

**REACCIONES DE OXO-TRANSFERENCIA FOTO-CATALIZADAS POR
COMPLEJOS DIOXO-DIBROMO(4,4'-DICARBOXILATO-2,2'-BIPIRIDINA) DE
Mo (VI) SOPORTADOS SOBRE TiO₂ MESO-POROSO.**

OSCAR ANDRÉS LOZADA VALERO

Grupo de Oxidación Catalítica

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

BUCARAMANGA

2009

**REACCIONES DE OXO-TRANSFERENCIA FOTO-CATALIZADAS POR
COMPLEJOS DIOXO-DIBROMO(4,4'-DICARBOXILATO-2,2'-BIPIRIDINA) DE
Mo(VI) SOPORTADOS SOBRE TiO₂ MESO-POROSO.**

OSCAR ANDRÉS LOZADA VALERO

Tesis de grado como requisito para optar el título de:

Químico

DIRECTORES:

Edgar A. Páez Mozo, Ph.D.

Fernando Martínez O., Dr en Chimie

CO-DIRECTOR:

Carlos Alberto Páez Martínez

Dr. Qca.

Grupo de Oxidación Catalítica

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

BUCARAMANGA

2009

AGRADECIMIENTOS

A Dios. Por que sin él nada de esto hubiera sido posible.....

A mi madre, por su comprensión y amor incondicional

A mis hermanos, por estar siempre ahí ante cualquier circunstancia.

A mi familia, por su alegre compañía y su apoyo incondicional.

A los Doctores Fernando Martínez y Edgar Páez, por brindarme la oportunidad de hacer parte de este proyecto y mostrarme esta interesante área de la química

A Carlos Alberto Páez, por su soporte, apoyo, entusiasmo y dedicación en la realización de este proyecto.

A mis compañeros del CICAT...

A MI MADRE.....

CONTENIDO

| | Pag. |
|--|------|
| INTRODUCCION. | 1 |
| 1. MARCO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE. | 3 |
| 1.1. COMPLEJOS DE DIOXO MOLIBDENO. | 3 |
| 1.2. OXIGENO MOLECULAR COMO AGENTE OXIDANTE. | 6 |
| 1.3. COMPLEJOS DE DIOXO-MOLIBDENO SOPORTADOS QUÍMICAMENTE SOBRE DIOXIDO DE TITANIO | 11 |
| 1.4. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE TIO ₂ MESOPOROSO. | 13 |
| 1.5. MEDICIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALITICA. | 16 |
| 2. SECCIÓN EXPERIMENTAL. | 19 |
| 2.1. REACTIVOS. | 19 |
| 2.2. REACCIONES DE FOTOOXIDACIÓN. | 19 |
| 2.3. FOTO-OXIDACIÓN DE LOS ARILALCANOS. | 19 |
| 2.4. ACTINOMETRIA QUÍMICA. | 21 |
| 2.4.1. <i>Determinación del flujo fotónico incidente (i_o).</i> | 21 |
| 2.4.2. <i>Lámpara de halógeno.</i> | 21 |
| 2.4.3. <i>Determinación de [SCN].</i> | 22 |
| 2.5. SÍNTESIS DE LAS MATRICES MESOPOROSAS, COMPLEJOS DE DIOXO-MOLIBDENO Y ANCLAJE DE LOS COMPLEJOS SOBRE LAS MATRICES MESOPOROSAS. | 23 |
| 2.5.1. <i>Esquema de la síntesis de las matrices mesoporosas.</i> | 23 |
| 2.5.2. <i>Soporte químico del complejo de dióxido-molibdeno sobre las matrices mesoporosas de TiO₂.</i> | 24 |

| | | |
|-----------------|---|-----------|
| 2.6. | CUANTIFICACIÓN DE LA CANTIDAD DE COMPLEJO DE DIOXO-MOLIBDENO SOPORTADO. | 25 |
| 3. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN. | 26 |
| 3.1. | REACCIONES DE OXIDACIÓN CON TiO₂ MESOPOROSO | 26 |
| 3.1.2. | <i>Oxidación de arilalcanos.</i> | 26 |
| 3.1.2.1. | <i>Reacción del etilbenceno con matrices mesoporosas De TiO₂.</i> | 26 |
| 3.1.2.2. | <i>Reacción de la tetralina y el cicloocteno con matrices mesoporosas de TiO₂.</i> | 35 |
| 3.2. | REACCIONES DE OXIDACION CON COMPLEJOS DE DIOXO-MOLIBDENO SOPORTADOS SOBRE MATRICES DE TiO₂ MESOPOROSAS. | 37 |
| 3.2.1. | <i>Oxidación de arilalcanos</i> | 37 |
| 3.2.1.1. | <i>Oxidación del etilbenceno con el sistema MoO₂/MCM-41.</i> | 37 |
| 3.2.1.2. | <i>Oxidación del etilbenceno con los sistemas MoO₂/TiO₂ mesoporosos.</i> | 40 |
| 3.2.1.3. | <i>Oxidación de la tetralina y el cicloocteno con los sistemas MoO₂/ TiO₂-mesoporosos.</i> | 45 |
| 4. | CONCLUSIONES. | 49 |
| 5. | RECOMENDACIONES. | 50 |
| 6. | BIBLIOGRAFIA. | 51 |
| 7. | ANEXOS. | 58 |

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reacciones catalizadas por las molibdo-enzimas.

Figura 2. Estructuras de los centros de Mo(VI) y Mo(IV) de las familias indicadas de oxo-transferasas.

Figura 3. Hipótesis de transferencia del átomo de oxígeno (oxo) para las oxotransferasas de molibdeno.

Figura 4. Mono y dímero de dioxo-Mo(VI): R= -H, -C(CH₃)₃, Cl, NO₂, -CO(OCH₃), COOH, COCl, etc.; X= Cl, Br, SCN.

Figura 5. Configuración electrónica de la molécula de oxígeno. A: ³O₂ (³Σ); B: ¹O₂ (¹Δ).

Figura 6. Pasos iniciales en el mecanismo Foto-electroquímico.

Figura 7. Sistema Mo(O)₂Br₂(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina)/TiO₂ (MoO₂/TiO₂-P25).

Figura 8. Fotografías de nanoestructuras de TiO₂ tomadas mediante SEM (scanning electron microscopy) y TEM (transmission electron microscopy)[

Figura 9. Micro reactor tipo Batch.

Figura 10. Síntesis de TiO₂ Mesoporoso.

Figura 11. Sustratos utilizados en las reacciones de oxidación.

Figura 12. Oxidación del etilbenceno con el TiO₂-SC.

Figura 13. Oxidación del etilbenceno con el m-TiO₂-O₂.

Figura 14. Oxidación del etilbenceno con el TiO₂-sg-410.

Figura 15. Selectividad de las reacciones de fotooxidación con las matrices mesoporosas luego de 5 horas de reacción (1 hora en la oscuridad seguido de 4 horas de irradiación con luz λ>380 nm), bajo atmosfera de O₂ y 25 °C.

Figura 16. Eficiencia fotónica (*n*) de las reacciones de fotooxidación con las matrices mesoporosas luego de 5 horas de reacción (1 hora en la oscuridad seguido de 4 horas de irradiación con luz λ>380 nm), bajo atmosfera de O₂ y 25 °C.

Figura 17. Espectro continuo para lámpara de Luz halógena (Phoenix 220 V) $\lambda > 380$ nm

Figura 18. Resultados oxidación Cicloocteno.

Figura 19. Oxidación del etilbenceno con el MCM-41.

Figura 20. Oxidación del etilbenceno con el $\text{MoO}_2/\text{MCM-41}$.

Figura 21. Selectividad de las reacciones de fotooxidación con $\text{MoO}_2/\text{MCM-41}$ y MoO_2 libre luego de 5 horas de reacción (1 hora en la oscuridad seguido de 4 horas de irradiación con luz $\lambda > 380$ nm), bajo atmosfera de O_2 y 25°C .

Figura 22. Oxidación del etilbenceno con el sistema $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-SC}$.

Figura 23. Oxidación del etilbenceno con el sistema $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-sg-410}$.

Figura 24. Eficiencia fotonica de los sistemas $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-SC}$ y $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-sg-410}$ luego de 5 horas de reacción (1 hora en la oscuridad seguido de 4 horas de irradiación con luz $\lambda > 380$ nm), bajo atmosfera de O_2 y 25°C .

Figura 25. Porcentaje (%) de formación (mol producto por mol de molibdeno) para el sistema $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-SC}$.

Figura 26. Porcentaje (%) de formación (mol producto por mol de molibdeno) para el sistema $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-sg-410}$.

Figura 27. Comparación de las eficiencias fotónica para las matrices libres y con complejo soportado luego de 5 horas de reacción (1 hora en la oscuridad seguido de 4 horas de irradiación con luz $\lambda > 380$ nm), bajo atmosfera de O_2 y 25°C .

Figura 28. Resultados oxidación de la tetralina con los sistemas $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-SC}$ y $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-sg-410}$.

Figura 29. Resultados oxidación del cicloocteno con los sistemas $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-SC}$ y $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-sg-410}$.

Figura 30. Porcentaje (%) de formación (mol de producto por mol de molibdeno) para los sistemas $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-SC}$ y $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-sg-410}$, en la oxidación de la tetralina.

Figura 31. Porcentaje (%) de formación (mol de producto por mol de molibdeno) para los sistemas $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-SC}$ y $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-sg-410}$, en la oxidación del cicloocteno

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Formación del dímero inactivo de μ -oxo-Mo(VI).

Esquema 2. Entalpías de reacción de las etapas de oxidación del metano.

Esquema 3. Especies metal-oxígeno

Esquema 4. Pasos elementales del proceso de activación reductiva del oxígeno molecular.

Esquema 5. Esquema de los procesos de oxido-reducción iniciados por el TiO_2 en presencia de O_2 y materia orgánica.

Esquema 6. Etapas iniciales de hidrólisis y condensación utilizadas en la metodología sol-gel.

Esquema 7. Conversión fotoquímica del ión ferrioxalato en Fe(III).

Esquema 8. Fotodescomposición de la sal de Reinecke.

Esquema 9. Soporte del dioxo complejo sobre las matrices mesoporosas de TiO_2 y MCM-41.

Esquema 10. Productos de oxidación observados en las reacciones del etilbenceno con matrices mesoporosas de TiO_2 .

Esquema 11. Etapa de iniciación del mecanismo de reacción en cadena fotoinducido por el TiO_2 .

Esquema 12. Formación del tetróxido del arilalcano.

Esquema 13. Etapas de propagación y finalización del mecanismo de reacción Fotoinducido por el TiO_2 .

Esquema 14. Productos de oxidación de la tetralina y el cicloocteno

Esquema 15. Productos de oxidación observados en las reacciones del etilbenceno con el complejo de dioxomolibdeno soportado sobre MCM-41.

Esquema 16. Mecanismo general de oxidación con el complejo inmoviliza

LISTA DE TABLAS.

Tabla 1. Valores de rendimiento cuántico de la formación de SCN^- sugeridos por Calvert y Pitts y Wegner y Adamson.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de las matrices mesoporosas.

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas de la matriz de MCM-41.

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Rampa de calentamiento del horno del cromatografo y tiempos de retención de las moléculas de interés.

Anexo 2. Curvas de calibración de los productos de oxidación obtenidos en los reacciones de oxidación del etilbenceno, tetralina y el cumeno.

Anexo 3. Procedimiento de síntesis de las matrices mesoporosas y de los complejos soportados.

Anexo 4. Patrón de difracción de rayos X de las matrices mesoporosas

Anexo 5. Espectros IR (PAS) de los sistemas: TiO₂-SC (1) TiO₂-sg-410 (2) y m-TiO₂-O₂ (3)

Anexo 6 .A. Espectros IR (PAS) de los sistemas: MoO₂/m-TiO₂-O₂ (I), MoO₂/TiO₂-P25 (II), MoO₂/TiO₂-sg-410 (III) y MoO₂/TiO₂-SC (IV) B. Espectro IR (KBr) del complejo MoO₂ libre (54). En los espectros se señalan las bandas de absorción del complejo libre presentes en los sistemas I-IV

Anexo 7. Espectros RMN-¹³C CP/MAS de los sistemas: (A) MoO₂/TiO₂-SC, (B) MoO₂/TiO₂-sg-410 y (C) MoO₂/m-TiO₂-O₂.

Anexo 8. Espectro de UV-Vis de reflectancia difusa de los sistemas MoO₂/TiO₂-SC Y TiO₂-SC.

Anexo 9. Espectro de UV-Vis de reflectancia difusa de los sistemas MoO₂/TiO₂-sg-410 Y TiO₂-sg-410

Anexo 10. Espectro de UV-Vis de reflectancia difusa de los sistemas MoO₂/m-TiO₂-O₂ Y m-TiO₂-O₂

Anexo 11. Espectro de UV-Vis de reflectancia difusa de los sistemas MoO₂/MCM-41 Y MCM-41

Anexo 12 Isotermas de adsorción (■)-desorción (□) de N₂ del material cristalino TiO₂-SC en fase anatasa, sintetizado a 250°C y 30Mp a. .

Anexo 13 A. Isotermas de adsorción (■)-desorción (□) del sistema m-TiO₂-O₂ (◇); B. Volumen poro (cm³/g.nm) vs Diámetro de poro (nm) m-TiO₂-O₂ (◇)

Anexo 14 A. Isotermas de adsorción (■)-desorción (□) del sistema TiO₂-sg-410 (O); B. Volumen poro (cm³/g.nm) vs Diámetro de poro (nm) TiO₂-sg-410 (O)

ABREVIATURAS

| | |
|--|--|
| (e-/h+) | Par electr3n/hueco |
| MoO₂ libre | Dioxo-complejo de Mo(VI) sin anclar |
| MoO₂/TiO₂ | Dioxo complejo de Mo(VI) soportado sobre el TiO ₂ |
| TiO₂-P25 | TiO ₂ Degussa P25 |
| TiO₂-SC | TiO ₂ mesoporoso preparado bajo CO ₂ supercr3tico |
| TiO₂-sg | TiO ₂ mesoporoso preparado v3a sol-gel, por hidr3lisis con H ₂ O |
| m-TiO₂ | TiO ₂ mesoporoso preparado con el cop3l3mero P123 |
| MCM-41 | SiO ₂ mesoporoso |
| FS | Foto-sensibilizador |
| UV-vis | Radiaci3n ultravioleta-visible |
| RMN-CP/MAS | RMN de s3lidos con giro al 3ngulo m3gico con polarizaci3n cruzada |
| η | Eficiencia fotogr3nica |
| I_0 | Flujo fotogr3nico incidente |
| IR(PAS) | Espectroscopia infrarroja con foto-ac3stica |
| UV-vis(RD) | UV-vis por reflectancia difusa |

RESUMEN

TITULO: REACCIONES DE OXO-TRANSFERENCIA FOTO-CATALIZADAS POR COMPLEJOS DIOXO-DIBROMO (4,4'-DICARBOXILATO-2,2'-BIPIRIDINA) DE Mo(VI) SOPORTADOS SOBRE TiO₂ MESO-POROSO.*

AUTORES: LOZADA VALERO, Oscar Andrés**.

PALABRAS CLAVES: Oxotransferencia, Molibdeno, fotocatalisis, TiO₂, etilbenceno

DESCRIPCION: El proceso de depositar un átomo de oxígeno en un compuesto orgánico específico es una transformación de gran importancia en metodologías de química orgánica fina y en un gran número de procesos industriales. Inspirados en el funcionamiento de las molibdoenzimas, el uso de complejos del tipo dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI) soportado químicamente sobre la superficie de dióxido de titanio (IV) (Degusta P25) ha permitido realizar la oxidación fotocatalítica de trifenilfosfinas, arilalcanos y alquenos, bajo condiciones ambientales de presión y temperatura, empleando O₂ como agente oxo-donor y bajo iluminación con radiación UV-Vis($\lambda > 380$ nm).

En este trabajo, la capacidad foto-oxidativa del complejo Mo^(VI)O₂Br₂(4,4'-Dicarboxilato-2,2'-Bipiridina) soportado sobre TiO₂ mesoporoso fue evaluada en la oxidación del etilbenceno, la tetralina y el cicloocteno, bajo atmósfera de O₂, luz de $\lambda > 380$ nm y temperatura ambiente. Los resultados muestran un efecto sinérgico entre el conjunto O₂-MoO₂-TiO₂-Luz, reflejado en un aumento en la actividad y un cambio en la selectividad de las oxidaciones con los complejos soportados. Se observó además que la reactividad con estos sistemas está influenciada por las propiedades texturales y fisicoquímicas de las matrices semiconductoras, las cuales desempeñan un papel principal en el control de las velocidades de reacción. Estos resultados contribuyen al estudio de sistemas biomiméticos inspirados en las molibdoenzimas, gracias a un trabajo conjunto entre el Centro de investigación en catálisis (CICAT)-UIS, el laboratorio de quirotecnologías: catálisis y biocatálisis de la Universidad Paul Cezanne-Francia y el laboratorio de catálisis en química orgánica (LACCO) de la universidad de Poitiers-Francia, buscando generar catalizadores que estén en la capacidad de llevar a cabo reacciones de oxidación bajo condiciones ambientalmente amigables (temperatura ambiente, O₂ como agente oxidante y luz natural)

* Proyecto de grado

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química. PAEZ MARTINEZ, Carlos Alberto; MARTINEZ ORTEGA, Fernando; PAEZ MOZO, Edgar Alberto.

ABSTRACT

TITLE: OXYGEN-TRANSFER REACTIONS CATALYZED BY Mo(VI) DIOXO-DIBROMINE (4,4'-DICARBOXY-2,2'-BIPYRIDINE) COMPLEXS ANCHORED OVER MESOPOROUS TiO₂*

AUTHORS: LOZADA VALERO, Oscar Andrés**

KEYWORDS: Oxo-transfer, Molybdenum, photocatalysis, TiO₂, ethylbenzene

DESCRIPTION: The chemical insertion of an oxygen atom in an specific organic compound is an important transformation in organic synthesis methodologies as well as in many industrial process. Inspired in molybdenum-enzymes, the use of the Mo(VI)O₂Br₂(4,4'-Dicarboxy-2,2'Bipyridine) complex anchored over TiO₂-Degussa-P25 has allowed to carry out the photocatalytic oxidation of triphenylphospines, arylalkanes and alkenes, under ambient conditions of reaction, using O₂ as an oxo-donor agent and with UV-Vis radiation (λ>380 nm)

In this work, the ability for oxygen atom transfer of the Mo(VI)O₂Br₂(4,4'-Dicarboxy-2,2'Bipyridine) complex anchored over mesoporous TiO₂ was evaluated for the oxidation of ethylbenzene, tetraline and cyclooctene, using acetonitrile as a solvent, under O₂ atmosphere, light (λ>380 nm) and room temperature. The results shows a synergic effect of the group O₂-MoO₂-TiO₂-ligth, that results in an increased activity for the oxidations reactions with the anchored complex, compared with the mesoporous solids alone and the dioxo-complex in solution. Additionally, It was observed that for TiO₂, the textural and physicochemical properties of the semiconductor controls the rates of reactions of the anchored complex. This results contributes to the study of biomimetic systems who has being inspired in molibdoenzymes, thanks to a work carried out in conjunction with the catalysis research center (CICAT)-UIS, the laboratory of quirotechnologies:catalysis and biocatalysis of the University Paul Cezanne-France and the laboratory of catalysis in organic chemistry of the University of Poitiers-France, looking for develop catalysts that can carry out oxidation reactions Under friendly room conditions (room temperature, Molecular Oxygen as oxidant agent and natural light.

*Graduation project

** Faculty of Science, School of Chemistry. PAEZ MARTINEZ, Carlos Alberto; MARTINEZ ORTEGA, Fernando; PAEZ MOZO, Edgar Alberto.

INTRODUCCIÓN.

El proceso de depositar un átomo de oxígeno en un compuesto orgánico específico es una transformación clave y de gran importancia en metodologías de química orgánica fina y en un gran número de procesos industriales. [29]

Tradicionalmente, estas transformaciones se han llevado a cabo mediante el uso de catalizadores en fase heterogénea y en condiciones extremas de reacción (presión y/o temperaturas altas) [62]. Por otro lado, el uso de catalizadores en fase homogénea, en la mayoría de los casos, ha requerido el empleo de compuestos oxo-donantes altamente contaminantes, con el fin de re-oxidar los centros activos luego de la oxo-transferencia. [29].

Lograr sintetizar compuestos que imiten el comportamiento de las enzimas se plantea como una alternativa viable para obtener sistemas catalíticos oxidativamente eficientes, selectivos y ambientalmente amigables [32].

Inspirados en el funcionamiento de las molibdo-enzimas, el uso de complejos del tipo dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de $\text{Mo}^{(VI)}$ soportado químicamente sobre la superficie de dióxido de titanio (IV) (Degussa P25, sistema $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$) ha permitido obtener resultados interesantes en la foto-oxidación de la trifenilfosfina y en la oxidación selectiva de arilalcanos y alquenos, alcanzándose niveles catalíticos bajo condiciones ambientales de presión y temperatura, empleando O_2 como agente oxo-donor y bajo iluminación con radiación UV-Vis ($\lambda > 380 \text{ nm}$). [54,75]

El TiO_2 (Degussa-P25), utilizado como soporte del complejo de dioxo-molibdeno, ha demostrado ser una excelente matriz de referencia, ampliamente citada y comercialmente asequible; el principal problema radica en que sus propiedades físico-químicas (baja área superficial y energía interbandas en el rango de la

radiación UV) pueden ser una limitante en la búsqueda de una mejor actividad catalítica por parte del conjunto $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2/\text{O}_2/\text{luz}$ [74,76,77,78].

En este ámbito, en nuestros laboratorios, se llevó a cabo la síntesis y caracterización estructural de una nueva serie de estructuras mesoporosas de TiO_2 , preparadas por la metodología sol-gel, como potenciales soportes semiconductores del complejo de MoO_2 ; es así como se obtuvieron matrices mesoporosas de TiO_2 anatasa, con diámetros de poro entre 3 y 8 nm, áreas superficiales de 46 a 272 m^2/g y con energía interbandas entre 3.41 y 3.89 eV.

Buscando evaluar el efecto de la arquitectura mesoporosa en la selectividad y actividad oxidativa del complejo de dioxo-molibdeno, en este trabajo, se examinó la actividad catalítica del complejo $\text{MoO}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxilato-2,2'\text{-bipiridina})$ anclado en estas matrices de TiO_2 . Específicamente se activó el complejo $\text{MoO}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxilato-2,2'\text{-bipiridina})$ en procesos de foto-oxidación selectiva de arilalcanos mediante el soporte sobre TiO_2 mesoporoso, bajo condiciones ambientales de presión y temperatura, atmosfera de O_2 y radiación $\lambda \geq 380$ nm.

1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

1.1. COMPLEJOS DE DIOXO MOLIBDENO

En la naturaleza, el molibdeno se encuentra presente en una gran cantidad de metalo-enzimas pertenecientes a bacterias, hongos, algas, plantas y animales. ^[1] Estas enzimas ocupan un lugar importante tanto en los ciclos redox biogeoquímicos del carbono, azufre y nitrógeno en la tierra como en los metabolismos individuales de cada organismo. ^[2, 3, 5]

Este metal de transición se encuentra presente en dos formas básicas: como componente integral de los centros metálicos multinucleares de las nitrogenasas y como centro activo mononuclear de un grupo de enzimas que transfieren catalíticamente un átomo de oxígeno desde o hacia una molécula fisiológica (oxotransferasas) (Fig. 1). ^[4,6, 9]

Nitrogenasa

Sitio catalítico: FeMo-cofactor (MoFe₆S₈₋₁₀)



Oxotransferasas

Sitio catalítico: unidad de molibdeno mononuclear.

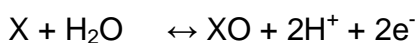


Figura 1. Reacciones catalizadas por las molibdo-enzimas

Estudios estructurales y espectroscópicos de las oxotransferasas ^[8, 9,10] han identificado tres tipos de centros de molibdeno que permiten clasificarlas dentro de tres familias diferentes: la dimetilsulfoxido reductasa (DMSO), la sulfito oxidasa y la xantina oxidasa (Fig. 2).

