

EPOXIDACIÓN FOTOINDUCIDA DE CICLOHEXENO, CICLOOCTENO Y 1-OCTENO CON EL COMPLEJO DIOXO-DICLORO (4,4'-DICARBOXILATO-2,2'-BIPIRIDINA) DE Mo (VI) SOPORTADO SOBRE TiO₂

**MARIA FERNANDA CÁCERES QUIJANO
HENRY MARTÍNEZ QUIÑONEZ**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS (CICAT)
BUCARAMANGA
2012**

EPOXIDACIÓN FOTOINDUCIDA DE CICLOHEXENO, CICLOOCTENO Y 1-OCTENO CON EL COMPLEJO DIOXO-DICLORO (4,4'-DICARBOXILATO-2,2'-BIPIRIDINA) DE Mo (VI) SOPORTADO SOBRE TiO₂

**MARIA FERNANDA CÁCERES QUIJANO
HENRY MARTÍNEZ QUIÑONEZ**

**Proyecto de Grado Modalidad Investigación Presentado como Requisito para
optar al Título de Químicos**

DIRECTORES:

Dr. FERNANDO MARTINEZ ORTEGA

Dr. EDGAR PAEZ MOZO



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIONES EN CATÁLISIS (CICAT)
BUCARAMANGA**

2012

DEDICATORIA

A mis padres Stella y Orlando, a ellos les dedico cada uno de mis triunfos porque gracias a sus esfuerzos, amor y apoyo incondicional en cada una de las etapas de mi vida permitieron formar la persona que hoy en día soy. Por ellos aprendí lo que es la responsabilidad, honestidad y el amor al trabajo. Los amo mucho, sin ustedes nada de esto habría sido posible, Gracias por ser no solo mis papas, sino mis amigos.

A mi Tía Mireya por estar en todo momento, por darme palabras de aliento y ser mi amiga cada vez que acudo a ella, por ser incondicional y por ser el apoyo y la batería que anima a mi mami en sus momentos difíciles.

A mis hermanos Nathalia y Fabian por cuidarme, defenderme y procurar siempre lo mejor para mi.

A Mauricio, por cada uno de los momentos vividos y por los que nos quedan por vivir, por la felicidad que me brinda, por su comprensión, su paciencia; por regalarme las palabras perfectas en los momentos de debilidad sin dejarme rendir y por estar siempre para mí.

A la profe Nury por sus enseñanzas, porque gracias a ellas me enamore de la química, convirtiéndose en mi gran pasión.

A mis amigos, compañeros y confidentes Mari, Javi, Linis, Cami, Osquitar, Christian y July por los momentos compartidos en estos años de estudio, por las risas, los llantos, las preocupaciones. Recuerdos que siempre ocuparan una parte importante de mi mente y mi corazón, muchachos sin ustedes estos años no habrían sido lo mismo, gracias por su amistad incondicional.

Y finalmente a Henrisillo, mi compañero, mi amigo, mi colega, mi compañía en las largas noches de trabajo. Gracias por el apoyo incondicional, por ser mi amigo en las buenas y en las malas, por las palabras de aliento, por su colaboración y comprensión a lo largo de la carrera. Hemos logrado cumplir nuestra meta!

DEDICATORIA

Sin lugar a dudas como todos mis logros, éste es también un logro más para mi madre, para ti que me enseñaste a querer con pasión cada cosa que haga. Para ti, que con cada una de tus palabras hacías que creyera más en mí y en mis capacidades.

Quiero dedicarle también un par de líneas a mi tía Rosario, Mi segunda madre, como todos la conocen, un ejemplo de qué con verriquera se puede salir adelante en esta vida.

A mis abuelos y a mi tía Esther, que aunque no estén de cuerpo presente, siempre han estado a mi lado, cuidando de mí y guiando mi camino. Son mis ángeles!

A mi familia, en especial a mi hermana Mireya y a mi sobrino Juan Sebastián, a quienes amo y agradezco su valiosa compañía.

A mis primos Carlitos y Glorita, mis mayores ejemplos a seguir. Gracias primos, porque con su ejemplo me mostraron que la mejor forma de salir adelante es estudiando y formándose como persona.

A mis compañeros de pilatunas, Vivi, Moni, y Juli, a quienes quiero inmensamente. Con ellos he aprendido que la felicidad no está en las cosas que puedas hacer, sino en cómo las hagas.

A Linis, a Cami, A Mari, a Oscar, al Rolo, y especialmente a Javi, Por aprender a conocerme tan bien y por brindarme su sincera amistad tal cual soy.

A mi amiga y ahora colega, Sandra, por sus consejos, su contagioso ánimo y su forma de ver la vida. He aprendido cosas maravillosas de ella no solamente como química sino como ser humano.

Finalmente a Mafe, mi Mafesita, mi amiga durante toda la carrera, y para toda la vida. Gracias por estar ahí, por no desfallecer cuando yo pensaba que todo estaba mal. Fue duro, pero lo logramos!

AGRADECIMIENTOS

Al doctor Fernando Martínez Ortega, por ser nuestro guía en esta última e importante etapa de pregrado, por sus valiosos consejos y su apoyo incondicional.

Al doctor Nelson Castellanos Márquez, por sus enseñanzas, consejos y acompañamiento a lo largo de nuestro trabajo de investigación.

A los profesores Luz Amparo Lozano Urbina y Gerardo Bautista, por las correcciones, consejos y sugerencias en la escritura y publicación de este trabajo de investigación.

A la doctora Elena Stashenko y el Laboratorio de Cromatografía de la UIS, por su colaboración con los análisis de espectrometría de masas.

A la profesora Luz Yolanda Vargas, por la facilitación de los gases y patrones para las determinaciones de absorción atómica.

A cada uno de los profesores de la Escuela de Química, quienes aportaron sus conocimientos en las diferentes áreas, permitiéndonos llevar a la práctica lo aprendido en las aulas.

A los laboratorios de análisis instrumental de la Escuela de Química, por su colaboración en los análisis de espectroscopía infrarroja, ultravioleta visible de líquidos y reflectancia difusa y absorción atómica.

A nuestros compañeros del centro de investigaciones en catálisis – CICAT, por brindarnos la orientación necesaria en el manejo de los equipos y por su constante colaboración.

A Linda, nuestra compañera de laboratorio, por compartir con nosotros momentos de alegría, de preocupación y de trabajo fuerte.

A los auxiliares de los laboratorios de química, Adolfo, Alejandro, Mónica, por estar siempre dispuestos a colaborarnos con lo que fuera necesario para el buen desarrollo de este proyecto.

Finalmente, a todas las personas que se nos escapan de la lista, y que con su colaboración permitieron el normal desarrollo de este proyecto. A todas las personas que con sus palabras nos alentaron a seguir adelante y crecer integralmente.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	22
1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	24
1.1. EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS	24
1.1.1. Reacción de Prileschajew	25
1.1.2. Reacción de Katsuki y Sharpless	27
1.2. FOTOCATÁLISIS	28
1.3. COMPLEJOS DE MOLIBDENO	29
1.4. EL ÓXIDO DE TITANIO COMO SOPORTE EN LA FOTOCATÁLISIS	31
1.5. SISTEMAS HÍBRIDOS BIOINSPIRADOS	34
1.6. OXÍGENO MOLECULAR COMO AGENTE OXIDANTE	36
2. METODOLOGÍA	38
2.1. REACTIVOS	38
2.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES	38
2.3. REACCIONES DE FOTO-OXIDACIÓN	39
2.3.1. Reacciones de control	40
2.3.2. Evaluación de la estabilidad del catalizador	40
2.4. EVALUACIÓN DEL REUSO DEL CATALIZADOR	41
2.4.1. Reuso de los sólidos	41
2.4.2. Reuso de las soluciones	42
2.4.3. Caracterización molecular	42
2.5. COMPARACIÓN DE LA SELECTIVIDAD EN LAS REACCIONES DE OXOTRANSFERENCIA	42

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
3.1. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES INICIALES DE REACCIÓN	43
3.1.1. Caracterización del espectral de la fuente de luz	43
3.1.2. Reacciones del control	44
3.2. EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DEL SISTEMA MoO ₂ /TiO ₂	50
3.3. RUTAS DE OXIDACIÓN	55
3.3.1. Mecanismo de oxidación del ciclohexeno por formación de radicales libres	55
3.3.2. Mecanismo de oxidación del ciclohexeno por transferencia de átomos de oxígeno	57
3.4. EVALUACIÓN DEL REUSO DEL CATALIZADOR	58
3.4.1. Reuso de los sólidos	58
3.4.2. Reuso de las soluciones	63
3.4.3. Caracterización molecular	65
3.5. COMPARACIÓN DE LA REACTIVIDAD ENTRE EL CICLOHEXENO, CICLOOCTENOY 1-OCTENO.	68
4. CONCLUSIONES	73
5. RECOMENDACIONES	74
6. BIBLIOGRAFÍA	75
7. ANEXOS	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo catalítico del fotocatalizador de Mo	31
Figura 2. Mecanismo general del proceso de fotocátalisis en el TiO ₂	33
Figura 3. Esquema del efecto de transferencia de carga esperado sobre los dioxo complejos de Mo(VI) desde el TiO ₂	34
Figura 4. Configuración electrónica de la molécula de oxígeno; a) ³ O ₂ : (³ Σ _g ⁻); b) ¹ O ₂ (¹ Δ)	37
Figura 5. Descripción del montaje experimental	40
Figura 6. Espectro de líneas de la lámpara UV-Vis de mercurio (λ ≥ 360 nm, Pen ray UVP)	43
Figura 7. Oxidación de ciclohexeno empleando: 1-Radiación sin catalizador; 2-Catalizador sin radiación; 3-TiO ₂ comercial P-25 con radiación; 4-TiO ₂ mesoporoso con radiación	44
Figura 8. Oxidación de ciclohexeno con el TiO ₂ (Comercial, Degusa P-25)	46
Figura 9. Oxidación de ciclohexeno con el TiO ₂ (LFMS-150 mesoporoso)	46
Figura 10. Selectividad de las reacciones de foto-oxidación con los soportes de TiO ₂ (P-25, LFMS-150, HT-400) después del segundo ciclo de radiación (600 min), bajo atmosfera de oxígeno a 19 °C	47
Figura 11. Oxidación de ciclohexeno con el sistema MoO ₂ /TiO ₂ (DEGUSSA P-25) durante dos ciclos de iluminación	48
Figura 12. Oxidación de ciclohexeno con el sistema MoO ₂ /TiO ₂ (HT-400) durante dos ciclos de iluminación	49

Figura 13. Oxidación de ciclohexeno con el sistema MoO ₂ /TiO ₂ (LFMS-150) durante dos ciclos de iluminación	49
Figura 14. Oxidación de ciclohexeno con el sistema MoO ₂ /TiO ₂ (Comercial, Degusa P-25)	50
Figura 15. Oxidación de ciclohexeno con el sistema MoO ₂ /TiO ₂ (HT-400).	51
Figura 16. Oxidación de ciclohexeno con el sistema MoO ₂ /TiO ₂ (LFMS-150).	52
Figura 17. Porcentaje (%) de conversión de ciclohexeno empleando el dioxo-molibdeno anclado al TiO ₂ (P-25, HT-400, LFMS-150)	52
Figura 18. Selectividad de las reacciones de foto-oxidación con los sistemas MoO ₂ /TiO ₂ (P-25, LFMS-150, HT-400) después del quinto ciclo de radiación (1500 min), bajo atmosfera de oxígeno a 19 °C	54
Figura 19. Reuso del sistema MoO ₂ /TiO ₂ (P-25) en la oxidación de ciclohexeno, usando O ₂ y radiación, bajo condiciones ambientales.	59
Figura 20. Reuso del sistema MoO ₂ /TiO ₂ (HT-400) en la oxidación de ciclohexeno, usando O ₂ y radiación, bajo condiciones ambientales	60
Figura 21. Reuso del sistema MoO ₂ /TiO ₂ (LFMS-150) en la oxidación de ciclohexeno, usando O ₂ y radiación, bajo condiciones ambientales	60
Figura 22. Selectividad de las reacciones de foto-oxidación con los sistemas MoO ₂ /TiO ₂ (P-25, LFMS-150, HT-400) después del séptimo ciclo de radiación (2100 min), bajo atmosfera de oxígeno a 19 °C	61
Figura 23. Porcentaje (%) de conversión de ciclohexeno empleando el dioxo-molibdeno anclado al TiO ₂ (P-25, HT-400, LFMS-150)	61
Figura 24. Reuso de la solución luego de separar el sólido de MoO ₂ /TiO ₂ (P-25, HT-400, LFMS-150), en presencia de radiación y bajo atmósfera de oxígeno	64

- Figura 25.** Espectros UV-Vis de las soluciones provenientes del reuso de los sistemas fotocatalíticos 65
- Figura 26.** Comparación de los espectros de UV-Vis Reflectancia difusa, de los $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ P-25, LFSM-150 y HT-400; a) antes de la reacción; b) después de la reacción y el reuso del catalizador 68
- Figura 27.** Porcentaje de moles de epoxiciclohexano, epoxiciclooctano y 1,2-epoxioctano por moles de centro activo formados a lo largo de 2100 minutos de radiación. 70
- Figura 28.** Porcentajes (%) de selectividad en la oxidación de ciclohexeno, cicloocteno y 1-octeno transcurridos 2100 minutos de radiación. 71
- Figura 29.** Porcentaje (%) de conversión del ciclohexeno, cicloocteno y 1-octeno a lo largo de 2100 minutos de radiación bajo atmósfera de oxígeno. 72

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Epoxidación catalizada de Olefinas con Hidroperóxidos	26
Esquema 2. Propuesta mecanística de Sharpless	26
Esquema 3. Oxidación enantioselectiva del alcohol alílico con hidroperóxido de <i>t</i> -butilo en presencia del catalizador de Sharpless	27
Esquema 4. Productos de oxidación obtenidos en la oxidación de ciclohexeno (sin tratamiento previo) con los soportes de TiO ₂ (P-25, HT-400, LFSM-150) y con los diferentes sistemas MoO ₂ /TiO ₂ (P-25, HT-400, LFSM-150)	45
Esquema 5. Mecanismo de reacción que involucra el sistema ciclohexeno – oxígeno	55
Esquema 6. Mecanismo clásico de oxidación en cadena-radicalaria de Haber-Weiss	57
Esquema 7. Mecanismo de Dewar y Chatt propuesto para la formación del óxido de ciclohexeno	57
Esquema 8. Productos de reacción de las diferentes reacciones de foto-oxidación con sus respectivas selectividades	69

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades texturales de los sólidos fotocatalíticos	39
Tabla 2. Porcentajes (%) de selectividad y conversión en las reacciones de foto-oxidación finalizado cada ciclo de iluminación, utilizando los sistemas MoO ₂ /TiO ₂ (P-25, HT-400, LFSM-150).	53
Tabla 3. Porcentajes (%) de selectividad y conversión en las reacciones foto-oxidativas de reuso finalizado cada ciclo de iluminación, utilizando los sistemas MoO ₂ /TiO ₂ (P-25, HT-400, LFSM-150).	62
Tabla 4. Vibraciones observadas en el espectro IR (KBr) de la 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina soportado en TiO ₂ (P-25), TiO ₂ (LFSM-150), TiO ₂ (HT-400)	66

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Curvas de calibración para los productos de oxidación del ciclohexeno	80
Anexo B. Curvas de calibración para los productos de oxidación del cicloocteno	82
Anexo C. Método cromatográfico	83
Anexo D. Cromatogramas de las foto-oxidaciones	85
Anexo E. Resultados CG-SM de las reacciones control	86
Anexo F. Resultados A.A. de las soluciones resultantes del reuso de los sólidos fotocatalíticos	92
Anexo G. Espectros I.R. de los sistemas fotocatalíticos antes y después de su uso en las foto-oxidaciones	93
Anexo H. Resumen del póster presentado en el Congreso Latinoamericano de Química – CLAQ 2012	96

LISTA DE ABREVIATURAS

Mo	Molibdeno
UV-Vis	Ultravioleta Visible
A.A.	Absorción Atómica
UV-Vis (RD)	Ultravioleta Visible de Reflectancia Difusa
MoO ₂ /TiO ₂	Complejo de Dioxo-Molibdeno soportado sobre óxido de titanio
REDOX	Reacciones de Oxidación – Reducción
TAO	Transferencia de Átomos de Oxígeno
UV-A	Ultravioleta Cercano
h ⁺	Huecos fotogenerados
e ⁻	Electrones promovidos
e ⁻ /h ⁺	Pares electrón – hueco
BV	Banda de Valencia
BC	Banda de Conductancia
TiO ₂ P-25	Óxido de titanio no poroso
TiO ₂ HT-400	Óxido de titanio mesoporoso hidrotérmico
TiO ₂ LFSM-150	Óxido de titanio mesoporoso
CG	Cromatografía de Gases
CG-SM	Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas
FID	Detector de Ionización en Llama

RESUMEN

TÍTULO

EPOXIDACIÓN FOTOINDUCIDA DE CICLOHEXENO, CICLOOCTENO Y 1-OCTENO CON EL COMPLEJO DIOXO-DICLORO (4,4'-DICARBOXILATO-2,2'-BIPYRIDINA) DE Mo (VI) SOPORTADO SOBRE TiO₂.

AUTOR (ES)

CÁCERES, M.F.,**QUIÑONEZ,H.**

PALABRAS CLAVE

OXOTRANSFERENCIA, FOTOOXIDACIÓN, EPOXIDACIÓN, OLEFINAS, COMPLEJOS DE DIOXO-Mo.

CONTENIDO: La epoxidación de olefinas se ha convertido en un proceso clave e importante debido a la facilidad con que se pueden usar para convertir olefinas en compuestos oxigenados, produciendo epóxidos los cuales son utilizados como intermediarios en diferentes reacciones de síntesis aplicadas, gracias a la reactividad de su anillo oxirano. El peróxido de hidrógeno diluido y el hidroperóxido de ter-butilo son empleados normalmente en las reacciones de oxidación catalítica en condiciones ambientales. La implementación de oxígeno atmosférico como oxidante se considera un reto tecnológico para llevar a cabo estas reacciones de oxidación.

En el presente trabajo de investigación se comparó la actividad TAO en la oxidación fotoinducida del Ciclohexeno, Cicloocteno y 1-Octeno mediante el empleo del complejo dioxo-dicloro (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo (VI) anclado sobre TiO₂ no poroso como el P-25 y TiO₂ mesoporoso, empleando radiación UV-VIS como fuente de activación y O₂ como agente oxodonador. Los complejos de dioxomolibdeno al mostrarse un aumento significativo en las propiedades catalíticas al actuar como agente de transferencia de un átomo de oxígeno, hecho que se manifiesta en el aumento en la selectividad y la conversión de la reacción, desarrollando así un proceso ambientalmente amigable.

Los resultados obtenidos mostraron que la implementación del sistema MoO₂/TiO₂ y la radiación UV-VIS juega un papel determinante en las reacciones de epoxidación, mostrando un efecto sinérgico entre los componentes: MoO₂/TiO₂+Luz+O₂ con el cual se obtuvieron mejores resultados tanto en la conversión como en la selectividad de la reacción durante varios ciclos de irradiación, favoreciendo la formación del epóxido; manteniéndose constantes a lo largo de cada reacción mostrando una estabilidad por parte del catalizador.

*Trabajo de Investigación

**Facultad de Ciencias Básicas. Escuela de Química. Director: Q. Ph.D. Fernando Martínez.
Codirector: Q. Ph.D. Edgar Paez.

ABSTRACT

TITLE

PHOTOINDUCED EPOXIDATION OF CYCLOHEXENE, CYCLOOCTENE AND 1-OCTENE WITH THE COMPLEX DYOXO-DICHLORO [4,4'-DICARBOXYLATE-2,2'-BIPYRIDINE] OF Mo [VI] SOPORTED OVER TiO₂.

AUTHORS

CÁCERES, M.F., **QUIÑONEZ, H.**

KEYWORDS

OXOTRANSFER, PHOTOINDUCED, EPOXIDATION, OLEFINS, DYOXO-Mo COMPLEX.

CONTENT: The olefin epoxidation has become a key and important process due to the ease with which can be used to convert olefins into oxygenated compounds, producing epoxides which are used as intermediaries in different reactions of applied synthesis, thanks to the oxirane ring reactivity. The diluted hydrogen peroxide and the tertbutyl hydroperoxide are normally employed at the catalytic oxidation reactions in environmental conditions. The implementation of atmospheric oxygen as oxidant is considered as a technology challenge to carry on this oxidation reactions.

In the present research work was compared the TAO activity in the photoinduced oxidation of cyclohexene, cyclooctene and 1-Octene through the use of the complex dyoxo-dichloro (4,4'-dicarboxylate-2,2'-bipyridine) of Mo (VI) supported over non porous TiO₂ as the P-25 and mesoporous TiO₂ using UV-VIS radiation as activation source and O₂ as oxo-donor agent. The dyoxomolybdenum complex has shown a significant increase in the catalytic properties by acting as a transfer agent of an oxygen atom, fact that manifests at the increase in the selectivity and the reaction conversion, thereby developing a friendly environmental process.

Results obtained shown that the implementation of the system MoO₂/TiO₂ and the UV-VIS radiation play a decisive role in the epoxidation reactions, showing a synergy effect between the components: MoO₂/TiO₂+Light+O₂ with which were obtained better results both the conversion as the reaction selectivity for several cycles of irradiation, favoring the formation of the epoxide; remaining constant throughout each reaction showing stability of the catalyst.

*Researchwork

**Faculty of basic science. School of Chemistry. Director: Dr. Fernando Martinez
Co-director: Dr. Edgar Paez.

INTRODUCCIÓN

Los procesos industriales para producir compuestos oxigenados que permitan disminuir la generación de subproductos han cobrado una gran importancia en los últimos años ^[1]. Esto se puede lograr mediante la inmovilización de un catalizador homogéneo en soportes inorgánicos que permitan el uso de agentes oxidantes ambientalmente amigables como el oxígeno molecular. ^[2]

Las reacciones de epoxidación permiten convertir olefinas en compuestos oxigenados; dentro de los cuales se destacan los epóxidos, por servir como intermediarios en diferentes reacciones de química fina aplicada, gracias a la elevada reactividad del anillo oxirano. Particularmente, los óxidos de ciclohexeno y cicloocteno son valiosos intermediarios orgánicos, utilizados en la síntesis de productos farmacéuticos quirales, pesticidas, pinturas epóxicas, promotores de caucho y colorantes. ^[3,4]

Tradicionalmente, los procesos de epoxidación se han llevado a cabo mediante el uso de ácido peracético, formado *in situ*, como agente oxidante, junto con ácidos minerales fuertes como catalizadores. Sin embargo, el proceso no es selectivo, promueve la corrosión del equipo y genera altas cantidades de residuos. Siguiendo un nuevo modelo de reacción, se ha propuesto una ruta enzimática, promovida por el citocromo P-450 y la cloroperoxidasa; la cual se puede considerar ambientalmente amigable, pero su actividad está limitada para moléculas de cadena larga. ^[5,6]

Actualmente, en las reacciones catalíticas de oxidación de alquenos se usa como agente oxidante el peróxido de hidrógeno diluido ó el *t*-butil hidroperóxido empleando diferentes metales de transición como catalizadores, permitiendo llevar a cabo las reacciones bajo condiciones ambientales ^[7]. En los últimos años se ha considerado como un reto tecnológico el uso directo del oxígeno atmosférico como agente oxidante.

A la par de estas investigaciones, se ha venido desarrollando un nuevo campo de acción, el cual consiste en preparar sistemas heterogéneos formados por complejos organometálicos soportados sobre matrices inorgánicas. En este sentido, el grupo de oxidación catalítica en el Centro de Investigaciones en Catálisis – CICAT, ha centrado sus investigaciones en la preparación de complejos de Molibdeno (Mo) anclados covalentemente sobre el óxido de titanio, observándose la transferencia de átomos de oxígeno sobre compuestos orgánicos específicos bajo condiciones ambientales de presión y temperatura, estimulados por radiación. ^[8]

El complejo de dioxo-molibdeno con ligandosbipiridínicos, permite mejorar la transferencia de un átomo de oxígeno (TAO) hacia un sustrato orgánico. Con metodologías propuestas en el CICAT se ha heterogenizado este compuesto al anclarlo covalentemente al TiO_2 ^[9]. Hasta el momento los sistemas $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ han permitido utilizar el oxígeno molecular como agente oxidante, bajo condiciones suaves de presión y temperatura, en la oxidación selectiva de algunos compuestos orgánicos.

De esta forma, el objetivo del presente proyecto se encaminó hacia la evaluación de la actividad TAO en la oxidación fotoinducida de tres olefinas diferentes (ciclohexeno, cicloocteno y 1-octeno) usando el complejo dioxo-dicloro(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de $\text{Mo}^{(VI)}$ anclado sobre TiO_2 no poroso (P-25) y los mesoporos (HT-400 y LFSM-150), empleando radiación UV-Vis y O_2 como agente oxo-donor, prestando un interés particular en la selectividad de las reacciones por la formación de sus respectivos epóxidos y la estabilidad del catalizador.

