

**SÍNTESIS, CARACTERIZACION Y EVALUACION DE LA ACTIVIDAD  
FOTOCATALITICA DE LOS COMPLEJOS 1,10-FENANTROLINA-DIBROMO-  
DIOXO-MOLIBDENO (VI) Y 1,10-FENANTROLINA-DICLORO-DIOXO-  
MOLIBDENO (VI)**

**NELSON JAIR CASTELLANOS MARQUEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA DE QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2005**

**SINTESIS, CARACTERIZACION Y EVALUACION DE LA ACTIVIDAD  
FOTOCATALITICA DE LOS COMPLEJOS 1,10-FENANTROLINA-DIBROMO-  
DIOXO-MOLIBDENO(VI) Y 1,10-FENANTROLINA-DICLORO-DIOXO-  
MOLIBDENO (VI)**

**NELSON JAIR CASTELLANOS MARQUEZ**

Tesis de grado para optar el título de

**Químico**

Directores

**Dr. Edgar Páez M., Ph.D en Química**

**Dr. Fernando Martínez Ortega, Dr. en Chimie**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUIMICA**

**BUCARAMANGA**

**2005**

**A Dios;**  
**A mis padres, Jorge y Graciela:**  
**Por su apoyo incondicional.**  
**A mi esposa Marcela y mi hijo Diego Alejandro**  
**Que son la motivación cada día.**

## CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b>	17
<b>1. ESTADO DEL ARTE</b>	19
<b>2. PARTE EXPERIMENTAL</b>	31
2.1 REACTIVOS	31
2.2 PREPARACIÓN DE LOS COMPLEJOS	31
2.2.1 Síntesis de $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$ .	31
2.2.2 Síntesis de $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-1,10-Phen}$	32
2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS.	32
2.4 FOTOREACTOR Y FUENTE DE LUZ	33
2.5 REACCIONES DE OXIDACIÓN	33
2.5.1 Oxidación de trifenilfosfina.	33
2.5.2 Oxidación del alcohol bencílico.	34
<b>3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	35
3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS	35
3.1.1 Síntesis y caracterización del complejo $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$ . (1)	35
3.1.2 Síntesis y caracterización del complejo $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-1,10-Phen}$	39
3.2 REACCIONES DE OXIDACIÓN Y FOTO-OXIDACIÓN	45
3.2.1 Oxidación de trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ )	47

	Pág.
3.2.2 Oxidación y foto-oxidación del alcohol bencílico.	49
<b>4. CONCLUSIONES</b>	54
<b>5. RECOMENDACIONES</b>	55
<b>6. BIBLIOGRAFÍA</b>	56
<b>APENDICES</b>	59
<b>ANEXOS</b>	63

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Oxidación de arilalcanos por $\text{MoO}_2(\text{SCN})_2(4,4\text{-diterbutil-}2,2'\text{-bipiridina})$	27
<b>Tabla 2.</b> Desplazamientos presentados por cada uno de los carbonos del complejo $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-}1,10\text{-Phen}$ en el Espectro RMN $^{13}\text{C}$	39
<b>Tabla 3.</b> Tipos de señales originadas por cada protón con sus respectivos desplazamientos químicos en el Espectro RMN $^1\text{H}$ del complejo $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-}(1,10\text{-Phen})_2$	41
<b>Tabla 4.</b> Constantes de acoplamiento (J) observadas en el Espectro RMN $^1\text{H}$ del complejo $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-}(1,10\text{-Phen})_2$	43
<b>Tabla 5.</b> Desplazamientos químicos de cada uno de los carbonos en el espectro RMN $^{13}\text{C}$ del complejo $\text{Mo}_2\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-}(1,10\text{-Phen})_2$	45

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Estructuras de los centros de Mo(VI) de las familias indicadas de oxotransferasas determinadas por métodos cristalográficos y EXAFS. Los cofactores son señalados con llaves.	20
<b>Figura 2.</b> Unidad dioxo-metal presenta en diferentes sistemas catalíticos.	20
<b>Figura 3.</b> Complejos de molibdeno con ligandos orgánicos con átomos de nitrógeno y oxígeno. (X= Cl, Br).	24
<b>Figura 4.</b> Estructura de los complejos $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{L})_4$ ( L= ácido nicotínico y SCN ). <b>A.</b> Libres y <b>B.</b> Anclados sobre Oxido de Titanio.	28
<b>Figura 5.</b> Complejos de rutenio con ligandos bipyridínicos utilizados como sensibilizadores en celdas solares. <b>A.</b> Ru-(NCS) <sub>2</sub> -(2,2'-bipyridina) <sub>2</sub> . <b>B.</b> Ru-(NCS) <sub>2</sub> -(1,10-fenantrolina) <sub>2</sub>	29
<b>Figura 6.</b> Espectro de absorción UV-VIS del complejo $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2$ -1,10-Phen en DMSO.	35
<b>Figura 7.</b> Espectro FT-IR del complejo $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2$ -1,10-Phen.	36
<b>Figura 8.</b> Espectro procesado RMN <sup>1</sup> H del complejo $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2$ -1,10-Phen. Los valores J <sub>X-Y</sub> corresponden a los desdoblamientos producidos por los protones vecinos.	37

- Figura 9.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del complejo  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$  en DMSO.  
**A.** RMN  $^{13}\text{C}$  en toda la región. **B.** RMN  $^{13}\text{C}$  en la región aromática de interés. 38
- Figura 10.** Espectro de absorción UV-VIS del complejo  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-(1,10-Phen)}_2$  en DMSO. 40
- Figura 11.** Espectro FT-IR del complejo  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-(1,10-Phen)}_2$ . 40
- Figura 12.** Espectro procesado de RMN  $^1\text{H}$  del complejo  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-(1,10-Phen)}_2$  en DMSO. Los valores Jx-y corresponden a los desdoblamientos producidos por protones vecinos. 42
- Figura 13.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del complejo  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-(1,10-Phen)}_2$  en DMSO.  
**A.** RMN  $^{13}\text{C}$  en toda la región. **B.** RMN  $^{13}\text{C}$  en la región aromática de interés. 44
- Figura 14.** Estructura de los complejos de molibdeno utilizados para propósitos comparativos en las reacciones de oxidación. **A.**  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-4,4'-dimetilester-2,2'-bipiridina}$  (complejo 3). **B.**  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Br}_2\text{(1,10-Phen)}_2$  (complejo 4). 46
- Figura 15.** Estructura de los complejos de molibdeno utilizados en la oxidación de  $\text{PPh}_3$ .  
**A.**  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$ (complejo 1) **B.**  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-4,4'-dimetilester-2,2'-bipiridina}$  (complejo 3). 47

## LISTA DE ESQUEMAS

	<b>Pag.</b>
<i>Esquema 1.</i> Proceso de oxidación del sustrato. <b>A.</b> Proceso estequiométrico. <b>B.</b> Proceso catalítico con un donador de oxígeno.	21
<i>Esquema 2.</i> Proceso de oxotransferencia en modelos del tipo dioxo-molibdeno con formación de dímeros.	22
<i>Esquema 3.</i> Reacciones de complejos de dioxo-Mo con ligandos voluminosos.	23
<i>Esquema 4.</i> Ataque nucleofílico al grupo Mo=O.	25
<i>Esquema 5.</i> Proceso de obtención de un excelente agente de transferencia de átomos de oxígeno. [MoO <sub>2</sub> (SCN) <sub>4</sub> ][PPh <sub>4</sub> ] Tetrafenilfosfonio tetratiocianato-dioxo-molibdeno (VI).	26
<i>Esquema 6.</i> Evaluación catalítica de Tetrafenilfosfonio tetratiocianato-dioxo-molibdeno (VI) en la oxidación de PPh <sub>3</sub> en presencia de DMSO.	26
<i>Esquema 7.</i> Síntesis de 4,4'-di-terbutil-2,2'-bipiridina-ditiociano-dioxo-Mo(VI).	27
<i>Esquema 8.</i> Proceso de síntesis del complejo Mo <sup>VI</sup> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> -1,10-Phen.	32
<i>Esquema 9.</i> Proceso de síntesis del complejo Mo <sub>2</sub> <sup>VI</sup> O <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> -(1,10-Phen) <sub>2</sub> .	32
<i>Esquema 10.</i> Oxidación de trifenilfosfina en presencia de los complejos 1 y 3.	33
<i>Esquema 11.</i> Foto-oxidación del alcohol bencílico.	34

