REACCIONES DE FOTO OXIDACIÓN CATALIZADAS POR COMPLEJOS DEL TIPO DIOXO-MO(VI) ANCLADOS EN TIO₂.

CARLOS ALBERTO PÁEZ MARTÍNEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE CIENCIAS ESCUELA DE QUÍMICA POSGRADO EN QUÍMICA BUCARAMANGA 2004

REACCIONES DE FOTO OXIDACIÓN CATALIZADAS POR COMPLEJOS DEL TIPO DIOXO-MO(VI) ANCLADOS EN TIO₂.

CARLOS ALBERTO PÁEZ MARTÍNEZ

Tesis de Grado como requisito para optar el título de Magíster en Química

Director: EDGAR PÁEZ MOZO, Ph.D. Codirector: FERNANDO MARTÍNEZ ORTEGA, Dr. Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE CIENCIAS ESCUELA DE QUÍMICA POSGRADO EN QUÍMICA BUCARAMANGA 2004

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

A Colciencias y a la División de Investigaciones de la Facultad de Ciencias de la Universidad Industrial de Santander, por su aporte financiero. Al Dr. Edgar Páez, al Dr. Fernando Martínez y al Dr. Henri Arzoumanian (Université Aix-Marseille III, France), por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo. A CIBIMOL, de la UIS, por los análisis cromatográficos. Al laboratorio de Catálisis de la Universidad de Poitiers, Francia, por los análisis Raman. A los profesores y compañeros del CICAT y amigos por su colaboración; y muy especialmente, a *Gilma Granados Oliveros*, por su incondicional muestra de amor a este trabajo.

CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCIÓN	17
1. ESTADO DEL ARTE	19
2. SECCIÓN EXPERIMENTAL	42
2.1 REACTIVOS.	42
2.2 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	42
2.3.1 Síntesis de los complejos del tipo dioxo-molibdeno (VI)	42
2.2.2 Síntesis de los complejos del tipo oxo-molibdeno (IV)	43
2.2.3 Anclaje de los complejos dioxo-Mo ^{VI} (1,2) y Mo ^{IV} O (3,4) sobre el	
TiO ₂ .	43
2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE DIOXO-Mo ^{VI} (1,2) y	
Mo ^{IV} O (3 , 4) LIBRES Y ANCLADOS	44
2.4 FOTORREACTOR Y FUENTE DE LUZ.	44
2.5 REACCIONES DE OXOTRANSFERENCIA.	45
2.5.1 Oxidación de la Trifenilfosfina con $Mo^{VI}O_2(L)_4$ (L= -SCN, ac. nic.)	
libres (1 y 2) y anclados (1a y 2a).	46
2.5.2 Reacciones de $Mo^{IV}O(L)_4$ (L= -SCN, ac. nic.) libres (3 y 4) y anclados	
(3a y 4a) con DMSO.	47
2.5.3 Reacciones de $Mo^{IV}O(L)_4$ (L= -SCN, ac. nic.) libres y anclados (1a y	
2a) con Ciclohexeno.	47
2 - ΒΕΩΗ ΤΑΒΩΩ Ν ΒΙΩΟΙΩΙΏΝ	10
J. KEDULIADUD Y DIDUUDIUN	40

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	48
3.2 REACCIONES DE OXOTRANSFERENCIA	52
3.2.1 Transferencia de oxígeno a la trifenilfosfina.	52
3.2.2 Transferencia de oxígeno desde el DMSO	54
3.2.3 Oxidación del Ciclohexeno.	57
4. CONCLUSIONES 5. RECOMENDACIONES	61
6. ANEXOS	63

6.	ANEXOS

LISTA DE FIGURAS

Pag

Figura 1. Estructuras de los complejos y centros de Mo.	20
Figura 2. A. Diagrama de orbital molecular de la interacción entre los orbitales p de los átomos de oxígeno y los orbitales d del Mo(VI). B. Diagrama de orbital molecular luego de que un oxígeno se ha removido.	27
Figura 3. Espectros de absorción tomados durante las reacciones de oxotransferencia a 40°C.	28
Figura 4. Productos de oxidación de substratos orgánicos utilizando como catalizadores complejos de dioxomolibdeno (VI)	32
Figura 5. Esquema de la oxidación del sulfito por la sulfito oxidasa	35
Figura 6. Esquema del fotorreactor.	45
Figura 7. Complejos de dioxo-molibdeno(VI) 1 y 2.	48
Figura 8. Complejos de dioxo-molibdeno(VI) libres y anclados (1a y 2a)	49
Figura 9. (A) Espectros IR-ATR del TiO ₂ , Mo(VI)O ₂ (SCN) ₄ (1) y de Mo(VI)O ₂ (SCN) ₄ /TiO ₂ (1a) (B). Espectros IR (pastilla KBr) de los complejos (1) y (1a) y del TiO ₂ en la región 1750-2250 cm ⁻¹	50
Figura 10. Comparación de los espectros Raman de los sistemas: TiO_2 , $Mo^{(VI)}O_2(acido nicotínico) libre(2)$ y anclado (2a).	51
Figura 11 . Comparación entre los espectro IR (KBr) en la región alrededor de 950 cm ⁻¹ de los sistemas: (A) Mo(VI)O (1 y 3) y (B) Mo(IV)O ₂ (2 y 4)	52
Figura 12 . Comparación entre los espectro IR (pastilla KBr) en la región alrededor de 1200 cm^{-1} de la PPh ₃ y del OPPh ₃ .	52
Figura 13. Cambio espectral con el tiempo de reacción de los complejos $MoO_2(L)_4$ y $MoO_2(L)_4/TiO_2$ con la PPh ₃ en CH ₂ Cl ₂ a temperatura ambiente.	53

Figura 14. Reducción del DMSO en función del tiempo.	55
Figura 15. Reducción del DMSO en diclorometano bajo irradiación UV/vis $(\lambda>380 \text{ nm})$ por complejos de oxomolibdeno (IV) libres y anclados.	56
Figura 16. Eficiencia fotónica de la reducción del DMSO por los complejos de Mo^{IV} (3 , 4 , 3a y 4a).	57
Figura 17. Comparación entre la degradación del ciclohexeno por el complejo 16 a oscuras y bajo irradiación UV-visible	57
Figura 18. Foto-oxidación del ciclohexeno por los sistemas 1, 1a y el TiO ₂ .	58
Figura 19. Foto-oxidación del ciclohexeno por los sistemas 2, 2a, y el TiO_2 .	59
Figura 20. Eficiencia fotónica de los sistemas 1 , 1a , 2 , 2a y el TiO_2 en: A . la oxidación del ciclohexeno y B . formación de los productos (epóxido y 2-ciclohexen-1-ol).	60

LISTA DE ESQUEMAS

	Pag
Esquema 1. Transferencia de átomo de oxígeno por complejos de Mo- ditiocarbamato	22
Esquema 2. Hipótesis de transferencia del átomo de oxígeno (oxo) para las oxotransferasas de molibdeno.	23
Esquema 3. Complejos de Mo con ligandos voluminosos MoO ₂ Ln	24
Esquema 4. Ataque nucleofílico al grupo Mo=O	25
Esquema 5. Oxidación de fosfinas por complejos de tipo dioxo y oxoperoxo de Mo(VI).	29
Esquema 6. Oxidación de la trifenilfosfina por el complejo del tipo oxoperoxo de Mo(VI).	30
Esquema 7. Oxidación de la trifenilfosfina: "efecto de proximidad"por el complejo del tipo dioxo-Mo(VI).	30
Esquema 8. "Efecto de proximidad"por el complejo del tipo µoxo-Mo(V).	31
Esquema 9. Oxidación de la trifenilfosfina por el complejo del tipo dioxo- Mo(VI).	31
Esquema 10. Conversión de luz a energía eléctrica, por nanocristales de TiO_2 sensibilizados	36
Esquema 11. Reacciones de reducción del Fe ³⁺ por acción de luz.	40
Esquema 12 Oxidación de la trifenilfosfina por los complejos 1 y 2.	53
Esquema 13. Reacciones de transferencia de oxígeno de los sistemas anclados 1a y 2a .	54
Esquema 14. Reducción del DMSO por los complejos de oxo-Mo(IV)	54

LISTA DE TABLAS

Pag.

Tabla 1.	Oxidación de arilalcanos Mo(O) ₂ (L) ₂ (4,4'-But ₂ -bipi)	33

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Actinometría Química	64
Anexo 2. Espectros del complejo $Mo^{VI}O_2(SCN)_4$	65
Anexo 3. Espectros del complejo Mo ^{VI} O ₂ (ac. nic) ₄	66
Anexo 4. Espectros del complejo $Mo^{VI}O_2(SCN)_4/TiO_2$	67
Anexo 5. Espectros del complejo $Mo^{VI}O_2(ac. nic)_4/TiO_2$	68
Anexo 6. Espectros del complejo Mo ^{IV} O(SCN) ₄	69
Anexo 7. Espectros del complejo Mo ^{IV} O(ac. nic) ₄	70
Anexo 8. Espectros del complejo $Mo^{IV}O(SCN)_4/TiO_2$	71
Anexo 9. Espectros del complejo $Mo^{IV}O(ac. nic)_4/TiO_2$	72
Anexo 10. Espectros del TiO ₂	73

Anexo 11. Espectros de PPh3 y OPPh374

ABREVIATURAS

Mo ^{VI} O ₂	Dioxomolibdeno (VI)
Mo=O	Oxomolibdeno (IV)
Mo ^{IV} O	Oxomolibdeno (IV)
Ln	Ligando
X/XO	Óxido/reducción del sustrato X
Mo ^{VI} O ₂ (SCN) ₄	Complejo de Mo(VI) sustituido por grupos tiociano (1)
Mo ^{VI} O ₂ (ac. nic) ₄	Complejo de Mo(VI) sustituido por grupos de ácido nicotínico (2)
$Mo^{VI}O_2(L)_4/TiO_2$	Complejo de Mo(VI) anclados sobre TiO ₂
Mo ^{VI} O ₂ (SCN) ₄ /TiO ₂	Complejo de Mo(VI) sustituido por grupos tiociano anclados sobre $\text{TiO}_2(1a)$
Mo ^{VI} O ₂ (ac. nic) ₄ /TiO ₂	Complejo de Mo(VI) sustituido por grupos de ácido nicotínico anclados sobre TiO_2 (2a)
Mo ^{IV} O ₂ (L) ₄ (L= SCN, ac. nic)	Complejo de Mo(IV) sustituido por grupos tiociano (3) y ácido nicotinico (4)
Mo ^{IV} O ₂ (L) ₄ /TiO ₂	Complejo de Mo(IV) sustituido por grupos tiociano y ácido nicotinico anclados sobre TiO_2 (3a y 4a , respectivamente)
n→π*	Transición desde el orbital no enlazante a al orbital π^*
λ	Longitud de onda
η	Eficiencia fotónica
Φ	Rendimiento cuántico

hν	Energía radiante
I ₀	Flujo de fotones incidentes.
DMSO	Dimetil sulfóxido
PPh ₃	Trifenilfosfina
OPPh ₃	Óxido de Trifenilfosfina
DMF	Dimetilformamida
THF	Tetrahidrofurano
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
GC/MS	Cromatografía de gas acoplada a espectrometría de masas
FT-IR	Espectroscopía Transformada de Fourier-Infrarojo
IR-ATR	Espectroscopía Infrarojo-Reflectancia Total Atenuada

TÍTULO: REACCIONES DE FOTO-OXIDACIÓN CATALIZADAS POR COMPLEJOS DEL TIPO DIOXO-MO(VI) ANCLADOS EN TiO₂.*

AUTORES: PÁEZ MARTÍNEZ, Carlos Alberto; MARTÍNEZ ORTEGA, Fernando^{**}, PÁEZ MOZO, Edgar Alberto^{**}

PALABRAS CLAVES: Oxotransferencia, molibdeno, TiO₂, ciclohexeno, UV/vis

DESCRIPCIÓN: La capacidad de los complejos Mo^{VI}O₂(L)₄ (L = SCN y ácido nicotínico), libres y anclados sobre TiO₂, de transferir un átomo de oxígeno a sustratos orgánicos se estudió por medio de la oxidación de la trifenilfosfina. La oxotransferencia se evaluó por la conversión del centro dioxo-Mo^{VI} en oxo-Mo^{IV} obteniendo rendimientos entre el 65 y 78 %, para los sistemas libres, y de 42 al 46% para los sistemas anclados. Así mismo, la capacidad oxoaceptora de los sistemas oxomolibdeno(IV) se determinó por medio de la reducción del DMSO. Un incremento significativo en la velocidad de transferencia de oxígeno del DMSO al centro de Mo^{IV} se presentó cuando los sistemas se irradiaron con $\lambda > 380$ nm sugiriendo su fotoactividad. La reducción estequiométrica del oxodonor por los sistemas anclados de Mo^{IV} sobre la matriz semiconductora manifiesta la posible participación del TiO₂ en la transferencia de carga hacia el DMSO, convirtiéndolo en una especie mucho más efectiva en estos procesos. De igual forma, se estudiaron las propiedades de oxotransferencia en la fotooxidación del ciclohexeno. Los complejos libres no mostraron fotoactividad; sin embargo, al estar anclados sobre el TiO₂ se incrementó la transformación del ciclohexeno, determinándose conversiones entre el 7% y 12%. La selectividad del TiO₂ fue del 100% hacia la formación del epóxido. En contraste, para Mo^{VI}O₂(SCN.)₄/TiO₂ y Mo^{VI}O₂(ac.nic.)₄/TiO₂ la formación del 2-ciclohexen-1-ol fue del 85% y 100%, respectivamente. Estos resultados indican que, presumiblemente, existe un efecto de cooperación entre los complejos libres y el semiconductor al ser irradiados.