1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

En los últimos años la contaminación y la destrucción del medio ambiente a escala mundial, así como la falta de fuentes de energía limpia han despertado gran preocupación en el entorno científico, creándose la necesidad de generar tecnologías, materiales y procesos enmarcados en los términos de química verde y economía atómica. ^[10]

En la actualidad, una de las áreas más críticas frente a la necesidad de implementar nuevos avances tecnológicos es la oxidación selectiva. El desarrollo de esta área será de vital importancia para el futuro de la industria química. En general, cualquier proceso ambientalmente amigable debe centrarse en reducir sus necesidades energéticas a través del aumento de la selectividad, la implementación de condiciones suaves de presión y temperatura, y la disminución de las operaciones químicas unitarias en el proceso.

A pesar que las reacciones de oxidación selectivas representan una gran parte de los procesos químicos, existen aún muchas limitaciones y deficiencias sobre estos procesos. La mayoría de estos procesos funcionan a bajas selectividades y rendimientos. Algunos procesos plantean graves preocupaciones y desafíos ambientales, tales como materias primas o productos derivados cancerígenos. Por otra parte, el uso de ciertos agentes oxidantes hace que algunos procesos sean económicamente inviables o ambientalmente inaceptables. ^[11]

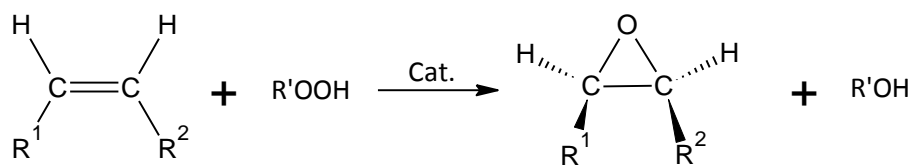
1.1. EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS

Dentro de las reacciones de oxidación, la epoxidación de compuestos orgánicos se ha convertido en una etapa clave y de gran importancia debido a la facilidad con que se pueden usar para convertir olefinas en compuestos oxigenados. Los productos de epoxidación, denominados epóxidos, pueden ser utilizados como intermediarios tanto en la síntesis de compuestos en orgánica fina, como en la

elaboración de artículos de interés comercial ^[12]. Los epóxidos encuentran una amplia aplicación en la industria farmacéutica, como intermediarios de fármacos, resinas epóxicas, polímeros y pinturas ^[13,14], es por esto que en los últimos años se han venido desarrollando tecnologías eficientes que permiten epoxidar olefinas de gran tamaño y mayor complejidad, siendo necesario el empleo de cantidades estequiométricas de oxidantes orgánicos, dando como resultado volúmenes considerables de residuos peligrosos, y conversiones y selectividades bajas; es por esta razón que las investigaciones se han centrado en estudiar procesos catalizados por compuestos metálicos de transición empleando peróxido de hidrogeno (H_2O_2) como oxidante, generando productos de desechos menos tóxicos ^[1]. Entre los metales de transición empleados se encuentra el Renio, Titanio, Vanadio, Magnesio y Molibdeno. ^[12]

1.1.1. Reacción de Prileschajew

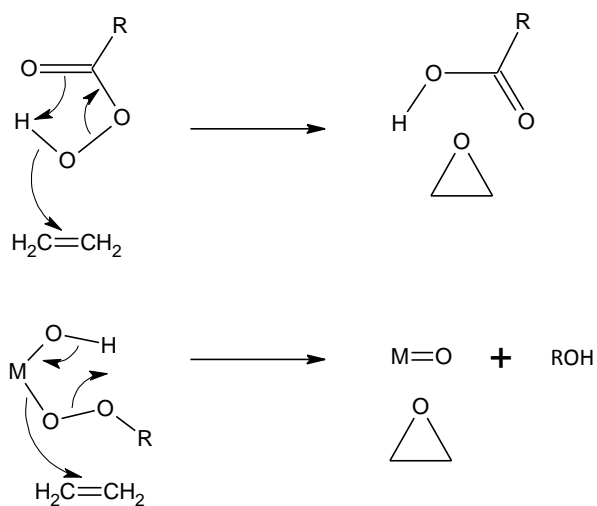
La epoxidación de olefinas fue estudiada por primera vez por el químico Ruso N. Prileschajew en 1909 empleando perácidos (RCO_3H); logrando sintetizar la correspondiente olefina del isobutileno, empleando ácido benzoico como catalizador. Esta reacción se utilizó durante varios años, sin embargo debido a la naturaleza explosiva de los perácidos se buscaron otras opciones como el empleo de catalizadores metálicos e hidroperóxidos ($ROOH$), propuesta por Hawkins en 1950 utilizando V_2O_5 como catalizador (esquema 1); los catalizadores utilizados para este fin eran complejos d^0 , en cuya estructura poseían un metal oxófilo ácido de Lewis capaz de coordinarse con el oxígeno del hidroperóxido. ^[15]



R' = RCO (perácido), R (hidroperóxido) o H (agua oxigenada)

Esquema 1. Epoxidación catalizada de Olefinas con Hidroperóxidos.

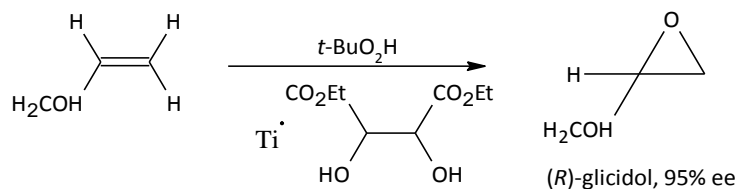
En este mismo año Sharpless propuso la analogía mecanística (esquema 2) entre la reacción de epoxidación empleando perácidos y utilizando hidroperóxidos en presencia de un catalizador metálico, proponiendo que la olefina no se coordina al metal y que existe la intervención de una especie MOOR, que se obtiene de la reacción entre el hidroperóxido con un alcóxido MOR. [15]



Esquema 2. Propuesta mecanística de Sharpless.

1.1.2. Reacción de Katsuki y Sharpless

Con el fin de desarrollar métodos enantioselectivos con mayores rendimientos, Katsuki y Sharpless en 1980 llevaron a cabo el mayor avance en la síntesis asimétrica en general mediante el empleo del par Titanio/Tartrato. Demostrando que el titanosilicato se comportaba como un catalizador selectivo en reacciones de oxidación [16]. En estas reacciones la catálisis quiral tuvo su mayor repercusión, al darse a conocer un método eficaz para la epoxidación asimétrica catalizada de alcoholes alílicos. Esta reacción es muy importante pues introduce un grupo funcional en la molécula, permitiendo transformaciones enantioselectivas adicionales. Dicha reacción era llevada a cabo a temperaturas entre los -30°C y 0°C empleando *t*-butil hidroperóxido como dador de oxígeno y una mezcla 1:1 de Isopropóxido de Titanio, y un componente quiral (enantiómerosquirales *R,R* o *S,S* del Tartrato de dietilo) que actúan como sistema catalítico. [17]



Esquema 3. Oxidación enantioselectiva del alcohol alílico con *t*-butil hidroperóxido en presencia del catalizador de Sharpless.

En el esquema 3 se observa un ejemplo de la síntesis enantioselectiva del (*R*)-Glicidol, sustrato versátil y de gran importancia en la preparación de diversos agentes terapéuticos. Años más tarde observaron que el método de epoxidación propuesto por Sharpless el cual le concedió el premio nobel de química en el 2001, presentaba ciertas limitaciones como era la necesidad de un grupo funcional hidroxilo para epoxidar cualquier olefina; es de esta manera que 10 años más tarde los científicos Eric Jacobsen y Tsutomu Katsuki de manera independiente desarrollaron sistemas catalíticos de epoxidación asimétrica de alquenos no

funcionalizados empleando complejos de magnesio que permitieron eliminar las limitaciones del método de Sharpless. [18]

Continuando con el estudio del mecanismo de estas reacciones, en 1993 tras varios años de investigación, se inició el estudio de dienos conjugados observando la posible participación de un intermedio radicalario en el mecanismo, condicionando la formación de epóxidos *cis* y *trans*, siendo los últimos los que se encuentran en mayor proporción. Concluyendo que la dirección de la epoxidación depende directamente de los sustituyentes del doble enlace, también observaron la preferencia que presentaban los catalizadores de atacar el doble enlace que se encontraba menos sustituido cuando empleaban complejos de magnesio quirales o aquirales y NaCl o el Iodosililbenceno como oxidante. Finalmente determinaron que tanto la regioselectividad como la regioquímica de las reacciones de epoxidación dependían exclusivamente del oxidante empleado. [18]

1.2. FOTOCATÁLISIS

Basándose en la capacidad que tienen los fotocatalizadores de adsorber simultáneamente reactivos y fotones tanto en fase homogénea como heterogénea se han generado diferentes procesos catalíticos empleando TiO₂, ZnO, CdS, Fe₂O₃, FeOOH, ZnS. La activación del fotocatalizador comienza por la excitación de éste al absorber la energía apropiada del fotón. A diferencia de un proceso fotoquímico en donde la energía del fotón es adsorbida por el reactivo. [19]

Los procesos fotocatalíticos pueden llevarse a cabo en dos fases, la primera es en fase homogénea donde el catalizador, el cual en la mayoría de casos es hierro, se encuentra disuelto en un solvente, generalmente agua, en donde todos los elementos que hacen parte de la fase intervienen en la reacción; la segunda es en fase heterogénea en donde el catalizador es dispersado sobre algún soporte,

haciendo que las reacciones de oxidación y reducción de los sustratos orgánicos se lleven a cabo en la región interfacial sólido/líquido o sólido/gas , sin producir cambios químicos en el fotocatalizador.

Al hablar de la fotocatálisis heterogénea estamos hablando de un proceso fotoquímico, que se ha propuesto para el tratamiento de mezclas complejas de contaminantes en medios acuosos, permitiendo el empleo de la radiación solar como fuente primaria de energía, otorgándole un valor medioambiental agregado y permitiendo el desarrollo de una tecnología sostenible. Este tipo de fotocatálisis, que utiliza diversos semiconductores en polvo, ha recibido mucha atención por su capacidad de convertir energía luminosa en energía química útil.

Algunos semiconductores, como el TiO_2 , ZnO y Fe_2O_3 pueden actuar como sensibilizadores en procesos REDOX inducidos por luz debido a su estructura electrónica, que se caracterizan por tener su banda de valencia llena y su banda de conducción vacía. ^[20]

1.3. COMPLEJOS DE MOLIBDENO

El molibdeno es un elemento pesado, esencial en la vida para la absorción de nitrógeno gaseoso y nitrato, funciona en importantes reacciones de transferencia de oxígeno cuyo potencial Redox es bajo. En las bacterias es requerido para la fijación de nitrógeno y la reducción de nitrato a nitrito, también hace presencia en algunas reacciones de transferencia de oxígeno en plantas superiores y animales. El Mo es de los pocos elementos que poseen una alta capacidad para actuar como una fuente de electrones pudiendo transferirlos a átomos como el oxígeno y el azufre a bajo potencial, es por esta razón que durante años se ha empleado como catalizador en la transferencia de átomos de oxígeno. ^[21]

A lo largo de los años se han estudiado diferentes metales de transición en sistemas de oxo-transferencia para simular modelos enzimáticos de

oxotransferasas que contienen unidades de oxo o dioxo molibdeno que permiten catalizar una serie de reacciones para de esta manera encontrar procesos eficientes de oxidación catalítica. [22]

La función metal-oxo en la oxidación catalítica ha despertado un gran interés, siendo estudiado en metaloenzimas o en reacciones superficiales de óxidos metálicos, convirtiéndose en un componente indispensable en reacciones catalíticas en donde está involucrado la transferencia de oxígeno [11]. El empleo de Molibdeno en dichos compuestos ha venido en aumento debido a su presencia en un amplio grupo de sistemas enzimáticos y en los diferentes procesos metabólicos tanto en plantas y animales, es así que decidieron estudiar la función del $\text{Mo}^{\text{IV,V,VI}}$ y la preparación de compuestos de dioxo-molibdeno (VI). [11]

En estudios realizados con Mo, observaron que la función MoO_2 es de gran importancia debido a la polaridad intrínseca de uno de los grupos $\text{Mo}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$ surgiendo la posibilidad que el segundo enlace metal-oxogeminal le transfiera carga parcialmente, concediéndole un carácter de triple enlace tipo $\text{Mo}\equiv\text{O}^+$, así disminuye la basicidad del átomo de oxígeno, haciéndolo susceptible a un ataque nucleofílico, favoreciendo la salida de un átomo de oxígeno a partir de la unidad MoO_2 . Otra explicación para la salida del oxígeno consiste en el efecto de proximidad, el cual propone que una transferencia de electrones desde una molécula análogo o vecina a el grupo $\text{Mo}=\text{O}$ [11]. Determinándose de esta manera que el $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$ es el responsable de la oxidación del sustrato (Ver figura 1), esta unidad se encarga de transferir un átomo de oxígeno, provocando la reducción estequiométrica del molibdeno de Mo^{VI} a Mo^{IV} , el cual en presencia de un agente oxo-donor se reoxida completándose el ciclo catalítico.

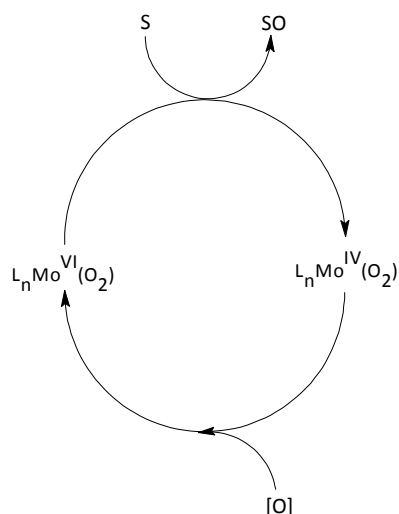


Figura 1. Ciclo catalítico del fotocatalizador de Mo.

Un ejemplo de procesos de oxidación catalizado por enzimas se puede observar en los seres vivos, en donde las oxotransferasas y las hidroxilasas desempeñan un papel importante. Este tipo de enzimas presentan un centro activo constituido por molibdeno-oxígeno ($Mo=O$), involucrado directamente con la transferencia de átomos de oxígeno (TAO). [23]

1.4. EL ÓXIDO DE TITANIO COMO SOPORTE EN LA FOTOCATÁLISIS

En la actualidad el TiO_2 es un semiconductor eficaz, que se aplica en una amplia variedad de reacciones. Se ha demostrado que es útil para la descomposición de bacterias y virus, la desactivación de células cancerígenas, la degradación y eliminación de malos olores, la fijación de nitrógeno y la limpieza de los derrames de petróleo. El óxido de titanio es conocido como un excelente soporte en las reacciones de fotocatalisis debido a su alta estabilidad química, no toxicidad, su costo es bajo y disponibilidad comercial, siendo su característica más importante la de absorber luz en el ultravioleta cercano (UV-A) y producir transiciones electrónicas; dichas transiciones se presentan al irradiar el fotocatalizador con

fotones cuya energía sea igual o superior a la brecha de energía entre las bandas de valencia (BV) y la banda de conductancia (BC), es así que ocurre la absorción de dichos fotones produciéndose una excitación de los electrones de niveles inferiores (BV) hacia los niveles superiores (BC). [24]

La compañía AEROXILE (antigua Degussa) produce una de las formas más conocidas del TiO_2 , llamada P-25, formada por un 75% de anatasa y 25% de rutilo, cuyo BandGap es de aproximadamente 3.2 e.V. (por debajo de aproximadamente 380 nm). Al compararla con cada una de sus fases puras, esta mezcla presenta una mayor foto-actividad, reflejando un efecto sinérgico entre cada una de ellas en la generación de electrones cuando actúa en la región UV-Vis del espectro electromagnético. [25]

Una vez excitado el fotocatalizador, en la banda de conducción quedan electrones libres (e^-) y en la banda de valencia quedan fotohuecos libres o agujeros positivos (h^+) (figura 2), a éstos se le conocen como pares electrón/hueco, (e^-/h^+), cuya vida media está en el rango de los nanosegundos y son los centros que permiten las reacciones de oxido-reducción [3]. En otras palabras, los huecos foto-generados que alcanzan la superficie del TiO_2 , son capaces de oxidar cualquier compuesto orgánico. De esta forma, un agente reductor absorbido sobre el TiO_2 puede oxidarse cuando cede un electrón al hueco fotogenerado en la superficie, de la misma forma el dióxido de molibdeno adsorbido puede reducirse cuando acepta el electrón generado en la superficie y así facilita la transferencia de oxígeno, mediante la disminución del orden de enlace del Mo-O.

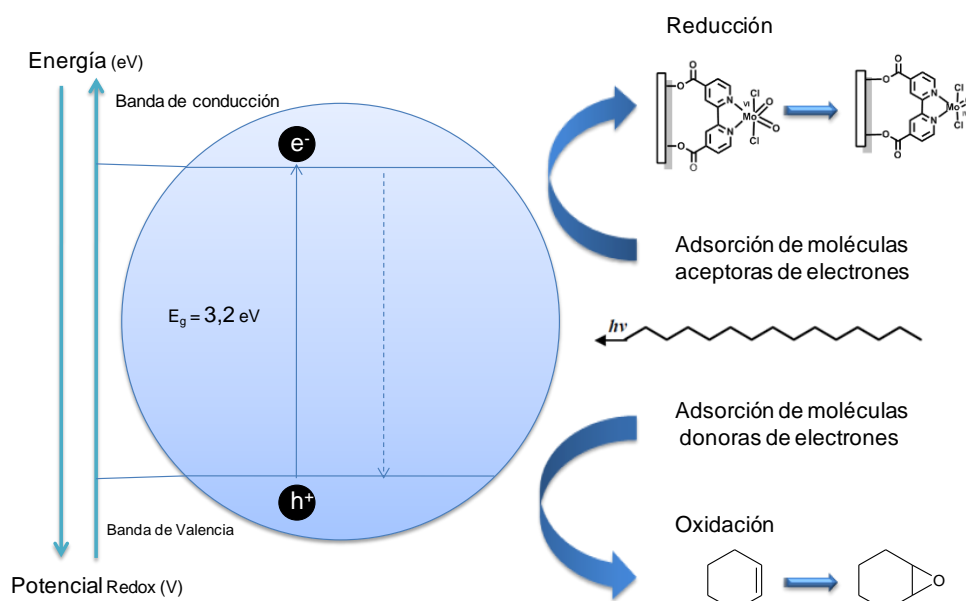


Figura 2. Mecanismo general del proceso de fotocatalisis en el TiO_2 .

Las propiedades foto-catalíticas del TiO_2 , se derivan 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 [26,27]. Teniendo en cuenta que estos procesos ocurren especialmente en la superficie del semiconductor, el aumento del área superficial específica y la relación superficie-volumen favorecen las reacciones sobre el TiO_2 .

Con el fin de mejorar las propiedades del TiO_2 como agente en la generación y la transferencia de carga, se han propuesto diversas estrategias. La metodología sol-gel ha permitido sintetizar nuevas generaciones de óxido de titanio con variaciones en su band-gap y la naturaleza mesoporosa, alcanzando áreas superficiales de hasta $300 \text{ m}^2/\text{g}$. [28,29]

1.5. SISTEMAS HÍBRIDOS BIOINSPIRADOS

Intentando reproducir la actividad catalítica de los sistemas biológicos, mediante la creación de compuestos biomiméticos, investigaciones recientes se han centrado en la heterogenización del centro activo MoO_2 sobre diferentes matrices inorgánicas como silicatos, hidrotalcitas y dióxido de titanio. En el CICAT, se observó que la matriz de TiO_2 , tiene la capacidad para generar un flujo de electrones hacia la unidad dioxo-molibdeno (VI) que ayuda en el proceso de la oxotransferencia.

Aprovechando sus propiedades para generar y transportar electrones, se ha utilizado el TiO_2 para contribuir en los procesos de oxidación utilizando complejos del tipo dioxo-Mo (VI), tal como se indica en el esquema de la figura 3.

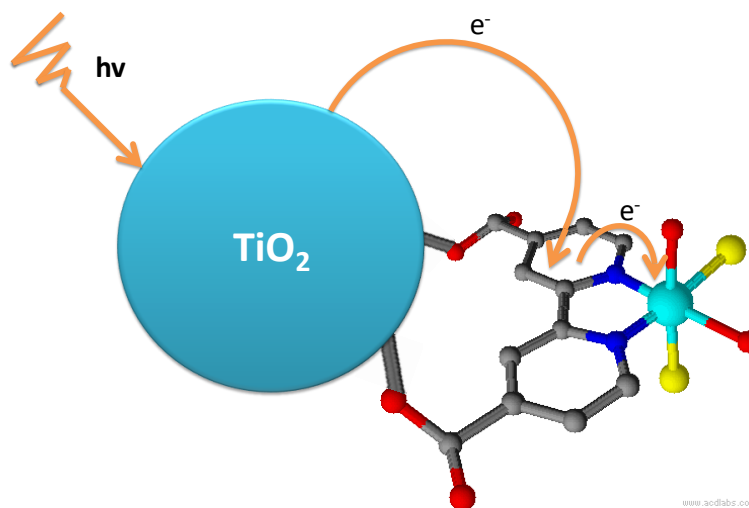


Figura 3. Esquema del efecto de transferencia de carga esperado sobre los dioxo complejos de Mo(VI) desde el TiO_2 .

Partiendo de la aplicación catalítica y las ventajas que presentan los compuestos de oxo-Molibdeno en la oxidación selectiva, el CICAT centró sus estudios en la actividad de dichos compuestos en la oxidación de diferentes sistemas químicos, adicionándole un factor de foto-oxidación. Es así como en el 2004 estudiaron la capacidad de los complejos de $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{SCN})_4$ y del $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_2$ de transferir

un átomo de oxígeno hacia compuestos orgánicos como el Ciclohexeno y la Trifenilfosfina tanto en solución, como libre y anclados en una matriz de TiO_2 , con lo cual confirmaron la capacidad oxo-aceptora de los sistemas de oxo-molibdeno(IV) a través de la reducción del DMSO y su foto-actividad al observar un aumento en la velocidad de transferencia al irradiar el sistema con una $\lambda \geq 380\text{nm}$. [1]

Tras un par de años de investigación, con el fin de desarrollar nuevas metodologías de anclaje químico y basados en los trabajos previos realizados con los grupos titanol en superficies de TiO_2 Degussa (P-25) y semiconductores de TiO_2 semiporoso; Propusieron anclar el complejo $\text{MoO}_2\text{Br}_2(4,4'\text{-Dicarboxilato-2,2'\text{-bipiridina})$ a través de un enlace tipo éster, con el fin de evaluar la capacidad de transferir átomos de oxígeno hacia la trifenilfosfina y arilalcanos como el Etilbenceno, Cumeno y Tetralina^[30]. Continuando con el estudio de las reacciones de oxidación, empleando condiciones ambientalmente amigables los investigadores del CICAT evaluaron la reactividad de dicho complejo una vez se encontraba anclado a una matriz semiconductor de TiO_2 en procesos de oxotransferencia sobre el *R*-(+)-Limoneno, observando que dicho anclaje permitía la oxidación selectiva de productos de origen natural [11]. Después de los resultados observados las investigaciones del CICAT se centraron en el estudio de la actividad y selectividad en reacciones de oxidación una vez se variaban las propiedades texturales y fisicoquímicas de las matrices semiconductoras empleando matrices de TiO_2 mesoporoso en compuestos como la Tetralina y el Cicloocteno. [8]

En los últimos años el centro de investigaciones CICAT ha enfocado sus estudios en la síntesis de nuevos complejos de dioxo-Mo empleando ligandos como Bipiridinas y Bipirazoles que se encuentran enlazados covalentemente a una matriz de TiO_2 (Degussa P-25) mediante reacciones de Trans-esterificación. Estos sistemas fueron evaluados en procesos de transferencia de oxígeno en reacciones

de oxidación de Etilbenceno empleando el sistema $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-dicarboxilato-2,2'\text{-bipiridina)}/\text{TiO}_2$.^[25]

1.6. OXÍGENO MOLECULAR COMO AGENTE OXIDANTE

En los últimos años se han explorado nuevos métodos catalíticos, generando sistemas alternativos de amplio interés; entre estos se destaca el uso de oxígeno molecular (O_2) como agente oxidante. El oxígeno molecular es un agente oxidante ideal, ya que gracias a su amplia disponibilidad y no toxicidad, presenta un impacto económico y ambiental favorable en las reacciones de oxigenación.^[29]

Desde el punto de vista termodinámico, la molécula de oxígeno tiene la capacidad de oxidar la materia orgánica presente en la naturaleza y convertirla completamente en dióxido de carbono y agua. La combustión espontánea de materia orgánica a temperatura ambiente no se produce debido a la existencia de una barrera cinética que involucra al estado basal triplete del O_2 (figura 4a) y al hecho de que la mayoría de las moléculas orgánicas se encuentran en estado basal singlete; puesto que las reacciones concertadas entre moléculas orgánicas, con estado basal singlete, y el oxígeno triplete ($^3\text{O}_2: ^3\Sigma$) son prohibidas por la regla de conservación de espín; en consecuencia ocurren a una velocidad demasiado baja. Por esta razón, es necesario realizar una inversión en el espín del $^3\text{O}_2$ para producir el oxígeno singlete $^1\text{O}_2$ (figura 4b).^[8,31]

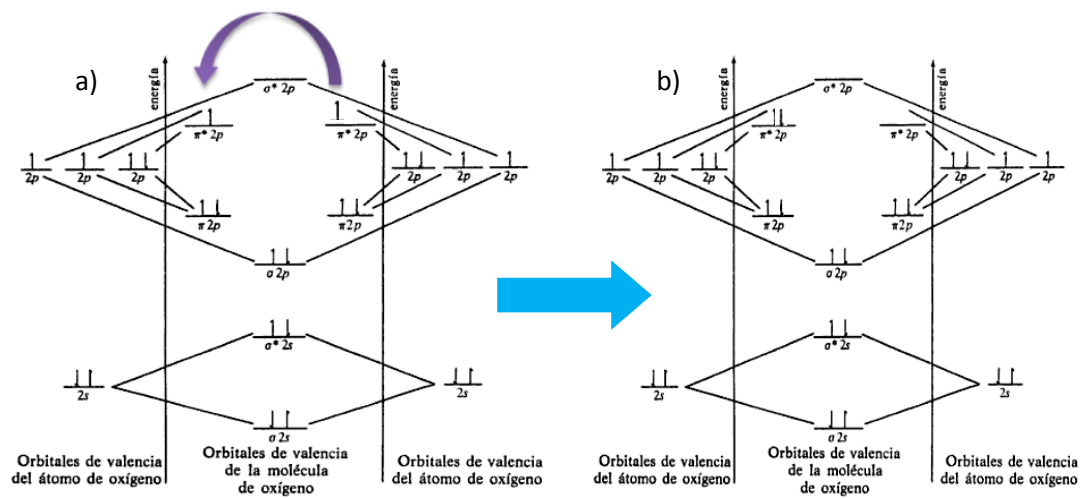


Figura 4. Configuración electrónica de la molécula de oxígeno; a) $^3\text{O}_2$: ($^3\Sigma^-$); b) $^1\text{O}_2$ ($^1\Delta$).