## LISTA DE GRAFICAS

	<b>Pág.</b>
<b>Gráfica 1.</b> Porcentaje de $\text{OPPh}_3$ formado por los complejos 1 y 3 en dos horas de reacción.	47
<b>Gráfica 2.</b> Eficiencia fotónica de los complejos 1 y 3 frente a la foto-oxidación $\text{PPh}_3$ .	48
<b>Gráfica 3.</b> % Benzaldehído obtenido en la oxidación del alcohol bencílico por los monómeros (complejos 1 y 3) a oscuras y con luz por dos horas.	50
<b>Gráfica 4.</b> % Benzaldehído obtenido en la oxidación del alcohol bencílico por los dímeros (complejos 2 y 4) a oscuras y con luz por dos horas.	
<b>A.</b> $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2(1,10\text{-Phen})_2(2)$ . <b>B.</b> $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Br}_2(1,10\text{-Phen})_2(4)$ .	51
<b>Gráfica 5.</b> % Benzaldehído obtenido por los cuatro sistemas. Dos horas de reacción con luz y sin luz.	52
<b>Gráfica 6.</b> Eficiencia fotónica en la oxidación del alcohol bencílico por los complejos 1-4.	52

## LISTA DE APENDICES

	<b>Pag.</b>
<i>APÉNDICE 1.</i> Curva de calibración para cuantificar la aparición del oxido de fosfina.	59
<i>APÉNDICE 2.</i> Curva de calibración para cuantificar la aparición de benzaldehido.	60
<i>APÉNDICE 3.</i> Determinación del flujo fotónico.	61

## ABREVIATURAS

$\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$	dioxomolibdeno (VI)
$\text{Mo}=\text{O}$	oxomolibdeno (IV)
$\text{Ln}$	ligando
$\text{X/XO}$	proceso de óxido/reducción
$\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{SCN})_4$	complejo de Mo(VI) sustituido por grupos tiocianato
$\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$	complejo de Mo(VI) (monómero) sustituido por dos ligandos $\text{Br}^{-1}$ y por un ligando 1,10-fenantrolina
$\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Br}_2\text{-(1,10-Phen)}_2$	complejo de Mo(VI) (dímero) sustituido por dos ligandos $\text{Br}^{-1}$ y por dos ligandos 1,10-fenantrolina
$\mathbf{n} \rightarrow \Pi^*$	Transición desde el orbital no enlazante al orbital $\Pi^*$ .
$\lambda$	longitud de onda
$\eta$	eficiencia fotónica
$\phi$	rendimiento cuántico
$h\nu$	energía radiante

<b><math>I_0</math></b>	flujo de fotones incidentes
<b>DMSO</b>	dimetil sulfóxido
<b><math>PPh_3</math></b>	Trifenilfosfina
<b><math>OPPh_3</math></b>	Oxido de trifenilfosfina
<b>DMF</b>	Dimetilformamida
<b><math>CH_2Cl_2</math></b>	Diclorometano
<b><math>CH_3CN</math></b>	Acetonitrilo
<b>GC</b>	Cromatografía de gases
<b>FT-IR</b>	Espectroscopia transformada de Fourier-Infrarrojo

**TITULO: SINTESIS, CARACTERIZACION Y EVALUACION DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALITICA DE LOS COMPLEJOS 1,10-FENANTROLINA-DIBROMO-DIOXO-MOLIBDENO (VI) Y 1,10-FENANTROLINA-DICLORO-DIOXO-MOLIBDENO (VI).**

**AUTORES:** CASTELLANOS MARQUEZ, Nelson\*; MARTINEZ ORTEGA, Fernando;\*\* PAEZ MOZO, Edgar \*\*

**PALABRAS CLAVES:** complejos de dioxomolibdeno, 1,10-fenantrolina, oxotransferencia, luz visible, trifenilfosfina, alcohol bencílico.

**RESUMEN:** Los complejos de dioxomolibdeno(VI)  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$  (**1**) y  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-(1,10-phen)}_2$  (**2**) han sido sintetizados y caracterizados estructuralmente por ultravioleta visible, infrarrojo y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . La capacidad de los complejos de transferir un átomo de oxígeno hacia sustratos orgánicos se estudio por medio de la oxidación de trifenilfosfina y el alcohol bencílico en presencia de luz visible ( $\lambda \geq 450 \text{ nm}$ ) a  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  en atmósfera de oxígeno. En el caso de la trifenilfosfina se cuantifico por UV/vis el porcentaje de óxido de trifenilfosfina ( $\text{O=PPh}_3$ ) formado, obteniéndose porcentajes entre el 75 y el 80 % al cabo de tres horas de reacción. La oxidación del alcohol bencílico se monitoreo por Cromatografía de gases obteniéndose como único producto benzaldehido con porcentajes entre 5,5 y un 7 % al cabo de 2 horas de reacción. En ambos casos las reacciones también se efectuaron en la oscuridad observándose mejores rendimientos en presencia de la luz, lo que sugiere la fotoactividad de estos sistemas.

---

\* Tesis de grado de Química Pura.

\*\* Director de tesis. centro de investigación en catálisis-CICAT, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

**TITLE: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND EVALUATION OF THE ACTIVITY FOTOCATALITICA OF THE COMPLEXES 1,10-FENANTROLINA-DIBROMO-DIOXO-MOLIBDENO(VI) AND 1,10-FENANTROLINA-DICLORO-DIOXO-MOLYBDENUM (VI).**

**AUTHORS:** CASTELLANOS MARQUEZ, Nelson\*; MARTINEZ ORTEGA, Fernando;\*\* PAEZ MOZO, Edgar \*\*

**KEY WORDS:** dioxomolibdeno complexes 1,10-phenantroline, oxotransfer, visible light, trifenilphosphine, bencílico alcohol.

The dioxomolibdeno(VI) complexes  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$  (**1**) and  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-(1,10-phen)}_2$  (**2**) they have been synthesized and characterized structurally by visible ultravioleta, infrared and RMN of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ . The capacity of the complexes to transfer an atom of oxygen toward organic substrates you study by means of the trifenilfosfina oxidation and the bencílico alcohol in presence of visible light ( $\lambda = 450 \text{ nm}$ ) at  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  in atmosphere of oxygen. In the case of the trifenilfosfina you quantify for UV/vis the percentage of oxidize of trifenilfosfina ( $\text{O=PPh}_3$ ) formed, being obtained percentages between the 75 and 80% after three hours of reaction. The oxidation of the bencílico alcohol you monitor for Cromatografía of gases obtaining you as only product benzaldehyde with percentages between 5,5 and 7% after 2 hours of reaction. In both cases the reactions were also made in the darkness observing you improve yields in presence of light, what suggests the photoactivity of these systems.

---

\* Tesis de grado de Química Pura.

\*\* Director de tesis. centro de investigación en catálisis-CICAT, Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

## INTRODUCCIÓN

Cuando pretendemos oxidar compuestos orgánicos, termodinámicamente se favorecen los productos de la combustión total y es difícil conseguir productos parcialmente oxigenados. En los seres vivos se ha observado que la oxidación parcial es posible con la ayuda de ciertas enzimas, como las hidroxilasas, las oxotransferasas, los citocromos y las peroxidases, responsables de la respiración celular y procesos catalíticos de transferencia de oxígeno<sup>1</sup>.

Las formas oxidadas de algunas enzimas por ejemplo la aldehído oxidasa y la sulfito oxidasa, se caracterizan por poseer como centro activo la unidad cis-MoX<sub>2</sub> (X = O, S) coordinada con nitrógeno, azufre y átomos donores de oxígeno de la estructura proteica. Estos sistemas se han denominado molibdeno-enzimas,<sup>2,3,4</sup> y su estructura y funcionamiento ha sido la fuente de inspiración para sintetizar diferentes complejos llamados “biomiméticos” que intentan emular su funcionamiento. Estos compuestos son capaces de participar en procesos catalíticos de transferencia de átomos de oxígeno<sup>5</sup>, dado que presentan enlaces molibdeno-oxígeno (Mo=O) que realizan una gran variedad de reacciones químicas tales como la epoxidación de oleofinas<sup>6</sup> y la isomerización de alcoholes alílicos<sup>7</sup>.

En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron dos nuevos modelos de molibdenoenzimas utilizando como ligando orgánico la 1,10-fenantrolina. La síntesis de los complejos se realizó teniendo en cuenta el protocolo desarrollado en el centro de

---

<sup>1</sup> HILLE, R.; *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2757.

<sup>2</sup> HOLM, R.; KENEPHOHL, P.; SOLOMON, E.; *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2239.

<sup>3</sup> BERG, J.; HOLM, R. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1768.

<sup>4</sup> BILLECKE, J.; KOKISCH, W.; BUCHLER, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3524.

<sup>5</sup> ARZOUMANIAN, H. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178, 191.

<sup>6</sup> ABRANTES, M. Et al. *Organometallics* **2003**, 22, 2112.

<sup>7</sup> FRONCZEK, F.; LUCK, R.; WANG, G. *Inorg. Chem. Commun* **2002**, 5, 384.

investigaciones en catálisis-CICAT<sup>8</sup> y para su caracterización se usó la espectroscopia de absorción atómica, Infrarrojo, ultravioleta visible y resonancia magnética nuclear de <sup>13</sup>C y <sup>1</sup>H. Los catalizadores fueron evaluados en una reacción de transferencia de átomos de oxígeno, en condiciones suaves de presión y temperatura. Estas condiciones se logran mediante el uso de la foto-catálisis donde la activación fotónica se realiza en el rango visible del espectro.