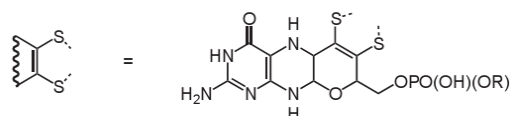
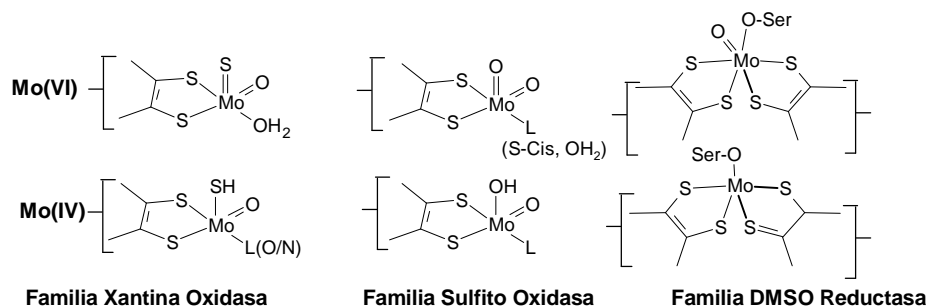
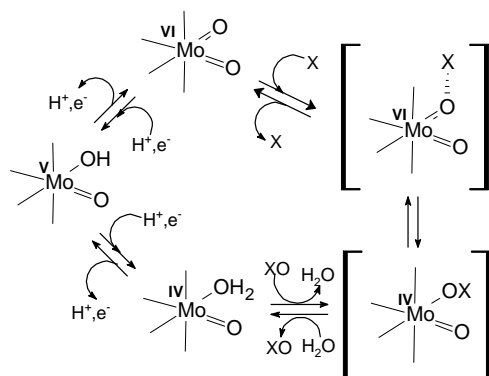


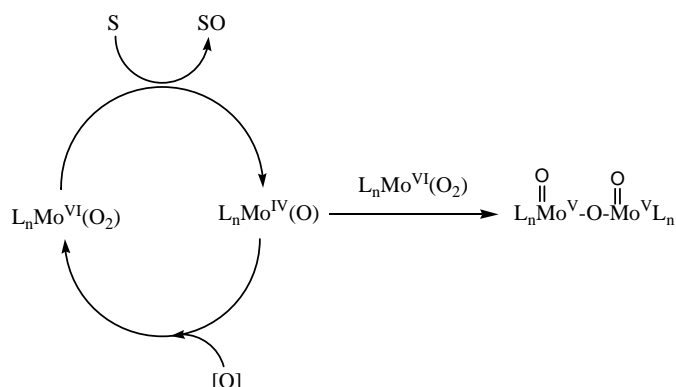
Figura 2. Estructuras de los centros de $\text{Mo}^{(\text{VI})}$ y $\text{Mo}^{(\text{IV})}$ de las familias indicadas de oxo-transferasas.^[7]

La hipótesis del proceso de oxotransferencia catalizado por este tipo de enzimas se esquematiza en la Figura 3.^[11] En el caso de las oxidasas, este va acompañado de un proceso redox desde $\text{Mo}^{(\text{VI})}$ a $\text{Mo}^{(\text{IV})}$; En las reductasas el proceso va de $\text{Mo}^{(\text{IV})}$ a $\text{Mo}^{(\text{VI})}$.



En cada caso, el centro activo es regenerado mediante dos pasos consecutivos que involucran la transferencia total de dos electrones desde o hacia el centro de molibdeno, por mediación de varios grupos prostéticos unidos a la pterina (flavinas, citocromo, clústeres Fe-S, entre otros).^[7]

Diferentes análogos sintéticos tanto estructurales como funcionales han sido preparados con el fin estudiar el comportamiento de esta clase de enzimas.^[12,13] Estos estudios generalmente han involucrado sustratos oxoaceptores (S) como la trifenilfosfina y agentes oxodonores ([O]) como el DMSO, N-Óxidos y terbutilhidroperóxidos (Esquema 1). En estas reacciones, se presenta la dimerización provocada por la interacción entre el centro de Mo^(VI) y su análogo reducido de Mo^(IV), dando lugar a la formación de complejos del tipo μ -oxo molibdeno^(V), termodinámicamente estables e inactivos frente a la oxotransferencia (fig.4).^[11]



Esquema1. Formación del dímero inactivo de μ -oxo-Mo(VI).^[11]

Arzoumainan y Agrifoglio determinaron que el poder oxidativo de estos complejos se incrementaba significativamente cuando se lograba disminuir su carácter iónico y se incorporaban ligandos voluminosos y electro-donadores al centro de MoO₂.^[14,15,16] Basados en este hecho Sintetizaron sistemas del tipo Mo^(VI)(O)₂(X)₂(4,4'-*tert*But-2,2'-bipy) (X= SCN, Br) (fig.6), que fueron hasta 300 veces más activos que sus antecesores en la oxidación de fosfinas. Adicionalmente se logró la oxidación selectiva de arilalcanos, bajo radiación UV a

temperatura ambiente^[17,18,19,20], revelándose así la foto-actividad de los complejos. Los resultados fueron atribuidos a la densidad electrónica de los ligandos bipyridínicos y a la protección que brindan los grupos sustituyentes tert-butil, que previenen en gran medida la formación de dímero inactivo μ -oxo molibdeno^(V).

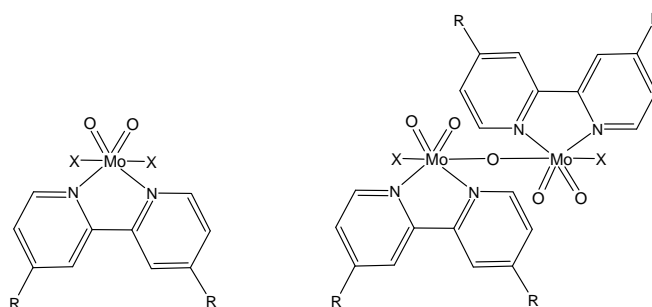


Figura 4. Mono y dímero de dioxo-Mo(VI): R= -H, -C(CH₃), Cl, NO₂, -CO(OCH₃), COOH, COCl, etc.; X= Cl, Br, SCN.

Estos sistemas han logrado catalizar reacciones de oxidación en presencia de agentes oxidantes tales como DMSO, N-óxidos, iodosilbenceno y terbutilhidroperóxidos;^[21-28] sin embargo, estas condiciones de reacción hacen que los dioxo-complejos sean muy poco atractivos para aplicaciones futuras a nivel industrial debido al alto costo de estos agentes oxidantes y a la generación de subproductos de reacción que dificultan los procesos de purificación, análisis y reutilización del catalizador.

1.2. OXIGENO MOLECULAR COMO AGENTE OXIDANTE.

Hoy en día es de gran relevancia científica y tecnológica lograr incorporar el oxígeno molecular (O₂) en procesos de transferencia selectiva de átomos de oxígeno. Su bajo costo y la no generación de subproductos contaminantes ofrecen ventajas en aspectos relacionados con factores económicos y ambientales.^[29] Para poder adoptar estrategias que logren la aplicación del O₂ en procesos de oxidación catalítica, en primera instancia, es necesario conocer las propiedades fundamentales de esta molécula y los factores que gobiernan su reactividad.

El oxígeno molecular (O_2) presenta un estado basal triplete ($^3\Sigma$) el cual posee dos electrones desapareados con espines paralelos ubicados en los orbitales anti-enlazantes $2p\pi^*$ de la molécula de O_2 (paramagnético por dos electrones) (Fig-5A). El primer estado excitado del O_2 es singulete y se forma por la redistribución de estos electrones desapareados. (Fig-5B).

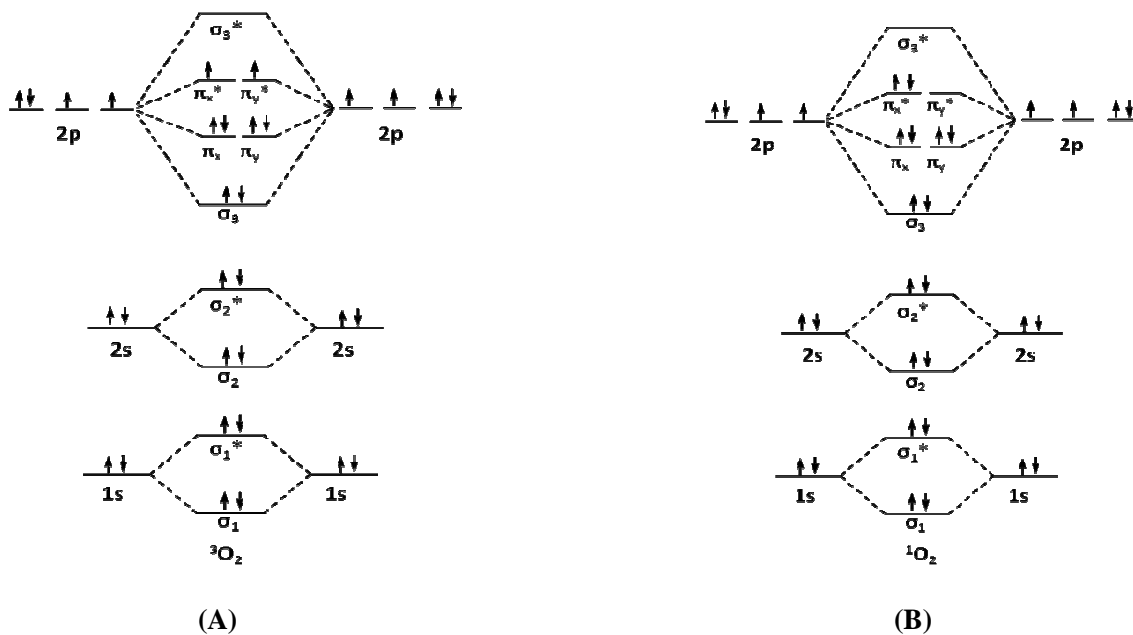


Figura 5. Configuración electrónica de la molécula de oxígeno. A: $^3O_2 (^3\Sigma)$; B: $^1O_2 (^1\Delta)$

El orbital anti-enlazante parcialmente lleno del O_2 puede acomodar dos electrones adicionales; la adición de un electrón al O_2 forma el ion superóxido (O_2^-) y la adición de dos electrones lo convierte en el ión peróxido (O_2^{2-}).^[30]

Termodinámicamente el oxígeno está en la capacidad de oxidar la materia orgánica presente en la naturaleza y convertirla completamente en dióxido de carbono y agua.^[31] Considerando como ejemplo el caso de la oxidación completa del metano a $CO_2 + H_2O$ (Esquema 2), se observa que todos los pasos de la reacción son altamente exotérmicos y que a medida que avanza el proceso, el ΔH° (entalpía de reacción) de cada una de las etapas se va haciendo mas

negativo. Este último hecho deja a la vista la dificultad que se tiene para detener el proceso en una etapa intermedia y poder llevar a cabo reacciones de oxidación selectiva en la que se quiere que el producto final sea, por ejemplo, un intermediario de la reacción tal como el metanol.^[32] (La reacción análoga con $\frac{1}{2} \text{O}_2$ es menos exotérmica por 59.6 Kcal/mol por átomo de oxígeno.

La razón por la cual no se observa la combustión espontánea de la materia orgánica a temperatura ambiente está relacionada con la existencia de una barrera cinética que involucra al estado triplete basal del O_2 y a al hecho que la materia orgánica en general y los productos reducidos del oxígeno (H_2O_2 , H_2O) se encuentren todos en estados basales singuletes. (con todos los electrones apareados); la reacción directa de una molécula en estado triplete con una molécula en estado singulete es un proceso prohibido por la regla de la conservación del spin durante una reacción química y en consecuencia ocurre a una velocidad demasiado baja.^[33] Debido a esto, para lograr usar El $^3\text{O}_2$ en oxidaciones selectivas, es necesario llevar a cabo una inversión de espín que facilite la reacción de este con los diferentes tipos de sustratos orgánicos.

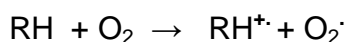
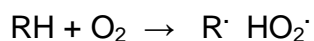


Esquema 2. Entalpías de reacción de las etapas de oxidación del metano a CO_2 y H_2O

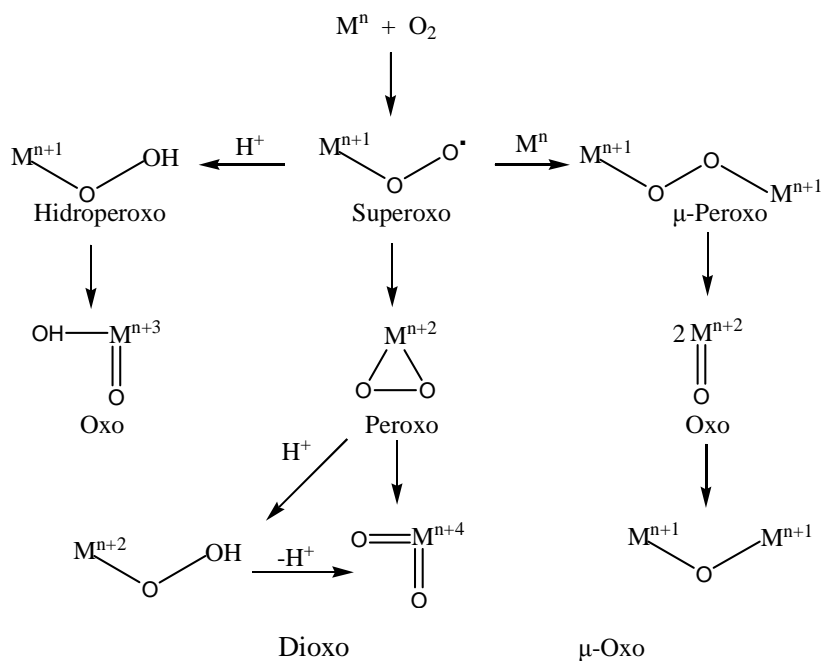
Este hecho fundamental puede ser superado, en principio, por cualquiera de las siguientes tres estrategias^[29,33]:

- i) Por excitación del O_2 al estado singulete mediante el suministro de energía lumínica en presencia de un fotosensibilizador.

- ii) Por acomplejamiento del $^3\text{O}_2$ con un ión de un metal de transición que posea un electrón desapareado. En este caso el complejo de di-oxígeno formado tiene la posibilidad de reaccionar con un sustrato orgánico de tal forma que el número de electrones desapareados en todo el complejo metálico se mantiene constante durante la reacción. Las diferentes especies metal-oxígeno que pueden estar involucradas en esta clase de activación se muestran en el esquema 3.
- iii) Por un mecanismo de radicales libres en el que el $^3\text{O}_2$ reacciona con una molécula singlete para dar dos dobles (radicales libres), Los cuales se pueden combinar para dar dos productos singletes:

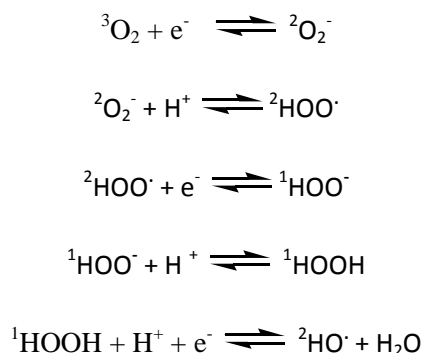


Estos pasos son muy endotérmicos (más de 50 Kcal/mol) y generalmente ocurren a muy baja velocidad a temperatura ambiente.



Esquema 3. Especies metal-oxígeno

El oxígeno molecular también puede ser activado mediante una transferencia protónica y electrónica desde un agente reductor adecuado. En el esquema 4 se muestran los pasos elementales de este proceso de activación reductiva. Los potenciales redox de estas reacciones dependen principalmente de las condiciones bajo las cuales se lleve a cabo el proceso (En fase gaseosa o en solución acida, alcalina o neutra):^[31]



Esquema 4. Pasos elementales del proceso de activación reductiva del oxígeno molecular.

Para lograr la activación del O₂ bajo condiciones ambientales de reacción, en nuestro laboratorio (CICAT-UIS) se han empleado catalizadores bio-inspirados en el citocromo P-450, que logran activar reductivamente el oxígeno molecular a partir del flujo electrónico (O₂ + e⁻ → O₂^{-•}),^[34] por ejemplo, se han utilizado ftalocianinas (FcM) y porfirinas metálicas (PoM) inmovilizadas sobre α-fosfato de zirconio,^[35] hidrotalcitas^[36] y zeolitas;^[37] además, foto-catalíticamente se ha utilizado el dióxido de titanio (TiO₂) puro^[38,39] y sensibilizado con FcM, PoM y complejos de Ru(II)^[40, 41] para la foto-generación de carga, la formación del O₂^{-•}^[42,43] y la degradación de contaminantes orgánicos (figura 7).^[42 - 50] Estos últimos procesos con TiO₂ se pueden lograr gracias a que es un semiconductor que al ser irradiado con fotones con una energía mayor o igual a su Band-Gap (diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia del sólido =3.2 eV para el TiO₂), genera pares e⁻/h⁺ mediante la promoción de electrones desde su banda de valencia a su banda de conducción (fig 6-A). Estas especies foto-generadas pueden, en primera instancia, combinarse y disipar la energía en forma de calor, quedar atrapadas en la superficie del sólido en estados

metaestables o finalmente iniciar procesos redox en moléculas donoras-aceptoras de electrones. [51-52]

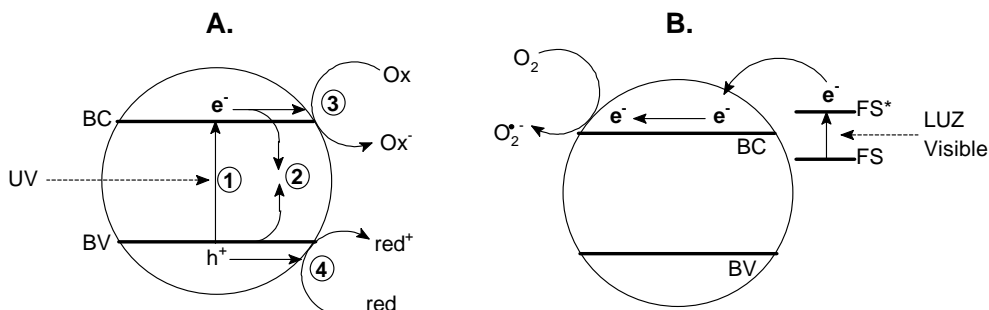


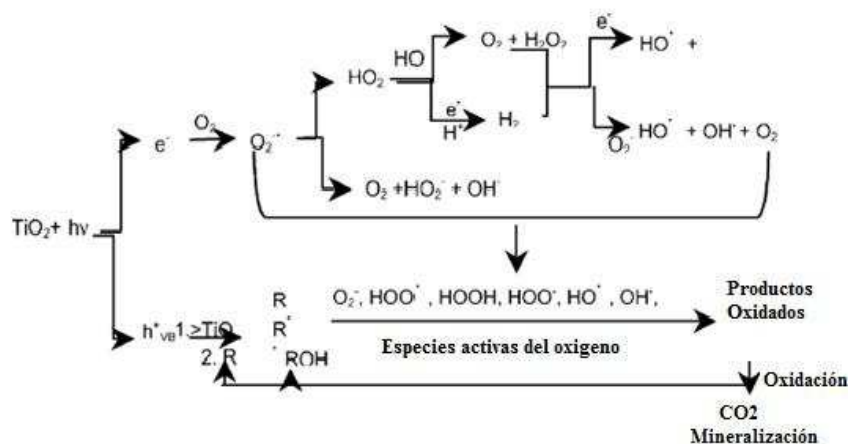
Figura 6. A. Pasos iniciales en el mecanismo Foto-electroquímico: 1. Transferencia de carga por efecto de la luz UV. 2. Recombinación del par (e^-/h^+), liberación de calor. 3. Iniciación de la ruta reductiva por un electrón en la banda de conducción (BC). 4. Iniciación de la ruta oxidativa por un hueco en la banda de valencia (BV). **B.** Foto-sensibilización del TiO_2 . [54]

En presencia de O_2 , el TiO_2 está en la capacidad de foto-activar reductivamente el oxígeno, produciendo cualquiera de las especies activas mencionadas en el esquema 4 y así llevar a cabo procesos de oxidación parcial o total (mineralización) en un gran número de sustratos de naturaleza orgánica e inorgánica. [53] (Esquema 5)

1.3 COMPLEJOS DE DIOXO-MOLIBDENO SOPORTADOS QUÍMICAMENTE SOBRE DIOXIDO DE TITANIO.

Basados en los hechos anteriores y buscando obtener nuevos sistemas fotocatalíticos que estén en la capacidad de activar el oxígeno en procesos de oxidación total o parcial, en un trabajo doctoral recientemente desarrollado en nuestro laboratorio (CICAT-UIS) se realizó la inmovilización química del complejo $Mo(O)_2Br_2(4,4'$ -dicarboxilato-2,2'-bipiridina) sobre TiO_2 Degussa-P25 (figura 7). [54] El anclaje químico se llevó a cabo por reacción entre los grupos titanol (Ti-OH) de la superficie del semiconductor y el respectivo -cloruro de acilo formado a partir de los grupos carboxilatos sustituyentes en la bipiridina del dioxo complejo (sistema

MoO₂/TiO₂); reacciones que condujeron a un modo de enlace tipo “éster” en la interfase complejo/semiconductor [75].



Esquema 5. Esquema de los procesos de oxidación-reducción iniciados por el TiO₂ en presencia de O₂ y materia orgánica [53]

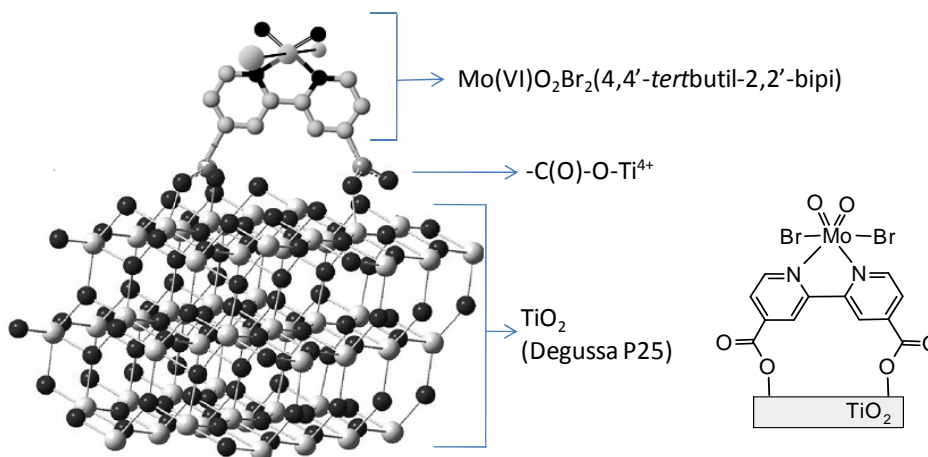


Figura 7. Sistema Mo(O)₂Br₂(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina)/TiO₂ (MoO₂/TiO₂-P25). [54]

Este nuevo sistema **logró ser foto-activo** frente a la oxidación de fosfinas, **usando O₂ como agente oxo-donor**, con una capacidad oxidativa hasta 7 veces superior a la del complejo libre en fase homogénea. Todo esto resultado de una presunta sinergia entre los elementos del conjunto: complejo de molibdeno, TiO₂ y

luz^[54]. Así mismo, este catalizador oxidó selectivamente arilalcanos, bajo irradiación UV-Vis en condiciones ambientales de presión y temperatura ^[54].

La preparación del sistema MoO₂/TiO₂-P25 condujo a varios avances en sistemas catalíticos de transferencia de átomos de oxígeno: **i.)** Un aumento en el tiempo de vida del catalizador debido a la separación de los centros metálicos que evitó la formación del dímero inactivo μ -oxo-Mo^(VI). **ii.)** Un incremento significativo en la capacidad de oxo-transferencia del dioxo-complejo, Posiblemente gracias a un flujo electrónico foto-generado hacia la proximidad de la esfera de coordinación del Mo(VI). **iii.)** La reactivación de la unidad catalítica MoO₂ por el oxígeno molecular en condiciones ambientales luego de la O-transferencia, y **iv.)** Estabilidad química suficiente para realizar la O-transferencia bajo ambiente foto-oxidativo extremo (radiación, radicales, etc.), brindada por el modo de enlace éster mono dentado a la unidad MoO₂.^[55]

1.4. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE TiO₂ MESOPOROSO

La actividad fotocatalítica del dióxido de titanio depende, en gran medida, de propiedades fisicoquímicas como la cristalinidad, la porosidad, la estructura cristalina, el tamaño de partícula, el área superficial específica y la estabilidad térmica del material ^[56, 53, 57]. A medida que el tamaño de las partículas disminuye, el área superficial específica y la relación superficie-volumen del material aumentan en gran proporción. Este hecho favorece las reacciones entre el TiO₂ y el medio de reacción debido a que estos procesos dependen fuertemente del área superficial del material ya que ocurre principalmente en la superficie del semiconductor. Por tanto, el desempeño de las tecnologías basadas en el dióxido de titanio se ven influenciadas en gran medida por el tamaño de las partículas que lo constituyen. ^[74,76]

En los últimos años los materiales basados en TiO₂ nanoestructurado han atraído la atención de la comunidad científica gracias que estas diminutas partículas

ofrecen altos valores de área superficial, poseen estructuras mesoporosas y son altamente cristalinas, lo cual favorece la interacción entre la matriz semiconductor y la radiación y disminuye la probabilidad que ocurran procesos de recombinación de los huecos y los electrones foto-generados. [77,78]

Estos sistemas han sido utilizados exitosamente en fotocatalisis, celdas solares, sensores de gas y elementos opto-electrónicos. [76] En la figura 8 se muestran fotografías SEM (Scanning electron microscopy) y TEM (transmission electron microscopy) de nanoestructuras mesoporosas de TiO₂ de diferentes morfologías.

Diferentes tipos de estrategias han sido utilizadas con el objetivo de “mejorar” muchas de las propiedades del TiO₂ como agente de transferencia y generación de carga. Principalmente se han sintetizado, mediante la metodología sol-gel, [58-59] nuevas generaciones de TiO₂ con diferentes fases cristalinas, en mezcla con otros óxidos metálicos, dopados con metales de transición, nano-estructuradas con variaciones en el band-gap y de naturaleza microporosa o meso-porosa, en donde se han alcanzado áreas de hasta 300 m²/g. [60,61,62]

Esta metodología sol-gel es considerada como una herramienta muy útil para la preparación de materiales catalíticos debido a que una manipulación adecuada de los parámetros de síntesis permite obtener un control en las propiedades químicas y estructurales del material final (composición química, homogeneidad, fase cristalina, área superficial, estructura de poro, entre otras).