En el presente proyecto de investigación se pretende activar reductivamente la molécula de O_2 mediante la generación de un flujo electrónico a partir de la estimulación por radiación del TiO_2 hacia un complejo de Mo permitiendo la oxidación selectiva de olefinas utilizando el O_2 como agente oxidante, teniendo en cuenta el efecto de porosidad y no porosidad del TiO_2 .

2. METODOLOGIA

2.1. REACTIVOS

Todos los reactivos empleados (acetonitrilo, benceno, ciclohexeno, 2-ciclohexen-1-ol, 2-ciclohexen-1-ona, óxido de ciclohexeno, 1-octeno, 1,2-epoxioctano, cicloocteno y óxido de cicloocteno) fueron adquiridos comercialmente (Merck, Sigma-Aldrich, Carlo Erba); el ciclohexeno, cicloocteno y 1-octeno fueron previamente filtrados en una columna de sílica para eliminar impurezas. La pureza de los compuestos (ciclohexeno, cicloocteno y 1-octeno) fue determinada por cromatografía de gases.

2.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La preparación y caracterización de las matrices mesoporosas y el anclaje covalente del dioxodicloro-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) Mo^{VI} sobre el TiO₂ fue realizada por el profesor Fernando Martínez Ortega en el laboratorio LACCO, de la Université de Poitiers-Francia^[9]. La caracterización del catalizador anclado fue realizada por espectroscopia de UV-Vis reflectancia difusa de sólidos y absorción I.R., confirmando el anclaje del dioxo-Mo en el TiO₂ (P25, HT-400 y LFSM-150).

En la Tabla 1 se observa las propiedades texturales de los sólidos fotocatalíticos, como son el área superficial (S_{BET}), el volumen del poro (V_p) y la concentración de complejo soportado en las matrices no porosas (TiO₂-P25) y mesoporosas (TiO₂-LFSM 150 y TiO₂-HT400).

SOPORTE	S _{BET} [m ² /g]	V _p [cm ³ /g]	D _{BJH} [nm]	Concentración [mmol/g]
TiO ₂ -P25	50	0.08	7	12
TiO ₂ -HT400	118	0,26	8	12
TiO ₂ -LFSM 250	116	0,24	6 Y 10	43

Tabla 1. Propiedades texturales de los sólidos fotocatalíticos.

2.3. REACCIONES DE FOTO-OXIDACIÓN

Todas las reacciones de oxidación fotoinducidas de las soluciones (1×10^{-2} M) de los sustratos (ciclohexeno, cicloocteno y 1-octeno) en CH₃CN se realizaron en un microfotorreactor de 15 mL (AceGlass) (descrito en la figura 5) usando 15 mg de catalizador. La temperatura de la reacción (19 °C) se mantuvo constante en un baño termostataado (F25, Julabo). La fotoactivación del sólido se realizó con una lámpara UV-Vis de mercurio ($\lambda \geq 360$ nm, Pen ray UVP).

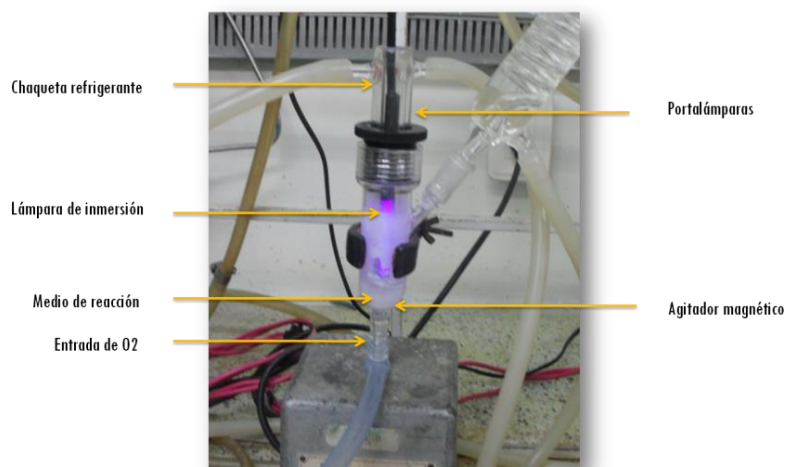


Figura 5. Descripción del montaje experimental.

2.3.1. REACCIONES DE CONTROL

Las reacciones de control fueron realizadas con una solución de ciclohexeno (1×10^{-2} M) en CH_3CN , utilizando el siguiente ciclo catalítico: 5 horas de irradiación, 12 horas de oscuridad y 5 horas de irradiación, todos bajo atmósfera de oxígeno; empleando en cada reacción: radiación sin catalizador, catalizador sin radiación y soporte (TiO_2) sin complejo anclado, con el fin de corroborar la naturaleza fotocatalítica de la reacción. El seguimiento de la reacción fue realizado por cromatografía de gases siguiendo el respectivo método cromatográfico (ANEXO C), la cuantificación de los productos de oxidación se realizó mediante la técnica de estándar interno, mediante la elaboración de curvas de calibración (ANEXOS A y B).

2.3.2. EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DEL CATALIZADOR

Inicialmente la solución se dejó una hora en la oscuridad y luego se iluminó con una lámpara UV-Vis de mercurio ($\lambda \geq 360$ nm, Pen ray UVP) durante 5 horas en atmósfera de oxígeno. Luego, se suspendió la iluminación por un período de 12

horas y se irradió nuevamente durante otras 5 horas, el ensayo se repitió hasta completar 5 ciclos de irradiación. Las muestras fueron tomadas cada hora durante la reacción, incluyendo la hora inicial; la extracción se realizó con jeringas para filtración especializadas en la purificación de soluciones para análisis cromatográfico (Agilent). El seguimiento de los correspondientes productos de oxidación (2-ciclohexen-1-ol, 2-ciclohexen-1-ona, óxido de ciclohexeno, 1,2-epoxioctano y óxido de cicloocteno) se realizó por cromatografía de gases, CG, (ANEXO D) (HP 6890, con un detector FID y una columna HP-INNOWAX); la temperatura del inyector fue de 250 °C, con gas de arrastre He (99.995%) con una presión de entrada en la cabeza de la columna de 5,21 psi y un flujo de 0.9 mL min⁻¹. La relación de Split fue 20:1. Se empleó benceno (1.8x10⁻³M) en CH₃CN como estándar interno.

2.4. EVALUACIÓN DEL REUSO DEL CATALIZADOR

2.4.1. Reuso del sólido

Una vez terminada cada reacción, el sólido utilizado se separó de la masa total de la reacción haciendo pasar la solución a través de los filtros para jeringa utilizados durante el muestreo. Una vez extraída la mayor cantidad de solución, el sólido fue lavado con acetona. Luego de evaporada la acetona, el fotorreactor fue calentado en un horno hasta 120 °C durante una hora, con el fin de eliminar las trazas de acetona remanentes en el sólido. El sólido recuperado fue utilizado en una nueva reacción con otros 10 ml de solución del sustrato (ciclohexeno en presencia de benceno como estándar interno) bajo las mismas condiciones de reacción. En esta ocasión se añadieron dos ciclos más de iluminación con el fin de alcanzar el equilibrio de la reacción.

2.4.2. Reuso de la solución

El filtrado obtenido en cada una de las reacciones posterior a su respectiva separación fue sometido a un nuevo ciclo de reacción bajo iluminación en ausencia de sólido. La determinación de Mo mediante la técnica de absorción atómica, A.A., fue utilizada para determinar la presencia del metal en la solución proveniente de la reacción.

2.4.3. Caracterización molecular

Con el fin de comparar la estructura molecular de los catalizadores, antes y después de la reacción, los sólidos fueron analizados mediante las técnicas de espectroscopia de UV-Vis reflectancia difusa y absorción I.R.

2.5. COMPARACIÓN DE LA SELECTIVIDAD EN LAS REACCIONES DE OXOTRANSFERENCIA

Con el fin de comparar la selectividad en las reacciones de transferencia de oxígeno se evaluaron tres diferentes moléculas modelo: Ciclohexeno, Cicloocteno y 1-Octeno. El tiempo total de reacción fue de 2100 minutos para cada reacción, irradiando el sistema continuamente, sin intervalos de oscuridad. El burbujeo de oxígeno y la temperatura de reacción se mantuvieron constantes con respecto a las anteriores reacciones. El seguimiento de los productos de oxidación de cada una de las moléculas reaccionantes se realizó por CG. Las muestras analizadas fueron tomadas en intervalos de dos horas de reacción incluyendo la hora inicial, su extracción fue llevada a cabo con jeringas dotadas de filtros de purificación con el fin de evitar el paso del material sólido.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. DETERMINACIÓN DE LAS CONDICIONES INICIALES DE REACCIÓN

3.1.1. CARACTERIZACIÓN DEL ESPECTRAL DE LA FUENTE DE LUZ

En la figura 6 se observa el espectro de emisión de la lámpara UV-Vis de mercurio ($\lambda \geq 360$ nm, Pen ray UVP) usada en las foto-oxidaciones.

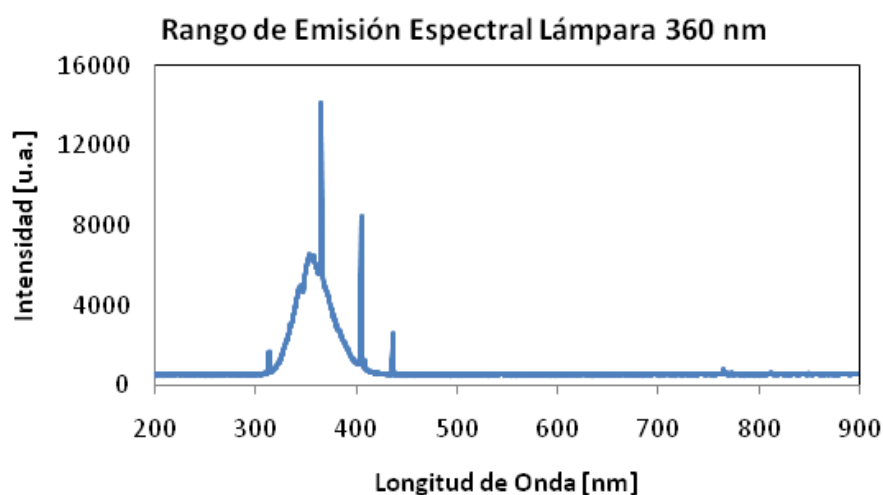


Figura 6. Espectro de líneas de la lámpara UV-Vis de mercurio ($\lambda \geq 360$ nm, Pen ray UVP).

El espectro de ésta lámpara comercial muestra las líneas de emisión características del mercurio. El mayor porcentaje de la radiación emitida está en la región del ultravioleta, señalando una línea de emisión principal cercana a los 360 nm. La energía producida por este tipo de radiación es capaz de producir las transiciones electrónicas en la matriz de TiO_2 y así generar los pares electrón-hueco (e^-/h^+), que a su vez son necesarios para iniciar los procesos REDOX. [32,33]

3.1.2. REACCIONES DE CONTROL

Con el fin de verificar las propiedades fotocatalíticas mostradas por el sistema $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$, se evaluó su capacidad de oxotransferencia en la oxidación de ciclohexeno empleando radiación sin catalizador, catalizador sin radiación y soporte sin complejo anclado; mostrando que tanto en ausencia de radiación como de sólido, no ocurre la reacción (figura 7). Por otra parte, los soportes de TiO_2 (P-25, HT-400, LFSM-150) presentaron una muy baja actividad, alcanzando conversiones del 11% y 15% respectivamente al cabo de 5h. Una vez finalizada la reacción (10h) la conversión del ciclohexeno en CH_3CN alcanza el 17% utilizando el TiO_2 P-25 y al 20% empleando los sólidos mesoporosos HT-400 y LFSM-150.

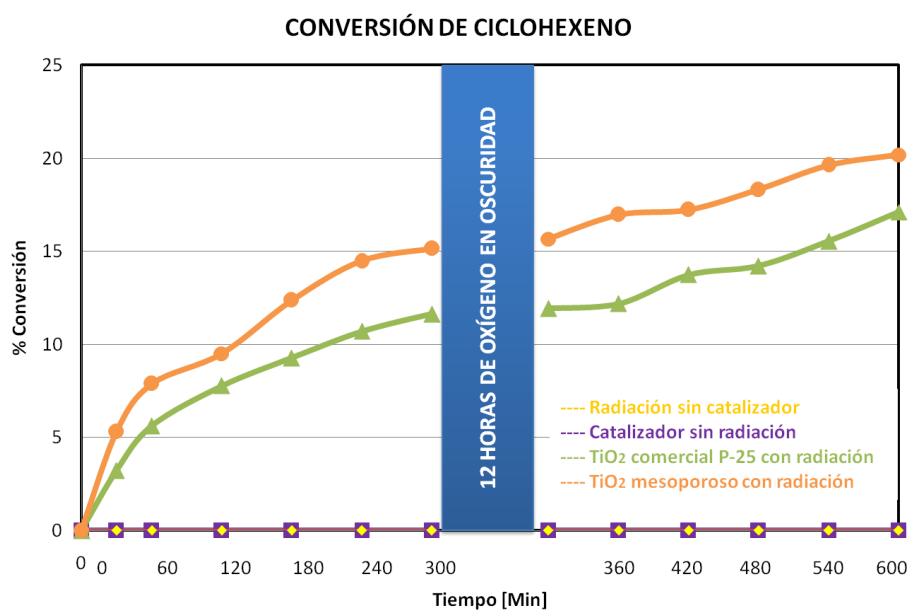
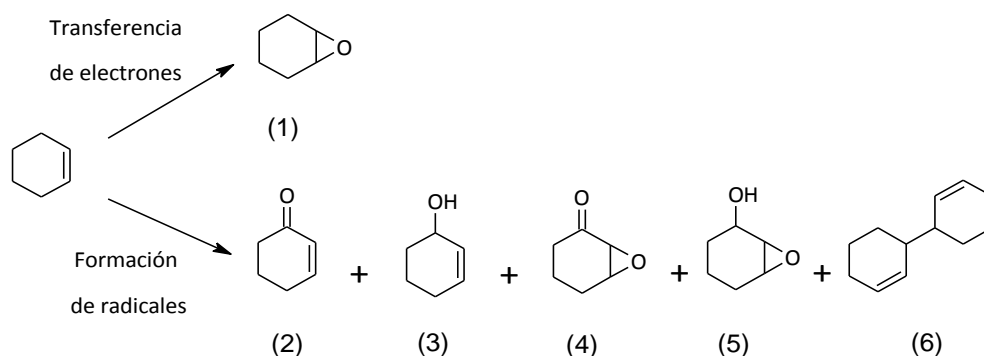


Figura 7. Oxidación de ciclohexeno empleando: 1-Radiación sin catalizador; 2-Catalizador sin radiación; 3-TiO₂ comercial P-25 con radiación; 4-TiO₂ LFSM-150 mesoporoso con radiación.

Los soportes (P-25, HT-400, LFSM-150) presentaron una muy baja actividad, obteniéndose alrededor de 0.04 moles producto/g TiO_2 al cabo de 10h y se

identificaron como productos de oxidación el 2-ciclohexen-1-ol **(3)** y el óxido de ciclohexeno **(1)** para el P-25 (figura 8) y en el caso del mesoporo (figura 9), la 2-ciclohexen-1-ona **(2)** se produce a partir de 1h; previamente se produce el epóxido y el alcohol. Otros productos de oxidación como el 7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-ona **(4)**, 7-oxabicyclo[4.1.0]heptan-2-ol **(5)** y 1,1'-bi(ciclohexano)-1,2'-dieno **(6)** son observados por CG-SM (ANEXO E). La formación de estos productos en reacciones de oxidación usando acetonitrilo como solvente, se puede explicar mediante un mecanismo fotoinducido de radicales libres por acción del dióxido de titanio. [34, 35, 36]



Esquema 4. Productos de oxidación obtenidos en la oxidación de ciclohexeno (sin tratamiento previo) con los diferentes sistemas $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (P-25, HT-400, LFSM-150)

La presencia de los compuestos **(2)**, **(3)**, **(4)**, **(5)** y **(6)** puede ser explicada gracias a la existencia de altas cantidades de radicales libres en el ciclohexeno. El ciclohexeno fue filtrado en una columna de sílica antes de ser utilizado en cada reacción, con el fin de retener los productos polares de oxidación. Como se reporta más adelante, la formación de los productos **(4)**, **(5)** y **(6)** no se observaron en las reacciones posteriores, donde fueron filtrados los reactivos de partida.

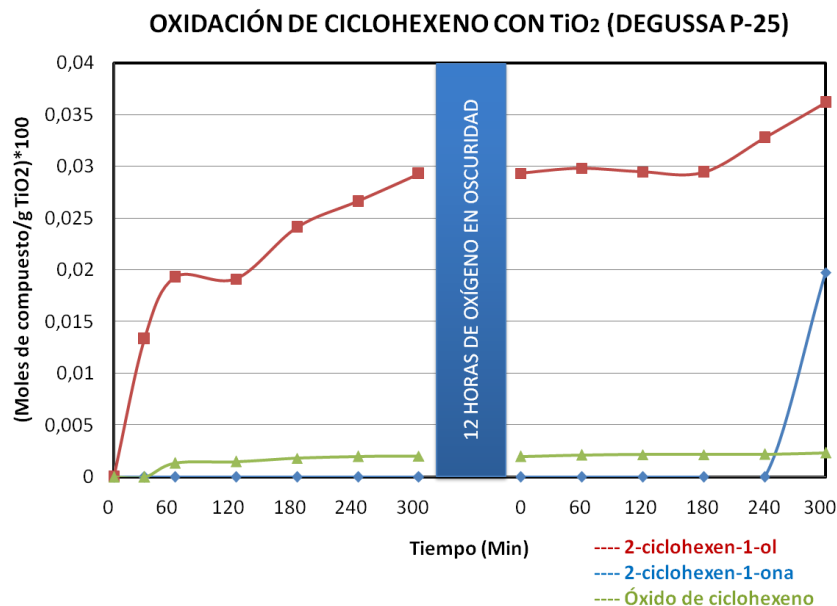


Figura 8. Oxidación de ciclohexeno con el TiO₂ (Comercial, Degusa P-25).

Las figuras 8 y 9 muestran que los soportes de TiO₂ sin complejo anclado, tiene una actividad oxidativa muy baja, favoreciendo la formación de los compuestos **(2)** y **(3)** alcanzando entre 0,035 y 0,04 moles de producto/gTiO₂. De igual forma se observa que la producción del epóxido **(1)** no supera las 0,005 moles de producto/gTiO₂.

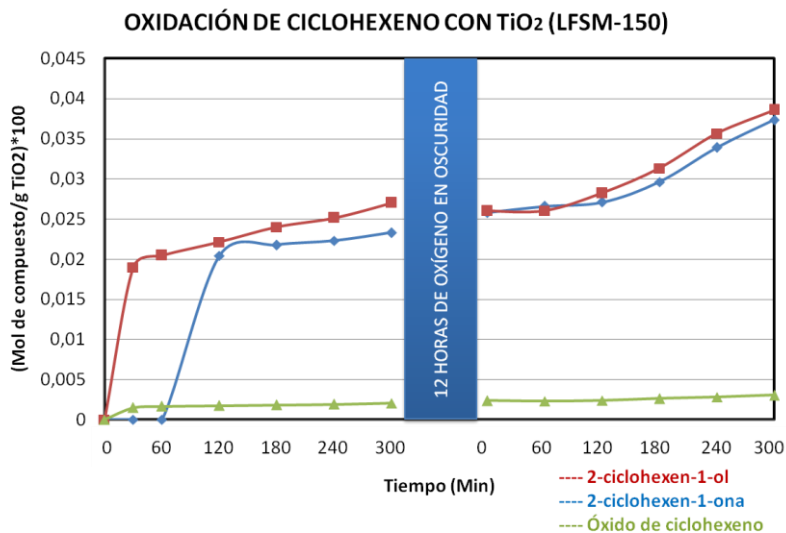


Figura 9. Oxidación de ciclohexeno con el TiO₂ (LFSM-150 mesoporoso).

La figura 10 compara el porcentaje (%) de selectividad de los sólidos de TiO_2 (P-25, HT-400, LFSM-150), empleados como soportes, en la oxidación del ciclohexeno bajo atmósfera de oxígeno y estimulados por radiación UV-Vis.

La alta selectividad de la reacción hacia la formación del 2-ciclohexen-1-ol y la 2-ciclohexen-1-ona en los tres casos muestra una clara preferencia en la formación de productos por vía radicalaria. El porcentaje de formación de la cetona (**2**) y el alcohol (**3**) varían entre el 30 y 60 % mientras que la selectividad frente a la formación del epóxido (**1**) se mantiene por debajo del 5 %.

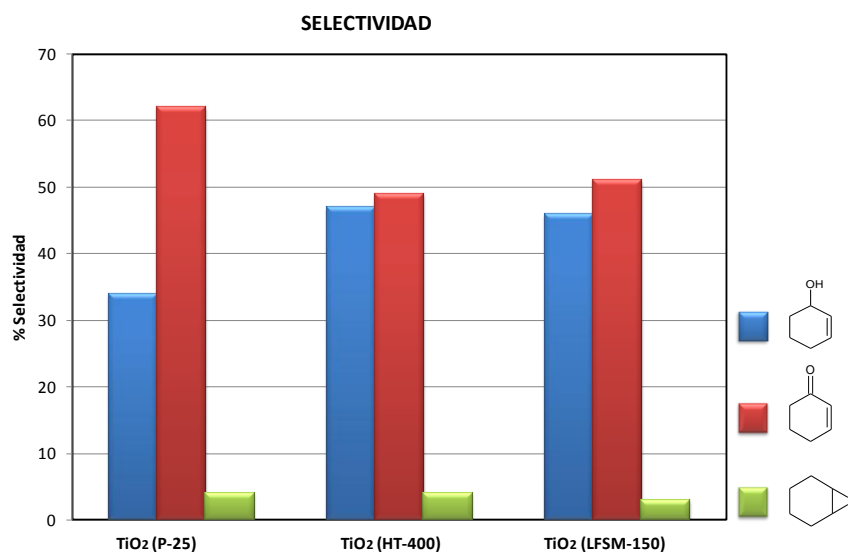


Figura 10. Selectividad de las reacciones de foto-oxidación con los soportes de TiO_2 (P-25, LFSM-150, HT-400) después del segundo ciclo de radiación (600 min).