La capacidad de estos nuevos sistemas de participar en la transferencia de oxígeno se evaluó en la oxidación de una molécula modelo como la Trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>) y de un sustrato orgánico como el alcohol bencílico (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>OH). Adicionalmente, la actividad de estos nuevos sistemas biomiméticos se comparó con otros dos complejos sintetizados paralelamente en nuestro laboratorio, permitiéndonos correlacionar la estructura con la foto-actividad de los sistemas.

---

<sup>8</sup> PAEZ, C. Reacciones de foto oxidación catalizadas por complejos del tipo dioxo-Mo(VI) anclados en TiO<sub>2</sub>. *Tesis-Maestría en Química, UIS, Bucaramanga, 2004.*

## 1. ESTADO DEL ARTE

La oxidación catalítica de compuestos orgánicos ha llamado profundamente la atención de la comunidad científica y un gran número de investigaciones se han realizado, con el fin de encontrar sistemas con mayores rendimientos, lo suficientemente estables en los medios de reacción.

En los años ochenta se observó la importancia del molibdeno en la agricultura<sup>9,10,11</sup> al encontrarse cambios benéficos en la fisiología de las plantas al distribuir pequeñas trazas de este elemento en un gran número de hectáreas de cultivo. También se identificó su papel fundamental en diferentes procesos metabólicos llevados a cabo en plantas y animales, lo que conllevó a los científicos a estudiar los estados de oxidación Mo(IV, V, VI)<sup>12</sup> en los organismos, su ambiente químico y su función en los procesos bioquímicos de oxidación así como en la reducción.

Se ha encontrado que en el ámbito biológico presenta dos formas básicas<sup>13,14</sup>: como componente integral de centros metálicos multinucleares de nitrogenasas y como sitio activo<sup>15,16</sup> mononuclear de diversos grupos de enzimas que transfieren catalíticamente un átomo de oxígeno desde o hacia moléculas fisiológicas donoras/aceptoras. Estas enzimas se han referenciado como oxotransferasas<sup>9,17,18,19,20</sup> y la mayoría posee unidades Mo=O en sus sitios activos. Buena parte de las oxotransferasas se pueden clasificar según Hille<sup>1</sup>, dentro

---

<sup>9</sup> BURGIMAYER, S. ; STIEFEL, E. *J. Chem. Educ.* **1985**, 62, 943.

<sup>10</sup> CRAMER, S.; WAHL, R.; RAJAGOPALAN, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7721.

<sup>11</sup> GEORGE, G.; HILTON, J.; RAJAGOPALAN, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1113.

<sup>12</sup> HILLE, R.; GEORGE, G.; EIDNESS, M.; CRAMER, S. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4018.

<sup>13</sup> SCHULTZ, B.; HOLM, R.; HILLE, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 827.

<sup>14</sup> THAPPER, A.; DONAHUE, J.; MUSGRAVE, K.; WILLER, M.; NORDLANDER, E.; HEDMAN, B.; HOLM, R. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 410.

<sup>15</sup> XIAO, Z.; BRUCK, M.; ENEMARK, J.; YOUNG, C.; WEDD, A. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7508.

<sup>16</sup> ROBERTS, S.; YOUNG, C.; CLELAND, W.; ORTEGA, R.; ENEMARK, J. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3044.

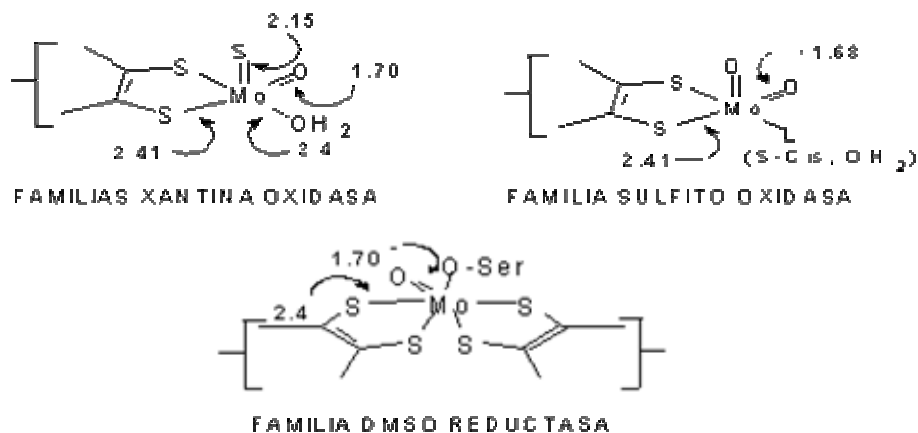
<sup>17</sup> MOISETTE, A.; BATOMEAU, V.; BRENARD, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12325.

<sup>18</sup> LIM, B.; DONAHUE, J.; HOLM, R. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1275.

<sup>19</sup> DONAHUE, J.; GOLDSMITH, C.; NADIMINTI, V.; HOLM, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12869.

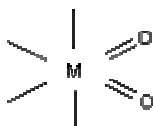
<sup>20</sup> JOHNSON, M.; REES, D.; ADANS, M. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2817.

de tres familias: la xantina oxidasa<sup>21</sup>, la sulfito oxidasa<sup>22</sup> y dimetil sulfóxido reductasa<sup>23</sup> mostradas en la figura 1. El estudio de estos sistemas biológicos ha sido y sigue siendo la fuente de inspiración para proponer modelos que emule su comportamiento en procesos catalíticos especialmente en reacciones de transferencia de átomos de oxígeno<sup>24</sup>.



**Figura 1.** Estructuras de los centros de Mo(VI) de las familias indicadas de oxotransferasas determinadas por métodos cristalográficos y EXAFS. Los cofactores son señalados con llaves.

Es importante resaltar que el grupo funcional metal-oxo ( $M=O$ ) es muy importante en el campo de la química de coordinación debido a que la mayoría de los elementos del grupo 4-8 con estados de oxidación altos ( $>4$ ) pueden soportar varios ligandos oxo<sup>5</sup> (figura 2). Ellos se encuentran en un amplio rango alto de sistemas catalíticos que van desde metaloenzimas hasta su aplicación en reacciones de estado sólido en óxidos metálicos<sup>2</sup>.



**Figura 2.** Unidad dioxo-metal presente en diferentes sistemas catalíticos.

<sup>21</sup> LAUGHLIN, L.; YOUNG, C. *Inorg. Chem.* **1996**, 35 1050.

<sup>22</sup> CRAMER, S.; DORI, Z.; BINO, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2772.

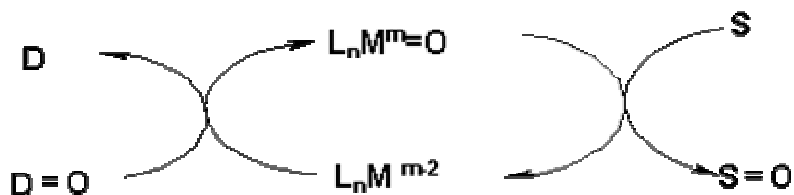
<sup>23</sup> THAPPER, A.; DONAHUE, J.; MUSGRAVE, K.; WILLER, M.; NORDLANDER, E.; HEDMAN, B.; HOLM, R. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 410.

<sup>24</sup> SCHULTZ, B.; GHELLER, S.; MUETTERTIES, M.; SCOTT, M.; HOLM, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2714.

A.



B.



**Esquema 1.** Proceso de oxidación del sustrato. **A.** Proceso estequiométrico. **B.** Proceso catalítico con un donador de oxígeno.

Esta unidad es responsable de la oxidación estequiométrica de un sustrato simplemente al ser reducido (Esquema 1-A) o en un proceso catalítico por un agente intermediario oxidante facilitando la transferencia de oxígeno hacia el sustrato<sup>5</sup>. (Esquema 1-B)

La reactividad de la unidad oxo-molibdeno ( $Mo=O$ ) se ha definido de acuerdo con sus 3 roles<sup>5</sup>:

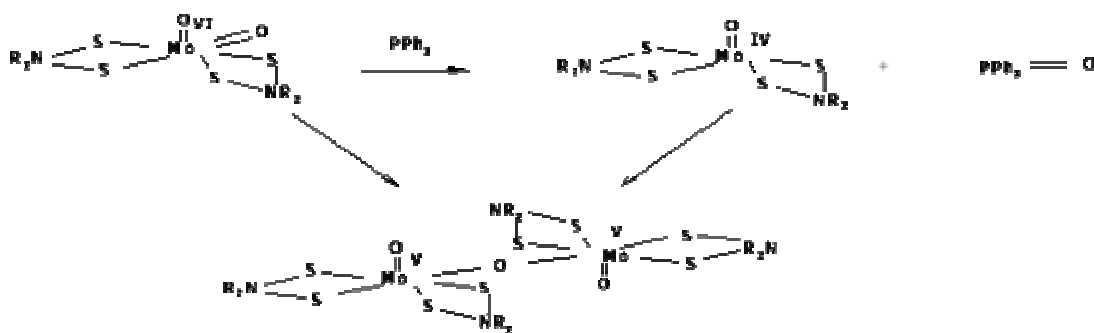
- Como una fuente de electrones, en cuyo caso la unidad  $M=O$  es comparable con el grupo carbonilo ( $C=O$ ). Además de la intrínseca polarización del enlace  $\delta^+M=O \delta^-$  y de la presencia de un segundo enlace  $M=O$ , el cual le confiere reactividad por establecer un carácter de triple enlace ( $M\equiv O$ ) facilitando los procesos donador-aceptor.
- Como unidad aceptora de protones<sup>5,25,26</sup> aprovecha el carácter básico de esta unidad facilitando un equilibrio ácido-base.

