

**FOTO-OXIDACIÓN DE ARILALCANOS CON EL SISTEMA  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ (4,4'  
DICARBOXILATO 2,2'BIPIRIDINA) LIBRE Y SOPORTADO SOBRE  $\text{TiO}_2$**

**JOHAN MANUEL AVENDAÑO CHINCHILLA**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS (CICAT)  
BUCARAMANGA  
2010**

**FOTO-OXIDACIÓN DE ARILALCANOS CON EL SISTEMA  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'$   
DICARBOXILATO 2,2'BIPIRIDINA)BRE Y SOPORTADO SOBRE  $\text{TiO}_2$**

**JOHAN MANUEL AVENDAÑO CHINCHILLA**

Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de Químico

Bajo la dirección de los doctores:

**Edgar A. Páez Mozo**

**Fernando Martínez Ortega**

Y la codirección de:

**Nelson Jair Castellanos Márquez**

**Químico**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS (CICAT)  
BUCARAMANGA  
2010**

***A Dios....***

***A mis padres Eduardo y Doralia  
por todo su apoyo, comprensión y su gran amor.***

***A mi hermana Maria por sus oraciones  
y a la mujer de mis sueños...***

## **AGRADECIMIENTOS**

En estos renglones quisiera dar mis más sinceros agradecimientos a:

Mis directores los doctores Fernando Martínez y Edgar Páez por su paciencia y el tiempo que han invertido en la elaboración de este trabajo, porque con su apoyo fue posible la realización de este sueño.

Mis calificadores: Dra. Elena Stashenko y Dra. Rosa Claudia López por su tiempo y sus valiosas correcciones.

Mi familia; mi padre Eduardo, mi madre Doralia y a mi hermana Maria Antonieta por su apoyo, paciencia amor y por creer en mí, en este proceso.

A mi linda Maye y sus padres por su apoyo.

Mis amigos de carrera Nelson, Néstor, Ederson, Carolina, Janssen, Freddy Carlitos y Melba por estar en los momentos difíciles y por ayudarme a conquistar mis sueños.

A mis amigos de adolescencia Coke, Chando, Jose y Stefy gracias por darme animo y palabras de aliento en momentos oscuros de mi vida.

A todo mis compañeros del CICAT gracias muchachos por todo.

Y a la persona más especial en mi vida: a Dios, que me dio las fuerzas necesarias para alcanzar esta meta.

## CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE</b>	<b>3</b>
1.1 FOTOCATÁLISIS	3
1.2 OXIDACIÓN DE ARILALCANOS	5
1.2.1 Fotocatálisis con cloruros de metales	7
1.2.2 Sistemas basados en el peróxido de hidrógeno	7
1.2.3 Catálisis con cromo (VI)	8
1.2.4 Oxidaciones catalizadas con derivados de níquel, de platino, oro y renio.	8
1.2.5 Oxidación con peróxidos ácidos	9
1.3. COMPLEJOS DE MOLIBDENO	10
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>14</b>
2.1 MATERIALES Y REACTIVOS	14
2.2 EQUIPOS	14
2.3 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	15
2.4 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS	15
2.5 FOTORREACTOR Y FUENTE DE LUZ	15
2.6 REACCIONES DE FOTO-OXIDACIÓN DE LOS ARILALCANOS	16
2.6.1 FOTORREACCIONES EN MEDIO ORGÁNICO	16

2.6.1.1 Foto-oxidación del etilbenceno en medio orgánico	17
2.6.1.2 Foto-oxidación del 1,2-difenilmetano en medio orgánico	18
2.6.2 FOTORREACCIONES EN MEDIO ACUOSO	18
2.6.2.1 Foto-oxidación del etilbenceno en medio acuoso	18
2.6.2.2 Foto-oxidación del 1,2-difenilmetano en medio acuoso	19
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>20</b>
3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS	20
3.1.1. Caracterización del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ -(4,4'-dicarbometoxi 2,2 bipyridina).	20
3.1.1.1. Análisis por espectroscopia de infrarrojo.	20
3.1.1.2 Caracterización por absorción ultravioleta-visible	22
3.1.2 Síntesis y caracterización deL sistema $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ (4,4' dicarboxilato 2,2 bipyridina)/ $\text{TiO}_2$ (matriz I).	22
3.1.2.1 Caracterización de la matriz I por absorción infrarroja modo fotoacústica (IR-PAS).	23
3.1.2.2 Caracterización de la matriz 1 por Termogravimetría (TGA)	25
3.1.3. Caracterización del sistema $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ (4,4' dicarboxilato-2,2-bipyridina)/ $\text{TiO}_2$ (matriz II).	27
3.1.3.1 Caracterización de la matriz II por absorción infrarroja modo fotoacústica (IR-PAS).	28
3.1.3.2 Caracterización de la matriz II por termogravimetría (TGA)	29
3.2 CARACTERIZACIÓN DEL ESPECTRAL DE LA FUENTE DE LUZ	30
3.3. FOTORREACCIONES DE LOS ARILALCANOS	31

3.3.1 Foto-oxidaciones en medio orgánico	31
3.3.1.1. Foto-oxidación del etilbenceno en medio orgánico	31
3.3.1.2. Foto-oxidación del 1,2-difenilmetano en medio orgánico	36
3.3.2. Fotorreacciones en medio acuoso	39
3.3.2.1. Foto-oxidación del etilbenceno en medio acuoso	39
3.3.2.2 Foto-oxidación del 1,2-difenilmetano en medio acuoso	41
<b>4. CONCLUSIONES</b>	<b>44</b>
<b>5. RECOMENDACIONES</b>	<b>45</b>
<b>BIBIOGRAFÍA</b>	<b>46</b>

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito	4
<b>Figura 2.</b> Reacción de generación del par $e^-/h^+$	5
<b>Figura 3.</b> Reacción de obtención del estireno.	6
<b>Figura 4.</b> Oxidación del tolueno con óxido de cromo	8
<b>Figura 5.</b> Proceso de oxidación del sustrato.	11
<b>Figura 6.</b> Esquema del ciclo de la oxo-transferencia por complejos $O_2Mo(VI)L_n$	11
<b>Figura 7.</b> Esquema del efecto de transferencia de carga esperado sobre los dióxido complejo de Mo(VI) desde el $TiO_2$	12
<b>Figura 8.</b> Esquema del microfotorreactor.	16
<b>Figura 9.</b> Esquema de la foto-oxidación del etilbenceno en acetonitrilo	17
<b>Figura 10.</b> Esquema de la foto-oxidación del 1,2-difenilmetano en acetonitrilo	18
<b>Figura 11.</b> Esquema de la foto-oxidación del etilbenceno en medio acuoso	18
<b>Figura 12.</b> Esquema de la foto-oxidación del 1,2-difenilmetano en medio acuoso	19
<b>Figura 13.</b> (1) Esquema del complejo libre. (2) Esquema propuesto para las matrices I y II	20
<b>Figura 14.</b> Espectro infrarrojo del complejo $MoO_2Cl_2$ (4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina).	21
<b>Figura 15.</b> Espectro UV-vis del complejo $MoO_2Cl_2$ (4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina) en acetonitrilo.	22
<b>Figura 16.</b> Esquema para la síntesis de la matriz I.	22
<b>Figura 17.</b> Espectro IR-PAS obtenido para el sistema $MoO_2Cl_2$ (2,2'-bipiridina 4,4'-dicarboxilato)/ $TiO_2$ matriz I.	24
<b>Figura 18.</b> Comparación del análisis termogravimétrico obtenido para la matriz I	25
<b>Figura 19.</b> Comparación del análisis termogravimétrico obtenido para el sistema $MoO_2Cl_2$ -4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina/ $TiO_2$ (matriz I) y el $TiO_2$	26

<b>Figura 20.</b> Comparación del análisis termogravimétrico obtenido para la matriz I	26
<b>Figura 21.</b> Esquema para la síntesis de la matriz II.	27
<b>Figura 22.</b> Espectro IR-PAS obtenido para el sistema $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ (2,2'bipiridina 4,4dicarboxilato)/ $\text{TiO}_2$ matriz II	28
<b>Figura 23.</b> Grafica del perfil termogravimétrico obtenido para el sistema $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ (2,2'bipiridina 4,4dicarboxilato)/ $\text{TiO}_2$ (matriz II).	29
<b>Figura 24.</b> Espectro continuo para la lámpara de halógeno.	30
<b>Figura 25.</b> Producto de la foto-oxidación del etilbenceno por los sistemas.	32
<b>Figura 26.</b> Productos de la foto-oxidación del etilbenceno con los sistemas catalíticos al cabo de 660 minutos	34
<b>Figura 27.</b> Esquema propuesto para la formación de la acetofenona y del 1-feniletanol en acetonitrilo con el complejo soportado en $\text{TiO}_2$	35
<b>Figura 28.</b> Esquema propuesto por Evans y Lisardy para la formación del benzaldehído en la oxidación del etilbenceno	36
<b>Figura 29.</b> Producción de difenilmetanona con los sistemas a 660 min.	37
<b>Figura 30.</b> Porcentajes de formación de difenilmetanona al final de la fotorreacción.	38
<b>Figura 31.</b> Producción acetofenona y 1-feniletanol en medio acuoso al final de la foto-oxidación.	40
<b>Figura 32.</b> Foto-oxidación del etilbenceno en medio orgánico a 300 minutos de reacción con luz ( $\lambda \geq 380\text{nm}$ ) y en atmósfera de $\text{N}_2$ .	40
<b>Figura 33.</b> Foto-oxidación del 1,2-difenilmetano en medio acuoso la final.	42
<b>Figura 34.</b> Foto-oxidación del 1,2-difenilmetano en medio orgánico en 300 minutos de reacción	42

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
<b>Tabla 1.</b> Resumen de las principales señales de complejo MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (4,4' dicarbometoxi 2,2 bipyridina) observadas por FT-IR.	21
<b>Tabla 2.</b> Resumen de las principales señales de la matriz I por IR/PAS	24
<b>Tabla 3.</b> Resumen de las principales señales de la matriz II por IR/PAS.	28
<b>Tabla 4.</b> Porcentajes de formación de lo producto en la foto-oxidación del etilbenceno al final.	34
<b>Tabla 5.</b> Porcentaje de formación de la difenilmetanona en la foto-oxidación del 1,2-difenilmetano en acetonitrilo al final.	38
<b>Tabla 6.</b> Porcentaje de formación de los productos en la foto-oxidación del etilbenceno en agua a los 300 min de reacción.	41
<b>Tabla 7 .</b> Porcentaje de formación de los productos de la foto-oxidación del 1,2-difenilmetano en agua al final.	43

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
<b>ANEXO A.</b> CARACTERIZACIÓN DE LA FUENTE DE LUZ	53
<b>ANEXO B.</b> CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA LOS PRODUCTOS DE LAS FOTO-OXIDACIONES EN MEDIO ORGÁNICO.	56
<b>ANEXO C.</b> MÉTODO CROMATOGRÁFICO	62
<b>ANEXO D.</b> CROMATOGRAMAS DE LAS FOTO-OXIDACIONES	64
<b>ANEXO E.</b> EXTRACCIÓN DE LOS PRODUCTOS EN LAS FOTO-OXIDACIONES EN MEDIO ACUOSO.	67
<b>ANEXO F.</b> RESUMEN DEL ARTÍCULO PUBLICADO EN EL VI SIMPOSIO COLOMBIANO DE CATÁLISIS.	68

## ABREVIATURAS

FS	Foto-sensibilizador
TAO	Transferencia de átomos de oxígenos
POA	Procesos de oxidación avanzados
BV	Banda de valencia
BC	Banda de conducción
$e^-$	Electrón
$h^+$	Hueco en la banda de valencia en el $TiO_2$ (ausencia de electrón)
$(e^-/h^+)$	Par electrón/hueco
ox	Oxidación
red	Reducción
Foto-redox	Foto-reacciones de reducción/oxidación
Ln	Ligando
Et	Etilo
But	Butilo
UV/VIS	Radiación ultravioleta visible
Cat	Catalizador
$I_0$	Flujo fotónico incidente
IR	Infrarrojo
GC	Cromatografía de gases
IR/PAS	Infrarrojo con fotoacústica
TGA	Análisis termogravimétrico

## RESUMEN

**TITULO:** FOTO-OXIDACIÓN DE ARILALCANOS CON EL SISTEMA  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  (4,4'DICARBOXILATO 2,2'BIPIRIDINA) LIBRE Y SOPORTADO SOBRE  $\text{TiO}_2$ .<sup>a</sup>

**AUTOR:** AVENDAÑO CHINCHILLA Johan Manuel <sup>b</sup>

**PALABRAS CLAVES:** Foto-oxidación de arilalcanos, complejos de dioxomolibdeno; etilbenceno; 1,2-difenilmetano;  $\text{TiO}_2$ ;

**DESCRIPCIÓN:** Los sistemas anclados de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  (2,2`bipiridina 4,4`dicarboxi) fueron sintetizados y anclados sobre el óxido de titanio (Degussa P-25), utilizando dos rutas sintéticas diferentes. Estos sistemas anclados fueron denominados matriz I y matriz II. Los sistemas anclados y el complejo libre se caracterizaron utilizando las técnicas espectroscopía de infrarrojo e infrarrojo fotoacústica (IR-PAS), observándose para las dos matrices I y II la presencia del complejo unido a la superficie del  $\text{TiO}_2$ . La cantidad del complejo anclado a las matrices se determinó por termogravimetría observándose una concentración de 0.234 mmoles de complejo/g de  $\text{TiO}_2$  para la matriz I y 0.0435 mmoles de complejo/g de  $\text{TiO}_2$  para la matriz II. La reactividad de las matrices como agente de transferencia de átomos de oxígeno, fueron evaluado mediante la foto-oxidación de dos arilalcanos el etilbenceno y el 1,2-difenilmetano en luz visible ( $\lambda \geq 380$  nm), con dos ciclos de atmósfera de nitrógeno y un ciclo de atmósfera de oxígeno, en tiempo total de reacción de 660 minutos. Se realizaron las foto-oxidaciones en dos medios de reacción: orgánico (acetonitrilo) y acuoso. La actividad fotocatalítica de los sistemas anclados (matrices I y II) fueron comparadas con el complejo libre en fase homogénea, el  $\text{TiO}_2$  y con la mezcla mecánica (complejo libre +  $\text{TiO}_2$ ), obteniéndose un similar comportamiento catalítico para las dos matrices I y II en las foto-oxidaciones de los arilalcanos. En estas foto-oxidaciones del etilbenceno y del 1,2-difenilmetano se obtuvieron como producto mayoritario sus respectivas cetonas (acetofenona y difenilmetanona respectivamente). Los productos finales de las foto-oxidaciones fueron analizados por cromatografía de gases y cuantificados mediante la técnica del estándar interno. Los resultados obtenidos en las foto-oxidaciones de los arilalcanos en los dos medios de reacción, evidencian un efecto sinérgico entre: el soporte ( $\text{TiO}_2$ ), la unidad catalítica  $\text{MoO}_2$  y la luz visible ( $\lambda \geq 380$  nm). También, se observa un efecto en la formación de los producto de las foto-oxidaciones de los arilalcanos por parte del solvente de reacción utilizado.

---

<sup>a</sup> Proyecto de grado.

<sup>b</sup> Facultada de ciencias. Escuela de química. Centro de investigaciones en catálisis. CASTELLANOS MARQUEZ Nelson. MARTINEZ ORTEGA Fernando. PAEZ MOZO Edgar.

## ABSTRACT

**TITLE:** ARYLALKANES PHOTO-OXIDATION SYSTEM WITH MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4,4' DICARBOXYLATE 2,2' BIPYRIDINE) FREE AND SUPPORTED ON TiO<sub>2</sub><sup>a</sup>.

**Author:** AVENDAÑO CHINCHILLA Johan Manuel.<sup>b</sup>

**Keywords:** Photo-oxidation arilalcanos; complexes dioxomolibdeno; ethylbenzene; 1,2-diphenylmethane; TiO<sub>2</sub>;

**DESCRIPTION:** The systems anchored MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2,2' bipyridine 4,4' dicarboxy) were synthesized and anchored on titanium oxide (Degussa P-25), using two different synthetic routes. These systems were called nuance anchored matrix I and II. The complex systems and the anchor free techniques were characterized using infrared spectroscopy and infrared photoacoustic (IR-PAS) was observed for the two arrays I and II the presence of complex bound to the surface of TiO<sub>2</sub>. The amount of anchored complex matrices was determined by thermogravimetry showing a concentration of 0.234 mmol complex / g of TiO<sub>2</sub> for the matrix I and 0.0435 mmol complex / g of TiO<sub>2</sub> to the matrix II. The reactivity of the parent as the agent of transfer of oxygen atoms were evaluated by two photo-oxidation arilalcanos ethylbenzene and 1,2-diphenylmethane in visible light ( $\lambda \geq 380$  nm) with two cycles of nitrogen atmosphere and a cycle of oxygen atmosphere, total reaction time of 660 minutes. We photo-oxidation reaction in two ways: organic (acetonitrile) and watery. The photocatalytic activity of anchored systems (matrices I and II) were compared with the free complex in homogeneous phase, TiO<sub>2</sub> and mechanical mixing (complex-free + TiO<sub>2</sub>), obtaining a similar catalytic behavior stop the two arrays I and II in photo-oxidation of arilalcanos. In these photo-oxidation of ethylbenzene and 1,2-diphenylmethane were obtained as majority product their respective ketones (acetophenone and difenilmetanona respectively). The final products of the photo-oxidation were analyzed by gas chromatography and quantified by internal standard technique. The results obtained in the photo-oxidation of arilalcanos in both reaction media, show a synergistic effect: the support (TiO<sub>2</sub>), the catalytic unit MoO<sub>2</sub> and visible light ( $\lambda \geq 380$  nm). Also, there is an effect on the formation of the product of the photo-oxidation of arilalcanos by the reaction solvent used.

---

<sup>a</sup> Grad project

<sup>b</sup> Faculty of science. School of chemistry. Center for Research in catalysis. CASTELLANOS MARQUEZ Nelson. MARTINEZ ORTEGA Fernando. PAEZ MOZO Edgar.

## INTRODUCCIÓN

El diseño y la preparación de sistemas catalíticos que sean ambientalmente amigables y que permitan el desarrollo de procesos limpios, constituyen uno de los mayores desafíos científicos y tecnológicos [1,2]

Un interesante campo de investigación es la obtención de catalizadores formados por complejos organometálicos soportados en sólidos fotoactivos que puedan ser usados en la oxidación selectiva de compuestos orgánicos. [3]

En los seres vivos los procesos de oxidación son catalizados por diferentes enzimas, donde se destacan las familias de las oxotransferasas y las hidroxilasas. Estas enzimas poseen como centro activo la unidad molibdeno-oxígeno ( $\text{Mo}=\text{O}$ ), la cual está directamente vinculada con el proceso de transferencia de átomos de oxígeno (TAO). [4,5]

Tomando en cuenta el funcionamiento de estas enzimas, la comunidad científica ha sintetizado algunos complejos bio-inspirados que contienen la unidad catalítica dioxo-molibdeno ( $\text{MoO}_2$ ). Tales sistemas presentan actividad catalítica en los procesos de oxo-transferencia en fase homogénea, pero presentan como principal problema la estabilidad de la especie activa. [6,7]

Se ha demostrado que la desactivación del centro activo se asocia con la formación de dímeros por interacción de los centros metálicos  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  y  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  obteniéndose la especie  $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-O-Mo}^{\text{V}}$ . [8] En la mayoría de las enzimas no se evidencia la formación de dímeros, por el contrario se observa que es fuertemente favorecida la formación de complejos de molibdeno mononucleares, mostrando que una de las funciones de la estructura proteica es la de prevenir la formación de estas especies. [9]

En busca de simular el andamiaje proteico de los sistemas biológicos, se ha trabajado últimamente en la heterogenización del centro activo  $\text{MoO}_2$  soportando o encapsulando dioxo-complejos en diferentes matrices inorgánicas como silicatos [10], hidrotalcitas [11] y óxido de titanio [12,13]. En este sentido nuestro laboratorio ha mostrado que el anclaje de un complejo de dioxomolibdeno sobre el  $\text{TiO}_2$  resulta ventajoso con respecto a la actividad catalítica, la estabilidad y aumento de la reactividad debido efecto de sinergia entre el complejo y el  $\text{TiO}_2$  en presencia de luz. [14]

En este trabajo se evaluó la reactividad del sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-dicarboxilato-2,2'}\text{-bipiridina})/\text{TiO}_2$  en la foto-oxidación de etilbenceno y de 1,2-difenilmetano bajo condiciones ambientales de presión y temperatura. Sistemas obtenidos mediante un proceso de sintético diferente. También se describe la caracterización del catalizador utilizando las técnicas de infrarrojo modo Foto- acústica (IR-PAS) y la cuantificación del complejo anclado en la superficie del óxido de titanio por termogravimetría (TGA).

En la evaluación de los sistemas fotocatalíticos mediante la oxidación del etilbenceno y del 1,2-difenilmetano se observó que la matriz I ( $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{-}[4,4'\text{-dicarboxilato-2,2'}\text{-bipiridina}]/\text{TiO}_2$ ) presento mayor actividad que el complejo de dioxomolibdeno libre ( $\text{MoO}_2\text{Cl}_2[4,4'\text{-dicarbometoxi 2,2'}\text{-bipiridina}]$ ) y que el  $\text{TiO}_2$  en la formación de cetonas y de alcoholes respectivos.

El trabajo se realizó con el financiamiento del proyecto: “Estudio de la fototransferencia de oxígeno con  $\text{Mo (VI)O}_2\text{Ln}$  anclados en  $\text{TiO}_2$ , código 5166 de la VIE-UIS.