Con el propósito de evaluar el proceso de oxotransferencia se realizaron dos reacciones modelo empleando el complejo de dioxi-molibdeno soportado sobre el TiO_2 comercial P-25 y los mesoporos HT-400 y LFSM-150, utilizando el ciclohexeno como sustrato, bajo las mismas condiciones fotocatalíticas. Como se observa en las figuras 11, 12 y 13 al soportar el complejo de dioxi-molibdeno

sobre el TiO_2 se presenta una inversión en la selectividad de la reacción favoreciendo la producción del óxido de ciclohexeno. Mostrando que el mecanismo de transferencia de átomos de oxígeno se favorece sobre el mecanismo de radicales libres. [37]

Para cada uno de los tres sistemas probados en las reacciones oxidativas, el epoxiciclohexano se forma considerablemente a partir de la primera media hora de reacción, reportando alrededor de 70 moles de epóxido/mol de centro activo MoO_2 . Al cabo de 600 min se producen ≈ 200 moles de epóxido, mientras los productos generados por vía alílica no superan las 10 moles de producto/mol de MoO_2 .

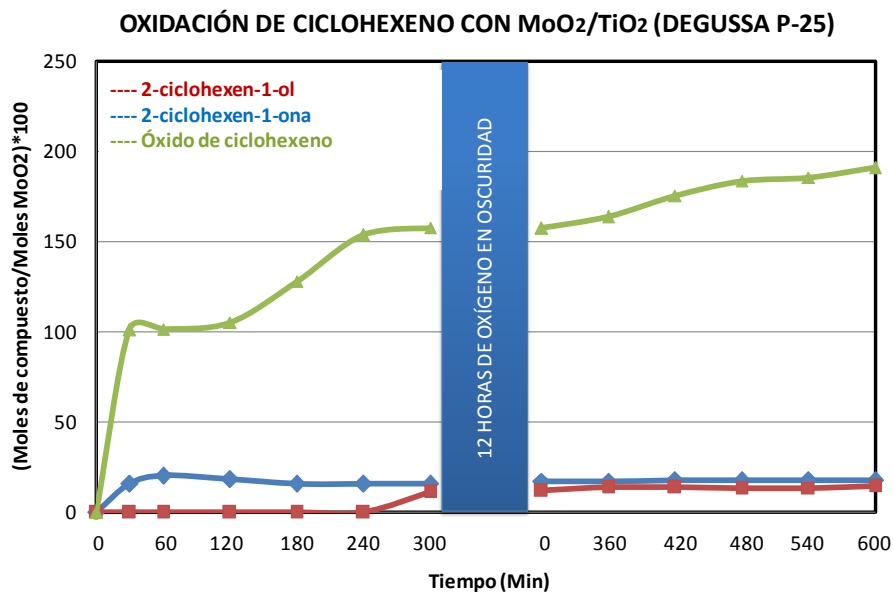


Figura 11. Oxidación de ciclohexeno con el sistema $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (DEGUSSA P-25) durante dos ciclos de iluminación.

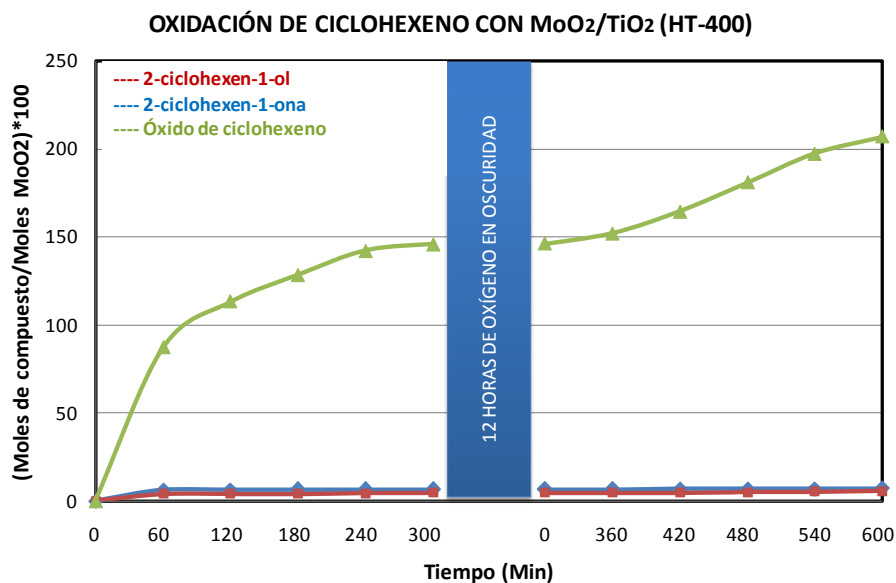


Figura 12. Oxidación de ciclohexeno con el sistema MoO₂/TiO₂ (HT-400) durante dos ciclos de iluminación.

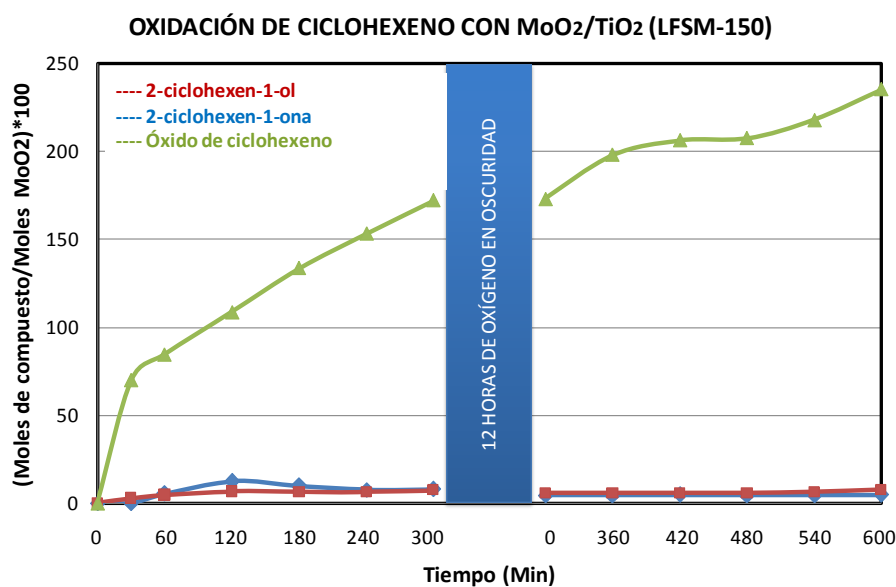


Figura 13. Oxidación de ciclohexeno con el sistema MoO₂/TiO₂ (LFSM-150) durante dos ciclos de iluminación.

De manera general, el comportamiento de las reacciones de control, revelan que tanto la implementación del sistema $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ y de radiación UV-Vis ($\lambda=360$ nm) juegan un papel determinante en las reacciones de foto-epoxidación, mostrando un efecto sinérgico entre los componentes del conjunto: $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2 + \text{luz} + \text{O}_2$, con el cual se obtuvieron los mejores resultados tanto en la conversión como en la selectividad de la reacción, favoreciendo la formación del epóxido, corroborando que cada componente es indispensable durante la reacción de oxotransferencia. [38, 39]

3.2. EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD DEL SISTEMA $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$

La estabilidad del sistema $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ fue evaluada a través del uso del catalizador en 5 ciclos de iluminación. Al usar el complejo de dioxi-molibdeno anclado sobre el TiO_2 P-25 (figura 14) y los mesoporos HT-400 y LFSM-150 (figuras 15 y 16) se observa un aumento significativo en la producción del óxido de ciclohexeno obteniéndose entre 150 y 170 moles de óxido de epóxido/mol de MoO_2 , al cabo de los primeros 300 min.

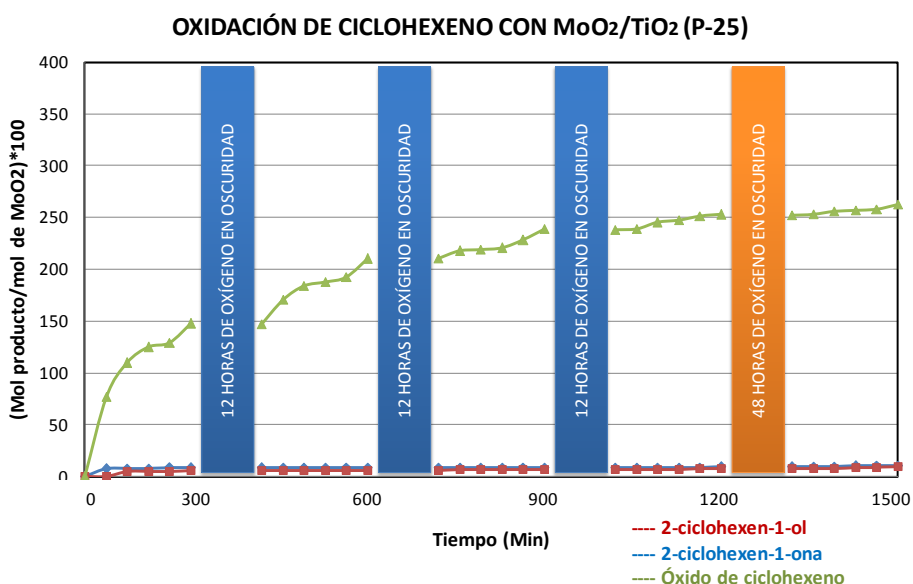


Figura 14. Oxidación de ciclohexeno con el sistema $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (Comercial, Degusa P-25).

Después de 12h en oscuridad y atmósfera de O_2 no se produce un aumento en la formación de productos; de igual forma se observa que al reiniciar un nuevo ciclo de iluminación se conserva la selectividad y la actividad del catalizador, hecho que se ve reflejado en un aumento constante en la producción del epóxido durante cada nuevo ciclo catalítico, obteniendo 250 moles de epoxiciclohexano con los sistemas de dioxo-Mo soportados en el TiO_2 P-25 y HT-400; por otra parte, el complejo de Mo soportado en el TiO_2 LFSM-150 muestra un mejor papel en la oxotransferencia, alcanzando una producción de 350 moles de óxido de ciclohexeno/mol de MoO_2 al cabo del quinto ciclo de radiación (1500 min). La producción de 2-ciclohexen-1-ol y 2-ciclohexen-1-ona comienza a partir de la primera hora del primer ciclo de iluminación, aumentando muy poco en los siguientes ciclos de luz. Al finalizar cada ciclo de reacción se observa que tanto la actividad, como la selectividad hacia la formación del epóxido se conservan, lo que indica que el catalizador permanece estable durante cada ciclo de iluminación, una evidencia que muestra que el anclaje es covalente. De esta forma, podemos proponer que los complejos soportados sobre el TiO_2 permiten detener y continuar la reacción foto-catalítica, constituyendo un aporte importante para futuras aplicaciones industriales.

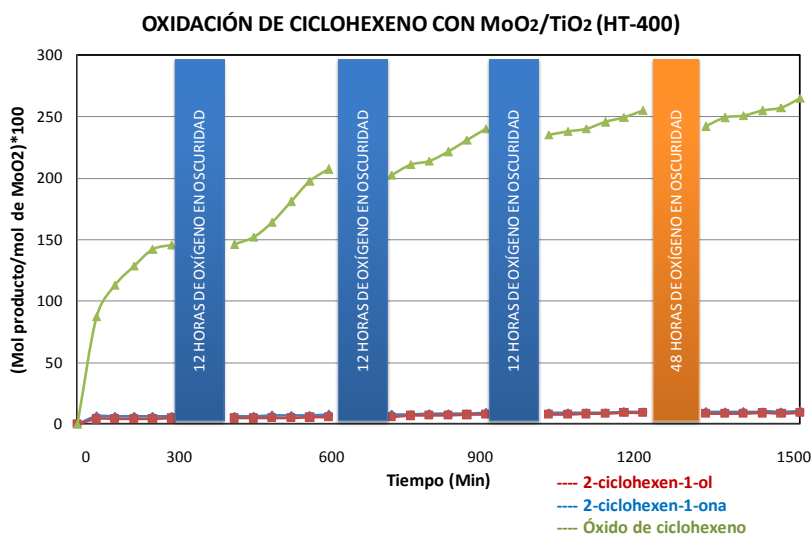


Figura 15. Oxidación de ciclohexeno con el sistema MoO_2/TiO_2 (HT-400).

Al comparar la cantidad de moles producidas de óxido de ciclohexeno, antes y después de cada ciclo de oscuridad, se observa que el sistema no es activo en ausencia de luz, y que en estos casos el papel del oxígeno molecular es reoxidar el centro activo $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}$, una vez ha sido reducido. [42,4]

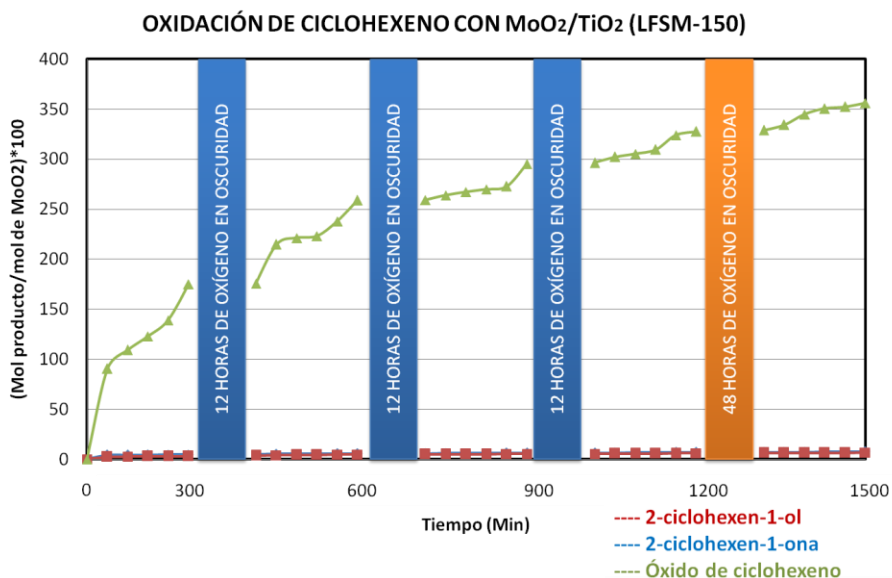


Figura 16. Oxidación de ciclohexeno con el sistema $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (LFSM-150).

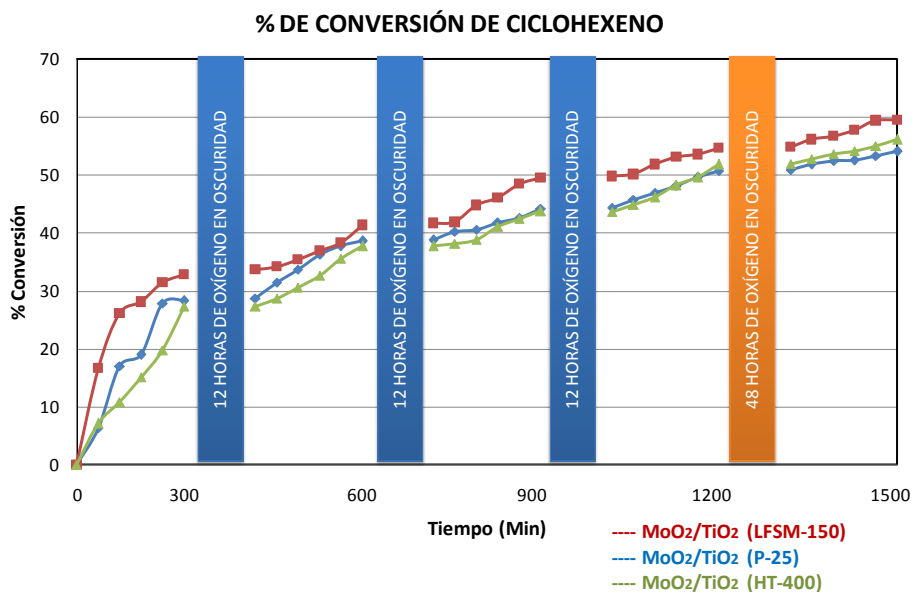


Figura 17. Porcentaje (%) de conversión de ciclohexeno empleando el dioxo-molibdeno anclado al TiO_2 (P-25, HT-400, LFSM-150).

CICLO	SÓLIDO	% SELECTIVIDAD			% CONVERSIÓN
		epoxiciclohexano	2-ciclohexen-1-ona	2-ciclohexen-1-ol	
1	P-25	77,1	14,3	8,6	28,3
	HT-400	77,6	13,8	8,6	27,3
	LFSM-150	78,2	12,8	9,0	32,8
2	P-25	77,2	13,8	9,0	38,6
	HT-400	77,9	13,3	8,8	37,7
	LFSM-150	78,6	12,2	9,2	41,3
3	P-25	77,7	13,4	8,9	44,2
	HT-400	78,1	12,6	9,3	43,7
	LFSM-150	79,2	11,8	9,0	49,5
4	P-25	77,9	13,0	9,1	50,7
	HT-400	78,5	12,1	9,4	51,8
	LFSM-150	79,8	11,7	8,5	54,7
5	P-25	78,4	12,7	8,9	54,1
	HT-400	79,4	11,9	8,7	56,1
	LFSM-150	80,1	11,2	8,7	59,5

Tabla 2. Porcentajes (%) de selectividad y conversión en las reacciones de foto-oxidación finalizado cada ciclo de iluminación, utilizando los sistemas MoO₂/TiO₂ (P-25, HT-400, LFSM-150).

En la tabla 2 se encuentran tabuladas los porcentajes de selectividad y conversión al finalizar cada ciclo de radiación. Los porcentajes indican que las propiedades fotocatalíticas de los sólidos se mantienen estables durante cada ciclo fotocatalítico, obteniéndose el 59,5% de conversión en el quinto ciclo de iluminación con una selectividad del 80,1% hacia la formación del epoxiciclohexano.

En la figura 18 se resumen las selectividades de las reacciones de foto-oxidación del ciclohexeno empleando los tres sistemas catalíticos, obtenidas al finalizar el

quinto ciclo de iluminación (1500 min). La selectividad de la reacción favorece claramente la formación del óxido de ciclohexeno. El $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (P-25) y el $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (HT-400) presentan una selectividad del 70 y 73% respectivamente, hacia la producción del epóxido, y alrededor del 17% para la formación de la 2-ciclohexen-1-ona y del 13% para la formación del 2-ciclohexen-1-ol. En relación al $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (LFSM-150) la selectividad hacia el epóxido aumenta hasta 83%, mientras que la cetona y el alcohol insaturados disminuyen a un 10% y 7% respectivamente.

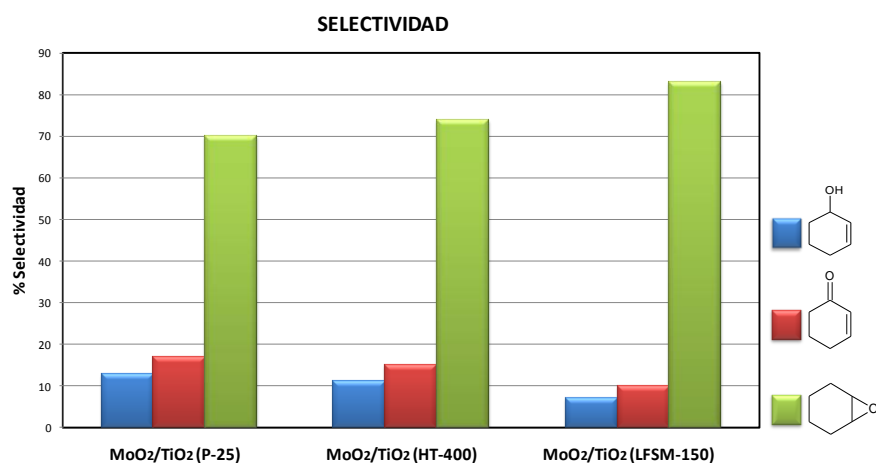


Figura 18. Selectividad de las reacciones de foto-oxidación con los sistemas $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (P-25, LFSM-150, HT-400) después del quinto ciclo de radiación (1500 min), bajo atmosfera de oxígeno a 19 °C.

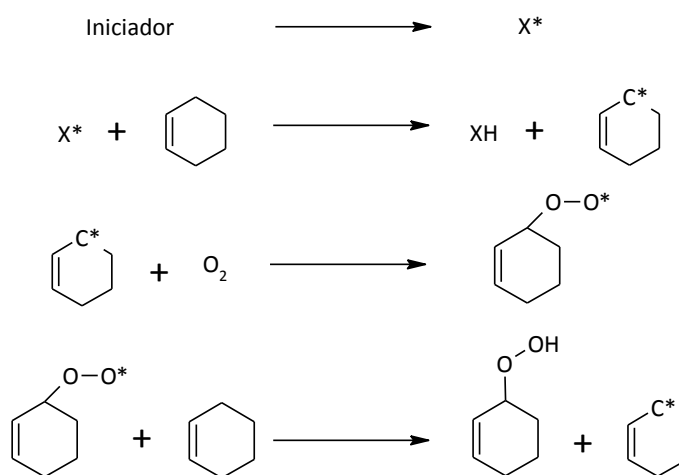
Los sistemas $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (P-25, HT-400, LFSM-150) presentan en general una mejor actividad fotocatalítica (figura 15), reflejada en una mayor velocidad de oxidación (~60% de conversión al cabo de 1500 min), frente a los sólidos de TiO_2 sin complejo anclado, que fueron evaluadas en las reacciones de control. El incremento en la conversión del ciclohexeno y un notable cambio en la selectividad hacia la producción del óxido de ciclohexeno, muestran que, posiblemente hay un cambio en el mecanismo de oxidación, al usar el complejo de dioxo-molibdeno, soportado sobre el TiO_2 y estimulado por radiación UV-Vis.

3.3. RUTAS DE OXIDACIÓN

La oxidación de ciclohexeno para producir epoxíciclohexano es uno de los casos más difíciles, en los que las rutas de oxidación alílica y por apertura del anillo oxirano compiten considerablemente [39]. El patrón de selectividad se determina por la competencia entre el enlace alílico C-H y el doble enlace C=C.

3.3.1. Mecanismo de oxidación del ciclohexeno por formación de radicales libres

La generación de los productos obtenidos en la foto-oxidación del ciclohexeno puede ser explicada mediante un mecanismo en cadena por formación de radicales libres. Los primeros en proponer esta ruta de oxidación fueron *Semenov y col.* (1934). Más adelante *VanSicle y col.* (1965) confirmaron este mecanismo para la oxidación de olefinas cíclicas formando el correspondiente hidroperóxido [42]. En el esquema 5 se muestra el ajuste de los pasos del mecanismo propuesto por estos investigadores en el sistema reaccionante del ciclohexeno.

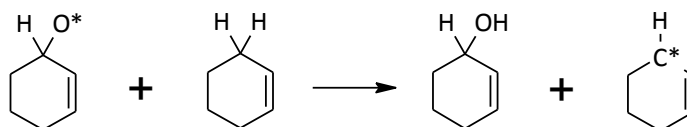
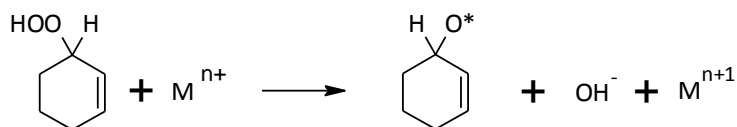


Esquema 5. Mecanismo de reacción que involucra el sistema ciclohexeno – oxígeno.

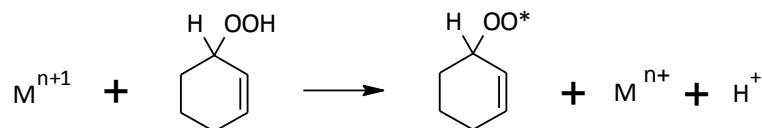
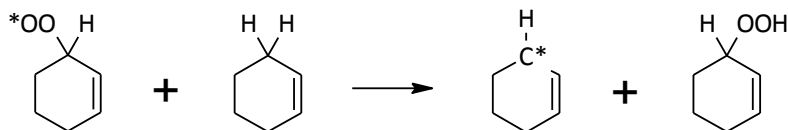
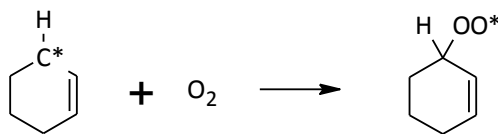
Con el fin de explicar como ocurre la oxidación en la molécula de ciclohexeno y la formación de productos como el 2-ciclohexen-1-ona (**2**), 2-ciclohexen-1-ol (**3**), el

7-oxabicyclo [4.1.0] heptan-2-ona **(4)**, 7- oxabicyclo [4.1.0] heptan-2-ol **(5)** y 1,1'-bi(ciclohexano)-1,2'-dieno **(6)** se propone que la reacción sigue el mecanismo en cadena radicalaria de Haber-Weiss^[38]. Este hecho fue comprobado a través de investigaciones previas en las cuales *Weiner y col.* (2002) observaron la formación de los productos **(2)** y **(3)**^[34]; más adelante *Yang y col.* (2003) reforzaron este hecho al observar la formación de los productos **(2)**, **(3)** y **(4)**. Finalmente *Ohkubo y col.* (2006) encontraron nuevamente la formación de los productos **(2)** y **(3)** al oxidar al ciclohexeno en ausencia de sólidos ^[36]. En el esquema 6 se propone la formación de los productos de reacción de oxidación del ciclohexeno, donde M representa al Ti^{3+} .