<sup>25</sup> ARZOUMANIAN, H.; KRENTZIEN, H.; TERUEL, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 55.

<sup>26</sup> ARZOUMANIAN, H.; AGRIFOGLIO, G.; KRENTZIEN, H.; *New. J. Chem.* **1996**, 699.

- Como agente de transferencia de átomos de oxígeno<sup>5,10,27,28</sup> donde la presencia de un donador de oxígeno le permite participar en procesos catalíticos de oxidación selectiva de sustratos orgánicos.

Trabajos realizados con compuestos del tipo dioxomolibdeno (VI)<sup>6,12,29,30</sup> con ligandos sulfonados electro-aceptores (por ejemplo dialquilditiocarbamatos) han demostrado los procesos de oxotransferencia hacia compuestos orgánicos.



**Esquema 2.** Proceso de oxotransferencia en modelos del tipo dioxo-molibdeno con formación de dímeros

Sin embargo se ha observado la formación del dímero inactivo  $\text{Mo}^{\text{V}}\text{-O-Mo}^{\text{V}}$  el cual es termodinámicamente estable e inactivo oxidativamente (Esquema 2). Esta situación no ocurre en la mayoría de enzimas, en donde la estructura proteica evita la formación de estas especies inactivas y favorece la formación de complejos de molibdeno mononucleares.<sup>1</sup>

El análisis de complejos de la forma  $\text{MoO}_2\text{L}_n$ , donde L es un ligando voluminoso<sup>6,28, 31,32,33</sup> ha facilitado extensamente el estudio de estos mecanismos desde el punto de vista

<sup>27</sup> HARA, J.; SUGIHARA H.; ARAKAWA, H. *Langmuir*, **2001**, 17, 5992.

<sup>28</sup> KUHN, F.; LOPES, A.; SANTOS, A.; HERDTWECK, E.; HAIDER, J.; ROMAO, C.; SANTOS, A. *J. Mol. Cat. A*. **2000**, 151, 147.

<sup>29</sup> GRACE, J.; CHEN, J.; MCDONALD, J.; NEWTON, W. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2612.

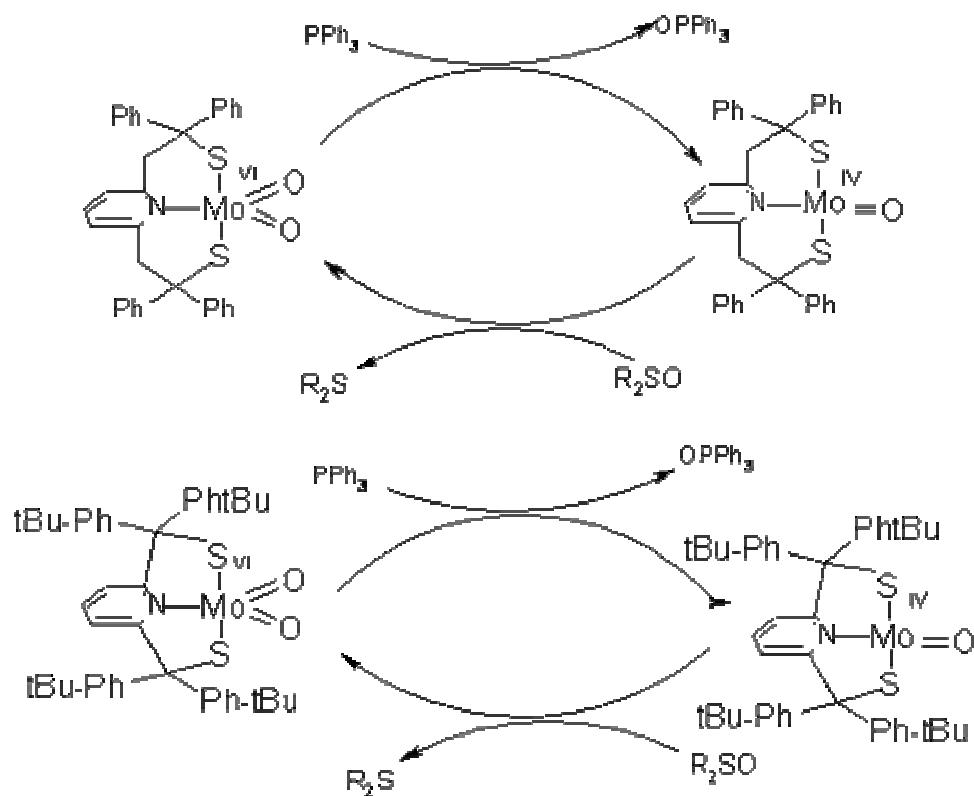
<sup>30</sup> MOISETTE, A.; BATOMEAU, V.; BRENARD, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12325.

<sup>31</sup> CARADONA, J.; REDDY, R.; HOLM, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2139.

<sup>32</sup> SHULTZ, B.; HOLM, R. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4244.

<sup>33</sup> BERG, J.; HOLM, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 917.

termodinámico<sup>34,35</sup>, observándose que evitan eficientemente la formación de clusters del tipo Mo<sub>2</sub> unidos por la función μ-oxo (esquema 3).



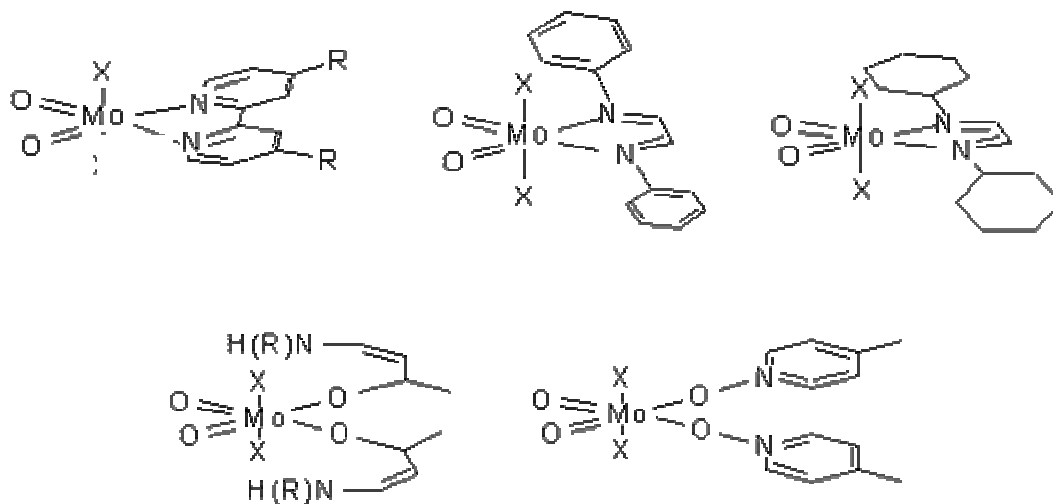
**Esquema 3.** Reacciones de complejos de dioxo-Mo con ligandos voluminosos

En el esquema 3 se observa que al reaccionar Mo<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>(LNS<sub>2</sub>)<sup>6,36</sup> y PPh<sub>3</sub> se obtiene O=PPh<sub>3</sub>, reduciéndose el complejo a Mo<sup>IV</sup>O(LNS<sub>2</sub>)(DMF). Este complejo vuelve a su estado inicial por interacción con el dimetilsulfóxido. En ese sentido la literatura reporta<sup>21</sup> que en las unidades metal-oxígeno (M=O) el orden de enlace puede variar dependiendo de i) la configuración d<sup>n</sup>, ii) la presencia y naturaleza de los ligandos trans y iii) de la estereoquímica de coordinación.

<sup>34</sup> HELTON, M.; GRUHN, N; MCNAUGHTON, R. KIRK, M. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2273.

<sup>35</sup> BRUCE, J.; CORBIN, J.; DAHLSTROM, P.; HYDE, J.; MINELLI, M.; STIEFEL, E.; SPENCE, J.; ZUBIETA, J. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 917.

En un trabajo reciente<sup>31</sup> la incorporación de ligandos orgánicos con átomos de nitrógeno u oxígeno capaces de donar densidad electrónica al centro metálico permitieron la formación de complejos coordinados octaédricos del tipo  $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_2$  (Figura 3).