## 1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

### 1.1 FOTOCATÁLISIS

El dióxido de titanio (IV),  $\text{TiO}_2$  se ha venido estudiando extensamente en la oxidación de contaminantes orgánicos e inorgánicos en agua y aire, incluyendo hidrocarburos, alcoholes, cloruros de alquilo, aromáticos [15,16] grupos cianuro libres, [17] pesticidas, desechos industriales, [18] conllevando a que sea el semiconductor más ampliamente usado en fotocatalisis.

Los procesos fotocatalíticos de oxidación avanzadas se basan en la doble aptitud que tienen los semiconductores, tales como el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  para adsorber reactivos y absorber fotones de manera simultánea. Estos materiales pueden generar el par electrón/hueco ( $e^-/h^+$ ) facilitando procesos de oxidación-reducción en su superficie.

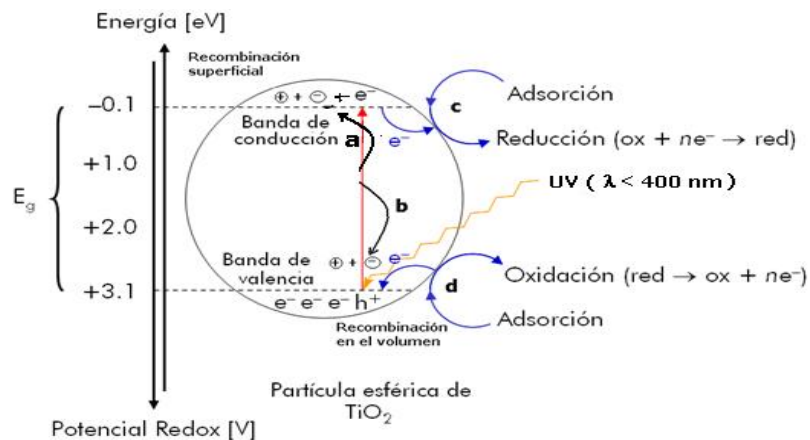
En la fotocatalisis heterogénea, el catalizador se encuentra disperso en el solvente, por lo que todos los elementos que intervienen en la reacción se encuentran en dos fases. En la región interfacial sólido/líquido o sólido/gas tienen lugar las reacciones de oxidación y reducción de sustratos orgánicos, sin que el fotocatalizador sufra cambios químicos significativos. [19]

La fotocatalisis heterogénea forma parte de los llamados procesos de oxidación avanzados (POA), procesos que producen especies reactivas del oxígeno, las cuales facilitan la oxidación de contaminantes tanto en agua como en aire. [20]. Los proceso fotocatalíticos también son utilizados para la obtención de fuentes alternas de energía como: la generación de hidrógeno y en la conversión de la energía solar mediante celdas fotovoltaicas. [21-23]

Los fotocatalizadores más investigados hasta el momento son los óxidos metálicos, particularmente, el  $\text{TiO}_2$ , el cual presenta una alta estabilidad química, no toxicidad, bajo costo y gran disponibilidad comercial, al mismo tiempo que es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano (UV-A). [24-27] La excitación del semiconductor en un proceso fotocatalítico en general, puede tener lugar de dos formas [28]:

1. Por excitación directa del semiconductor, de manera que éste es el que absorbe los fotones usados en el proceso.
2. Por excitación inicial de moléculas adsorbidas en la superficie del catalizador, las que a su vez son capaces de inyectar cargas (electrones) en el semiconductor.

Cuando un fotocatalizador o semiconductor se irradia con fotones cuya energía es igual o superior a la brecha de energía entre las bandas de valencia (BV) y la banda de conducción (BC) ocurre la absorción de estos fotones produciéndose una excitación de los electrones ( $e^-$ ) de niveles inferiores (banda de valencia BV) hacia niveles superiores (banda de conducción BC)[29], para el caso del dióxido de titanio ésta brecha de energía es equivalente a  $\Delta E$  (band-gap) = 3,23 eV para la fase anatasa y  $\Delta E$  (band-gap) = 3,02 eV para la fase rutilo (Figura 1).



**Figura 1.** Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolito bajo iluminación con su respectivo diagrama de bandas de energía para una partícula de  $\text{TiO}_2$  en un proceso fotocatalítico

[19]

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 ( $h^+$ ), a éstos se le conocen como pares electrón/hueco, ( $e^-/h^+$ ), (figura 2) cuya vida media está en el rango de los nanosegundos [30]:



**Figura 2.** Reacción de generación del par  $e^-/h^+$  [30]

Los procesos fotocatalíticos termodinámicamente posibles en la superficie del  $\text{TiO}_2$  están definidos por los potenciales redox de las bandas de conducción y de valencia. Para que se produzca la semi-reacción de reducción el potencial de los  $e^-$  de la BC debe ser más negativo que el de la molécula aceptora de electrones y para que se produzca la semi-reacción de oxidación, el potencial de los  $h^+$  de la BV debe ser más positivo que el de la molécula donora de  $e^-$ .

Los potenciales redox de las bandas de conducción y de valencia del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa se encuentran respectivamente en -0,05 V y +3,2 V vs. ENH (electrodo normal de hidrógeno) a pH = 0 y 25° C. [31,32]

El sistema fotocatalítico propuesto ( $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  [4, 4' dicarboxilato2, 2' biperidina] / $\text{TiO}_2$ ), permite realizar una oxidación selectiva dado que la naturaleza del proceso involucra la transferencia de un átomo de oxígeno al sustrato por medio de luz. En este sentido se presenta algunos aspectos relacionados con la oxidación selectiva de los arilalcanos.

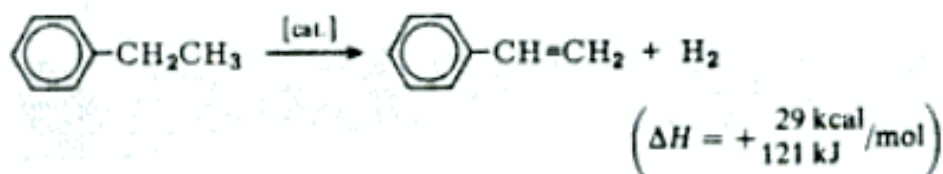
## 1.2 OXIDACIÓN DE ARILALCANOS

La oxidación de arilalcanos es importante en ciertos procesos metabólicos. Una forma en la que el organismo humano se libera por si mismo de las sustancias extrañas es por la oxidación en el hígado, por ejemplo el citocromo P-450 degrada

el tolueno a ácido benzoico y de esta manera es excretado fácilmente en la orina. [33]

En la oxidación de los alquilbencenos, el anillo de benceno tiene un efecto sorprendente en la activación del sustituyente. Puede encontrarse reacciones del etilbenceno con agentes oxidantes, como por ejemplo el ácido crómico, preparado por la adición del ácido sulfúrico a una disolución acuosa de dicromato de sodio. Este es un agente oxidante fuerte pero que no reacciona ni con el benceno ni con los alcanos. Un agente oxidante alternativo, es el permanganato de potasio, pero es altamente oxidante y genera muchos productos de oxidación. [33]

Uno de los arenos más importantes es el etilbenceno. Es un compuesto usado en la producción de estireno en la industria. El antiguo proceso de obtención del estireno consistía en la cloración de la cadena lateral del etilbenceno seguido de la deshidrocloración, método que ya no se usa en la actualidad. Es común obtener estireno por el proceso Halcon, que se basa en la oxidación del etilbenceno mediante un hidroperóxido, que se emplea como oxidante auxiliar. En esta reacción se produce el metilfenilcarbinol que se transforma en estireno por deshidratación. En método de obtención dominante de estireno es la deshidrogenación catalítica del etilbenceno. (Figura 3) [34]



*Figura 3. Reacción de obtención del estireno [34].*

Se ha estudiado numerosos catalizadores en la oxidación de algunos arilalcanos, con el propósito de obtener mayor selectividad y conversión hacia las cetonas. [35]

Otros métodos catalíticos de oxidación de arilalcanos previamente estudiados son:

### **1.2.1 Fotocatálisis con cloruros de metales**

En los años 90 se describió un nuevo método fotocatalítico para la transformación de alcanos y arilalcanos en sus correspondiente hidroperóxidos. Se han utilizado varios cloruros de metal como catalizadores, resultando ser el cloruro de hierro (III) el más eficiente catalizador en la oxidación de arilalcanos con oxígeno atmosférico. [36] Se han usado halogenoides de otros metales de transición como:  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{AuCl}_4$ ,  $\text{PtCl}_6$ ,  $\text{PtBr}_6$ ,  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_3$  [37] y  $\text{CrCl}_3 + \text{PhCH}_2 \text{N Et}_3\text{Cl}$  [38]. También se ha propuesto catalizar la oxigenación aeróbica de alcanos en acetonitrilo, cloruro de metileno o en ácido acético mediante la irradiación de luz.

### **1.2.2 Sistemas basados en el peróxido de hidrógeno**

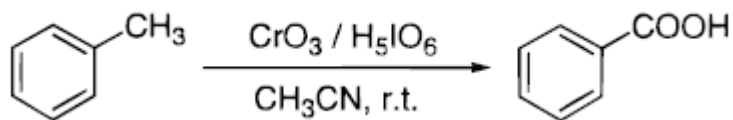
El peróxido de hidrógeno es un reactivo relativamente económico y de baja toxicidad; este compuesto fácilmente transfiere uno de sus átomos de oxígeno a un sustrato para oxidarlo. Se puede usar agua como solvente e reacción, que es una gran ventaja en comparación con otros oxidantes. A bajas temperaturas, el principal producto de la oxidación de un arilalcano es su correspondiente alquil hidroperóxido (alcoholes o aldehídos y cetonas se forman simultáneamente, pequeñas cantidad). Este alquil hidroperóxido entonces, se descompone lentamente para producir la cetona y el alcohol correspondiente. El oxígeno atmosférico participa en esta reacción como oxidante. Se puede concluir que en la oxidación de arilalcanos con el peróxido de hidrógeno tiene el papel de promotor en la oxidación, mientras que el oxígeno atmosférico es el verdadero oxidante. La mayor desventaja de este método es la presencia continua de aire ya que en su ausencia, la reacción de oxigenación no ocurre, además su poca selectividad en sus productos finales de reacción [39].

### 1.2.3 Catálisis con cromo (VI)

Por estudios anteriores se sabe que el ciclohexano puede ser oxidado por el peróxido de hidrógeno a temperatura ambiente, cuando se utiliza como catalizador el oxo-complejo de Cr(VI), sin embargo, presenta bajos rendimientos.[40]

Recientemente, se encontró que el ácido crómico cataliza la oxidación de algunos alcanos y arilalcanos con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, bajo condiciones suaves, la reacción es eficiente para el etano [39]. Este es oxidado en una solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en acetonitrilo a 60 ° C obteniéndose etil-hidroperóxido, acetaldehído, etanol y ácido acético. El contenido relativo de los productos depende de la concentración inicial del peróxido de hidrógeno. El principal producto de la oxidación es el ciclooctano alquil hidroperóxido, que gradualmente se descompone para generar predominantemente ciclooctanona. La reacción se acelera (aproximadamente en 15%) si se adiciona piridina.

La oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en CH<sub>3</sub>COOH como solvente es de poca eficiencia. Los sistemas que contienen Cr no son estereoselectivos. Se ha concluido que las reacciones catalizadas por Cr no parecen proceder a través de los radicales OH, sino por la participación de los complejos peroxos como especies oxidantes. Recientemente se ha usado CrO<sub>3</sub>/H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> en oxidaciones del tolueno obteniendo ácido benzoico como producto final (figura 4). [39]



**Figura 4** Oxidación del tolueno con óxido de cromo [39]

### 1.2.4 Oxidaciones catalizadas con derivados de níquel, de platino, oro y renio.

El perclorato de níquel (II) se ha usado frecuentemente como catalizador y el peróxido de hidrógeno como oxidante, en reacciones de oxidación del ciclooctano

y otros arilalcanos en acetonitrilo; a 70°C se produce alquil hidroperóxidos como principal producto, mientras que las concentraciones de alcoholes y cetonas son muy bajas. [41]

También se ha investigado la oxidación de arilalcanos con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, catalizada por H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> [42]. En comparación con las reacciones catalizadas con Ni (II) con el mismo sustrato, en esta reacción se forma rápidamente el alquil hidroperoxido como producto principal y las concentraciones del alcohol y de la cetona son más altas.

En reacciones catalizada por Pt(IV) para los mismos arilalcanos, muestra una alta selectividad en los arilalcanos ramificados. Se ha llegado a la conclusión con base a los parámetros estudiados, que la selectividad en la oxidación de arilalcanos catalizada por Pt (IV), no implica radicales libres hidroxilos, pero si un oxo-peroxo o complejos de platino.

En oxidaciones de arilalcanos con complejos de oro (III) y de oro (I), como NaAuCl<sub>4</sub> y ClAuPPh<sub>3</sub> utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante y en acetonitrilo a 75°C se han encontrado que los alquil hidroperóxidos son los productos principales en estas reacciones, mientras que las cetonas (aldehídos) y alcoholes se forman en pequeñas concentraciones [43]. Se puede pensar que el mecanismo para la oxidación con este tipo de catalizadores comienza con la extracción de un átomo de hidrógeno por las especies oxo-Au formadas en el medio de reacción y no de tipo radicalarias como sucede en la mayoría de estas oxidaciones. [44].

### **1.2.5 Oxidación con peróxidos ácidos**

Varios complejos de vanadio del tipo n-But<sub>4</sub>NVO<sub>3</sub>, se han usado las oxidaciones de los arilalcanos como catalizadores empleando el ácido peroxiacético como oxidante en acetonitrilo a 60°C. Estas reacciones ofrece una mezcla de cetonas, alcoholes y alquilacetatos; la formación de hidroperóxidos puede ser detectada por

reducción con trifenilfosfina en el comienzo de la reacción. La selectividad de la oxidación es baja, lo que demuestra la formación de radicales libres [44].

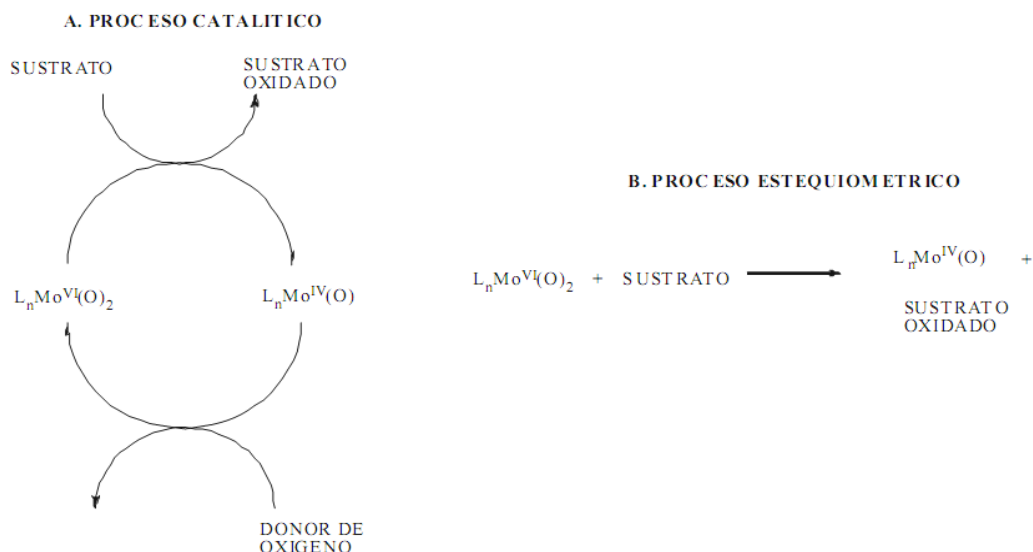
Reacciones similares con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en acetonitrilo y en presencia de ácido acético produce alquil hidroperóxidos como principal producto. Derivados del cobre como el  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ , y otros complejos de este metal, tomados en pequeñas concentraciones, resultaron eficientes en oxidaciones de arilalcanos con ácido peroxiacético como oxidante y en acetonitrilo a  $60^\circ\text{C}$  [45]. En este caso, la reacción da lugar a la formación de alquil hidroperóxidos como productos principales con baja selectividad.

Por último, algunos complejos de manganeso (IV) del tipo  $\text{Ln}_2\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{PF}_6)_2$  cataliza eficientemente las oxidaciones de algunos arilalcanos con ácidos peroxiacético y m-cloroperbenzoico, en acetonitrilo obteniéndose como producto principal los alquil peróxidos respectivos de cada arilalcano. [39,45]

### 1.3. COMPLEJOS DE MOLIBDENO

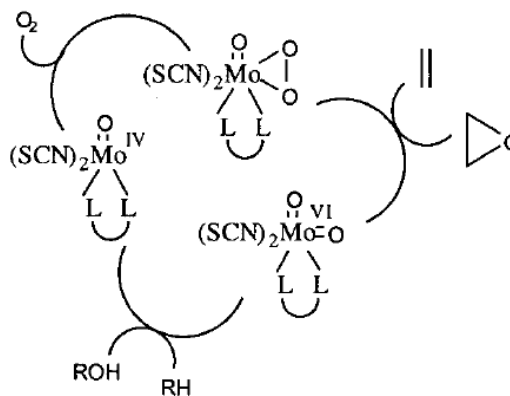
Dentro del tema de la oxidación catalítica selectiva, el molibdeno se ha ubicado en un lugar especial ya que esta presente en un amplio grupo de sistemas enzimáticos [46].

El estudio de modelos de estas enzimas ha permitido determinar que la función  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$  es la responsable de la oxidación del sustrato, se ha determinado que esta unidad transfiere un átomo de oxígeno, reduciéndose el molibdeno de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  a  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  de forma estequiométrica y se reoxida a partir de un compuesto oxo-donor completando el ciclo catalítico (Figura 5). [47]



**Figura 5.** Proceso de oxidación del sustrato. A. Proceso catalítico con un donador de oxígeno. B. Proceso estequiométrico. [47]

El profesor Arzoumanian ha sintetizado sistemas catalíticos homogéneos del tipo  $O_2 Mo(VI) L_n$  ( $L_n = 2,2'$ bipiridil 4,4' sustituida) capaces de transferir un átomo de oxígeno a compuestos tales como alcoholes, arilalcanos o alquenos [48-50] como se puede ver en la figura 6



**Figura 6.** Esquema del ciclo de la oxo-transferencia por complejos  $O_2 Mo(VI) L_n$  [50].

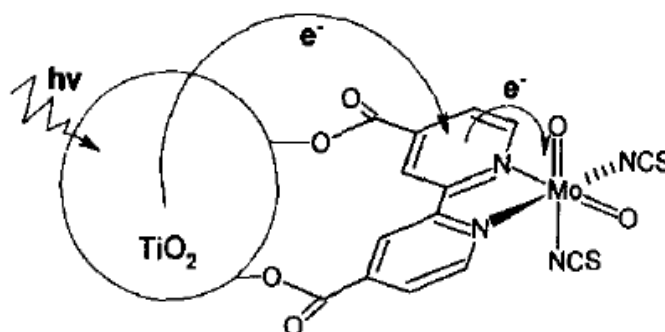
Sin embargo, los sistemas catalíticos en fase homogénea presentan como principal problema la estabilidad de la especie activa. Se ha demostrado que la

desactivación del centro activo se asocia con la formación de dímeros entre los centros metálicos obteniéndose la especie  $\text{Mo}^V\text{-O-Mo}^V$  que es inactiva y estable. [51]

La mayor parte de los trabajos citados con complejos de dioxomolibdeno, buscan desarrollar sistemas cuyos centros activos estén unidos a ligandos voluminosos, que además de proteger el centro activo, lleven a cabo la transferencia electrónica de forma similar a la observada en las enzimas por parte de su estructura proteica.

En busca de emular la actividad catalítica de los sistemas biológicos, se ha trabajado últimamente en la heterogenización del centro activo  $\text{MoO}_2$  soportando o encapsulando los dioxo-complejos en diferentes matrices inorgánicas como silicatos [10] hidrotalcitas [11] y dióxido de titanio [12 13]. Esta combinación soporte- $\text{MoO}_2$  ha resultado ventajosa con respecto a la estabilidad y la reactividad de estos sistemas, llegando inclusive a niveles catalíticos en la oxotransferencia, pero utilizando donores de oxígeno como sulfóxidos, terbutilhidroperóxidos, peróxido de hidrógeno entre otros.

En investigaciones recientes en nuestro laboratorio, se ha aprovechado las propiedades del  $\text{TiO}_2$  para generar y transportar electrones, con el fin de asistir a los complejos de dioxo-Mo (VI) en los procesos de oxidación (figura 7) [50].



**Figura 7.** Esquema del efecto de transferencia de carga esperado sobre los dioxo complejo de  $\text{Mo(VI)}$  desde el  $\text{TiO}_2$  [50]

Se han trabajado con el sistema  $\text{Mo}(\text{O})_2 (\text{Br})_2$  (4,4'dicarboxilato 2,2'-bipiridina)/ $\text{TiO}_2$  en la oxidación de la trifenilfosfina y arilalcanos utilizando oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ) como donador de oxígeno [52] y con irradiación ( $\lambda \geq 380 \text{ nm}$ ) se observó un efecto sinérgico en la actividad catalítica de oxotransferencia.

En este trabajo se plantea la foto-oxidación de dos moléculas representativas de los arilalcanos, como: el etilbenceno y el 1,2-difenilmetano, escogidas para evaluar el sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  (4,4'dicarboxilato 2,2'bipiridina)/ $\text{TiO}_2$  que se ha preparado por dos rutas sintéticas diferentes\*. Las oxidaciones se realizarán en fase orgánica y en fase acuosa, para comparar la selectividad y la eficiencia del solvente en cada uno de los sistemas catalíticos.

