentando sucesivamente.

En primer lugar se han preparado las sales orgánicas de tipo bis-imidazolio que sirven de precursores para los ligandos deseados. Así, se ha desarrollado la síntesis de bromuro y hexafluoruro de N-mesil-N'-2-piridil-imidazolio y también de dibromuro de 1,1'-metilen-3,3'-bis-(mesitil)-imidazolio. Ambos sustratos han sido obtenidos a través de reacciones de tipo S_N2 entre 2-bromo-piridina y dibromometano, respectivamente, con N-mesil-imidazol. El tratamiento posterior de dichas especies con una base no nucleófila permite su deprotonación y generación de las correspondientes especies de tipo piridina-carbeno y bis-carbeno.

A continuación se han estudiado vías de acceso a nuevas especies de molibdeno estabilizadas por los citados ligandos, por generación *in-situ* de los dos sustratos carbeno N-heterocíclico y tratamiento, en condiciones de activación térmica, con hexacarbonil-molibdeno. Así, la primera reacción ha dado lugar al derivado tetracarbonil- η^2 -C,N-(N-mesil-N'-2-piridil-imidazol-2-ilideno)molibdeno (0), resultado del desplazamiento en el centro metálico de dos ligandos carbonilo por el ligando bidentado. Sin embargo, la segunda reacción ha generado el derivado tetracarbonil-bis(η^1 -N-(N-mesil-imidazol))molibdeno (0), que se forma previa degradación del sustrato bis-carbeno al imidazol de partida. De acuerdo con ello, este último complejo se puede obtener alternativamente por reacción directa del hexacarbonil-molibdeno con N-mesil-imidazol en condiciones de activación térmica.

ABSTRACT

This final degree Project has a fundamental goal: the preparation of molybdenum organometallic systems stabilized by bidentate N-heterocyclic carbene ligands. This objective requires several steps, which have been carried out successively.

In the first place, bis-imidazolium salts were prepared, which are suitable ligand precursors. Thus, the synthesis of both N-mesityl-N'-2-pyridyl-imidazolium bromide and hexafluorophosphate and also that of 1,1'-metilene-3,3'-bis-(mesityl)-imidazolium dibromide have been performed. These substrates have been obtained through S_N2 -type reactions between N-mesityl-imidazole and either 2-pyridine-bromide or dibromomethane. The subsequent treatment of these products with a non nucleophilic base turn them into their non-protonated form, therefore generating pyridine carbene and bis-carbene species.

Coming up next, synthetic ways potentially leading to new molybdenum complexes stabilized by the aforementioned carbene ligands have been explored. The general procedure consists in the *in-situ* generation of the two N-heterocyclic-carbene compounds followed by addition of hexacarbonylmolybdenum and heating of the reaction mixtures to reflux conditions. Thus, the first reaction generates tetracarbonyl- η^2 -C,N-(N-mesityl-N'-2-pyridyl-imidazole-2-ylidene)molybdenum(0) complex, as a result of the displacement of two carbonyl ligands and coordination of the bidentate substrate. Surprisingly, the second reaction generates tetracarbonyl-bis(η^1 -N-(N-mesityl-imidazole))molybdenum(0), therefore suggesting that the biscarbene ligand decomposes to imidazole on the reaction conditions. Alternatively this complex have be obtained directly with the reaction of hexacarbonylmolybdenum with N-mesityl-imidazol upon heating.

2. INTRODUCCIÓN

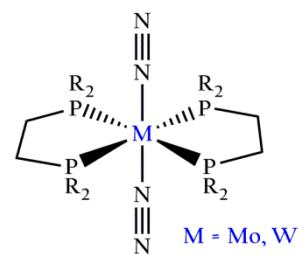
El amoniaco es una sustancia inorgánica de enorme importancia industrial, siendo junto con el ácido sulfúrico los dos productos químicos más fabricados hoy día en el mundo. La importancia del amoniaco reside en la fabricación de fertilizantes y abonos agrícolas: cerca del 80% de su producción se dedica a este uso. Además se utiliza como limpiador, como agente antimicrobiano en alimentos y también en múltiples procesos industriales como la fabricación de papel. El proceso utilizado para la síntesis del amoniaco es el descubierto y desarrollado por Haber y Bosch a principios del siglo XX, que consiste en hacer reaccionar nitrógeno molecular con hidrógeno a altas presiones y temperaturas sobre catalizadores heterogéneos de óxidos metálicos, típicamente de hierro. Gracias a este proceso los costes de fabricación de fertilizantes se redujeron drásticamente y la producción agrícola se llegó a incrementar de modo espectacular. Todo ello posibilitó el enorme aumento poblacional en el último siglo. Sin embargo, el proceso Haber-Bosh presenta algunos inconvenientes. Por un lado, el gran consumo energético que supone: se estima que entre el 1% y el 2% del consumo de energía a nivel mundial se destina a la producción de amoniaco. Además, y puesto que la alimentación de hidrógeno para el proceso se realiza mediante gas de síntesis, el proceso consume ingentes cantidades de gas natural y genera grandes emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera.¹

En contraste con ello, algunas bacterias naturales consiguen fijar el nitrógeno molecular en condiciones suaves y de manera catalítica, mediante la acción de las enzimas llamadas nitrogenasas.² Los centros activos de estas enzimas contienen clústeres de hierro-molibdeno, y en algunos casos hierro-vanadio sólo hierro.

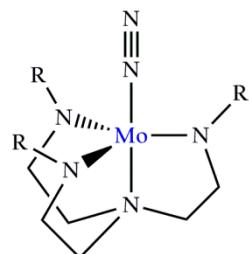
Desde hace unos 50 años los se ha intentado sintetizar complejos organometálicos que puedan catalizar esta reacción, a escala de laboratorio. Los pioneros en el estudio de estos complejos y en la proposición de mecanismos fueron Chatt y Hidai, quienes trabajaron con especies de Mo(0) y W(0) capaces de coordinar nitrógeno molecular (figura 1a).³ Sin embargo, ninguno de los compuestos descritos era capaz de catalizar la reacción.

El primer ejemplo de catalizador para la conversión de nitrógeno en amoniaco lo describió Schrock en el año 2003.⁴ Este compuesto de molibdeno presenta una estructura de bipirámide trigonal, con un ligando polipodal de cuatro centros de nitrógeno una molécula de nitrógeno en posición apical (figura 1b). Dicho compuesto es capaz de producir 8 equivalentes de amoniaco por molécula de catalizador. A diferencia de los compuestos de Chatt las especies de molibdeno participantes en el ciclo se encuentran en estados de oxidación altos (entre III y VI).

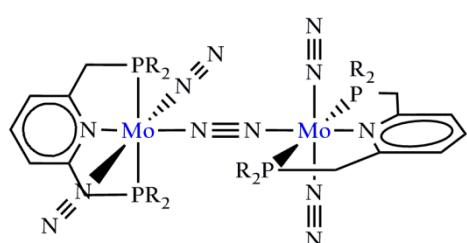
En el año 2010 Nishibayashi describió un segundo sistema catalítico que conseguía generar 23 equivalentes de amoniaco por molécula de catalizador en condiciones ambientales.⁵ Este complejo consiste en dos centros de Mo unidos por una molécula de dinitrógeno. Cada centro metálico se encuentra de forma hexacoordinada, en un entorno octaédrico, y presenta un ligando *pincer* de tipo PNP, coordinando moléculas de nitrógeno en las posiciones apicales (figura 1c).



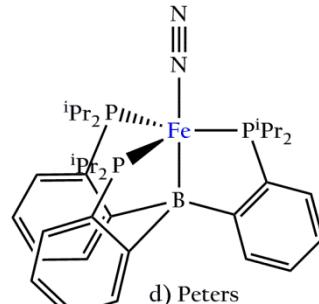
a) Hidai, Chatt



b) Schrock



c) Nishibayashi



d) Peters

Figura 1. Compuestos metálicos relevantes en reacciones de reducción de nitrógeno a amoniaco, a nivel de laboratorio.

Además de estos dos catalizadores de molibdeno, Peters describió un compuesto de hierro capaz de catalizar la reducción de nitrógeno a amoniaco.⁶ Se trata de un complejo mononuclear estabilizado con un ligando tris(fosfina)borano que origina una estructura de bipirámide trigonal, en la que la molécula de nitrógeno se aloja en la posición apical (figura 1d).