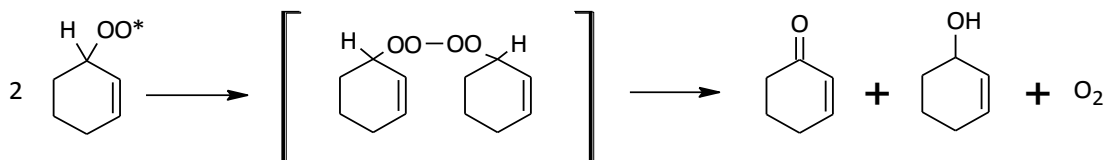
INICIACIÓN



PROPAGACIÓN



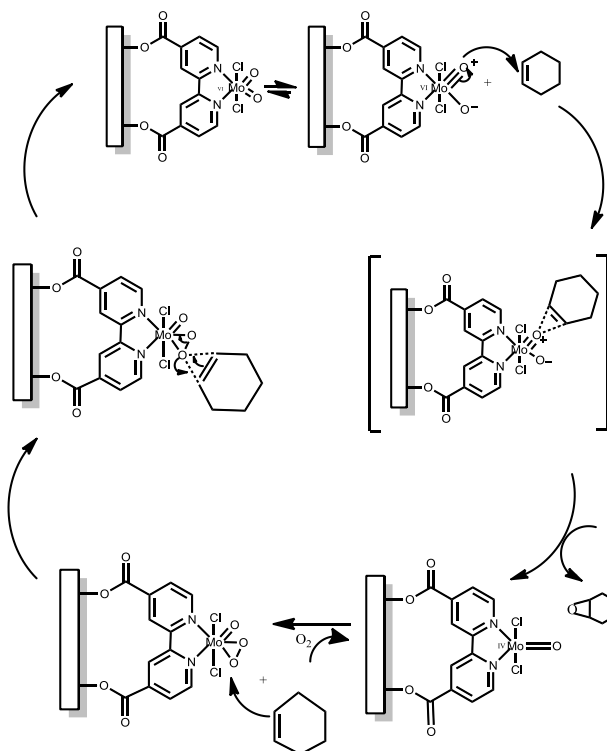
TERMINACIÓN



Esquema 6. Mecanismo clásico de oxidación en cadena-radicalaria de Haber-Weiss^[37].

3.3.2. Mecanismo de oxidación del ciclohexeno por transferencia de átomos de oxígeno

Se han elucidado diferentes mecanismos que proponen la formación del óxido de ciclohexeno por acción de diferentes grupos metal-oxo. En donde el complejo metal (oxo) de alta valencia, en este caso el MoO_2 , actúa como intermediario en la transferencia de átomos de oxígeno a las moléculas de ciclohexeno.



Esquema 7. Mecanismo de Dewar y Chatt propuesto para la formación del óxido de ciclohexeno^[49].

La función MoO_2 gracias a la polaridad intrínseca de uno de sus grupos $\text{Mo}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$ permite que el segundo enlace metal-oxogerminal transfiera carga parcial, concediéndole un carácter de triple enlace tipo $\text{Mo}\equiv\text{O}^+$, de esta manera se disminuye la basicidad del átomo de oxígeno, haciéndolo susceptible a un ataque nucleofílico, favoreciendo la salida de un átomo de oxígeno a partir de la unidad MoO_2 .^[11]

La formación del epoxiciclohexano puede ser explicada mediante el modelo de Dewar y Chatt. El mecanismo comienza con la reducción del centro metálico MoO_2 (etapa I del esquema 7) luego de epoxidar una molécula de ciclohexeno. La epoxidación ocurre a través de la interacción del doble enlace del ciclohexeno con el grupo MoO , formando un complejo intermediario de reacción; el oxígeno es transferido al ciclohexeno mediante una transferencia de carga concertada. *Rutkowoska y col.* (2011) corroboraron que este intermediario no está involucrado en la reacción por vía alílica ^[43]. Una vez reducido a $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}$, el metal es capaz de reaccionar con una molécula de O_2 para formar la especie oxo-peroxo, $\text{MoO}(\text{O}_2)$ (etapa II del esquema 7). La unidad oxoperoxo- Mo^{VI} puede transformar nuevamente una molécula de ciclohexeno en óxido de ciclohexeno transformándose nuevamente en $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$ (etapas III y IV del esquema 7). Una vez terminado el ciclo catalítico, la unidad activa puede reiniciar un nuevo ciclo ^[45].

3.4. EVALUACIÓN DEL REUSO DEL CATALIZADOR

3.4.1. REUSO DEL SÓLIDO

La conservación en la selectividad y el porcentaje de conversión de los dioxo-Mo soportados sobre los diferentes TiO_2 (P-25, HT-400, LFSM-150) fueron evaluados a través de su reuso en una segunda reacción fotocatalítica. Las figuras 19, 20 y 21 muestran el porcentaje de moles de óxido de ciclohexeno por mol de centro activo de dioxo-Mo para el $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ P-25, HT-400 y LFSM-150 respectivamente,

producidas a lo largo de los 7 ciclos de iluminación que comprende la reacción de reuso, observando que la actividad foto-oxidativa de los complejos de MoO_2 soportados en el TiO_2 P-25 y LFSM-150 no cambia considerablemente durante el segundo uso de los catalizadores. El porcentaje de formación de óxido de ciclohexeno respecto al centro de dióxido-molibdeno alcanza las 280 moles de producto, usando el $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (P-25) (figura 19). Al usar el sistema soportado en el LFSM-150 (figura 20) se obtienen 300 moles de epóxido/mol de MoO_2 ; mientras que para el complejo soportado sobre el HT-400 (figura 21) se presenta una notable disminución en la producción del epóxido, generando 250 moles de epóxido/mol de MoO_2 . Esta reducción en su actividad foto-oxidativa, posiblemente se atribuya a la lixiviación del centro activo (MoO_2) en la solución de CH_3CN .

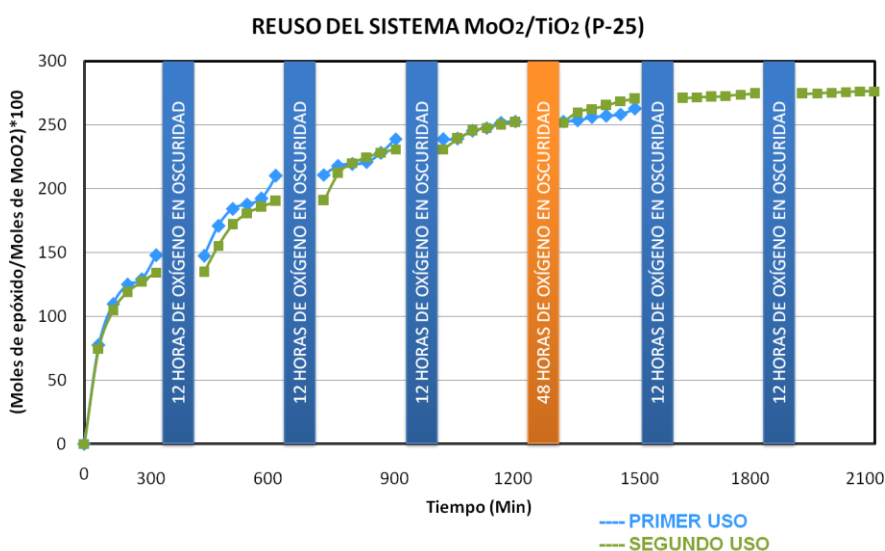


Figura 19. Reuso del sistema $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (P-25) en la oxidación de ciclohexeno, usando O_2 y radiación, bajo condiciones ambientales.

De igual forma, en las figuras 19, 20 y 21 se compara la actividad foto-oxidativa de los catalizadores utilizados en un primer y segundo uso de reacción. La selectividad de la reacción se mantiene, y favorece claramente la formación del óxido de ciclohexeno (79% usando el sistema $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ LFSM-150). Este comportamiento nos permite afirmar que hay una preferencia de las reacciones de oxotransferencia sobre la oxidación radicalaria.

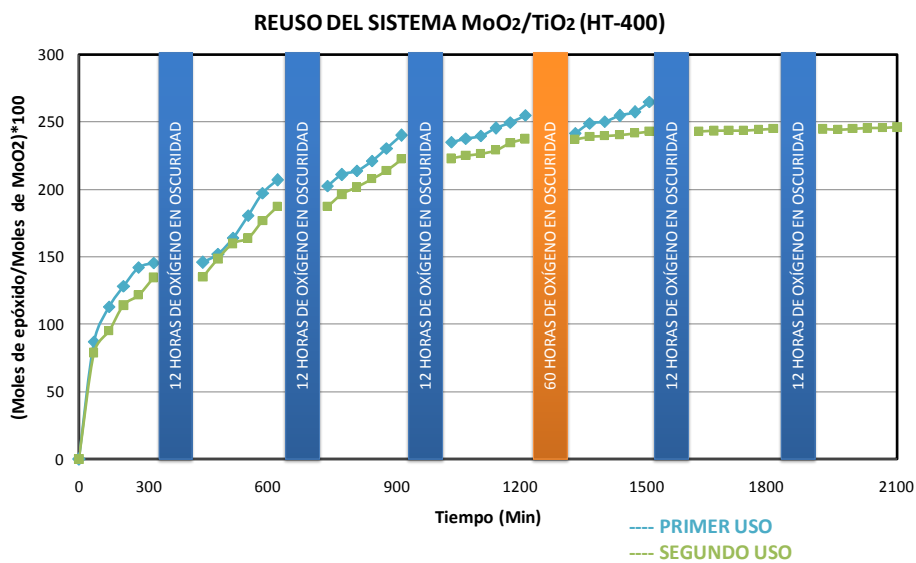


Figura 20. Reuso del sistema MoO₂/TiO₂ (HT-400) en la oxidación de ciclohexeno, usando O₂ y radiación, bajo condiciones ambientales.

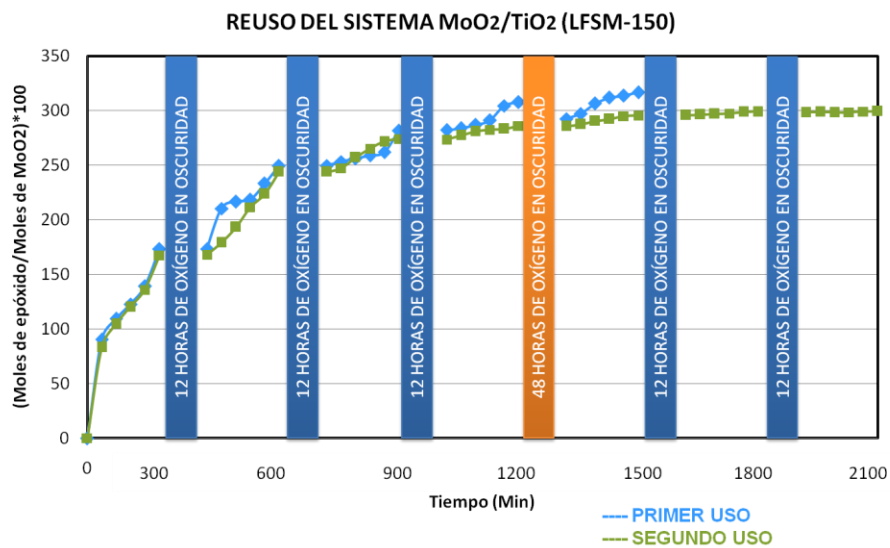


Figura 21. Reuso del sistema MoO₂/TiO₂ (LFSM-150) en la oxidación de ciclohexeno, usando O₂ y radiación, bajo condiciones ambientales.

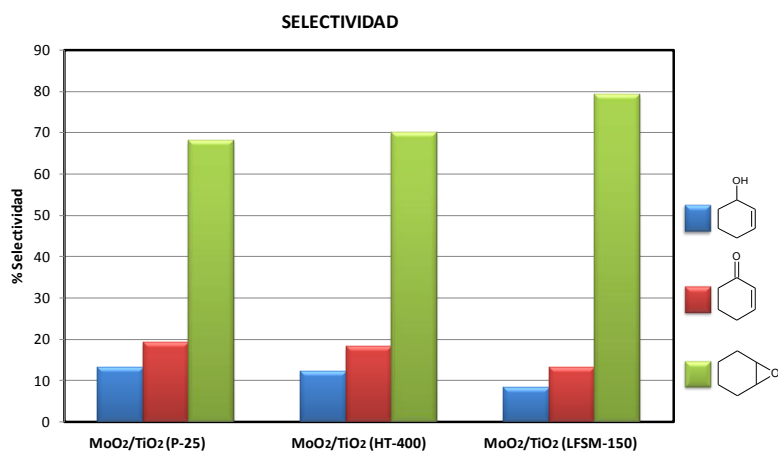


Figura 22. Selectividad de las reacciones de foto-oxidación con los sistemas MoO₂/TiO₂ (P-25, LFSM-150, HT-400) después del séptimo ciclo de radiación (2100 min), bajo atmosfera de oxígeno a 19 °C.

La conservación en las propiedades de selectividad (figura 22) y conversión (figura 23) obtenidas en el reuso de los catalizadores soportados en el TiO₂ P-25 y LFSM-150, permite corroborar que la desorción de los centros activos de MoO₂ es muy baja o nula, ratificando que la naturaleza de estos sistemas es efectivamente heterogénea.

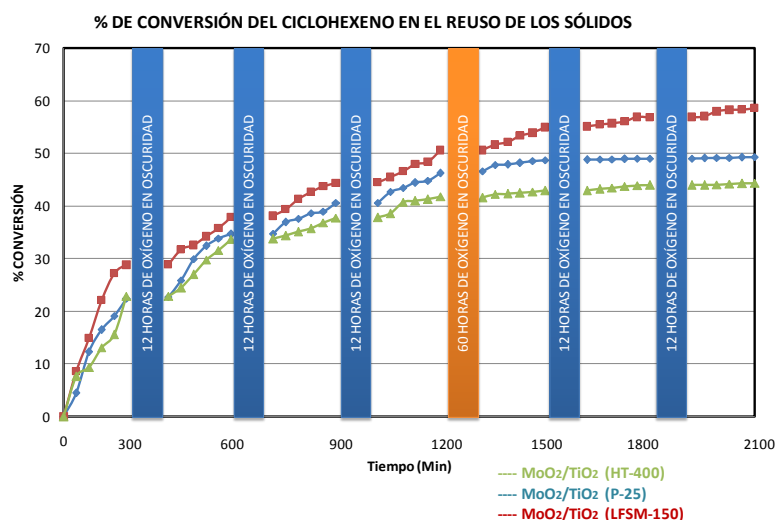


Figura 23. Porcentaje (%) de conversión de ciclohexeno empleando el dioxo-molibdeno anclado al TiO₂ (P-25, HT-400, LFSM-150).

CICLO	SÓLIDO	% SELECTIVIDAD			% CONVERSIÓN
		epoxiciclohexano	2-ciclohexen-1-ona	2-ciclohexen-1-ol	
1	P-25	76,1	14,4	9,5	22,5
	HT-400	76,5	14,2	9,3	24,0
	LFSM-150	76,9	13,0	10,1	28,9
2	P-25	76,8	13,9	9,3	34,7
	HT-400	77,1	13,9	9,0	34,8
	LFSM-150	77,5	12,8	9,7	37,9
3	P-25	77,4	13,9	8,7	40,6
	HT-400	77,3	13,6	9,1	39,8
	LFSM-150	78,1	12,5	9,4	44,4
4	P-25	76,3	14,0	9,7	46,2
	HT-400	77,5	13,7	8,8	46,9
	LFSM-150	78,6	12,3	9,1	50,6
5	P-25	78,2	13,9	7,9	48,8
	HT-400	78,1	13,6	8,3	51,0
	LFSM-150	79,3	12,3	8,4	55,0
6	P-25	78,4	13,8	7,8	49,0
	HT-400	78,6	13,5	7,9	53,0
	LFSM-150	79,7	12,0	8,3	56,9
7	P-25	79,9	13,9	6,2	49,3
	HT-400	80,1	13,8	6,1	54,4
	LFSM-150	80,3	11,8	7,9	58,6

Tabla 3. Porcentajes (%) de selectividad y conversión en las reacciones foto-oxidativas de reuso finalizado cada ciclo de iluminación, utilizando los sistemas MoO₂/TiO₂ (P-25, HT-400, LFSM-150).

En la tabla 3 se muestran los porcentajes de selectividad y conversión al finalizar cada ciclo de radiación, durante la reacción de reuso de cada uno de los sistemas fotocatalíticos verificando que las propiedades catalíticas de los sólidos se mantienen estables. El $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (LFSM-150) mostró una mayor actividad, reflejada en un 58,6% de conversión, correspondiente a un 80,3% de selectividad frente a la formación del epoxiciclohexano al finalizar el séptimo ciclo de iluminación.

3.4.2. REUSO DE LAS SOLUCIONES

Luego de filtrar el sólido, las soluciones resultantes de cada reacción de reuso fueron sometidas a un nuevo ciclo de iluminación. La figura 24 muestra que la cantidad de moles de epoxiciclohexano permanece constante a lo largo de los 300 minutos de reacción para las soluciones derivadas del uso del MoO_2 soportado en el TiO_2 P-25 y el LFSM-150. Caso contrario ocurre con la solución proveniente de la reacción que empleó al MoO_2 soportado sobre el TiO_2 HT-400, con la cual se observa un aumento a partir de la primera hora bajo iluminación; a lo largo de las 5 horas de radiación fue notorio un incremento en el número de moles de epoxiciclohexano, obteniéndose $2,2 \times 10^{-5}$ moles al final de la reacción.

El aumento del número de moles en la solución proveniente de la reacción con el $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (HT-400) puede ser explicado gracias a la presencia del complejo MoO_2 que ha sido desorbido de la superficie del TiO_2 . Con el fin de corroborar la desorción de la especie MoO_2 , las soluciones de las diferentes reacciones fueron analizadas mediante la técnica de Absorción atómica (AA) (ANEXO F), confirmando que el 6,5 % del molibdeno utilizado en la reacción con el $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (HT-400) se encuentra solubilizado en el CH_3CN . De igual forma, se analizaron las soluciones mediante la técnica UV-Vis, en la figura 25 se comparan los espectros de cada una de las tres soluciones de reacción. En el espectro de la solución proveniente del sistema $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (HT-400) se observa una banda a los

560 nm, característica de las transiciones $d \rightarrow d$ en el centro $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}$, confirmando la presencia del oxo-molibdeno en solución, presuntamente en su forma reducida.

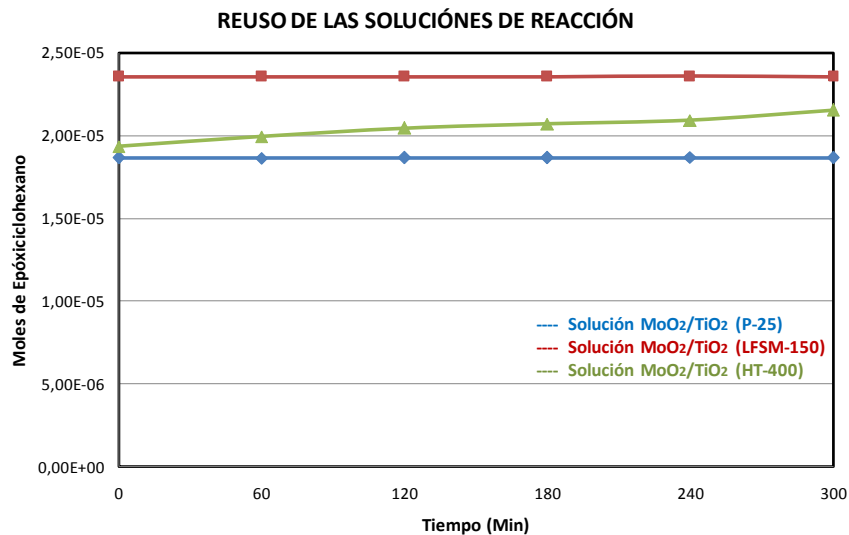


Figura 24. Reuso de la solución luego de separar el sólido de $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (P-25, HT-400, LFSM-150), en presencia de radiación y bajo atmósfera de oxígeno.

En general, se observa que la desorción de los centros activos MoO_2 es muy baja o nula para los sistemas $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (P-25 y LFSM-150). En el caso del sistema $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (HT-400) se genera una desorción cercana al 6,5 % de Mo.

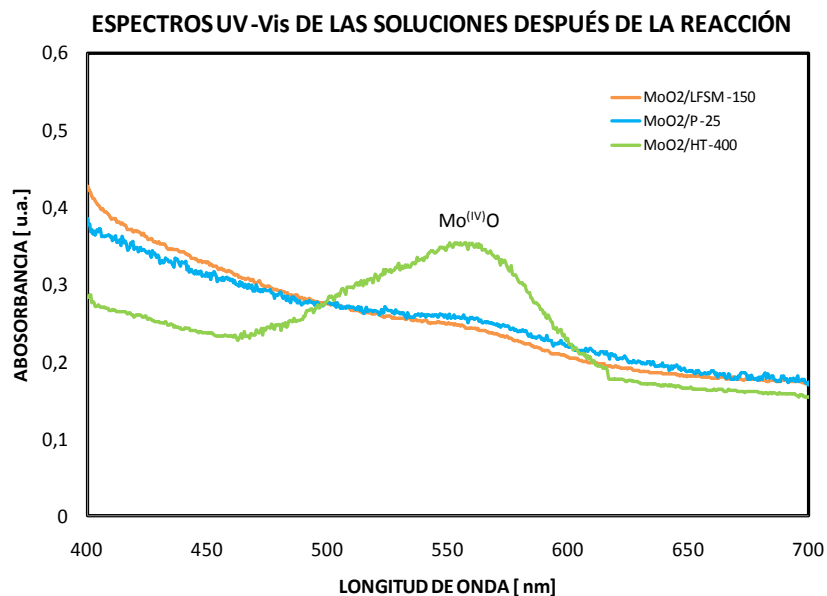


Figura 25. Espectros UV-Vis de las soluciones provenientes del reuso de los sistemas fotocatalíticos.

3.4.3. CARACTERIZACIÓN MOLECULAR

Los espectros IR (KBr) de los tres sólidos utilizados, MoO₂/TiO₂ (P-25, HT-400 y LFSM-150) fueron comparados antes y después de ser utilizados en la reacción, con el fin de corroborar la estabilidad de la estructura molecular de los catalizadores. Las bandas observadas en el espectro del MoO₂/TiO₂ LFSM-150 (ANEXO G) presentan una mayor intensidad y definición respecto a los espectros de los complejos soportados sobre el P-25 y el HT-400; esto debido a una mayor concentración del complejo organometálico adsorbido sobre la superficie del TiO₂. [45,46, 47]

Los espectros IR (KBr) iniciales del MoO₂/TiO₂ (LFSM-150) (682,09cm⁻¹; 721,48cm⁻¹; 766,08cm⁻¹; 1870,54cm⁻¹; 2349,27cm⁻¹; 2374,85cm⁻¹); MoO₂/TiO₂ (P-25) (663,78cm⁻¹; 766,70cm⁻¹; 2345,05cm⁻¹; 2370,19cm⁻¹) y el MoO₂/TiO₂ (HT-400) (675,34cm⁻¹; 722,96cm⁻¹; 766,71cm⁻¹; 1869,52cm⁻¹; 2346,84cm⁻¹; 2372,66cm⁻¹)

muestran bandas características del ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico que permiten comprobar el anclaje covalente del complejo a la matriz de TiO₂ [48]. En la Tabla 4 se encuentran las bandas más representativas de los espectros de Infrarrojo.