^{*} Tesis de grado de Maestría en Química

^{**} Director de Tesis. Centro de Investigaciones en Catálisis-CICAT, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

TITLE: PHOTO-OXIDATION REACTIONS CATALYZED BY DIOXO-MO(VI) COMPLEXES ANCHORED ON TiO₂.*

AUTHORS: PÁEZ MARTÍNEZ, Carlos Alberto; MARTÍNEZ ORTEGA, Fernando^{**}, PÁEZ MOZO, Edgar Alberto^{**}

KEY WORDS: Oxotransfer, molybdenum, TiO₂, cyclohexen, UV/vis.

DESCRIPTION: The oxygen atom transfer capacity of the complexes of $Mo^{VI}O_2(L)_4$ (where L= SCN and nicotinic acid), free and anchored on TiO₂, to organic substrates was studied through in the triphenylphosphine oxidation. The oxotransfer was evaluated by the conversion of the dioxo-Mo^{VI} center in oxo-Mo^{IV} obtaining yields between 65 and 78 % to the free systems and 42 to 46 % to the anchored systems. The oxoaccepter capacity of the oxomolybdenum(IV) systems was determined by the reduction of the DMSO. An important enhance on the oxygen transfer rate from DMSO to Mo^{IV} center was observed when the systems were irradiated with λ >380 nm suggesting its possible photoactivity. The stoichiometric reduction of the oxodonor by the anchored Mo^{IV} systems manifested the participation of the TiO₂ in the charge transference toward DMSO, which was converted in a specie more effective in these processes. Likewise, the oxotransfer properties were evaluated in the cyclohexene oxidation. The photoactivity of the free complexes was no observed; however, the anchored complexes increased the transformation of the cyclohexene finding conversions between 7% and 12%. The selectivity of the TiO₂ was 100% toward the epoxide formation. In contrast, Mo^{VI}O₂(SCN)₄/TiO₂ and Mo^{VI}O₂(ac. nic)₄/TiO₂ showed selectivity toward the 2-cyclohexen-1-ol formation (≈ 85% and 100%, respectively). These results indicated that there is a cooperation effect between the free complexes and the semiconductor to be irradiated.

^{*} Tesis de grado de Maestría en Química

^{**} Director de Tesis. Centro de Investigaciones en Catálisis-CICAT, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

INTRODUCCIÓN

En los procesos de oxidación selectiva empleando el oxígeno gaseoso como agente oxidante, el sistema usualmente requiere de altas temperaturas y diferentes mezclas de óxidos metálicos como catalizadores (reacciones gas-sólido), cuyos centros activos son grupos funcionales del tipo oxo-metal de transición. Se ha demostrado que la transferencia del átomo de oxígeno se realiza a partir del grupo oxo estructural y el papel del O₂ es la de regenerar esa vacancia, luego de la oxidación, cerrando el ciclo catalítico (Mecanismo tipo Mars-van Krevelen). Por otro lado, se pueden emplear temperaturas menores, pero trabajando en fase líquida. Normalmente este mecanismo de oxidación se lleva a cabo: i) por radicales donde el oxígeno gaseoso es activado por catalizadores homogéneos o ii) a través de procesos de autooxidación del hidrocarburo. Sin embargo, estos procesos requieren de temperaturas entre 50-150°C y presiones relativamente altas, además, no pueden ser utilizados en un gran número de substratos.

Hoy en día, es un gran reto llevar a cabo la oxidación selectiva de hidrocarburos u otras moléculas orgánicas empleando O_2 en condiciones ambientales de presión y temperatura. Con el objeto de dar solución a este problema, actualmente se han planteado dos nuevas alternativas: i) el empleo de la fotoquímica y ii) el uso de la electroquímica.

La primera de ellas comúnmente busca generar carga eléctrica a partir de luz ultravioleta y matrices semiconductoras. El oxígeno gaseoso es activado $(O_2^-, O_2^{2^-})$ gracias a ese flujo electrónico fotoinducido, llevando a la oxidación del substrato. Sin embargo, el costo de energía es alto (por ejemplo con el empleo de lámparas de mercurio o sodio), por eso, recientes investigaciones han desarrollado materiales que puedan generar ese flujo de electrones a partir de luz visible mediante modificaciones en su superfície (es

común la funcionalización de matrices semiconductoras como el TiO_2 con implantes iónicos y/o con sensibilizadores). Pero, el principal problema ha sido llevar el control de la reacción y por ende el de la selectividad, usualmente, cuando se realizan estas fotooxidaciones se obtiene un gran número de subproductos.

En ese desarrollo, en el presente trabajo se aprovecharon las propiedades del TiO₂; como la capacidad de fotogenerar y transportar electrones, con el fin de asistir complejos del tipo dioxo-molibdeno(VI) (modelos estructurales de las oxotransferasas), conocidas por su alta selectividad oxidativa, en los procesos de transferencia de átomos de oxígeno, bajo condiciones ambientales de presión y temperatura.

1. ESTADO DEL ARTE

Dentro del tema de la oxidación catalítica, la función oxo-metal ha despertado un interés particular ya que se ha estudiado en sistemas tales como las metaloenzimas o en reacciones sobre superficies de óxidos metálicos. Aunque este grupo tiene diferentes papeles en un sin número de procesos catalíticos, su presencia se ha mostrado indispensable en reacciones catalíticas de transferencia de oxígeno.¹ De la misma forma, en este campo, los compuestos de molibdeno se han ubicado en un lugar especial debido a que están presentes en un amplio grupo de sistemas enzimáticos como son las hidroxilasas y las oxotransferasas.²

En los años ochenta se determinó la importancia del Molibdeno en la agricultura,^{3,4} al observarse cambios benéficos en la fisiología de las plantas tan solo al distribuir pequeñas trazas de este elemento en un gran número de hectáreas de cultivo; también se identificó su papel fundamental en diferentes procesos metabólicos llevados a cabo dentro de sistemas de plantas y animales superiores. Esto llevó a estudiar la función del Mo^{IV, V, VI} en procesos bioquímicos de oxidación-reducción.^{5,6}

Se ha observado que el molibdeno se encuentra en los sistemas biológicos en dos formas básicas: ^{7,8,9} como componente integral de centros metálicos multinucleares de

^{1.} Holm, R. Chem. Rev. 1996, 96, 2239.

^{2.} Demas, J.; Adamson. W. J. Am. Chem. Soc. 1973, 95, 5159

^{3.} Burgimayer, S.; Stiefel, E. J. Chem. Educ. 1985, 62, 943.

^{4.} Swedo, K.; Enemark, J. . J. Chem. Educ. 1979, 56, 70

^{5.} Hille, R.; George. G.; Eidness, M.; Cramer, S. Inorg. Chem. 1989, 28, 4018

^{6.} Hille, R. Chem. Rev. 1996, 96, 2757.

^{7.} George, G.; Hilton, J.; Rajagopalan, K. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 1113

^{8.} Schultz, B.; Holm, R.; Hille, R. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 827.

^{9.} Musgrave, K.; Donahue, J.; Larber, C.; Holm, R., Hedman, B.; Hodgson, K. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 10297.

nitrogenasas y como sitio activo mononuclear de diversos grupos de enzimas que en general funcionan catalíticamente para transferir un átomo de oxígeno desde o hacia moléculas fisiológicas donoras/aceptoras. Comúnmente estas enzimas son referenciadas como oxotransferasas,^{10,11,12,13} y la mayoría poseen unidades Mo=O en sus sitios activos. Según Hille,⁹ buena parte de las oxotransferasas se pueden clasificar dentro de las familias mostradas en la figura 1, la xantina oxidasa, la sulfito oxidasa y la dimetilsulfóxido oxidasa.^{9,14}



Figura 1. Estructuras de los complejos y centros de Mo. **A.** Estructuras de los centros de Mo(VI) y Mo(IV) de las familias indicadas de oxotransferasas, determinadas por métodos cristalográficos y EXAFS, los cofactores son señalados por las llaves. **B.** Estructuras de los modelos enzimáticos.

Aunque la función biocatalítica de estos tres tipos de metaloenzimas se ha estudiado ampliamente¹⁵ y la estructura cristalina de sistemas como la sulfito oxidasa del hígado de aves,^{16,17,18,19} la *Rhodobacter Sphaeroides* y *R. Capsulatus* DMSO reductasa,²⁰ así

^{10.} Lim, B.; Sung, K.; Homan, R. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 7410.

^{11.} Lim, B.; Donahue, J.; Holm, R. Inorg. Chem. 2000, 39, 1275.

^{12.} Donahue, J.; Goldsmith, C.; Nadiminti, V.; Holm, R. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 12869.

^{13.} Johnson, M.; Rees, D.; Adams, M. Chem. Rev. 1996, 96, 2817.

^{14.} Thapper, A.; Donahue, J.; Musgrave, K.; Willer, M.; Nordlander, E.; Hedman, B.; Hodgson, K.; Holm, R. *Inorg. Chem.*1999, 38, 410.

^{15.} Thapper, A.; Lorber, C.; Fryxelius, J.; Behrens, A.; Nordlander, E. J. Inorg. Chem. 2000, 79, 67.

^{16.} Elliot, S.; Mcelharey, E.; Feng, C.; Enemark, J.; Armstrong, F. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 11612.

como de la *Desulfovibrio Gigas* aldehido reductasa²¹ (un miembro de la familia de la Xantino Oxidasa), se ha determinado en términos generales, han quedado algunas preguntas sin resolver en lo que concierne a la estructura de sus centros activos, así como de sus mecanismos de reacción. Es por eso que, hoy en día, se plantean tres razones fundamentales para estudiar los modelos de molibdenoenzimas: *i*) estudiar sus mecanismos enzimáticos; *ii*) el modelaje provee información importante correspondiente a la posible geometría de coordinación; mediante la creación de "bibliotecas de referencia" es posible determinar cofactores del centro de molibdeno y *iii*) definir como influyen los ligandos y grupos vecinos en la esfera de coordinación, alrededor del átomo de molibdeno, en el potencial de oxidación/reducción.^{22,23}

Estudios con modelos de dioxo-molibdeno(VI),^{11,24,25} donde se emplean complejos del tipo **1** (\mathbf{R} = metil, etil, *n*-propil, *n*-butil), para oxidar substratos como: PPh₃, PPh₂Et, PPhEt₂ y PEt₃ (esquema 1), han mostrado que efectivamente se llevan a cabo las reacciones de oxotransferencia, pero la reactividad de los productos revelan que se adiciona y elimina un átomo de oxígeno, a partir de los oxígenos terminales. Que prevalece la reacción entre los complejos Mo(VI) (**1**) y Mo(IV) (**2**), para formar los dímeros oxo enlazados de Mo(V) (**3**); estos dímeros son termodinámicamente estables y además son oxidativamente inactivos. En contraste a lo observado sobre estos complejos con ligandos pequeños, en la mayoría de las enzimas no se evidencia la formación de ellos, por el contrario, se observa que es fuertemente favorecida hacia los complejos de Molibdeno mononucleares, mostrando entonces que una de las funciones de la estructura proteica es la de prevenir la formación de estas especies.