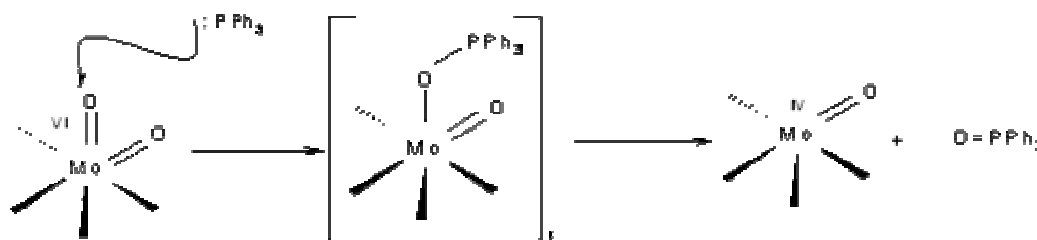


**Figura 3.** Complejos de molibdeno con ligandos orgánicos con átomos de nitrógeno y oxígeno. (X= Cl, Br)

La actividad de este sistema fue evaluada en la epoxidación catalítica de oleofinas<sup>31</sup>. Se indicó que la naturaleza tanto del ligando orgánico como del halógeno fueron determinantes en la reacción cuando el terbutilhidroperoxido se usó como agente oxidante. La diferencia en la actividad observada entre complejos sustituidos con Cl y Br no fue muy significativa, pero en general los derivados clorados fueron más activos que sus análogos bromados. Por el contrario los ligandos orgánicos L influyeron significativamente en el ciclo catalítico observándose que los ligandos con sustituyentes aromáticos de nitrógeno son más activos que los respectivos ligandos con nitrógeno alifáticos.

Un aspecto importante que menciona la literatura es la susceptibilidad de la unidad metal-oxo a recibir ataques nucleofílicos<sup>17</sup>.

Se ha estudiado una gran variedad de oxodonores y oxoaceptores, entre ellos los grupos sulfóxidos, nitratos y N-óxidos como buenos oxodonores y como aceptores: fosfinas y sulfóxidos<sup>33</sup>. Se ha determinado que el paso limitante de la reacción es la oxotransferencia desde el centro  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$  hacia el oxoaceptor<sup>36</sup>.

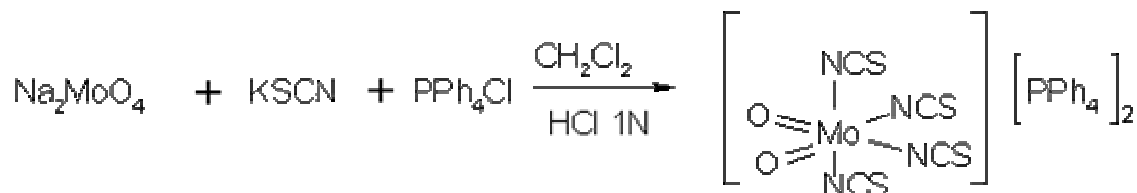


**Esquema 4.** Ataque nucleofílico al grupo  $\text{Mo}=\text{O}$

En el esquema 4 se observa el mecanismo que se propone para el ataque nucleofílico de la trifenilfosfina hacia la unidad metal-oxo<sup>1</sup>. Se ha indicado que la oxigenación de fosfinas terciarias, con un gran número de complejos de dioxo-molibdeno(VI) es iniciada por un ataque nucleofílico del par de electrones solitarios de la fosfina hacia la unidad  $\text{MoO}_2$ , posiblemente con la interacción de los orbitales  $\pi^*$  vacíos de la unidad  $\text{Mo}=\text{O}$ (VI) conllevando a la disminución del orden de enlace de esta unidad y a su correspondiente reducción a  $\text{Mo}(\text{IV})$ . Esto es considerado una transferencia de oxígeno intermolecular<sup>5</sup>.

Un excelente agente de transferencia<sup>7</sup> de átomos de oxígeno sintetizado fue el complejo  $[\text{MoO}_2(\text{SCN})_4]^{-2}$ , obtenido como se muestra en el esquema 5. Este complejo evidenció que dicha transferencia no solamente ocurre con las oleofinas sino también con alcoholes primarios, secundarios, y sobre arilalcanos, indicándose ordenes de reactividad de 200 a 300 veces superiores a los propuestos en las molibdenoenzimas conocidas. Además se observó como en este tipo de compuestos su estado de oxidación cambia con facilidad de  $\text{Mo}(\text{VI})$  a  $\text{Mo}(\text{IV})$  o en sentido contrario.

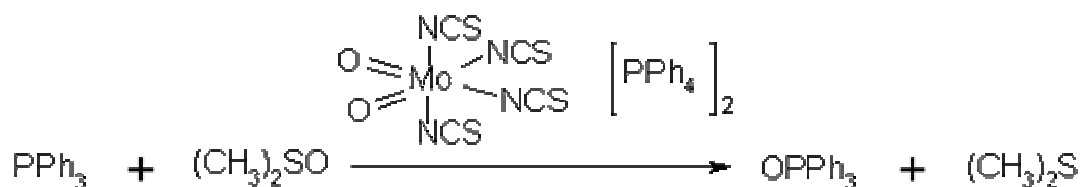
<sup>36</sup> CARADONA, J.; REDDY, R.; HOLM, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2139.



**Esquema 5.** Proceso de obtención de un excelente agente de transferencia de átomos de oxígeno.

$[\text{MoO}_2(\text{SCN})_4][\text{PPh}_4]_2$  Tetrafenilfosfonio tetratiocianatodioxomolibdeno (VI)

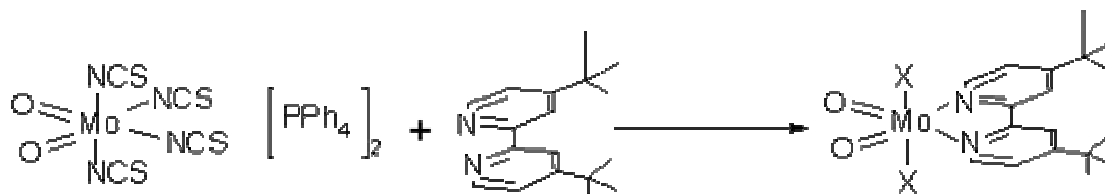
Por ejemplo, el espectro infrarrojo de este compuesto mostró<sup>7</sup> dos bandas de absorción características de la función dioxo-Mo a 920 y 885  $\text{cm}^{-1}$  y tres bandas a 2099, 2054 y 483 del ligando SCN. Tanto el análisis elemental como el análisis de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  indicaron la presencia de una mol del solvente en el producto. Se evaluaron<sup>7</sup> sus propiedades catalíticas en la oxidación de trifetilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ), (Esquema 6) tanto en presencia como en ausencia de dimetilsulfóxido (DMSO).



**Esquema 6.** Evaluación catalítica de tetrafenilfosfonio tetratiocianatodioxomolibdeno (VI) en la oxidación de  $\text{PPh}_3$  en presencia de DMSO

Cuando se disminuyó el carácter aniónico de este complejo se encontró un incremento aun mayor en la oxotransferencia (mas de 100 veces con respecto a la capacidad catalítica de los sistemas con ligandos tiocarbamato), no solo en la oxidación de fosfinas sino en la oxidación selectiva de arilalcanos<sup>10,11</sup>. Esto se logró introduciendo en la esfera de

coordinación diferentes bipyridinas<sup>29</sup> tales como la 4,4'-di(terbutil)-2,2'-bipyridina (Esquema 7).



**Esquema 7.** Síntesis de 4,4'-di-terbutil-2,2'-bipyridina-ditiociano-dioxo-Mo(VI).

(X= SCN)

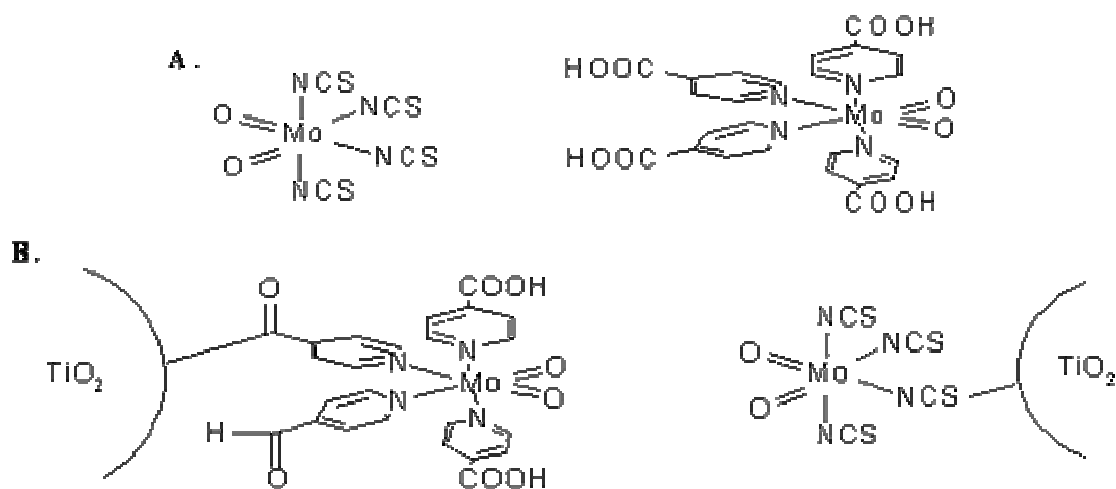
En la tabla 1 se presentan los resultados obtenidos<sup>10</sup> bajo irradiación UV, de la oxidación de algunos sustratos orgánicos a temperatura ambiente. Los porcentajes de conversión varían de acuerdo con la presencia o ausencia del donador de oxígeno: DMSO.