Las primeras etapas de esta metodología, que son la hidrólisis, condensación y gelación, se basan en la formación de un *gel* (*red de cadenas poliméricas interconectada en tres dimensiones con longitud promedio en el orden de los micrómetros*) a partir de un *sol* (dispersión coloidal) que se obtiene por hidrólisis de una solución de precursor que puede ser una sal inorgánica o un alcóxido del metal (MOR)_n (esquema 6). [63]

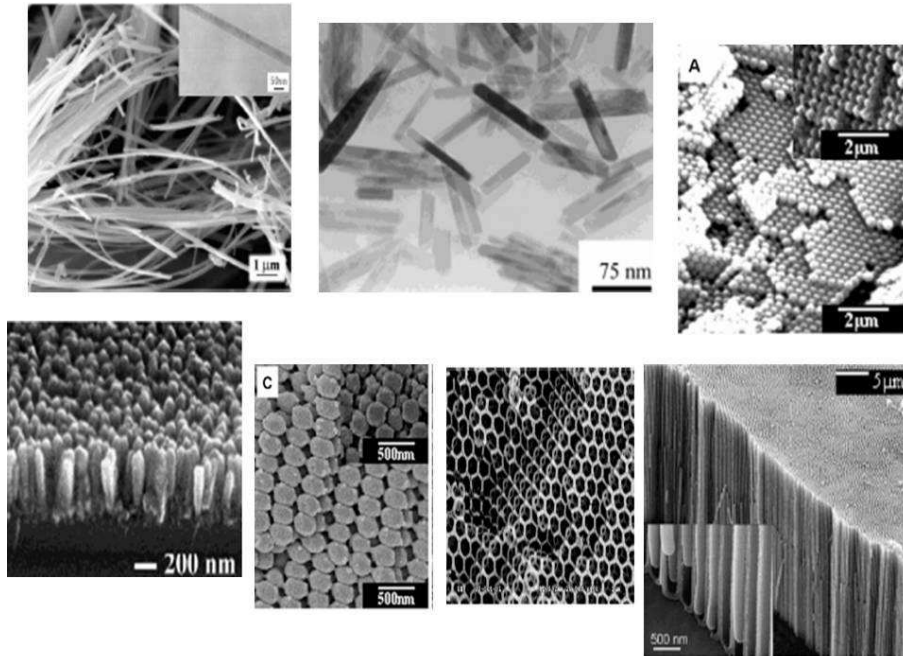
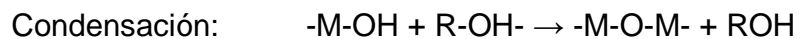
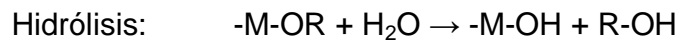


Fig 8. Fotografías de nanoestructuras de TiO_2 tomadas mediante SEM (scanning electron microscopy y TEM (transmission electron microscopy)^[74]



Esquema 6. Etapas iniciales de hidrólisis y condensación utilizadas en la metodología sol-gel.^[59]

En las etapas posteriores, el líquido que se encuentra en los poros es removido del gel para después someter este último a un tratamiento térmico con el fin de eliminar el material orgánico presente en los poros y cristalizar el material en una o otra fase cristalina. Cuando el líquido es removido en forma gaseosa bajo

condiciones supercríticas (secado de punto crítico) se forma un aerogel; estos aerogeles poseen áreas superficiales grandes, estructura porosa y una baja densidad. Cuando el líquido de los poros se remueve a presión ambiental por evaporación térmica (secado), se forma un xerogel; las áreas superficiales de estos son muy grandes y el radio medio de los poros es muy pequeño a causa de una disminución en el volumen del poro debida a la acción de las fuerzas capilares en el interior de este. Otras etapas intermedias en el proceso, como el envejecimiento y el lavado, también influyen considerablemente en la estructura y composición final del sólido. [40,64]

1.5. MEDICIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALITICA.

En foto-catálisis heterogénea, es conocido que un aprovechamiento eficiente de la radiación incidente (I_0) y del flujo electrónico foto-generado (e^-) están directamente relacionados con un aumento en la capacidad foto-oxidativa del sólido. Un parámetro que describe cuantitativamente estas variables es la eficiencia fotónica (η), que evalúa la capacidad que tiene un catalizador de transformar un sustrato por mol de fotones que incide en la mezcla de reacción:

$$\eta = \frac{\text{moles de producto/L/s}}{\text{moles de fotones/L/s}} \quad \text{Ecuación (1)}$$

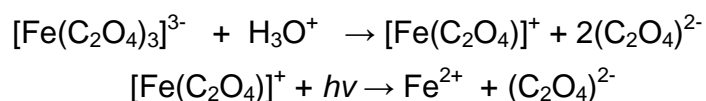
Otro parámetro empleado es el rendimiento cuántico (Φ , ecuación 2) y es definido como la relación entre el número de moléculas transformadas por unidad de tiempo y el número de fotones absorbidos. Este rendimiento representa cuantas moléculas son transformadas por la fracción de fotones absorbidos por el catalizador: [65]

$$\Phi = (\text{moles productos/L/s}) / (\text{Moles absorbido por el catalizador/L/s})$$

(Ecuación 2)

Estos parámetros se han determinado con el fin de describir y caracterizar cuantitativamente la actividad foto-catalítica de muchos sistemas heterogéneos. Se ha determinado que el rendimiento cuántico y la eficiencia fotónica dependen, en el caso del TiO₂, de la superficie del semiconductor, su estructura cristalina, [66,67] tamaño de partícula, [68] y porosidad. [66,67]

La actinometría química es el método más utilizado en la medición del flujo fotónico a longitudes de onda que abarcan la región ultravioleta y/o visible del espectro. Este método requiere un sistema de rendimiento cuántico conocido que debe experimentar cambios químicos por foto-excitación (por ejemplo, reacciones redox). Entre los métodos más empleados se encuentran el del ferrioxalato (Fe[(C₂O₄)₃]³⁻ para la región (200-256 nm)^[69-73] y sales reinecke [Cr(NH₃)₂(SCN)₄]⁻ (350-670 nm); [67,74] la sal de ferrioxalato es la más empleada debido a su sensibilidad, fácil uso y amplio rango espectral de foto actividad. De esta forma, el flujo incidente (I₀) puede ser determinado por medio de la conversión fotoquímica del ión ferrioxalato en Fe^(III), según la reacción: [69]



Esquema 7. Conversión fotoquímica del ión ferrioxalato en Fe(III)

La velocidad de producción de los iones Fe²⁺ puede ser determinada espectroscópicamente a 510 nm después de formar un complejo con la 1,10-fenantrolina. Esta velocidad corresponde al producto de la luz incidente (I₀), el rendimiento cuántico, y la fracción de luz absorbida por el compuesto (fFe³⁺):

$$d[\text{Fe}^{2+}]/dt = I_0 \Phi_{\text{Fe}^{2+}} + f_{\text{Fe}^{3+}} \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$f_{\text{Fe}^{3+}} = 1 - (I/I_0) \quad (\text{Ecuación 4})$$

En la ecuación 4; I es la intensidad de luz después de pasar a través de la muestra. De acuerdo con la ley de Beer-Lambert:

$$\alpha = \log(I/I_0) = \xi b [Fe^{3+}] \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde α es la absorbancia, ξ es la absorptividad molar y b es la longitud del camino de la luz. A partir de la ecuación 4 y 5 tenemos:

$$f_{Fe^{3+}} = 1 - 10^{-\xi b [Fe^{3+}]} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Reemplazando en 3:

$$I_0 = (d[Fe^{2+}]/dt) (1/\Phi_{Fe^{2+}}) (1/1 - 10^{-\xi b [Fe^{3+}]}) \quad (\text{Ecuación 7})$$

Trabajando tanto con altas $[Fe^{3+}]$ y con la longitud del paso de luz lo suficiente altas, se obtiene una cinética de la reacción de orden cero. Así, la ecuación 7 es reemplazada por una constante de velocidad de orden cero, k_0 , obteniéndose de esta forma la ecuación:

$$I_0 = k_0 / \Phi_{Fe^{2+}} \quad (\text{Ecuación 8})$$

En este trabajo, se evaluó la foto-transferencia catalítica de átomos oxígeno utilizando el complejo $Mo(O)_2Br_2(4,4'$ -dicarboxilato-2,2'-bipiridina) soportado sobre matrices mesoporosas de TiO_2 , sintetizadas bajo la metodología sol-gel. Se pretende conocer el efecto de las arquitecturas mesoporosa en la actividad y selectividad de las reacciones de oxidación con el dioxo-complejo, en sustratos modelos como los arilalcanos y los cicloalquenos, bajo condiciones ambientales de presión y temperatura, atmosfera de O_2 y radiación $\lambda \geq 380$ nm.

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1 REACTIVOS.

Todos los reactivos empleados (acetonitrilo, benceno, etilbenceno, acetofenona, 1-feniletanol, tetralina, tetralona, benzaldehído, cicloocteno y óxido de cicloocteno) fueron adquiridos comercialmente (Merck, Sigma-Aldrich, Mallinckrood, J.T. Baker, Carlo Erba, EM Science) y fueron usados sin posterior purificación, a menos que se indique algo diferente. La pureza de los compuestos (etilbenceno, tetralina y cicloocteno) fue determinada por cromatografía de gases.

2.2 REACCIONES DE FOTOOXIDACIÓN.

Las reacciones de foto-oxidación se llevaron a cabo usando un micro-reactor tipo batch de 10 mL (Age-Glass modelo T-121m) con una lámpara halógena de inmersión (Phenix, 220 V). Antes de llegar al medio de reacción, la luz pasa a través de un filtro de H₂O (para remover la radiación IR y sirve como refrigerante), con el objeto de homogenizar la intensidad de luz y trabajar con radiaciones $\lambda \geq 380$ nm (Figura 9).

2.3 FOTO-OXIDACIÓN DE LOS ARILALCANOS.

El etilbenceno, la tetralina y el cicloocteno, fueron evaluados empleando como fuente de luz una lámpara con espectro de emisión de radiación de longitud de onda $\lambda \geq 380$ nm. De igual forma, la carga de catalizador fue de 1 g/L y la relación molar centro MoO₂: arilalcano es 1:1000 en acetonitrilo (10 ml volumen total de reacción), a una temperatura de 20°C y a presión ambiente. El seguimiento de los correspondientes productos de oxidación (acetofenona, 1-feniletanol, benzaldehído, α -tetralona, α -tetralol y óxido de cicloocteno) se realizó mediante cromatografía de gases (anexo 1), en un cromatógrafo HP-6890 con una columna HP-INNOWAX con fase estacionaria polietilenglicol (30 m x 320 μ m x 0.25 μ m). La relación de Split-splitless fue de 21,6:1, el inyector fue mantenido a 250°C y el detector FID en 250 °C. Como gas de arrastre se utilizó Helio (He, 99,995%) co

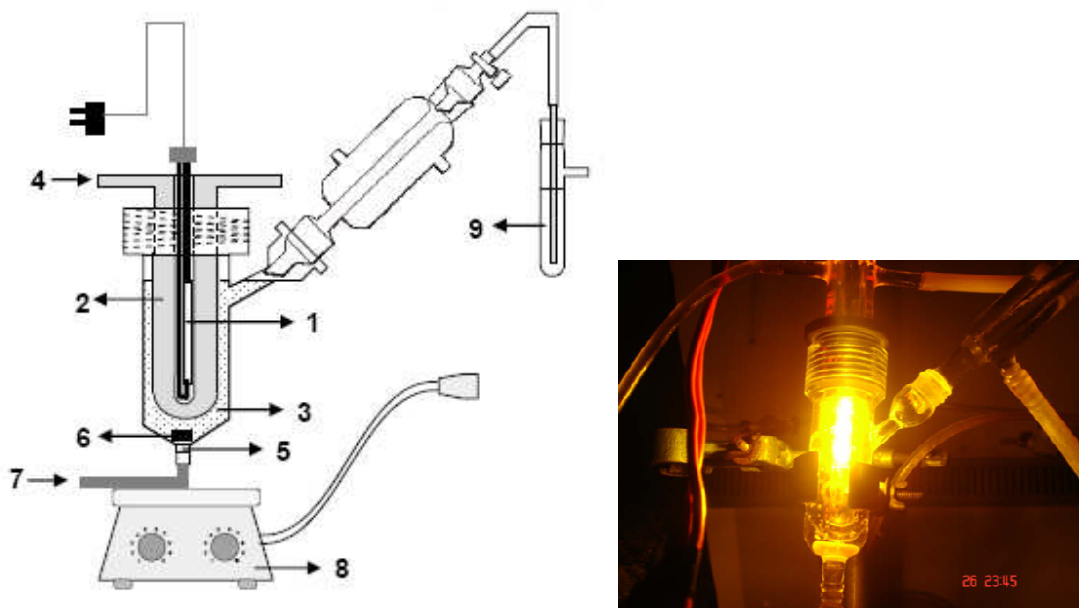


Figura 9. Micro reactor tipo Batch. 1. Lámpara de inmersión; 2. Filtro químico; 3. Medio de reacción (10 mL); 4. Entrada flujo filtro químico; 5. Membrana porosa; 6. Barra de agitación; 7. Entrada de gas (O_2/N_2); 8. Agitador magnético

una presión de entrada en la cabeza de la columna de 5,21 psi y un flujo inicial de $0,9 \text{ mL min}^{-1}$. El benceno se empleó como patrón interno para la cuantificación por cromatografía. El seguimiento de la reacción se hizo tomando muestras en intervalos de 60 minutos y los análisis se realizaron luego de separar el catalizador de la masa final de reacción. Esta separación se realizó tomando $100 \mu\text{L}$ de muestra y haciéndola pasar a través de un papel filtro franja azul ubicado entre la boquilla de una jeringa de 1 mL y su aguja. Las reacciones bajo burbujeo de oxígeno se realizaron de la siguiente manera: 1 hora en la oscuridad y 4 horas bajo irradiación.

2.4 ACTINOMETRIA QUÍMICA.

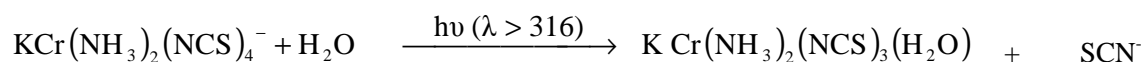
2.4.1 Determinación del flujo fotónico incidente (i_0)

Para la determinación del flujo fotónico incidente por unidad de volumen (I_0) se utilizó la técnica de actinometría química, que consiste en la determinación del cambio fotoquímico que sufre una solución con rendimiento cuántico conocido (Φ).

2.4.2 Lámpara de halógeno

El flujo fotónico incidente se determinó por el método basado en la liberación del ión tiocianato a partir de la sal de Reinecke.

La sal de Reinecke de potasio, $K[Cr(NH_3)_2(CNS)_4]$, es un actinómetro químico que puede ser utilizado en la región UV/Vis del espectro, ya que presenta un rendimiento cuántico constante en el rango de 316–750 nm. La determinación del flujo fotónico incidente de la lámpara phoenix de 220 [V], I_0 , se basa en la liberación del ión tiocianato, (SCN^-) a partir de la irradiación de dicha sal, de acuerdo al esquema 8. Este ión tiocianato puede medirse fácilmente por métodos espectrofotométricos para determinar la velocidad de la reacción. Se empleó el procedimiento recomendado por Wegner y Adamson⁴ y Cornet y Marty.⁵



Esquema 8. Foto-descomposición de la sal de Reinecke.

La velocidad de generación de los iones SCN^- (ms^{-1}) se determinó espectrofotométricamente a 452 nm después de formar un complejo coloreado con un reactivo de hierro, preparado de la siguiente manera: 0,1 mol/L de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en una solución 0,5 mol/L de $HClO_4$

En la tabla 1 se muestran las concentraciones que absorben toda la luz en $\lambda < 600$ nm. Por encima de los 600 nm se necesitan hacer correcciones.

| Longitud de onda [nm] | Concentración $\text{KCr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4$ [mM] | Rendimiento cuántico [mol formado / Einstein absorbido] |
|-----------------------|--|---|
| 350 | 3,0 | 0,388 |
| 392 | 5,0 | 0,316 |
| 416 | 8,0 | 0,310 |
| 452 | 10,0 | 0,311 |
| 504 | 5,0 | 0,299 |
| 520 | 4,0 | 0,286 |
| 545 | 5,0 | 0,282 |
| 585 | 10,0 | 0,270 |
| 600 | 25,0 | 0,276 |
| 676 | 45,5 | 0,271 |
| 713 | 46,0 | 0,284 |
| 735 | 45,0 | 0,302 |
| 750 | 48,0 | 0,273 |

Tabla 1. Valores de rendimiento cuántico de la formación de SCN^- sugeridos por Calvert y Pitts y Wegner y Adamson ^[69]

2.4.3 Determinación de $[\text{SCN}^-]$.

El flujo fotónico incidente se determinó posteriormente a la fotólisis de una solución de 10 mL de sal de Reinecke de potasio, $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4]$, 0,01 [M]. A determinados intervalos de tiempo, se analizaron alícuotas de 100 μL por absorción UV/vis a 452 nm inmediatamente después de agregar un volumen de la

sal de Reinecke, 3 volúmenes del reactivo de hierro y 20 volúmenes de agua destilada y desionizada. La velocidad de producción de SCN^- se determinó utilizando una curva de calibración con patrones estándares establecidos.

2.5 SÍNTESIS DE LAS MATRICES MESOPOROSAS, COMPLEJOS DE DIOXO-MOLIBDENO Y ANCLAJE DE LOS COMPLEJOS SOBRE LAS MATRICES MESOPOROSAS.

Las síntesis las realizó el Doctor Carlos Alberto Páez, durante su pasantía doctoral en el laboratorio de catálisis en química orgánica en la Universidad de Poitiers (Francia) ⁽⁵⁴⁾. En el anexo 3 se detalla el procedimiento de síntesis de todos los sistemas.

2.5.1. Esquema general de la síntesis de las matrices mesoporosas

Estas se llevaron a cabo siguiendo tres rutas diferentes de reacción basadas en la metodología Sol-gel¹. En la primera ruta ($\text{TiO}_2\text{-sg-410}$), durante el proceso de pre-gelación se utilizó como precursor isopropóxido de titanio (IV) en isopropanol, el cual fue sometido a una reacción de hidrólisis por adición de agua (Ruta 1; Fig. 10-(a)). En la segunda metodología, con el fin de obtener estructuras con una arquitectura definida de poro se empleó el copolímero poli (óxido-alquileo) plutonic p-123 como agente conductor de la estructura mesoporosa ($m\text{-TiO}_2\text{-O}_2$) (Ruta 2; Fig. 10-(b)).

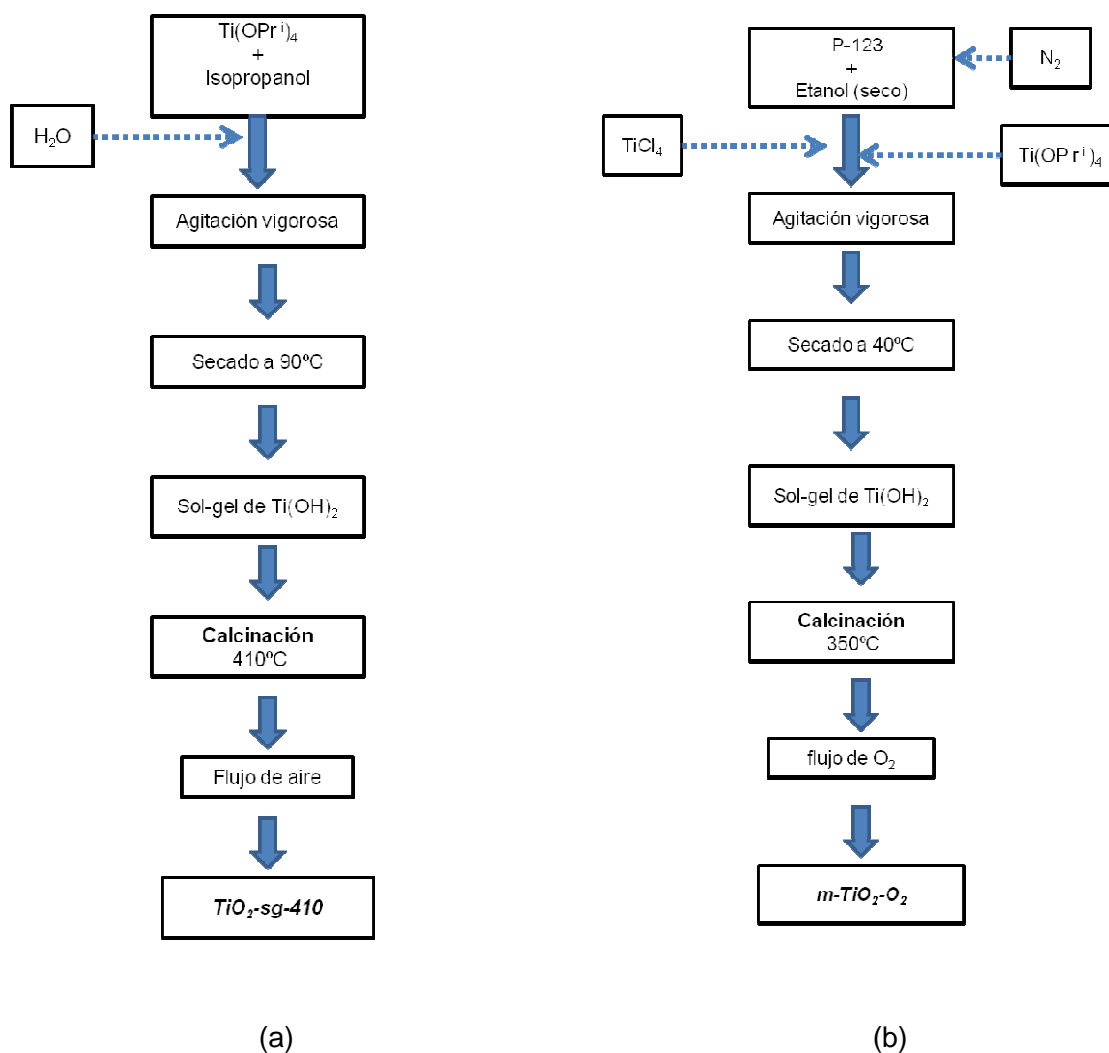
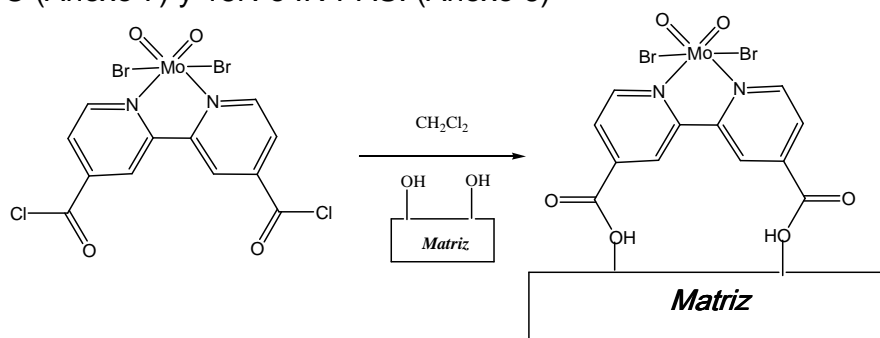


Figura10. Síntesis de TiO_2 Mesoporoso mediante la ruta 1 (a) y la ruta 2 (b) La tercera síntesis se realizó en CO_2 supercrítico como solvente, en una reacción entre el precursor órgano-metálico isopropoxido de titanio (IV) y el H_2O (TiO_2 -SC). Todas las matrices fueron caracterizadas por IR(KBr), IR-Fotoacustico, UV-Vis Reflectancia difusa, BET, BJH y DRX ^[54].

2.5.2. Soporte químico del complejo de dioxo-molibdeno sobre las matrices mesoporosas de TiO_2 .

El soporte del dioxo complejo sobre las meso-estructuras se realizó a partir de la reacción de esterificación entre los grupos titanol (Ti-OH) superficiales de la matriz y el cloruro del ácido de la bipyridina del complejo de dioxo-molibdeno. (esquema 9). La caracterización de estos sistemas se realizó por las espectroscopias de:

UV-visible reflectancia difusa (UV-RD) (Anexo -11), IR (KBr), RMN de estado sólido ^{13}C (Anexo 7) y ^{15}N e IR-PAS. (Anexo 6) ⁽⁵⁴⁾



Esquema 9. Soporte del dioxo complejo sobre las matrices mesoporosas de TiO_2 y MCM-41.

2.6 CUANTIFICACIÓN DE LA CANTIDAD DE COMPLEJO DE DIOXO-MOLIBDENO SOPORTADO.

La cuantificación de dioxo-complejo fue realizada mediante desorción por hidrólisis básica, suspendiendo cada catalizador en una solución de NaOH (pH 12). El seguimiento se hizo por espectroscopia UV-Vis, realizando previamente una curva de calibración.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. REACCIONES DE OXIDACIÓN CON TiO₂ MESOPOROSO

3.1.2 Oxidación de arilalcanos

La actividad foto-catalítica de los sistemas fue evaluada en la foto-oxidación del etilbenceno, la tetralina y el cicloocteno (Figura 11), empleando una fuente de luz con radiación de longitud de onda mayor a 380nm ($\lambda > 380$ nm), bajo atmosfera de O₂ y a una temperatura de 25°C. El flujo fotónico incidente (I_0) en el medio de reacción fue determinado por actinometría química empleando la sal de reinicke ($I_0 = 5,3 \times 10^{-5}$ moles de fotones/L.s).