La línea de investigación general en la cual se enmarca este trabajo tiene como primer objetivo la síntesis de especies de metales del grupo 6 con ligandos polidentados fuertemente dadores en entornos de coordinación diferentes, de cara al estudio posterior de su reactividad en procesos de tipo redox. Así, y dentro de este contexto, el presente trabajo de fin de grado (TFG) está relacionado con las investigaciones realizadas en los trabajos académicamente dirigidos (TAD) realizados por los estudiantes Paula Villafranca⁷ (curso 2012-2013) y Jorge Fierro⁸ (curso 2013-2014). En ellos se sintetizaron derivados de molibdeno en estados de oxidación 0 y III estabilizados por ligandos tridentados de tipo piridina-bis-carbeno-N-heterocíclico, topológicamente análogos al ligando PNP utilizado por Nishibayashi. Una conclusión que se puede extraer de estos trabajos es que sustituyentes de tipo alquilo sobre uno de los nitrógenos de cada uno de los fragmentos carbeno da lugar a especies metálicas poco solubles en la mayoría de disolventes orgánicos. Sin embargo, la utilización de sustituyentes arílicos favorece su solubilidad y, por tanto, el estudio posterior de su reactividad.

Siguiendo con estas investigaciones, en este trabajo de fin de grado nos hemos planteado la utilización de ligandos bidentados de tipo bis-carbeno-N-heterocíclico y piridina-carbeno-N-heterocíclico relacionados con los ligandos tridentados mencionados, para su posterior coordinación a centros metálicos de molibdeno en estados de oxidación bajos.

3. OBJETIVOS Y PLANTEAMIENTO

Como se ha comentado en la introducción, la línea de investigación general en la cual se enmarca este trabajo tiene como primer objetivo la síntesis de especies de metales del grupo 6 estabilizados por ligandos polidentados fuertemente dadores, en entornos de coordinación diferentes. Dentro del contexto mencionado y considerando la naturaleza de este trabajo de fin de grado como asignatura obligatoria del 4º curso del grado de Química, se plantean los siguientes objetivos, formativos y científicos:

a) Objetivos formativos:

- Aprendizaje de las técnicas de trabajo habituales en un laboratorio de química organometálica, incluyendo el manejo de especies sensibles al aire y la humedad (técnicas de Schlenk y caja seca).
- Interpretación de resultados experimentales, incluyendo la interpretación de los datos espectroscópicos obtenidos a través de las técnicas de caracterización habituales para derivados orgánicos y organometálicos.
- Manejo de las fuentes bibliográficas, incluyendo la búsqueda y procesado de información científica en las principales revistas internacionales del ámbito de la química.
- Presentación y defensa de trabajos científicos, incluyendo la racionalización de los resultados obtenidos en el laboratorio y la organización de los mismos a nivel escrito y oral.

b) Objetivos científicos:

- Preparación y caracterización de precursores orgánicos de tipo piridina-imidazolio y bis-imidazolio.
- Estudio de potenciales vías de acceso a nuevos complejos de molibdeno estabilizados por ligandos bidentados de tipo piridina-carbeno-N-heterocíclico y bis-carbeno-N-heterocíclico.
- Caracterización espectroscópica de los complejos obtenidos, incluyendo la interpretación de los datos obtenidos.

4. DISCUSIÓN Y RESULTADOS

4.1) SÍNTESIS DE PRECURSORES DE LIGANDOS DE TIPO CARBENO N-HETEROCÍCLICO

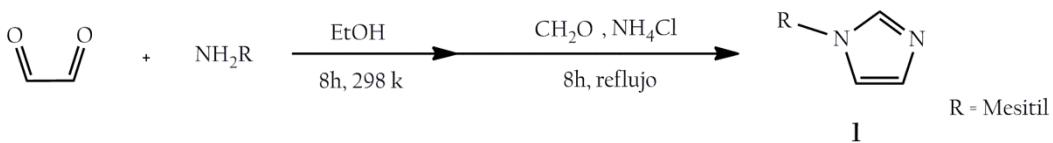
Los carbenos son especies orgánicas neutras con un carbono divalente, el cual presenta seis electrones en su capa de valencia. En términos generales los carbenos se caracterizan por ser altamente inestables y se consideran por tanto especies transitorias. Sin embargo, algunos casos particulares de carbenos orgánicos presentan una relativa inercia y han podido ser aislados y caracterizados: se trata de los conocidos como carbenos persistentes.⁹

El primer carbeno N-heterocíclico (NHC) caracterizado estructuralmente se preparó por desprotonación de la correspondiente sal de imidazolio.¹⁰ La estabilidad de esta especie tiene su origen en diversos factores: por un lado, existe donación π desde el par de electrones no compartido de cada uno de los átomos de nitrógeno sobre el orbital vacío del carbono carbénico, lo que reduce su electrofilia. Además, los voluminosos sustituyentes adamantilo contribuyen al aumento de la inercia cinética del citado carbono.

Entre los carbenos persistentes, los NHC de 5 miembros de tipo imidazol-2-ilideno han recibido una enorme atención. El extraordinario desarrollo de estos derivados se debe a la facilidad y versatilidad de los diversos procesos de síntesis conocidos, así como a su relativa estabilidad en comparación con otros tipos de carbenos. Los carbenos de tipo NHC resultan muy útiles como ligandos. Cuando se coordinan a un metal, a diferencia de otros carbenos, generan enlaces metal-carbono muy estables y que típicamente presentan una elevada inercia cinética. Estas características llevan que las posiciones donde se coordinan suelen quedar bloqueadas, mientras que el resto de posiciones quedan más accesibles para que se puedan coordinar y reaccionar otros compuestos, posibilitando el uso de estos complejos metálicos como catalizadores. Así, en los últimos años estos ligandos se han constituido como una importante alternativa a las fosfinas, presentando además menor toxicidad. A continuación se va a detallar la síntesis de varios compuestos de tipo imidazol que constituyen ejemplos de precursores de ligandos de tipo carbénico.

A. SÍNTESIS DE N-MESITIL-IMIDAZOL

Este derivado va a ser parte fundamental del trabajo, ya que se utilizará como compuesto base o *building block* para la síntesis de todos los precursores de ligandos. Su formación consiste en una reacción de dos pasos.¹¹ En primer lugar se realiza la condensación de glixoxal y 2,4,6-trimetilanilina en cantidades equimolares, utilizando etanol como disolvente y a temperatura ambiente. Tras esta etapa se añade 1 equivalente de formaldehido y de cloruro amónico, junto con ácido fosfórico que actúa como catalizador, consiguiendo el cierre del heterociclo (esquema 1). Una vez aislado el producto de la reacción (1) se procede a su purificación por recristalización en éter dietílico.

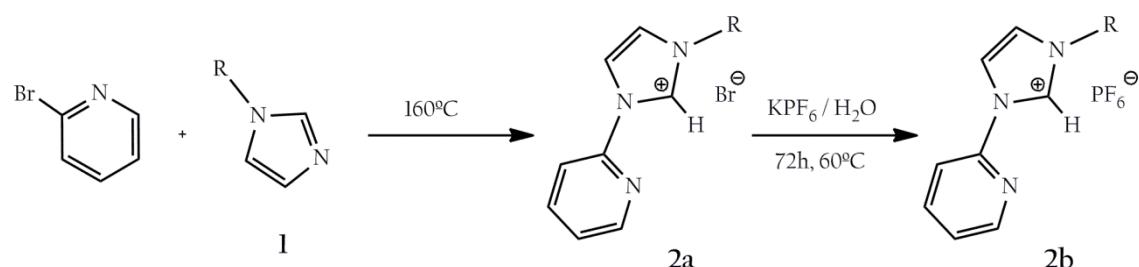


Esquema 1. Ruta sintética para la obtención del producto 1

El producto 1 se caracterizó mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear y de infrarrojo. El espectro de RMN de ^1H en CDCl_3 muestra a 6.92, 7.27 y 7.50 ppm tres singletes que tienen intensidades relativas 1:1:1. Todas estas señales se deben a los protones del anillo imidazol formado. De acuerdo con ello, el espectro ^1H - ^1H COSY muestra acoplamiento entre dichas señales. Además se observan dos picos en la zona alquílica, que se encuentran a 2.00 y 2.36 ppm y que tienen una relación de intensidades 6:3. Estas señales corresponden a los hidrógenos metílicos del mesitilo. En la zona de los hidrógenos aromáticos se observa a 6.99 ppm un singlete de integración 2, que corresponde a los protones aromáticos del mesitilo. En el espectro de infrarrojo se observaron absorciones que corroboran la presencia de anillos aromáticos ($3113, 3094$ y 1068 cm^{-1}), así como la presencia de enlace $\text{C}=\text{N}$ (1498 cm^{-1}).