SUSTRATO	CONDICIONES	PRODUCTO	%
	luz UV- T. amb.		50
	luz UV- T. amb. DMSO		314
	luz UV- T. amb.		70
	luz UV- T. amb.		22

**Tabla 1.** Oxidación de arilalcanos por MoO<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>(4,4'-diterbutil-2,2'-bipyridina). Tiempo de reacción = 6 Horas

En experiencias realizadas en el CICAT, con algunos complejos de Molibdeno<sup>8</sup> se ha evidenciado fotoactividad de los complejos Mo<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>(L<sub>4</sub>) ( L = SCN y Ácido nicotínico)

libres y anclados en óxido de titanio (Figura 4), durante la oxidación de  $\text{PPh}_3$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a  $20^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.** Estructura de los complejos  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{L})_4$  ( L = ácido nicotínico y SCN ). **A.** Libres y **B.** Anclados sobre Oxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ )

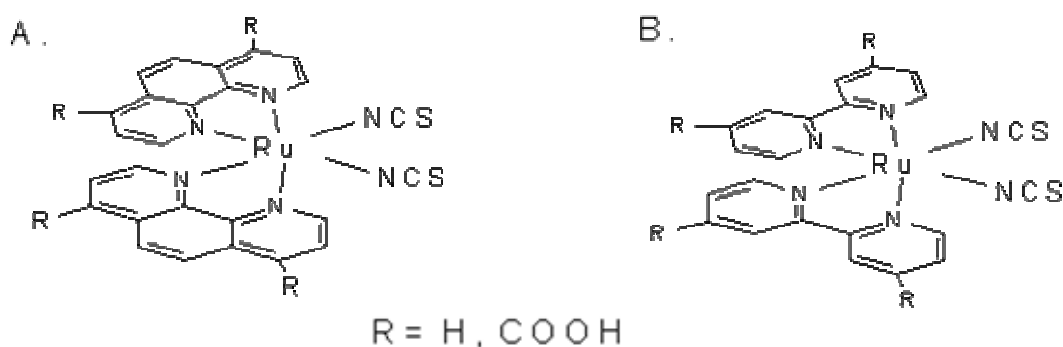
La oxotransferencia se evaluó observando espectroscópicamente la reducción del centro  $\text{Mo}(\text{VI})$  a  $\text{Mo}(\text{IV})$ . Se midieron rendimientos entre el 65-78% para los sistemas libres y de 42-46% para los sistemas anclados sobre óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Un incremento significativo en la velocidad de transferencia de oxígeno al sustrato se presentó cuando los sistemas se irradiaron con  $\lambda > 380$ ; los anteriores resultados sugieren que la luz puede afectar la oxotransferencia.

Adicionalmente las propiedades de oxotransferencia fueron evaluadas en la oxidación del ciclohexeno inducida por luz; en este caso los complejos libres no mostraron actividad fotooxidativa, sin embargo al ser anclados sobre  $\text{TiO}_2$  se observó conversiones entre el 7-12% hacia el epóxido al irradiar el sistema de reacción con luz de  $\lambda > 380$ .

La mayor parte de los trabajos citados anteriormente, 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.

Estos ligandos voluminosos también son utilizados en complejos de Rutenio que actúan como sensibilizadores en celdas solares que absorben en la región de luz visible<sup>30,37</sup>. En la figura 5 se observan complejos de rutenio formados con 1,10-fenantrolina y una 2,2'-bipiridina disustituida.



**Figura 5.** Complejos de rutenio con ligandos biperidínicos utilizados como sensibilizadores en celdas solares.

A.. Ru-(NCS)<sub>2</sub>-(1,10-fenantrolina)<sub>2</sub> B. Ru-(NCS)<sub>2</sub>-(2,2'-bipiridina)<sub>2</sub>

La 1,10-fenantrolina se ha destacado por ser un excelente agente quelante bidentado, en cuyo caso los electrones tanto del anillo como de los nitrógenos permiten formar con los metales, complejos de transferencia de carga<sup>38</sup>. Además la 1,10-fenantrolina presenta un tamaño voluminoso y una rigidez, ejerciendo posiblemente un efecto protector del centro activo y transmitiendo electrones hacia la unidad Mo=O.

En este sentido este trabajo buscó obtener dos nuevos complejos de dioxomolibdeno (Mo<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-1,10-Phen y Mo<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-(1,10-Phen)) que contribuyan al estudio de estos sistemas, observando la influencia de este tipo de ligandos biperidínicos en los procesos de oxotransferencia en especial cuando son foto-excitados.

<sup>37</sup> AGAZZI, R.; BIGNOZZI, C. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5751.

<sup>38</sup> MOSS, M.; MELLON, M.; SMITH, FREDERICK, S. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **1942**, 14, 931.

La evaluación de su actividad se llevo a cabo en la oxidación y foto-oxidación de trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>) como molécula modelo y de un sustrato orgánico como el alcohol bencílico (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>OH). En el caso de la fosfina, molécula relativamente fácil de oxidar pero difícil de monitorear, se implemento un novedoso método de cuantificación del oxido de trifenilfosfina aprovechando las ventajas de la configuración del equipo (Espectrofotómetro UV/VIS HP-8453) aplicando los conceptos de primera derivada para la separación de mezclas en UV-VIS. Para el alcohol bencílico se utilizo la técnica instrumental de cromatografía de gases utilizando como estandar interno benceno.

En ambos casos los sistemas mostraron ser participes en el proceso de oxidación y foto-oxidación empleando luz visible ( $\lambda \geq 450$  nm) en condiciones suaves de presión y temperatura, mejorando las condiciones de reacción hasta el momento desarrolladas. Adicionalmente se estudio la influencia del ligando orgánico y del ligando halógeno en los rendimientos oxidativos al comparar nuestros sistemas con dos sistemas sintetizados paralelamente en nuestro laboratorio.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

En el presente trabajo se busco evaluar la capacidad de dos nuevos complejos de dioxomolibdeno de participar en los procesos de transferencia de oxígeno de forma selectiva. Para lograr este objetivo se sintetizaron los sistemas  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$  (complejo 1) y  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-(1,10-Phen)}_2$  (complejo 2) los cuales fueron caracterizados y posteriormente evaluados en la oxidación de la trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) y del alcohol bencílico ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{OH}$ ) con luz visible, en condiciones suaves de presión y temperatura. Posteriormente se estudio la influencia del ligando orgánico y del ligando halógeno en los rendimientos oxidativos al comparar nuestros sistemas con dos sistemas sintetizados paralelamente<sup>39</sup> en nuestro laboratorio.

### 2.1 REACTIVOS

Se utilizaron los siguientes reactivos con sus respectivas marcas: Ácido Molíbdico (Merck), 1,10-fenantrolina (Mallinckrood), Ácido Clorhídrico 37% (EM Science), Ácido Bromhídrico 48% (Carlo Erba), Diclorometano (Mallinckrood), Dietil éter (Mallinckrood), acetona (Mallinckrood), Metanol (Mallinckrood), trifenilfosfina (Merck), alcohol bencílico (Mallinckrood), Acetonitrilo (Mallinckrood).

### 2.2 PREPARACION DE LOS COMPLEJOS

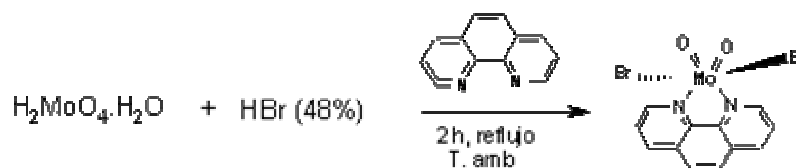
#### 2.2.1 Síntesis de $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$ (1)

El ácido molíbdico ( $\text{H}_2\text{MoO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 5,55 mmoles) se mezcló con 15 ml de ácido Bromhídrico concentrado ( $\text{HBr}$  48%) bajo agitación constante y vigorosa, se dejó reaccionar a temperatura ambiente por 20 minutos. Al cabo de este tiempo se adicionó el

---

<sup>39</sup> Paez, C., Tesis Doctoral en desarrollo.