---

\* Materiales preparados en el desarrollo de la tesis doctoral por el candidato a doctorado Nelson J. Castellanos.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Todos los materiales empleados fueron productos comerciales adquiridos directamente (Oxígenos de Colombia, MERCK o ALDRICH). El acetonitrilo fue secado con  $P_2O_5$ , destilado y guardado bajo argón. El óxido de titanio (Degussa P-25) con área específica  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , estructura cristalina 80 % anatasa y 20% rutilo, fue deshidratado a  $100^\circ\text{C}$ .

Los complejos dioxo-dicloro (4,4'dicarboxilato 2,2'bipiridina) de molibdeno (VI) soportados sobre  $TiO_2$  (matriz I y matriz II) fueron previamente sintetizados.\*

Se utilizó benceno (ALDRICH), como estándar interno para las reacciones en fase orgánica. En la reacción en fase acuosa se utilizó n-dodecano (ALDRICH), como estándar interno y como solvente de extracción diclorometano. Se usó helio, hidrógeno, y aire para cromatografía de gases y nitrógeno, oxígeno en las foto-oxidaciones.

Para determinar la intensidad incidente de la lámpara  $I_0$ , se empleó la técnica de actinometría química, donde el flujo fotónico incidente es determinado por la reducción fotoquímica de una solución de ferrioxalato ( $K_3Fe (C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ ). El ferrioxalato de potasio,  $[K_3Fe (C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O]$ (ALDRICH), 1-10 fenantrolina (ALDRICH), sulfato ferroso (ALDRICH), acetato de sodio (ALDRICH), hidroxilamina (ALDRICH), ácido sulfúrico (ALDRICH) y agua desionizada fueron utilizados para realizar actinometría.

### 2.2 EQUIPOS

La caracterización por FT-IR e IR-fotoacústica (IR-PAS) fueron tomados en un equipo Bruker Tensor 27. El análisis termogravimétrico fue desarrollado usando un

equipo micromeritics equipado con un analizador termogravimétrico TGA 2950 Hi-Re. Los productos obtenidos en la oxidación arilalcanos se identificaron en un cromatógrafo de gases HP 6890 equipado con un detector de ionización en llama (FID) y una columna HP-INNOWAX con fase estacionaria poli(etilenglicol) (30 m x 0.32 mm x 0.25  $\mu\text{m}$ ). 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 0.9 mL min<sup>-1</sup>. La relación de Splitl fue de 21,6:1 (ver anexo 3).

### **2.3 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES**

Los complejos dioxo-dicloro (4,4´dicarboxilato 2,2´bipiridina) de molibdeno (VI) soportados sobre TiO<sub>2</sub> (matriz I y matriz II) fueron previamente sintetizados por el estudiante de doctorado en química Nelson Castellanos.

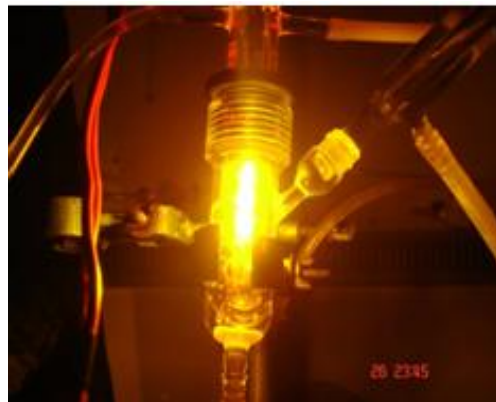
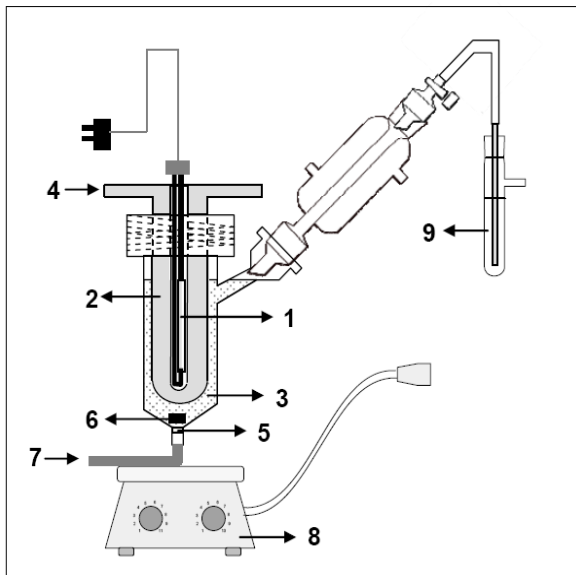
### **2.4 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS**

La cuantificación de la cantidad de complejo enlazado a la superficie del óxido de titanio se realizo por termogravimetría utilizando un rango de trabajo entre 30-900°C. Los análisis por IR (pastilla KBr) e IR-PAS se realizaron con el fin de identificar los principales grupos funcionales, comparar las señales con las reportadas por la literatura y analizar los corrimientos que se originan en el dioxomolibdeno al estar enlazado al TiO<sub>2</sub>.

### **2.5 FOTORREACTOR Y FUENTE DE LUZ**

Los experimentos de foto-oxidación se desarrollaron en un micro reactor tipo batch de 15 mL, con una lámpara de inmersión usando una lámpara de halógeno de 125 W (Osram) colocada dentro de un tubo cilíndrico de cuarzo rodeado por una chaqueta circulante para mantener la temperatura en 20±2°C. Se usó como fuente de irradiación una lámpara de halógeno, cuya longitud de onda se encuentre en el rango de la región UV-vis, (ver figura 8). La emisión de radiación de la lámpara fue

determinada por la técnica de actinometría (ver anexo 1). Se determinó que la intensidad de luz incidente en el microfotorreactor fue alrededor de  $2.54 \mu\text{E L}^{-1}\text{s}^{-1}$  en el rango 375-580 nm.



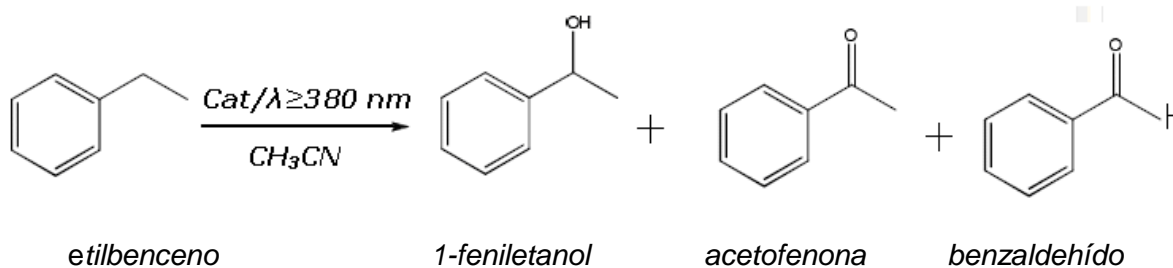
**Figura 8.** Esquema del microfotorreactor. **1** Lámpara de inmersión. **2** Refrigeración de la lámpara (agua). **3** Medio de reacción. **4** Entrada agua refrigerante. **5** Membrana porosa. **6** Barra de agitación. **7** entrada de gas ( $\text{N}_2/\text{O}_2$ ). **8** Agitador magnético. **9** Control de flujo de gas ( $\text{N}_2/\text{O}_2$ ).

## 2.6 REACCIONES DE FOTO-OXIDACIÓN DE LOS ARILALCANOS

### 2.6.1 FOTORREACCIONES EN MEDIO ORGÁNICO

Se usó acetonitrilo como solvente y benceno como estándar interno. Los arilalcanos fueron previamente filtrados en una columna de sílica para eliminar residuos de peróxidos.

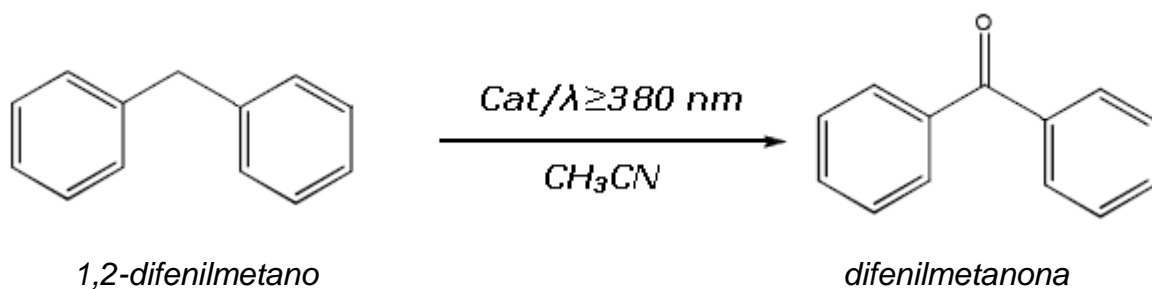
### 2.6.1.1 Foto-oxidación del etilbenceno en medio orgánico



**Figura 9.** Esquema de la foto-oxidación del etilbenceno en acetonitrilo.

Se preparó una solución patrón de etilbenceno (0.072 M) en acetonitrilo y se tomó una alícuota de 10 mL la cual se llevó al fotorreactor que contiene el catalizador. Se usaron 15 mg del complejo anclado (0,234 mmoles del complejo/ gramo de  $\text{TiO}_2$  de la matriz I y 0,0435 mmoles/ gramo de  $\text{TiO}_2$  en la matriz II). Para la reacción en fase homogénea se utilizaron 5 mg ( $1.06 \times 10^{-5}$  mol del complejo libre) y 10 mg de  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25), respectivamente. El tiempo de reacción total fue de 11 horas. Inicialmente el sistema se dejó por 1 hora en oscuridad bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se encendió la lámpara y se dejó reaccionar por 4 horas bajo atmósfera de nitrógeno. Al cabo de este tiempo se apagó la lámpara y se burbujeó oxígeno por dos horas. A continuación se burbujeó suficiente nitrógeno con el fin de eliminar el oxígeno presente en el medio y se encendió nuevamente la lámpara por otras 4 horas más hasta completar las 11 horas. La temperatura de reacción se mantuvo constante en  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  usando un baño termostático de agua recirculante (Julabo F-25). El avance de la reacción fue monitoreado cuantitativamente por cromatografía de gas, utilizando la técnica del estándar interno. Se ha propuesto que la fotorreacción sigue el esquema mostrado en la figura 9. Las muestras de análisis fueron tomadas cada dos horas y la cuantificación de los productos de la reacción (acetofenona, 1-feniletanol y benzaldehído) fue calculado a partir de curvas de calibración ( $R^2 = 0.998$ , para la acetofenona,  $R^2 = 0.998$  para el 1-feniletanol y  $R^2 = 0.997$  para el benzaldehído) realizada inicialmente. (Ver anexo 2).

### 2.6.1.2 Foto-oxidación del 1,2-difenilmetano en medio orgánico



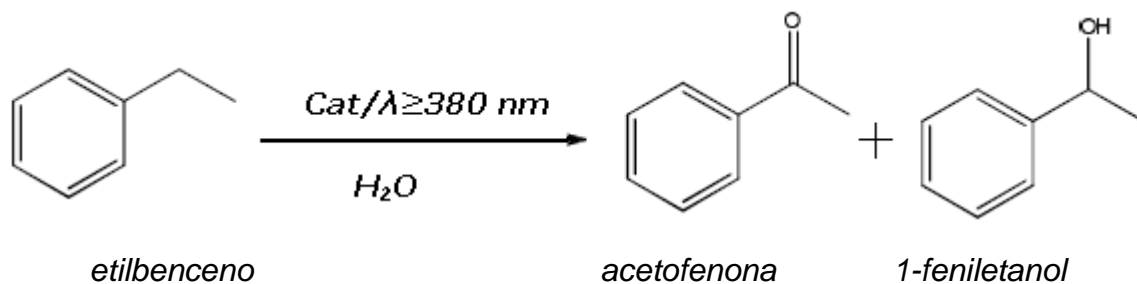
**Figura 10.** Esquema de la foto-oxidación del 1,2-difenilmetano en acetonitrilo

Se preparó una solución patrón de 1,2-difenilmetano (0.060 M) en acetonitrilo y se tomó una alícuota de 10 mL, la cual se llevó al fotorreactor con los respectivos catalizadores. Se usaron las mismas condiciones de la oxidación de etilbenceno. El avance de la reacción fue monitoreado cuantitativamente por cromatografía de gases, utilizando benceno como estándar interno. Las muestras fueron tomadas cada dos horas y la concentración del producto (difenilmetanona), fue calculada a partir de una curva de calibración ( $R^2 = 0.998$ ) realizada inicialmente. (ver anexo 2). También se ha propuesto que la fotorreacción sigue el esquema mostrado en la figura 10.

### 2.6.2 FOTORREACCIONES EN MEDIO ACUOSO

En estas foto-oxidaciones se usó agua desionizada como solvente de reacción y diclorometano como solvente de extracción. El dodecano se usó como estándar interno. También los arilalcanos fueron filtrados en una columna de sílica.

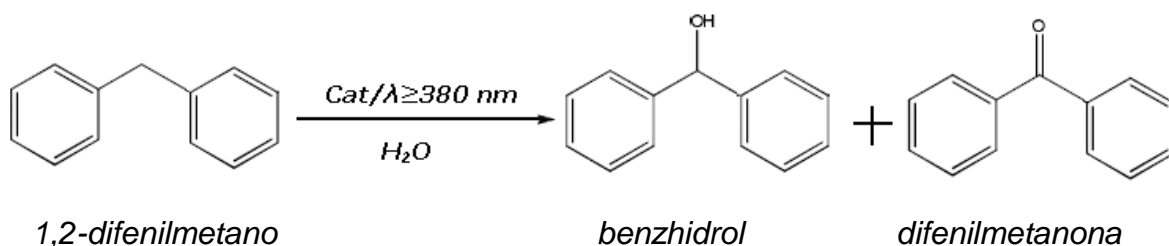
#### 2.6.2.1 Foto-oxidación del etilbenceno en medio acuoso



**Figura 11.** Esquema de la foto-oxidación del etilbenceno en medio acuoso

Para la reacción se tomaron 0.1 mL de etilbenceno (0.00072 moles) y se mezclaron con 10 mL, de agua desionizada en el microfotoreactor (15 mL) y adicionaron los respectivos catalizadores. La mezcla se mantuvo por 1 hora bajo nitrógeno en la oscuridad para su homogenización; después se dejó reaccionar durante 4 horas con nitrógeno y luz. Al terminar se extrajo la parte orgánica con diclorometano y se concentró mediante arrastre de con argón hasta alcanzar 1 mL. Se tomaron 100  $\mu\text{L}$  y se le adicionaron 20  $\mu\text{L}$  de una solución de n-dodecano ( $4.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ ), para luego inyectar 1  $\mu\text{L}$  al cromatógrafo de gases para el análisis de los productos. De las fotorreacciones únicamente se tomaron dos muestras una inicial y otra final. Las foto-oxidaciones del etilbenceno en medio acuoso, sigue el esquema mostrado en la figura 11.

#### 2.6.2.2 Foto-oxidación del 1,2-difenilmetano en medio acuoso



**Figura 12.** Esquema de la foto-oxidación del 1,2-difenilmetano en medio acuoso

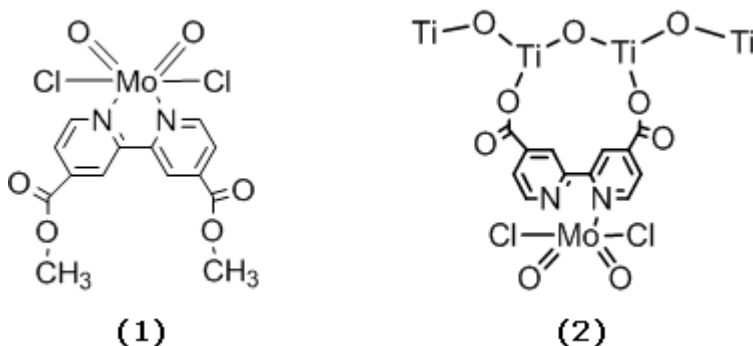
La foto-oxidación sigue el esquema mostrado en la figura 12. Se tomaron 0.1 mL de 1,2-difenilmetano (0.00060 moles) y se mezclaron con 10 mL de agua desionizada en el fotorreactor y se adicionaron los respectivos catalizadores. Se usaron las mismas condiciones de la oxidación de etilbenceno en fase acuosa. Los productos de reacción fueron cuantificados por cromatografía de gases.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS SISTEMAS FOTOCATALÍTICOS

En este trabajo se usaron como catalizador los sistemas:

1. Complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ -4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (**complejo libre**) ver figura 13.
2. **Matriz I:**  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ -2,2' (bipiridina-4,4'dicarboxilato/ $\text{TiO}_2$ ) (método de síntesis I)
3. **Matriz II:**  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  (2,2'-bipiridina-4,4'dicarboxilato/ $\text{TiO}_2$ ) (método de síntesis II), ver figura 13.

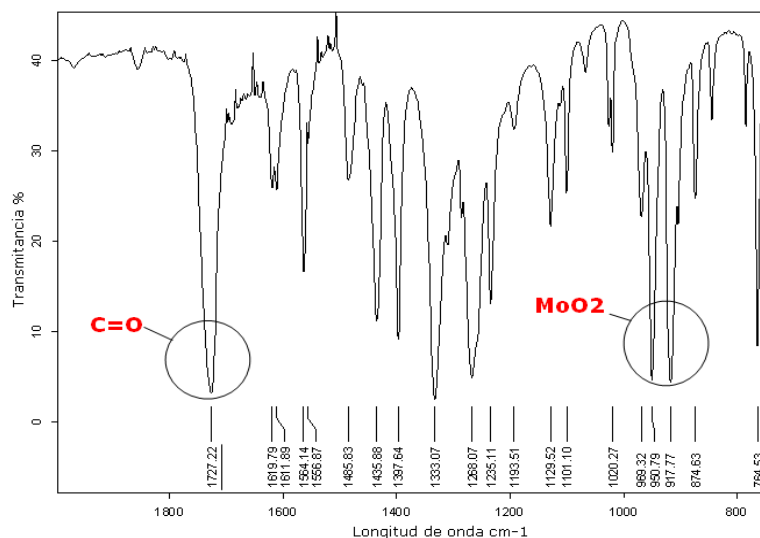


**Figura 13.** (1) Esquema del complejo libre. (2) Esquema propuesto para las matrices I y II

#### 3.1.1. Caracterización del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ (4,4'dicarbometoxi 2,2' bipiridina).

##### 3.1.1.1. Análisis por espectroscopia de infrarrojo.

En la figura 14 se muestra el espectro IR del complejo libre de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ (4,4' dicarbometoxi 2,2'bipiridina), en él se observan dos bandas intensas alrededor de  $900\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a la vibración simétrica ( $950\text{ cm}^{-1}$ ) y la vibración asimétrica ( $918\text{ cm}^{-1}$ ) de la unidad dioxo-molibdeno ( $\text{MoO}_2$ ) [53,54].



**Figura 14.** Espectro infrarrojo del complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ -(4,4'-dicarbometoxy-2,2'-bipiridina).

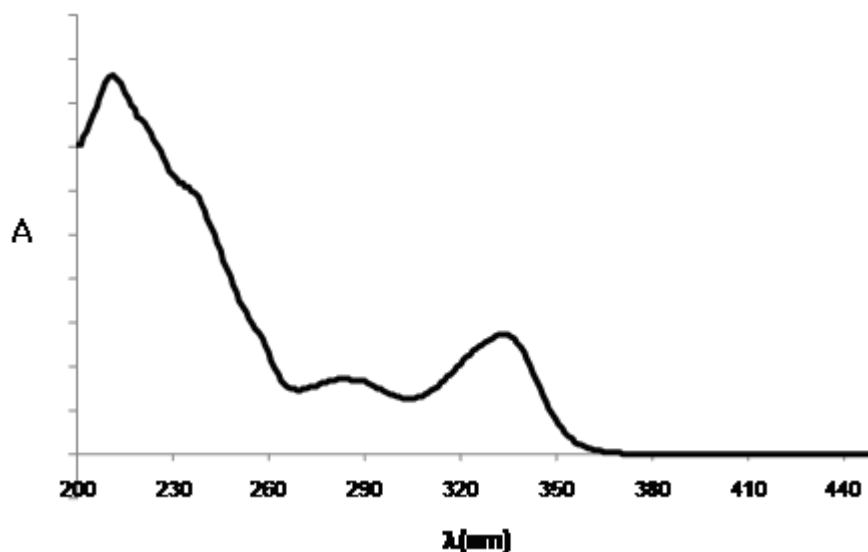
También se puede apreciar una banda intensa en  $1727\text{ cm}^{-1}$  debido a la tensión del grupo  $-\text{C}=\text{O}$  característica de los ésteres. La frecuencia a. El grupo de señales que aparece entre  $1600$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$  envuelven los alargamientos y vibraciones de todos los enlaces del anillo biperidínico ( $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ) y sus interacciones. Además se encuentra dos bandas alargadas entre  $1333$  y  $1268\text{ cm}^{-1}$  que son producidas por vibraciones simétricas y asimétricas del grupo  $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ . Por último los  $\text{C}-\text{H}$  fuera del plano se observan en  $765$  y  $703\text{ cm}^{-1}$ . En la tabla 1 se resumen las principales señales observadas en el espectro IR.

Número de onda [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Enlace	Características
703-765	C-CH	Tensión fuera del plano
874	$\text{CH}_2$	Flexión - balanceo
917 - 950	$\text{MoO}_2$	Vibraciones simétrica/asimétrica del dioxomolibdeno
1268-1333	$\text{O}=\text{C}-\text{O}$	Vibraciones simétricas /simétricas
1398-1616	$\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{N}$	Vibraciones del anillo aromático/bipiridina
1727	$-\text{C}=\text{O}$	Tensión/éster

**Tabla 1.** Resumen de las principales señales de complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ (4,4' dicarbometoxy 2,2 bipiridina) observadas por FT-IR.