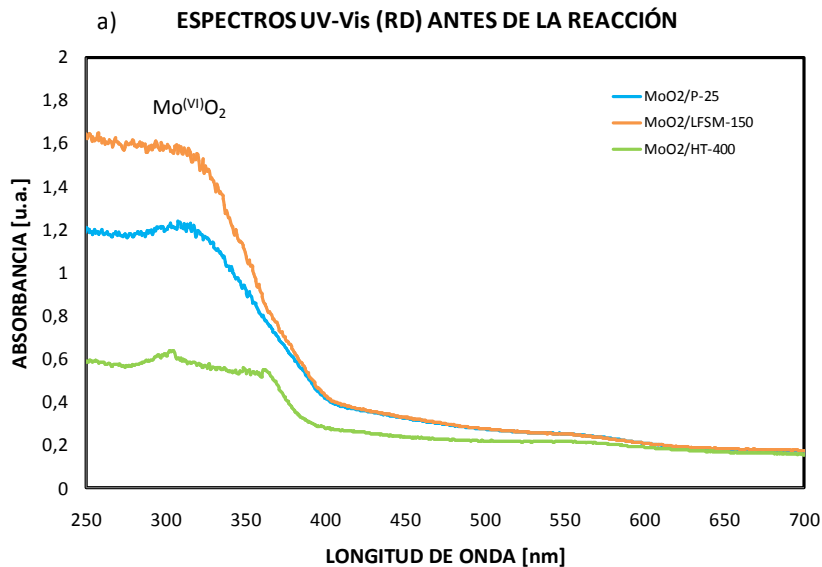
TIPO DE VIBRACIÓN	MoO ₂ /TiO ₂ (P-25) [cm ⁻¹]	MoO ₂ /TiO ₂ (LFSM-150) [cm ⁻¹]	MoO ₂ /TiO ₂ (HT-400) [cm ⁻¹]
Estiramiento simétrico del cis-MoO ₂	913,23	-	916,21
Estiramiento asimétrico del cis-MoO ₂	1015,85	1014,98	1019,47
Vibración C-H fuera del plano	-	1013,46	1014,62
		1070,91	1071,33
		1141,17	1143,84
Vibración simétrica -COO ⁻	1241,89	1243,49	1243,77
Estiramiento asimétrico -COO ⁻	1366,27	1366,97	1366,41
Vibración asimétrica -COO ⁻	1399,45	1400,14	1402,18
Estiramiento C-O	1291,36	1289,76	1291,77
	1459,74	1460,08	1463,56
Estiramiento C=C y C=N del anillo	1560,96	1563,43	1568,35
	1637,63	1637,19	1636,84
Estiramiento del grupo carbonilo (C=O)	1686,51	-	1688,72
Vibración grupo carbonilo (C=O)	1718,13	1717,54	1718,39
Deformación C-H del anillo	3115,07	3113,85	3116,49

Tabla 4. Vibraciones observadas en el espectro IR (KBr) de la 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina soportado en TiO₂ (P-25), TiO₂ (LFSM-150), TiO₂ (HT-400) después de la foto-oxidación.

Las bandas características del grupo dioxo-Mo correspondientes a las vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico, confirman la absorción del complejo organometálico sobre el TiO₂. Particularmente, en el caso del soporte de TiO₂ (LFSM-150) la desaparición de la banda correspondiente al estiramiento simétrico de grupo MoO₂ introduce nuevamente la idea de la pérdida de uno de los átomos de oxígeno, y la consecuente reducción del Mo^(VI) a Mo^(IV).

Los espectros UV-Vis (RD) de los sistemas dioxo-Mo/TiO₂ (P-25, LFSM-150, HT-400) antes de ser utilizados en la reacción, figura 26a, presentan una banda alrededor de los 350 nm, debida a las transiciones por transferencia de carga ligando-metal (TCLM) (O²⁻ → Mo⁶⁺) dando como resultado la reducción del centro metálico de Mo^{IV}. En el Mo^{VI}O₂ el nivel no enlazante del oxígeno se encuentra ocupado por su par electrónico desapareado, de tal manera que cuando el sistema es irradiado con una energía equivalente a una λ ≈ 350 nm se logran transiciones de tipo n → π*. [46]

Por otra parte, los espectros de UV-Vis (RD) de los tres sistemas fotocatalíticos luego de ser utilizados en las foto-oxidaciones, figura 26b, revelan la aparición de una banda alrededor de los 560 nm, característica para la forma reducida (d²) con una vacancia de oxígeno (Mo^{IV}O). En este caso, el orbital no enlazante del oxígeno es reemplazado por uno de los orbitales d en el nivel no enlazante del Mo^{IV}, generando bandas en la región visible del espectro (λ > 450 nm) representativas de las transiciones d→d en el centro Mo^{IV}O. [49, 42]



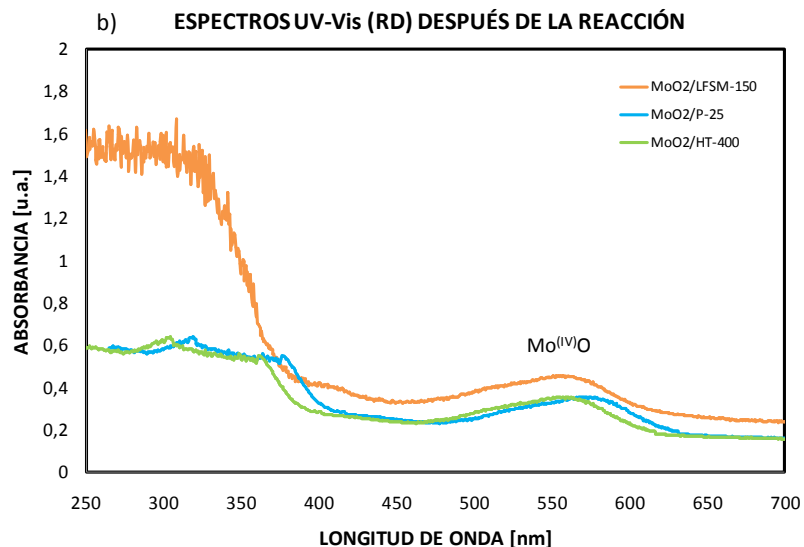
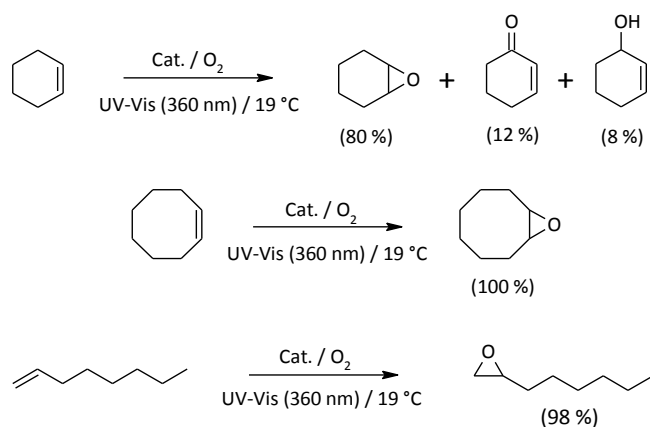


Figura 26. Comparación de los espectros de UV-Vis Reflectancia difusa, de los MoO₂/TiO₂ P-25, LFSM-150 y HT-400; a) antes de la reacción; b) después de la reacción y el reuso del catalizador.

3.5. COMPARACIÓN DE LA REACTIVIDAD ENTRE EL CICLOHEXENO, CICLOOCTENO Y 1-OCTENO

Con el fin de comparar la reactividad del ciclohexeno, cicloocteno y 1-octeno, se realizaron tres reacciones de foto-oxidación, cada una de 2100 minutos bajo continua radiación. La tendencia seguida por la formación de sus correspondientes epóxidos se asemeja a aquellas donde se utilizaron los ciclos de oscuridad; observándose un aumento continuo en la formación de los epóxidos hasta alcanzar el equilibrio por encima de los 1680 minutos. A diferencia de la oxidación del ciclohexeno, donde se obtienen como productos secundarios la 2-ciclohexen-1-ona (12 %) y el 2-ciclohexen-1-ol (8 %), las oxidaciones del cicloocteno y del 1-octeno no generan productos alternos, alcanzando selectividades del 100 % y 98 % respectivamente, hacia la formación de sus respectivos epóxidos (Esquema 8).



Esquema 8. Productos de reacción de las diferentes reacciones de foto-oxidación con sus respectivas selectividades.

En general, las olefinas cíclicas presentaron una mayor reactividad que la olefina lineal. El orden en que incrementa la reactividad es 1-octeno < ciclohexeno < cicloocteno. Como se muestra en la figura 27, el óxido de cicloocteno alcanza las 450 moles/mol de MoO_2 en comparación con las 350 moles/mol de MoO_2 que se forman de óxido de ciclohexeno y las 220 moles/mol de MoO_2 del 1,2-epoxioctano. La alta estabilidad del sistema $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (LFSM-150) a lo largo de los 2100 minutos de radiación permite predecir una promisoriosa aplicación en reacciones a nivel industrial.

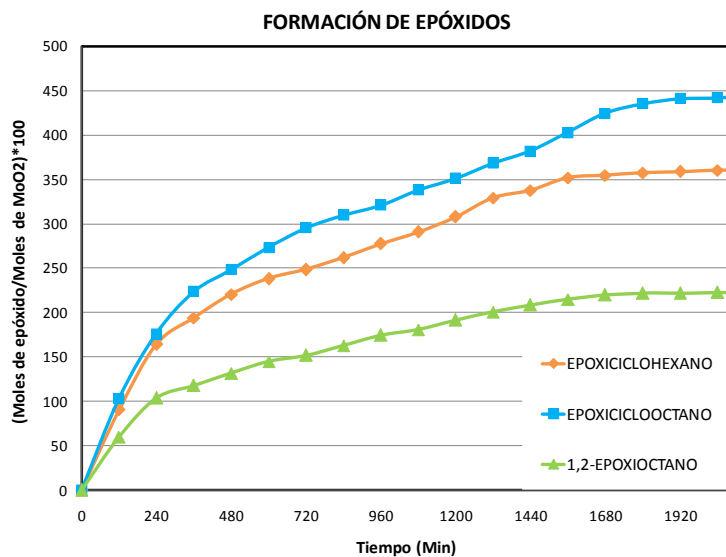


Figura 27. Porcentaje de moles de epoxiciclohexano, epoxiciclooctano y 1,2-epoxioctano por moles de centro activo formados a lo largo de 2100 minutos de radiación.

En la figura 28 se resumen las selectividades de las reacciones de foto-oxidación del ciclohexeno, cicloocteno y 1-octeno empleando el $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (LF5M-150), una vez transcurridos 2100 minutos de radiación. Los porcentajes de selectividad en la oxidación del ciclohexeno no muestran una variación significativa respecto a las reacciones que incluyen los ciclos de oscuridad; por otra parte, la epoxidación de cicloocteno a epoxiciclooteno exhibe un mayor porcentaje de selectividad manteniendo el 100% de la misma a lo largo de toda la reacción, finalmente la transformación del 1-octeno al 1,2-epoxioctano alcanza el 98 % de selectividad.

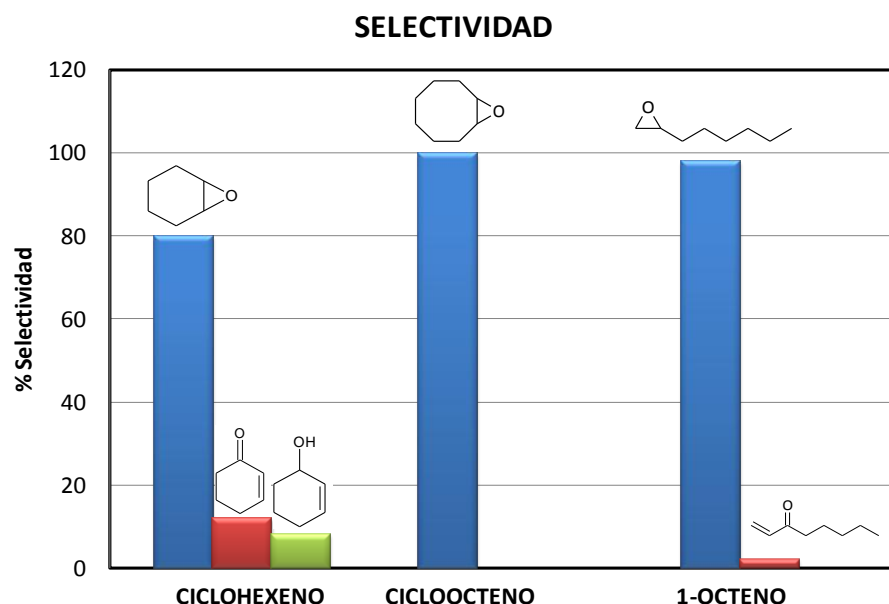


Figura 28. Porcentajes (%) de selectividad en la oxidación de ciclohexeno, cicloocteno y 1-octeno transcurridos 2100 minutos de radiación.

El mayor porcentaje de conversión del cicloocteno ($\approx 80\%$) (Figura 29) comparado con el ciclohexeno ($\approx 70\%$) indica que la estructura del mismo, le permite coordinarse más fácilmente al átomo de oxígeno durante la reacción de epoxidación. Estos resultados sugieren que los ángulos de enlace y la tensión generada en el anillo desempeñan un papel importante en la transferencia de átomos de oxígeno sobre olefinas cíclicas ^[19]. De igual forma se observa una menor velocidad en la conversión del 1-octeno al 1,2-epoxioctano, la cual puede ser explicada al impedimento estérico que genera el grupo hexilo, dificultando la coordinación del sustrato a los centros metálicos de MoO_2 ^[48], alcanzando un porcentaje de conversión final del 50 %.

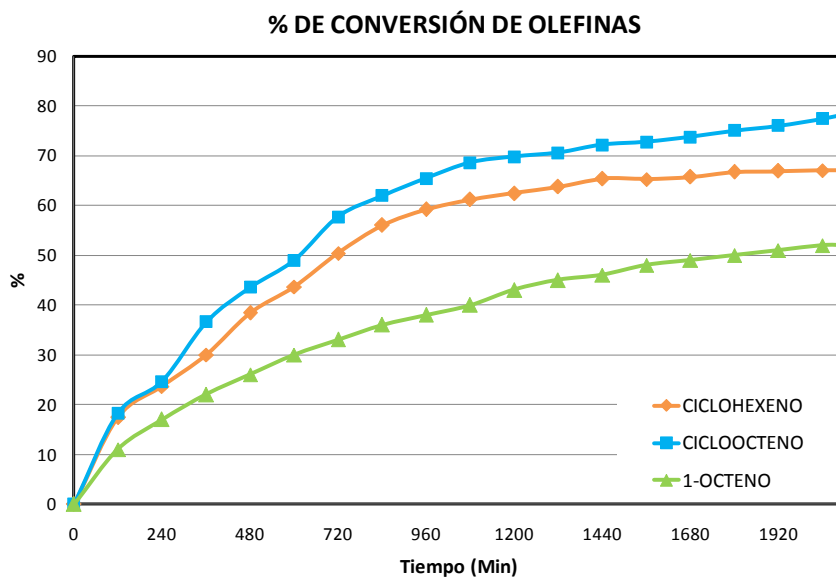


Figura 29. Porcentaje (%) de conversión del ciclohexeno, cicloocteno y 1-octeno a lo largo de 2100 minutos de radiación bajo atmósfera de oxígeno.

4. CONCLUSIONES

El uso del complejo dioxo-dicloro (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI) anclado al TiO₂ no poroso y mesoporoso permitió la oxidación selectiva del ciclohexeno, cicloocteno y 1-octeno en sus respectivos epóxidos; utilizando radiación UV-Vis como fuente de activación y oxígeno molecular como agente oxo-donor, evitando el uso de agentes contaminantes como los alquil-hidroperóxidos. Tanto la actividad como la selectividad se mantuvieron activas durante diferentes ciclos de radiación a lo largo de varias horas de reacción, mostrando una alta estabilidad por parte del catalizador, lo cual lo constituye como un sistema de interés en el uso de reacciones sostenibles en procesos de química verde.

5. RECOMENDACIONES

Un diseño adecuado de estos sistemas foto-catalíticos puede permitir el uso de la radiación solar como fuente impulsora y oxígeno molecular como agente oxidante verde en la oxidación selectiva de compuestos orgánicos bajo condiciones suaves de presión y temperatura. El siguiente paso sería evaluar la reacción en una mayor escala; formar películas del sistema catalítico sobre superficies planas que permitan realizar la reacción en flujo continuo y aprovechando la radiación solar.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] HERBERT M., MONTILLA F., GALINDO A., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 338, (2011) 111.
- [2] SERAFIMIDOU A., STAMATIS A., LOULOU DI M., *Catal. Comm.*, 9, (2008) 35.
- [3] SHIMIZU K., KANEKO T., FUJISHIMA T., KODAMA T., YOSHIDA, H., KITAYAMA Y., *App.Catal. A: General*, 225, (2002) 185.
- [4] OUIDRI S., GUILLARDCH., CAPS V., KHALAF H., *App.ClayScience*, 48, (2010) 431.
- [5] PIAZZA G., NUÑEZ A., FOGLIA T., *J. Mol. Catal. B: Enzymatic*, 21, (2003) 143.
- [6] FARIAS M., MARTINELLI M., PAGLIOCCHI D., *App.Catalysis A: General*, 384, (2010) 213.
- [7] GARCÍA-MARÍN H., VAN DER TOORN J. C., MAYORAL J. A., GARCÍA J. I., ARENDS I. W.C.E., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 334, (1-2) (2011) 83.
- [8] LOZADA O., Reacciones de oxo-transferencia fotocatalizadas por complejos dioxo-dibromo (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo (VI) soportados sobre TiO₂ meso-poroso. Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander.
- [9] ARZOUMANIAN, H., CASTELLANOS N. J., MARTÍNEZ O. F., PÁEZ-MOZO E. A., ZIARELLI F., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2010) 1633.
- [10] ANPO M., DOHSHI S., KITANO M., HU Y., Photocatalysis on Titanium Oxide-Based Catalysts Department of Applied Chemistry. Osaka Prefecture University. Sakai, Osaka, Japan.

- [11] FLOREZ C.; SANCHEZ M. Foto-oxidación catalítica de R-(+)-Limoneno por el Dioxo-Dibromo- (4,4'-dicarboxilato-2,2'- bipyridina) de Molibdeno (VI) anclado sobre TiO₂. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Industrial de Santander.
- [12] SHAHRAM T., MAJID M., VALIOLLAH M., IRAJ M., MARYAM T. Preparación y caracterización de Hexacarbonil Molibdeno encapsulado en Poliestireno y su aplicación como un catalizador eficaz y reutilizable para la epoxidación de alquenos con tert-BuOOH. Departamento de química, División de catálisis. Universidad de Isfahán. Irán.
- [13] KRISHNA M.J., JINCE S., RAKSH V.J., J. Mol. Catal. A: Chem., 274, (2007) 33.
- [14] BEENA T., BASHA S., H.C. BAJAJ. Epoxidación de Estireno con O₂ molecular basados en catalizadores sólidos sulfatados Y-ZrO₂. Instituto de investigación en química marina, materiales inorgánicos y catálisis. Gujarat, India.
- [15] ASTRUC D., Química Organometálica, Editorial Reverté S.A. España, 2003, P. 401.
- [16] MORANTE ZARCERO S. Desarrollo de métodos analíticos para la separación quiral y su aplicación al estudio de la síntesis asimétrica. Universidad Rey Juan Carlos. Editorial Dykinson, S.L. Meléndez Valdés. Madrid, España 2007.
- [17] KATSUKI, T., SHARPLESS K.B., J. Am. Chem. Soc., 102, (1980) 5974.
- [18] CASTELLANOS A. Oxidación y Epoxidación Estereoselectiva de α -HidroxiSulfonilDienos y Derivados: Aplicación a la Síntesis de Tetrahydrofuranos. Departamento de Química Orgánica. Facultad de Ciencias. Universidad Autónoma de Madrid. 2007.
- [19] KRISHNA M.J., JINCE S, RAKSH V.J., J. Mol. Catal. A: Chem., 274, (2007) 33.

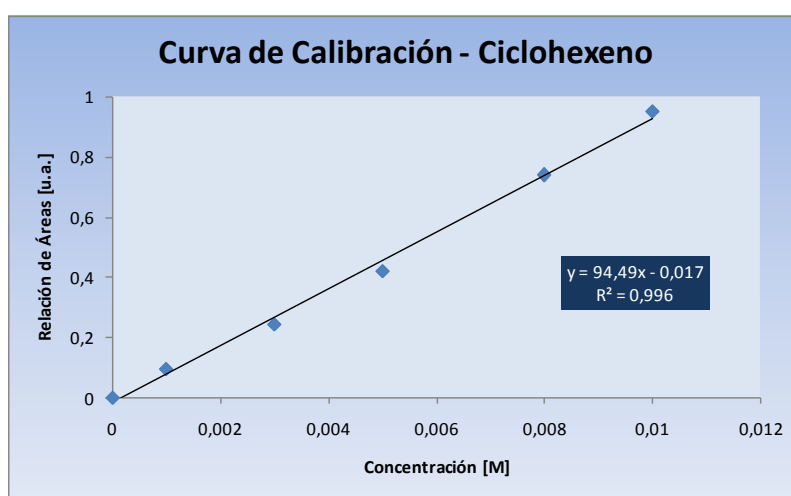
- [20] MALDOTTI A., MOLINARI A., AMADELLI R., Chem. Rev., 102, (2002) 3811.
- [21] WILLIAMS R.J.P., DA SILVA F. Biochemical and Biophysical Research Communications 292 (2002) 293.
- [22] ARZOUMANIAM H., BAKHTCHADJIAN R., ATECIO R., BRICENO A., VERDE G., AGRIFOLIO G., J. Mol. Catal. A: Chem., 260, (2006) 197.
- [23] LIM, B.; SUNG, K.; HOLM R.; Am. Chem. Soc. ,122, (2000) 7410.
- [24] MILLS, A.; LE HUNTE, S., J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 108 (1997) 1.
- [25] CASTELLANOS N. Estudio del Efecto de Ligandos N-Heterocíclicos Insaturados en la Oxo-Transferencia Fotoinducida por Complejos del Tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln/TiO}_2$. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Industrial de Santander. 2011.
- [26] OHNO T., SARUKAWA K., TOKIEDA K., MATSUMARA M., Jour. Catal., 203, (2001) 82.
- [27] FUJISHIMA A., RAO T.N., TRYK D.A., Electroch. Acta, 45, (2000) 4683.
- [28] CARP O., HUISMAN C.L., RELLER A., Prog. Sol. State Chem., 32, (2004) 33.
- [29] LINSEBIGLER A.L., LU G., YATES J.T., Chem. Rev., 95, (1995) 735.
- [30] PAEZ C. Transferencia de átomos de oxígeno fotocatalizada por complejos Dioxo-Dibromo- (4,4'-dicarboxilato-2-2'-bipiridina) libre y soportados sobre TiO_2 . Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander.
- [31] GRIESBECK A., OELGEMOLLER M., GHETTI F., CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology, 3a. Ed., V.2, CRC Press, 2012, 765.

- [32] KITSINELIS S., *Light Sources: Technologies and Applications*. Taylor & Francis, 2010, 55.
- [33] KEANE M. A., *Interfacial Applications in Environmental Engineering*. V. 108., Taylor & Francis, 2002, 6.
- [34] RONG-MIN W., CHENG-JUN H., YUN-PU W., SHU-BEN L., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 147, (1999) 173.
- [35] WEINER H., TROVARELLI A., FINKE R.G., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 191, (2003) 253.
- [36] ZHI-WANG Y., QIAO-XIANG K., HENG-CHANG M., CUI-LIN L., ZI-QIANG L., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 213, (2004) 169.
- [37] OKI A.R., XU Q., SHPEIZER B., CLEARFIELD A., QIU X., KIRUMAKKI S., TICHY S., *Catal. Comm.*, 8, (2007) 950.
- [38] TANG W. Z., *Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes*. Taylor & Francis, 2003, 51.
- [39] PÁEZ C.A., LOZADA O., CASTELLANOS N.J., MARTÍNEZ F., ZIARELLI F., AGRIFOGLIO G., PÁEZ-MOZO E.A., ARZOUMANIAN H., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 299, (2009) 53.
- [40] ZHANG P., YANG M., LU X. CHIN., *J. Chem. Eng.*, 15-(2), (2007) 196.
- [41] SREETHAWONG T., YAMADA Y., KOBAYASHI T., YOSHIKAWA S., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 241, (2005) 23.
- [42] MAHAJANI S.M., SHARMA M.M., SRIDHAR T., *Chem. Eng. Scien.*, 54, (1999) 3967.
- [43] RUTKOWSKA D., WITKO M., SERWICKA E.A., *Catal. Today.*, 169, (2011) 10.