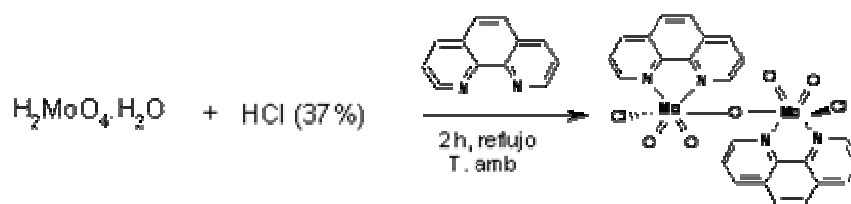
ligando 1,10-fenantrolina( 5,55 mmoles) y se dejó en reflujo a temperatura ambiente por 2 horas. Se filtró el sólido y se lavó con dietil éter ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>). Finalmente el sólido amarillo se recrystalizó en una mezcla (1:1) acetonitrilo-acetato de etilo y se dejó en un baño de hielo por 12 horas.



**Esquema 8.** Proceso de síntesis del complejo Mo<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-1,10-Phen.

### 2.2.2 Síntesis de Mo<sub>2</sub><sup>VI</sup>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>-(1,10-Phen)<sub>2</sub>.

El ácido molíbdico ( H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, 5,55 mmoles) se mezcló con 25 ml de ácido clorhídrico concentrado (HCl 37%) bajo agitación constante y vigorosa y se dejó reaccionar por 30 minutos. Al cabo de este tiempo se adicionó el ligando 1,10-fenantrolina( 5,55 mmoles) y se dejó en reflujo a temperatura ambiente durante 2 horas observándose la formación de un sólido verde claro. Se filtró y se lavó con dietil éter ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O) y finalmente se recrystalizó disolviéndolo en una mezcla 1:1 de etanol y acetona. Se dejó en un baño de hielo por 12 horas obteniéndose 0,45 gr (Rendimiento = 90%).



**Esquema 9.** Proceso de síntesis del complejo Mo<sub>2</sub><sup>VI</sup>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>-(1,10-Phen)<sub>2</sub>.

## 2.3 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS.

Los espectros de absorción de las soluciones de los complejos en DMSO se obtuvieron por medio de un espectrofotómetro UV-visible (HP-8453). El análisis elemental de la cantidad de metal (Molibdeno) que conforma el complejo se realizó en un espectrofotómetro de

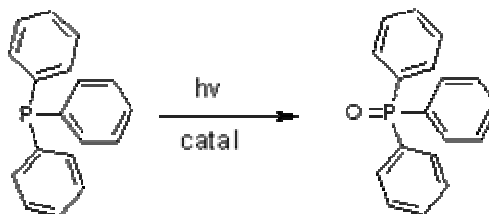
absorción atómica (Perkin-Elmer 373). Los análisis por IR (pastilla KBr) se realizaron con el fin de identificar los principales grupos funcionales y comparar las señales con las reportadas por la literatura. Los espectros de RMN (Broker) de protones ( $^1\text{H}$ ) y carbono ( $^{13}\text{C}$ ) se realizaron para confirmar la formación del monómero y del dímero obtenidos respectivamente.

## 2.4 FOTOREACTOR Y FUENTE DE LUZ

Los experimentos de foto-oxidación de la trifenilfosfina y del alcohol bencílico se desarrollaron en un micro reactor batch 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  $20\pm 2^\circ\text{C}$ . Una solución de dicromato de potasio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  - filtro químico) se colocó dentro del tubo de cuarzo con el fin de mejorar la homogeneidad de la intensidad de la luz y remover trazas de luz UV, asegurando que los experimentos de foto-oxidación se llevaran a cabo solo por luz visible ( $\lambda \geq 500 \text{ nm}$ ).

## 2.5 REACCIONES DE OXIDACIÓN

### 2.5.1 Oxidación de trifenilfosfina.

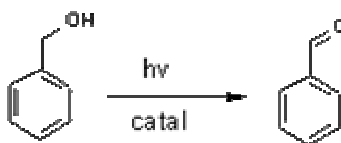


**Esquema 10.** Oxidación de trifenilfosfina en presencia de los complejos 1 y 3.

Se preparó una solución stock de trifenilfosfina ( $1,50 \text{ E-}3 \text{ M}$ ) en acetonitrilo y se tomó una alícuota de 10 ml la cual se llevo a reacción con los respectivos complejos en una relación molar catalizador: sustrato (1:4). El sistema se dejó reaccionar por tres horas

permaneciendo la primera hora en oscuridad y posteriormente con luz bajo agitación constante y en atmósfera de oxígeno con burbujeo, permaneciendo la temperatura de reacción en  $20\pm 2^\circ\text{C}$ . El curso de la reacción fue monitoreado cuantitativamente por UV-VIS. Las muestras fueron tomadas cada hora y pasadas por una columna de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para lograr la separación del producto y el catalizador. La formación de óxido de trifenilfosfina ( $\text{O=PPh}_3$ ) fue calculada a partir de una curva de calibración ( $R^2 = 0,998$ ) realizada inicialmente. (ver apéndice 1)

### 2.5.2 Oxidación del alcohol bencílico.



**Esquema 11.** Foto-oxidación del alcohol bencílico

Se tomaron 10 ml de alcohol bencílico el cual se utilizó como solvente y se llevo a reacción con los respectivos complejos en una relación catalizador : sustrato (1:1000). El sistema se dejó reaccionar por dos horas en oscuridad y por dos horas con luz, separadamente bajo agitación constante y en atmósfera de oxígeno, permaneciendo la temperatura de reacción en  $20\pm 2^\circ\text{C}$ . El curso de la reacción fue monitoreado cuantitativamente por cromatografía de gases-GC utilizando benceno como estándar interno. Las muestras fueron tomadas cada hora y la conversión del alcohol bencílico en benzaldehído fue calculada a partir de una curva de calibración ( $R^2 = 0,9804$ ) realizada inicialmente. (ver apéndice 2)

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS

##### 3.1.1 Síntesis y caracterización del complejo $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$ . (1)

El complejo 1,10-fenantrolina-dibromo-dioxomolibdeno(VI) sintetizado por modificación del método de Butcher<sup>40,41</sup> et al. se obtuvo con un rendimiento del 75%. El análisis elemental realizado por Espectrofotometría de Absorción atómica mostró que la cantidad de molibdeno presente en el complejo fue de 18% que corresponde a un % de error del 8.5% con respecto al valor teórico.

La figura 6 muestra el espectro de absorción del complejo  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$  disuelto en DMSO.

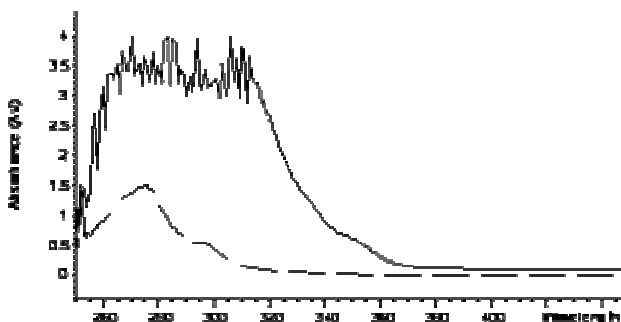


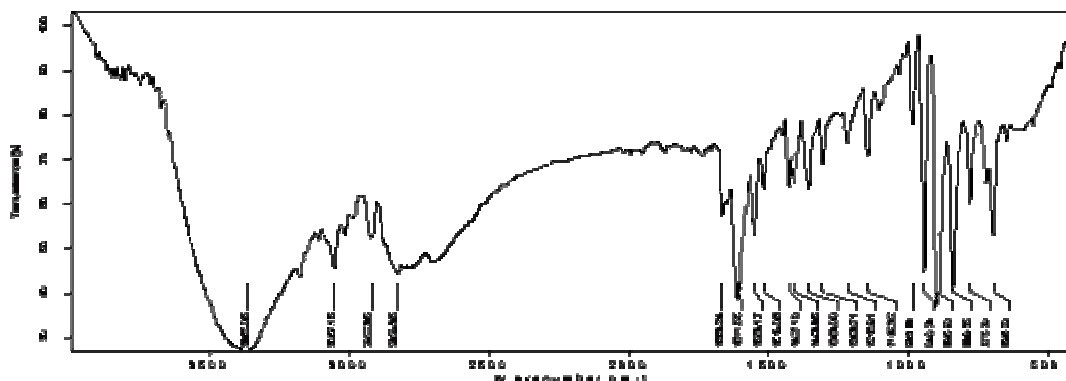
Figura 6. Espectro de absorción UV-VIS del complejo  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$  en DMSO.

El espectro UV-visible muestra una señal característica de los complejos de dioxomolibdeno(VI) a 350 nm que corresponde a la transición  $n \rightarrow \pi^*$ . Este valor es similar al reportado por la literatura<sup>26</sup>.

El espectro FT-IR del complejo  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$  se muestra en la figura 7.

<sup>40</sup> BUTCHER, R.; GUNZ, H.; MACIAGAN, R.; POWELL, K.; WILKINS, C. *J. Chem. Soc. Dalton* **1975**, 1223

<sup>41</sup> BUTCHER, R. ; PENFOLD, B. ; SINN, E. *J. Chem. Soc. Dalton* **1979**, 668.