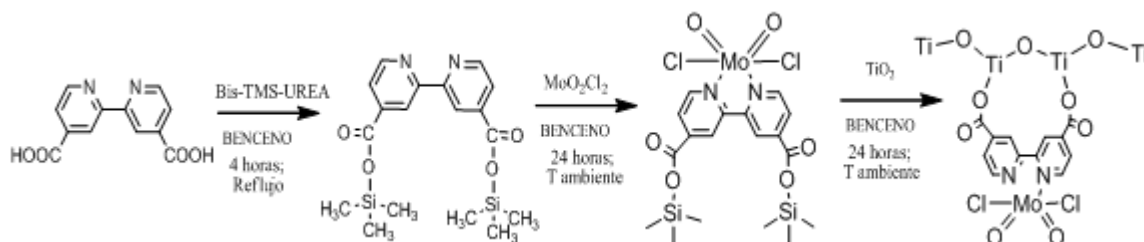
### 3.1.1.2 Caracterización por absorción ultravioleta-visible

En la figura 15 se muestra el espectro UV-visible del complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'$  dicarbometoxi 2,2'bipiridina). Se puede apreciar una señal característica de los complejos de dioxomolibdeno (VI) a 340 nm que corresponde a la transición electrónica entre los orbitales no enlazantes a pi antienlazantes ( $n \rightarrow \pi^*$ ), este valor es similar al reportado por la literatura [55]. También se observa una banda pequeña en 280 nm que corresponde a transiciones de tipo  $n \rightarrow \sigma^*$  del enlace C=N de los anillos bipiridínicos y finalmente las dos bandas que aparecen en 210 y 240 nm son producida por la transición  $n \rightarrow \pi^*$  de los grupos carbonilos.



**Figura 15.** Espectro UV-vis del complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ -(4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina) en acetonitrilo. (Absorbancia versus longitud de onda)

### 3.1.2 Síntesis y caracterización del sistema $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'$ dicarboxilato 2,2 bipiridina)/ $\text{TiO}_2$ (matriz I).



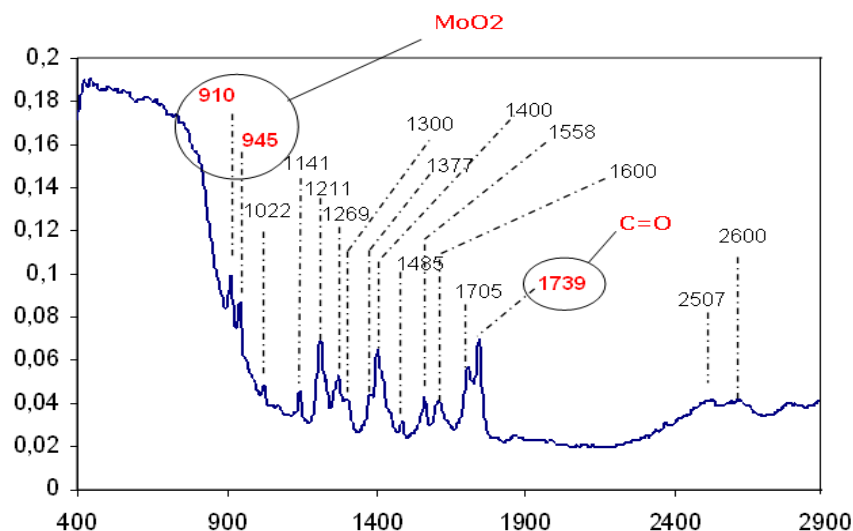
**Figura 16.** Esquema para la síntesis de la matriz I.

El sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4' \text{ dicarboxilato-2,2-bipiridina})/\text{TiO}_2$  fue preparado a partir de la 4,4' dicarboxi 2,2' bipiridina. La ruta utilizada en la síntesis se presenta en el la figura 16. El proceso se baso en la síntesis de un complejo de dioxomolibdeno con un ligando éster trimetilsililato, el cual permitió realizar un proceso de transesterificación entre el complejo éster sililato y los grupos OH de la superficie del  $\text{TiO}_2$ .

### **3.1.2.1 Caracterización de la matriz I por absorción infrarroja modo fotoacústica (IR-PAS).**

La caracterización del sólido (**matriz I**) se realizo utilizando la técnica de Infrarrojo en modo Fotoacústica (IR-PAS), la cual ha sido ampliamente utilizada para la caracterización de sólidos y presenta como ventaja que no requiere de una preparación especial de la muestra. La señal PAS al depender de la longitud de onda, permite el análisis minucioso de la región comprendida entre 1800 y 650  $\text{cm}^{-1}$  (longitudes de onda menores), región donde precisamente aparecen las señales de interés en este tipo de complejos. La región espectral de números de onda menores de 850  $\text{cm}^{-1}$  no se puede analizar por la fuerte interferencia de la banda atribuible al enlace Ti-O, vibración comprendida entre 850 y 650  $\text{cm}^{-1}$  de acuerdo con lo registrado en la literatura [56,57].

En la figura 17 se observa el espectro IR-PAS obtenido para la matriz I.



**Figura 17.** Espectro IR-PAS obtenido para el sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(2,2'\text{bipiridina } 4,4'\text{dicarboxilato})/\text{TiO}_2$  matriz I.

Las banda a 1739 corresponden a vibración del grupo (C=O) carboxilato, las bandas a 1600 y 1558  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron a tensiones (C=C) y las bandas entre 1300 y 1558 corresponden las vibraciones C=N. Las señales a 1269 y 1211  $\text{cm}^{-1}$  se asignaron a las tensiones simétricas y asimétricas carbono-oxígeno (C-O). Finalmente, las bandas de 945 y 910  $\text{cm}^{-1}$  son las vibraciones simétricas y asimétricas de la unidad dioxomolibdeno ( $\text{MoO}_2$ ) [58]. En la tabla 2 se hace una resumen de las principales señales observadas en el espectro IR-PAS de la **matriz I**.

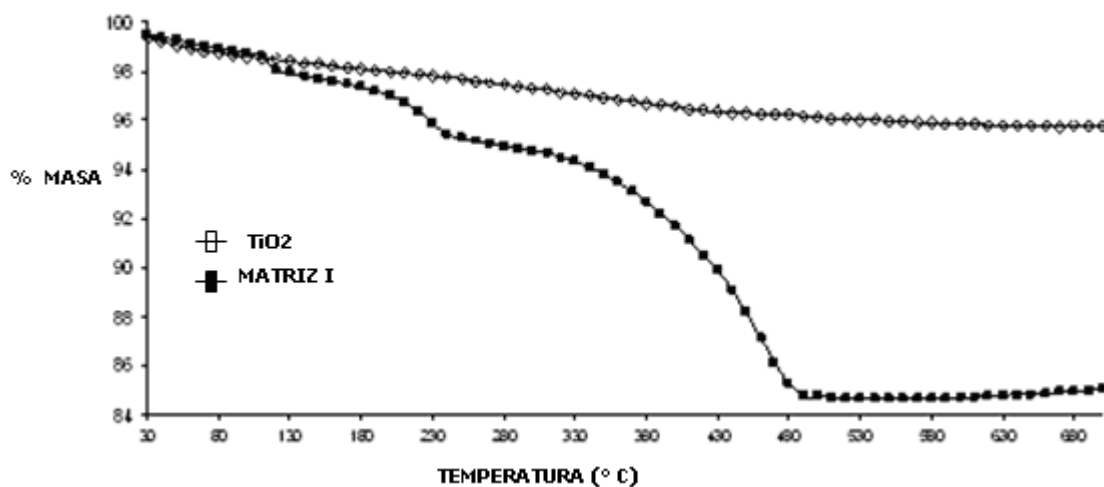
Número de onda [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Enlace	Características
910-945	$\text{MoO}_2$	Vibración simétrica y asimétrica de la unidad $\text{MoO}_2$
1211-1269	C-O	Vibraciones simétricas/asimétricas
1300-1558	C=N	Vibraciones del anillo aromáticos bipyridinicos
1558-1600	C=C	Tensión aromáticos
1739	C=O	Tensión -C=O/ carboxilato
2507-2600	C=N-CH	Tensión bipyridinicos

**Tabla 2.** Resumen de las principales señales de la **matriz I** por IR/PAS

Al comparar los espectros del complejo libre (1) y de la matriz I, se puede ver que existe un leve un corrimiento en la señal del enlace C=O, producido por ambiente generado por la formación del nuevo enlace éster con el TiO<sub>2</sub> en la matriz I. Lo mismo ocurre con las señales de vibración del MoO<sub>2</sub> donde se aprecia un desplazamiento hacia la derecha debido a la influencia del grupo O-Ti unido al complejo cuando se encuentra anclado a la superficie del TiO<sub>2</sub>.

### 3.1.2.2 Caracterización de la matriz I por Termogravimetría (TGA)

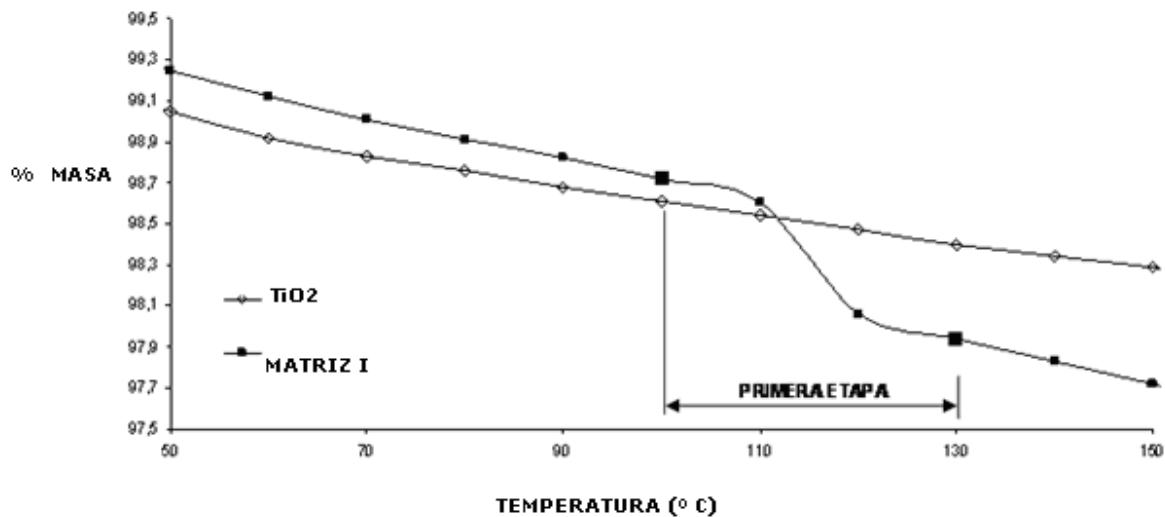
Se realizó un análisis de TGA con el fin de cuantificar la concentración de complejo anclado en la superficie del TiO<sub>2</sub> después del proceso de transesterificación. Esta técnica permite determinar las moles del complejo MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Bipi-COO<sup>-</sup> soportado por gramo de TiO<sub>2</sub> [59]. En la figura 18 se observa el perfil de descomposición térmica obtenido para la **matriz I**.



**Figura 18.** Comparación del análisis termogravimétrico obtenido para la matriz I (—■—) y el TiO<sub>2</sub> (—◇—).

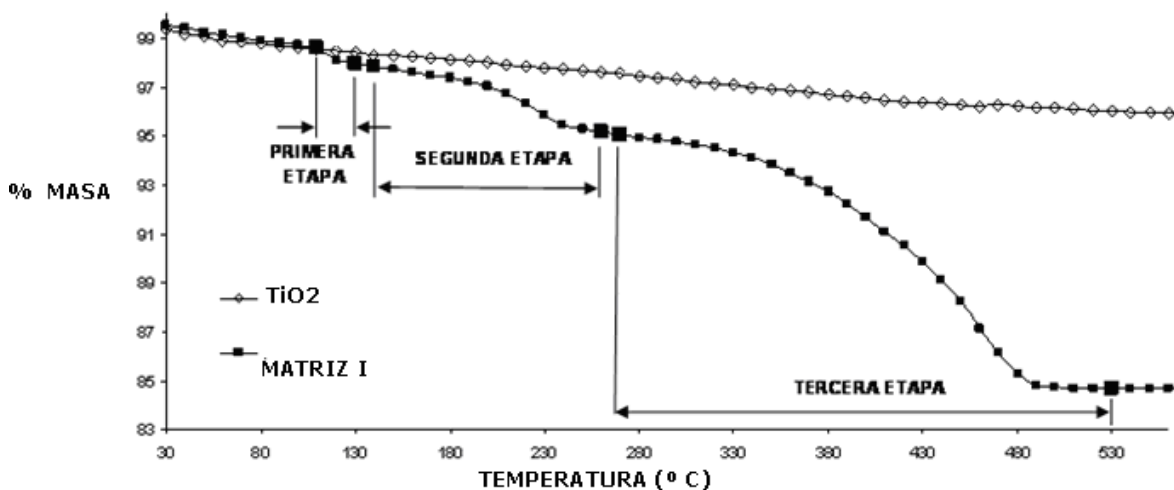
La primera etapa comprende el proceso de eliminación de agua físicamente adsorbida en la muestra y el cambio de pendiente entre 90 y 130°C. La pérdida de masa corresponde a 0,88 % de la masa inicial. La pérdida de agua, luego se observa claramente al ampliar la región de interés alrededor de 150 °C. (Ver Figura 18).

La segunda etapa esta definida en el rango de temperaturas entre 150 y 260°C. La pérdida de masa se puede atribuir al ligando sililado que no se logra complejar con el  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  proveniente de la reacción de esterificación. (Ver Figura 16).



**Figura 19.** Comparación del análisis termogravimétrico obtenido para el sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ -4,4'dicarboxilato-2,2'bipiridina/ $\text{TiO}_2$  (matriz I) (—■—) y el  $\text{TiO}_2$  (—◇—) en el rango de temperaturas entre 50 y 150°C.

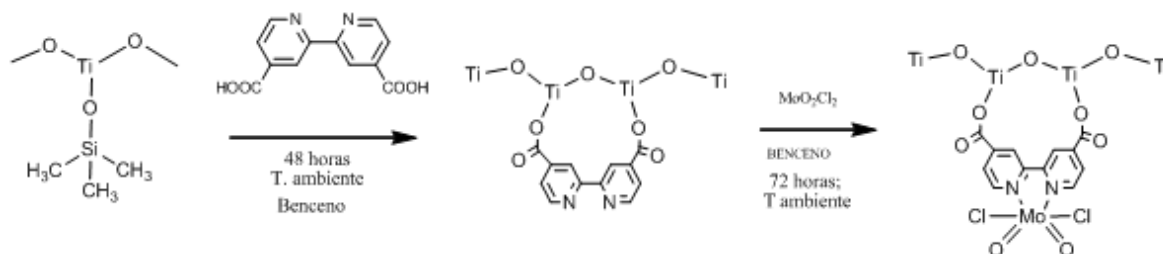
La tercera etapa esta determinada en el rango de temperaturas entre 270 y 530°C, y la pérdida de masa corresponde al 10,36%. (Figura 19).



**Figura 20.** Comparación del análisis termogravimétrico obtenido para la matriz I (—■—) y el  $\text{TiO}_2$  (—◇—) en el rango de temperaturas entre 30 y 550°C.

Esta tercera etapa (figura 20), corresponde a la desorción por temperatura del complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ -4,4' dicarboxilato-2,2-bipiridina)/ $\text{TiO}_2$  unido a la superficie del  $\text{TiO}_2$ . No se observa pérdida de masa por encima de  $550^\circ\text{C}$  y se mantiene un comportamiento similar al sistema de referencia ( $\text{TiO}_2$ ). El porcentaje de masa perdido equivale a una concentración de 0,234 mmoles del complejo/ gramo de  $\text{TiO}_2$ .

### 3.1.3. Caracterización del sistema $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ (4,4' dicarboxilato-2,2-bipiridina)/ $\text{TiO}_2$ (matriz II).

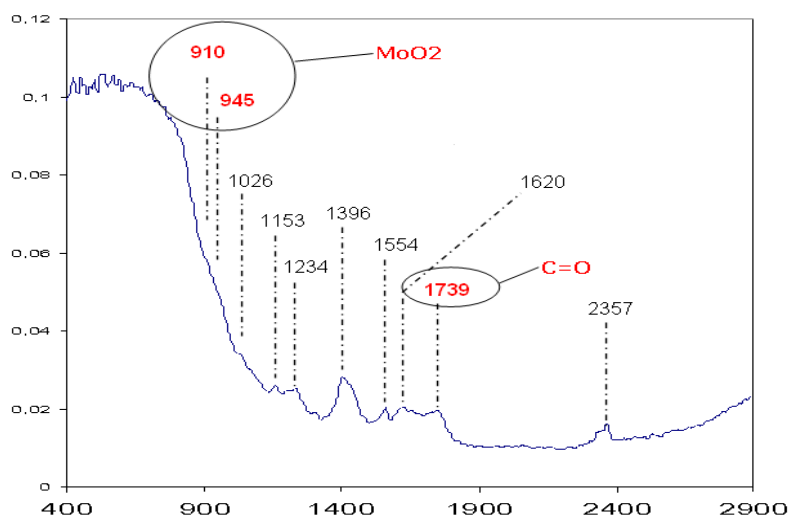


**Figura 21.** Esquema para la síntesis de la **matriz II**.

El sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ (4,4' dicarboxilato 2,2' bipiridina)/ $\text{TiO}_2$  fue denominado **matriz II** y aunque este sistema tiene la misma estructura de la matriz I, la diferencia radica en que fue sintetizado por otra ruta, tal y como se observa en la figura 21 [59]. La reacción consistió en la modificación de la superficie de  $\text{TiO}_2$  con un agente sililante. El  $\text{TiO}_2$  modificado reaccionó con la 4,4' dicarboxi-2,2-bipiridina para llevar a cabo un proceso de transesterificación inverso al realizado en la ruta 1 (matriz I). Posteriormente se llevó a cabo la formación del complejo por reacción entre el ligando unido químicamente a la superficie del óxido de titanio con el  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ .

### 3.1.3.1 Caracterización de la matriz II por absorción infrarroja modo fotoacústica (IR-PAS).

El espectro IR-PAS para la matriz II se presenta en la figura 22. Se observan las mismas bandas representativas que se obtuvieron en la matriz I, pero con una menor intensidad de las bandas debido a una menor concentración del complejo anclado sobre el TiO<sub>2</sub> con respecto de la matriz I.



**Figura 22.** Espectro IR-PAS obtenido para el sistema MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(2,2'bipiridina 4,4dicarboxilato)/TiO<sub>2</sub> **Matriz II.**(transmitancia versus longitud de onda cm<sup>-1</sup>).

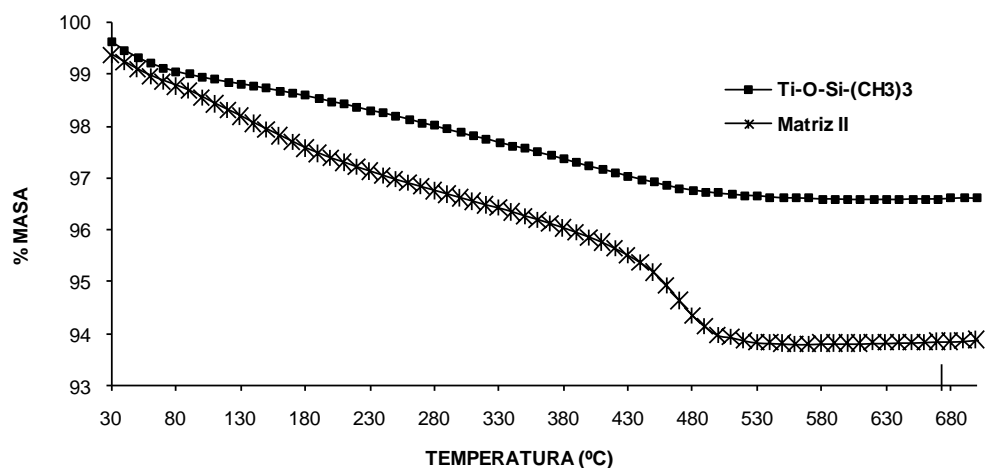
En la tabla 3 se presenta las principales señales del espectro IR-PAS de la matriz II.

Número de onda [cm <sup>-1</sup> ]	Enlace	Características
910-945	MoO <sub>2</sub>	Vibración simétrica/ asimétrica del dioxomolibdeno
1026-1153	C-O	Vibraciones simétricas /asimétricas
1234-1396	C=N	Vibraciones del anillo aromáticos/bipiridina
1554-1620	C=C	Tensión aromáticos
1739	C=O	Tensión -C=O/ éster
2357	C=N-CH	Tensión bipiridina

**Tabla 3.** Resumen de las principales señales de la **matriz II** por IR/PAS.

Las bandas que aparecen entre 910-945 (hombros) son producidas por las vibraciones del MoO<sub>2</sub> fueron idénticas a las presentadas por la matriz I, lo que es evidente puesto que las dos matrices (I y II), son iguales en su estructura, por lo tanto sus espectro presenta una gran similitud.

### 3.1.3.2 Caracterización de la matriz II por termogravimetría (TGA)



**Figura 23.** Grafica del perfil termogravimétrico obtenido para el sistema MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(2,2'bipiridina 4,4dicarboxilato)/TiO<sub>2</sub> (**matriz II**).