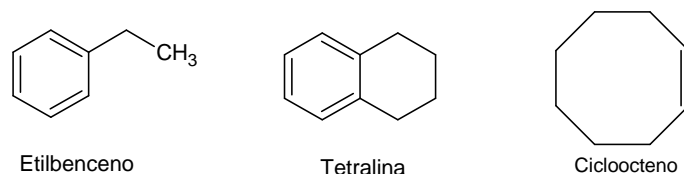


Figura. 11. Sustratos utilizados en las reacciones de oxidación

3.1.2.1 Reacción del etilbenceno con matrices mesoporosas de TiO₂

En la tabla 2 se resumen algunas propiedades fisicoquímicas de las matrices; en el anexo 4 se muestra el perfil de difracción para los tres sistemas mesoporosos y en el anexo 5 se muestran los espectros de IR(PAS) para estas matrices. Todas presentan la anatasa como principal fase cristalina. La matriz de TiO₂-sg-410 posee la mayor cristalinidad, respecto al m-TiO₂-O₂ y al TiO₂-SC, debido a la mayor definición en su perfil de difracción.

Tabla 2. Propiedades fisicoquímicas de las matrices mesoporosas

| MATRIZ | Area Superficial BET (m ² /g) | Diámetro del poro (nm) | Volumen del poro (cm ³ /g) | Band Gap (eV)* | Fases cristalinas |
|------------------------------------|--|------------------------|---------------------------------------|----------------|-------------------|
| TiO ₂ -sg-410 | 90 | 4.1 | 0.11 | 3.61 | Anatasa |
| m-TiO ₂ -O ₂ | 200 | 2.8 | 0.15 | 3.89 | Anatasa |
| TiO ₂ -SC | 112 | 8 | 0,24 | 3,41 | Anatasa |

* Fue determinado experimentalmente (a partir del UV-REFLECTANCIA DIFUSA) ^[75]

Las figuras 12, 13, y 14 muestran los resultados de la oxidación del etilbenceno con los sistemas TiO₂-SC, m-TiO₂-O₂ y TiO₂-sg-410, respectivamente. Ninguno de los sustratos mostró oxidación en ausencia de catalizador, bajos atmósfera de oxígeno, en presencia de Luz $\lambda > 380$ nm y a 25 °C

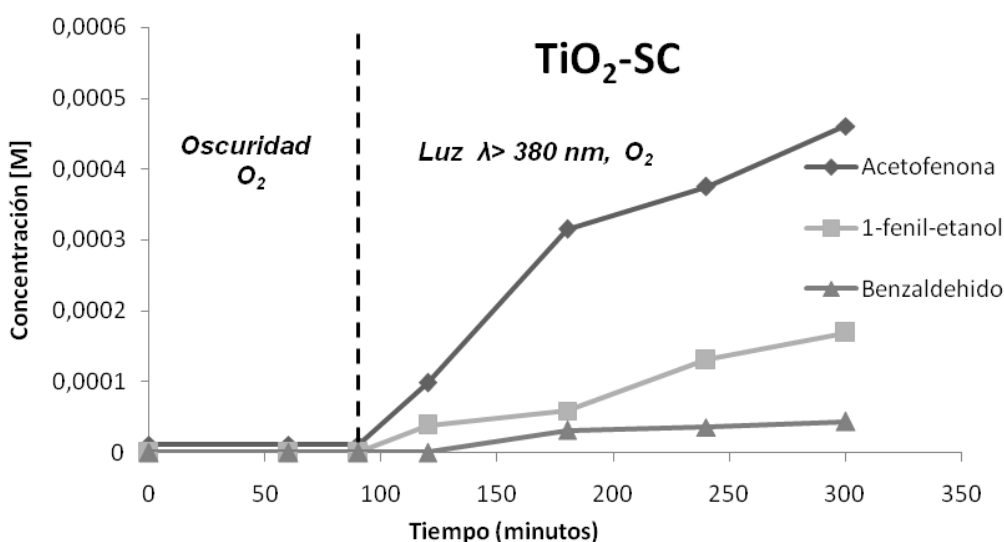


Figura 12. Oxidación del etilbenceno con el TiO₂-SC

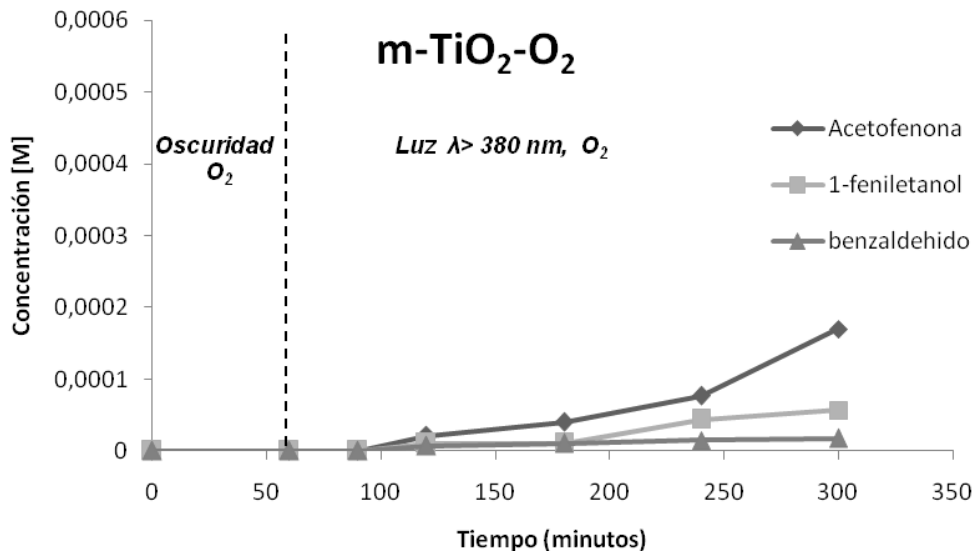


Figura 13. Oxidación del etilbenceno con el m-TiO₂-O₂

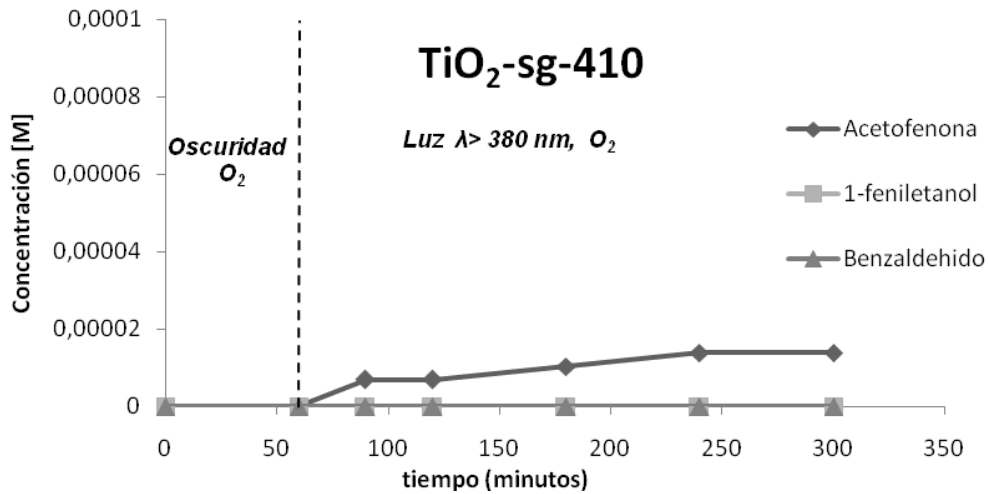
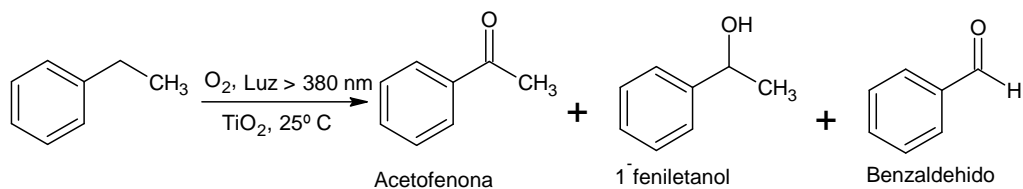


Figura 14. Oxidación del etilbenceno con el TiO₂-sg-410

En las graficas 13 y 14 se observa que ninguno de los sistemas es activo durante la primera hora de reacción en la oscuridad. Durante el tiempo en que las matrices se someten a iluminación, la acetofenona se obtiene como principal producto de las reacciones de oxidación; adicionalmente para los sistemas TiO₂-SC y m-TiO₂-

O₂ se registra la formación del 1-feniletanol y del benzaldehído en menor proporción (esquema 10).



Esquema 10. Productos de oxidación observados en las reacciones del etilbenceno con el TiO₂-SC, m-TiO₂-O₂ y TiO₂-sg-410

En la figura 15 se resumen las selectividades en la formación de productos obtenidas al final de las reacciones de oxidación del etilbenceno. El TiO₂-SC y el m-TiO₂-O₂ presentan una selectividad del 68-70% hacia la producción de la acetofenona, del 23-25% para la formación del 1-feniletanol y del 6-7% para formación benzaldehído. Con respecto al TiO₂-sg-410, el 100% de selectividad hacia la formación de la acetofenona puede ser explicado debido a la baja cantidad de producto formado, consecuencia de su baja reactividad bajo las condiciones de reacción utilizadas; Para este último caso, lo más probable es que sería necesario un mayor tiempo de reacción para que se pudiese observar tanto el 2-feniletanol como el benzaldehído, en las proporciones encontradas en las otras matrices.

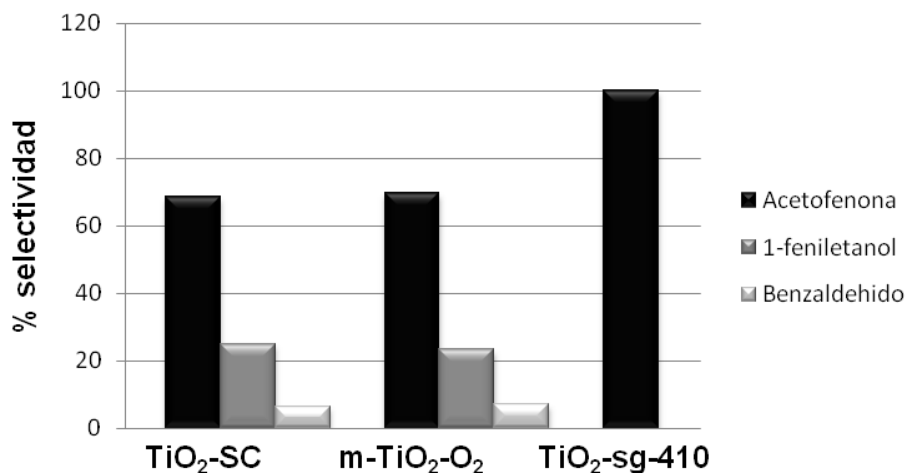
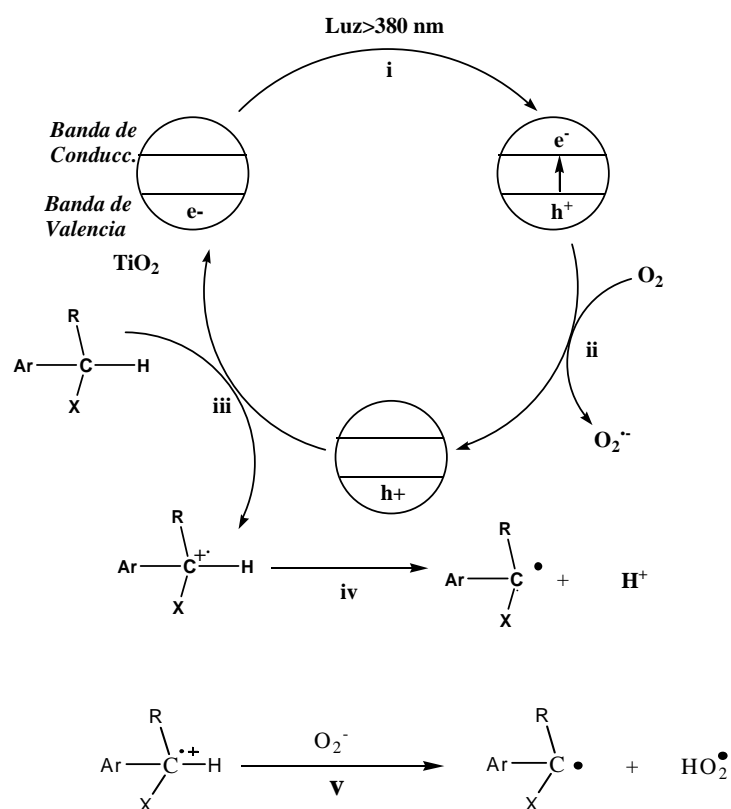


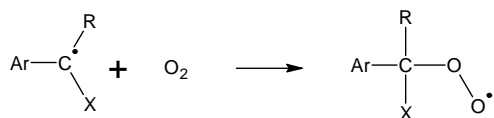
Figura 15. Selectividad de las reacciones de fotooxidación con las matrices mesoporosas luego de 5 horas de reacción (1 hora en la oscuridad seguido de 4 horas de irradiación con luz $\lambda > 380$ nm), bajo atmósfera de O₂ y 25 °C.

La formación de estos productos en este tipo de reacciones en solvente orgánico (acetonitrilo), puede ser explicada mediante un mecanismo de reacción de radicales libres fotoinducido por el dióxido de titanio. En este caso, el TiO₂, al ser sometido a una radiación de $\lambda > 380$ nm, inicia un proceso de promoción de electrones desde su banda de valencia hacia su banda de conducción, generando pares electrón/hueco (e^-/h^+) en su superficie (esquema 11-i). Esta etapa, inicia un proceso de oxidación que involucra la transferencia de un electrón desde el arilalcano hacia el TiO₂, generándose de esta manera un catión radical bencílico (esquema 11-iii), el cual a su vez está en la capacidad de perder un protón para generar así el correspondiente radical bencílico (esquema 11-iv). Por otro lado, los electrones fotogenerados son atrapados por el oxígeno absorbido en la superficie del semiconductor, dando paso a la formación del ión súper-óxido y a otras especies activas del oxígeno (Esquema 11-ii), que se encargan de iniciar procesos de oxidación (esquema 11-v).

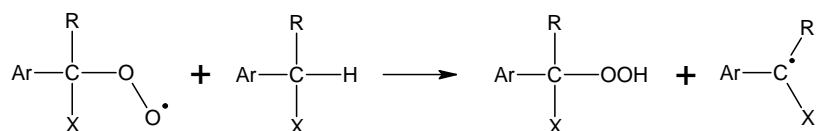


Esquema 11. Etapa de iniciación del mecanismo de reacción de cadena fotoinducido por el TiO_2

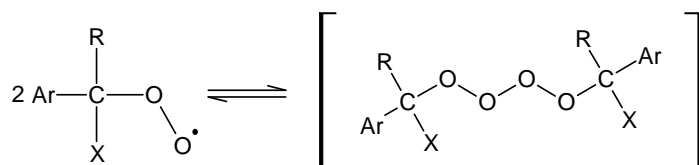
En la etapa de propagación del mecanismo de reacción, el radical bencílico es atrapado por el O_2 para formar el radical peroxilo $\text{ArCH}(\text{OO}\cdot)\text{CH}_3$ (esquema 12-a) que por abstracción de un hidrogeno de un sustrato neutro genera el bencil hidroperóxido ($\text{ArCH}(\text{COOH})\text{CH}_3$ (esquema 12-b). Este compuesto da paso a la formación del tetróxido del etilbenceno mediante la reacción descrita en el esquema 12-c



(a)



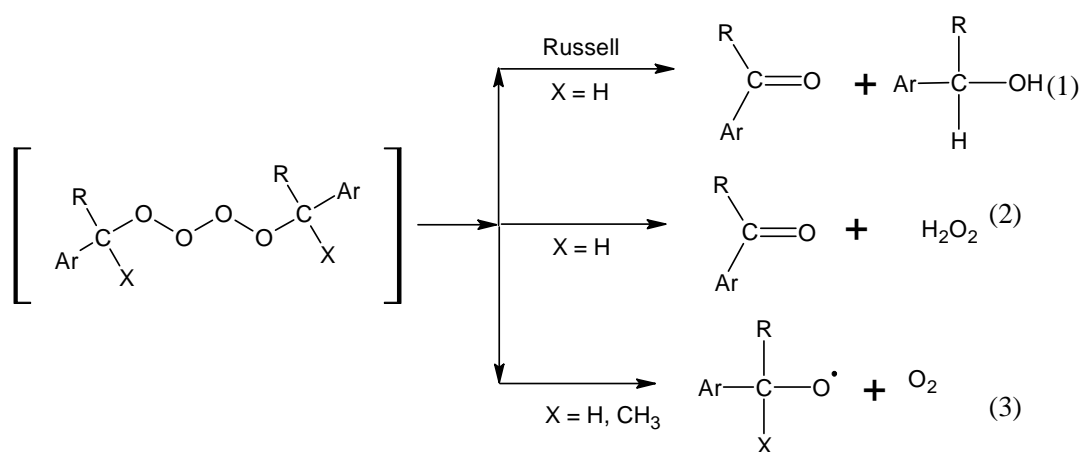
(b)

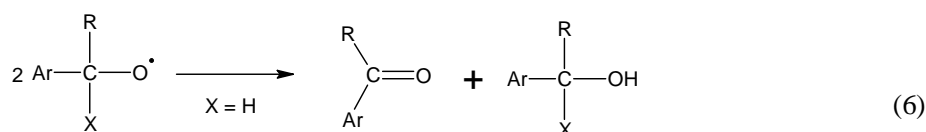
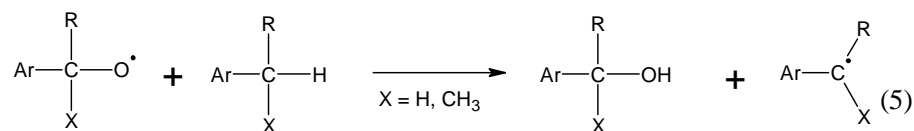
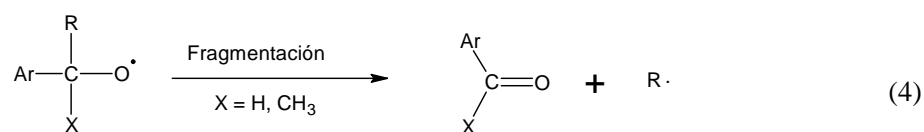


(c)

Esquema 12. Formación del tetróxido del arilalcano ^[54]

Este tetróxido puede sufrir diferentes tipos de procesos de fragmentación, que conllevan, en el caso del etilbenceno (X=H) la formación de la acetofenona, el 1-feniletanol y el benzaldehído, ya sea mediante una fragmentación tipo Russell o anti-Russell (esquema 13)⁽⁵⁴⁾.

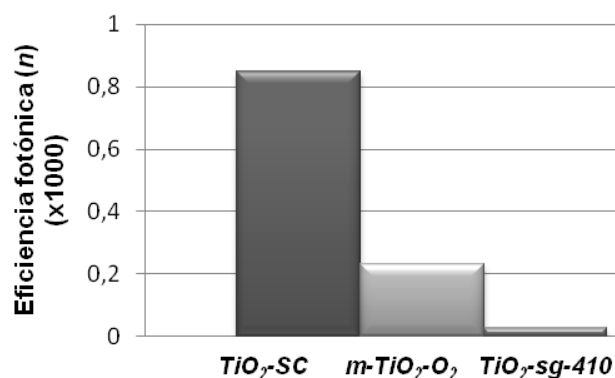




Esquema 13. Etapas de propagación y finalización del mecanismo de reacción fotoinducido por el TiO_2 ^[54]

En la figura 16 se muestra la eficiencia fotónica al finalizar las reacciones de oxidación del etilbenceno con las matrices de TiO_2 -SC, $m\text{-TiO}_2\text{-O}_2$ y $\text{TiO}_2\text{-sg-410}$.

Volumen de poro: **0,24** **0,15** **0,11** **(cm³/g)**



Eg: **3,41** **3,89** **3,61** **(eV)**

Figura 16. Eficiencia fotónica (n) en la formación de productos de las reacciones de fotooxidación con las matrices mesoporosas luego de 5 horas de reacción (1 hora en la oscuridad seguido de 4 horas de irradiación con luz $\lambda > 380$ nm), bajo atmósfera de O_2 y 25°C .

Como se puede observar la actividad de las matrices mesoporosas aumenta según el siguiente orden:



Cuando se relacionan estos resultados con las propiedades fisicoquímicas de las matrices descritas en la tabla # 2, se observa que un aumento en el volumen y diámetro del poro de la matriz favorece la actividad de los sistemas mesoporosos. Así mismo, el valor del Band-gap (E_g) influye en la reactividad de las matrices, la cual se incrementa al disminuir el valor del E_g .

El etilbenceno está en la capacidad de difundirse a través de la estructura mesoporosa de las matrices ya que posee un diámetro molecular de alrededor de $7,2 \text{ \AA}^*$. El aumento en el volumen y diámetro del poro permite tanto un incremento en la velocidad de difusión del sustrato hacia la superficie interna del material, como una mayor penetración de la luz a través de la estructura porosa. Todo esto facilita la interacción del conjunto Sustrato /Luz/ TiO_2 y aumenta la actividad fotocatalítica del sistema^(53,74). Un aumento en la energía interbandas (E_g) del semiconductor desfavorece el aprovechamiento eficiente de la radiación emitida por la lámpara (Fig 17) y disminuye la probabilidad del inicio de la reacción radicalaria a través de la generación del par electron-hueco (e^-/h^+).

*Calculado por Gaussian 03, a partir de una estructura molecular optimizada mediante el método semi-empírico AM1

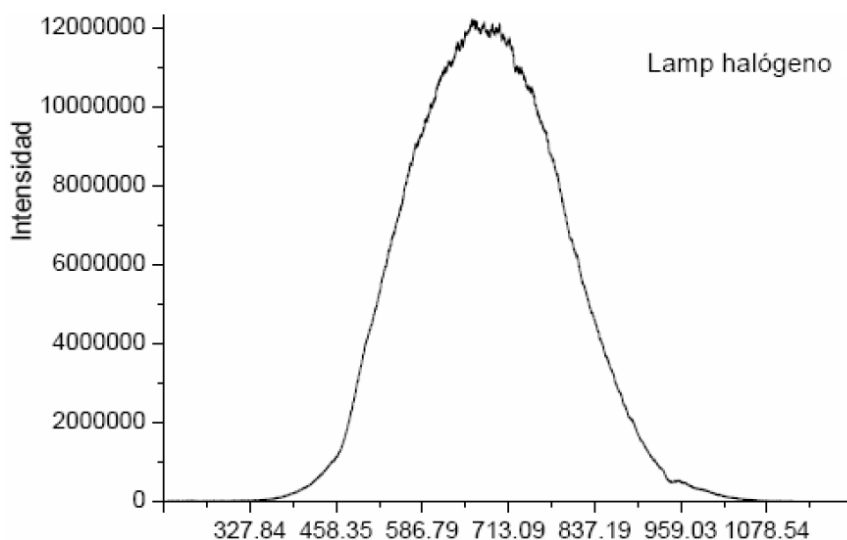


Figura 17. Espectro continuo para lámpara de Luz halógena (Phoenix 220 V)
 $\lambda > 380$ nm

3.1.2.2. Reacción de la tetralina y el cicloocteno con matrices mesoporosas de TiO_2 .

El diámetro molecular calculado para la tetralina es de 7,23 Å y para el cicloocteno es de 5,74 Å*. Estos valores muestran que, al igual que el etilbenceno, estas moléculas están en la capacidad de difundirse a través de los poros de las matrices semiconductoras.

Para la reacción de la tetralina, se encuentra que el principal producto de oxidación es la tetralona, seguido por el tetralol (fig. 18). Las selectividades obtenidas (tetralona:tetralol) para estos sistemas son de (80,1:19,9) para el TiO_2 -SC, (79,5:20,5) para el m- TiO_2 - O_2 y de (100:0) para el TiO_2 -sg-410. En la oxidación del cicloocteno se reporta el óxido de cicloocteno como único producto de reacción (Fig 19). En estas reacciones, se observa que la matriz de TiO_2 -SC sigue teniendo la mayor actividad fotooxidativa.