B. SÍNTESIS DE BROMURO DE N-MESITIL-N'-2-PIRIDIL-IMIDAZOLIO

Partiendo del compuesto 1, el tratamiento con 2-bromo-piridina a 160°C durante 12 horas conduce a la formación cuantitativa del bromuro de N-mesitil-N'-2-piridil-imidazolio (2a).¹² Esta reacción supone una sustitución nucleófila del bromo por el imidazol, sobre el carbono 2 del anillo piridínico (esquema 2).



Esquema 2. Ruta sintética para la obtención de las sales 2a y 2b

Se comprobó que se había obtenido el producto deseado mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C y espectroscopía de infrarrojo. En el espectro ^1H -RMN se observa como señal más característica un singlete a 11.25 ppm, correspondiente al protón unido al carbono 2 del anillo imidazol. En este tipo de sales el citado protón, que presenta carácter ácido, queda típicamente muy desapantallado, lo que se manifiesta en su desplazamiento químico. Además, se observan a 2.16 y 2.33 ppm dos señales de tipo singlete. Debido al desplazamiento y a las intensidades relativa de las señales (6:3), éstas se pueden asignar a los protones de los grupos metilo del mesitilo, en posiciones *ortho* y *para*, respectivamente. En la zona de aromáticos hay señales diversas que corresponden a los protones aromáticos del fenilo,

el imidazol y la piridina. Se observan señales de tipo singlete a 7.02, 7.44 y 8.92 ppm, de tipo doblete a 8.52 y 9.13 ppm, y de tipo triplete a 7.50 y 8.07 ppm. El singlete a 7.02 ppm tiene una intensidad relativa de 2:1, en comparación con las intensidades de cada una de las demás, lo que indica que se trata del protón arílico del sustituyente mesitilo. Así mismo, los singletes a 7.44 y 8.92 ppm corresponden a los protones del anillo carbénico, mientras que las señales con multiplicidad doblete y triplete se pueden asignar a los protones piridínicos. Estas asignaciones son coherentes con los datos obtenidos en el espectro de RMN ^1H - ^1H COSY.

En el espectro de infrarrojo se observan las absorciones correspondientes a las vibraciones de *stretching* de enlaces $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}$ (3030 y 3072 cm^{-1}) y de *stretching* de enlaces $\text{C}=\text{C}_{\text{aromático}}$ (1470 y 1436 cm^{-1}), que indican que hay más de un sistema aromático. Además se observan dos bandas de *stretching* $\text{C}=\text{N}$ (1595 y 1535 cm^{-1}).

C. SÍNTESIS DE HEXAFLUOROFOSFATO DE N-MESITIL-N'-2-PIRIDIL-IMIDAZOLIO

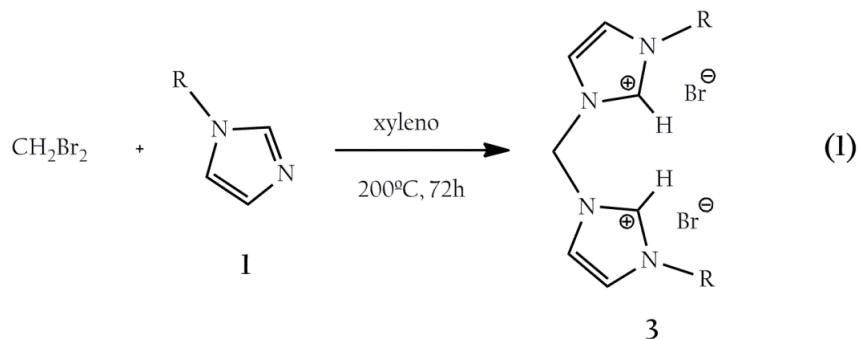
En esta reacción se va a llevar a cabo el intercambio del ión bromuro del producto 2a por un anión mucho menos nucleófilo. La reacción que lleva a la obtención del hexafluorofosfato de N-mesitil-N'-2-piridil-imidazolio (2b) es por tanto la metátesis de una sal y se realiza añadiendo a una disolución del producto 2a en agua hexafluorofosfato de potasio en exceso (esquema 2). La mezcla se deja reaccionar durante tres días a 60°C. La reacción ocurre de modo cuantitativo.

La caracterización de 2b fue similar a la del producto 2a y se realizó mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear y de infrarrojo. En ambos casos se observaron espectros análogos, ya que la estructura del catión es la misma. En los espectros de resonancia magnética nuclear se encuentra una diferencia principal: el desplazamiento químico de las señales del protón ácido de los anillos imidazolio. El origen de este efecto reside en la fortaleza de la interacción de dicho protón con los aniones bromuro (2a) y hexafluorofosfato (2b). La mayor nucleofilia del anión bromuro produce un desapantallamiento más fuerte, que se traduce en una diferencia de desplazamientos químicos para esta señal de casi 2 ppm (11.25 en 2a frente a 9.32 ppm en 2b). Además se observan ligeros cambios, en los desplazamientos químicos del resto de las señales.

El espectro de infrarrojo de 2b sigue el mismo *pattern* que el del producto 2a con ligeros cambios en la posición de las señales debidos a la influencia del anión. Presenta absorciones originadas por vibraciones de *stretching* $\text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}$ (3176 y 3140 cm^{-1}) y de *stretching* $\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$ (1469 y 1447 cm^{-1}), que indican la presencia de anillos aromáticos, junto con otras debidas a vibraciones de enlaces $\text{C}=\text{N}$ (1602 y 1533 cm^{-1}). Además, a 823 y 554 cm^{-1} se observan dos nuevas bandas, relacionadas con la presencia del anión hexafluorofosfato.

D. SÍNTESIS DE DIBROMURO DE 1,1'-METILEN-BIS-3,3'-MESITIL-IMIDAZOLIO

Esta reacción se logra por tratamiento de una mezcla en proporción molar 2:1 de **1** y dibromometano en xileno como disolvente (ecuación 1).¹³ La mezcla resultante se mantiene en agitación a 200°C durante 3 días y ocurre de modo cuantitativo.



La sal dibromuro de 1,1'-metilen-3,3'-bis-(mesitilo)-imidazolio(3) obtenida se caracterizó mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear y espectroscopia infrarroja. En el espectro ¹H-RMN se observan como señales más características dos singletes, uno a 11.25 ppm, correspondiente a los protones unidos a los carbonos en posición 2 de los anillos imidazol, y el otro a 7.92 ppm, correspondiente a los protones del grupo metileno puente, con intensidades relativas 2:2. El espectro de RMN ¹H-¹³C HSQC muestra que las señales referidas se relacionan respectivamente con otras dos señales en el espectro de ¹³C-RMN APT, a 138.9 ppm y 56.9 ppm, las cuales aparecen entre sí en antifase. Además, el espectro ¹H-RMN muestra en la zona típica de protones alquílicos dos singletes a 2.34 ppm y 2.05 ppm (intensidad relativa 6:3), correspondientes a los metilos en *ortho* y *para* del sustituyente mesitilo, respectivamente. El resto de señales se encuentran en la zona típica de protones aromáticos. La señal de los protones arílicos se encuentra a 7.01 ppm, mientras que las observadas a 9.72 y 7.30 ppm corresponden a los protones de los anillos imidazol.

El espectro de infrarrojo muestra absorciones originadas por vibraciones de *stretching* de enlaces C_{sp²}-H (3019 cm⁻¹), de *stretching* de enlaces C=C_{aromatico} (1484 cm⁻¹) y de *stretching* de enlaces C=N del anillo imidazol (1543 cm⁻¹).

4.2. PREPARACIÓN DE NUEVOS COMPLEJOS DE MOLIBDENO

El molibdeno es un metal del grupo 6 que pertenece a la segunda serie de transición, de número atómico 42. Su posición centrada dentro del bloque de los elementos de transición hace que presente una gran diversidad de estados de oxidación (entre -III y +VI), lo que le otorga una variada reactividad. El molibdeno es el único metal de su serie esencial desde el punto de vista biológico y se encuentra en no menos de cincuenta enzimas conocidas, las cuales realizan funciones diversas. A nivel de laboratorio, complejos de molibdeno han sido aplicados con gran éxito como catalizadores en diferentes tipos de reacciones químicas, notablemente en procesos de metátesis, reacciones de oxidación y transferencia de oxígeno y también en procesos de polimerización.