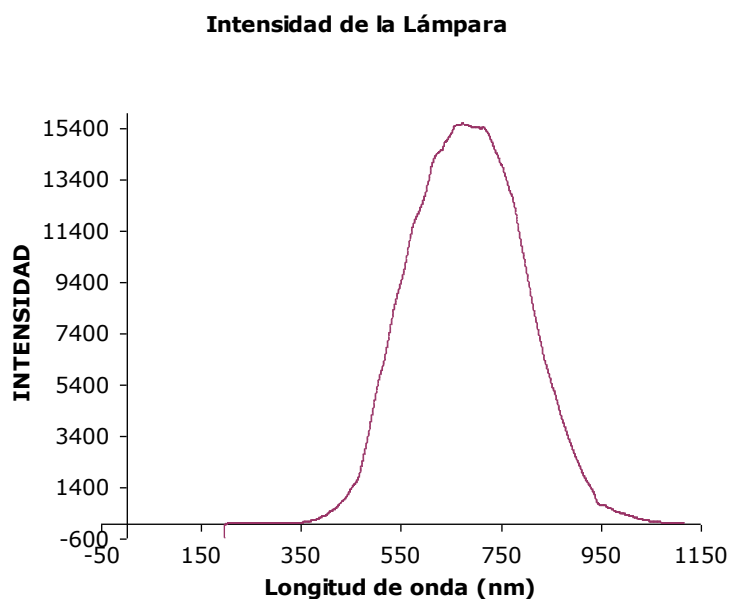
En la gráfica 23 se hace una comparación entre el perfil de descomposición térmica del producto de la reacción del TiO<sub>2</sub> sililado y la matriz II. En el perfil de la gráfica se observa un cambio de pendiente en el rango de temperatura entre 410 y 530°C. La pérdida de masa en este rango es asociada a la descomposición del complejo y equivale al 1,93%. Este porcentaje nos permite obtener una concentración de complejo anclado equivalente a 0,0435 mmoles/ gramo de TiO<sub>2</sub>. No se observa la pérdida de masa por ningún otro producto estable a partir de 550°C.

Con los datos obtenidos por TGA, se evidencia que el método de preparación de la matriz I fue más eficiente para el anclaje de una mayor cantidad de complejo

anclado sobre el  $\text{TiO}_2$  en comparación con ruta utilizada para la preparación de la matriz II.

### 3.2 CARACTERIZACIÓN DEL ESPECTRAL DE LA FUENTE DE LUZ

En la figura 24 se observa el espectro de la lámpara usada en la foto-oxidaciones (lámpara de halógeno de 125 W (Osram)). El rango de emisión espectral de la lámpara es de aproximadamente 360-880 nm.



**Figura 24.** Espectro continuo para la lámpara de halógeno de 125 W (Osram).

Esta lámpara de luz halógena tiene un espectro continuo visible. La región espectral de su emisión comienza aproximadamente en 370 nm (azul) y sobrepasa los 800 nm (rojo); esta radiación puede ser aprovechada por el dióxido de titanio anclado al  $\text{TiO}_2$ .

### **3.3. FOTORREACCIONES DE LOS ARILALCANOS**

Se evaluó la oxidación y foto-oxidación de etilbenceno y 1,2 difenilmetano como moléculas modelo en el proceso de transferencia de átomos de oxígeno en presencia de complejos de molibdeno.

Con el propósito de evaluar la actividad fotocatalítica de las matrices I y II fue necesario hacer las respectivas comparaciones de los productos de reacción obtenidos por el complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(4,4'\text{-dicarbometoxi } 2,2'\text{-bipiridina})$ , el  $\text{TiO}_2$  (P-25 Degussa) y una mezcla mecánica entre el complejo libre y el  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25).

También se analizó la influencia del medio de reacción (solvente) en las foto-oxidaciones, para lo cual se utilizaron dos solventes: uno orgánico ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) y otro acuoso ( $\text{H}_2\text{O}$  desionizada).

Para el análisis cuantitativo de los productos de reacción se realizaron curvas de calibración de los productos (ver anexo 2). En todas las foto-oxidaciones los reactivos (etilbenceno y 1,2-difenilmetano) fueron pasados por una columna de silica para eliminar las trazas de peróxidos presentes que puedan interferir en el transcurso de las reacciones. Por cromatografía de gas para determinó el tiempo de retención de todos los productos así como los sustratos (etilbenceno y 1,2-difenilmetano) (ver anexo 3).

#### **3.3.1 FOTORREACCIONES EN MEDIO ORGÁNICO**

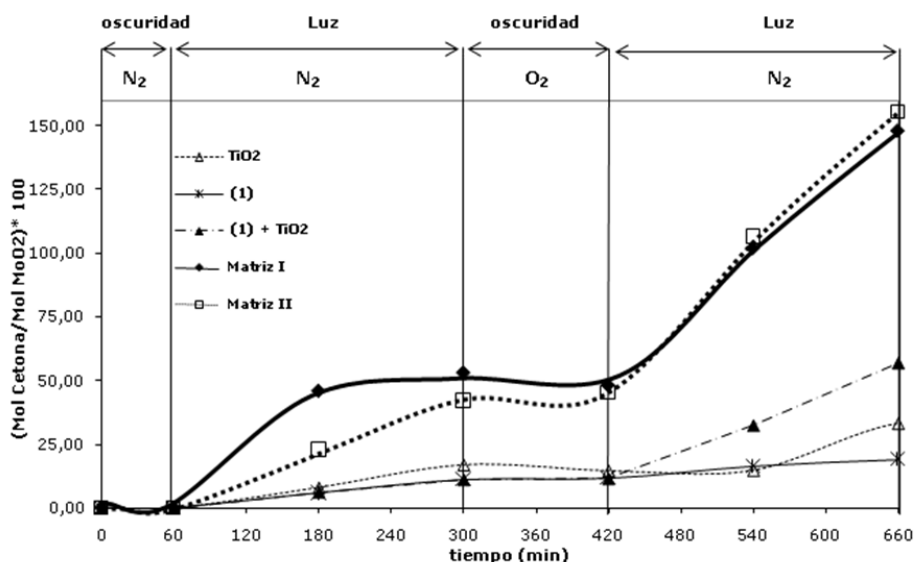
##### **3.3.1.1. Foto-oxidación del etilbenceno en medio orgánico**

Se examinó la capacidad de las matrices I y II (Figura 13), para transferir un átomo de oxígeno hacia el etilbenceno bajo atmósfera de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ).

El principal producto de la reacción fue acetofenona, los productos intermedios son 1-feniletanol y benzaldehído. El método cromatográfico utilizado permite una separación completa de los productos de la reacción (ver anexo 3). Las moles de

acetofenona obtenidas por mol de MoO<sub>2</sub> (Mol cetona/Mol MoO<sub>2</sub> \*100) se presentan en la figura 25.

Se puede ver en la figura 25 que el porcentaje de formación de moles de acetofenona por moles de MoO<sub>2</sub> con respecto al tiempo. Se presentan los valores obtenidos para el complejo libre, la mezcla mecánica (complejo libre + TiO<sub>2</sub>), el TiO<sub>2</sub> y las matrices I y II con el fin de observar el efecto de tener el complejo enlazado químicamente a la superficie del TiO<sub>2</sub>.



**Figura 25.** Producto de la foto-oxidación del etilbenceno por los sistemas. Luz ( $\lambda \geq 380$  nm).

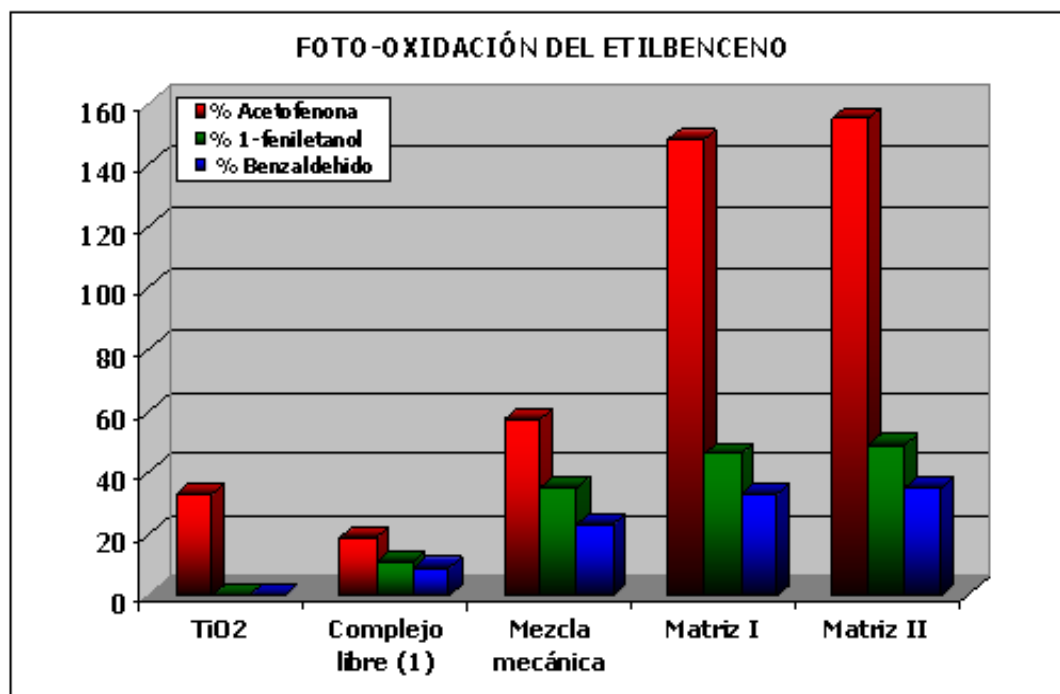
Se realizaron las respectivas reacciones de control, que consisten en dejar reaccionar el sustrato bajo las mismas condiciones sin catalizador. Después se hicieron las fotorreacciones en presencia de cada uno de los catalizadores.

En la figura 25, se observa que la formación de la acetofenona con los sistemas anclados presentó mayor porcentaje con respecto al complejo libre, al TiO<sub>2</sub> y a la mezcla mecánica. Se observa además, que ambas matrices (I y II) presentan un similar comportamiento fotocatalítico en la producción de acetofenona. También se

ve que al suministrar oxígeno gaseoso al sistema (en el intervalo de 300 a 420 minutos) no hay cambio significativo en la producción de acetofenona, se considera que el papel del oxígeno es regenerar el centro activo del complejo (MoO), una vez que ha cedido su átomo de oxígeno para la formación de la cetona, en el periodo de 60 a 300 minutos. **[13]**

Los resultados obtenidos están en concordancia con el efecto sinérgico entre el complejo, el TiO<sub>2</sub> y la luz ( $\lambda \geq 380$  nm), propuesto por nuestro grupo de investigación **[13,14]**, el cual facilita la transferencia del oxígeno del centro activo del MoO<sub>2</sub> hacia el etilbenceno produciendo su respectiva cetona (acetofenona).

En la figura 26 se muestran los porcentajes de formación de todos los productos (acetofenona, 1-feniletanol y el benzaldehído) de la foto-oxidación del etilbenceno. En el caso del TiO<sub>2</sub>, fue selectivo hacia la formación de acetofenona, pero el porcentaje de formación fue del 33%, inferior al mostrado por las matrices I y II (148 y 155% respectivamente). Con el complejo libre se ve la formación de los tres productos, pero en baja proporción; lo mismo sucede con la mezcla mecánica (complejo libre + TiO<sub>2</sub> degussa P-25), donde aprecia una mayor formación de acetofenona, pero mucho menor a la formada por las matrices I y II.



**Figura 26.** Productos de la foto-oxidación del etilbenceno con los sistemas catalítico al cabo de 660 minutos (Sistemas catalíticos versus % de moles de formación de cetona-alcohol/moles de MoO<sub>2</sub> presentes en el catalizador)

En la tabla 4 se encuentra el resumen de los porcentajes finales de las fotorreacciones del etilbenceno.

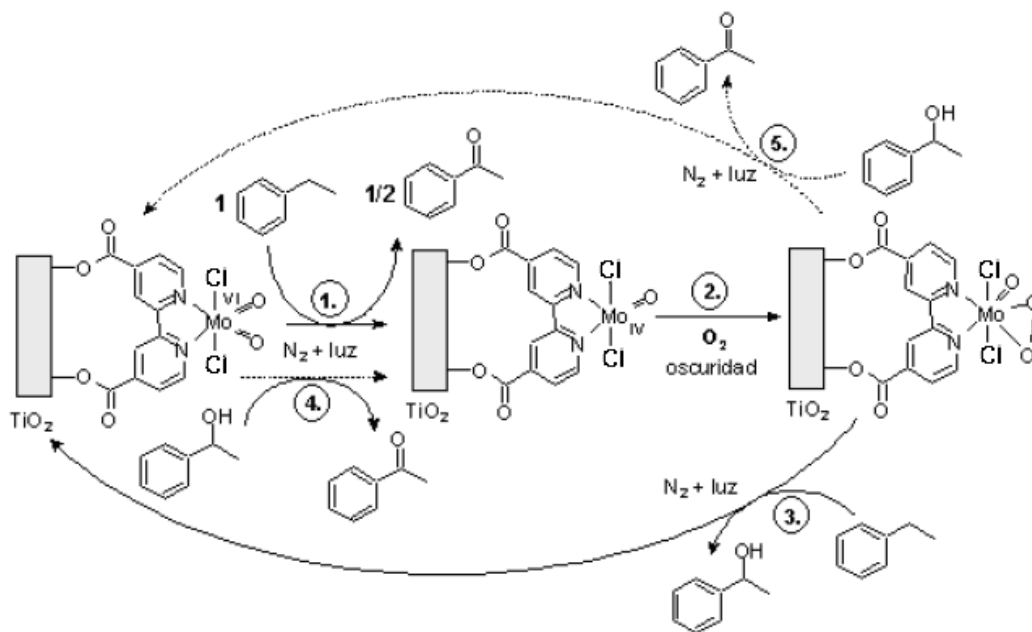
	ACETOFENONA	1-FENILETANOL	BENZALDEHÍDO
TiO <sub>2</sub>	33	0	0
Complejo libre	19	11	9
Mezcla mecánica	50	35	23
Matriz I	148	46	33
Matriz II	155	49	35

**Tabla 4.** Porcentajes de formación de lo producto en la foto-oxidación del etilbenceno al final.

De acuerdo con los resultados obtenidos en las foto-oxidaciones del etilbenceno empleando los respectivos ciclos de nitrógeno con luz y oxígeno en oscuridad,

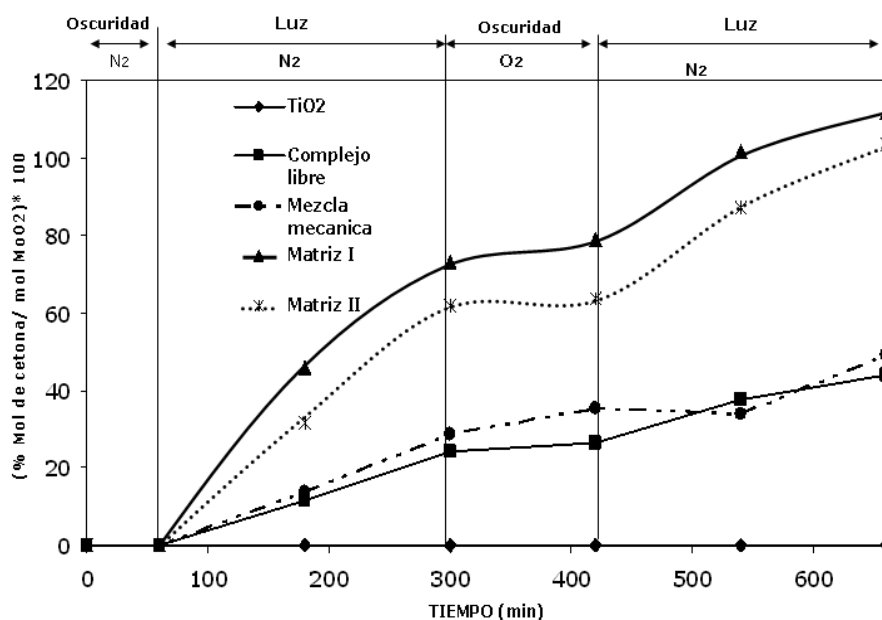
podemos indicar que está de acuerdo con el esquema propuesto en la tesis de doctorado de Carlos Páez [13] el cual plantea el modelo de Dewar y Chatt para explicar la obtención de los productos de las foto-oxidaciones (con excepción del benzaldehído). El proceso comienza con la reducción del centro metálico  $\text{MoO}_2$  (paso 1, figura 27), una vez reducido en  $\text{MoO}$  puede interactuar con el  $\text{O}_2$  para formar un especie  $\text{MoO}(\text{O}_2)$  (paso 2, figura 27). La unidad oxoperoxo- $\text{Mo}^{\text{VI}}$  podrá formar el 1-feniletanol a partir del etilbenceno o producir la acetofenona, transformándose nuevamente en  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  (paso 3 y 4, figura 27). El proceso se reiniciará con la oxidación del etilbenceno o con la oxidación del 1-feniletanol a partir de la unidad  $\text{MoO}_2$  (pasos 1 y 4, figura 27).

La formación de benzaldehído puede ser explicada mediante la posible presencia de radicales que oxidan al etilbenceno generando 1-fenil-etil-hidroperóxido. Esta especie es inestable térmicamente, rompiéndose para formar benzaldehído y la acetofenona, siguiendo el esquema propuesto por Evan y Lisardy [60] (ver figura 28).



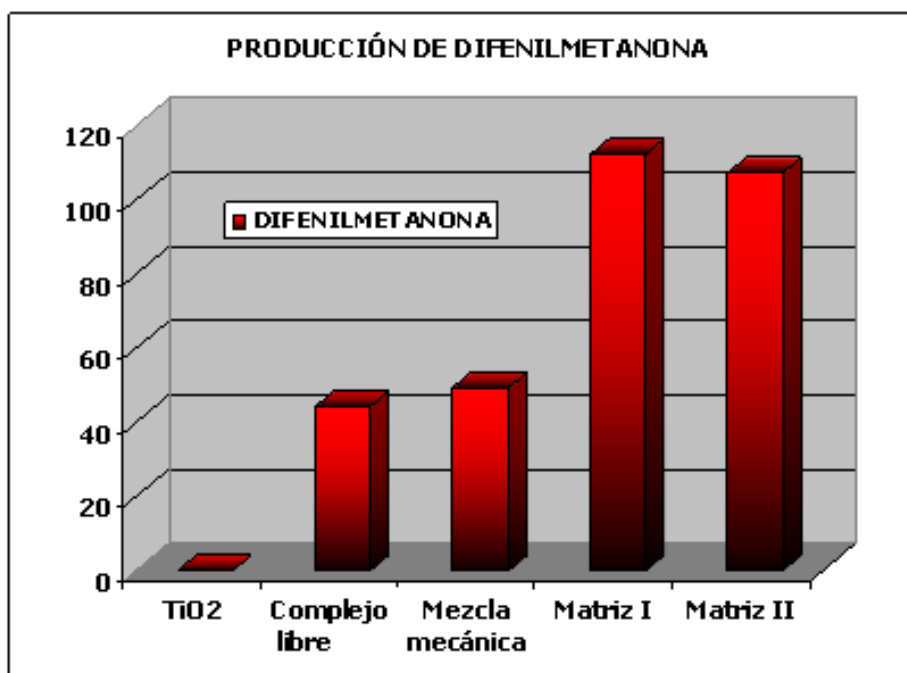
**Figura 27.** Esquema propuesto para la formación de la acetofenona y del 1-feniletanol en acetoniitrilo con el complejo soportado en  $\text{TiO}_2$  [13]





**Figura 29.** Producción de difenilmetanona con los sistemas a 660 min. ( $\lambda \geq 380$  nm).

En la figura 30, se puede apreciar que la actividad de los complejos anclados sobre el TiO<sub>2</sub> (matrices I y II) es mayor. Se reafirma nuevamente el papel del oxígeno (en oscuridad) para regenerar el centro catalítico del complejo y favorecer el incremento de difenilmetanona. Por otra parte, se observa que las matrices I y II tienen un comportamiento fotocatalítico similar, lo que evidencia nuevamente que a pesar de que cada una de ellas fue preparada por métodos sintéticos diferentes, su centro activo (MoO<sub>2</sub>), permanece inalterado.



**Figura 30.** Porcentajes de formación de difenilmetanona al final de la fotorreacción. (Sistemas catalíticos versus % de moles de formación de cetona-alcohol/moles de MoO<sub>2</sub> presentes en el catalizador)

Al comparar el complejo libre, con la mezcla mecánica no se observa gran diferencia en la formación de la difenilmetanona. El óxido de titanio no presenta actividad en la foto-oxidación de difenilmetano. En la tabla 5 se presenta los porcentajes de formación de la difenilmetanona por cada uno de los sistemas al cabo de 660 minutos de reacción.

	DIFENILMETANONA
TiO <sub>2</sub>	0
complejo libre	44
Mezcla mecánica	49
Matriz I	112
Matriz II	108

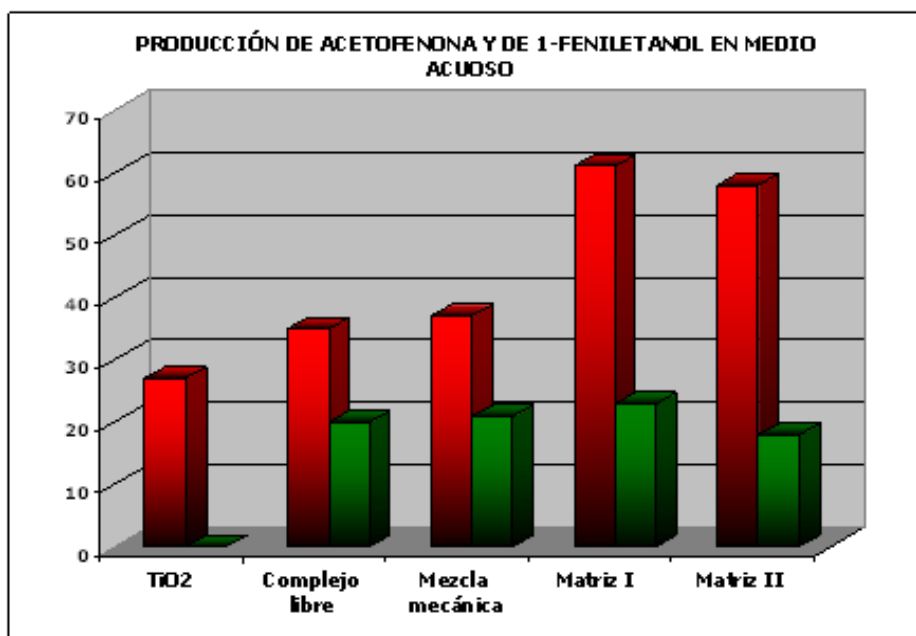
**Tabla 5.** Porcentaje de formación de la difenilmetanona en la foto-oxidación del 1,2-difenilmetano en acetonitrilo al final.