^{17.} Lim.B.; Willer, M.; Miao, M.; Holm, R. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 8343.

^{18.} Peariso, K.; Mcnaughton, R.; Kirk, M. . J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 9006.

^{19.} Peraiso, K.; Chohan, B.; Carranco, C.; Kirk, M. Inorg. Chem. 2003, 42, 20.

^{20.} Schindelin, H.; Kisker, C.; Hilton, J.; Rajagopalan, K.; Rees, D. Science, 1996, 272, 1615.

²¹. Romao, M.; Archer, M.; Moura, I.; Moura, J.; Legall, J.; Engn, R.; Schneider, M.; Hof, P.; Huber, R. . *Science*, **1995**, 270, 1170.

²². Izumi, Y.; Glaser, T.; Rose, K.; Mcmaster, J.; Basu, P.; Enemark, J.; Hedman, B.; Hodgson, K.; Solomon, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 10035.

^{23.} Helton, M.; Kirk, M. . Inorg. Chem. 1999, 38, 4384.

^{24.} Berg, J.; Holm, R. J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 3035.



Esquema 1. Transferencia de átomo de oxígeno por complejos de Mo-ditiocarbamato

Holm en sus investigaciones,²⁶ muestra que la oxidación/reducción del substrato X/XO, es el resultado de las reacciones de transferencia de átomos de oxígeno del tipo:

$$Mo^{VI}O_2Ln + X \implies Mo^{IV}OLn + XO$$

Esta reacción se ha propuesto para explicar el mecanismo de acción de las enzimas de oxomolibdeno, que permiten catalizar la siguiente reacción:

$$X + H_2O \implies XO + 2H^+ + 2e^-$$

El esquema 2 ilustra la hipótesis de transferencia de oxígeno: se sugiere que el substrato interacciona con uno de los grupos Mo=O, formando el intermedio con el grupo XO en la posición *cis* con respecto al grupo reducido Mo^{IV}O. El desplazamiento de XO, posiblemente se hace por una molécula de agua, y posteriormente se lleva a cabo una transición electrónica, oxidándose de nuevo a la forma Mo^{VI}O₂, para iniciar de nuevo el ciclo.

^{25.} MOISETTE, A.; BATOMEAU, V.; BRENARD, C. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 12325.

²⁶ Shultz, B.; Holm, R. Inorg. Chem. 1993, 32, 4244.



Esquema 2. Hipótesis de transferencia del átomo de oxígeno (oxo) para las oxotransferasas de molibdeno²⁹

El uso de complejos de la forma MoO₂Ln, donde L es un ligando voluminoso ha facilitado extensamente el estudio de éstos mecanismos desde el punto de vista termodinámico.^{27,28,29} Estos ligandos evitan eficientemente la formación de "clusters" del tipo Mo₂ unidos por la función μ -oxo según el esquema 3. El primero de estos sistemas parte del MoO₂(LNS₂) (4),^{28, 30, 31} que en dimetilformamida, oxida estequiométricamente el Ph₃P reduciéndose a MoO(LNS₂)(DMF) (5), produciendo Ph₃PO. Finalmente, el complejo 5 vuelve a su estado anterior por su interacción con el dimetilsulfóxido (ver esquema 3A).

Se ha observado que a pesar de la estabilidad del enlace Mo=O (Δ H=-45 Kcal/mol),⁹ la reactividad del grupo MoO₂ permite que el enlace en solución sea relativamente lábil, el cual, bajo las condiciones apropiadas realiza la oxotransferencia. Por otra parte, termodinámicamente se han estudiado una gran variedad de oxodonores y oxoaceptores, determinándose por ejemplo como buenos oxodonores los grupos sulfóxido, nitratos y N-óxidos, y como oxoaceptores: fosfinas y sulfitos.⁹

^{27.} Berg, J.; Holm, R. J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 917.

^{28.} Roberts, S.; Young, C.; Kipke, L. Inorg. Chem. 1990, 29, 3650.

^{29.} Heering, M.; Weiner, J.; Armstrong, F. J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 11628.

^{30.} Berg, J.; Holm, R. J. Am. Chem. Soc. 1985, 107, 925.

^{31.} Astashkin, A.; Mader, M.; Pacheco, A.; Enemark, J. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 594.

Así mismo se determinó (turnover catalítico), que el paso limitante de la reacción en estos sistemas es la oxotransferencia desde el centro $Mo^{VI}O_2$, hacia el oxoaceptor.³² El mecanismo propuesto involucra un ataque nucleofílico del par de electrones solitarios de la fosfina sobre el orbital π^* de uno de los enlaces Mo=O, llevando a la correspondiente reducción, seguido por el desplazamiento del producto, como se muestra en el esquema 4A.



Esquema 3. Complejos de Mo con ligandos voluminosos MoO₂Ln

Adicionalmente la literatura menciona que el grupo metal-oxo es susceptible a ataques nucleofílicos.⁹ Otro compuesto estudiado para las reacciones de oxotransferencia es el MoO₂(tBuLNS₂) (6, esquema 3B), el cual presumiblemente por su impedimento

^{32.} Roberts, S.; Young, C.; Kipke, L. Inorg. Chem. 1990, 29, 3650.

estérico, no forma un complejo con el DMF cuando se reduce a la especie Mo^{IV}O.^{28,33,34,} El último de los modelos en el esquema 3, utiliza como ligando el grupo tripirazolilborato (**8**), el complejo reacciona con fosfinas (como oxoaceptores) y sulfóxidos (como oxodonadores), en forma análoga a los dos sistemas anteriores. Este modelo tiene un significado especial desde el punto de vista de la reacción enzimática, ya que el complejo reducido Mo^{IV}O, reacciona con agua para volver a la forma oxidada inicial (Mo^{VI}O₂), como se presenta en el caso de la sulfito oxidasa.^{25,29,31,35,36,37,38,39,40}



Esquema 4. Ataque nucleofílico al grupo Mo=O

El estudio del mecanismo de la reacción propone que el substrato se coordina con uno de los grupos Mo=O, formando un intermediario bidentado luego del ataque nucleofílico, logrando la formación de un "complejo fosfatado" de Mo^V, cuyas señales EPR son similares a las observadas en la sulfito oxidasa. El ciclo catalítico continua presumiblemente hacia la vía del desplazamiento del sulfato por el grupo hidroxilo del solvente, seguida de una transferencia secuencial de electrones desde el centro de molibdeno hacia el grupo hemo de la enzima y desprotonándose para volver al complejo

^{33.} Gheller, S.; Shultz, B.; Scott, M.; Holm, R. J. Am. Chem. Soc. 1992, 115, 6934.

^{34.} Shultz, B.; Gheller, S.; Mertterties, M.; Scott, M. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 2714.

^{35.} Elliot, S.; Mcelhaney, A.; Feny, C.; Enemark, J.; Armstrong, F. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 11612

^{36.} Willems, J.; Valentine, A.; Gurbiel, R.; Lippard, S.; Hoffman, B. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 4410.

^{37.} Doonan, C.; Slizys, D.; Young, C. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 6430.

³⁸. Inscore, F.; Mcnaughton, R.; Westcott, B.; Helton, M.; Jones, R.; Dhawan, I.; Enemark, J.; Kirk, M. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1401.

^{39.} Pickerin, I.; Kisker, C. Inorg. Chem. 1999, 38, 2539.

 $Mo^{VI}O_2$ inicial, (esquema 4B). Es común en estos trabajos el aprovechamiento de las propiedades electrónicas de los centros de Mo(VI,IV), como una herramienta para observar los cambios de los centros de Mo^{VI}O₂ a Mo^{IV}O en los procesos redox.

La figura 2A, muestra el diagrama de orbital molecular de la interacción entre los orbitales d_{xy}, d_{xz} y d_{yz} del molibdeno(VI) y de los orbitales p del oxígeno en el grupo Mo^{VI}O₂, en posición *cis* (O-Mo-O).⁴¹ El orbital d_{yz} del Mo interactúa con el orbital p_y del oxígeno 1 y el orbital p_z del oxígeno 2. Mientras que los orbitales Mo d_{xz} y Mo d_{xy} interaccionan con los orbitales p_x de los oxígenos 1 y 2 respectivamente. El nivel no-enlazante del oxígeno se encuentra ocupado por su par electrónico desapareado. En este estado el sistema presenta transiciones n $\rightarrow \pi^*$, transiciones que se logran cuando el sistema es irradiado con una energía equivalente a una $\lambda \cong 350$ nm.

Ahora, para la forma reducida (d²) con una vacancia de oxígeno (Mo^{IV}O), inicialmente se determinan cuales de los orbitales d del Mo se encuentran ocupados. La figura 2B, muestra el diagrama del orbital molecular después de que un oxígeno se ha removido. El orbital no-enlazante del oxígeno es ahora reemplazado por uno de los orbitales d en el nivel no-enlazante del molibdeno(IV). En esta distribución son observadas nuevas bandas en la región visible del espectro ($\lambda > 450$ nm), característica de transiciones d-d en el centro de Mo^{IV}O.

Así, por ejemplo, Enemark y colaboradores,^{42,43} en el estudio de reacciones de transferencia de átomos de oxígeno en complejos del tipo **10** (figura 3A), siguieron la interconversión de **10** a **11** observando los cambios en la absorbancia a 638 nm; esta banda es debida a la transición electrónica d-d característica de los complejos de oxo-Mo(IV).

^{40.} Mader, M.; Carducci, M.; Enemark, J. Inorg. Chem. 2000, 39, 525.

^{41.} Pietsch, M.; Hall, M. Inorg. Chem. 1996, 35, 1273.

^{42.} Roberts, A.; Young, C.; Cleland, W.; Ortega, R.; Enemark, K. Inorg. Chem. 1988, 27, 3084.

^{43.} Roberts, A.; Young, C.; Kipke, C.; Cleland, W.; Yamamushi, K.; Carducci.; Enemark, J.; *Inorg. Chem.* 1988, 27, 3084.



Figura 2. A. Diagrama de orbital molecular de la interacción entre los orbitales p de los átomos de oxígeno y los orbitales d del Mo(VI). **B.** Diagrama de orbital molecular luego de que un oxígeno se ha removido.

La figura 3B muestra los espectros obtenidos durante la reacción del complejo de $Mo^{IV}O$ (11) con DMSO a 40 °C. La absorción debida a 11 decrece con el tiempo, a

medida que se hace más fuerte la banda correspondiente a la transición n $\rightarrow \pi^*$ del centro Mo^{VI}O₂.



Figura 3. Espectros de absorción tomados durante las reacciones de oxotransferencia a 40° C.^{50,51} A. $10 + PPh_3$ espectros tomados cada 20 minutos B. 11 + DMSO, espectros tomados cada 20 minutos.

En estos estudios de oxotransferencia sobre los centros de Mo^{IV}O, los mayores rendimientos se observaron cuando se empleó una relación [DMSO]:[Mo^{IV}] (200:1), a temperaturas cercanas a los 70°C. En contraste, a temperatura ambiente y con una relación 50:1, prácticamente no se observó transferencia de oxígeno. De igual forma, Holm y colaboradores, ^{44,45} a partir de MoO(tButL-NS)₂ (complejo 7, esquema 3), empleando Ph₂SO marcado isotópicamente con O¹⁸ (95%), observaron una oxotransferencia mayor al 93% hacia el centro de Mo(IV), luego de 24 horas de reacción y manejando una relación [DMSO]:[Mo^{IV}] 1:1 a 25°C. El seguimiento de las reacciones se realizó por los cambios en la región visible del espectro y por CG/MS. En condiciones similares se han empleado oxodonores como: Ph₃AsO, Ph₂SeO, Me₂SO₂ y IO₄⁻, para evaluar la capacidad oxoaceptora de los complejos de oxo-Mo(IV).³¹ En síntesis, se observa que, aunque el paso limitante en el ciclo catalítico es la oxo transferencia hacia el substrato, la entrega del oxígeno desde el agente oxidante hacia el

^{44.} Reynols, M.; Berg, J.; Holm, R. Inorg. Chem. 1984, 23, 3057.

^{45.} Holm, R.; Berg, J. Pure & Appl. Chem. 1984, 1645.

centro de Mo(IV) es un proceso que requiere de temperaturas relativamente altas, oxodonores fuertes, largos tiempos de reacción y alta relación [oxodonor]:[Mo(IV)].