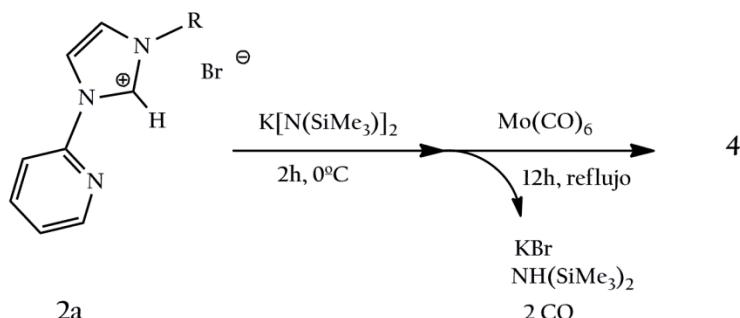
Desde un punto de vista sintético, el acceso a la química del molibdeno se puede realizar a través de distintas vías, en función de las características de los compuestos objetivo deseados. Productos de partida importantes son el trióxido de molibdeno (MoO_3), el molibdato amónico ($(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), el molibdato sódico (NaMoO_4), el pentacloruro de molibdeno (MoCl_5) y el hexacarboni-molibdeno ($\text{Mo}(\text{CO})_6$). La síntesis de especies de Mo en altos estados de oxidación se realiza típicamente a partir del trióxido de molibdeno o de los molibdatos amónico o sódico. Las especies obtenidas quedan estabilizadas con ligandos ricos en densidad electrónica y de naturaleza π -dadora, por ejemplo grupos oxo o imido. El acceso a especies en estados de oxidación intermedios se realiza frecuentemente a partir del pentacloruro de molibdeno, utilizando reductores suaves y condiciones de reacción estrictas. Finalmente, el acceso a la química de molibdeno en bajos estados de oxidación se suele realizar a partir del hexacarbonilo de molibdeno, obteniéndose típicamente especies estabilizadas por varios grupos carbonilo.¹⁴

El hexacarbonil-molibdeno es un sólido estable al aire y fácil de purificar, por sublimación a baja presión. Este derivado es casi insoluble en disolventes poco polares, y relativamente soluble en otros disolventes como tetrahidrofurano o diclorometano. En condiciones de activación térmica se puede lograr el desplazamiento parcial de ligandos carbonilo y la coordinación de sustratos diversos como fosfinas, aminas, olefinas, diolefinas, ciclos de carácter aromático (arenos, ciclopentadienilos, heterociclos...) u otros.

Uno de los objetivos de este trabajo es la búsqueda de vías de síntesis de especies de molibdeno estabilizadas por ligandos bidentados de tipo carbeno N-heterocíclico. Para ello utilizaremos como precursor metálico el hexacarbonil-molibdeno. Además, accederemos a los ligandos carbeno a partir de las sales de imidazolio descritas previamente, por activación de las mismas con bases no nucleófilas. La estrategia sintética general consistirá en la deprotonación previa de las sales de imidazolio y la posterior adición del precursor metálico, en procesos de tipo *one-pot* con activación térmica.

A. REACCIÓN DE HEXACARBONIL-MOLIBDENO CON BROMURO DE N-MESITIL-N'-2-PIRIDIL-IMIDAZOLIO

La deprotonación del bromuro de N-mesil-N'-2-piridil-imidazol (2a) con la base bis(trimetilsilil)amiduro de potasio y posterior reacción con hexacarbonil-molibdeno a reflujo en tetrahidrofuran (esquema 3) conduce, tras realizar el tratamiento correspondiente, a un sólido de color marrón (4) que se aisló y caracterizó mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear y de infrarrojo.



Esquema 3. Ruta sintética para la obtención del producto 4

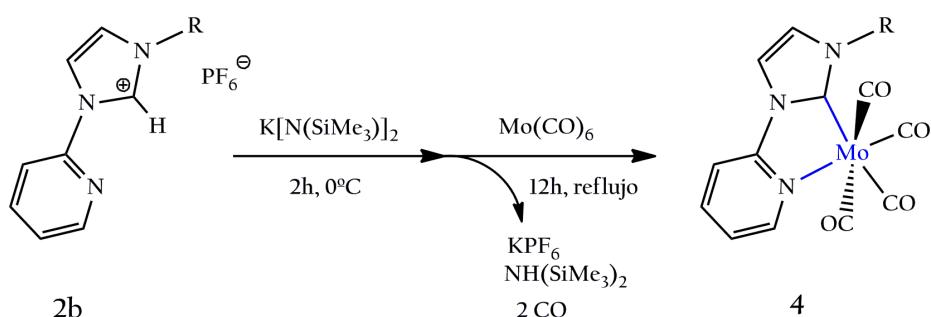
En el espectro de infrarrojo de **4** se observan, como señales principales, absorciones a 2002, 1869, 1835 y 1758 cm⁻¹. Estas frecuencias son típicas de vibraciones de stretching de enlaces C=O en complejos de tipo metal-carbonilo, y están de acuerdo con la formación de una especie de estequiometría *cis*-Mo(CO)₄(L-L'). Además, se observan absorciones a 1480 cm⁻¹, que indican la presencia de enlaces C=N, y también otras en las zonas de 3000 cm⁻¹ y de 1600-1475 cm⁻¹, las cuales indican la presencia de anillos aromáticos en el complejo.

En el espectro de ¹H-RMN se observan diversas señales. Entre ellas se pueden ver dos singletes en la zona de protones alquílicos, mientras que en la zona de los aromáticos se aprecian bien definidas un doblete a 8.90 ppm y un singlete a 7.1 ppm, con relación de intensidades 1:2. Entre estas dos últimas señales aparecen un conjunto de picos con peor definición. Por otro lado, la ausencia de señal en la zona de 11 ppm nos indica que el precursor ha sido deprotonado totalmente. El resto de las señales presentan un *pattern* análogo al del precursor 2a. Así, los singletes en la zona de alquílica corresponden a los protones de los metilos del sustituyente mesitilo y el singlete a 7.1 ppm corresponde a sus dos hidrógenos arílicos. El doblete cercano a 9 ppm es análogo al protón más desapantallado del anillo piridina del precursor piridil-imidazolio. Entre ambas se encuentran diversas señales de los hidrógenos aromáticos y del anillo carbénico del fragmento orgánico.

Sin embargo, el espectro de RMN de ¹H presenta otras señales de menor intensidad, lo que indica la presencia de una mezcla de productos. Ello podría estar relacionado con la presencia de aniones bromuro en el medio de reacción, los cuales pueden actuar como ligandos generando especies no deseadas. Con el fin de evitar la formación de mezclas de productos se llevó a cabo la reacción análoga con el hexafluorofosfato de piridil-imidazolio (2b), cuyo contraanión es una especie de carácter mucho menos coordinante.

B. REACCIÓN DE HEXACARBONIL-MOLIBDENO CON HEXAFLUOROFOSFATO DE N-MESITIL-N'-2-PIRIDIL-IMIDAZOLIO

Debido a los problemas generados por el uso de precursor de ligando con el anión bromuro, se decidió realizar la misma reacción utilizando el compuesto neutralizado por el anión hexafluorofosfato. El procedimiento es análogo. Se realiza la deprotonación en una etapa previa, en terahidrofurano con bis(trimetilsilil)amiduro de potasio durante dos horas, y posteriormente se añade el hexacarbonil-molibdeno (esquema 4). El calentamiento a refluro durante 12 horas lleva, tras el tratamiento correspondiente, a un nuevo producto (4) que se puede aislar como un sólido de color marrón anaranjado.