Estos resultados nos permiten concluir que los complejos de dioxomolibdeno anclados a la superficie del  $\text{TiO}_2$  ( $\text{MoO}_2\text{Cl}_2[2,2'\text{bipiridina } 4,4 \text{ dicarboxilato}] / \text{TiO}_2$ ), fueron fotoactivos en la oxidación de difenilmetano y catalíticamente selectivos hacia la difenilmetanona. Además, los resultados mostrados por la matriz I y II están de acuerdo con el planteamiento de la existencia de un efecto sinérgico entre el  $\text{TiO}_2$ , el complejo, la luz y el oxígeno que incrementa la oxo-transferencia entre el centro metálico  $\text{MoO}_2$  y el arilalcano.

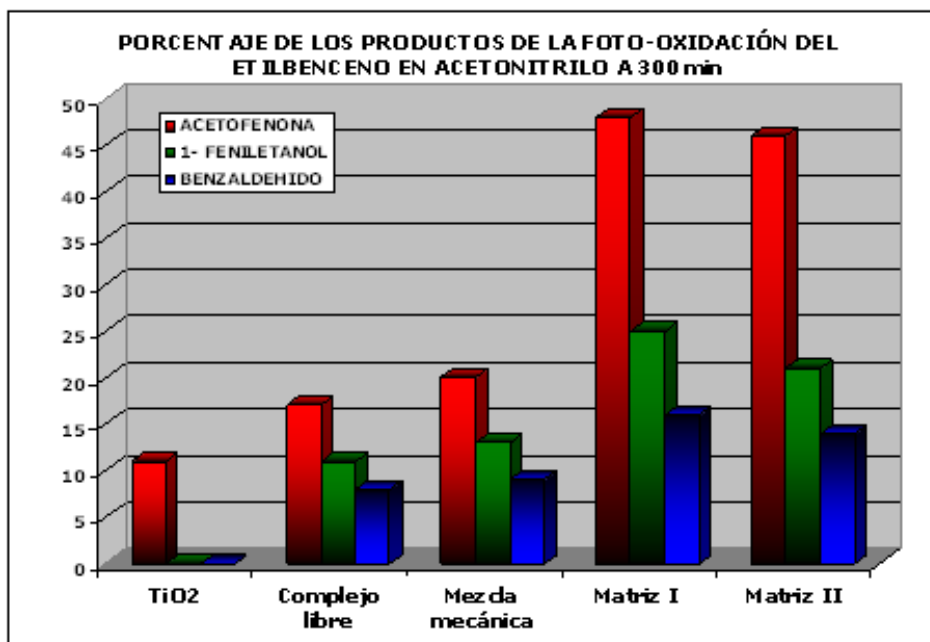
### **3.3.2. FOTORREACCIONES EN MEDIO ACUOSO**

#### **3.3.2.1. Foto-oxidación del etilbenceno en medio acuoso**

Al final de la reacción, se extrajeron los productos con diclorometano, obteniéndose un porcentaje de extracción del 95% (ver anexo 5). En el caso del etilbenceno (figura 31), después de 5 horas de reacción (300 min), solo se formaron dos productos: la acetofenona y el 1-feniletanol, no se detectó la formación del benzaldehído (producto de las foto-oxidaciones en medio orgánico). Con el  $\text{TiO}_2$  (figura 31) obtiene solo la acetofenona [62], con relación a los otros sistemas fotocatalíticos evaluados. La mayor cantidad de los productos, se obtiene con las matrices I y II, obteniéndose: acetofenona y del 1-feniletanol. Al comparar las fotorreacciones realizadas en las dos fases orgánica (acetonitrilo) y acuosa, se identifican los productos a los 300 minutos de reacción, se observa una mayor formación de los productos en fase acuosa que en fase orgánica. (Ver Figura 32)



**Figura 31.** Producción acetofenona y 1-feniletanol en medio acuoso al final de la foto-oxidación, (con luz ( $\lambda \geq 380\text{nm}$ ) y en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Sistemas catalíticos versus % de moles de formación de cetona-alcohol/moles de  $\text{MoO}_2$  presentes en el catalizador.



**Figura 32.** Foto-oxidación del etilbenceno en medio orgánico a 300 minutos de reacción con luz ( $\lambda \geq 380\text{nm}$ ) y en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Sistemas catalíticos versus % moles de formación de cetona-alcohol/moles de  $\text{MoO}_2$  presentes en el catalizador.

En la tabla 6 se ve el porcentaje de los productos de las foto-oxidaciones del etilbenceno en fase acuosa a los 300 min de reacción.

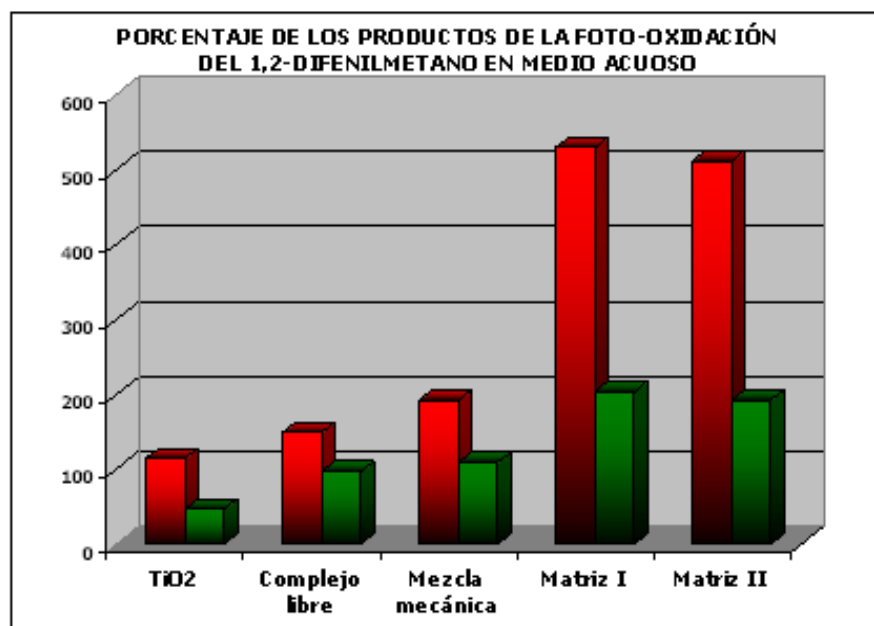
	ACETOFENONA	1-FENILETANOL	BENZALDEHÍDO
TiO <sub>2</sub>	27	0	0
Complejo libre	35	20	0
Mezcla mecánica	37	21	0
Matriz I	61	23	0
Matriz II	58	19	0

**Tabla 6.** Porcentaje de formación de los productos en la foto-oxidación del etilbenceno en agua a los 300 min de reacción.

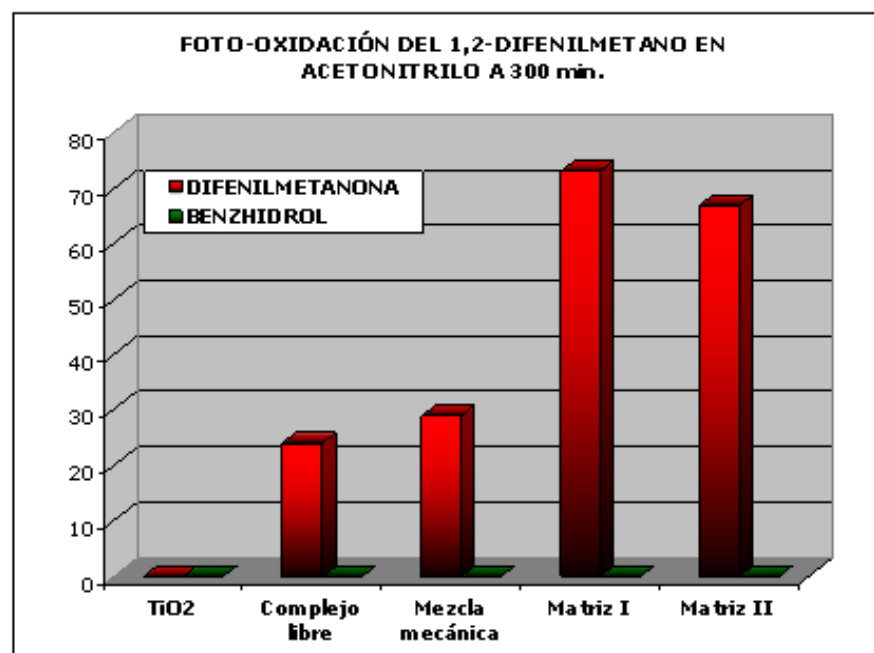
Se puede ver el efecto que tiene el agua en las foto-oxidaciones del etilbenceno y cómo levemente se incrementa la formación de acetofenona y de 1-feniletanol.

### 3.3.2.2 Foto-oxidación del 1,2-difenilmetano en medio acuoso

En la reacción del 1,2-difenilmetano en medio acuoso con el TiO<sub>2</sub> (Degussa P-25), el complejo libre, la mezcla mecánica (complejo libre + TiO<sub>2</sub>) y las matrices I y II se obtiene el benzhidrol como otro producto de oxidación (figura 33). En estas reacciones el porcentaje de extracción de los productos al final fue de 98% (ver anexo 5)



**Figura 33.** Foto-oxidación del 1,2-difenilmetano en medio acuoso la final, con luz ( $\lambda \geq 380\text{nm}$ ) y en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Sistema catalíticos versus % de moles formación de cetona-alcohol/moles de  $\text{MoO}_2$  presentes en el catalizador.



**Figura 34.** Foto-oxidación del 1,2- difenilmetano en medio orgánico en 300 minutos de reacción, (con luz  $\lambda \geq 380\text{nm}$ ) y en atmósfera de  $\text{N}_2$ . Sistemas catalíticos versus % de moles de formadas cetona-alcohol/moles de  $\text{MoO}_2$  presentes en el catalizador.

Al comparar la cantidad de difenilmetanona formada en las foto-oxidaciones en medio acuoso, con las formadas en medio orgánico (figura 34), a los 300 min de reacción, se ve un incremento en el porcentaje en medio acuoso. (Tabla 7)

	DIFENILMETANONA	BENZHIDROL
TiO <sub>2</sub>	115	48
Complejo libre	150	98
Mezcla mecánica	192	110
Matriz I	530	204
Matriz II	512	192

**Tabla 7.** Porcentaje de formación de los productos de la foto-oxidación del 1,2-difenilmetano en agua al final.

En las foto-oxidaciones en medio acuoso podemos ver que el agua ejerce un papel fundamental en la formación de los productos. Se puede pensar que existe una interacción del solvente con el TiO<sub>2</sub>, provocando una autooxidación de los sustratos [61]. Además la alta cantidad de difenilmetanona y del benzhidrol presentada en las foto-oxidaciones del 1,2-difenilmetano en medio acuoso, sugiere la formación de una especie con el agua, que facilita la oxidación del 1,2-difenilmetano. Cuando se encuentra el complejo de dioxo-molibdeno anclado a la superficie del TiO<sub>2</sub> (matrices I y II) se observa una mayor formación de los productos con respecto al TiO<sub>2</sub> (Degussa P-25), el complejo libre y la mezcla mecánica, reafirmando la hipótesis del efecto sinérgico entre el complejo con el TiO<sub>2</sub> y con la luz suministrada.

#### 4. CONCLUSIONES

Los complejos de dioxo-molibdeno (VI) dicloro(4,4'dicarboxilato 2,2' bipyridina) libre y soportado en  $\text{TiO}_2$  permiten la foto-oxidación de etilbenceno y del 1,2-difenilmetano en acetonitrilo y en agua, con nitrógeno y luz ( $\lambda \geq 380 \text{ nm}$ ) a presión y temperatura ambiente, generando productos oxigenados por efecto de la transferencia de un átomo de oxígeno del centro activo  $\text{MoO}_2$  hacia los arilalcanos.

Es evidente que las dos matrices presentaron un comportamiento similar en las foto-oxidaciones del etilbenceno y del 1,2-difenilmetano lo que evidencia que el centro catalítico se mantiene en ambas síntesis.

Los resultados obtenidos con los sistemas anclados (matrices I y II) están en concordancia con la propuesta de la existencia del efecto sinérgico que presenta el complejo con el  $\text{TiO}_2$  y la luz ( $\lambda \geq 380 \text{ nm}$ ) por nuestro grupo de investigación.

Se ve un incremento significativo de los productos principales de cada reacción cuando se realizan las foto-oxidaciones en fase acuosa

## 5. RECOMENDACIONES

Estudiar las fotorreacciones en solución acuosa completando los ciclos sucesivos en atmósfera de  $N_2$  y  $O_2$  para observar si se manifiesta la misma actividad y regeneración del centro activo  $MoO_2$ .

Estudiar cual es el efecto del agua en la formación de los productos oxigenados

## BIBLIOGRAFÍA

1. P.T. Anastas; M.M. Kirchhoff. *Acc. Chem. Res* 35 (2002) p 686
2. P.A. Hamley; T. Ilkenhans; J. M. Webster; E. Garcia-Vedugo; E. Venardou; M.J. Clarke, R. Auerbach; W. B. Thomas; *Green Chemistry. Acc Chem* (2002) p 235.
3. H Gyu Kim; D. Won Hwang; J. S. Lee; *Am.Chem Soc.* p 790-784.
4. LIM, B.; SUNG, K; HOLM, R. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) p. 7410-7411.
5. DONAHUE, J.; GOLDSMITH, Christian R.; NADIMINTI, Uma and HOLM, R. J. *Am. Chem. Soc.* 120 (1998) p. 12869-12881.
6. MUSGRAVE, K.; DONAHUE, J.; LARBER, C; HOLM, R.; HEDMAN, B. and HODGSON, K. *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) p. 10297-10307.
7. THAPPER, A.; DONAHUE, J.; MUSGRAVE, K.; WILLER, M.; NORDLANDER, E.; HEDMAN, B.; HODGSON, K.; HOLM, R. *Inorg. Chem.* 38 (1999) p. 410.
8. H. ARZOUMANIAN; R. BAKHTCHADJIAN; R. ATENCIO; A. BRICEÑO; G. Verde; G. AGRIFOGLIO. *J.Chem. Cat.* 260 (2006) p 197–201
9. (A) R. HILLE; H. SPRECHER. *J Bio Chem* 262 (1987)10914. (B) M.J. Romao; J KNABLEIN; R. Huber; J.J. Moura. *Prog. Biophys. Mol. Biol.* 68 (1997)121. (C) R. Hille. *Chem. Rev.* 96 (1996) p 2757.
- 10 (A) C. NUNES; M PILLINGER; A VALENTE; J. ROCHA; A. LOPEZ; I. Gonçalves , *Eur. J. Inorg. Chem.* 21 (2003) 3870. (B) P. Ferreira; I. Gonçalves; F.

Kühn; A. LOPEZ; M. MARTINS; M. PILLINGER; A. Pina; J. Rocha; (C) A. SANTOS; T. SANTOS; A. VALENTE; Eur. J. Inorg. Chem. 10 (2000) p 2263.

11.(A) S. BRUNO; J. FERNANDES; L. MARTINS; I. GONZALES; M. PILLINGER; P. RIBEIRO-CLARO; J. Rocha; A. Valente. *Cat. Today* 114 (2006) 263. (B) TAFURT, E. A.; E. A PÁEZ MOZO, (dir) Síntesis y caracterización de Hidrotalsitas Intercalada por el complejo Anionico de N-oxo-diperoxo Picolinato de Mo(VI) y evaluación de Reacciones de Oxidación. Trabajo de Grado (Química), UIS 1999. (C) ASTUDILLO, D.A.; PAEZ-MOZO, E.A. (dir) Síntesis y caracterización de Compuestos de Dioxo-Mo (VI) Intercalados en Hidrotalcita. Trabajo de grado Maestría en Química. UIS 1999.

12. (A) C. A PÁEZ. F. MARTÍNEZ; Reacciones de Foto-oxidación Catalizadas por Complejos del Tipo Dioxo-Mo (VI) Anclados en TiO<sub>2</sub>. Trabajo de grado Maestría en Química. UIS 2003. (B) PAEZ MARTINEZ, C. A.; GRANADOS, G.; MARTINEZ, F.; PAEZ-MOZO, E. A; ARZOUMANIAN, H. Memorias XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis, México, 2004.

13. CASTELLANOS N. J; MARTINEZ F; PEAZ E; ARZOUMANIAN H. Estudio de la fototransferencia del oxígeno con Mo (VI)O<sub>2</sub> Ln anclados al TiO<sub>2</sub>. Trabajo de Doctorado en Química (2009)

14.C. A. PÁEZ;N J. CASTELLANOS; F MARTÍNEZ; F ZIARELLI.; G AGRIFOGLIO; E. A. PÁEZ; H ARZOUMANIAN. *Catalysis Today* 133-135 (2008) p 619-624.

15.FARRAUTO R. J; HESK R. M. Environmental catalysis into the 21<sup>a</sup> Century *Catal. Today* 2000 p 179-187

16.HERRMANN, J. M. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. *Catal Today* (1999) p. 115-129.

17.LITTER, M. I.; Heterogeneous Photocatalysis: Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems. *Appl. Organomet. Chem* 23 (1999) p. 89.

18 CANDAL, R. J.; BILMES, S. A.; BLESA, M. A. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, CYTED (Ed.), Buenos Aires, Argentina, (2001) p. 33

19. SÁNCHEZ CABRERO, B. Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, 2 ed. Madrid: CIEMAT, (2004) p. 316.

20.HOFFMANN, Michael R; MARTIN, Scot T.; CHOI, Wonyong; BAHNEMANN, Detlef W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 95 (1995) p. 69-96.

21.HAGFELDT, A.; GRATZEL, M. Light Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chem. Rev.* 95 (1995) p. 49.

22.ARAGAZZI, R.; BIGNOZZI, C. A.; HASSELMANN, G. *Inorg. Chem.* 37 (1998) p. 4533.

23.NAZEERUDDIN, M. Mohammad Khaja , *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) p. 1613.

24.MILLS, A.; LE HUNTE, S. An Overview of Semiconductor Photocatalysis *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108 (1997) p. 1-35.

25. BRAUN, A. M. Photochemical conversions. Lausanner, Suisse: Press polytechniques romandes.. Appl. Organomet. Chem. (1983) p 65-71
26. MILLS, A.; LE HUNTE, S. An Overview of Semiconductor Photocatalysis J. Photochem. Photobiol. A.: Chem. 108 (1997) p. 1-35.
27. LITTER, M. I.; Heterogeneous Photocatalysis: Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems. Appl. Catal. B: Environ. 23 (1999) p. 89.
28. CHEN, D.; RAY, A. K. Removal of Toxic Metal Ions from Wastewater by Semiconductor Photocatalysis, Chem. Eng. Sci. 56 (2001) p. 1561.
29. EINAGA, Hisahiro; FUTAMURA, Shigeru and IBUSUKI, Takashi. Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Benzene, Toluene, Cyclohexene and Cyclohexane in Humidified Air: Comparison of Decomposition Behavior on Photoirradiated TiO<sub>2</sub> Catalyst: Appl. Catal. B: Environ., 38, (2002) p. 215-225.
30. SHIMIZU, Ken-Ichi; KANEKO, Toshio; FUJISHIMA, Tomokazu; KODAMA, Tatsuya; YOSHIDA, Hisao and KITAYAMA, Yoshie. Selective Oxidation of Liquid Hydrocarbons Over Photoirradiated TiO<sub>2</sub> 110 Pillared Clays: Applied Catalysis A: General. 225, (2002) p. 185–191.
31. WOLD, A. Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>. Chem. Mater. 5 (1993) p. 280
32. FUJISHIMA, Akira; RAO, Tata N.; TRYK, Donald A. Titanium Dioxide Photocatalysis. J. Photochem. And Photobiol. C.: Photochem (2000) p. 1-21.
33. CAREY Francis. Química Orgánica. Tercera edición. Editorial McGral Hill. p. 387-388

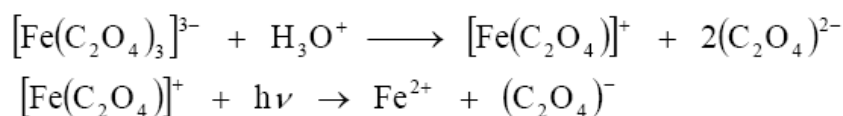
34. <http://www.textoscientificos.com/quimicaindustrial/aromaticos/uso-industrial> (28-03-2009)
35. SHUL'PIN, Georgiy. B. Organic Reactions Catalyzed by Metal Complexes Inorg. Chem. (2003) p 90
36. SHUL'PIN, Georgiy. B; KATS, M. M; Lederer, P; J. Gen. Chem. (1989) p 2450
37. LEDERER, P G . V. NIZOVA , M .M .Kats, G .B. Shul'pin. J. Gen.Chem. (1992) p 107.
38. SHILOV, A.E. SHUL'PIN, G.B.. SÜSS-FINK, Inorg. Chem (2001) p 7253.
- 39 .M.H.C. de la Cruz, Yu. N. KOZLOV, E. R. LACHTER, G. B. SHUL'PIN, Kinetics and mechanism of the benzene hydroxylation by the 'O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-vanadium derivative-pyrazine-2-carboxylic acid'reagent, The Chemistry Preprint Server, New J. Chem. 27 (2003) p 634.
40. SHIGEKAZU Yamazaki Chromium(VI) Oxide-Catalyzed Benzylic Oxidation with Periodic Acid. J. Org. Chem. (1999) p 2129-2132
41. SHUL'PIN, Georgiy .B. J. Chem. (2002) p 351.
42. SHUL'PIN, Georgiy.B. Shilov, A.E. Süss-Fink, J. Inorg. Organomet. (2001) p 7253.
43. SHUL'PIN, Georgiy.B. Lederer, P. J.Chem. Sci. 35 (1986) p 2422.
44. LEDERER, Peter G . V.NIZOVA , M .M .Kats, Georgiy .B. SHUL'PIN, .Chem. (1992) p107.