Recientemente se han sintetizado una serie de complejos de molibdeno(VI) unidos covalentemente a un grupo tipo hemo(III), los cuales son utilizados como modelos para explicar la interacción del Mo con el cofactor de la sulfito oxidasa.^{46,47} En uno de los modelos, el grupo que contiene el molibdeno en su estructura tiene el grupo triparozililborato como ligando (similar al **8**, esquema 3C) y a la vez a una serie de tetraarilporfirinas de hierro(III), por medio del grupo catecol, el cual se coordina directamente al centro de Mo(VI). Estos trabajos concluyen que, aunque la interacción magnética entre los dos centros metálicos es dependiente de la distancia entre ellos, el mecanismo redox de los sistemas Mo(VI/IV) y hemo(III) son independientes el uno del otro, pero el potencial de reducción del par Mo(VI/IV) está influenciado tanto por la carga, como por el estado electrónico del grupo hemo, así como por los substituyentes en el anillo catecol.



Esquema 5. Oxidación de fosfinas por complejos de tipo dioxo y oxo-peroxo de Mo(VI).

De igual forma, Arzoumanian,^{48,49} ha estudiado la influencia de grupos "vecinales" sobre las propiedades redox del grupo Mo=O. En la reacción del complejo de peroxo

^{46.} Basu, P.; Raitsimring, A.; Labarre, M.; Enemark, J. J. Am. Chem. Soc. 1992, 116, 7166.

^{47.} Basu, P.; Shokhiev, N.; Enemark, J. J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 9042

^{48.} Arzoumanian, H. Coord. Chem. Rev. 1998, 178, 191.

^{49.} Arzoumanian, H.; Petrignani, F.; Piernot, M.; Ridouane, F.; Sanches, J. Inorg. Chem. 1988, 27, 3377.

molibdeno (VI) (12) observó una reactividad inusual; se ha reportado la formación del óxido de la fosfina por la interacción de la fosfina con 12 de acuerdo al esquema 5A, además, es bien conocida la capacidad de transferencia del grupo oxo al PR₃, llevando a la reducción del complejo de Mo(VI), de acuerdo al esquema 5B. Ahora, cuando 2 moles de 12 se hicieron reaccionar bajo atmósfera inerte con la trifenilfosfina, inesperadamente fueron obtenidas 3 moles del óxido respectivo (esquema 6).

$$2 \begin{bmatrix} 0 \\ NC \\ NC \\ CN \end{bmatrix} \begin{bmatrix} PPh_4 \\ 2 \end{bmatrix}_2 \xrightarrow{Ph_3} 3 OPh_3$$

Esquema 6. Oxidación de la trifenilfosfina por el complejo del tipo oxo-peroxo de Mo(VI).

Para explicar este fenómeno el autor plantea que, es necesario la presencia de 2 moles de dioxocomplejo de Mo(VI) (13) para llevar a cabo la oxotransferencia, de esa forma, un "efecto de proximidad" en el cual una unidad "vecina" de dioxomolibdeno hace el papel de oxodonor facilitando la transferencia del átomo de oxígeno hacia el substrato (esquema 7).



Esquema 7. Oxidación de la trifenilfosfina: "efecto de proximidad"por el complejo del tipo dioxo-Mo(VI).

El mismo efecto se lleva a cabo durante el proceso inverso, regresando entonces a los complejos de oxo molibdeno(VI,IV), (esquema 8).



Esquema 8. "Efecto de proximidad" por el complejo del tipo µoxo-Mo(V).

Todo este razonamiento puede ser comparado con la alta densidad electrónica suplida por los ligandos que contienen azufre coordinantes con el centro de molibdeno^{50,51}y además, se puede extrapolar al papel que cumplen las superficies de óxidos metálicos en la catálisis heterogénea en los procesos de oxidación.

Precisamente Arzoumanian y colaboradores,⁵² han reportado la síntesis del anión de tetratiociano de molibdeno (16), el cual, a pesar de su carácter iónico y de la falta del enlace Mo-S (ya que se ha demostrado que estos ligandos están unidos al Mo de la forma Mo-N), exhiben una habilidad superior en la oxotransferencia sobre fosfinas que las mostradas por los complejos de dioxo-dietil-ditiocarbamato de Mo(VI) (14), que contienen enlaces Mo-S y sus ligandos son altamente iónicos. (Esquema 9)



Esquema 9. Oxidación de la trifenilfosfina por el complejo del tipo dioxo- Mo(VI).

Adicionalmente se demostró,^{49,53} que se observa un aumento en el poder oxidante en sistemas similares cuando el carácter aniónico se ha disminuido o eliminado. Por tanto, en este proceso de neutralización, el anión (16) reaccionó con varios sustituyentes bipiridínicos y se observó que aquellos que contenían el ligando 4,4'-di-terbutil-2,2'-

^{50.} Jones, M. J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 3188

^{51.} Song, C. Chem. Rev. 2002, 102, 3495.

^{52.} Arzoumanian, H.;Lopez, R.; Agrifolio, G. Inorg. Chem. 1994, 33, 3177.

^{53.} Arzoumanian, H.; Maurino, L.; Agrifoglio, G. J. Mol. Cat. A: Chem. 1997, 117, 471.

bipiridina (18), tenía el carácter neutro deseado (figura 4). Los complejos (18 y 19) indicados en la figura 4, permitieron no solamente la transferencia de átomos de oxígeno a las fosfinas sino sobre alcoholes primarios y secundarios, arilalcanos y olefinas; cuyos órdenes de reactividad fue 200 a 300 veces superiores a los propuestos en las molibdenoenzimas conocidas.



Figura 4. Productos de oxidación de substratos orgánicos utilizando como catalizadores complejos (18 y 19)

La tabla 1 presenta los resultados obtenidos del complejo **18**, que han permitido concluir la potencialidad de estructuras de éste tipo en permitir la oxotransferencia sobre los substratos indicados.

Otro aspecto interesante, es que en estos sistemas de oxidación se llevaron a cabo a temperatura ambiente, bajo irradiación UV (tabla 1). Mostrando de esta manera que los compuestos del tipo **18**, además son fotoactivos.

Tabla 1. Oxidación de arilalcanos Mo(O)₂(L)₂(4,4'-But₂-bipi)



La mayor parte de los trabajos citados anteriormente, buscan desarrollar sistemas con el fin de simular y estudiar el comportamiento de las enzimas naturales, mediante la síntesis de sus centros activos, unidos a ligandos que además de ofrecer el efecto protector de los centros, lleven a cabo la transferencia electrónica de forma similar al papel que cumple parte de la estructura proteica en las enzimas. Se abre la posibilidad de: soportar estos grupos catalíticos en matrices inorgánicas, para obtener nuevos sistemas heterogéneos, donde se pueda presentar un efecto cooperativo entre el soporte y el complejo activo y que permita una mayor estabilidad química y térmica,^{51,54,55,56} sobre todo bajo condiciones de oxidación.

Los materiales microporosos, como las zeolitas y similares (alumino-fosfatos) han tenido un gran número de aplicaciones, tanto en el campo de la catálisis ácida, como bifuncional. Como ejemplos de soportes mesoporosos están: MCM-41,MCM-48, MSU, HMS y FSM-16. Estos sistemas se diferencian entre si, por la arquitectura y la topología del poro. Otros materiales muy utilizados como soportes, para la inmovilización de catalizadores homogéneos, son los óxidos de Al, Zr, Ti, etc., con el fin de mejorar ciertas características, como la estabilidad hidrotérmica, la polaridad de la superfície o el aumento de su fotosensibilidad.

^{54.} Devos, D.; Dams, M.; Sels, B.; Jacobs, P. Chem. Rev. 2002, 102, 3615.

^{55.} Corma, A. Chem. Rev. 2002, 102, 3892.

^{56.} Davis, M.; Wight, A. Chem. Rev. 2002, 102, 358.

En este contexto, el Centro de Investigación en Catálisis de la Universidad Industrial de Santander (CICAT-UIS), ha enfocado su trabajo hacia la inmovilización de diferentes catalizadores de oxidación que son activos en fase homogénea.^{57,58,59} Se han sintetizado complejos en sólidos porosos y se ha comparado su actividad catalítica con la de los complejos libres en presencia de donores de oxígeno como PhIO, H₂O₂, *m*-CPBA, O₂. El sistema MP (M=Mn, Fe, Co y P=porfirina), en ZrP (fosfato de circonio)⁵⁷ se ensayó en la reacción de oxidación del cilohexeno en presencia de PhIO. También se sintetizó CoPc (Pc= ftalocianina) intercalada en ZrP, evidenciando además de un efecto de protección del centro activo. Los resultados evidenciaron un efecto sinérgico entre la matriz y la Pc. En el ámbito de la simulación de enzimas tipo oxotransferasas, se intercaló el complejo aniónico dioxo-tetratiocianato de molibdeno(VI) (16) en una hidrotalcita,⁶⁰ estudiando su actividad en reacciones de oxidación de trifenilfosfina, ciclohexeno y ciclohexanol. Evidenciando un efecto protector de la arcilla laminar sobre el centro de molibdeno.

Se ha indicado que cada una de las molibdeno-enzimas estudiadas contienen además del centro activo de Mo(VI), un grupo prostético tipo hemo, el cual permite la transferencia de electrones.⁶¹ Estos grupos hemos, son "clusters" de tipo Fe-S o flavinas que sirven de intermediarios en los procesos de electrotransferencia entre el centro de Mo y los donores y/o aceptores de electrones.^{11,18,19,20,62,63}

⁵⁷. Aguirre, F.; Paez-Mozo, E. (Dir). Síntesis Y Caracterización De Sistemas Catalíticos Tatrafenilporfirinas De Co, Fe, Y Mn Encapsuladas En Fosfato De Zr Cristalino, Para La Oxidación De Ciclohexeno, Tesis Uis Bucaramanga, **1995**.

⁵⁸. Villamizar, F.; Paez-Mozo, E. (Dir). Síntesis Y Caracterización De La Ftalocianina De Cobalto Encapsulada En Fosfato De Circonio Y Prueba De Su Capacidad Catalítica Sobre La Oxidación De Ciclohexeno. Tesis, Uis, Bucaramanga, **1995**.

⁵⁹. Santos, J.; Paez-Mozo, E.(Dir). Síntesis Y Caracterización De Tetrasulfonatofenilporfirinas De Cobalto, Hierro Y Manganeso Intercaladas En Hidrotalcita Y Evaluación De Su Capacidad Catalítica En La Oxidación De Ciclohexeno. Tesis, Uis, Bucaramanga, **1995**.

^{60.} Páez-Mozo, E.; Gabriunas, N.; Lucaccioni, F.; Acosta, D.; Patrono, P.; La Ginestra, A.; Ruiz, P.; Delmon, B. J. Phys. Chem. 1993, 97,12819.

⁶¹. Elliot, S.; Mcelhaney, A.; Feng, C.; Enemark, J.; Armostrong, F. J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124. 11612.

^{62.} Spence, J.; Kipke, C.; Enemark, J.; Sunde, R. Inorg. Chem. 1991. 30,3011



Figura 5. Esquema de la oxidación del sulfito por la sulfito oxidasa

En la figura 5 se muestra esquemáticamente, para el sistema de la sulfito oxidasa, en cuyo caso los dos electrones son transmitidos en la oxidación, uno a la vez, desde el Mo(VI), hacia el grupo hemo, transportándolos luego al electro aceptor (agente oxidante). En este sentido, Gunter y Turner, ⁶⁴ han investigado otro tipo de oxotransferasas, como el citocromo P-450, que son enzimas adheridas a membranas que catalizan homogéneamente la transferencia de átomos de oxígeno a substratos no polares atrapados. En este caso, el oxígeno molecular (O₂) sirve de oxodonor, activado usando el NaPDH como fuente externa de electrones. Se ha probado que la activación reductiva del oxígeno en la naturaleza, necesita del concurso de un sistema capaz de generar una corriente de electrones o de un cocatalizador, para formar las especies Mo=O luego de ceder un átomo de oxígeno a un substrato.

De forma análoga, en los últimos años un gran número de trabajos^{65,66,67,68,69} se han concentrado en estudiar los procesos de conversión de luz en energía eléctrica, mediante la modificación de nanocristales del TiO₂ con sensibilizadores que generalmente son

^{63.} Lim, B.; Holm, R. J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 1920.

^{64.} Gunter, M.; Turner, P. Coord. Chem. Rev. 1991, 108, 115.

⁶⁵ Treadway, J.; Moss, J.; Meyer, T. Inorg. Chem. 1999. 38, 4386.