Esquema 4. Ruta sintética para la obtención del producto 4

El producto de la reacción se caracterizó mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear y de infrarrojo, y también por difracción de rayos X. En el espectro de infrarrojo se aprecian como señales más significativas absorciones a 2003, 1869, 1837 y 1758cm^{-1} , todas ellas debidas a las vibraciones de *stretching* de los ligandos carbonilo. Este *pattern* está de acuerdo con la formación de una especie de estequiométrica *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{L-L}')$. Además, se observan absorciones importantes debidas a la presencia de anillos aromáticos, en la zona de 3000 cm^{-1} y en torno a 1600 cm^{-1} , y también de enlaces $\text{C}=\text{N}$ (1480cm^{-1})

De acuerdo con la formación del derivado tetracarbonilo mencionado, el espectro de ^{13}C -RMN APT muestra dos señales correspondientes a carbonos cuaternarios a 222.2 y 221.6 ppm. El espectro de RMN de ^1H del sólido aislado muestra señales más claras y definidas que el obtenido para el sólido de la reacción anterior. La comparación del espectro con el obtenido para 2b, muestra la ausencia la señal a 11.25 ppm, lo que indica que el imidazol ha sido deprotonado. El resto de señales siguen un *pattern* similar al observado en 2b. Así, se observan dos singletes en la zona de protones alquílicos a 2.17 y 2.40 ppm, con intensidades relativas 6:3, y correspondientes a los metilos en *ortho* y en *para* del sustituyente mesitilo. En la zona de aromáticos se observan dos singletes a 7.14 y 7.86 ppm con intensidades relativas 1:1, asignables a los protones del anillo carbénico, y además dos tripletes a 7.99 y 7.24 ppm y dos dobletes a 7.61 y 8.90 ppm, correspondientes a los protones del anillo piridínico. Todas estas señales tienen intensidades relativas 1:1:1:1:1. También se observa un singlete a 7.10 ppm con intensidad relativa 2:1 respecto a cada una de las demás, que corresponde a los protones aromáticos del ligando mesitilo. Por otro lado, el espectro no muestra señales en la zona de alto campo, lo que indica que no se ha formado ningún hidruro metálico.

Además de las señales correspondientes a los ligandos carbonilo, el espectro de ^{13}C -RMN APT muestra una señal de un carbono cuaternario adicional a 207.4 ppm. Esta señal se puede atribuir al carbono carbénico. En dicho espectro se observan también las señales esperadas para los anillos piridínico (111.3, 121.4, 139.1 y 152.2 ppm) y carbénico (116.1 y 124.6 ppm), así como las correspondientes al sustituyente mesitilo. Estas asignaciones son coherentes con los datos obtenidos en los espectros de RMN ^1H - ^{13}C HSQC y ^1H - ^{13}C HMBC, y están de acuerdo con la formulación de **4** como tetracarbonil(η^2 -C,N-(N-mesitil-N'-2-piridil-imidazol-2-ilideno))molibdeno (0).

Complementariamente se logró obtener cristales de **4** aptos para su análisis por difracción de rayos X, por cristalización lenta en mezclas CH_2Cl_2 /hexano. Así, se obtuvo una confirmación completa de la estructura en estado sólido de este compuesto. La estructura encontrada muestra la presencia en la esfera del coordinación del molibdeno de cuatro ligandos carbonilo y del ligando piridin-carbeno coordinado de modo bidentado. El complejo **4** se trata por tanto de un derivado de molibdeno (0) de 18 electrones de valencia, de la formulación genérica *cis*- $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{L-L}')$. La geometría en torno al centro metálico se puede describir como un octaedro distorsionado. El ángulo de mordedura del ligando bidentado ($\text{C}(10)\text{-Mo-N}(1)$) es $72.57(8)^\circ$, lejos del valor ideal de 90° . Los ángulos C-Mo-C determinados por los átomos de carbono de los sustituyentes carbonilo en posición mutuamente *cis* presentan valores entre 86° y 91° , mientras que el ángulo C(3)-Mo-C(4), conformado por los átomos de carbono de los ligandos carbonilo en disposición mutuamente *trans*, es de $171.95(10)^\circ$. Así pues, el ángulo impuesto por la propia topología del ligando bidentado parece determinar de la distorsión del octaedro. Cabe remarcar también la disposición coplanaria del centro metálico y los anillos piridínico y carbénico, así como la orientación del sustituyente mesitilo, prácticamente perpendicular al dicho plano (ángulo de torsión C(14)-C(13)-N(3)-C(10): -88.24°). Las distancias de enlace Mo-N(1) y Mo-C(10) son $2.2669(19)$ y $2.184(2)$ Å. Las distancias Mo-C_{carbonilo} presentan valores entre 1.96 y 2.04 Å, mientras que las distancias C-O se encuentran entre 1.14 y 1.16 Å.

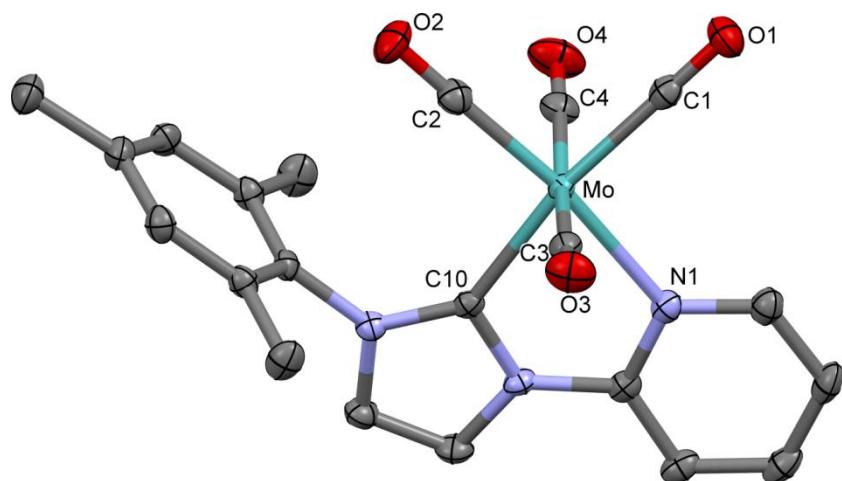


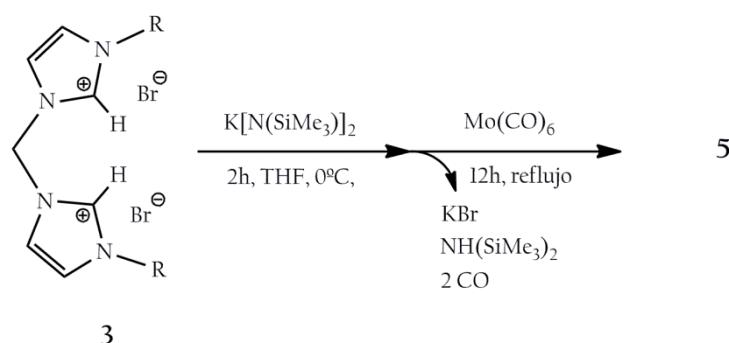
Figura 2. Diagrama molecular de la estructura obtenida por difracción de rayos X para el compuesto **4**.

Tabla 1. Selección de distancias y ángulos en la estructura obtenida por difracción de rayos X para el compuesto 4.

LONGITUD DE ENLACES (Å)		ÁNGULOS (°)	
Mo-C(2)	1.959(3)	C(2)-Mo-C(1)	90.80(10)
Mo-C(1)	1.986(3)	C(2)-Mo-C(3)	88.62(10)
Mo-C(3)	2.021(2)	C(1)-Mo-C(3)	86.02(9)
Mo-C(4)	2.035(2)	C(2)-Mo-C(4)	86.59(10)
Mo-C(10)	2.184(2)	C(1)-Mo-C(4)	87.58(9)
Mo-N(1)	2.2669(19)	C(3)-Mo-C(4)	171.95(10)
O(1)-C(1)	1.155(3)	C(2)-Mo-C(10)	99.15(9)
O(2)-C(2)	1.156(3)	C(1)-Mo-C(10)	169.76(9)
O(3)-C(3)	1.151(3)	C(3)-Mo-C(10)	96.58(9)
O(4)-C(4)	1.143(3)	C(4)-Mo-C(10)	90.56(9)
		C(2)-Mo-N(1)	171.71(9)
		C(1)-Mo-N(1)	97.49(8)
		C(3)-Mo-N(1)	91.94(8)
		C(4)-Mo-N(1)	93.74(9)
		C(10)-Mo-N(1)	72.57(8)

C. REACCIÓN DE HEXACARBONIL-MOLIBDENO CON DIBROMURO DE 1'-METILEN-BIS-3,3'-MESITIL-IMIDAZOLIO

Para esta reacción se siguió la misma estrategia sintética que para las dos anteriores. En una primera etapa se mezclaron el precursor bis-imidazolio (3) con bis(trimetilsilil)amiduro de potasio en tetrahidrofuran y relación molar 2:1, y al cabo de dos horas se añadió el hexacarbonil-molibdeno (esquema 5). La mezcla resultante se calentó a reflujo durante 12 horas obteniéndose, tras el tratamiento correspondiente, un sólido de color marrón (5).



Esquema 5. Ruta sintética para la obtención del producto 5

El producto obtenido se caracterizó mediante técnicas espectroscópicas de infrarrojo y resonancia magnética nuclear. En el espectro de infrarrojo se observan como señales más significativas absorciones a 2005, 1930, 1853 y 1816 cm⁻¹, que están de acuerdo con la presencia de cuatro ligandos carbonilos en la molécula y son consistentes con una formulación de tipo *cis*-Mo(CO)₄(L-L).