*Calculado por Gaussian 03, a partir de una estructura molecular optimizada mediante el método semi-empírico AM1

Oxidación tetralina

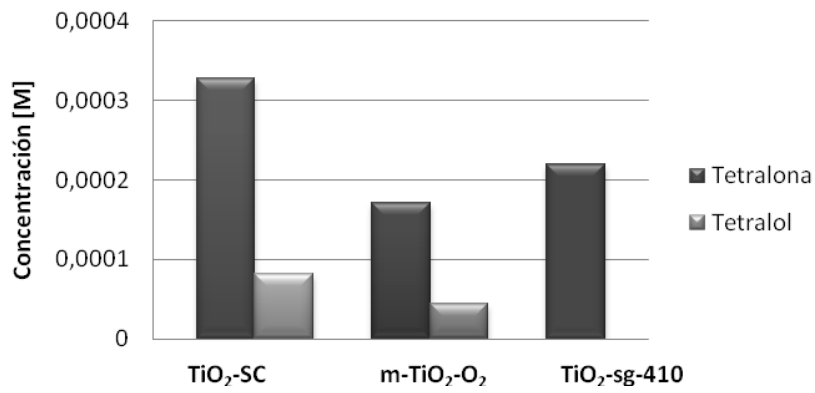


Figura 18. Resultados oxidación tetralina

Oxidación Cicloocteno

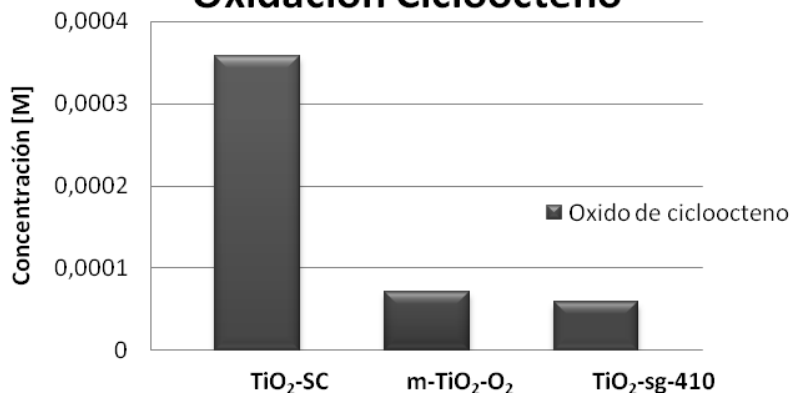
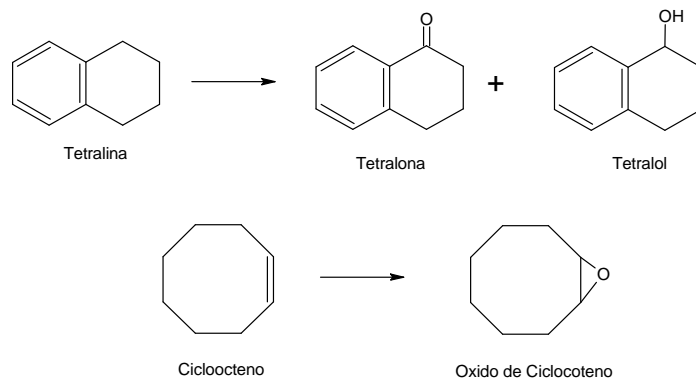


Figura. 19. Resultados oxidación Cicloocteno



Esquema 14. Productos de oxidación de la tetralina y el cicloocteno

En resumen, la evaluación de las matrices mesoporosas con diferentes sustratos modelos permite determinar que la matriz de $\text{TiO}_2\text{-SC}$ presenta una mayor actividad oxidativa bajo las condiciones de reacción utilizadas. En todos los casos se obtienen selectividades similares para un mismo sustrato, a excepción de $\text{TiO}_2\text{-sg-410}$ en el que la reactividad de la matriz impide obtener una distribución en los productos de reacción similar a las otras. Todos los resultados son típicos de un mecanismo de reacción por radicales libres en medio orgánico, foto inducidos por el dióxido de titanio.

3.2. REACCIONES DE OXIDACION CON COMPLEJOS DE DIOXO-MOLIBDENO SOPORTADOS SOBRE MATRICES DE TiO_2 MESOPOROSAS.

3.2.1 Oxidación de arilalcanos

3.2.1.1 Oxidación del etilbenceno con el sistema $\text{MoO}_2/\text{MCM-41}$

Con el objetivo de conocer el efecto de la inmovilización en la actividad y selectividad del complejo de dioxo-molibdeno, se llevaron a cabo reacciones de fotooxidación del etilbenceno con el complejo (4,4'-dicarboxilato-2-2'-bipiridina)-dibromo-dioxoMolideno (VI) soportado sobre una matriz porosa de SiO_2 (MCM-41). Las propiedades de la matriz mesoporosa se resumen en la tabla 3. En la fig. 19 y 20 se detallan los resultados obtenidos en las reacciones con el MCM-41 y el complejo soportado sobre esta misma matriz ($\text{MoO}_2/\text{MCM-41}$)

| MATRIZ | Area Superficial BET (m^2/g) | Diámetro del poro (nm) | Volumen del poro (cm^3/g) |
|----------------------|--|------------------------|---|
| SiO_2 MCM41 | 400 | 16.2 | 1.09 |

Tabla 3. Propiedades fisicoquímicas de la matriz de MCM-41

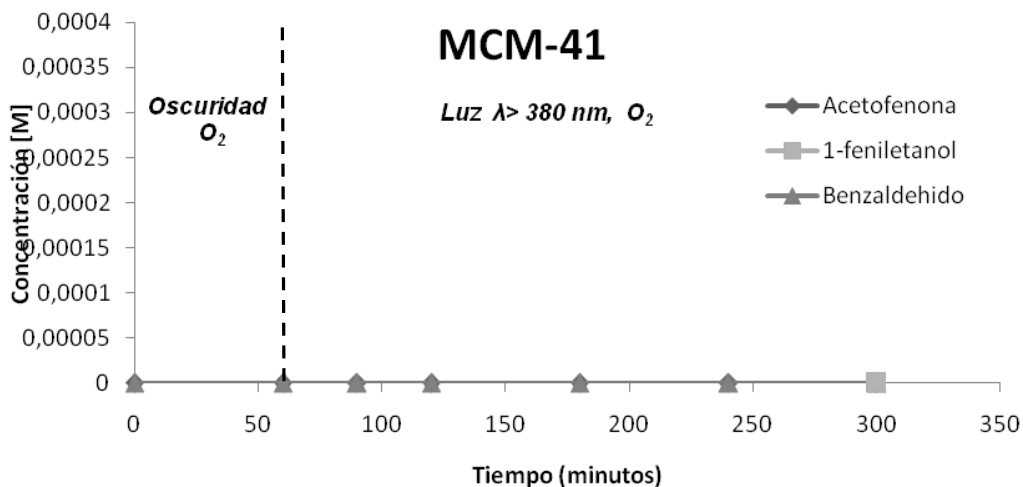


Figura 19. Oxidación del etilbenceno con el MCM-41

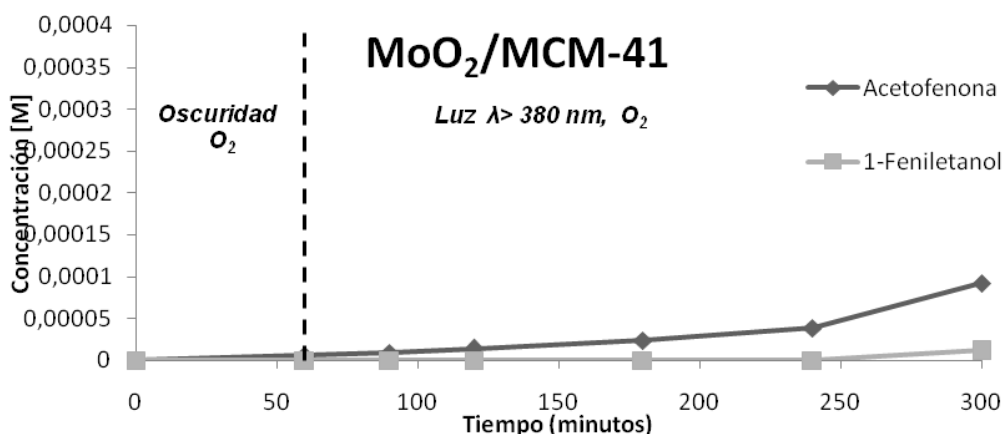


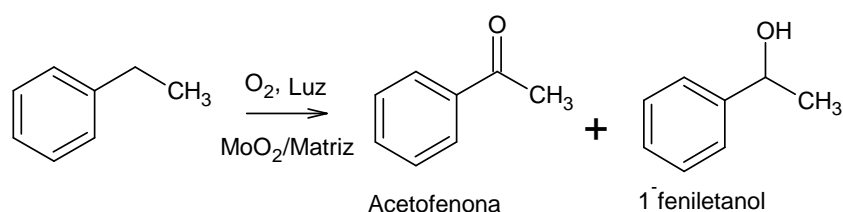
Figura 20. Oxidación del etilbenceno con el MoO₂/MCM-41.

Como se puede observar, la matriz de MCM-41 es incapaz de llevar a cabo la oxidación del etilbenceno bajo las condiciones de reacción utilizadas (O_2 , luz $\lambda > 380 \text{ nm}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Esto es debido a que la sílice posee un Band gap de 8.2 eV y por tanto se necesitaría excitarlo con radiación de 151 nm para lograr observar su fotoactividad. Este tipo de radiación se encuentra muy por debajo del límite inferior de emisión de la lámpara de halógeno (Fig 17).

Cuando la reacción se realiza con el complejo soportado sobre el MCM-41 ($\text{MoO}_2/\text{MCM-41}$), se observa la aparición de la acetofenona y el 1-fenil-etanol

como únicos productos de reacción, con selectividades del 88,8% y 11,2% respectivamente (esquema 15). Esta selectividad es muy similar a la que ha sido reportada en los resultados de oxidación del etilbenceno con el complejo $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxilato-2,2'\text{-bipiridina})$ en solución, bajo las mismas condiciones de reacción⁽⁵⁴⁾ (fig. 21). Aunque no se logró determinar exactamente la cantidad de complejo inmovilizado sobre el MCM-41, cabe resaltar que el hecho de observar la aparición de productos de oxidación en el sistema ($\text{MoO}_2/\text{MCM-41}$), con una selectividad similar a la observada con el complejo libre, es un indicio de la presencia y actividad del dioxo-complejo inmovilizado sobre la matriz de SiO_2 .

Estudios previos del comportamiento de estos dioxo-complejos en solución han demostrado que la oxidación de arilalcanos ocurre mediante un mecanismo concertado (no-radicalario) el cual se basa en una oxo-transferencia desde el centro $\text{Mo}^{(\text{VI})}=\text{O}$ hacia el carbono bencílico $\alpha\text{-C}$ del arilalcano, dando lugar a la formación del correspondiente alcohol o cetona. Así mismo, se ha propuesto que los productos carbonílicos son obtenidos vía el alcohol, generando esto la necesidad de dos moles de dioxo-complejo por mol de cetona formada⁽²⁰⁾.



Esquema 15. Productos de oxidación observados en las reacciones del etilbenceno con el complejo de dioxomolibdeno soportado sobre MCM-41

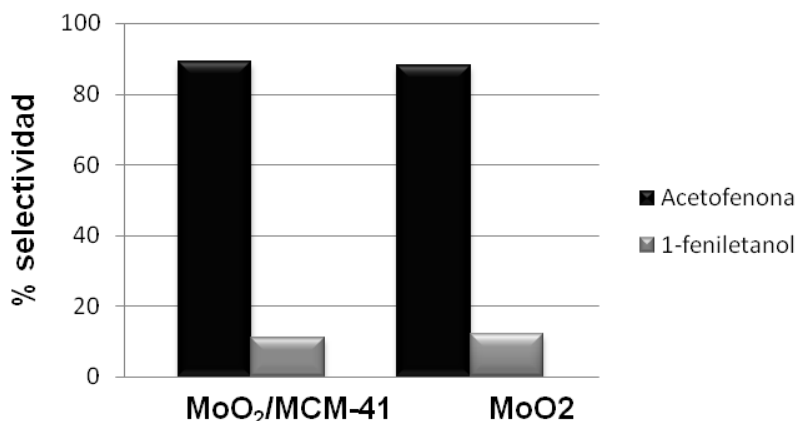


Figura 21. Selectividad en la formación de productos de las reacciones de fotooxidación con MoO₂/MCM-41 y Mo(O)₂Br₂(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina)⁽⁵⁴⁾ luego de 5 horas de reacción (1 hora en la oscuridad seguido de 4 horas de irradiación con luz $\lambda > 380$ nm), bajo atmosfera de O₂ y 25 °C.

3.2.1.2 Oxidación del etilbenceno con los sistemas MoO₂/TiO₂ mesoporosos.

Los resultados de la cuantificación de la cantidad de complejo inmovilizado mostraron los siguiente resultados: MoO₂/TiO₂-SC= **0.14 mmoles/g** de TiO₂ y MoO₂/TiO₂-sg-410= **0.22 mmoles/g** de TiO₂.

Las figuras 22 y 23 muestran los resultados obtenidos para los sistemas MoO₂/TiO₂-SC y MoO₂/ TiO₂-sg-410. No se reportan resultados para el complejo soportado sobre la matriz de m-TiO₂-410 debido a que los análisis no mostraron presencia del complejo inmovilizado⁽⁵⁴⁾ (Anexos 6-10).

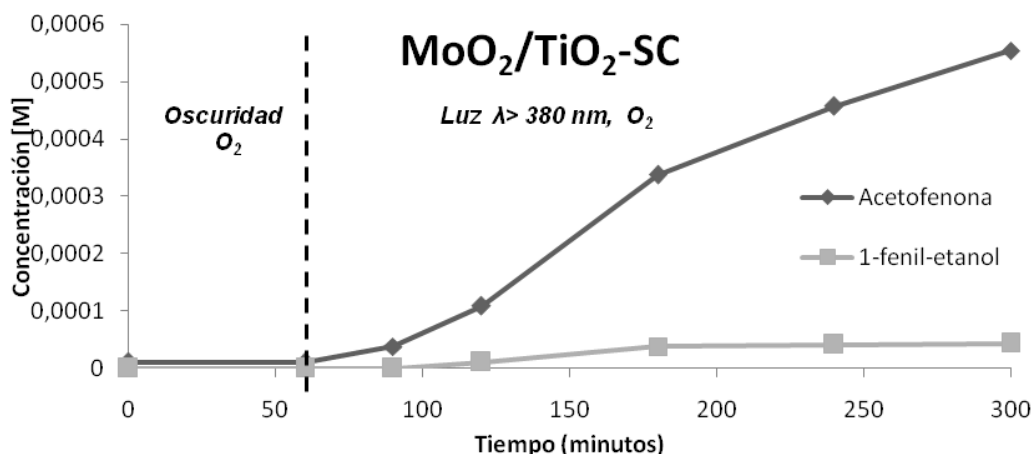


Figura 22. Oxidación del etilbenceno con el sistema MoO₂/TiO₂-SC

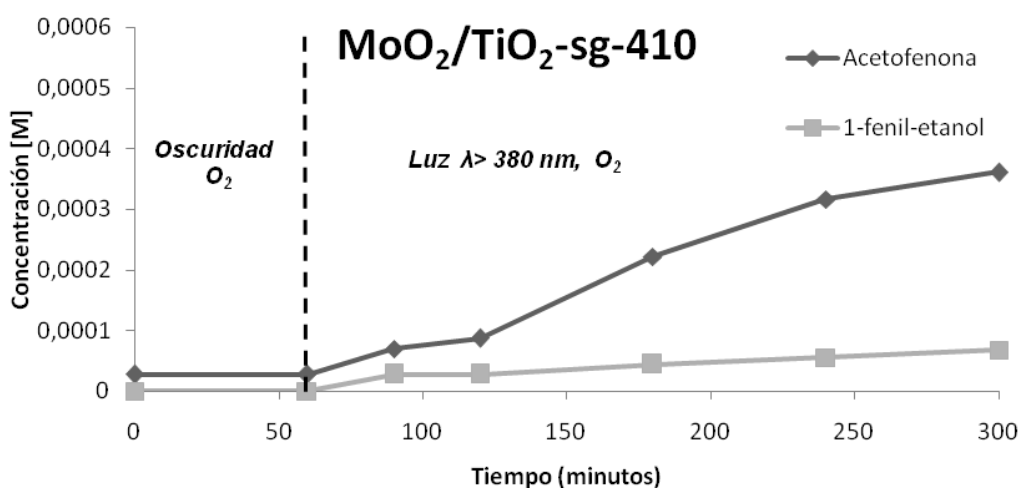


Figura 23. Oxidación del etilbenceno con el sistema MoO₂/TiO₂-sg-410

Estos resultados muestran cambios interesantes en el comportamiento de las reacciones cuando se comparan con lo obtenido con las matrices mesoporosas. En primera instancia, en los sistemas MoO₂/TiO₂-sg-410 y MoO₂/TiO₂-SC se observa la formación de la acetofenona y el 1-feniletanol como únicos productos de reacción. A diferencia de las matrices libres, en estos nuevos sistemas no se observa la aparición del benzaldehído. Este cambio en la selectividad muestra

una nueva distribución de los productos de reacción. Para el caso del $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-SC}$ se obtiene una relación molar de productos (Cetona: Alcohol: Aldehído) de (92,7:7,3:0). y en el caso del $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-sg-410}$ es de (86;14;0) . Estas nuevas selectividades son muy similares a las obtenidas en las reacciones con los sistemas $\text{MoO}_2/\text{MCM-41}$ (88:11:0) y $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxilato-2,2'\text{-bipiridina})$ en solución (88:12:0), siendo esto un indicio de que ocurre un cambio en el mecanismo de la foto-oxidación al soportar el complejo sobre el semiconductor, el cual, en principio, es diferente al proceso radicalario observado con el TiO_2 sin funcionalizar. En este nuevo mecanismo el dioxo-complejo de molibdeno puede estar jugando un papel principal.

La figura 24 muestra la eficiencia fotónica obtenida en la generación de productos por parte de los sistemas $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-SC}$ (1) y $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-sg-410}$ (2) al final de las reacciones

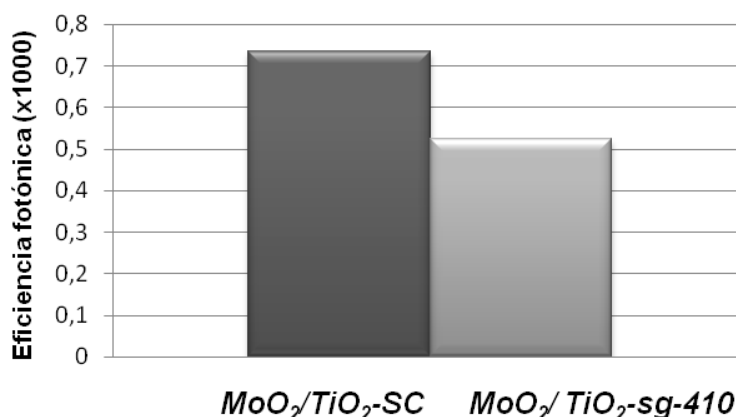
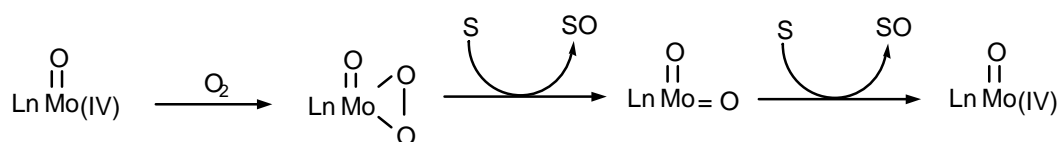


Figura 24. Eficiencia fotónica de los sistemas $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-SC}$ y $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-sg-410}$ luego de 5 horas de reacción (1 hora en la oscuridad seguido de 4 horas de irradiación con luz $\lambda > 380$ nm), bajo atmósfera de O_2 y 25°C .

El complejo soportado sobre la matriz de $\text{TiO}_2\text{-SC}$ muestra un mayor aprovechamiento de la luz en la conversión del etilbenceno, a pesar que la cantidad de complejo anclado sobre el $\text{TiO}_2\text{-SC}$ es menor que en el $\text{TiO}_2\text{-sg-410}$. Este comportamiento puede atribuirse en principio a las propiedades intrínsecas de la matriz de $\text{TiO}_2\text{-SC}$ (mayor volumen de poro y área superficial y menor energía de

band-gap), las cuales estarían favoreciendo la reactividad del dioxo-complejo en las reacciones de oxidación

En las Fig 25 y 26, se muestra la foto-actividad con respecto al centro de Molibdeno [(moles de producto/mol de MoO₂)x100] de los sistemas MoO₂/TiO₂-SC y MoO₂/TiO₂-sg-410. Se encuentra que para la formación de la acetofenona se alcanza una conversión de hasta un 350% con respecto al centro metálico, indicando esto que existe un efecto catalítico liderado por la intervención del centro de dioxo-molibdeno. Este centro metálico podría estar siendo regenerado por el O₂ disuelto en la solución de reacción (esquema 16) y además la inmovilización del complejo estaría siendo efectiva ya que se logra evitar la desactivación del centro metálico por las reacciones de dimerización.



Esquema 16. Mecanismo general de oxidación y regeneración del complejo inmovilizado, propuesto en la Tesis Doctoral de Carlos A. Páez⁽⁵⁴⁾

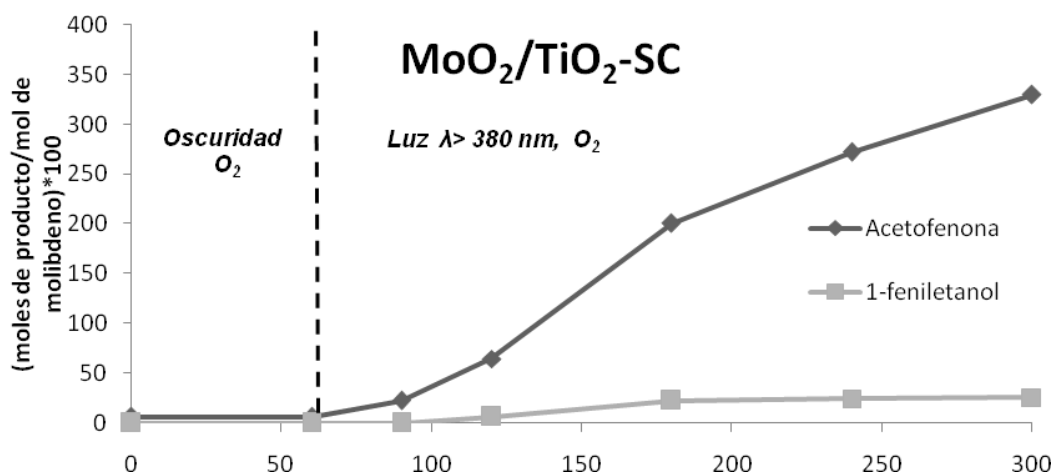


Figura 25. Porcentaje (%) de formación de productos (mol de producto por mol de molibdeno) para el sistema MoO₂/TiO₂-SC

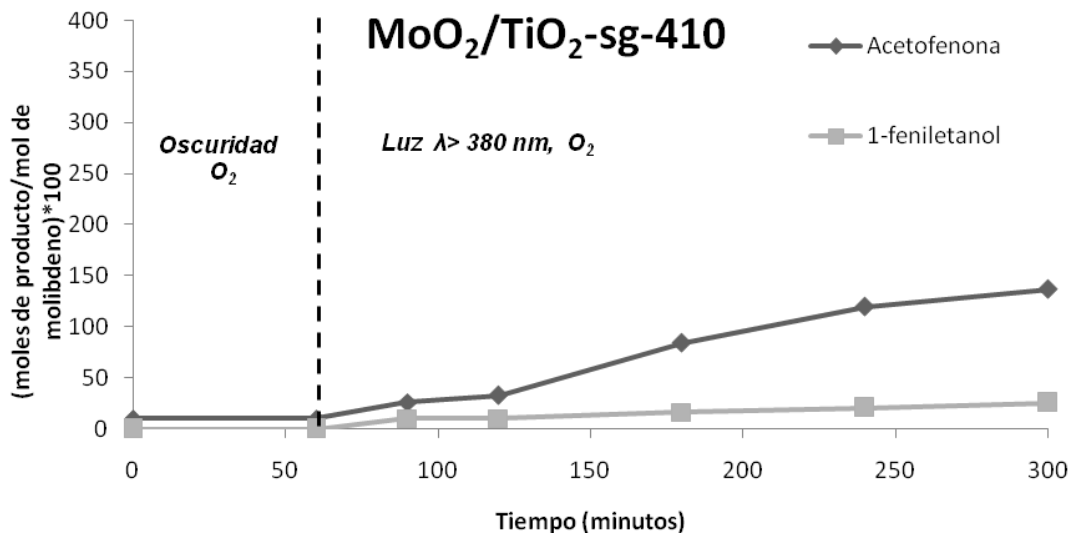


Figura 26. Porcentaje (%) de formación de productos (mol producto por mol de molibdeno) para el sistema MoO₂/TiO₂-sg-410

En la figura 27 se compara la eficiencia fotónica de las matrices libres y con complejo soportado al finalizar la reacción.

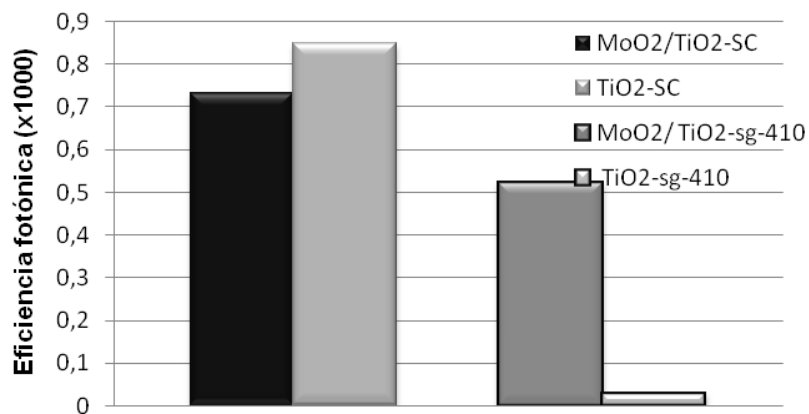


Figura 27. Comparación de las eficiencias fotónica para las matrices libres y con complejo soportado luego de 5 horas de reacción (1 hora en la oscuridad seguido de 4 horas de irradiación con luz $\lambda > 380$ nm), bajo atmosfera de O₂ y 25 °C.