^{66.} Takeuchigk, K.; Thompson, M.; Pipes, D.; Meyer, T. J. Inorg. Chem. 1984, 23, 1845

^{67.} Gerli, A.; Reedijk, J.; Larin, M.; Specr, A. Inorg. Chem. 1995, 34, 1836.

^{68.} Kleverlaan, C.; Alebbi, M.; Argazzi, R.; Bignozzi, C. Inogr. Chem. 2000, 39, 1349.

^{69.} Bonhote, P.; Moser, J.; Humphry-Baker, R.; Vlachopoulos, N.; Zyreeruddin, S.; Walder, L.; Gratzel,

M. 1999, 121, 1324.

compuestos de coordinación.^{70,71,72,73} Los sensibilizadores mas destacados han sido los complejos de Ru(II), en cuyo caso el sensibilizador excitado, S* (esquema 10), para el caso de una celda fotoeléctrica, transfiere un electrón al semiconductor con un constante cinética de velocidad k_2 , en este caso el TiO₂ puede recombinar el electrón al transferirlo al sensibilizador en su estado fundamental, S, con una constante de velocidad k_3 , o en su defecto el TiO₂ puede transferirlo al conductor, para así generar la corriente electrónica.



Esquema 10. Conversión de luz a energía eléctrica, por nanocristales de TiO₂ sensibilizados

De acuerdo a los procesos descritos anteriormente los semiconductores como el TiO_2 pueden servir como agentes de transferencia electrónica. Adicionalmente otra característica importante de éstos sistemas es su estabilidad en solventes orgánicos y en electrolitos, que permiten garantizar la estabilidad de un complejo unido al semiconductor mediante enlaces éster. Además, el sensibilizador puede liberarse de la superficie por tratamiento alcalino, suministrando un método para cuantificar el recubrimiento de la superficie. En estos sistemas la matriz funciona como: i) soporte de los sensibilizadores,⁷⁴ ii) como medio de transporte de carga originada a partir de los

^{70.} Ghanem, R.; Xu, Y.; Pan, J.; Hoffman, T.; Anderson, J.; Polivra, T.; Pascher, T.; Styring, S.; Su, L.; Sundstrom, V. Inorg. Chem. 2002, 41, 6258.

^{71.} Sjodin, M.; Styring, S.; Areimar, B.; Sun, L.; Hammarstrom, L. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 3932.

^{72.} Trammell, S.; Meyer, T. J. Phys. Chem. B. 1999, 103, 104.

^{73.} Bonhote, P.; Godniut, T.; Sophie, T.; Barhe, C.; Vlachopoulos, N.; Lenzmann, F.; Comte, P.; Gratzel, M. J. Phys. Chem. B. 1998, 102, 1498.

^{74.} Iliev, V. J. Photochem. Photobiol. A: Chem 2002, 151, 195

colorantes fotoexcitados^{75,76} y/o *iii*) como fuente de electrones generados a partir de su banda de valencia, cuando son excitados a la banda de conducción por una energía igual o mayor a 3,2eV ($\lambda \le 380$ nm).^{77,78}

En este trabajo, se sintetizaron complejos de dioxomolibdeno (VI) del tipo Mo^{VI}O₂(L)₄ (donde L = SCN, ácido nicotínico) y se anclaron sobre la superficie del TiO₂ (30% p/p) con el fin de evaluar su capacidad oxidativa sobre la trifenilfosfina. De igual forma se obtuvieron sus análogos reducidos Mo^{IV}O (L)₄ (donde L = SCN y ácido nicotínico) y Mo^{IV}O(L)₄/TiO₂ con el objeto de estudiar los procesos de oxotransferencia desde DMSO, aprovechando las propiedades espectrales tanto de los centros de oxomolibdeno(IV), como de la matriz semiconductora; mediante irradiación con luz ($\lambda \ge 380$ nm) en condiciones ambientales de presión y temperatura. Además, bajo las mismas condiciones se evaluó la capacidad catalítica de los dioxo complejos de Mo(VI) libres y anclados, en la foto-oxidación del ciclohexeno empleando como oxodonor oxígeno molecular (O₂)

La caracterización cuantitativa de este tipo de procesos fotoestimulados requiere de un protocolo apropiado para comparar las actividades de los catalizadores. En las tres últimas décadas se ha incrementado el estudio del comportamiento fotoquímico en sistemas catalíticos heterogéneos.^{79,80,81} Esto ha llevado a la producción de un gran número de datos experimentales que describen los mecanismos fotocatalíticos que tienen lugar en las interfases gas/sólido y líquido/gas. Algunos parámetros son sugeridos para la descripción de estos sistemas,^{82,83} uno de ellos es la eficiencia fotónica (η, ecuación

⁷⁵. He, J.; Benkö, G.; Korodi, F.; Polivka, T.; Lomoth, R.; Ákemark, B.; Su, L.; Hagfeldt, A.; Sundström, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124,4922

^{76.} Ehret, A. Stuhl, L. Spitler, M. J. Phys. Chem. B 2001, 105, 9960

^{77.} Hoffmann, M. Martin, S. Choi, W. Bahnemann, D. Chem. Rev. 1995, 95, 69

^{78.} Hagfeld, A. Grätzel, M. Chem. Rev. 1995, 95, 49

^{79.} Demas, J.; Bowman, W.; Zalewski, E.; Velapoldi, R. J. Phys. Chem. 1981, 85, 2766.

^{80.} Kamat, P. Chem. Rev. 1993, 93, 267.

^{81.} Serpone, N.; Salinaro, A. Pure Appl. Chem. 1999, 71,303

⁸² Emeline, A.; Salinaro, A.; Serpone, N. J. Phys. Chem. 2000, 104, 11202.
1), la cual se define como la relación entre el número de moléculas formadas o degradadas por unidad de tiempo, y el número de fotones que actúa sobre el sistema a una longitud de onda dada. Es decir, la eficiencia se refiere a la velocidad de reacción normalizada de cuantas moléculas son transformadas por fotón en el medio.

$$\eta = \frac{\text{moles de moléculas transformadas/unidad de volumen/unidad de tiempo}}{\text{moles de fotones incidentes/unidad de volumen/unidad de tiempo}}$$
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.⁸¹

$$\Phi = \frac{\text{moles de moléculas transformadas/unidad de volumen/unidad de tiempo}}{\text{moles absorvidos por el catalizador/volumen/unidad de tiempo}} \quad \text{Ecuación 2}$$

Estos parámetros se han determinado con el fin de describir y caracterizar cuantitativamente la actividad fotocatalítica de muchos sistemas heterogéneos. Se ha estudiado la dependencia del rendimiento cuántico y la eficiencia fotónica con respecto a la superficie de semiconductores como el TiO₂,^{84,85,86,87} su estructura cristalina,^{88,89,90} tamaño de partícula,⁹¹ y porosidad;^{88,89} además son la base del estudio del mecanismo de foto-reacciones que involucran radicales para la oxidación/reducción de contaminantes inorgánicos,^{92,93} y orgánicos.^{94,95,96}

^{83.} Cornu, C. Photocatalysis Under Periodic Illumination. Thesis Ph. D, California Institute Of Technology, California, 2002.

^{84.} Emeline, A.; Ryadchuk, V.; Serpone, N. J. Phys. Chem. B. 1999, 103, 1216.

^{85.} Xu, Y.; Langford, C. J. Phys. Chem. B. 1997, 101, 3115.

^{86.} Emeline, A.; Lobyntseva, E.; Ryabchuk, V.; Serpone, N. J. Phys. Chem. B. 1999, 103, 1325.

^{87.} Hoffmann, M.; Martin, S.; Choi, W.; Bahnemann, D. Chem. Rev. 1995, 95, 69.

^{88.} Sclafani, A.; Palmisano, L.; Schiavello, M. J. Phys. Chem. 1990, 94, 829.

^{89.} Serpone, N.; Lawless, D.; Khairuldinov, R. J. Phys. Chem. 1995, 99, 16655.

^{90.} Chen, D.; Ray, A. Appl. Catal. B. Environm. 1999, 23, 143.

^{91.} Fretwell, P.; Douglas, P. J. Photochem. Photobio. A: Chem. 2001, 143,229.

^{92.} Suzuki, K. *Photocatalytic Purification And Treatment Of Water And Air*, Al-Akabi (Eds.), Elseiver Science Publishers: Amsterdam, 1993.

La actinometría química es el método más utilizado en la medición del flujo fotónico (por su respuesta) a longitudes de onda que abarcan la región ultravioleta y/o visible del espectro. Este método requiere de un sistema con un rendimiento cuántico conocido y además debe experimentar cambios químicos por fotoexcitación (por ejemplo, reacciones redox). Entre los métodos más empleados se encuentran el del ferrioxalato $(Fe[(C_2O_4)_3]^{3-}$; para la región 200-256nm), ^{97, 98, 99, 100, 101} sales de Reinecke $([Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^-$; 350-670 nm),^{89, 102} uranil oxalato $([UO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$; 208-425 nm),^{103,104} cationes de tris(2,2-bipiridina)Ru(II),¹⁰⁵ abercromo 540 (310-470 nm y 436-546 nm)⁸³ y *o*-nitrobenzaldehido (NBA; 300-410 nm),¹⁰⁶ entre otros. El sistema más empleado es la sal de ferrioxalato debido a su sensibilidad, fácil uso y amplio rango espectral de fotoactividad. De esta forma, el flujo incidente (I_o) puede ser determinado por medio de la conversión fotoquímica del ión ferrioxalato en Fe(II), como fue descrito por Calvert y Pitts⁹⁷ según la siguiente reacción:

$$[\operatorname{Fe}(C_2O_4)_3]^{3-} + H_3O^+ \longrightarrow [\operatorname{Fe}(C_2O_4)]^+ + 2(C_2O_4)^{2-}$$
$$[\operatorname{Fe}(C_2O_4)]^+ + h\nu \rightarrow \operatorname{Fe}^{2+} + (C_2O_4)^-$$

Esquema 11. Reacciones de reducción del Fe³⁺ por acción de luz.

La velocidad de producción de los iones Fe^{2+} puede ser determinada espectroscópicamente a 510 nm después de formar un complejo con la 1,10-

⁹³ Ranjit, K.; Viswanathen, B. J. Photochem. Photobiol. A.: Chem. 1997, 108, 73.

^{94.} Gerisher, H.; Heller, A. J. Phys. Chem. 1991, 95, 5261.

^{95.} Karakitsou, K.; Verykios, X. J. Phys. Chem. 1993, 97, 1184.

^{96.} Millis, A.; Le Hunter, S. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1997, 108,1.

^{97.} Calvert, J.; Pitts, N. Photochemistry, Willey, New York, 1966, P780.

^{98.} Nussubaum, M.; Nekimken, H.; Nieman, T. Anal. Chem. 1987, 59, 211.

^{99.} Cooper, G.; Degraff, B. J. Phys. Chem. 1971, 75, 2897.

^{100.} Calabrese, G.; Christian-Maillet, L. Anal. Chem. 1992, 64, 120.

^{101.} Harris, P.; Hawley, M.; Chetrik, M. Ind. Eng, Chem. Proc. 1970, 9, 540.

^{102.} Wegner, E.; Adamson, A. J. Am. Chem. Soc. 1966, 88, 394.

^{103.} Parkhurs, F.; Forbes, G. J. Am. Chem. Soc. 1933, 55, 4459.

^{104.} Leighton, W.; Forbes, G. J. Am. Chem. Soc. 1930, 52, 3139.

^{105.} Demas, J.; Mcbride, R.; Harris, E. J. Phys. Chem. 1976, 80, 2248.

fenantrolina. Esta velocidad corresponde al producto de la luz incidente (I_o), el rendimiento cuántico (Φ_{Fe}^{3+}), y la fracción de luz absorbida por el compuesto (f_{Fe}^{3+}):

$$\frac{d\left[\mathrm{Fe}^{2+}\right]}{dt} = \mathrm{I_o}\Phi_{\mathrm{Fe}^{2+}}f_{\mathrm{Fe}^{3+}} \quad \text{Ecuación 3}$$
$$f_{\mathrm{Fe}^{3+}} = 1 - \frac{\mathrm{I}}{\mathrm{I_o}} \quad \text{Ecuación 4}$$

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:

$$\alpha = \log\left(\frac{I}{I_o}\right) = \xi b \left[Fe^{3+}\right]$$
 Ecuación 5

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

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

reemplazando en 3:

$$I_{o} = \frac{d[Fe^{2+}]}{dt} \left(\frac{1}{\Phi_{Fe^{2+}}}\right) \left(\frac{1}{1 - 10^{-\text{B}[Fe^{3+}]}}\right) \qquad \text{Ecuación 7}$$

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 8:

$$I_{o} = \frac{k_{o}}{\Phi_{Fe^{2+}}} \quad \text{Ecuación 8}$$

En este trabajo, se empleó el método de ferrioxalato para determinar el flujo fotónico incidente en el medio de reacción (longitudes de onda \geq 380 mn), donde se llevaron a

^{106.} Willet, K.; Hites, R. J. Chem. Educ. 2000, 77, 900.

cabo las foto-reacciones tanto de la reducción del DMSO como la oxidación del ciclohexeno, con el fin de obtener la eficiencia fotónica en éstos procesos fotoquímicos.