45. BRÉGEAULT, Jannsen .M F. Launay, A. Atlamsani, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. 4 (2001) 11 Ilc.
46. BURGESS, Blarve. K.; LOWE, Dimanoc. J. Chem. 96 (1996) p 2983.
47. BRUNO, S.; FERNANDES, J.; MARTINS, L.; GONÇALVES, I.; PILLINGER, M.; RIBEIRO-CLARO, P.; 82. ROCHA, J.; VALENTE A.; Cat. Today 114 (2006) p 263.
48. ARZOUMANIAN H. MAURICIO L; AGRIFOGLIO G; J. Mole. Catal. A: Chem (1997) p 117, 471.
49. PELLEGGARTTI A.; ARZOUMENIAN H; BLARVE B. 2003 Relative Energies of Dioxo-m-Oxo Molybdenum complexes from various fragmentation strategies J. Mole. Catal. A: Chem (2006) p 565.
50. TAFURT, E.A.; PAEZ-MOZO, E. A. Síntesis y caracterización de Hidrotalcita Intercalada por el complejo Anionico de N-oxo-diperoxo Picolinato de Mo(VI) y evaluación de Reacciones de Oxidación. Trabajo de Grado (Química), UIS 1999.
51. ASTUDILLO, D. A; PAEZ-MOZO, E.A. Síntesis y caracterización de Compuestos de Dioxo-Mo(VI) Intercalados en Hidrotalcita. Trabajo de grado Maestría en Química. UIS (1999).
52. PÁEZ, C. A. CASTELLANOS N. J., MARTÍNEZ F. ZIARELLI, F. AGRIFOGLIO G., E. A. Páez-Mozo and H. Arzoumanian anchoring covalently homogeneous catalyst on  $\text{TiO}_2$  generates synergic effects in  $\text{TiO}_2$  activation. case of a mo-dioxo complex. Poster simposio iberoamericano de catálisis 2006. Brazil

53. CORNET J. F; MARTY A; CROS J.B. Determination of Mean Incident Light Fluxes on Photobioreactors. Laboratoire de Genie Chimique Biologique, J. Organomet. Chem. p 408-415.
54. BUTCHER, R.; GUNZ, H.; MACIAGAN, R.; POWELL, K.; WILKINS, C. *J. Chem. Soc.* (1975) p 1223
55. ARZOUMANIAN, H.; AGRIFOGLIO, G.; KRENTZIEN, H.; *New. J. Chem.* (1996) p 179
56. BUTCHER, R. ; PENFOLD, B. ; SINN, E. *J. Chem. Soc.* (1979) p 668.
- 57 SHULTZ, B.; HOLM, R. *Inorg. Chem.* (1993) p 42-44.
58. KIM S. Finnie, JOHN R. Bartlett, and James L. Woolfrey *Langmuir, Catalysis Today* (1998) p 145
59. HELTON, M.; GRUHN, N; MCNAUGHTON, R. KIRK, M. *Inorg. Chem.* (2000), p 39.
60. EVANS STEVEN. LISARDY SMITH. JOHN R. The oxidation of ethylbenzene and other alkylaromatics by dioxygen catalysed by iron(III) tetrakis (pentafluorophenyl) porphyrin and related iron porphyrins. *J. Chem soc* p 1541-1551
61. KISHORE Dasari. RODRIGUEZ Alirio E. Liquid phase selective oxidation of diphenylmethane to benzophenone over ternary hydrotalcites with *tert*-butylhydroperoxide. *J. Organomet. Chem.*(2008) p 119
62. YASUHIRO S. TAKAYUKI H. Selective organic transformation on titanium oxide-based photocatalysts. *J. Photochem* (2008) p 157-170

## ANEXO A. CARACTERIZACIÓN DE LA FUENTE DE LUZ

Para determinar  $I_0$  se empleó la técnica de actinometría química. Este método se basó en tomar la sal de ferrioxalato de potasio con una concentración dada y el flujo fotónico incidente es determinado por la reducción fotoquímica del ión ferrioxalato en Fe (II) como fue descrito por Calver y Pitts según la siguiente reacción:



### ***Reacción de reducción del $\text{Fe}^{+3}$ por acción de luz.***

La velocidad de la generación de los iones  $\text{Fe}^{+2}$  se determinó espectrofotométricamente; después de formar un complejo coloreado de 1.10-fenantrolina y se cuantificó por espectroscopia UV-vis a 510 nm. Se prepararon soluciones de ácido sulfúrico con sulfato ferroso para hacer una curva de calibración. Posteriormente se realizó una solución de 0.15 M de ferrioxalato de potasio y se colocó en el microrreactor para irradiarla con la lámpara. Después se tomaron las muestras para analizarla mediante un espectrómetro UV-vis; para realizar una curva de calibración y se determinó la reducción del ferrioxalato mediante la absorción que tiene los iones  $\text{Fe}^{+2}$  dentro del espectro.

### **Actinometría química**

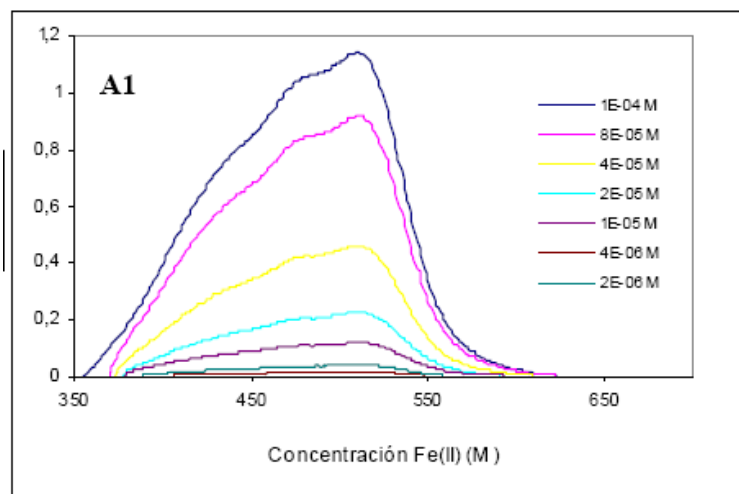
El flujo fotónico incidente  $I_0$ , se determinó por un método actinométrico estándar, basado en la conversión de del ión ferrioxalato en Fe (II), como lo sugiere Calvert y Pitts, usando la ecuación anterior y los valores de  $\Phi_{\text{Fe}^{2+}}$  consignados en la tabla A.

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

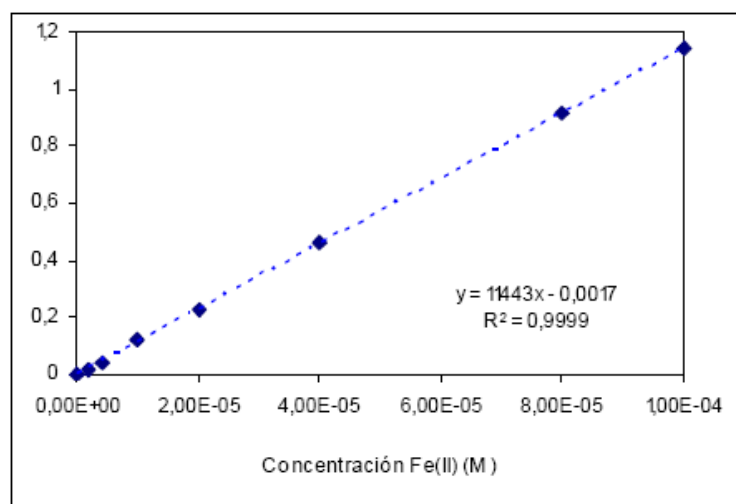
**Tabla A.** Valores de rendimiento cuántico de la formación de  $Fe^{2+}$  sugeridos por Calvert y Pitts

#### Determinación de $[Fe^{2+}]$ :

El flujo fotónico incidente se determinó inmediatamente después de la fotólisis de una solución de 200 mL de ferrioxalato de potasio de concentración de 0.006 M ( $K_3 Fe (C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ ). En determinados intervalos de tiempo se tomaron 7 alícuotas 100  $\mu$ L se analizaron por absorción UV/Vis a 510 nm 1 hora después de agregar 2mL de una solución de 0.1% de 1,10-fenantrolina. La concentración de Fe (II) se determinó usando una curva de calibración con patrones estándar predeterminados. La figura B muestra la curva de calibración usada en la determinación de Fe (II):



**Figura A.** Espectro UV/VIS de  $Fe^{+2}$



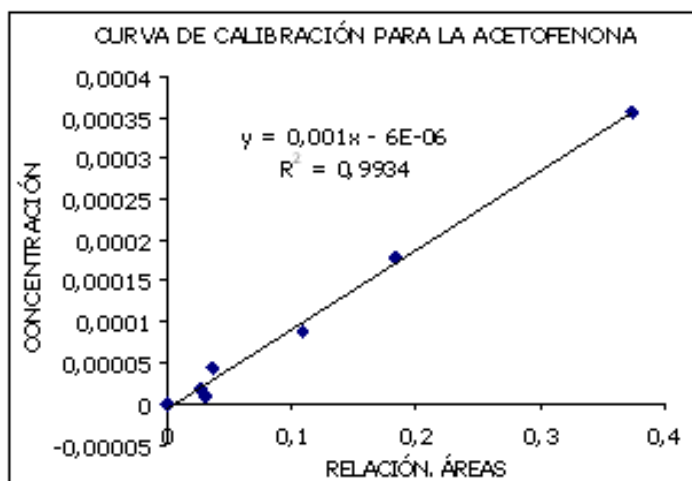
**Figura B.** Curva de calibración de  $Fe^{+2}$  a  $\lambda=510\text{ nm}$

## ANEXO B. CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA LOS PRODUCTOS DE LAS FOTO-OXIDACIONES EN MEDIO OGÁNICO.

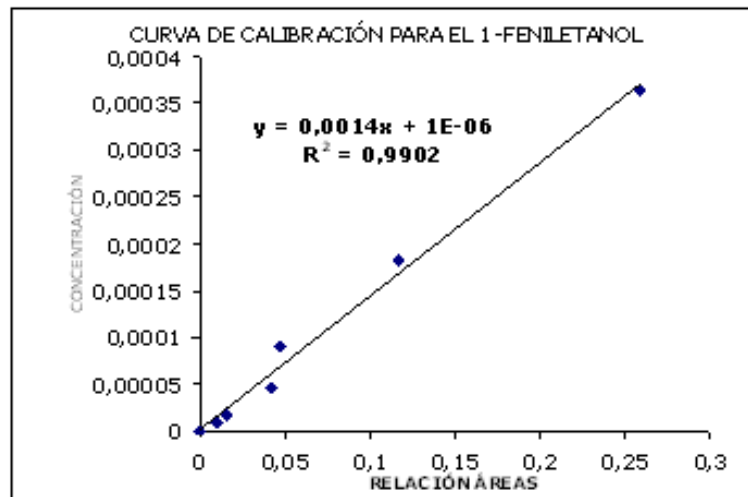
Para cada una de las foto-oxidaciones en medio orgánico se realizaron curvas de calibración de los productos para ser cuantificados por cromatografía de gases. Se realizaron patrones de concentraciones conocidas y se tomaron 100  $\mu\text{L}$  de ellos y se añadieron 20  $\mu\text{L}$  de una solución de estándar interno ( $1.14 \times 10^{-3} \text{ M}$ ). Para las fotorreacciones en medio orgánico se usó benceno como estándar interno y en las fotorreacciones en medio acuoso se usó como solvente diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), porque éste es el medio de extracción para ser inyectado en el cromatógrafo de gases y como estándar interno n-dodecano.

### Curvas de calibración para el etilbenceno en acetonitrilo

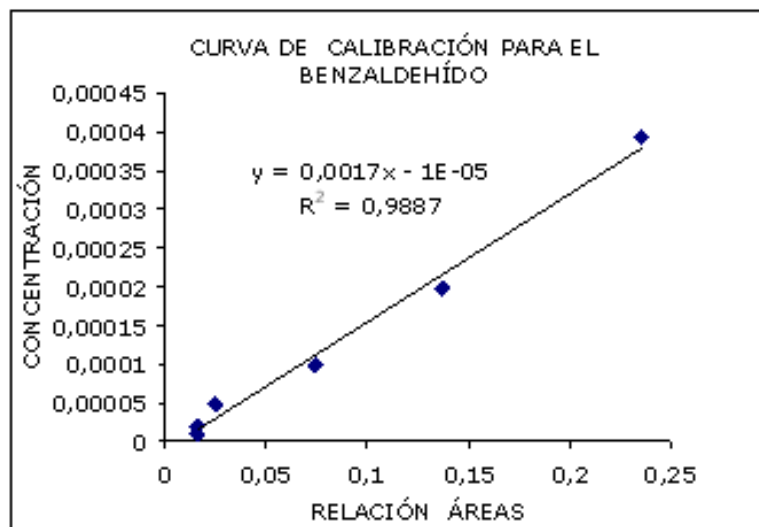
Se usaron patrones de: acetofenona, 1-feniletanol y benzaldehído, como posibles productos de la foto-oxidación del etilbenceno, las concentraciones medidas van desde  $4 \times 10^{-4}$  hasta  $1.00 \times 10^{-6} \text{ M}$  en acetonitrilo, se adicionaron 0.1 mL de una solución de benceno como estándar interno. Se determinó su área y se graficaron la relación de área de los productos con el área del estándar interno versus su concentración (Figura C).



*Curva de calibración para la acetofenona*



*Curva de calibración para la 1-feniletanol*

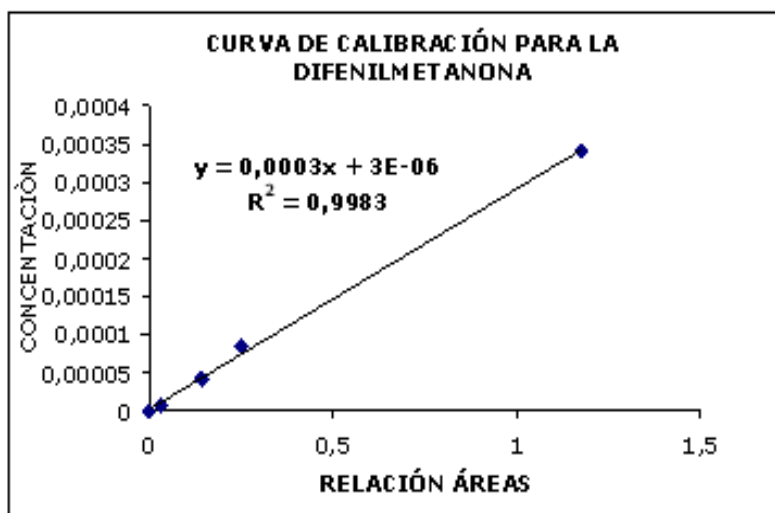


*Curva de calibración para el benzaldehído.*

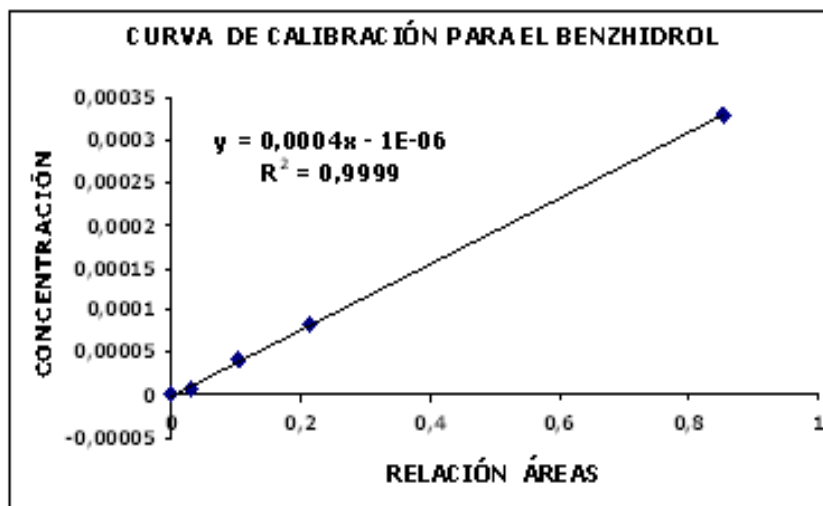
**Figura C.** *Curvas de calibración para las foto-oxidaciones del etilbenceno en medio orgánico.*

### Curvas de calibración para el 1,2-difenilmetano en acetonitrilo

Se procedió de la misma manera que con el etilbenceno. Se tomaron 5 patrones de concentraciones conocidas entre  $4 \times 10^{-4}$  y  $1 \times 10^{-6}$  molar. Se adicionaron 0.1 mL de una solución de benceno como estándar interno y se graficaron (ver figura D).



*Curva de calibración para la 1,1-Difenilmetanona*



*Curva de calibración para el benzhidrol.*

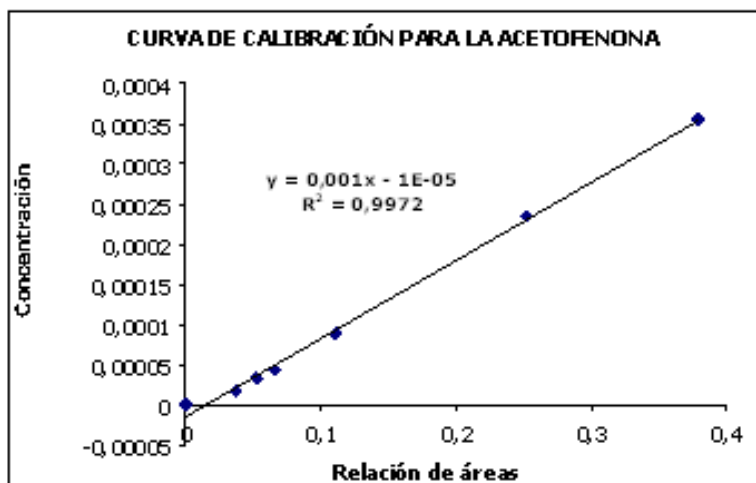
**Figura D.** Curva de calibración para los productos de la foto-oxidación del 1,2-difenilmetano en acetonitrilo.

## CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA LAS FOTOREACCIONES EN MEDIO ACUOSO.

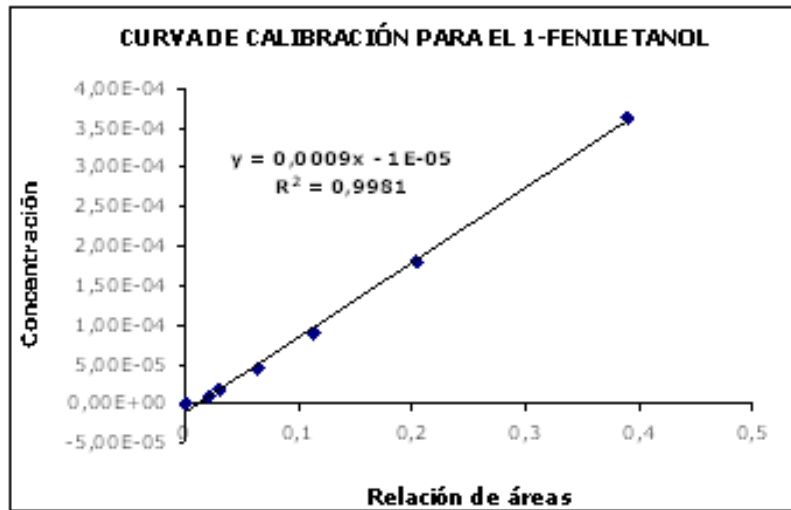
Se siguió el mismo procedimiento que en el caso de las foto-oxidaciones en medio orgánico, se tomaron patrones con concentraciones conocidas y se graficaron su relación de área de acuerdo con técnica del estándar interno. Se usó como solvente el diclorometano, porque fue medio de extracción de la parte orgánica de la solución acuosa en las fotorreacciones. Para ser analizadas por cromatografía de gases. Se cambió el benceno como estándar interno porque presenta un tiempo de retención similar al del diclorometano y se usó el n-dodecano como estándar interno; se preparó un solución patrón de  $4.4 \times 10^{-3}$  M de n-dodecano y se adicionaron 20  $\mu$ L a cada uno de patrones. Las inyecciones de cada patón se realizaron por triplicado.