Se observa que en el caso del TiO₂-SC la eficiencia fotónica de la matriz sin funcionalizar es similar a la del sistema soportado MoO₂/TiO₂; Para el caso del TiO₂-sg-410 la eficiencia fotónica es 10 veces mayor en el sistema MoO₂/TiO₂-sg-410 que en la matriz libre. Estos resultados son otra evidencia de que el mecanismo de fotooxidación cambia al soportar el complejo sobre la matriz semiconductor y que además las propiedades fisicoquímicas de esta última están influyendo de manera importante en la reactividad de los sistemas soportados con complejo de dioxomolibdeno.

3.2.1.3. Oxidación de la tetralina y el cicloocteno con los sistemas MoO₂/TiO₂-mesoporosos.

Los resultados para la oxidación de estos sustratos se muestran en las figuras 28 y 29. Se observan cambios en la actividad de los sistemas (con respecto al TiO₂ sin funcionalizar) y cambios en la selectividad de los productos (para el caso de la tetralina). En este ultimo caso, la selectividad en las formación de los productos de oxidación de la tetralina (tetralona: tetralol) es de (92,6:7,4) para el MoO₂/TiO₂-SC y de (96,5:3,5) para el MoO₂/TiO₂-sg-410. En el caso del cicloocteno, el óxido de cicloocteno sigue siendo obtenido como único producto de reacción

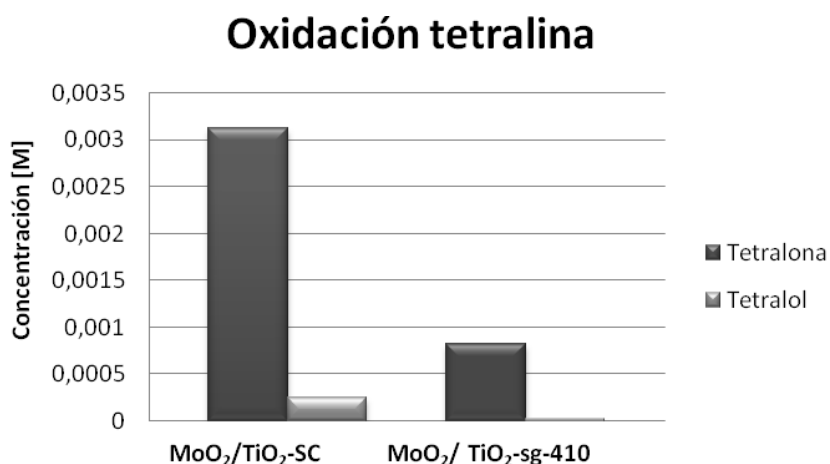


Figura 28. Resultados oxidación de la tetralina con los sistemas soportados.

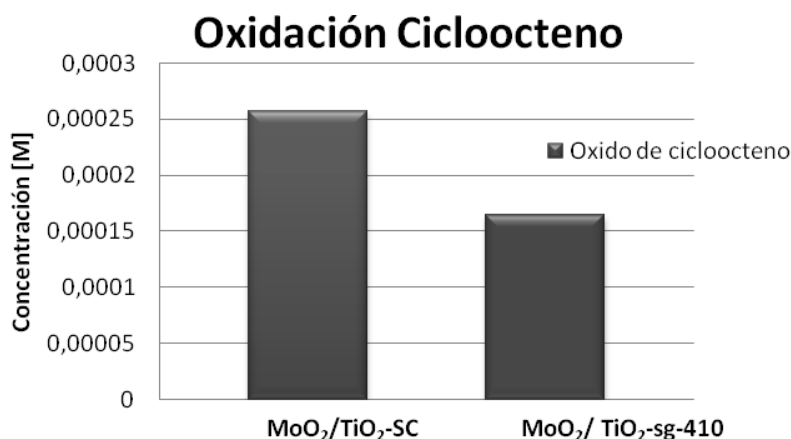


Figura 29. Resultados oxidación del cicloocteno con los sistemas soportados

En cuanto al porcentaje de formación de productos con respecto al centro de molibdeno, la tetralina muestra una conversión de hasta 1900 % con el MoO₂/TiO₂-SC y del 300% con el MoO₂/TiO₂-sg-410 (Fig 30). Estos resultados son un buen reflejo del aumento en la actividad de los sistemas soportados sobre el TiO₂, la cual ocurre de manera catalítica. Así mismo se corrobora la prevalencia del TiO₂-SC como la matriz que mejor favorece la reactividad del dioxo-complejo soportado. Estos resultados son similares a los obtenidos con el etilbenceno.

Para el cicloocteno los porcentajes de formación de productos con respecto a mol de molibdeno, son de 153 % y 62 % para el MoO₂/TiO₂-SC y MoO₂/TiO₂-sg-410, respectivamente. (Fig 31). Estos resultados concuerdan con la baja reactividad de los complejos de dioxo-molibdeno en solución para la epoxidación del cicloocteno, tal y como ha sido reportado por Arzoumanian ⁽²⁰⁾.

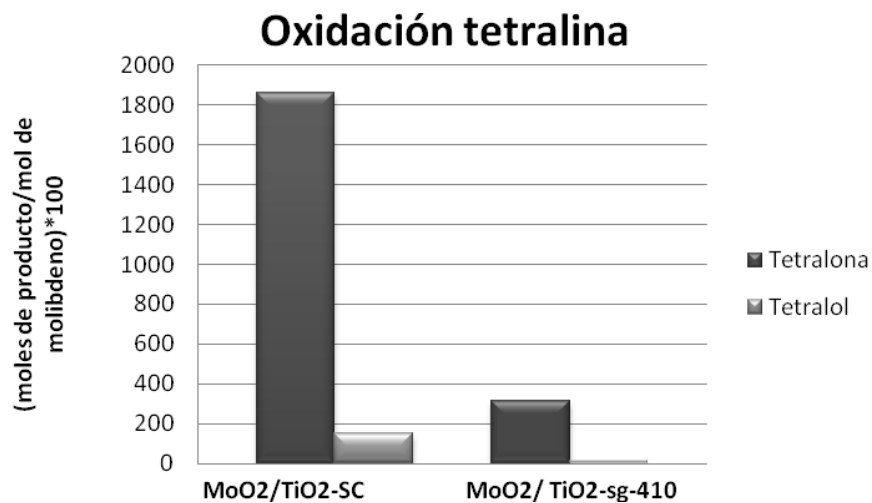


Figura 30. Porcentaje (%) de formación de productos (mol de producto por mol de molibdeno) para los sistemas MoO₂/TiO₂-SC y MoO₂/TiO₂-sg-410, en la oxidación de la tetralina.

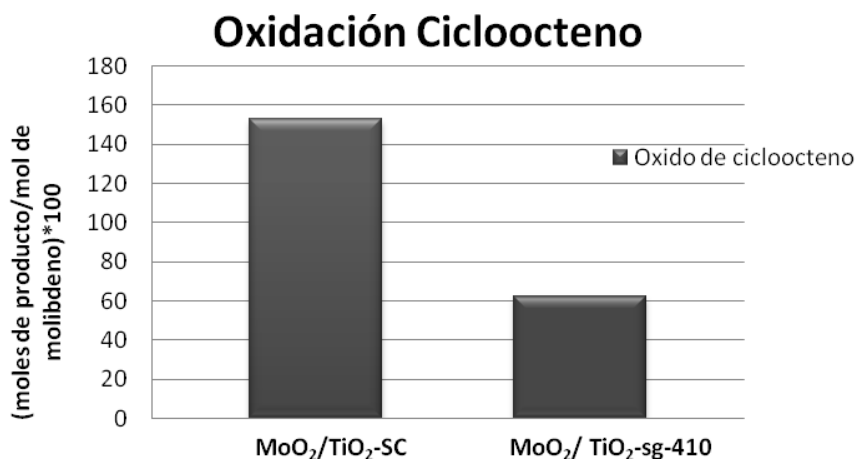


Figura 31. Porcentaje (%) de formación de productos (mol de producto mol de molibdeno) para los sistemas MoO₂/TiO₂-SC y MoO₂/TiO₂-sg-410, en la oxidación del cicloocteno

En síntesis los resultados obtenidos en las reacciones muestran que el sistema MoO₂/TiO₂-SC presenta una mayor fotoactividad, muy seguramente gracias su

menor valor de E_g y a su mayor volumen y diámetro de poro, lo cual permitiría una mayor difusión del sustrato y de la luz al centro de reacción. La selectividad observada en los experimentos sugiere que el complejo de dioxomolibdeno juega un papel principal en el nuevo mecanismo de reacción y que existe un efecto sinérgico entre el conjunto O_2 - MoO_2 - TiO_2 -Luz.

4. CONCLUSIONES.

El anclaje del complejo $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxilato-2,2'\text{-bipiridina)}$ sobre matrices mesoporosas de TiO_2 permitió la obtención de sistemas foto-activos hacia la transferencia catalítica de átomos de oxígeno, gracias a un efecto sinérgico entre el conjunto $\text{O}_2\text{-MoO}_2\text{-TiO}_2\text{-Luz}$. La reactividad y selectividad de las reacciones con estos sistemas está influenciada por las propiedades texturales y fisicoquímicas de la matriz semiconductor, las cuales desempeñan un papel principal en el control de las velocidades de reacción.

5. RECOMENDACIONES.

1. Con el objetivo de determinar la naturaleza del efecto sinérgico observado en los sistemas $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-SC}$ y $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-sg-410}$ se recomienda:

a) Utilizar técnicas electroquímicas y espectroscópicas para establecer los potenciales redox (Vs NHE) de los complejos, los sustratos y las matrices utilizadas y determinar así dirección de la transferencia electrónica durante las reacciones de oxidación. Así mismo, se podría determinar la naturaleza de la nueva banda de absorción alrededor de los 500 nm.

6. BIBLIOGRAFIA.

- 1 C. Kisker, H. Schindelin, D. C. Rees, *Annu. Rev. Biochem.* 66 (1997) 233.
2. R. J. Williams, J. J. Fausto da Silva, *Biochem. Biophys. Res.* 292 (2002) 293.
3. R. R. Mendel, F. Bittner, *Biochim et Biophys. acta* 1763 (2002) 621.
4. R. Hille, *Chem. Rev.* 96 (1996) 2757.
5. Ei-Ichiro Ochaiai, *Biosystems* 10 (1978) 329.
6. J. McMaster, J. H. Enermark, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2 (1998) 201.
7. J. M. Tunney, J. McMaster, C. D. Garner, *Comprehensive Coordination Chemistry II*. Elseiver, 2004. p. 459-477.
8. R. C. Bray, J. C. Swann, *Structure and Bonding*, Volumen 11. Springer, Berlín, 1972. p. 107-144.
9. J. H. Enemark, C. D. Garner, *J.B.I.C.* 2 (1997) 817.
- 10.R. Hille, *Enzyme-Catalyzed Electron and Radical Transfer*. Springer Link, U.S.A, 2002. p. 445-485
- 11.R. H. Holm, *Coord. Chem. Rev.* 100 (1990) 183.
- 12.C. G. Young, *Comprehensive Coord. Chem. II* 4 (2003) 415-527.

13. J. H. Enemark, J. A. Cooney, *Chem. Rev.* 104 (2004) 1175.
14. H. Arzoumanian, R. Lopez, G. Agrifoglio, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 3177.
15. H. Arzoumanian, J. Petrignani, M. Pierrot, F. Ridouane, J. Sanchez, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 3377.
16. M. Postel, C. Brevard, H. Arzoumanian, J. Riess, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4922.
17. H. Arzoumanian, G. Agrifoglio, H. Krentzien, M. Caparelli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 65 (1995) 655.
18. H. Arzoumanian, L. Maurino, G. Agrifoglio, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 117 (1997) 471.
19. H. Arzoumanian, R. Bakhtchadjian, *Trans. Metal. Chem.* 31 (2006) 681.
20. H. Arzoumanian, *Coord. Chem. Rev.* 178 (1998) 191.
21. F. E. Kuhn, A. M. Santos, M. Abrantes, *Chem. Rev.* 106 (2006) 2455.
22. M. Masteri-Farahani, F. Farzaneh, M. Ghandi, *Catal. Commun.* 8 (2007) 6.
23. I. S. Goncalves, A. A. Valente, et al, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 206 (2006) 11.
24. H. Mimoum, J. Fischer, A. Mitschler, et al, *J. Organometal. Chem.* 250 (1983) 291.

25. C. C. Romao, I. Goncalves, et al, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 227 (2005) 67.
26. A. Valente, I. Goncalves, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 261 (2007) 79.
27. A. Valente, I. Goncalves, *J. of Mol. Catal. A: Chem.* 218 (2004) 5.
28. M. Herbert, A. Galindo, F. Monilla, *Catal. Commun.* 8 (2007) 987.
29. D. H. R. Barton, A. E. Martell, D. T. Sawyer, Edit. *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation.* Plenum press, New York, 1993. p. 31-44.
30. D. T. Sawyer, A. Sobkowiak, J. L. Roberts, Edit. *Electrochemistry for Chemist*, 2nd Edition. Jhon Wiley and Sons, Inc., New York, 1995. p. 358-402.
31. G. Quinkert, M. V. Kisakürek, Edit. *Essays in Contemporary chemistry, From Molecular Structure towards Biology.* © Verlag Helvetica Chimica Acta, Postfach, CH8042 Zürich, Switzerland, 2001. p. 131-156.
32. A. Meunier, Edit. *Biomimetic Oxidations Catalyze by Transition Metal Complexes.* Imperial College Press, London, 2000. p. 1-43.
33. L. I. Simándi, *Catalytic Activation of Dioxygen by Metal Complexes.* Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1992. p. 1-10.
34. P. R. Ortíz de Montellan, *Cytochrome P-450 Structure Mechanism and Biochemistry*, 2nd Edition, Plenum Press, New York, 1995, p.20.

35. M. E. Niño, S. A. Giraldo, E. A. Páez-Mozo, J. Mol. Cat. A: Chem. 175 (2001) 139.
36. J. Santos, E. Páez-Mozo (dir.), Síntesis y Caracterización De Tetrasulfonato fenilporfirinas De Cobalto, Hierro Y Manganeso Intercaladas En Hidrotalcita. Trabajo de grado, Escuela de Química, UIS, 1995.
37. F. Hernandez, F. Martínez, E. A. Páez-Mozo, Memorias XIX Simp. Iberoam. Cat., México, 2004.
38. M.A. Fox, M. T. Dalay, Chem. Rev. 93 (1995) 341.
39. M. Hoffmann, M. Martin, S. Choi, D. Bahnemant, Chem. Rev. 95 (1995) 69.
40. M. Hagfeldt, M. Grätzel, Chem. Rev. 95 (1995) 49.
41. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, Chem Rev. 95 (1995) 735.
42. M. Yang, D. Thompson, G. Meyer, M. Nazeeruddin, M. Grätzel, Chem. Commun. (1997) 1705.
43. M. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, B. Murrer, M. Grätzel, Chem. Commun. (1998) 719.
44. C. A. Páez-Martínez, G. Granados, F. Martínez, E. A. Páez-Mozo, Cat. Today 107-108 (2005) 589.
45. G. Granados, E. A. Páez-Mozo (dir.), F. Martínez (dir.), Degradación Fotocatalítica del Fenol por TiO₂ y TiO₂/Pt Sensibilizado con Ftalocianinas Metálicas. Tesis de Grado (maestría en Química), UIS, 2004.

46. D. Dolphin, T.G. Taylor, L.Y. Lie, *Acc. Chem.* 30 (1997) 251.
47. A. Ethret, L. Stuhl, M. Spintler, *J. Phys. Chem. B.* 105 (2001) 9960.
48. Z. Wang, F. Li, L. Huang, M. Wei, L. Jin, N. Li, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 9676.
49. K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.* 77 (1998) 347.
50. R. Wright, S. Anderson, E. Constable, M. P. Dare-Edwards, J. B. Goodenough, A. Hamhett, K. Seddon, *Nature* 280 (1979) 571.
51. M. Kaneko, I. Okura, Edits. *Photocatalysis, Science and Technology.* Kodansha, Tokyo, 2002. p. 9-15.
52. A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk, *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.* 1 (2000) 1.
53. O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* 32 (2004) 33.
54. C. A. Páez Martínez, E. A. Páez-Mozo (dir.), *Transferencia de átomos de oxígeno foto catalizada por complejos dioxo-dibromo (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de molibdeno (VI) anclados sobre TiO₂*, Tesis Doctoral, Universidad Industrial de Santander, 2007.
55. C. A. Páez, N. J. Castellanos, F. Martínez O. , F. Ziarelli, G. Agrifoglio, E. A. Páez-Mozo, H. Arzoumanian, *Catal. Today.* 133-135 (2008) 619.
56. Ulrike Diebold, *Surf. Sci. Reports* 48 (2003) 53.

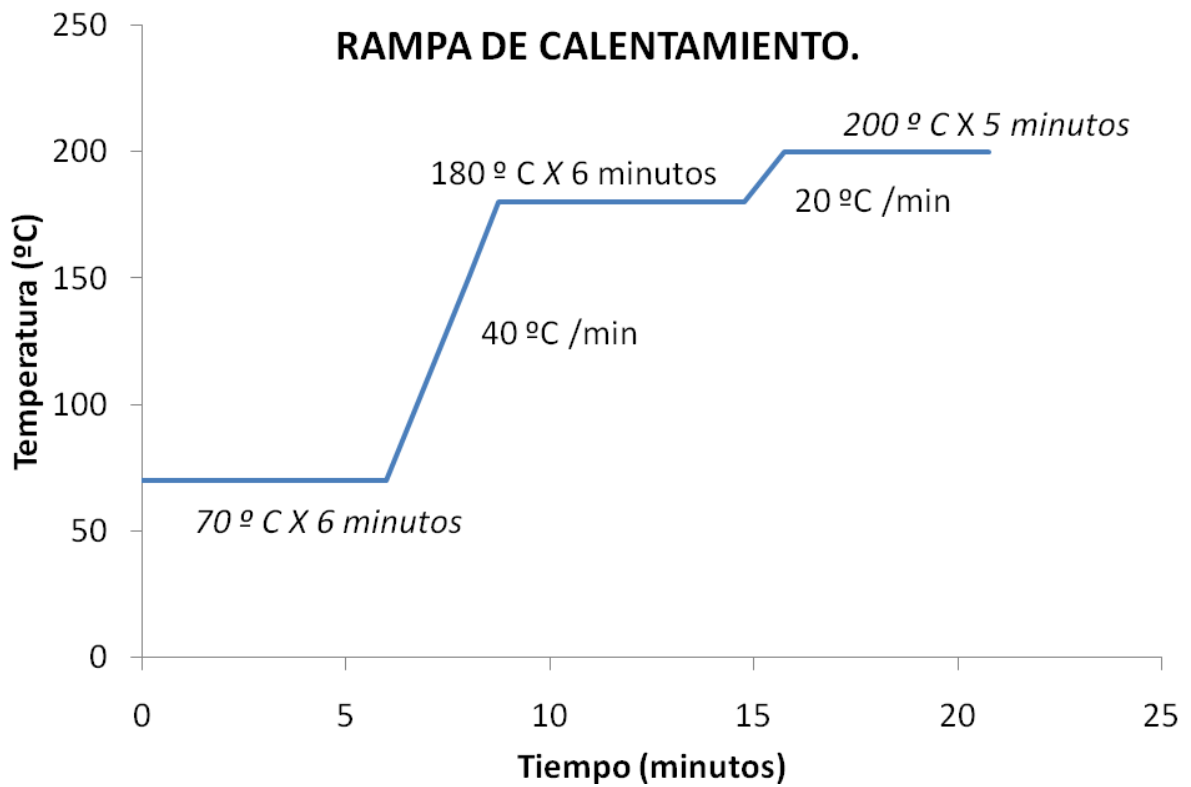
57. A. L. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735.
58. L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* 90 (1990) 33.
59. D. A Ward, E. I. KO, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 421.
60. Yasuhiro Shiraishi, Naoya Saito, Tkayuki Hirai, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 12820.
61. Y. Zhang, G. Xiong, N. Yao, W. Yang, X. Fu, *Catal. Today* 68 (2001) 89.
62. B. Delmon, P. Ruíz, *Cat. Today* 1-2 (1987) 1.
63. S. Sakka, *Handbook of Sol-Gel Science and Technology, Processing, Characterization and Applications, Vol I.* Kluwer Academic Publisher, New York.
64. C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science, The physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.* Elseiver, San Diego, 1990.
65. N. Serpone, A. Salinaro, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 303.
66. A. Sclafani, L. Palmisano, M. Sciavello, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 829.
67. N. Serpone, D. Lawless, R. Khairuldinov, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16655.
68. P. Fretwell, P. Douglas, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 143 (2001) 229.

69. J. Calvert, N. Pitts, Photochemistry, Wiley, New York, 1966. p. 780
70. M. Nussbaum, H. Nekimken, T. Nieman, Anal. Chem. 59 (1987) 211.
71. G. Copper, B. Degraff, J. Phys. Chem. 75 (1971) 2897.
72. G. Calabrese, L. Christian-Maillet, Anal. Chem. 64 (1992) 120
73. P. Harris, M. Hawley, M. Chetrik, Ind. Eng. Chem. Proc. 9 (1970) 540.
74. X. CHEN, S. S. MAO, Chem Rev. 107(2007) 2891.
75. C. A. Páez, O. Lozada, N. J. Castellanos, F. Martínez O. , F. Ziarelli, G. Agrifoglio, E. A. Páez-Mozo, H. Arzoumanian, J. Mol. Cat. A: Chem. 299 (2009) 53.
76. Y. li et al. Powder Technology. 194 (2009) 149.
77. D. S. Kim, S. Y. Kwak, Applied Catalysis. A: General 323 (2007) 110.
78. D. S. Kim et al. J. Colloid and Interface Science. 316 (2007) 85.

7. ANEXOS.

ANEXO 1.

Rampa de calentamiento del horno del cromatografo y tiempos de retención de las moléculas de interés.

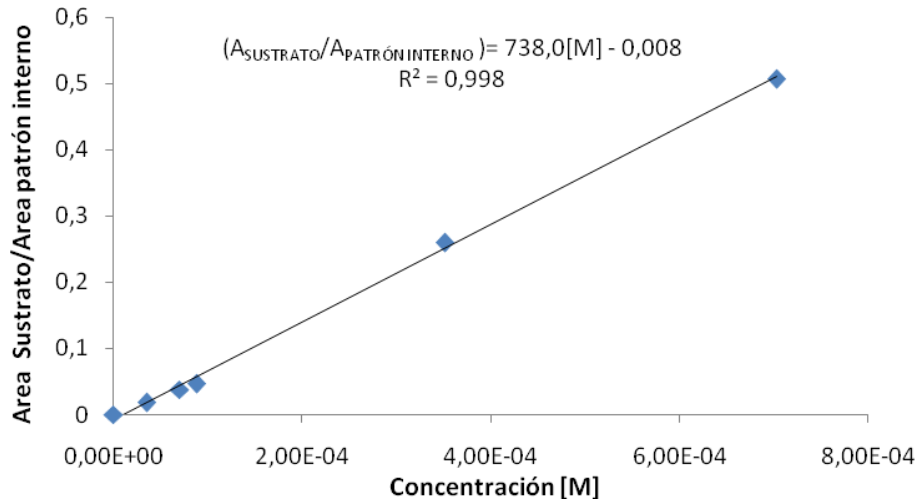


Tiempos de retención.

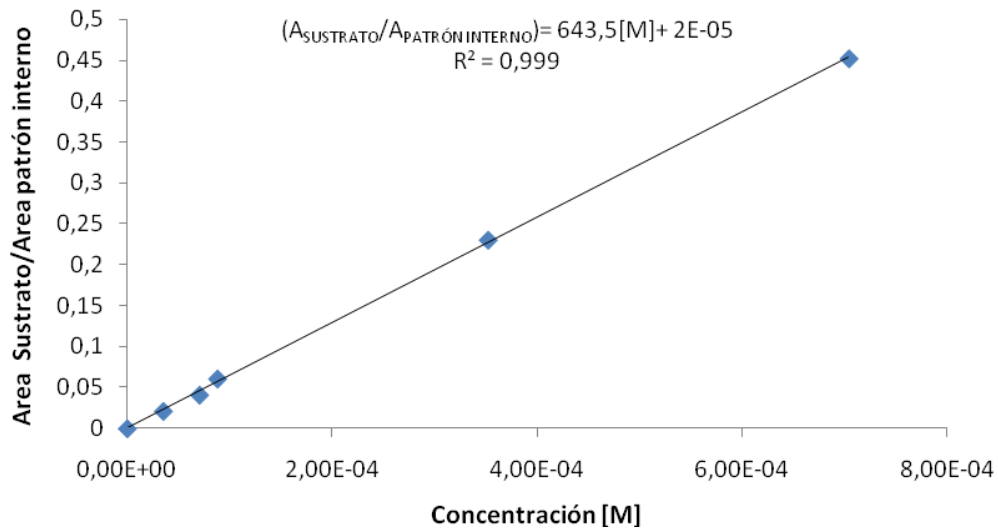
| Molécula | Tiempo de retención t_R (minutos) |
|-----------------------------|---|
| Benceno | 4,23 |
| Etilbenceno | 6,36 |
| Acetofenona | 11,26 |
| 1-Feniletanol | 12,26 |
| Tetralina | 10,23 |
| Tetralona | 15,88 |
| tetralol | 17,27 |
| Cicloocteno | 11,59 |
| Oxido de cicloocteno | 10,11 |

ANEXO 2.