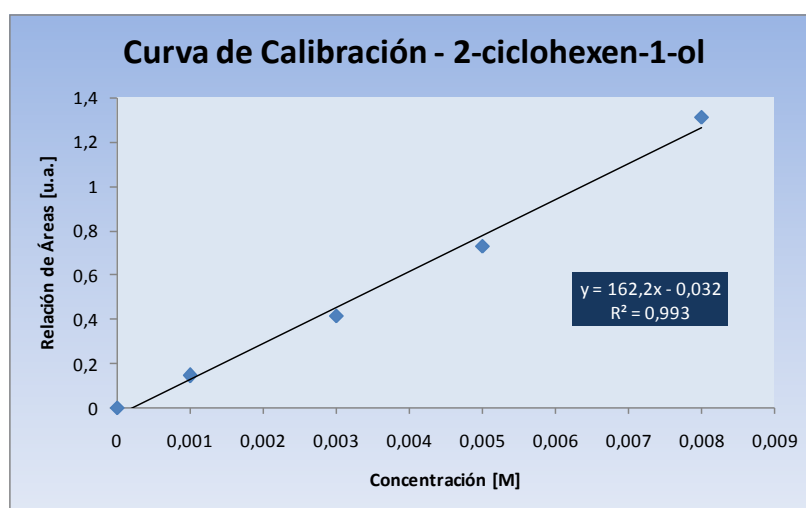
- [44] AVENDAÑO J. Foto-Oxidación de arilalcanos con el sistema $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'$ -dicarboxilato-2,2'-bipiridina) libre y soportados sobre TiO_2 . Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 2010.
- [45] SHARMA R.K., PANDEY A., GULATI S., Polyhedron, 45, (2012) 86.
- [46] LI H., PALANCA P., SANZ V., PICHER M.T., DOMINGO L.R., DOMÉNECH A., FOLGADO J-V., Inorg. Chim.Acta, 268, (1998) 145.
- [47] REZAEIFARD A., SHEIKHSHOAIE I., MONADI N., ALIPOUR M., Polyhedron, 29, (2010) 2703.
- [48] BELLAMY, L. The Infra-red Spectra of Complex Molecules. Pag. 165, 278-284.
- [49] KRISHNA M., JINSE S., RAKSH V. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 274, (2007) 33.
- [50] AMARANTE T., NEVES P., ALMEIDA F.A., PILLINGER M., VALENTE A.A., GONCALVES I., Inorganic Chemistry Communications, 20, (2012) 147.

ANEXO A. CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA LOS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN DEL CICLOHEXENO

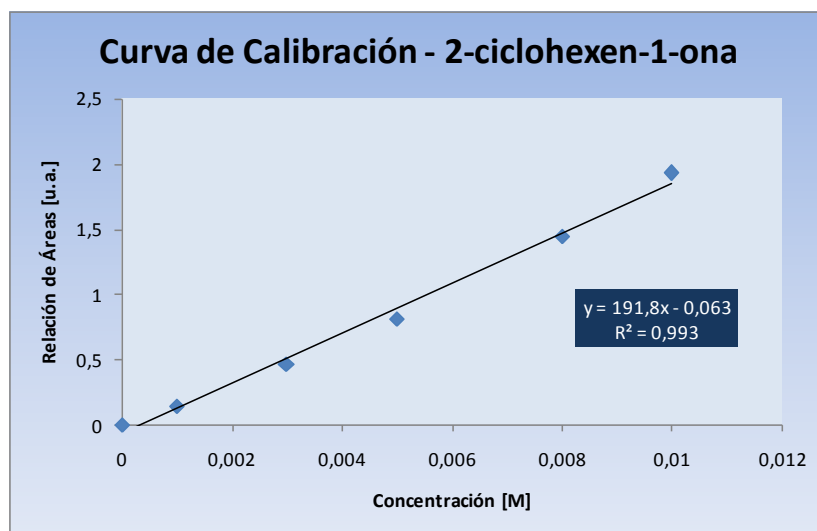
Se usaron patrones de ciclohexeno y de 2-ciclohexen-1-ol, 2-ciclohexen-1-ona y epoxiciclohexano, como posibles productos en la foto-oxidación del ciclohexeno. Las soluciones se realizaron en balones de 10 mL, con concentraciones que se encontraban entre 1×10^{-3} y 1×10^{-2} M utilizando acetonitrilo como solvente. Antes de aforar se agregaron 0.8 mL de solución de benceno al 1% como estándar interno. Se determinaron las respectivas áreas de cada compuesto y se graficaron la relación de áreas entre los diferentes productos y el estándar interno versus su concentración (Figura A).



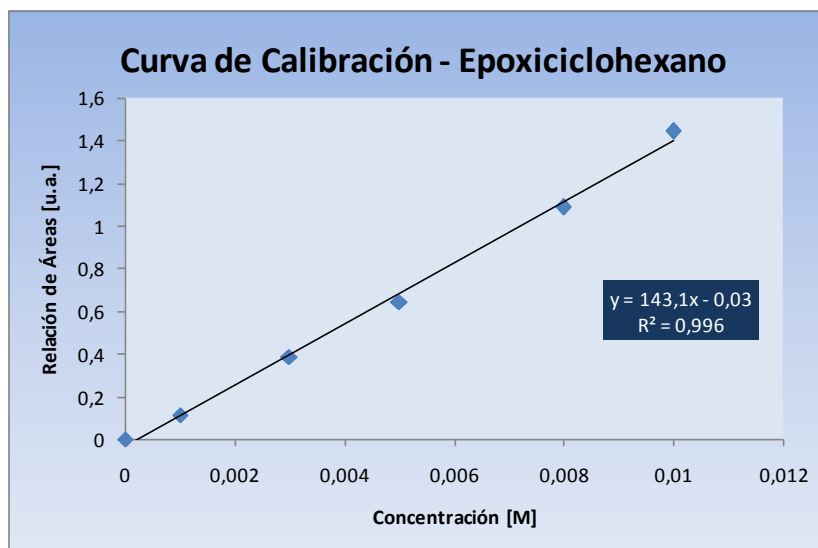
Curva de calibración para el ciclohexeno



Curva de calibración para el 2-ciclohexen-1-ol



Curva de calibración para la 2-ciclohexen-1-ona

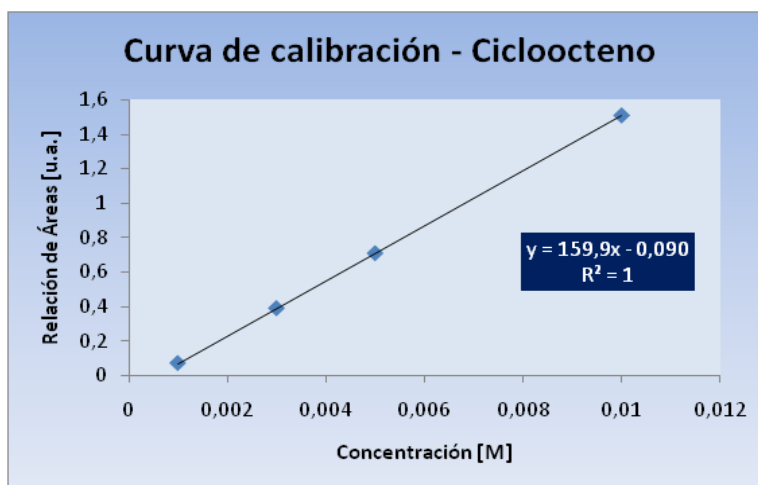


Curva de calibración para el epoxiciclohexano

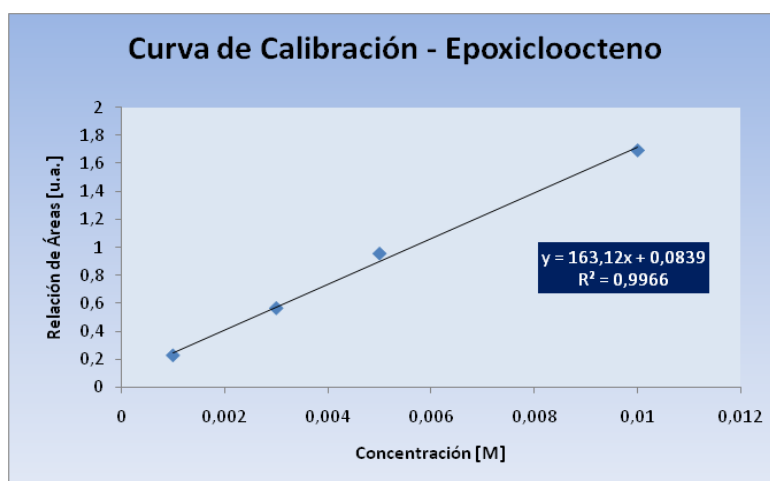
Figura A. Curvas de calibración para los productos de foto-oxidación del ciclohexeno.

ANEXO B. CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA LOS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN DEL CICLOOCTENO

En el caso de las foto-oxidaciones del cicloocteno, se procedió de igual manera que para el ciclohexeno. Se realizaron patrones para el cicloocteno y el epoxiciclooctano con concentraciones conocidas entre 1×10^{-3} y 1×10^{-2} M. se adicionaron 0.8 mL de solución de benceno al 1% como estándar interno y se graficaron las relaciones de áreas producto/estándar interno en función de la concentración (ver figura B).



Curva de calibración del Cicloocteno



Curva de calibración para el epoxiciclootano

Figura B. Curvas de calibración para los productos de foto-oxidación del cicloocteno.

ANEXO C. MÉTODO CROMATOGRÁFICO

El análisis cromatográfico de los productos de oxidación del ciclohexeno se realizó mediante cromatografía de gases, a partir de una previa cuantificación usando productos comerciales, en presencia de un estándar interno. Se utilizó un cromatógrafo HP 6890 equipado con un detector de ionización en llama (FID) y una columna HP-INNOWAX de fase estacionaria poli (etilenglicol) (30 m x 0.32 mm x 0.25 m). La temperatura del inyector fue de 250° C, con gas de arrastre He (99.995%) con un presión de entrada en la cabeza de la columna de 5,21 psi y un flujo de 0.9mL min⁻¹. La relación de Split fue de 20:1. Las condiciones generales del cromatógrafo fueron idénticas en cada uno de los experimentos realizados

Para la separación de los productos de oxidación del ciclohexeno, las condiciones cromatográficas del horno fueron: temperatura sostenida en 40 °C por 6 min luego de la inyección, e incrementada a una velocidad de 40 °C/min hasta 180 °C y sostenida durante 6 min en 180 °C. Finalmente se incrementó a una velocidad de 20 °C hasta llegar a 200 °C para un tiempo total de corrida de 17.5 min (Ver figura C).

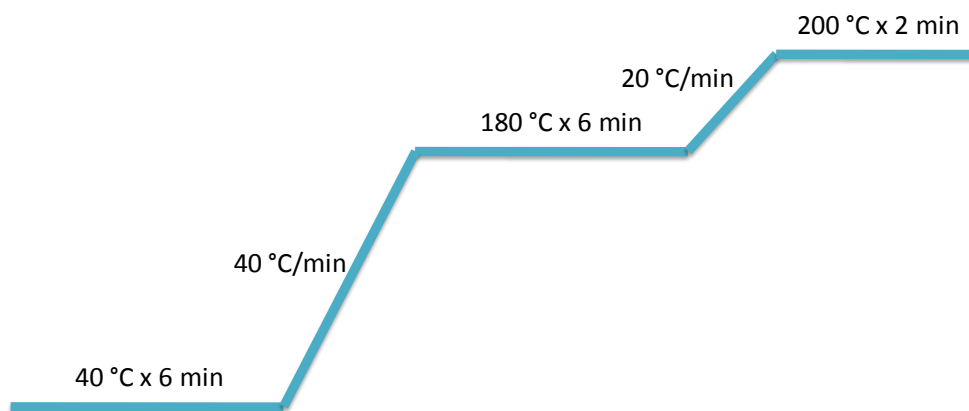


Figura C. Método cromatográfico utilizado en las foto-oxidaciones del ciclohexeno.

Por otra parte, los productos de oxidación del cicloocteno y 1-octeno fueron separados bajo las siguientes condiciones cromatográficas del horno: temperatura sostenida en 50 °C por 6 min luego de la inyección, e incrementada a una velocidad de 20 °C/min hasta 180 °C y sostenida durante 6 min en 180 °C. Finalmente se incrementó a una velocidad de 20 °C hasta llegar a 200 °C para un tiempo total de corrida de 20.5 min (Ver figura D).

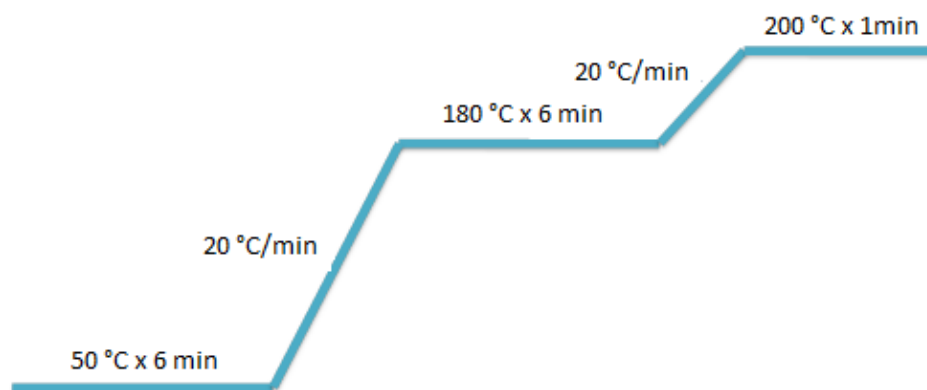


Figura D. Método cromatográfico utilizado en las foto-oxidaciones del cicloocteno.

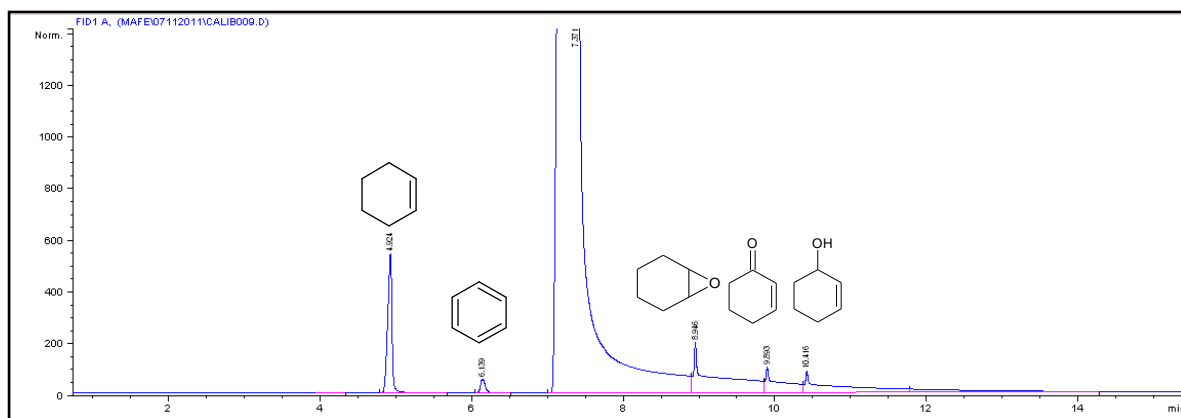
Con los dos métodos cromatográficos se determinaron los tiempos de retención de todos los compuestos. Ver tabla A.

COMPUESTO	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)
Ciclohexeno	3,9
Epoxiciclohexano	9,6
2-ciclohexen-1-ona	9,9
2-ciclohexen-1-ol	11,8
Cicloocteno	7,3
Epoxiciclooctano	13,9
1-octeno	4,1
1,2-epoxioctano	8,9

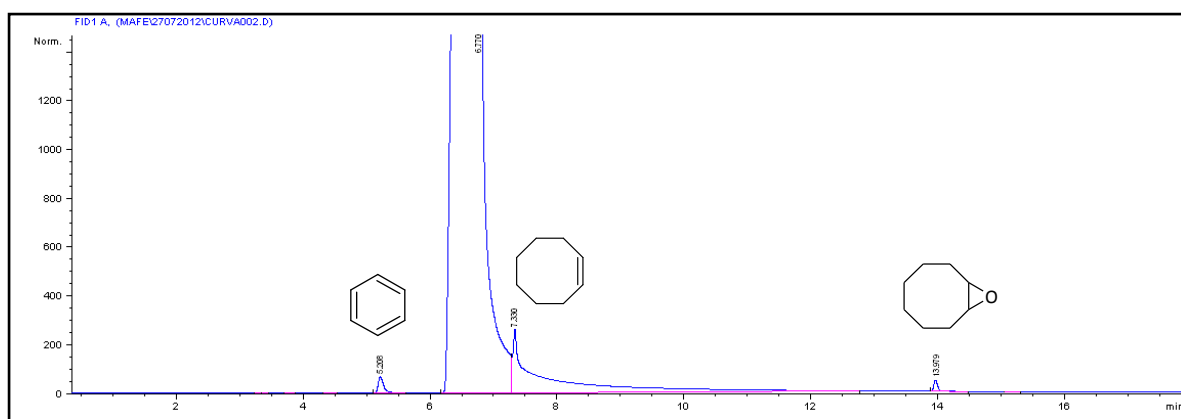
Tabla A. tiempos relativos de retención de los compuestos usados en las foto-oxidaciones.

ANEXO D. CROMATOGRAMAS DE LAS FOTO-OXIDACIONES

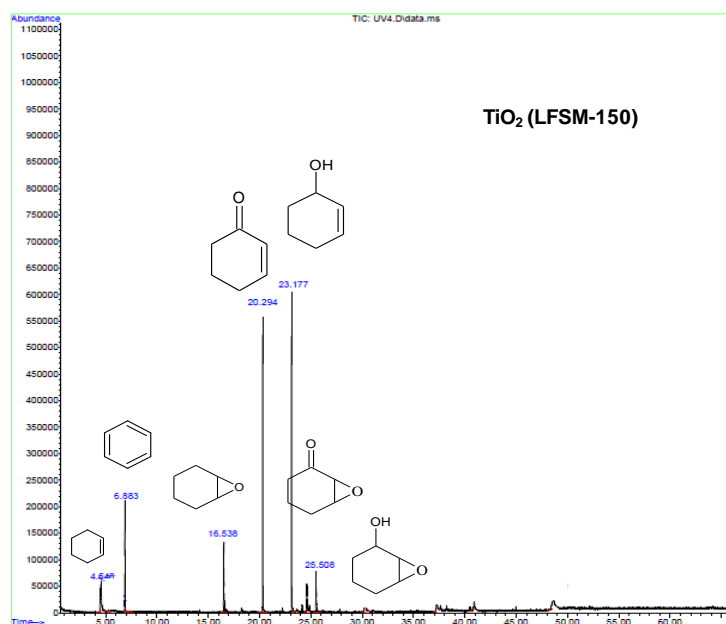
Se tomaron los cromatogramas de los productos de las foto-oxidaciones en acetonitrilo para el ciclohexeno y el cicloocteno, de acuerdo con su respectivo método cromatográfico.



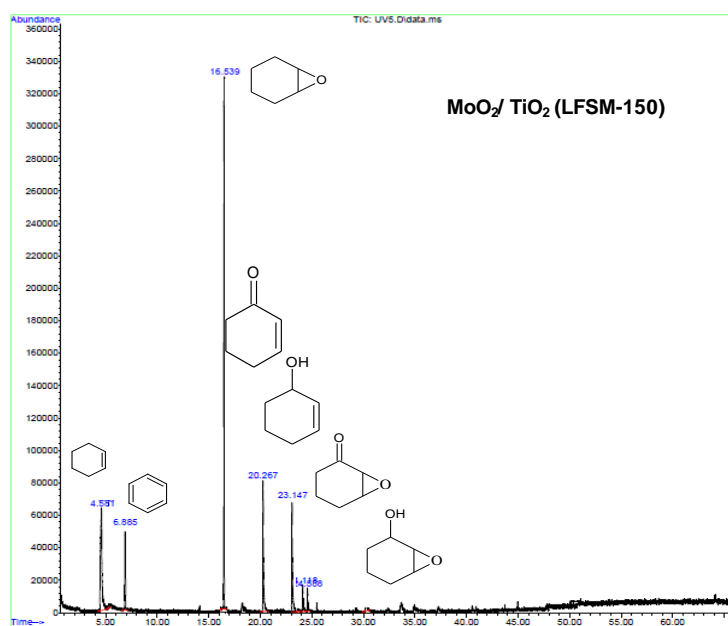
Cromatograma típico de las foto-oxidaciones del ciclohexeno.



Cromatograma típico de las foto-oxidaciones del cicloocteno.



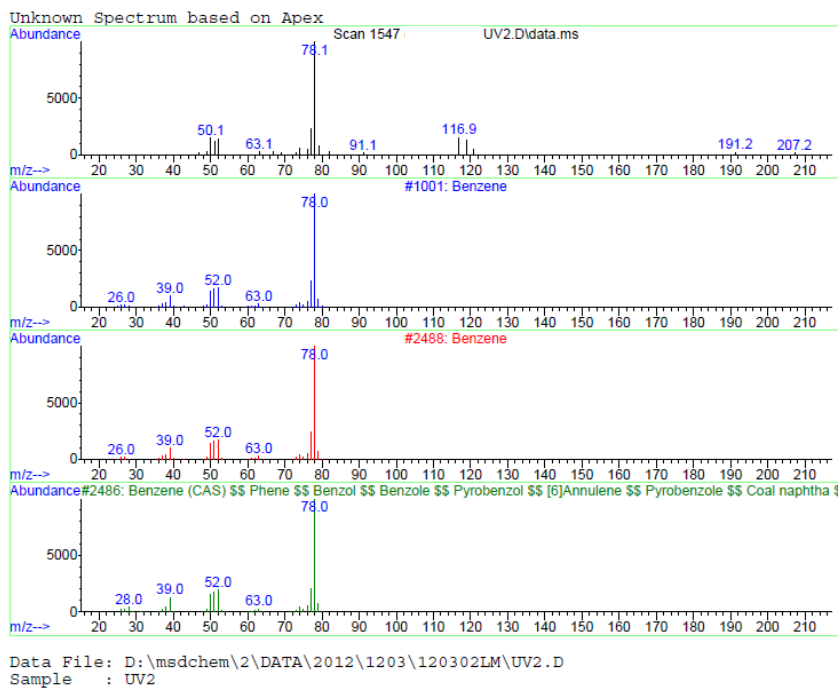
Cromatograma de la solución en la que se utilizó el TiO₂ (LFSM-150).



Cromatograma de la solución en la que se utilizó el dioxo-Mo soportado en el TiO₂ (LFSM-150).

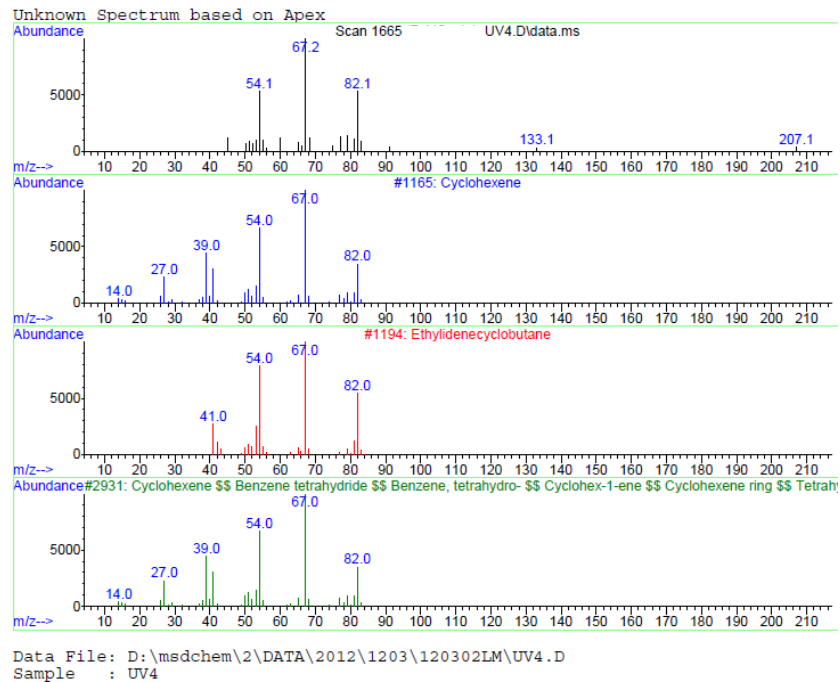
Figura F. Cromatogramas de las reacciones realizadas con el TiO₂ LFSM y el dioxo-Mo soportado.