### Curvas de calibración para las foto-oxidaciones del etilbenceno en medio acuoso.

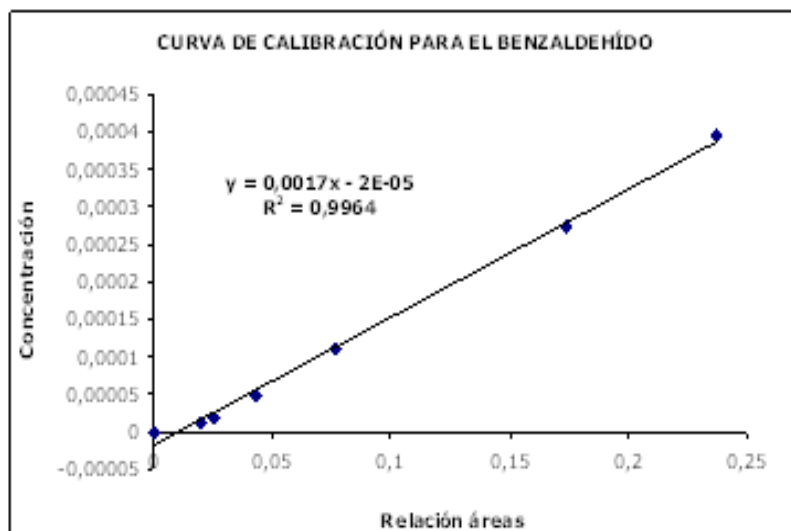
Se realizaron en diclorometano. Siguiendo el mismo procedimiento anterior  
Ver grafica E



Curva de calibración para la acetofenona en medio acuoso



*Curva de calibración para el 1-feniletanol en medio acuoso*

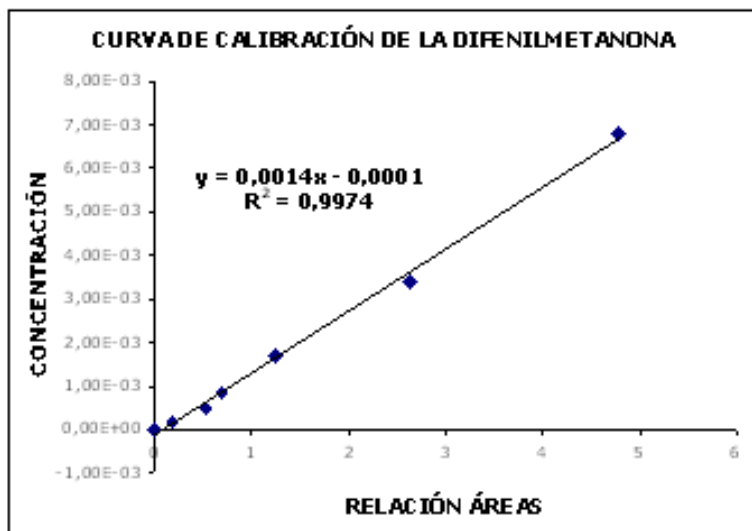


*Curva de calibración para el benzaldehído*

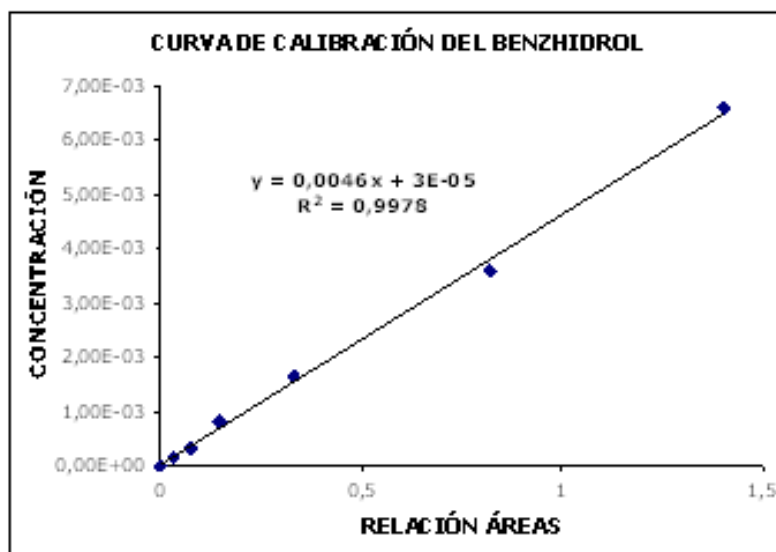
**Figura E.** *Curvas de calibración para los productos de las foto-oxidaciones en medio acuoso*

### Curvas de calibración para las foto-oxidaciones del 1,2-difenilmetano en agua.

Se siguió el mismo procedimiento, tomando 5 patrones de concentraciones conocidas para ser pasadas por el cromatógrafo de gases, mediante el método de estándar interno. El estándar interno usado fue el n-dodecano y diclorometano como solvente. Ver figura F.



*Curva de calibración para la difenilmetanona*



*Curva de calibración para el benzhidrol.*

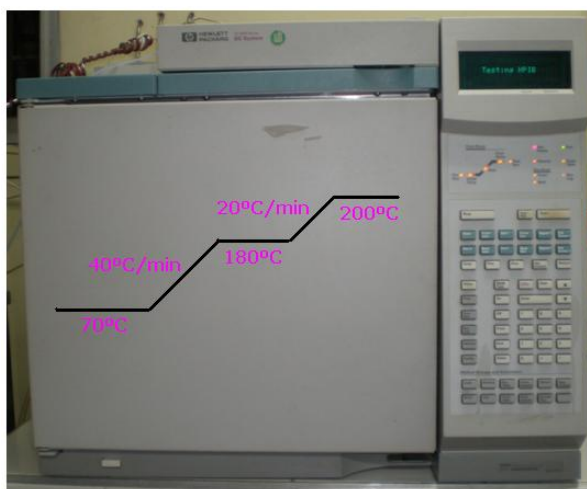
**Figura F.** Curvas de calibración para los productos de las foto-oxidaciones del 1,2-difenilmetano en medio acuoso.

## ANEXO C. MÉTODO CROMATOGRÁFICO

### Método cromatográfico para las foto-oxidaciones del etilbenceno.

El análisis cromatográfico de los productos de las foto-oxidaciones del etilbenceno fueron llevado a cabo mediante cromatografía de gases y usando la técnica de cuantificación de estándar interno. El cromatógrafo empleado fue un 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  $\mu\text{m}$ ). 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 0.9 mL  $\text{min}^{-1}$ . La relación de Splitl fue de 21,6:1

Las condiciones cromatográficas del horno fueron: temperatura sostenida en 70 °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/min hasta llegar a 200 °C para un tiempo total de la corrida de 15.75 min (Ver figura G). Las inyecciones se realizaron por triplicado.



**Figura G.** Imagen del cromatógrafo de gases HP 6890

### Método cromatográfico para las foto-oxidaciones del 1,2-difenilmetano

Se realizó el mismo procedimiento para el análisis de los productos en las foto-oxidaciones para el etilbenceno, con la diferencia de la temperatura del inyector que fue de 310°C y las condiciones del horno: temperatura sostenida en 70 °C por 5 min luego de la inyección se incrementa a una velocidad de 40 °C/min hasta 200 °C y sostenida durante 6 min. Finalmente se incrementó a una velocidad de 70 °C/min hasta llegar a 230 °C para un tiempo total en la corrida de 21.75 min.

Con el método cromatográfico se determinaron los tiempos de retención de todos los compuestos Ver tabla A.

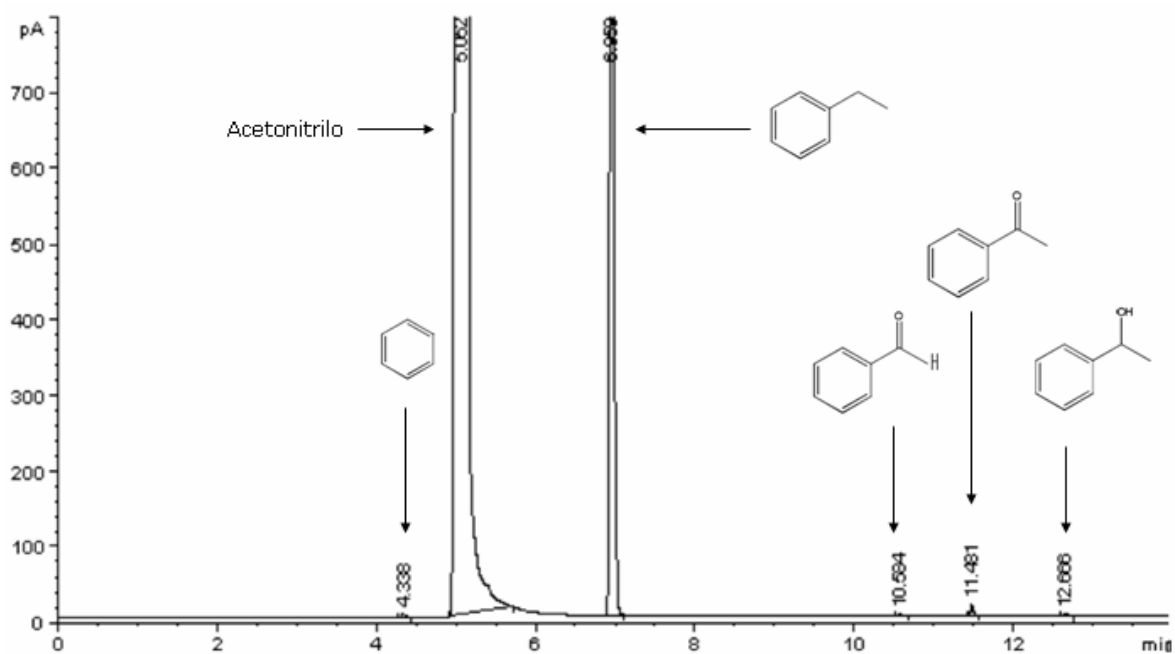
COMPUESTOS	TIEMPO DE RETENCIÓN (min)
Diclorometano	4.103 ± 0.001
Benceno	4.338 ± 0.001
Acetonitrilo	5.087 ± 0.001
Etilbenceno	6.959± 0.001
n-Dodecano	7.665± 0.001
Benzaldehido	10.564± 0.001
Acetofenona	11.481± 0.001
1-Feniletanol	12.666± 0.001
1,2-Difenilmetano	12.602± 0.001
Difenilmetanona	17.527± 0.001
Benzhidrol	20.278± 0.001

**Tabla A.** *Tiempos relativos de retención de los compuesto usados en las foto-oxidaciones.*

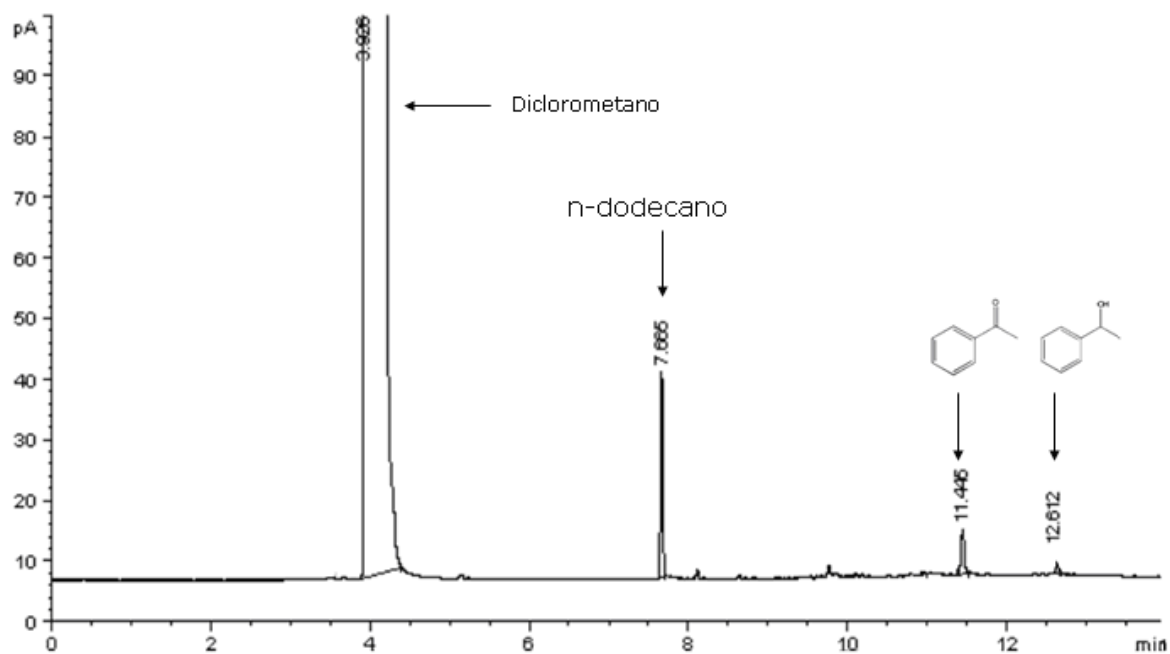
## ANEXO D. CROMATOGRAMAS DE LAS FOTO-OXIDACIONES

Se tomaron los cromatogramas de los productos de las foto-oxidaciones en medio orgánico (acetonitrilo), para los arilalcanos etilbenceno y 1,2-difenilmetano, de acuerdo con el método cromatográfico respectivo

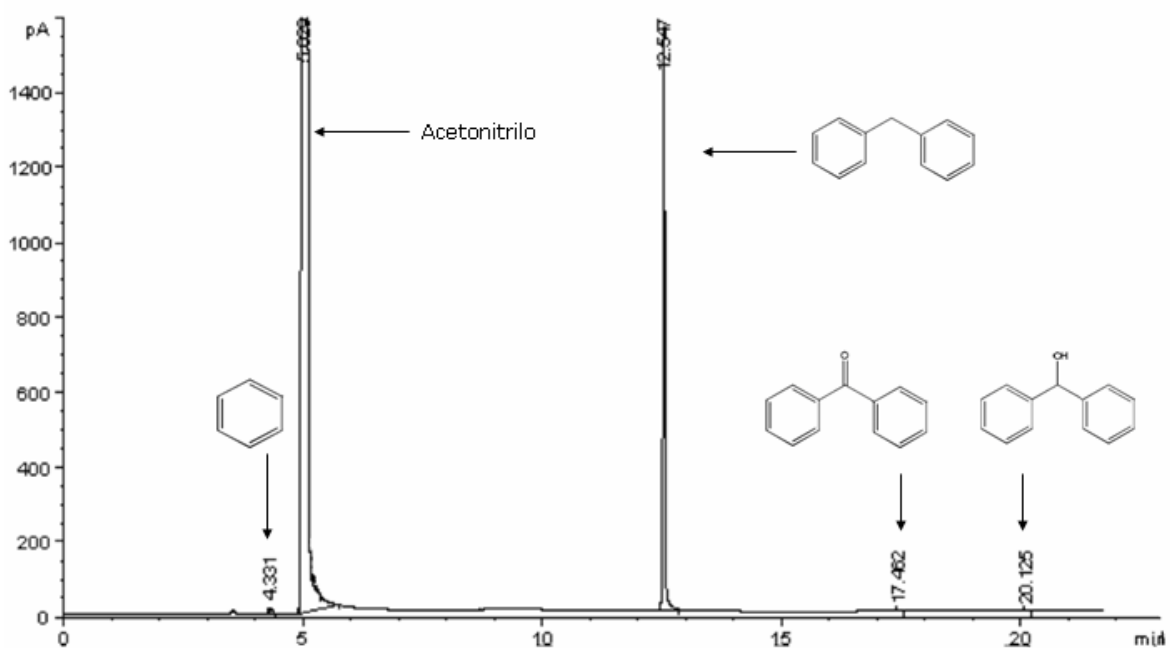
### Cromatograma de la solución patrón de etilbenceno en acetonitrilo



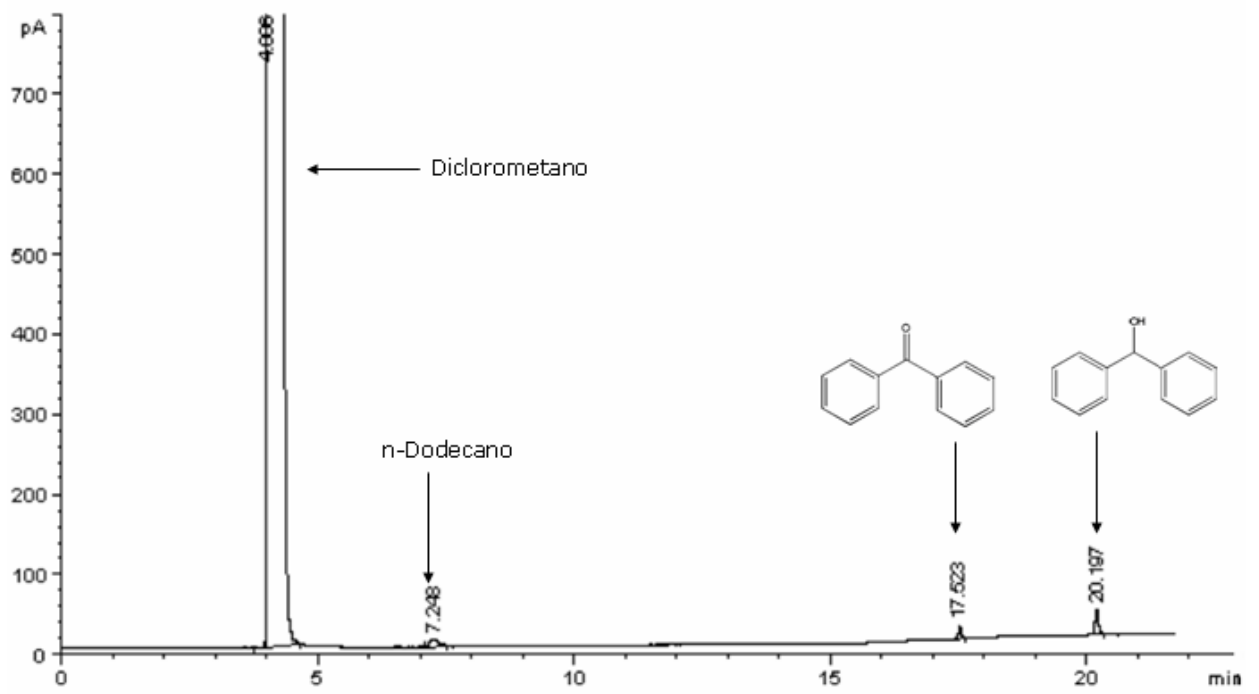
**Cromatograma de la solución patrón del etilbenceno en medio acuoso:**



**Cromatograma de la solución patrón de 1,2-difenilmetano en acetonitrilo:**



**Cromatograma de la solución patrón de 1,2-difenilmetano en medio acuoso:**



## **ANEXO E. EXTRACCIÓN DE LOS PRODUCTOS EN LAS FOTO- OXIDACIONES EN MEDIO ACUOSO.**

Se realizó la extracción de los productos de las foto-oxidaciones en medio acuoso y así permitir el uso de la cromatografía de gases usando el método del estándar interno.

Después de transcurrir 5 horas de reacción se tomaron los 10mL de la solución, se centrifugaron durante 20 minutos para separar los fotocatalizadores de la solución acuosa. A continuación se tomó la solución acuosa y se colocó en un embudo de separación. Se agregaron 20 mL de diclorometano para extraer la parte orgánica de la solución. Después de separar la parte orgánica, se lavo nuevamente con 20mL de diclorometano para quitar las posibles trazas de agua que pueda contener la fase orgánica. Una vez extraída la fase orgánica, se concentró burbujeando argón (Ar) para evaporar el solvente llevándolo a un volumen de 1mL. Después se tomaron 100  $\mu$ L de esta solución y se le agregaron 20  $\mu$ L de una solución de  $4.40 \times 10^{-3}$  M del estándar interno (n-dodecano). Posteriormente se inyectaron aproximadamente 1  $\mu$ L al cromatógrafo para su análisis. Las inyecciones se realizaron por triplicado.

ANEXO F. RESUMEN DEL ARTÍCULO PUBLICADO EN EL VI SIMPOSIO  
COLOMBIANO DE CATÁLISIS.

VI Simposio Colombiano de Catálisis

Medellín, Octubre 28, 29, 30 de 2009

FOTO-OXIDACIÓN DE ARILALCANOS POR EL SISTEMA  $\text{MoO}_2\text{-Cl}_2$ -2,2'-BIPYRIDINA 4,4'-DICARBOXILATO /  $\text{TiO}_2$



Nelson Castellanos<sup>1,3</sup>, Johan Avendaño<sup>1</sup>, Jorge Orrego<sup>2</sup>, Enrique Mejía<sup>2</sup>,  
Fernando Martínez<sup>1</sup>, Edgar Páez-Mozo<sup>1</sup> y Henri Arzoumanian<sup>3</sup>

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

2 Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular-LEAM, Universidad Industrial de Santander, Cra 27 calle 9, Bucaramanga, Santander, Colombia

3 UMR 6180 CNRS, Université Paul Cézanne, Chirotechnologies: Catalyse et biocatalyse, Faculté des sciences, S.t Jérôme, Marseille, Francia \* e-mail: fmartine@uis.edu.co

### Resumen

El sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  (2,2-bipiridina-4,4-dicarboxi) fue sintetizado y anclado sobre óxido de Titanio Degussa P-25, utilizando un método de transesterificación. El sistema fue caracterizado utilizando espectroscopía infrarroja fotoacústica (IR-PAS) observándose la presencia del complejo unido a la superficie del  $\text{TiO}_2$ . La concentración de complejo anclado se determinó por termogravimetría obteniéndose 0.234 mmoles de complejo/g de  $\text{TiO}_2$ . Su reactividad como agente de transferencia de átomos de oxígeno fue evaluado en la foto-oxidación de etilbenceno y difenilmetano con luz visible y comparada con el complejo en fase homogénea. Los productos obtenidos permiten evidenciar un efecto sinérgico entre el soporte y la unidad catalítica  $\text{MoO}_2$ .

Palabras clave: complejos de dioxomolibdeno;  $\text{TiO}_2$ ; Transesterificación; Foto-oxidación de arilalcanos.

### Abstract

The system  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxi was synthesized and anchored on titanium oxide Degussa P-25, using a method of transesterification. The system was characterized using infrared spectroscopy fotoacustica (IR-PAS) observed the presence of the complex attached to the surface of  $\text{TiO}_2$ . Concentration was determined using thermogravimetric produces complex anchored 0.234 mmol complex / g of  $\text{TiO}_2$ . Reactivity as a transfer agent was evaluated atoms of oxygen in the photo-oxidation of ethylbenzene and diphenylmethane under irradiation with visible light and compared with the analogous complex in homogeneous phase. The products obtained show a synergistic effect allowing the support and the catalytic unit  $\text{MoO}_2$ .