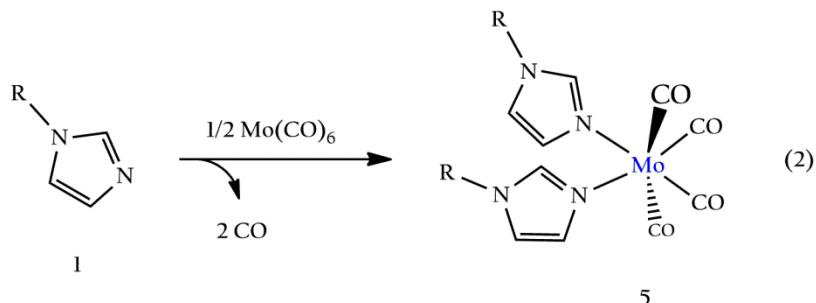
El espectro de ^1H -RMN muestra, en la zona de protones alquílicos, los singletes esperados para los metilos de los sustituyentes mesitilo (1.97 y 2.36 ppm, con intensidades relativas 12:6). Asimismo, en la zona típica de protones aromáticos se observan cuatro singletes a 6.91, 7.02, 7.13 y 7.58 ppm, con relación de intensidades 2:4:2:2. Dicha relación sugiere que la señal de 7.02 corresponde a los protones arílicos del sustituyente mesitilo. Sorprendentemente, no se observa ninguna señal en la zona de 4-6 ppm, como parecería esperable para los protones del puente metíleno del ligando bis-carbeno.

El espectro de ^{13}C -RMN APT muestra dos singletes de carbonos cuaternarios en la zona típica de carbonos carbonílicos (221.4 (-) y 204.8 (-) ppm), lo que está de acuerdo con la presencia de dos carbonilos inequivalentes, los carbonilos ecuatoriales y los carbonilos apicales, consistentes con una formulación molecular *cis*-Mo(CO)₄(L-L). Sin embargo, no se observan señales atribuibles a carbonos carbénicos unidos a metal. Además, la zona de carbonos aromáticos el espectro muestra siete singletes, a 120.9 (+), 129.1 (+), 132.2 (-), 132.6 (+), 134.9 (-), 139.6 (-) y 140.5 ppm (+), sin que se observe señal con desplazamiento y fase coherentes con la presencia del grupo metíleno del ligando bis-carbeno.

Los datos espectroscópicos obtenidos por RMN no son consistentes con la formación de la especie bis-carbeno-N-heterocíclico de molibdeno esperada. Por el contrario, el *pattern* observado en los espectros de RMN de ^1H y ^{13}C podría ser coherente con la formación de una especie *cis*-Mo(CO)₄(L)₂ (L = N-mesilil-imidazol). Así, los tres singletes observados a 6.91, 7.13 y 7.58 ppm en el espectro de ^1H podrían corresponder a un ligando imidazol N-coordinado, mientras que la presencia de siete señales en el espectro ^{13}C APT, cuatro de ellas correspondientes a carbonos terciarios (140.5, 132.6 y 120.9 ppm del anillo imidazol, y 129.0 ppm del anillo mesitilo) y tres correspondientes a carbonos cuaternarios (134.9, 132.2 y 139.6 ppm del anillo mesitilo) quedaría justificada. Esta asignación sería además consistente con los espectros de RMN ^1H - ^{13}C HSQC y ^1H - ^{13}C HMBC.

D. REACCIÓN DE HEXACARBONIL-MOLIBDENO CON N-MESITIL-IMIDAZOL

Con el fin de comprobar la hipótesis expuesta en el apartado anterior, se llevó a cabo la reacción del precursor de molibdeno con el imidazol en condiciones de activación térmica. El tratamiento de una disolución de hexacarbonil-molibdeno con N-mesitil-imidazol en tetrahidrofurano a reflujo durante 12 horas (ecuación 2) llevó, tras el tratamiento correspondiente, a la obtención de un sólido de color marrón (5).



El producto obtenido se caracterizó mediante espectroscopia de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear. El espectro de infrarrojo es prácticamente superponible al obtenido para el sólido aislado en la reacción anterior, y muestra como señales más remarcables absorciones a 2005, 1926, 1846 y 1813 cm^{-1} . Tanto el espectro de ^1H -RMN como el de ^{13}C -RMN son completamente idénticos al obtenido para el producto de la reacción de hexacarbonil-molibdeno con dibromuro de 1,1'-metileno-bis-3,3'-mesitil-imidazol. Así el espectro ^{13}C -RMN muestra como señales más significativas dos singletes a 221.4 y 206.9 ppm, correspondientes a los carbonos carbonílicos. El espectro ^1H -RMN presenta, entre otras, singletes en la zona de aromáticos a 6.90, 7.02, 7.13 y 7.58 ppm, con relación de intensidades 2:4:2:2. El resultado de esta reacción y el conjunto de observaciones espectroscópicas acumuladas están por tanto de acuerdo con la formulación de **5** como tetracarbonil-bis($\eta^1\text{-N-(N-mesitil-imidazol)}$)molibdeno (0).

5. PARTE EXPERIMENTAL

Las reacciones de preparación de los precursores de los ligandos fueron realizadas al aire, al tratarse de productos estables. Sin embargo, la síntesis de todos los productos organometálicos ha sido llevada a cabo en estricta atmósfera inerte, utilizando técnicas de Schlenk en línea de vacío/argón o en la caja seca (MB-UNILAB).

Para las reacciones de productos estables al aire se utilizaron disolventes de grado técnico, pero para las reacciones de los compuestos organometálicos se utilizaron disolventes secos y desoxigenados, que en todos los casos se recogieron del sistema de purificación de disolventes SPS-800 MBraun.

Los productos que se han utilizado para la síntesis de los imidazoles (glioxal, cloruro de amonio, formaldehido, trimetilanilina, ácido fosfórico e hidróxido de potasio), la 2-bromopiridina y el bis(trimetilsilil)amiduro de potasio han sido obtenidos de fuentes comerciales y se han utilizado de manera directa, sin purificación adicional. El hexacarbonil molibdeno fue purificado por sublimación, con el fin de mejorar su pureza.

La caracterización de los productos se hizo mediante técnicas de espectroscopia de infrarrojo (IR) y de resonancia magnética nuclear (RMN). Los espectros de IR han sido realizados en el espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR. Las absorciones están expresadas en cm^{-1} . Los espectros de RMN han sido registrados en espectrómetros VarianGemini 2000 y Bruker Avance 300, ambos operando a 300 MHz. Los desplazamientos químicos (δ expresados en partes por millón) están referenciados con respecto a las señales generadas por el disolvente deuterado, tanto para los espectros de ^1H como para los de ^{13}C . Las constantes de acoplamiento J están expresadas en Herzios.

Síntesis de N-mesil-imidazol (1).

En un matraz de fondo redondo se introducen el glioxal (11.5 ml, 100 mmol), 2,4,6-trimetilanilina (14.3 ml, 100 mmol) y 200 ml de etanol y la mezcla se pone en agitación a temperatura ambiente. Al cabo de 10 minutos se observa la aparición de un sólido de color marrón. Tras 8 horas se le añade a la disolución cloruro de amonio (10.7 g, 200 mmol), formaldehido (16.0 ml, 200 mmol) y 200 ml de etanol. La mezcla se calienta a reflujo y a los 10 minutos se añade ácido fosfórico (14.0 ml, 200 mmol). Al cabo de 8 horas se obtiene una suspensión marrón. Se elimina el disolvente a baja presión, obteniéndose un sólido que se vierte sobre unos 300 g de hielo. A esta mezcla se le añade una disolución de hidróxido de potasio al 40% hasta alcanzar un pH = 9. Se llevaron a cabo una serie de extracciones con dietil éter (4x200 mL). La fase orgánica obtenida se lava con agua destilada (3x100 mL) y con una disolución saturada de cloruro de amonio (3x100mL), y posteriormente se seca utilizando sulfato de magnesio anhidro. Se filtra y se lleva a sequedad, obteniéndose un sólido aceitoso que se purifica mediante recristalización en disoluciones concentradas de éter. El sólido marrón pálido obtenido se lleva a sequedad. Rendimiento: 16.8 g (90%)

^1H -RMN (CDCl_3): 7.73 (s, 1H, CH-imid), 7.52 (s, 1H, CH-imid), 7.26 (s, 2H, CH-mes), 7.18 (s, 1H, CH-imid), 2.63 (s, 3H, CH_3 -*para*-mes), 2.28 (s, 6H, CH_3 -*ortho*-mes).