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1 REACTIVOS.

Los siguientes reactivos se utilizaron en este trabajo: Molibdato de sodio (Merck), Tiocianato de potasio (Merck), Ácido Nicotínico (Aldrich), Trifenilfosfina (Aldrich), Ciclohexeno (Merck), Tolueno (Aldrich), Patrones de los productos de oxidación de Ciclohexeno (Aldrich), Diclorometano (Mallinckrood), Tetrahidrofurano (Merck), Acetato de etilo (Aldrich), Acetonitrilo (Merck), Dimetilsulfóxido (Aldrich), HCl 37% (EM Science), Hidróxido de sodio (Merck), H₂SO₄ (EM Science), Oxalato de potasio (Merck), Cloruro de hierro (III) hexahidratado (J.T. Baker), 1,10-fenantrolina (Aldrich), Sulfato de hierro (II) heptahidratado (Carlo Erba). El TiO₂ (Degussa P25; 80% anatasa y 20% rutilo)) se utilizó como soporte.

2.2 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

2.3.1 Síntesis de los complejos del tipo dioxo-molibdeno (VI)

El complejo [$Mo^{VI}(O)_2$ (SCN)₄][PPh₄]₂ (1) se obtuvo de acuerdo al procedimiento propuesto por Arzoumanian,^{53,52} el cual se describe de la siguiente forma: una solución acuosa de 50 mL de Na₂MoO₄ (3.09 g, 15 mmol) con KSCN (6.31 g, 65 mmol) se adicionaron, bajo agitación constante, a 60 mL de una solución 1N de HCl. La solución amarilla resultante se agitó durante 1 hora y se mezcló con una solución de PPh₂Cl (12 g, 32 mmol) en 70 mL de CH₂Cl₂. Luego de 5 minutos de agitación, se separó la capa orgánica, se secó con MgSO₄ y se concentró a aproximadamente a 40 mL. El precipitado naranja resultante se filtró y recristalizó con una mezcla acetato de etilo/CH₂Cl₂ (rendimiento del 70%). El complejo $[Mo^{VI}(O)_2(ac. nic)_4]Na_2$ (ac. nic.= ácido nicotínico) (2) se preparó partiendo de una mezcla acuosa de Na₂MoO₄ (2.4 mmol) y KSCN (9.6 mmol), se adicionó lentamente a una solución 1N de HCl (9.6 mmol). A la solución amarilla resultante, se añadió el ácido nicotínico (9.6 mmol) disuelto en agua y se agitó constantemente hasta la obtención de un sólido blanco.¹⁰⁷ El producto final fue filtrado y lavado con agua. (rendimiento $\approx 80\%$)

2.2.2 Síntesis de los complejos del tipo oxo-molibdeno (IV)

El complejo [Mo^{IV}O(SCN)₄][PPh₄]₂ (3) se preparó de la siguiente forma: una solución de Mo^{VI}O₂(SCN)₄ (3.44 mmol) en CH₂Cl₂/acetonitrilo, fue tratada con trifenilfosfina (13.7 mmol). El sistema se llevó a reflujo durante 5h. Los compuestos volátiles se removieron por rotaevaporación. El residuo violeta fue lavado con acetonitrilo, para retirar el PPh₃O, y recristalizado con una mezcla de acetato de etilo/CH₂Cl₂, para obtener el producto rojo. (Rendimiento $\approx 82\%$).

El complejo [Mo^{IV}O(ac. nic)₄][Na]₂ (4) se preparó de la siguiente forma: en una solución de trifenilfosfina (3.5 mmol) en THF se suspendió el complejo 2 (1 mmol) y se llevó a reflujo durante 5 h. El sólido marrón obtenido se filtró y se purificó con acetonitrilo. (Rendimiento $\approx 60\%$).

2.2.3 Anclaje de los complejos dioxo-Mo^{VI} (1,2) y Mo^{IV}O (3,4) sobre el TiO₂.

 $Mo^{VI}(O)_2(SCN)_4/TiO_2$ (1a). El semiconductor se suspendió en HCl (37%) y luego de 4 horas de agitación se secó por rotaevaporación. El semiconductor seco, se adicionó en la solución del complejo 1 en diclorometano (10mM). Se dejó en agitación durante 4 horas,¹⁰⁸ se filtró y se lavó con CH₂Cl₂. La cantidad de complejo anclado se determinó

¹⁰⁷. Butcher, R.; Gunz, H.; Maclagan, R.; Kipton, H.; Powell, J.; Wilkins, C.; Hian, Y. J. C. S. Dalton, **1975**,1223.

¹⁰⁸. Hara, K.; Horichi, H.; Katoh, R.; Sigh, L.; Sugihara, H.; Sayama, K.; Murata, S.; Arakawa, H. J. *Phys. Chem. B.* **2002**, 106, 374.

por espectrofotometría UV/vis tomando una muestra inicial antes de la adición del semiconductor en la solución de CH_2Cl_2 (A_o) y luego de las 4 horas de agitación (A_f). La cantidad de complejo 1 anclado sobre el TiO₂ se cuantificó por diferencia de absorbancia (A_o-A_f).

 $Mo^{VI}O_2(ac. nic)_4/TiO_2$ (2a). En una solución acuosa de HCl 2.5 N del complejo 2 (10 mM) se suspendió el semiconductor (0.5 g) por agitación magnética durante 2 h. La cantidad de complejo anclado se determinó por desorción en NaOH 2 M y el líquido sobrenadante se analizó por espectrofotometría UV/vis.

 $Mo^{IV}O(SCN)_4/TiO_2$ (3a). El anclaje del complejo 3 se realizó siguiendo el mismo procedimiento empleado para anclar el complejo 1. La cantidad de complejo anclado se determinó por diferencia de absorbancia (A_o-A_f) mediante espectrofotometría UV/vis.

 $Mo^{IV}O(ac. nic)_4/TiO_2$ (4a). El proceso para el anclaje de 4 fue el mismo que se empleó con el complejo 2. La cantidad de complejo anclado se determinó por desorción en NaOH 2 M y el líquido sobrenadante se analizó por espectrofotometría UV/vis.

2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE DIOXO-Mo^{VI} (1,2) y Mo^{IV}O (3,4) LIBRES Y ANCLADOS

Los complejos de Mo(VI) y Mo(IV) libres y anclados se caracterizaron mediante las siguientes técnicas espectroscópicas: espectrofotometría UV/vis (HP-8453) análisis IR y ATR (Perkin Elmer), análisis de Resonancia Raman (Perkin Elmer GX NIR-FT Raman; 1064 nm). En el caso de los complejos anclados se la solución sobrenadante del complejo de molibdeno se analizó por espectrofotometría UV-vis.

2.4 FOTORREACTOR Y FUENTE DE LUZ.

Una lámpara de halógeno OSRAM de 120 V recubierta por una celda pirex (remueve radiación UV), fue sumergida dentro de un reactor tipo cilíndrico anular, con capacidad de 200 mL, rodeado por una chaqueta de agua de enfriamiento, figura 6. Un filtro de agua circundante en la celda pirex remueve las trazas de radiación menor a 300 nm y ayuda a mejorar la homogeneidad de la distribución de la intensidad de luz.^{109,110} Gracias al enfriamiento la temperatura en el medio de reacción se mantuvo en 20 ± 2 °C.



Figura 6. Esquema del fotorreactor. (1) Filtro de agua; (2) Chaqueta de enfriamiento de agua; (3) Lámpara de halógeno; (4) Termocupla; (5) Entrada de gas (aire o N_{2} , según reacción); (6) Masa de reacción; (7) Barra de agitación

El flujo fotónico incidente se determinó por actinometría química usando la sal de ferrioxalato de potasio $[K_3Fe(C_2O_4)_3]$ según el procedimiento recomendado por Calvert y Pitts⁹⁷ y Hatchard y Parker¹¹¹ (ver anexo 1). De esta forma, la intensidad de luz

^{109.} Lettman, C.; Hinrichs, H.; Maier, W. Angew Chem. Int. Ed. 2001, 40, 3160.

^{110.} Wei, T.; Wan, C. Ind. Eng. Chem. Res. 1991, 30, 1293.

^{111.} Hatchard, G.; Parker, C. Proc. R. Soc. London, A 1956, 235, 518

utilizada en los experimentos fue alrededor de 2.56 μ EinsteinL⁻¹s⁻¹ en el rango de longitud de onda de 380-560 nm.

2.5 REACCIONES DE OXOTRANSFERENCIA.

Para evaluar la capacidad oxodonora de los complejos de dioxoMo(VI) (1 y 2) libres y anclados (1a y 2a) se empleó como sustrato la PPh₃ en atmósfera de N₂. La capacidad oxoaceptora de los complejos de Mo(IV)O libres (3, 4) y anclados (3a, 4a) se determinó mediante la reducción del DMSO en oscuridad y bajo irradiación con $\lambda \ge 380$ nm bajo ambiente de N₂. Finalmente, se estudió la oxidación del ciclohexeno por medio de los complejos de dioxo-molibdeno(VI) anclados sobre el TiO₂, en oscuridad y bajo irradiación ($\lambda \ge 380$ nm), en condiciones ambientales de presión y temperatura (y con burbujeo constante de aire). Todas las reacciones de oxotransferencia se llevaron a cabo utilizando como solvente el CH₂Cl₂, en agitación constante y manteniendo la temperatura en 20 ± 2 °C durante el tiempo de reacción.

El seguimiento de las reacciones se realizaron por GC/MS utilizando GC HP-6890, equipado con una columna HP-5 con fase estacionaria de fenil-metil siloxano (30 m x 0.25 diámetro interno) y un detector FID y un GC Angilent 6890 equipado con una columna HP-5 (100 m, 0.32 mm, 0.25 μ m) acoplado a un detector MS por bombardeo de electrones (Angilent 5973). En todos los casos se utilizó el tolueno como estándar interno.

2.5.1 Oxidación de la Trifenilfosfina con $Mo^{VI}O_2(L)_4$ (L= -SCN, ac. nic.) libres (1 y 2) y anclados (1a y 2a).

Se empleó una relación molar del centro de Mo^{VI}:PPh₃ de 1:2. La formación de OPPh₃ se siguió por TLC con el uso de acetato de etilo como fase móvil. En todos los casos, el producto fue diferenciable del reactante. La aparición de la banda del producto oxidado se identificó por espectrometría IR-FT. El cambio en el catalizador en solución, se

monitoreó por espectrofotometría UV/vis (se tomaron muestras en intervalos de 30 min durante las dos horas de reacción).

2.5.2 Reacciones de $Mo^{IV}O(L)_4$ (L= -SCN, ac. nic.) libres (3 y 4) y anclados (3a y 4a) con DMSO.

La relación molar del centro de Mo^{IV}:DMSO fue 1:5. La disminución de DMSO se siguió por cromatografía de gases utilizando como estándar interno tolueno. Las reacciones se realizaron en oscuridad y bajo irradiación UV/vis ($\lambda > 380$ nm) en dos horas de reacción.