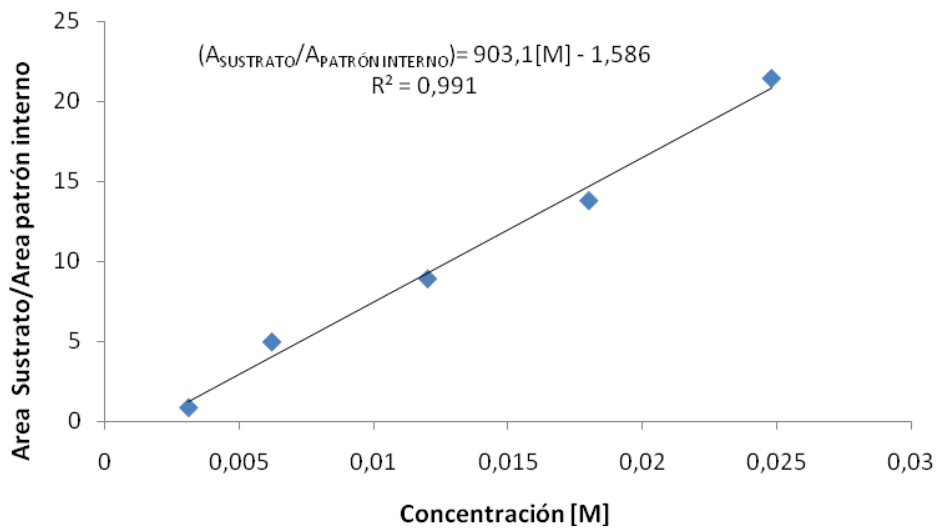
Curvas de calibración de los productos de oxidación obtenidos en los reacciones



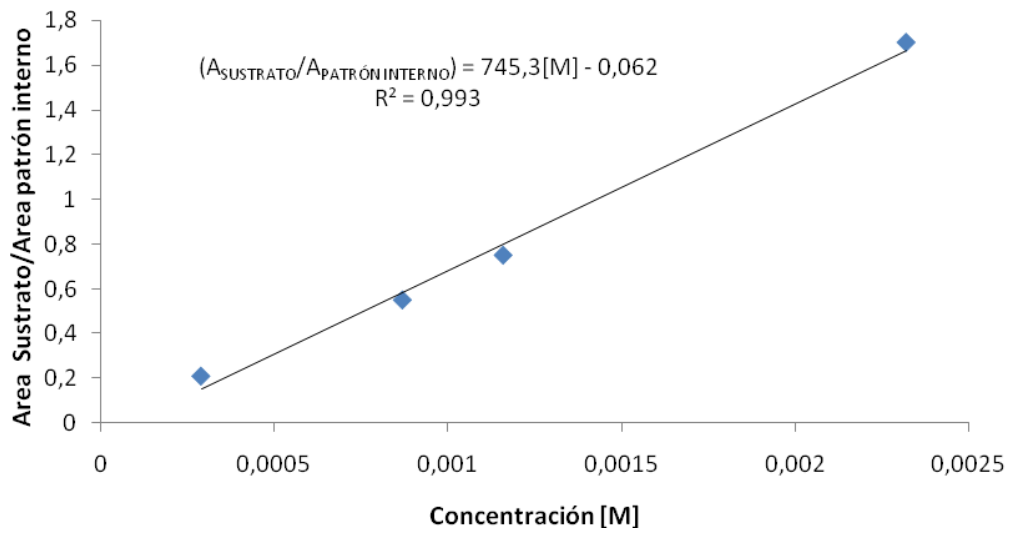
Curva de calibración acetofenona



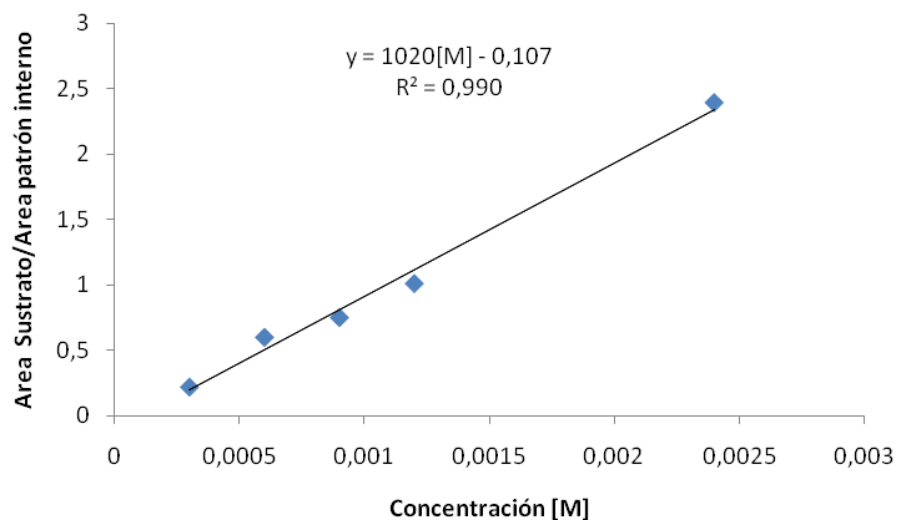
Curva de calibración 1-fenil etanol



Curva de calibracion oxido de cicloocteno



Curva de calibracion tetralol



Curva de calibración tetralona

ANEXO 3.

Procedimiento de síntesis de las matrices mesoporosas y de los complejos soportados.

TiO₂ mesoporoso vía sol-gel pH neutro (TiO₂-sg-410).

A una mezcla de 4.7 mL de isopropanol (6.2 mmol) y 8.0 g de isopropóxido de Ti(IV) (3.1 mmol) fueron adicionados 1.5 mL de H₂O (desionizada, destilada) y se dejó bajo agitación vigorosa durante 4 horas (temperatura ambiente). El gel obtenido se secó a 90°C bajo flujo de aire durante 14 horas (TiO₂-sg-sc). La calcinación se realizó con una rampa de 2°C/min, bajo flujo de aire (10 L/g.h), hasta 410°C (8 horas: TiO₂-sg-410).

TiO₂ mesoporoso con arquitectura definida de poro (m-TiO₂-O₂).

A una dilución de 1.0 g del copolímero Plutonic 123 (P123: EO₂₀PO₇₀EO₂₀: M= 5800) en etanol anhidro (20 g) fueron adicionados 0.6 g de TiCl₄ y 2.5 g de isopropóxido de Ti(IV). El sistema se dejó en agitación por 4 horas a temperatura ambiente y atmósfera de N₂. El gel resultante fue transferido, dispersado en una caja petri y secado a 40°C por 72 horas bajo flujo de aire. El surfactante fue eliminado por calcinación a 350°C: 4 horas bajo O₂ (flujo de gas= 10 L/g.h; rampa de calentamiento 2°C/min).

TiO₂ mesoporoso preparado en fase CO₂ supercrítico (TiO₂-SC).

La muestra (3 g) de **TiO₂-SC** fue donada por el Laboratorio de Catálisis en Química Orgánica (LACQO) de la Universidad de Poitiers, Francia, y cuya preparación se basó en un protocolo establecido por el Laboratorios de Fluidos Supercríticos y Membranas (CEA, Pierrelatte, Francia). En términos generales la síntesis se realizó por reacción entre isopropóxido de Ti(IV) y el H₂O en fase CO₂ supercrítico. El gel obtenido, hidróxido de titanio, precipita a medida que se va

formando; el alcohol resultante, luego de la hidrólisis, y el exceso de precursor son separados del medio de reacción gracias a la dispersión del CO₂. Posteriormente, se realizó un post-tratamiento térmico a 200 y 250°C (el sólido correspondiente al calentamiento a 250°C es **TiO₂-SC**).

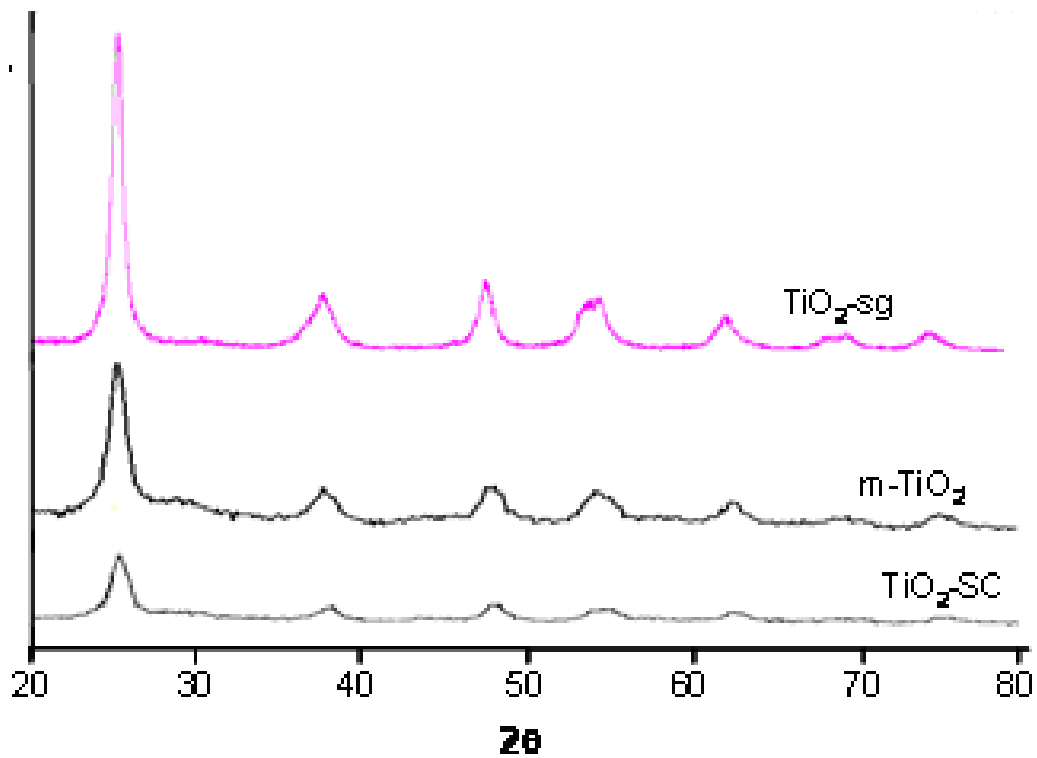
Síntesis del dioxo-complejo soportado sobre TiO₂-Mesoporoso.

A 0.13 g del Acido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico (0.53 mmol) se adicionaron 20 mL de SOCl₂ (d-d) y bajo agitación, se llevó a reflujo durante 4 horas. A presión reducida, el cloruro de tionilo fue evaporado a sequedad. El sólido remanente fue disuelto en 20 mL CH₂Cl₂ y bajo agitación constante se adicionó una solución de 0.22 g (0.024 mmol) de Mo(O)₂Br₂[OP(C₆H₅)₃]₂⁽⁷⁵⁾ en diclorometano y se llevó a reflujo durante 12 horas. Se observó la aparición de un sólido amarillo, se filtró (bajo N₂) y lavó con 50 mL CH₂Cl₂. El sólido lavado fue redissuelto en 60 mL de acetonitrilo, se adicionaron 0.17 g de la Respectiva matriz mesoporosa (**TiO₂-SC**, **Ti TiO₂-sg-410** y **m-TiO₂-O2**) y bajo agitación vigorosa la suspensión se llevó a reflujo durante 12 horas. Se filtró y lavó con CH₃CN, el sólido violeta resultante fue caracterizado

ANEXO 4.

Patrón de difracción de rayos X de las matrices de $\text{TiO}_2\text{-SC}$ (1) $\text{TiO}_2\text{-sg-410}$ (2) y $m\text{-TiO}_2\text{-O}_2$

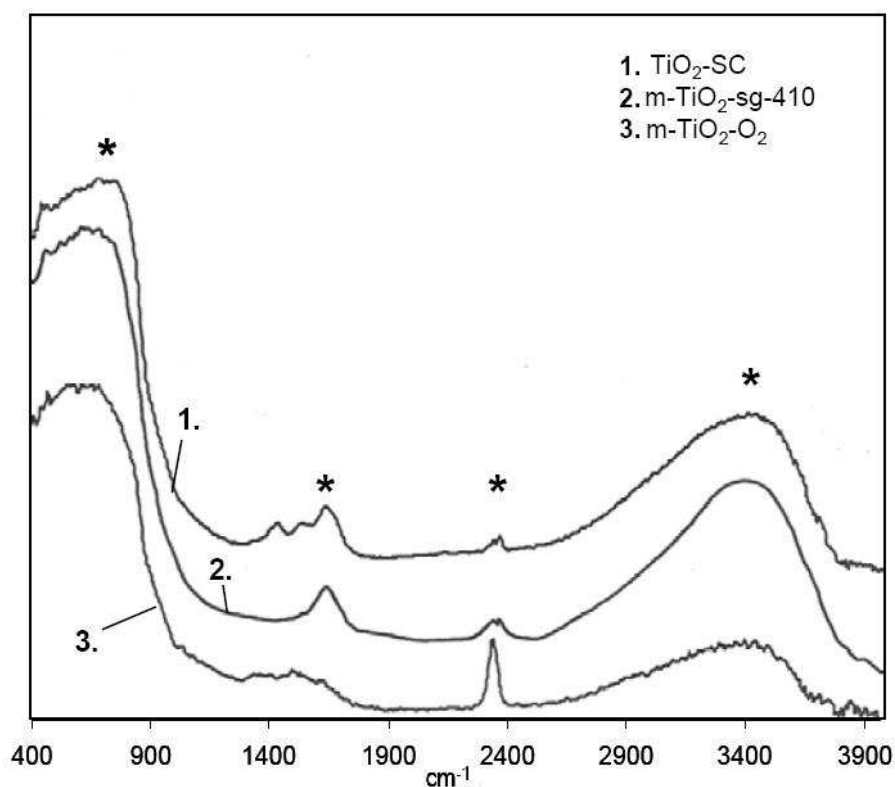
La estructura cristalina fueron determinadas en un difractómetro de rayos-X Bruker Axis 05005, con un rango de ángulo de barrido 2θ de 20° y 80° (0.7° a 7° para los análisis de bajo ángulo) con un paso de 0.02° y un tiempo de análisis por punto de $2s^{(54)}$



ANEXO 5.

Espectros IR (PAS) de los sistemas: $\text{TiO}_2\text{-SC}$ (1) $\text{TiO}_2\text{-sg-410}$ (2) y $\text{m-TiO}_2\text{-O}_2$ (3),

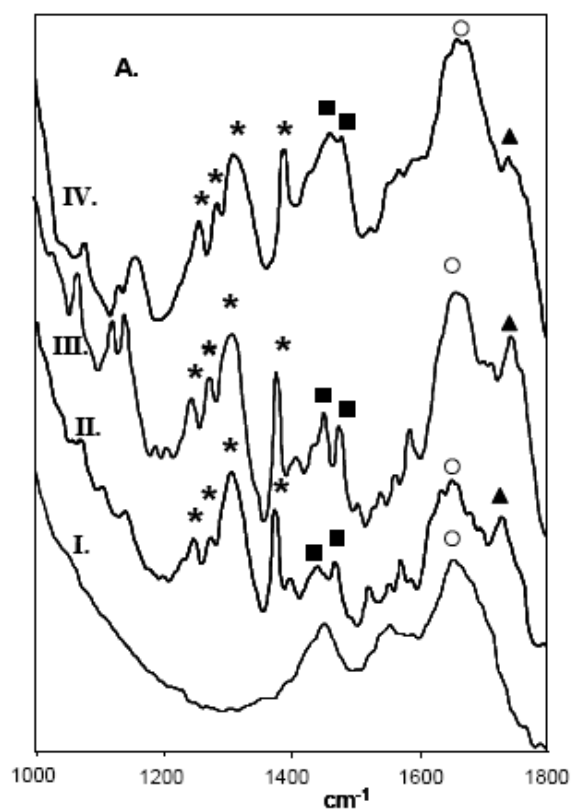
Los espectros fueron tomados en un espectrómetro Shimadzu 8400s. ⁽⁵⁴⁾ La banda en la región entre $400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la sumatoria de las vibraciones de los enlaces Ti-O ($495\text{-}550\text{ cm}^{-1}$), Ti-O-Ti ($436\text{-}495\text{ cm}^{-1}$), y las vibraciones resultantes por defectos locales en la superficie. Se observan también las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo O-H (superficial) entre 3200 y 3550 cm^{-1} , y las vibraciones de deformación del agua superficial (H-O-H) a $1600\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$



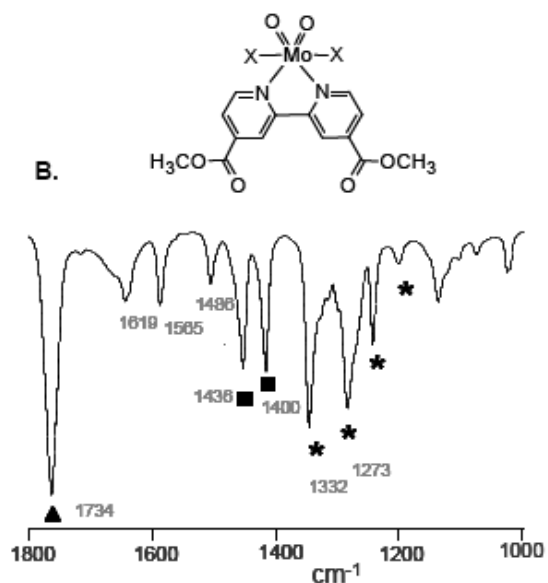
ANEXO 6.

A. Espectros IR (PAS) de los sistemas: MoO₂/m-TiO₂-O₂ (I), MoO₂/TiO₂-P25 (II), MoO₂/TiO₂-sg-410 (III) y MoO₂/TiO₂-SC (IV) B. Espectro IR (KBr) del complejo Mo(O)₂Br₂(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina)⁽⁵⁴⁾.

Los espectros fueron tomados en un espectrómetro Shimadzu 8400s⁽⁵⁴⁾. En los espectros se señalan las bandas de absorción del complejo libre presentes en los sistemas I-IV. Se observa la presencia de las bandas vibracionales del enlace del tipo -CO-O-Ti-, alrededor de 1730 cm⁻¹ (▲) y del grupo C-O "éster" cerca de 1330 cm⁻¹ (*). Se observa un perfil vibracional muy similar al observado en el complejo libre: cuarteta alrededor de 1320 cm⁻¹ (*) y dupleta alrededor de 1400 cm⁻¹ (■).



A



B

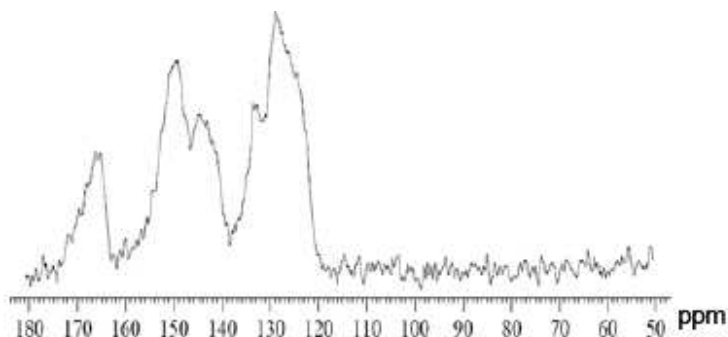
ANEXO 7.

Espectros RMN-¹³C CP/MAS de los sistemas: (A) MoO₂/TiO₂-SC, (B) MoO₂/TiO₂-sg-410 y (C) MoO₂/m-TiO₂-O₂.

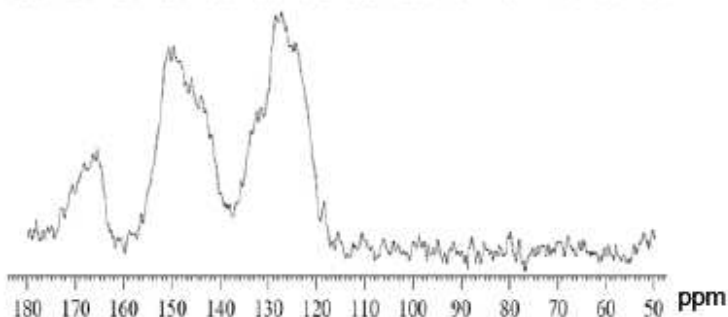
Todos los espectros RMN-CPMAS fueron obtenidos en un espectrómetro RMN Bruker Avance-400 MHz, operando para ¹³C a una frecuencia de resonancia de 101.6 MHz. Los experimentos se realizaron en una probeta Bruker (D-bearing) con rotores de dióxido de zirconio de 4 mm de diámetro externo. Se aplicó la técnica CP (polarización cruzada), durante el giro al ángulo mágico (MAS, Magic Angle Spining) del rotor a 10 KHz. Para obtener una buena relación señal:ruido, los experimentos de RMN-CPMAS ¹³C fueron acumulados 2028 escanes usando un decaimiento de 2s. Los corrimientos químicos para las señales de ¹³C fueron referenciados con tetrametilsilano ⁽⁵⁴⁾

Entre 160 y 180 ppm, se observan señales del grupo C=O del “éster” inorgánico, y de 110 a 160 ppm los carbonos piridínicos.

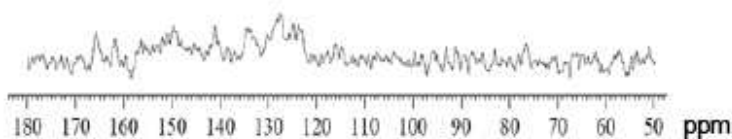
A



B



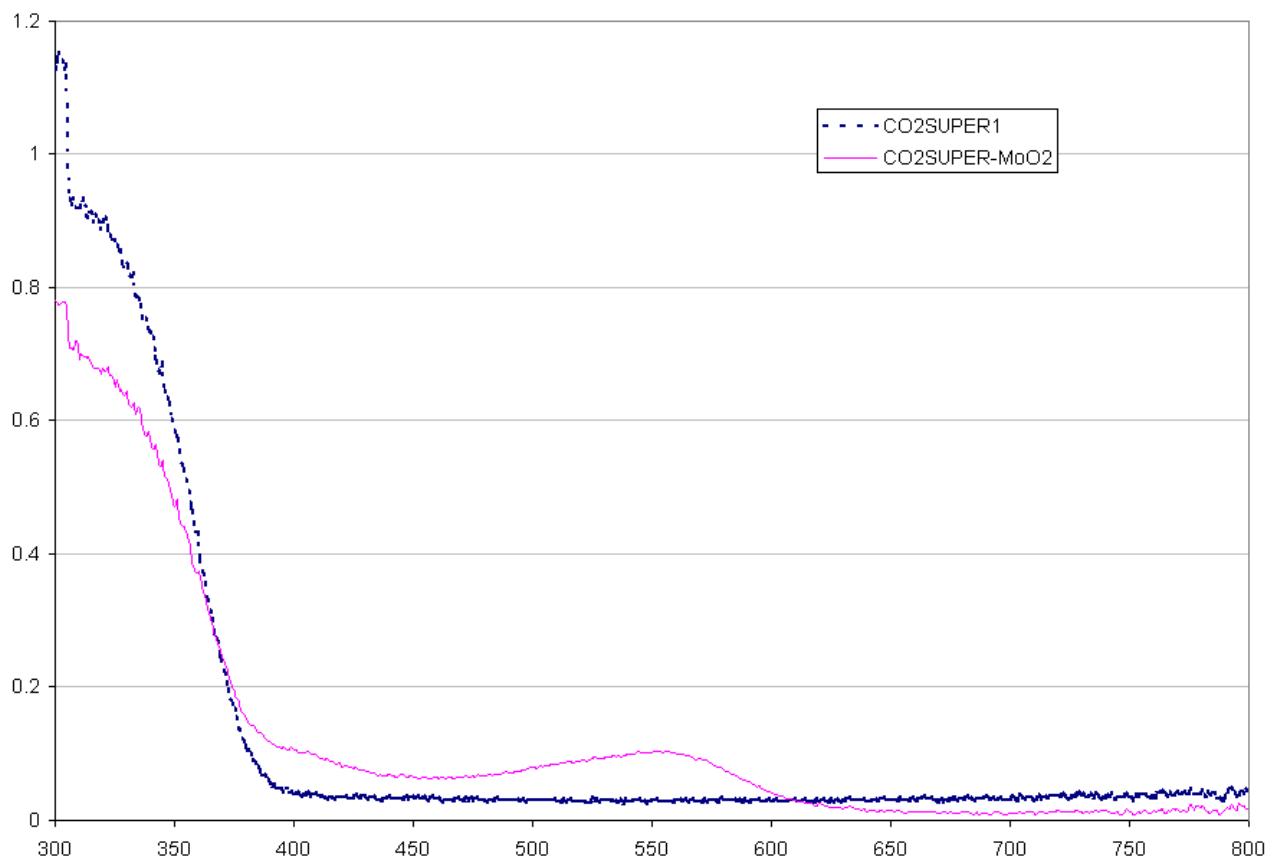
C



ANEXO 8.