IR: 3113; 3094; 1498; 1313; 1068.

Síntesis de bromuro de N-mesil-N'-2-piridil-imidazolio (2a).

Se mezcla en una ampolla con cierre de teflón 2-bromo-piridina (0.66 mL, 6.9 mmol) y N-mesil-imidazol (1.30 g, 6.9 mmol) y se deja en agitación durante 12 horas a 160°C. Pasado este tiempo se deja enfriar la mezcla y se lava con dietil éter (3x6 mL). Se obtiene un sólido de color marrón claro. Rendimiento: 2.0 g (84%).

¹H-RMN (CDCl₃): 11.25 (s, 1H, NCHN), 9.12 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.1, CH-pir), 8.92 (s, 1H, CH-im), 8.52 (d, 1H, ³J_{HH} = 3.6, CH-pir), 8.07 (td, 1H, ³J_{HH} = 8.1, ⁴J_{HH} = 1.7, CH-pir), 7.49 (ancho, 1H, CH-pir), 7.44 (s, 1H, CH-im), 7.05 (s, 2H, CH-mes), 2.35 (s, 3H, CH₃-*para*-mes), 2.19 (s, 6H, CH₃-*ortho*-mes)

¹³C-RMN (CDCl₃): 148.6 (+, CH-pir), 145.9 (-, C-pir), 141.6 (-, C-mes), 141.0 (+, CH-pir), 136.3 (-, C-mes), 134.0 (-, NCN), 130.5 (-, C-mes), 130.1 (+, CH-mes), 125.5 (+, CH-pir), 124.2 (+, CH-im), 120.1 (+, CH-im), 116.3 (+, CH-pir), 21.1 (+, CH₃-*para*-mes), 17.8 (+, CH₃-*ortho*-mes)

IR: 3111, 3072, 3030, 2953, 1595, 1535, 1470, 1436.

Síntesis de hexafluorofosfato de N-mesil-N'-2-piridil-imidazolio (2b).

Se introduce en una ampolla con cierre de teflón bromuro de N-mesil-N'-2-piridil-imidazolio (2.07 g, 6.01 mmol) y se disuelven en 25 mL de agua destilada. Se le añade un exceso de hexaflourofosfato de potasio (5.23 g, 36.1 mmol) y la mezcla se deja con agitación 3 días a 60°C. Precipita un sólido color marrón pálido que se filtra en placa filtrante. Se redissuelve el sólido en diclorometano y se le añade sulfato de magnesio anhidro. La disolución se filtra y se lleva a sequedad, obteniéndose un sólido color marrón claro. Rendimiento: 2.3 g (92 %)

¹H-RMN (CDCl₃): 9.31 (s, 1H, NCHN), 8.64 (d, 1H, ³J_{HH} = 4.0, CH-pir), 8.46 (s, 1H, CH-im), 8.17 (td, 1H, ³J_{HH} = 8.2, ⁴J_{HH} = 1.6, CH-pir), 8.07 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.2, CH-pir), 7.63 (t, 1H, ³J_{HH} = 4.9, CH-pir), 7.54 (s, 1H, CH-im), 7.17 (s, 2H, CH-mes) 2.43 (s, 3H, CH₃-*para*-mes), 2.17 (s, 6H, CH₃-*ortho*-mes).

IR: 3176, 3140, 1602, 1533, 1469, 1447, 1229, 823, 554.

Síntesis de dibromuro de 1-1'-metilen-bis-3,3'-(2,4,6-trimetilfenil)-imidazolio (3)

Se disuelven 3.0 g (2.0 mol) de 1-(2,4,6-trimetilfenil)-1H-imidazol en 30 mL de xileno dentro de una ampolla con cierre de teflón. Se añaden 0.56 mL (1.0 mol) de dibromuro de metilo y la disolución se mantiene a 200°C con agitación durante 3 días. Transcurrido ese tiempo se forma un precipitado de color blanquecino que se aísla por filtración y se lava con hexano (4x6 mL). Rendimiento: 2.9 g (66%)

¹H-RMN (CDCl₃): 11.25 (s, 2H, NCHN); 9.72 (s, 2H, CH-im); 7.92 (s, 2H, CH-im); 7.30 (s, 2H, CH₂); 7.01 (s, 4H, CH-mes); 2.34 (s, 6H, CH₃-*para*-mes); 2.05 (s, 12H, CH₃-*ortho*-mes).

¹³C-RMN (CDCl₃): 141.8 (-, C-mes), 138.9 (+, NCHN), 133.7 (-, C-mes), 130.3 (-, C-mes), 130.0 (+, CH-mes), 124.7 (+, C-im), 123.9 (+, C-im), 56.9 (-, CH₂-puente), 21.09 (+, CH₃-*para*-mes), 17.39 (+, CH₃-*ortho*-mes).

IR: 3019; 1543; 1484; 1206.

Reacción de hexacarbonil-molibdeno con bromuro de N-mesil-N'-2-piridil-imidazolio en presencia de base.

Se añade bis(trimetilsilil)amiduro de potasio (83 mg, 0.41 mmol) en un schlenk y se disuelve en 30 mL de tetrahidrofurano. El schlenk se sumerge en un baño de agua-hielo y se le añade bromuro de N-mesil-N'-2-piridil-imidazolio (115 mg, 0.38 mmol). Se deja en agitación durante 2 horas a 0°C. La disolución cambia del color blanquecino inicial a un color marrón claro. Pasado este tiempo la mezcla se saca del baño y se le añade hexacarbonil-molibdeno (100 mg, 0.38 mmol). Al añadir este último reactivo la disolución se oscurece. La reacción se deja a refluo durante 12 horas. Transcurrido este tiempo se deja enfriar hasta que alcanza temperatura ambiente y se elimina el disolvente por evaporación. El aceite resultante se redissuelve en 20 mL de diclorometano y se filtra a través de zeolitas con placa filtrante. La disolución se lleva a sequedad. El sólido resultante se lava con n-hexano (4x5 mL) y se seca a vacío. Se obtiene un sólido de color marrón. Rendimiento: 97 mg (55%)

¹H-RMN (CD₂Cl₂): 8.91 (d, 1H, CH-pir); 7.99 (t, 1H, CH-pir); 7.86 (s, 1H, CH-im); 7.61 (d, 1H, CH-pir); 7.24 (t, 1H, CH-pir); 7.14 (s, 1H, CH-im); 7.10 (s, 2H, CH-mes); 2.40 (s, 3H, CH₃-*para*-mes); 2.17 (s, 6H, CH₃-*ortho*-mes).

IR: 3070; 2954; 2002; 1869; 1835; 1758; 1480.

Reacción de hexacarbonil-molibdeno con hexafluorofosfato de N-mesil-N'-2-piridil-imidazolio en presencia de base.

Se añade bis(trimetilsilil)amiduro de potasio (82.9 mg, 0.41 mmol) en un schlenk y se disuelve en 30 mL de tetrahidrofurano. El schlenk se sumerge en un baño de agua-hielo y se le añade hexafluorofosfato de N-mesil-N'-2-piridil-imidazolio (155 mg, 0.38 mmol). Se deja en agitación durante 2 horas a 0°C. La disolución cambia del color blanquecino inicial a un color marrón claro. Pasado este tiempo la mezcla se saca del baño y se le añade hexacarbonil-molibdeno (100 mg, 0.38 mmol). Al añadir este último reactivo la disolución se oscurece. La reacción se deja a refluo durante 12 horas. Transcurrido este tiempo se deja enfriar la disolución hasta que alcanza temperatura ambiente y se elimina el disolvente por evaporación. El aceite resultante se redissuelve en 20 mL de diclorometano y se filtra a través de zeolitas con placa filtrante. La disolución se lleva a sequedad. El aceite resultante se lava con n-hexano (4x5 mL) y se seca a vacío. Se obtiene un sólido de color marrón amarillento. Rendimiento: 112 mg (63%)

¹H-RMN (CD₂Cl₂): 8.90 (d, 1H, ³J_{HH} = 5.6, CH-pir); 7.99 (t, 1H, ³J_{HH} = 7.8, CH-pir); 7.86 (s, 1H, CH-im); 7.61 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.8, CH-pir); 7.24 (t, 1H, ³J_{HH} = 5.6, CH-pir); 7.14 (s, 1H, CH-im); 7.10 (s, 2H, CH-mes); 2.40 (s, 3H, CH₃-*para*-mes); 2.17 (s, 6H, CH₃-*ortho*-mes).