2.5.3 Reacciones de $Mo^{VI}O_2(L)_4$ (L= -SCN, ac. nic.) libres y anclados (1a y 2a) con Ciclohexeno.

En las reacciones de oxidación del ciclohexeno se utilizó la relación molar de centro de Mo(VI):ciclohexeno de 1:4. Las reacciones en la oscuridad y bajo irradiación con luz UV-visible, se llevaron a cabo durante 4 horas, a temperatura ambiente $(20 \pm 2 \,^{\circ}C)$ y con atmósfera de aire. Se realizaron pruebas sin catalizador y con el TiO₂ sin funcionalizar (como blancos). El curso de la reacción se monitoreo por cromatografía de gases utilizando como estándar interno el tolueno. El seguimiento de la reacción se realizó tomando muestras a intervalos de 30 minutos. Las primeras dos horas de reacción se desarrollaron en la oscuridad. Seguidamente, se procedió con las reacciones inducidas con luz UV/vis ($\lambda > 380$ nm) durante las 4 horas siguientes.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los espectros FT-IR(KBr) del complejo de dioxo-molibdeno(VI) libre (1, figura 7) muestran las bandas características, similares a las reportadas por la literatura.^{52,53} Una dupleta alrededor de υ = 2056, 2100 cm⁻¹ indica las vibraciones de elongación del grupo –NCS y un par de bandas fuertes en el rango entre 920 y 884 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de estiramiento del grupo Mo=O. (ver anexo 2). En el espectro de absorción UV/vis se apreciaron dos bandas a 277 y 350 nm debidas a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y n $\rightarrow \pi^*$ del grupo Mo^{VI}O₂, respectivamente.



Figura 7. Complejos de dioxo-molibdeno(VI) 1 y 2

Los corrimientos Raman y los FT-IR obtenidos a partir del complejo dioxo-Mo(VI) (**2**, figura 7), muestran también bandas típicas de la presencia del grupo Mo=O: las dos bandas fuertes entre 960 y 890 cm⁻¹ son atribuidas a las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico del grupo Mo=O, respectivamente. Una tercera banda mediana a 383 cm⁻¹ es originada por las vibraciones fuera del plano del mismo grupo.¹⁰⁷ Una dupleta a 217 cm⁻¹ (fuerte) y a 193 cm⁻¹ (media) son asignadas a los modos de vibración en el plano del grupo Mo-L (cuando L=N); de igual forma la presencia de una banda

media a 1415 cm⁻¹ (raman) y una fuerte 1416cm⁻¹ (FT-IR) indican la presencia de enlaces C=C del esqueleto piridínico. Las bandas a 3107 y alrededor de 1632 cm⁻¹, en los espectros raman e IR, son asignadas al grupo sustituyente COOH de la piridina. El espectro UV/vis del complejo dioxo-Mo(VI) (2), muestra una banda de absorción alrededor de 225 nm característica de transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y un grupo de bandas cercanas a 270 nm (observadas también en el ácido nicotínico), pueden ser asignadas a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ del par electrónico desapareado del oxígeno, ya sea del grupo Mo=O ó del C=O del grupo carboxílico sustituyente.

Estos datos evidencian la presencia del grupo $Mo^{VI}O_2$ y del ácido nicotínico coordinando con el átomo de molibdeno central por el enlace Mo-N en el sistema $[Mo(VI)(O)_2($ ácido nicotínico)_4 $]Na_2$ (anexo 3).



Figura 8. Complejos de dioxo-molibdeno(VI) libres y anclados (1a y 2a)

La figura 9A, compara los espectros de IR-ATR tomados a la superficie del TiO₂, Mo(VI)O₂(SCN)₄ (1) y de Mo(VI)O₂(SCN)₄/TiO₂ (1a) (anexo 2, 4 y 10). El complejo libre muestra una banda a 2056 cm⁻¹ (fuerte) debido a las vibraciones de elongación del grupo libre –NSC, mientras que el sistema anclado muestra una banda a 2081cm⁻¹ cuyo corrimiento (+25 cm⁻¹); esa diferencia refleja el aumento en las frecuencia de vibración en el grupo, presumiblemente por la formación de un nuevo enlace –NC-S-Ti⁴⁺ (1a, Figura 8). Paralelamente, el espectro del TiO₂ sin funcionalizar, no muestra dichas bandas.

La figura 9B, compara los espectros FT-IR (pastilla KBr) en la región 1750-2250 cm⁻¹ (anexo 2, 4 y 10) de los mismos sistemas. En ellos se observa que para el sistema

 $Mo^{(VI)}O_2(SCN)_4/TiO_2$ (1a) la aparición de la banda a 2050 cm⁻¹, indica que se trata de los grupos –NCS, coordinantes con el Mo(VI), que no están adheridos a la superficie de TiO₂. La cantidad de complejo anclado se determinó mediante espectroscopia UV, por diferencias en la absorbancia (a 350 nm), obteniéndose 2 mmol de (1)/gTiO₂ equivalente a 30% p/p.



Figura 9. (A) Espectros IR-ATR del TiO₂, $Mo(VI)O_2(SCN)_4$ (1) y de $Mo(VI)O_2(SCN)_4/TiO_2$ (1a) (B). Espectros IR (pastilla KBr) de los complejos (1) y (1a) y del TiO₂ en la región 1750-2250 cm⁻¹

La figura 10 compara los espectros Raman obtenidos del TiO₂, el complejo Mo(VI)O₂(ac. nic)₄ (**2**) y el Mo^{VI}O₂(ac.nic)₄/TiO₂ (**2a**, figura 8b). El espectro del TiO₂ muestra sus bandas características: 143, 397, 512 y 638 cm⁻¹, estas mismas bandas aparecen en el sistema soportado, y además, se observan dos señales propias de las vibraciones simétricas de estiramiento del grupo Mo=O a 960 y 820 cm⁻¹. Mostrando entonces que el complejo (**2**) se encuentra soportado sobre la superfície del semiconductor.

Los espectros FT-IR (KBr) del complejo de oxo-Mo(IV) libre (**3**) (anexo 6) muestran las bandas que corresponden al grupo NCS (υ = 2039, 1090 cm⁻¹), similares al compuesto de partida (**1**). En la figura 11A se observan los cambios en la señal correspondiente a las vibraciones del grupo Mo^{VI}O₂ \rightarrow Mo^{IV}O, alrededor de 950 cm⁻¹. De igual forma, se determinó el cambio en la misma región (figura 11B) debida a las nuevas vibraciones Mo(IV)-O (υ = 922 cm⁻¹) del complejo Mo^{IV}O(acido nicotínico)₄ (**4**, anexo 7). Además, se observó que se conservaron las señales propias del anillo piridínico (υ = 1417 cm⁻¹) y del sustituyente carboxílico (υ = 3110, 1628 cm⁻¹).



Figura 10. Comparación de los espectros Raman de los sistemas: TiO₂, Mo^(VI)O₂(acido nicotínico) libre(2) y anclado (2a).

En los espectros UV/vis de los complejos **3** y **4** (anexo 6 y 7) se observan las bandas típicas de los complejos de oxomolibdeno (IV) ($Mo^{IV}O_2(SCN)_{4 \ \lambda \ max} = 460 \ nm \ y Mo^{IV}O_2(ac. nic)_{4 \ \lambda \ max} = 550, 680 \ nm$). Estas bandas corresponden a transiciones electrónicas d-d, las cuales no son observadas en los complejos de Mo^{VI} (**1** y **2**). Así, la interconversión de $Mo^{VI} \rightarrow Mo^{IV}$ puede seguirse por el cambio en la absorbancia, en estas longitudes de onda.

Finalmente, en los espectros IR- ATR del sistema anclado de Mo(IV)O(SCN)₄ (**3a**), muestra la aparición de la banda correspondiente al grupo SCN alrededor de 2050 cm⁻¹ (anexo 8). Similarmente, en el espectro FT-IR (pastilla KBr) tomado para el sistema Mo(IV)O(ac. nic.)/TiO₂ (**4a**) se observa la aparición de la banda del grupo Mo-O (υ = 927 cm⁻¹, anexo 9). Estas evidencias indican la presencia de los complejos **3** y **4** en la superfície del semiconductor.



Figura 11. Comparación entre los espectro IR (KBr) en la región alrededor de 950 cm⁻¹ de los sistemas: (A) Mo(VI)O (1 y 3) y (B) Mo(IV)O₂ (2 y 4)

3.2 REACCIONES DE OXOTRANSFERENCIA

3.2.1 Transferencia de oxígeno a la trifenilfosfina.

La capacidad de los sistemas $MoO_2(L)_4$ y $MoO_2(L)_4/TiO_2$ (L = SCN y ac. nic) para transferir un átomo de oxígeno hacia el sustrato fue evaluada a través de la oxidación de la PPh₃ en diclorometano.



Figura 12. Comparación entre los espectro IR (pastilla KBr) en la región alrededor de 1200 cm⁻¹ de la PPh₃ y del OPPh₃.

La figura 12, compara el espectro IR de la trifenilfosfina y un espectro típico de los productos de oxidación del sustrato (OPPh₃) utilizando estos catalizadores. Se observa la aparición de la banda de vibración de elongación del grupo P=O a 1197 cm⁻¹ (anexo 11).

De acuerdo a lo reportado por la literatura,^{52,53} el anión de dioxotiocianatomolibdeno (1) mostró ser un importante agente oxodonor, según el esquema 12:

$$Mo^{VI}(O)_2(L)_4 + PPh_3 \rightarrow Mo^{IV}O(L)_4 + OPPh_3$$

1. L = SCN
3. L = SCN
3. L = SCN
4. L = ac. nic.

Esquema 12 Oxidación de la trifenilfosfina por los complejos 1 y 2.



Figura 13. Cambio espectral con el tiempo de reacción de los complejos $MoO_2(L)_4$ y $MoO_2(L)_4/TiO_2$ con la PPh₃ en CH₂Cl₂ a temperatura ambiente. (A) $MoO_2(SCN)_4$; (B) $MoO_2(ac nic)_4$.

La reacción fue monitoreada espectrofotométricamente, como muestra la figura 13A (donde se observa el incremento de la banda con el tiempo de reacción), obteniéndose un rendimiento de conversión a Mo^{IV} del 78 %. De igual forma, el complejo **2** realizó la transferencia de oxígeno manifestándose en la aparición de las bandas en 550-680 nm (figura 13B). Para este sistema se obtuvo un rendimiento de Mo^{IV} de 65%. Para los complejos anclados sobre la matriz semiconductora se observó un cambio espectral similar, luego de su desorción a pH básico. Al cabo de las 2h de reacción la transformación del centro activo fue 42% para MoO₂(SCN)₄/TiO₂ y 46% para MoO₂(ac nic)₄/TiO₂. Estos resultados indican que los nuevos sistemas (**2**, **1a** y **2a**), a pesar de encontrarse en una fase diferente a la del sustrato y de estar inmobilizados sobre el TiO₂, llevan a cabo la transferencia estequiométrica de átomos de oxígeno, desde sus centros activos de Mo^{VI}=O al sustrato. (esquema 13).



Esquema 13. Reacciones de transferencia de oxígeno de los sistemas anclados 1a y 2a.

3.2.2 Transferencia de oxígeno desde el DMSO

Con el fin de evaluar la capacidad oxoaceptora de los nuevos sistemas (complejos **3**, **4**, **3a** y **4a**), se estudió la transferencia de átomos de oxígeno desde el DMSO hacia los centros de Mo^{IV} según los esquemas 12 y 13. La figura 14 muestra la lenta disminución del DMSO en función del tiempo para cada uno de los sistemas en oscuridad. Estos resultados reflejan la dificultad para llevar a cabo la oxotransferencia, dadas las condiciones de trabajo: baja relación sustrato/catalizador¹⁸ (0.2), temperatura ambiente¹² y tiempo de reacción (120 min).¹¹ Sin embargo, los porcentajes de conversión al DMS en los nuevos sistemas (libres y anclados) oscilaron entre el 3% y el 9%.

 $Mo^{IV} O(L)_4 + DMSO \rightarrow Mo^{VI}(O)_2(L)_4 + DMS \quad (2)$ 3. L = SCN 4. L = ac. nic 4a. L = ac. nic. Esquema 14. Reducción del DMSO por los complejos de oxo-Mo(IV)



Figura 14. Reducción del DMSO en función del tiempo. Condiciones experimentales: relación DMSO/complejo = 0.2, 25 mL CH₂Cl₂, T=20±2 °C, en oscuridad.

Un incremento significativo en la reducción estequiométrica del DMSO se presentó cuando los sistemas de Mo^{IV} se irradiaron con $\lambda \ge 380$ nm (figura 15). Para Mo^{IV}O(SCN)₄/TiO₂ y Mo^{IV}O(ac nic)₄/TiO₂ la reacción se completó en menos de 20 minutos. Mientras que, para los sistemas libres (**3 y 4**), luego de 2 horas de irradiación, se observó un incremento del 7% en la reducción con respecto a la reacción en oscuridad.