Library Search Report - ChemStation Integrator



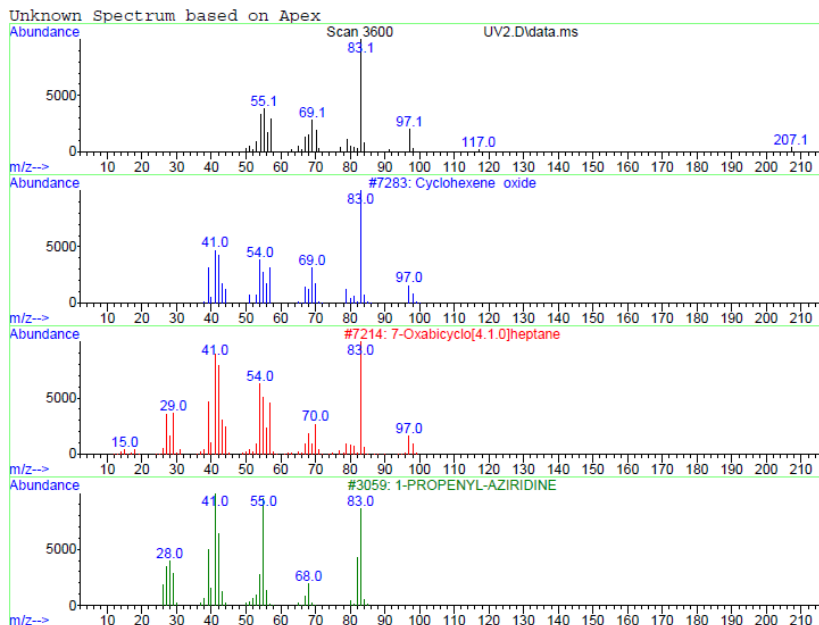
Espectro de masas del benceno.

Library Search Report - ChemStation Integrator



Espectro de masas del ciclohexeno.

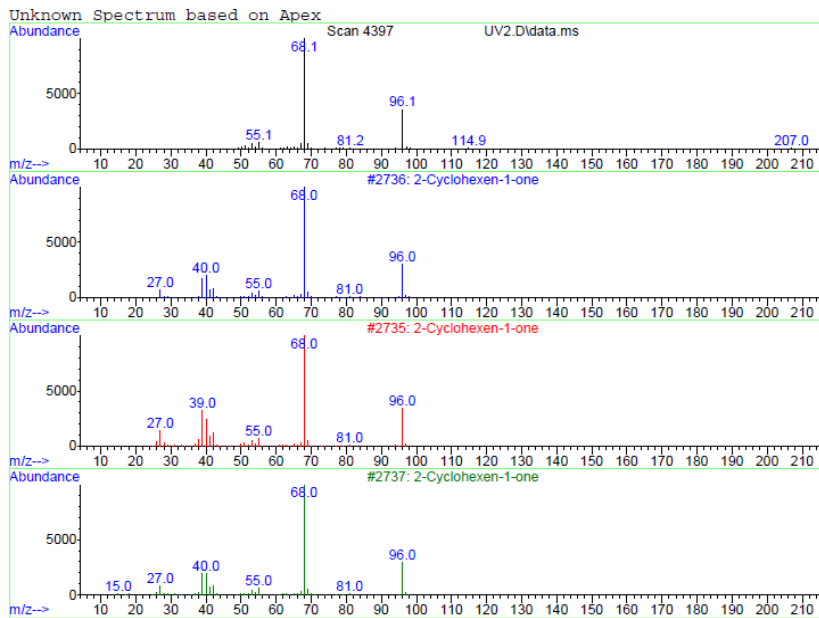
Library Search Report - ChemStation Integrator



Data File: D:\msdchem\2\DATA\2012\1203\120302LM\UV2.D
 Sample : UV2

Espectro de masas del óxido de ciclohexeno.

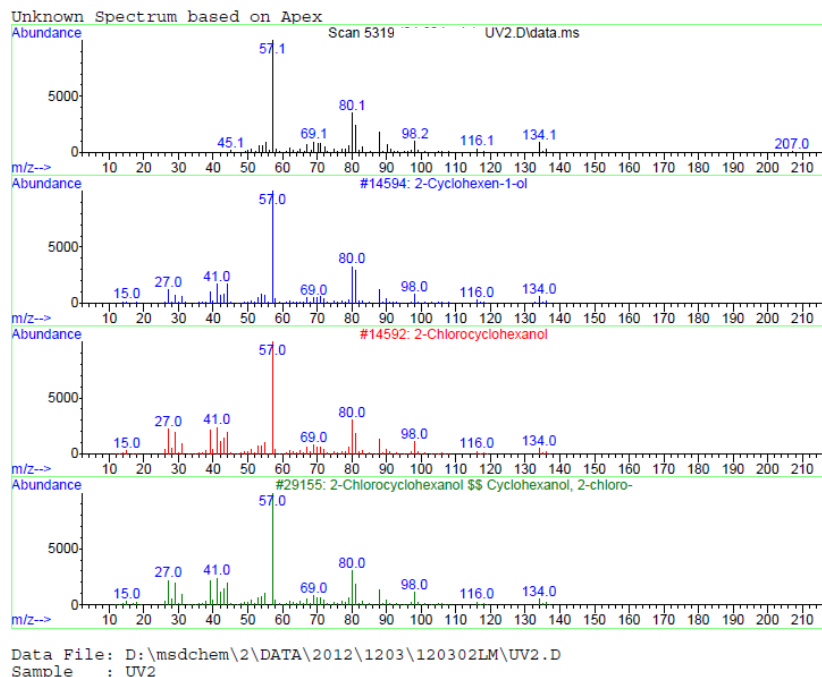
Library Search Report - ChemStation Integrator



Data File: D:\msdchem\2\DATA\2012\1203\120302LM\UV2.D
 Sample : UV2

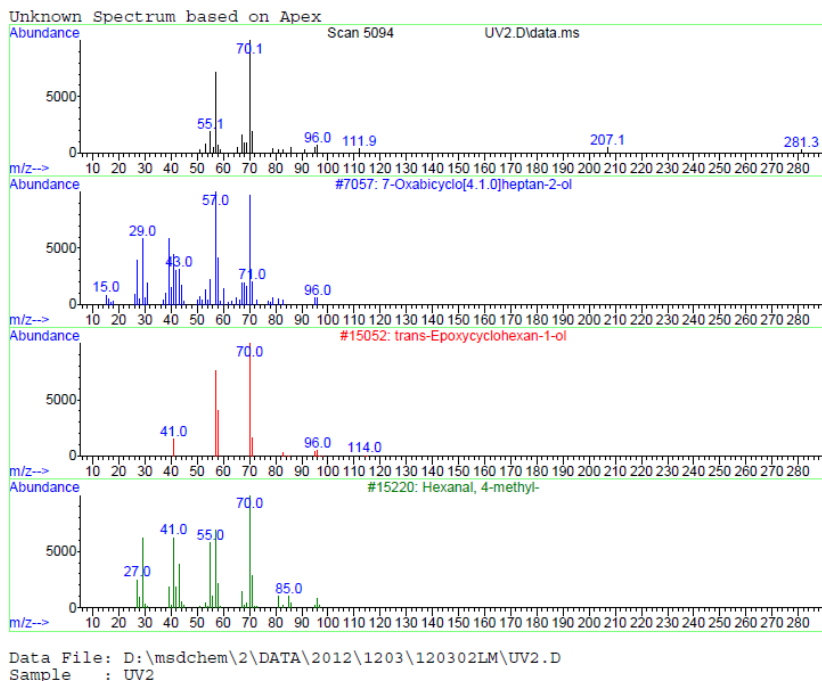
Espectro de masas de la 2-ciclohexen-1-ona.

Library Search Report - ChemStation Integrator



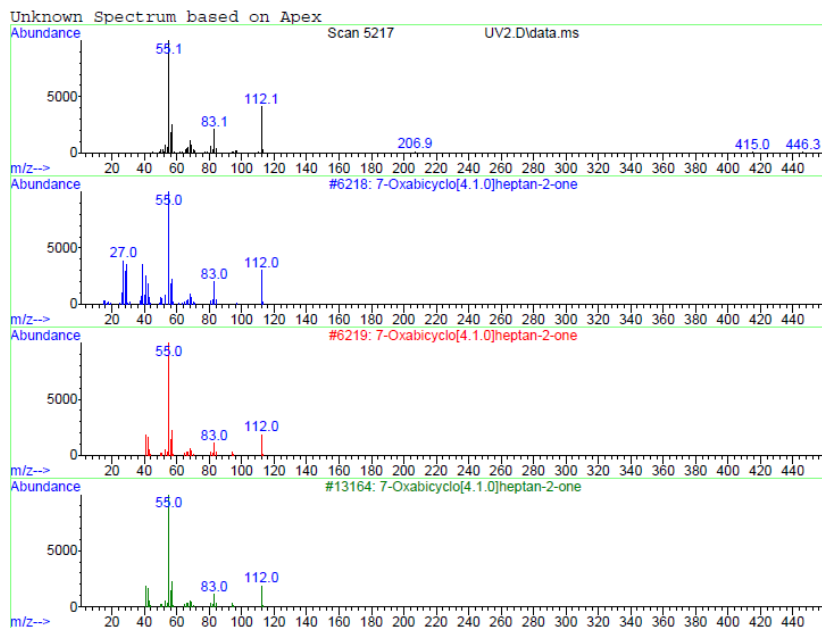
Espectro de masas del 2-ciclohexen-1-ol.

Library Search Report - ChemStation Integrator



Espectro de masas del 7-oxabicyclo[4.1.0] heptan-2-ol.

Library Search Report - ChemStation Integrator



Espectro de masas de la 7-oxabicyclo[4.1.0] heptan-2-ona.

Figura G. Espectros de masas de los compuestos separados en las soluciones de las reacciones foto-oxidativas.

ANEXO F. RESULTADOS A.A. DE LAS SOLUCIONES RESULTANTES DEL REUSO DE LOS SÓLIDOS FOTOCATALÍTICOS

Informe SOLAAR AA

Nombre Operador: Administrador
 Fecha Informe: 10/24/2012 4:09:32
 Fichero Result.: C:\SOLAAR\MIDATA\LABORATORIO LQCI\RESULTADOS 2012 LQCI.sir

Método: Molibdeno-Dioxo
 Automuést.: Ningún
 Usar SFI: No

Parámetros Generales
 Operador: A.T

Modo Instrum.: Llama
 Dilución: Ninguna

Nombre Análisis: Análisis 961 8/10/2012
 Nombre Operador: A.T

Detalles Análisis
 Espectróm.: Serie S 711682 v1.27

Información lámp.
 n° de Serie n/a
 mA Horas n/a

Elemento(s)
 Mo

Horas lámp. Deuterio: 730.05

Detalles Muestra
 Masa Nominal: 1.0000
 Masa Muestra 1.0000
 Relac. Dilución 1.0000
 1.0000
 1.0000
 1.0000

Nº	ID Muestra
1	reaccion6
2	reaccion7
3	reaccion14
4	reaccion15

Parámetros Espectróm. - Mo

Elemento: Mo
 Long. onda: 313.3nm
 Corrección Fondo: D2
 Tipo Señal: Continuo
 Tiempo Medida: 2.0sg
 Usar Test RSD: No

Modo Medida: Absorbancia
 Rendija: 0.5nm
 Alta Resolución: Apagado
 Re-muestras: Rápido
 Modo Rechazo Datos: No
 Corriente lámp.: 75%
 Optimizar Parámetros Espectróm.: No
 Nº de Re-muestras: 1

Tipo Llama: N2O-C2H2
 Toma del Nebuliz.: 4sg
 Altura Mechero: 11.8mm

Parámetros Llama - Mo
 Flujo Combust.: 4.5L/min
 Estabiliz. Mechero: 0mins
 Optimiz. Altura Mechero: No
 Oxidante Auxiliar: Apagado
 Optimiz. Flujo Combust.: No

Muestreo: Ninguna

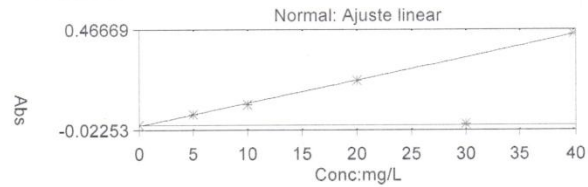
Parámetros muestreo - Mo

Modo Calibrac.: Normal
 Unidades Concentrac: mg/L
 Ajuste Aceptable: 0.995
 Estándar1 5.000
 Estándar2 10.000
 Estándar3 20.000

Parámetros Calibrac. - Mo
 Ajuste Lineal: Linear
 Unidades Escala: mg/L
 Re-escalar Limite: 10.0%
 Estándar4
 Estándar5
 Usar Calibr. Almacenada: No
 Factor Escala: 1.0000
 Acción Fallida: Señalizar y continuar
 30.000
 40.000

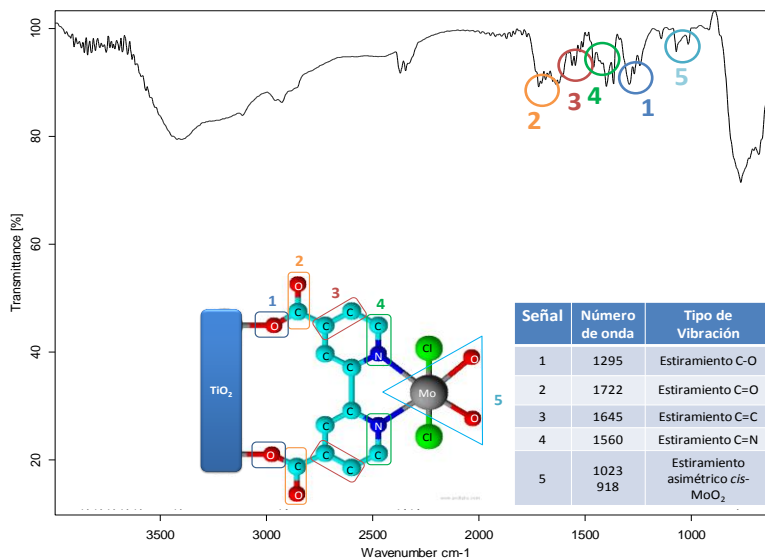
Y = 0.01117x - 0.0049
 Ajuste: 0.9992
 Conc. Característica: 0.394

Result. Disolución - Mo

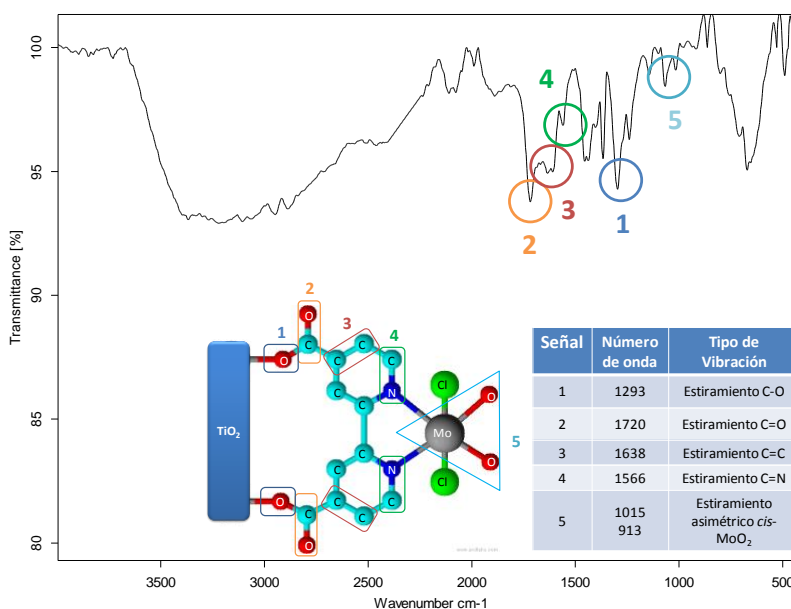


ID Muestra	Señal Abs	Rsd %	Conc. mg/L	Conc. Corregida mg/L
Mo Blanco	-0.000		0.000	
Mo Estándar 1	0.053		5.000	
Mo Estándar 2	0.099		10.000	
Mo Estándar 3	0.216		20.000	
Mo Estándar 4	0.005		30.000	
Mo Estándar 5	0.444		40.000	
Mo reaccion6	0.001		0.000	0.000
Mo reaccion7	0.001		0.000	0.000
Mo reaccion14	0.008		1.193	1.193
Mo reaccion15	0.004		0.000	0.000

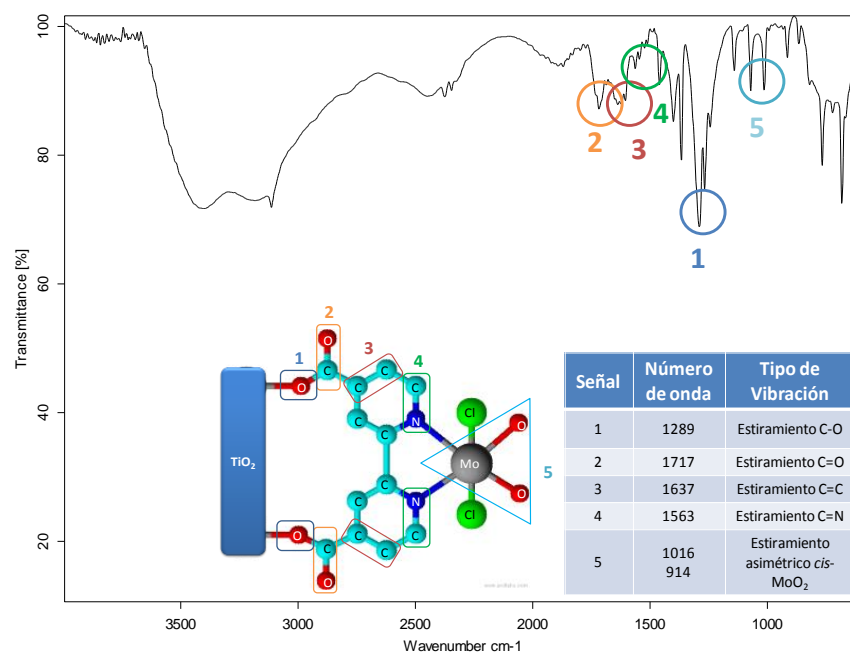
ANEXO G. ESPECTROS I.R. DE LOS SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS ANTES Y DESPUÉS DE SU USO EN LAS FOTO-OXIDACIONES



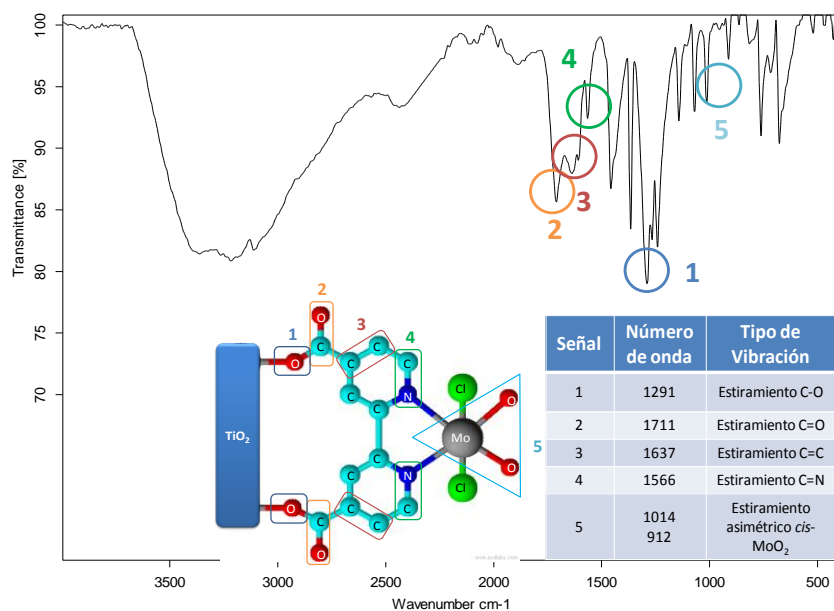
Espectro infrarrojo (IR) del sólido $Mo^{(VI)}Cl_2O_2(2,2'$ -bipiridina-4,4'-dicarboxilato) soportado sobre $TiO_2(P-25)$ antes de ser usado en las foto-oxidaciones.



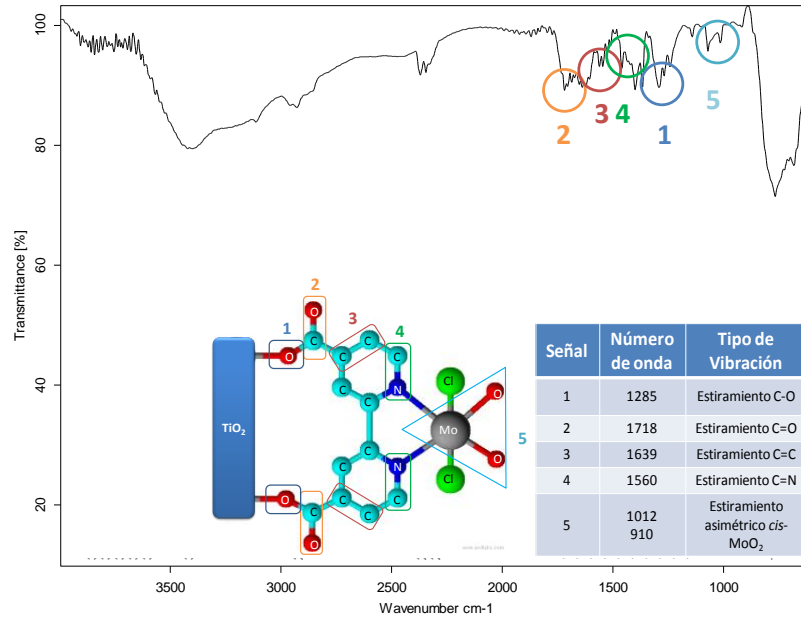
Espectro infrarrojo (IR) del sólido $Mo^{(VI)}Cl_2O_2(2,2'$ -bipiridina-4,4'-dicarboxilato) soportado sobre $TiO_2(P-25)$ después de ser usado en las foto-oxidaciones



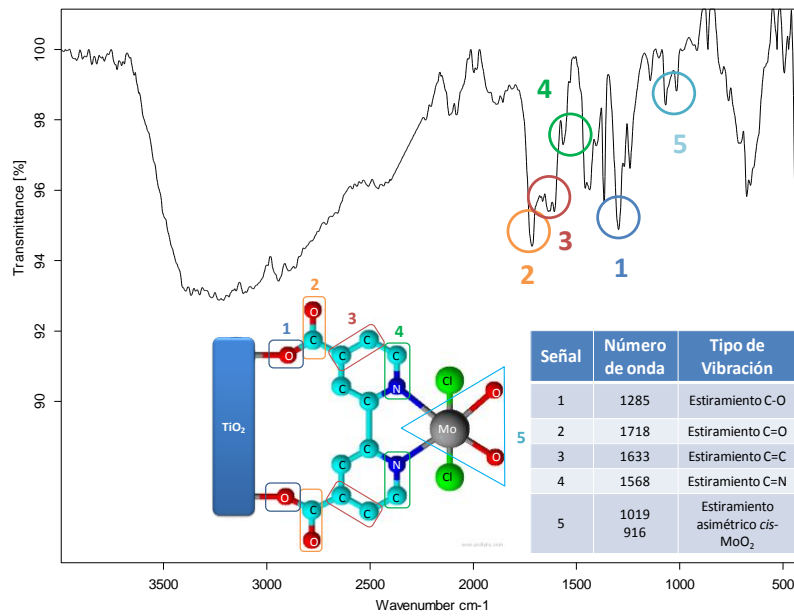
Espectro infrarrojo (IR) del sólido Mo^(VI)Cl₂O₂ (2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato) soportado sobre TiO₂ (LFSM-150) antes de ser usado en las foto-oxidaciones.



Espectro infrarrojo (IR) del sólido Mo^(VI)Cl₂O₂ (2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato) soportado sobre TiO₂ (LFSM-150) antes de ser usado en las foto-oxidaciones.



Espectro infrarrojo (IR) del sólido Mo^(VI)Cl₂O₂ (2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato) soportado sobre TiO₂ (HT-400) antes de ser usado en las foto-oxidaciones.



Espectro infrarrojo (IR) del sólido Mo^(VI)Cl₂O₂ (2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato) soportado sobre TiO₂ (HT-400) después de ser usado en las foto-oxidaciones.



Figura I. Espectros IR de los sólidos fotocatalíticos antes y después de la reacción.

ANEXO H. PÓSTER PRESENTADO EN EL CONGRESO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA CLAQ-2012



Cancún, 27 al 31 de octubre de 2012

OXIDACIÓN FOTOINDUCIDA DE CICLOHEXENO CON UN COMPLEJO DE DIOXOMOLIBDENO ANCLADO COVALENTEMENTE AL TiO₂ MESOPOROSO

Henry Martínez Quiñonez¹, María Fernanda Cáceres Quijano¹, Edgar Paez-Mozo¹, Fernando Martínez Ortega¹

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

Henry.martinez1@correo.uis.edu.co

La utilización del complejo dioxo-dicloro (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo^(VI) anclado covalentemente sobre un TiO₂ no poroso como el P-25 y un TiO₂ mesoporoso permitió comparar la oxidación fotoinducida del ciclohexeno, empleando UV-Vis y O₂ como agente oxidante directo. El uso del complejo anclado covalentemente al TiO₂ favoreció la producción del óxido de ciclohexeno manifestándose en un aumento de la selectividad y la conversión de la reacción, desarrollando un proceso ambientalmente amigable.