¹³C-RMN (CD₂Cl₂): 222.2 (-, CO), 221.1 (-, CO), 207.41 (-, NCN), 153.4 (+, CH-pir), 152.5 (-, C-pir), 139.2 (-, C-mes), 139.1 (+, CH-pir), 136.1 (-, C-mes), 135.1 (-, C-mes), 129.0 (+, CH-mes), 124.6 (+, CH-im), 121.4 (+, CH-pir), 116.1 (+, CH-im), 111.3 (+, CH-pir), 20.8 (+, CH₃-*para*-mes), 17.5 (+, CH₃-*ortho*-mes).

IR: 3070; 2954; 2003; 1869; 1837; 1758 (*hombro*); 1480.

Reacción de hexacarbonil-molibdeno con dibromuro de 1-1'metilen-bis-3,3'-(2,4,6-trimetilfenil)-imidazolio en presencia de base.

Se añade bis(trimetilsilil)amiduro de potasio (157 mg, 0.79 mmol) en un schlenk y se disuelve en 30 mL de tetrahidrofurano. El schlenk se sumerge en un baño de agua-hielo y se le añade el dibromuro de 1-1'metilen-bis-3,3'-(2,4,6-trimetilfenil)-imidazolio (206 mg, 0.38 mmol). Se deja en agitación durante 2 horas a 0°C. Pasado este tiempo la mezcla se saca del baño y se le añade hexacarbonil-molibdeno (100 mg, 0.38 mmol). Al añadir este último reactivo la disolución se oscurece. La reacción se deja a reflujo durante 12 horas. Transcurrido este tiempo se deja enfriar la disolución hasta que alcanza temperatura ambiente y se elimina el disolvente por evaporación. El aceite resultante se redissuelve en 20 mL de diclorometano y se filtra a través de zeolitas con placa filtrante. La disolución se lleva a sequedad. El sólido resultante se lava con n-hexano (4x5 mL) y se seca a vacío. Se obtiene un sólido de color marrón-verdoso. Rendimiento: 143 mg (65 %)

¹H-RMN (CD₂Cl₂): 7.58 (s, 2H, NCHN); 7.13 (s, 2H, CH-im); 7.02 (s, 4H, CH-ar); 6.91 (s, 2H, CH-im); 2.36 (s, 6H, CH₃-*para*-mes); 1.97 (s, 12H, CH₃-*ortho*-mes).

¹³C-RMN (CD₂Cl₂): 221.4 (-, CO), 204.5 (-, CO), 140.5 (+, CH-im), 139.6 (-, C-mes), 134.9 (-, C-mes), 132.6 (+, CH-im), 132.2 (-, C-mes), 129.1 (+, CH-mes), 120.9 (+, CH-im), 20.8 (+, CH₃-*para*-mes), 17.5 (+, CH₃-*ortho*-mes).

IR: 3132; 2920; 2005; 1930 (*hombro*); 1853; 1816; 1507; 1485; 1063.

Reacción de hexacarbonil-molibdeno con N-mesil-imidazol.

A una disolución de N-mesil-imidazol (182 mg, 0.38 mmol) en 30 mL de tetrahidrofurano se le añade hexacarbonil-molibdeno (100 mg, 0.38 mmol). La mezcla se pone a reflujo durante 12 horas. Se observa un progresivo oscurecimiento de la disolución. Transcurrido este tiempo se deja enfriar la disolución hasta que alcanza temperatura ambiente y se elimina el disolvente por evaporación. El aceite resultante se redissuelve en 20 ml de diclorometano y se filtra a través de zeolitas con placa filtrante. La disolución obtenida se lleva a sequedad. El aceite resultante se lava con n-hexano (4x5 mL) y se seca a vacío. Se obtiene un sólido de color marrón-verdoso. Rendimiento: 147 mg (67 %)

¹H-RMN (CD₂Cl₂): 7.58 (s, 2H, NCHN); 7.13 (s, 2H, CH-im); 7.02 (s, 4H, CH-ar); 6.91 (s, 2H, CH-im); 2.36 (s, 6H, CH₃-*para*-mes); 1.97 (s, 12H, CH₃-*ortho*-mes).

¹³C-RMN (CD₂Cl₂): 221.4 (-, CO), 204.5 (-, CO), 140.5 (+, CH-im), 139.6 (-, C-mes), 134.9 (-, C-mes), 132.6 (+, CH-im), 132.2 (-, C-mes), 129.1 (+, CH-mes), 120.9 (+, CH-im), 20.8 (+, CH₃-*para*-mes), 17.5 (+, CH₃-*ortho*-mes).

IR: 3132; 2922; 2005; 1926; 1846; 1813; 1504; 1485; 1062.

6. CONCLUSIONES

Durante la realización de este trabajo fin de grado se han sintetizado dos sales orgánicas de tipo piridina-imidazolio y bis-imidazolio, con el fin de que pudieran ser utilizadas como precursores de ligandos de tipo carbeno N-heterocírculo para la formación de especies de molibdeno en bajo estado de oxidación. Estos complejos se han preparado utilizando siempre una misma estrategia sintética: deprotonación *in-situ* de la sal del precursor del ligando y subsiguiente reacción con hexacarbonil-molibdeno en condiciones de activación térmica.

Se pudo observar que la estrategia elegida para la formación de estos productos funciona con ligandos de tipo piridina-carbeno, consiguiéndose aislar y caracterizar el producto tetracarbonil-(η^2 -C,N-(N-mesil-N'-2-piridil-imidazol-2-ilideno))molibdeno (0). Sin embargo, el método elegido no es el adecuado para la síntesis de especies molibdeno-bis-carbeno, ya que el ligando descompone en las condiciones de reacción generando el imidazol de partida. En cambio, esta reacción produce la coordinación del imidazol al metal por el átomo de nitrógeno y de forma monodentada, originando el derivado tetracarbonil, bis(η^1 -N-(N-mesil-imidazol))molibdeno (0). En el futuro se estudiarán nuevas vías que permitan el acceso a complejos de molibdeno estabilizados por ligandos de tipo bis-carbeno en los que no ocurra la descomposición del sustrato orgánico.

En este trabajo se observó también la importancia de los contraaniones de las sales orgánicas a la hora de sintetizar complejos, en la reacción con sales de piridina-imidazolio. Así, al usar una sal con un anión bastante nucleófilo se generan mezclas, posiblemente por la entrada del anión en la esfera de coordinación del metal. Contrariamente, la reacción con la sal hexafluorofosfato da lugar a un producto de reacción de mucha mayor pureza.

7. BIBLIOGRAFÍA

- (1) (a) Appl, M. “*Ammonia: Principles and Industrial Practice*”, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2007. (b) Liu, H. “*Ammonia Synthesis Catalysts: Innovation and Practice*” World Scientific Publishing Company, Singapore, 2013.
- (2) Eady, R. R. *Coord. Chem. Rev.* 2003, 237, 23.
- (3) (a) Chatt, J. “*Chemistry related to dinitrogen complexes*” (Section E), en “*Modern Coordination Chemistry: The Legacy of Joseph Chatt*” Winterton, N.; Leigh, G. J. (Eds.) 2002. (b) Hidai, M. *Coord. Chem. Rev.* 1999, 185-186, 99.
- (4) Yandulov *et al* *Science* 2003, 301, 76.
- (5) Arashiba *et al* *Nature Chem.* 2011, 3, 120.
- (6) Anderson *et al* *Nature* 2013, 501, 84.
- (7) Trabajo Académicamente Dirigido presentado por Paula Villafranca Hernández; junio 2013; Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza.
- (8) Trabajo Académicamente Dirigido presentado por Jorge Ubaldo Fierro Dalmases; junio 2014; Facultad de Ciencias, Universidad de Zaragoza.
- (9) Conejero, S. *An. Quím.* 2009, 105, 25.
- (10) Arduengo *et al* *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 361.
- (11) Liu *et al* *Synthesis* 2003, 17, 2661.
- (12) Gründemann *et al* *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2002, 2163.
- (13) Gardiner *et al* *J. Organomet. Chem.* 1999, 119, 239.
- (14) Arnáiz, F. J. “*Síntesis de Compuestos Inorgánicos y Organometálicos*” 2^a ed., Lulu, Raleigh, NC, 2012.