Con el fin de cuantificar los resultados de iluminación se evaluó la eficiencia fotónica (η) , la cual se define como el número de moles de moléculas degradadas por mol de fotones incidentes (ecuación 1),

$$\eta = \frac{(-dC/dt)_{t=0}}{I_0}$$
 (Ecuación 1)

donde I_o es el flujo fotónico incidente por unidad de volumen (I_o = 2.56 μ Einstein L⁻¹S⁻¹) y (-dC/dt)_{t = 0} es la velocidad de reacción inicial, suponiendo una cinética de orden cero en los primeros 30 minutos de reacción.



Figura 15. Reducción del DMSO en diclorometano bajo irradiación UV/vis (λ >380 nm) por complejos de oxomolibdeno (IV) libres y anclados. Condiciones experimentales: relación molar DMSO/catalizador = 0.2, T = 20 ± 2 °C, $\lambda \ge$ 380 nm.

La figura 16 compara la eficiencia fotónica de la reducción del DMSO por los complejos de Mo^{IV} libres y anclados (**3, 4, 3a** y **4a**). La fotoactividad mostrada por los sistemas libres ($\eta = 0.12$ para **3a** y $\eta = 0.097$ para **4a**), indica que las propiedades electrónicas típicas de los complejos dioxomolibdeno(IV) están siendo aprovechadas (transiciones d-d), llevando presumiblemente a la transferencia de carga desde el centro de Mo hacia un buen electroaceptor como es el DMSO.

Así mismo, un aumento en la eficiencia fotónica se presentó cuando estos sistemas se anclaron sobre la matriz semiconductora. Estos resultados muestran que además de la transferencia de carga desde el centro de Mo, también se presenta una participación del TiO₂ en la transferencia de electrones hacia el DMSO (convirtiéndolo en una especie oxodonora mucho más efectiva) debido posiblemente al flujo electrónico generado por la activación del semiconductor con las trazas de UV provenientes de la fuente radiante ($\lambda \ge 380$ nm).



Figura 16. Eficiencia fotónica de la reducción del DMSO por los complejos de Mo^{IV} (**3, 4, 3a** y **4a**). Condiciones experimentales: relación molar DMSO/catalizador = 0.2, T = 20 ± 2 °C, $\lambda \ge 380$ nm.

3.2.3 Oxidación del Ciclohexeno.

Con el fin de aprovechar las propiedades de oxotransferencia mostradas por los sistemas $Mo(VI)O_2(L_4)$ (1, 2, 1a y 2a) frente a la PPh₃ y DMSO (bajo irradiación), se evaluó la capacidad oxidativa de los catalizadores empleando el ciclohexeno como sustrato.



Figura 17. Comparación entre la degradación del ciclohexeno por el complejo 1 a oscuras y bajo irradiación UV-visible ($\lambda > 380$ nm)

Los sistemas de dioxo-Mo (VI) (2, 1a y 2a) no mostraron actividad oxidativa en la oscuridad, luego de las cuatro horas de reacción. Sin embargo, con la sal de tetratiocianato dioxo-Mo(VI) (1) se observó un aumento en la velocidad de oxidación

del ciclohexeno. La figura 17 compara degradación del substrato a oscuras y bajo irradiación UV/vis con respecto al tiempo ($\lambda \ge 380$ nm). Se observa que bajo estas condiciones, la velocidad de oxidación del ciclohexeno es la misma. El epóxido fue el único producto en los dos casos (conversión $\cong 1\%$). Por tanto, el complejo **1** no realiza la oxotransferencia hacia el substrato por estímulo de la luz. El complejo Mo(VI)O₂(ac. nic)₄ no mostró actividad oxidativa bajo irradiación. En contraste, los sistemas que involucran al TiO₂ (**1a**, **2a**,) mostraron fotoactividades interesantes. (figuras 18 y 19)

El TiO₂, presentó una baja velocidad de oxidación (conversión 3% al cabo de las 4 horas). Mientras que, en los sistemas anclados (**1a**, **2a**) se observó un aumento significativo, determinándose una conversión del 7% para el sistema **1a** y del 12% para **2a** después de las cuatro horas de reacción.



Figura 18. Foto-oxidación del ciclohexeno por los sistemas 1, 1a y el TiO₂.

Un cambio en la selectividad fue observado en los sistemas de Mo(VI) anclados con respecto al TiO₂ que mostró una selectividad del 100% hacia la formación del epóxido. El complejo **1** anclado (figura 18), mostró una selectividad aproximada del 85% en la formación del 2-ciclohexen-1-ol y cercana al 15% hacia el epóxido Mientras que, en el

sistema $Mo^{VI}O_2(ac.nic.)_4/TiO_2$ (**2a**) la selectividad fue del 100% para la obtención del alcohol insaturado (figura 19).

El aumento en la velocidad de degradación y el cambio en la selectividad, muestran que, posiblemente hay un cambio en el mecanismo de oxotransferencia hacia el ciclohexeno, cuando los dioxo-complejos de Mo(VI) son soportados en la matriz semiconductora e irradiados con luz UV-vis.



Figura 19. Foto-oxidación del ciclohexeno por los sistemas 2, 2a, y el TiO₂.

Las figuras 20A y 20B, comparan las eficiencias fotónicas de cada uno de los sistemas (η) en la foto-oxidación del ciclohexeno y la formación fotocatalítica de cada uno de los productos, respectivamente, teniendo en cuenta que el flujo fotónico incidente sobre el sistema es de 2.56 µEinstein L⁻¹S⁻¹.

La eficiencia nula (η =0) en los sistemas libres, muestra que los centros Mo^{VI}=O no son activados oxidativamente por el flujo fotónico incidente, debido a que los fotones que llegan a partir de la fuente, no son lo suficientemente energéticos. En segundo lugar, la eficiencia mostrada por el TiO₂ (η =0.13) en la oxidación del ciclohexeno, muestra la generación de un flujo electrónico a partir de su banda de valencia gracias a las trazas ($\lambda \ge 380 \text{ nm}$) de radiación ultravioleta, muy posiblemente llevando a la activación del oxígeno gaseoso, reflejándose en la producción del óxido de ciclohexeno. Por último, el aumento en la foto-oxidación del ciclohexeno, por parte de los complejos de dioxo-Mo(VI) anclados ($\eta \ge 0.19$ para **1a** y $\eta \ge 0.23$ para **2a**) indica que existe un efecto de cooperación entre los complejos libres (**1** y **2**) y el semiconductor; en la formación de "especies" oxidativamente activas.



Figura 20. Eficiencia fotónica de los sistemas **1**,**1a**, **2**, **2a** y el TiO₂ en: **A.** la oxidación del ciclohexeno y **B.** formación de los productos (epóxido y 2-ciclohexen-1-ol).

Estas "especies" posiblemente pueden surgir a partir de la transferencia electrónica dirigida a: i) la activación grupo Mo=O, y/o, ii) la activación del O₂ en el medio. Si se trata de la primera opción, la selectividad mostrada hacia la formación del alcohol insaturado (η = 0.16, sistema 1a, η =0.22, sistema 2a) (figura 20B), se estaría dando un paso importante en el camino a la oxidación alílica de hidrocarburos por complejos análogos a las oxotransferasas, teniendo en cuenta las condiciones de trabajo: baja relación substrato:catalizador, el uso de oxígeno gaseoso como oxodonor, temperatura y presión ambiente.

4. CONCLUSIONES

Los nuevos sistemas libres [Mo^{VI}O₂(ac. nic.)₄] y anclados [Mo^{VI}O₂(L)₄(L =SCN, ac. nic)/TiO₂], tienen la capacidad de realizar la transferencia de átomos de oxígeno desde sus centros de dioxo-molibdeno(VI) hacia la trifenilfosfina. Sus análogos reducidos, (complejos **3**, **4**, **3a** y **4a**), son fotoquímicamente activos (a $\lambda \ge 380$ nm) en los procesos de oxotransferencia desde el DMSO hacia sus centros de Mo^{IV}O, en condiciones ambientales de presión y temperatura. En los sistemas anclados de Mo^{IV} sobre la matriz semiconductora, el TiO₂ participa en la transferencia electrónica con el centro de dioxo-Mo(VI) en el proceso redox con el dimetilsulfóxido, cuando es irradiado con luz UV/vis.

Los sistemas del tipo dioxo-molibdeno (VI) (1,2) soportados sobre la matriz semiconductora (TiO₂) están en capacidad de realizar la oxidación alílica del ciclohexeno, mediante la foto-generación y transporte cooperativo de un flujo electrónico, activando las "especies" oxidantes (posiblemente Mo^{VI}=O y/o O₂) que llevan a cabo el proceso redox, a condiciones ambientales de presión y temperatura.

5. RECOMENDACIONES

Evaluar la capacidad de fotogenerar electrones del sistema, mediante el montaje de celdas fotoeléctricas. De igual forma, continuar con la síntesis de compuestos del tipo (2), utilizando como ligandos orgánicos, compuestos que sean buenos conductores o transporten efectivamente electrones desde el semiconductor hacia el grupo oxo-Mo o viceversa. Tal es el caso de la bipiridinas y la fenantrolina, empleadas ya como parte de sistemas de fotogeneración electrónica. Por último, el marcaje isotópico (O¹⁸), sería una herramienta fundamental para determinar el origen del oxígeno presente en el sustrato luego del proceso redox.

6. ANEXOS

ANEXO 1.

Actinometría Química

El flujo fotónico incidente, I_o, se determinó por un método actinométrico estándar, basado en la conversión del ion ferrioxalato en Fe(II), como lo sugieren Calvert y Pitts, utilizando la ecuación A1 y los valores de $\Phi_{Fe^{2+}}$ (tabla A1)

$$I_o = \frac{k_o}{\phi_{Fe^{2+}}}$$
(A1)

LONGITUD DE ONDA	Concentración	Eficiencia Cuántica
(nm)	(M)	(mol formada/Einstein absorbido)
254	0,006	1,25
254	0,006	1,22
297	0,006	1,24
313	0,006	1,24
334	0,006	1,23
358	0,006	1,25
365	0,006	1,21
392	0,006	1,13
405	0,006	1,14
416	0,006	1,12
436	0,15	1,01
468	0,15	0,93
480	0,15	0,94
509	0,15	0,86
546	0,15	0,15
577	0,15	0,013

Tabla A1. Valores de rendimiento cuántico de la formación de Fe²⁺ sugeridos por Calvert y Pitts¹¹⁶

Determinación de [Fe^{2+}]. El flujo fotónico incidente se determinó inmediatamente después de la fotólisis de una solución de 200 ml ferrioxalato de potasio 0.006 M

[K₃Fe(C₂O₄)₃.3H₂O]. A determinados intervalos de tiempo, alícuotas de 100 μ L se analizaron por absorción UV/vis a 510 nm 1 h después de agregar 2 ml de una solución 0.1% de 1,10-fenantrolina. La velocidad de producción de Fe(II) se determinó utilizando una curva de calibración con patrones estándares predeterminados. La figura A muestra la curva de calibración utilizada para la determinación de la concentración de Fe²⁺.



Figura A. (A1) Espectro UV/vis de Fe^{2+} a diferentes concentraciones. (A2) Curva de calibración de Fe^{2+} a $\lambda = 510$ nm

ANEXO 2.

Espectros del complejo Mo^{VI}O₂(SCN)₄



ANEXO 3. Espectros del complejo Mo^{VI}O₂(ac. nic)₄



Espectro FT-IR



Espectro de Resonancia Raman



Espectro de UV/vis

ANEXO 4.

Espectros del complejo Mo^{VI}O₂(SCN)₄/TiO₂



Espectro de FT-IR



Espectro de IR-ATR

ANEXO 5.

Espectros del complejo Mo^{VI}O₂(ac. nic)₄/TiO₂



Espectro IR-ATR



Espectro

FT-IR

ANEXO 6.

Espectros del complejo Mo^{IV}O(SCN)₄



ANEXO 7.

Espectros del complejo Mo^{IV}O(ac. nic)₄



ANEXO 8.



Espectros del complejo Mo^{IV}O(SCN)₄/TiO₂

Espectro IR-ATR



Espectro FT-IR

ANEXO 9.

Espectros del complejo Mo^{IV}O(ac. nic)₄/TiO₂



Espectro IR-ATR



Espectro FT-IR

ANEXO 10.

Espectros del TiO₂



Espectro IR-ATR



Espectro FT-IR
ANEXO 11.



Espectros de la PPh₃ y OPPh₃