**Espectro de UV-Vis de reflectancia difusa de los sistemas MoO₂/TiO₂-SC (----)
Y TiO₂-SC (---)**

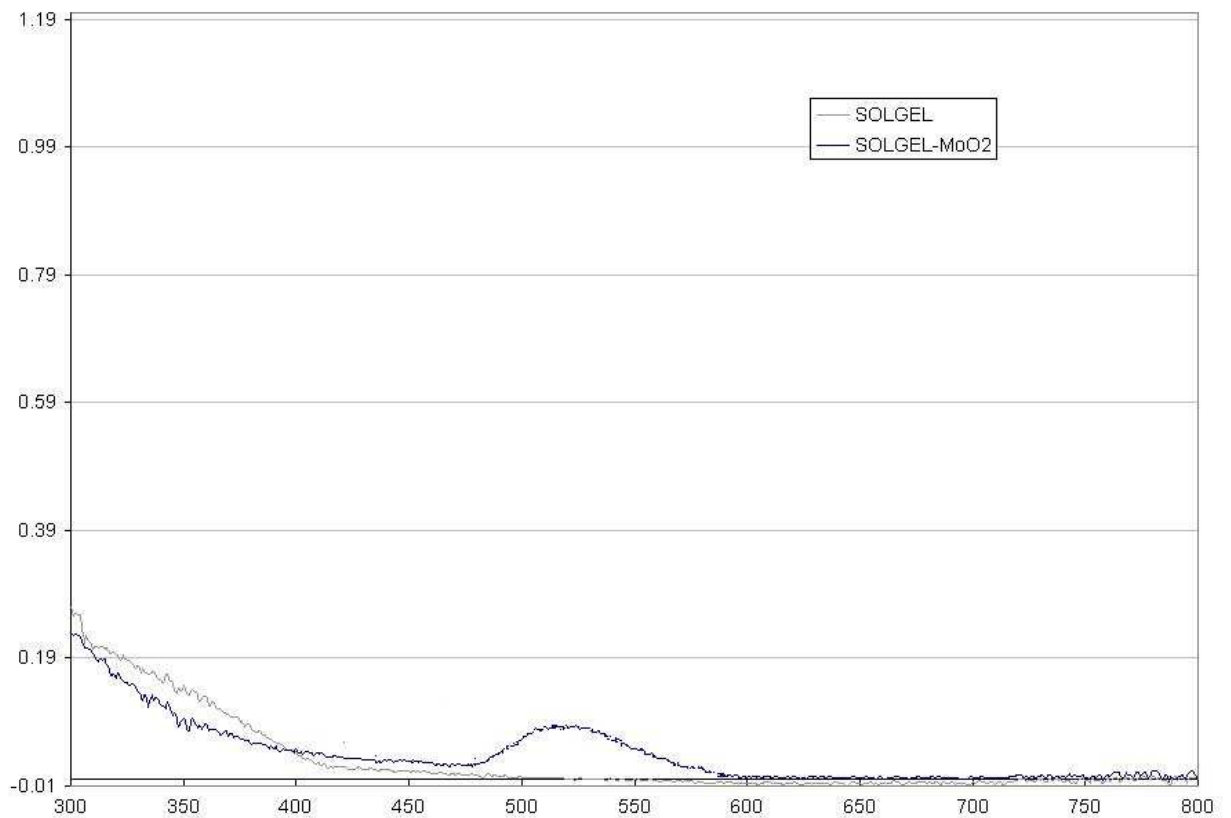
Los espectros fueron tomados en un espectrofotómetro Perkin Elmer 2034 RD
Lambda 35 UV (esfera de integración P/NC 6951014) ⁽⁵⁴⁾



ANEXO 9.

Espectro de UV-Vis de reflectancia difusa de los sistemas $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-sg-410}$ (---) Y $\text{TiO}_2\text{-sg-410}$ (---)

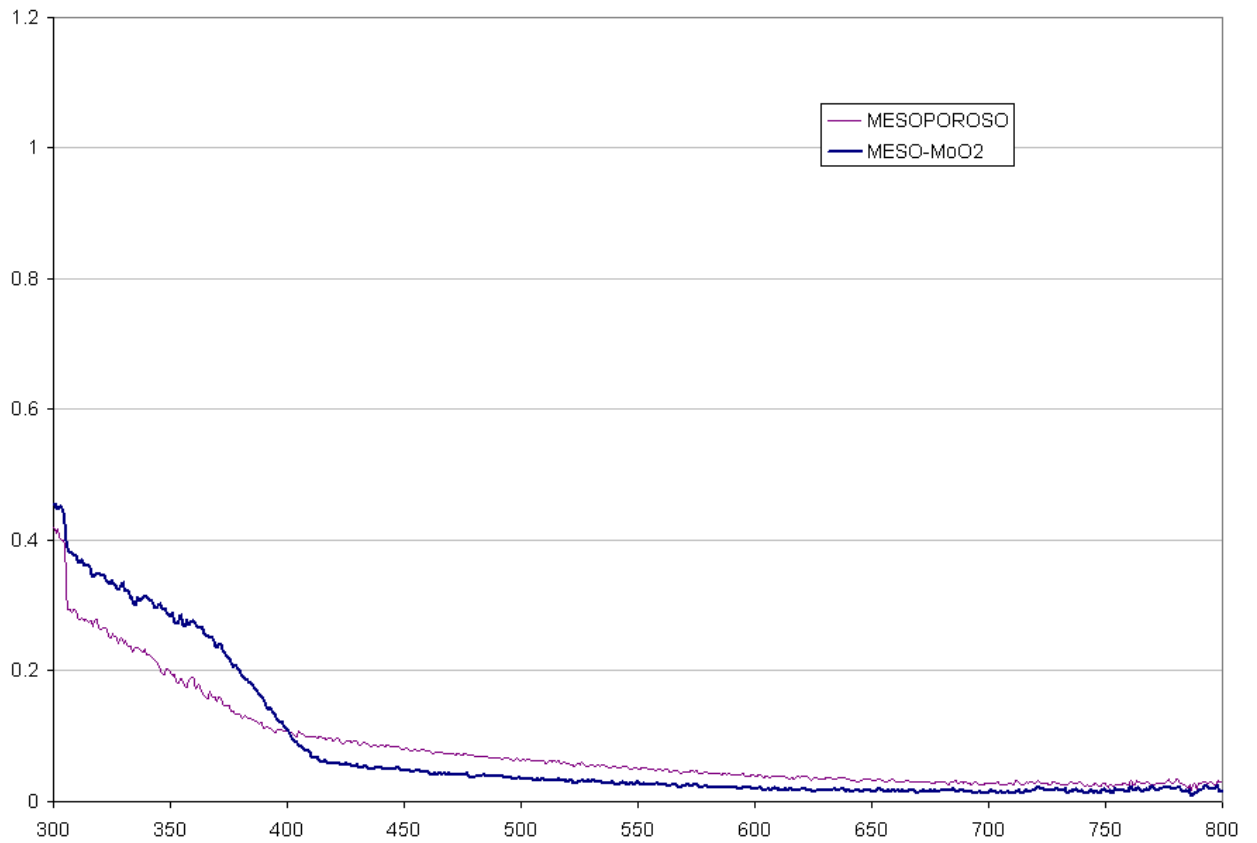
Los espectros fueron tomados en un espectrofotómetro Perkin Elmer 2034 RD
Lambda 35 UV (esfera de integración P/NC 6951014) ⁽⁵⁴⁾



ANEXO 10.

Espectro de UV-Vis de reflectancia difusa de los sistemas $\text{MoO}_2/\text{m-TiO}_2\text{-O}_2$ (---) Y $\text{m-TiO}_2\text{-O}_2$ (---)

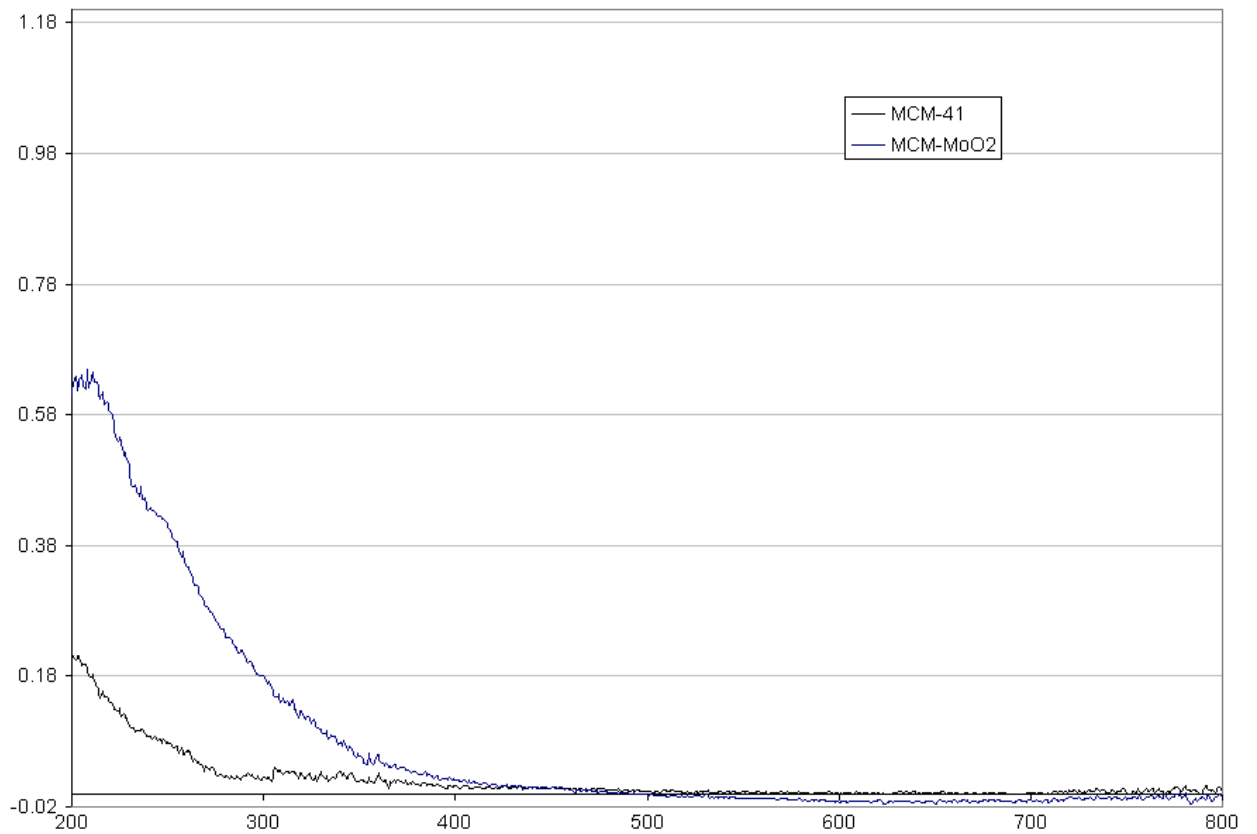
Los espectros fueron tomados en un espectrofotómetro Perkin Elmer 2034 RD Lambda 35 UV (esfera de integración P/NC 6951014) ⁽⁵⁴⁾



ANEXO 11.

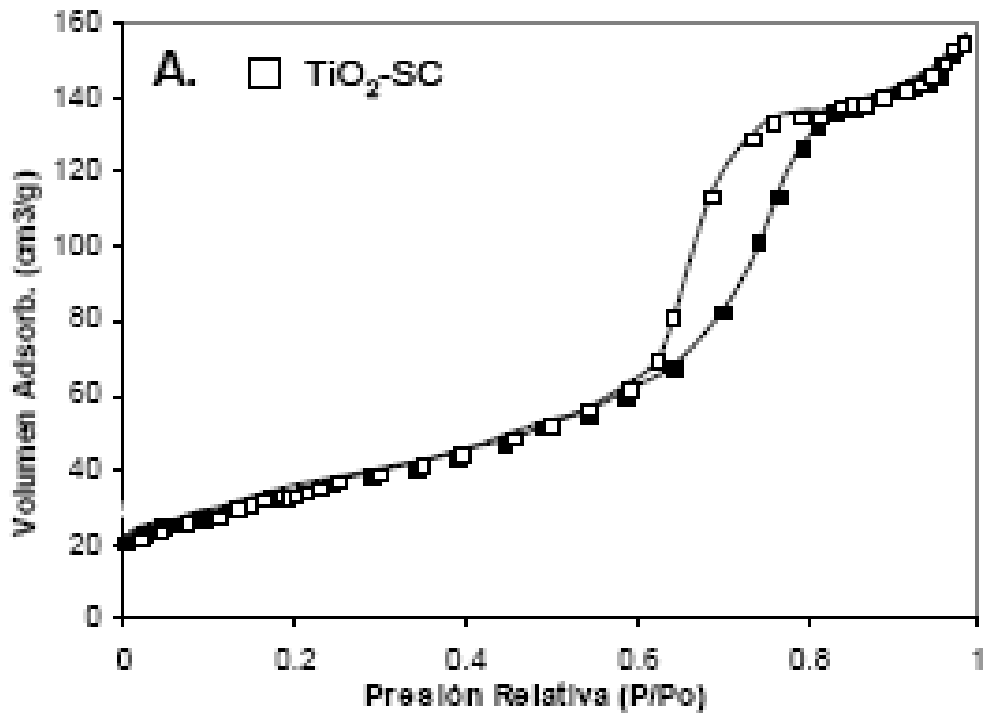
Espectro de UV-Vis de reflectancia difusa de los sistemas MoO₂/MCM-41 (----) Y MCM-41 (---)

Los espectros fueron tomados en un espectrofotómetro Perkin Elmer 2034 RD
Lambda 35 UV (esfera de integración P/NC 6951014) ⁽⁵⁴⁾



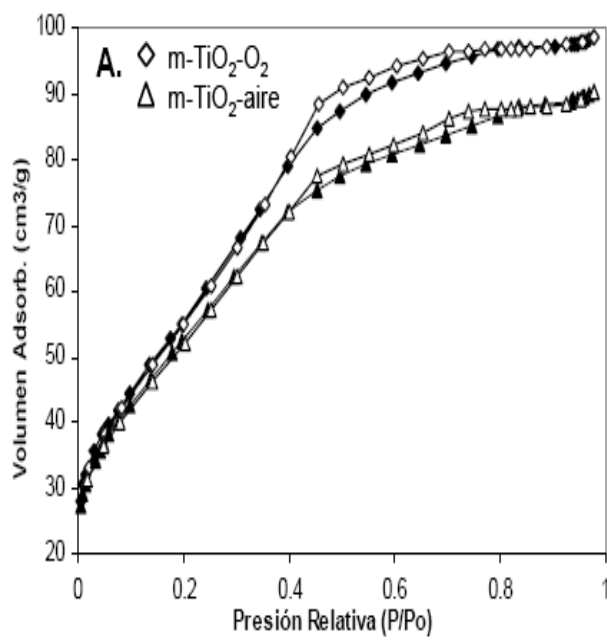
ANEXO 12

Isotermas de adsorción (■)-desorción (□) de N₂ del material cristalino TiO₂-SC en fase anatasa, sintetizado a 250°C y 30Mpa. .

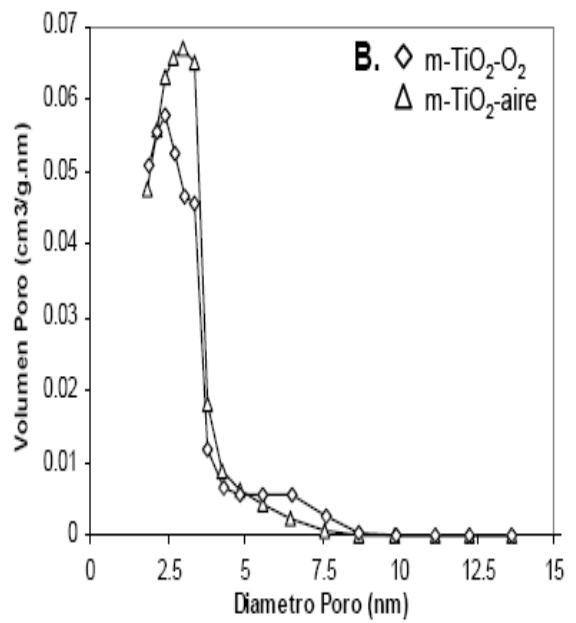


ANEXO 13

A. Isotermas de adsorción (■)-desorción (□) del sistema m-TiO₂-O₂ (◇); B. Volumen poro (cm³/g.nm) vs Diámetro de poro (nm) m-TiO₂-O₂ (◇)



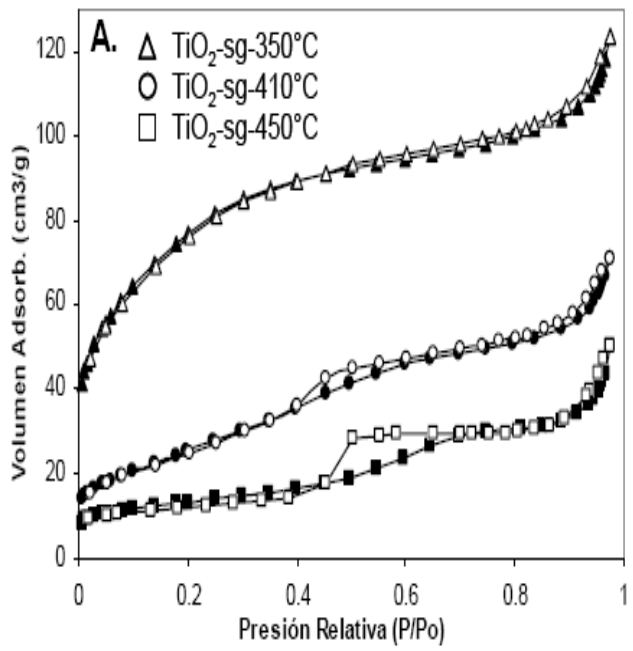
A



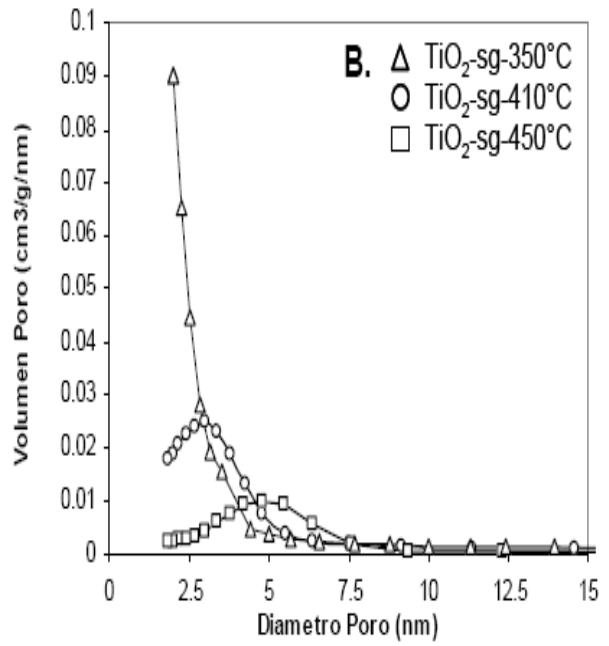
B

ANEXO 14

A. Isotermas de adsorción (■)-desorción (□) del sistema TiO₂-sg-410 (O); B. Volumen poro (cm³/g.nm) vs Diámetro de poro (nm) TiO₂-sg-410 (O)



A



B



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molcata



Arylalkane photo-oxidation under visible light and O₂ catalyzed by molybdenum(VI)dioxo-dibromo (4,4'-dicarboxylato-2,2'-bipyridine) anchored on TiO₂

Carlos A. Páez^{a,1}, Oscar Lozada^a, Nelson J. Castellanos^{a,d}, Fernando O. Martínez^a, Fabio Ziarelli^b, Giuseppe Agrifoglio^c, Edgar A. Páez-Mozo^{a,*}, Henri Arzoumanian^{d,**}

^a Escuela de Química, Centro de Investigación en Catálisis-CICAT, Universidad Industrial de Santander, Km 2 via El Refugio, Piedecuesta, Santander, Colombia

^b FR1739 CNRS, Université Paul Cézanne, Faculté des sciences, St Jérôme, Marseille, France

^c Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), Apartado 21827, Caracas 1020-A, Venezuela

^d Chitrosiences UMR 6263 CNRS ISM2, Université Paul Cézanne, Faculté des Sciences, St Jérôme, Marseille, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 June 2008

Received in revised form 10 October 2008

Accepted 10 October 2008

Available online 21 October 2008

Keywords:

Arylalkane photo-oxidation

Dioxygen

Anchored molybdenum-dioxo

TiO₂

ABSTRACT

The molybdenum(VI)dioxo-dibromo compound bearing a carboxylate substituted bipyridyl ligand was anchored covalently onto a TiO₂ matrix (DG-25). It was fully characterized by IR(KBr), UV-diffuse reflectance, IR-photoacoustic (FT-IR/PAS) and solid state ¹³C NMR spectroscopies. Its reactivity as an O-atom transfer agent was tested under visible light irradiation on ethylbenzene and tetraline, stoichiometrically under N₂ and catalytically under O₂ and then compared with the analogous homogeneous complex bearing a carbomethoxy substituted bipyridine. An important synergic effect was observed, attributed to the photogenerated electron flux, via TiO₂, onto the coordination sphere of molybdenum. The anchored system, furthermore, prevented any deactivation of the reactive center, as it is observed in the homogeneous medium, through the formation of a μ-oxo species.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

Foto Oxidación de arilalcanos con complejos Dioxo-Molibdeno(VI) Soportados sobre TiO₂ meso-poroso.

Oscar Lozada,⁽¹⁾ Carlos Páez,⁽¹⁾ Fernando Martínez O.,^{*(1)} Edgar A. Páez-Mozo,⁽¹⁾
Fabio Ziarelli,⁽²⁾ Sabine Valange,⁽³⁾ Joel Barroult,⁽³⁾ Henri Arzoumanian.⁽⁴⁾

**(1) Centro de Investigación en Catálisis-CICAT, Universidad Industrial de Santander, Escuela de Química, Km 2 vía El Refugio, Piedecuesta, Santander, Colombia. e-mail: fmartine@uis.edu.co.*

(2) FRI 739 CNRS, Université Paul Cézanne, Faculté des sciences, St Jérôme, Marseille, France

(3) Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO), Université de Poitiers, Poitiers, France.

(4) UMR 6180 CNRS, Chirotechnologies: Catalyse et biocatalyse, Université Paul Cézanne, Faculté des Sciences, St Jérôme, Marseille, France

Resumen

Se ancló el dioxodibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipyridina) Molibdeno (VI) sobre el TiO₂ mesoporoso, el cual se sintetizó por un método sol-gel en fase supercrítica (TiO₂-SC). El sistema (MoO₂/TiO₂-SC) se evaluó en la transferencia catalítica de átomos de oxígeno hacia los arilalcanos: etilbenceno, tetralina y cumeno, con $\lambda \geq 380$ nm y O₂. El MoO₂/TiO₂ mostro una capacidad de oxotransferencia superior a su análogo en solución (>15 veces). La actividad catalítica del sistema heterogéneo se explica por un efecto sinérgico entre el complejo y el TiO₂.

Palabras clave: Oxotransferencia; dioxo-molibdeno^{VI}; TiO₂; transferencia electrónica Fotoinducida,

Abstract

The molybdenum(VI) dioxodibromo-(4,4'-dicarboxylato-2,2'-bipyridine) complex was anchored on a mesoporous TiO₂. TiO₂ was prepared using the sol-gel method and evaluated as oxygen atom transfer agent (toward ethylbenzene, tetraline and cumene) under visible light ($\lambda > 380$ nm) irradiation. The system MoO₂/TiO₂-SC shows higher activity than the free complex in solution.

Keywords: oxygen atom transfer; TiO₂; dioxo-Mo^{VI}; electronic transfer photoinduced

Foto-oxidación de etilbenceno catalizada por $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2$ (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipirina)/ TiO_2

Oscar A. Lozada V.^(a) Carlos A. Páez-Martínez,^(a) Fernando Martínez O.,*^(a) Fabio Ziarelli,^(b) Edgar A. Páez-Mozo^(a), Giuseppe Agrifoglio^(c), Henri Arzoumanian.^(c)

(a) Escuela de Química, Centro de Investigación en Catálisis-CICAT, Universidad Industrial de Santander, Km 2 vía El Refugio, Piedecuesta, Santander, Colombia.

(b) Université Paul Cézanne, Faculté des sciences, St Jérôme, Marseille, France), FR1739 CNRS

(c) Université Paul Cézanne, Faculté des Sciences, St Jérôme, Marseille, France, UMR 6180 CNRS, Chirotechnologies: Catalyse et biocatalyse

*fax: 57-7-6349069, e-mail: fmartine@uis.edu.co

Resumen

Se evaluó la transferencia de átomos de oxígeno en la oxidación de etilbenceno catalizada por un complejo de $\text{Mo}(\text{VI})$ anclado sobre una matriz de TiO_2 . En presencia de luz ($\lambda \geq 380 \text{ nm}$) y O_2 en condiciones ambientales. Se observó un efecto sinérgico entre el complejo y el TiO_2 bajo irradiación. La formación de productos concuerda con el modelo de Dewar y Chatt. El sistema anclado permite parar y arrancar nuevamente la reacción en ciclos sucesivos.