**Figura 7.** Espectro FT-IR del complejo  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$

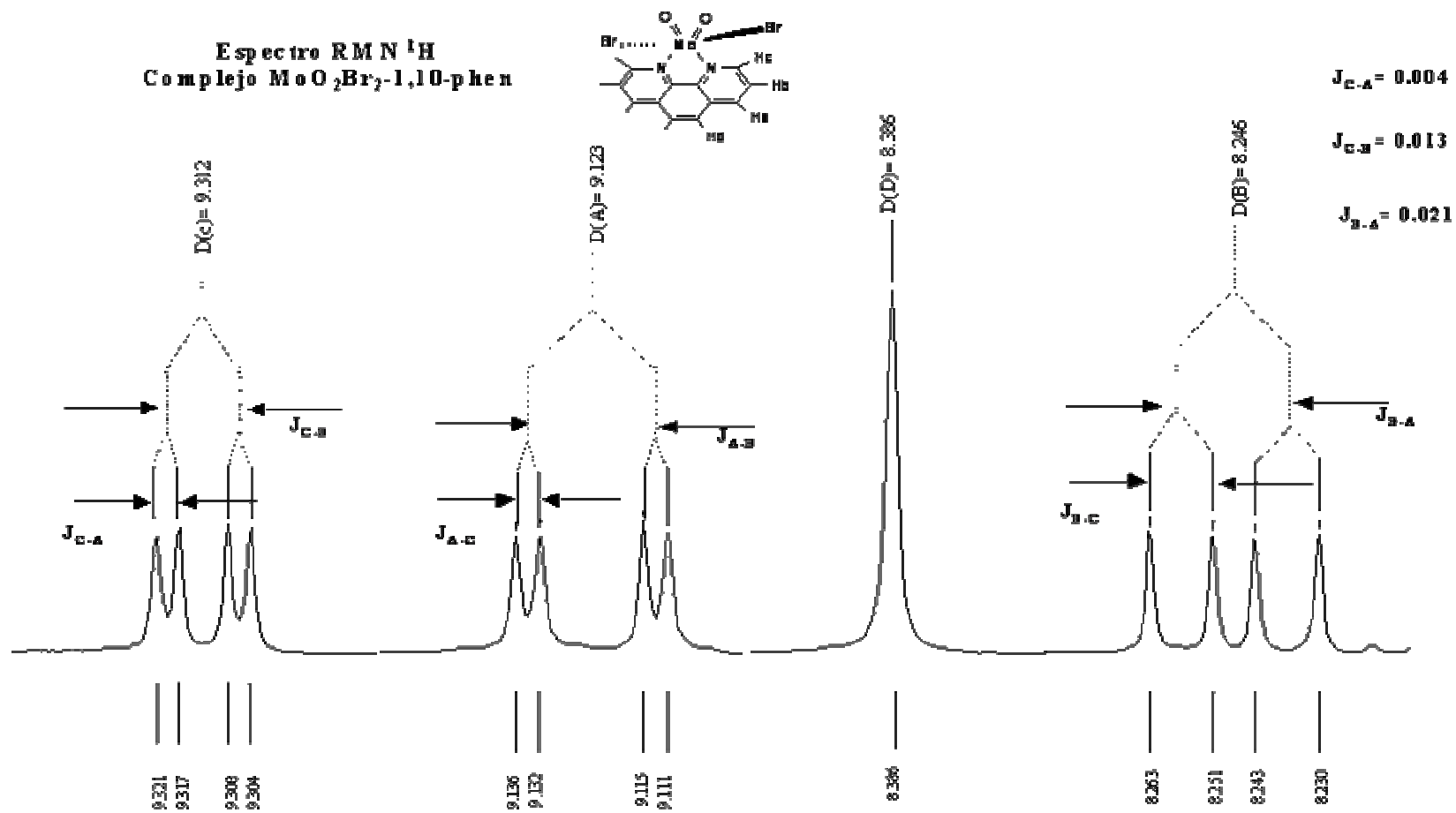
En el espectro se observan dos bandas intensas alrededor de  $900\text{ cm}^{-1}$  reportadas por la literatura<sup>40,41</sup> que corresponden a la vibración simétrica ( $940\text{ cm}^{-1}$ ) y la vibración asimétrica ( $896\text{ cm}^{-1}$ ) de la unidad dioxo-molibdeno ( $\text{MoO}_2$ ). La región entre  $3300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  muestra la banda de alargamiento N-H. Alrededor de  $3052\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda C-H característica de los sistemas aromáticos<sup>42</sup>. El grupo de señales que aparece entre  $1600$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$  envuelven los alargamientos y vibraciones de todos los enlaces del anillo (C=C, C=N) y sus interacciones. Por último los C-H fuera del plano se observan en  $839$  y  $696\text{ cm}^{-1}$ .

El espectro de Resonancia Magnética Nuclear  $^1\text{H}$  para el complejo  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$  es mostrado en la figura 8.

El espectro original para el complejo  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$  presenta cuatro grupos de señales ubicados en la región aromática que corresponden a los cuatro protones con ambiente químico diferente ( Espectro RMN  $^1\text{H}$  original anexo 2). El espectro es comparable con el reportado por bases de datos para la 1-10-fenantrolina<sup>43</sup>.

<sup>42</sup> Identificación de compuestos orgánicos

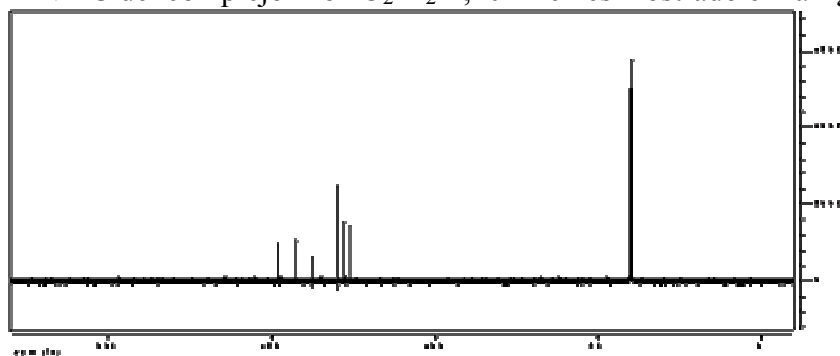
<sup>43</sup> Spectral Database for Organic Compounds, SDBS



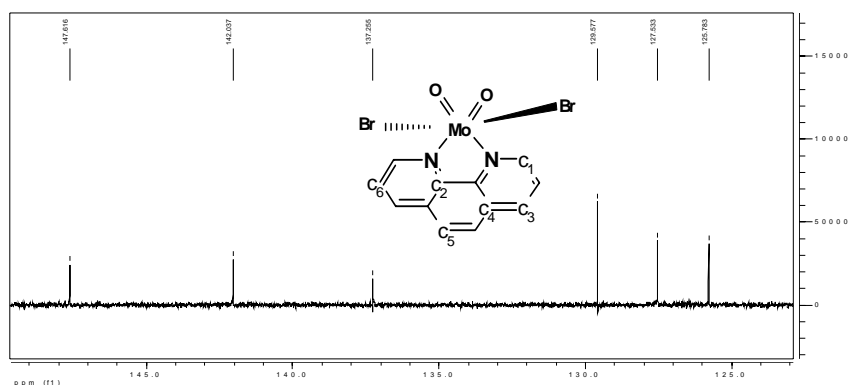
**Figura 8.** Espectro procesado de RMN  $^1\text{H}$  del complejo  $\text{MoO}_2\text{Br}_2\text{-1,10-phen}$ . Los valores  $J_{\text{A,y}}$  corresponden a los desdoblamientos producidos por los protones vecinos

El primer grupo de señales que aparece a campo bajo es una cuarteta que corresponde al protón C con un valor de 9.312 ppm. Esta señal está desdoblada por su interacción con el protón B y con el protón A. Las constantes de acoplamiento ( $J_{C-B}$  y  $J_{C-A}$ ) son respectivamente 0.013 y 0.004 ppm. El segundo grupo de señales es una cuarteta correspondiente al protón A y presenta un desplazamiento en 9.123 ppm. Este protón presenta desdoblamiento por los protones B y C. Las constantes de acoplamiento ( $J_{A-B}$  y  $J_{A-C}$ ) son 0.021 y 0.004 ppm. La señal del protón D es un singulete y presenta un desplazamiento en 8.386 ppm. El cuarto grupo de señales es una cuarteta y corresponde al protón A que presenta un desplazamiento químico en 8.246 ppm.

El espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del complejo  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$  es mostrado en la figura 9.



A.



B.

**Figura 9.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del complejo  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$  en DMSO. A. RMN  $^{13}\text{C}$  en toda la región. B. RMN  $^{13}\text{C}$  en la región aromática de interés.

Es similar al reportado por las bases de datos<sup>43</sup> para la 1-10-fenantrolina con sus respectivos corrimientos hacia campo bajo debido a su interacción con el metal central (molibdeno). La señal que aparece en 2.5 ppm corresponde al DMSO y es un septuplete. Cada una de las señales corresponde a dos carbonos equivalentes.

Los desplazamientos en ppm para cada una de los carbonos se presentan en la tabla 2.

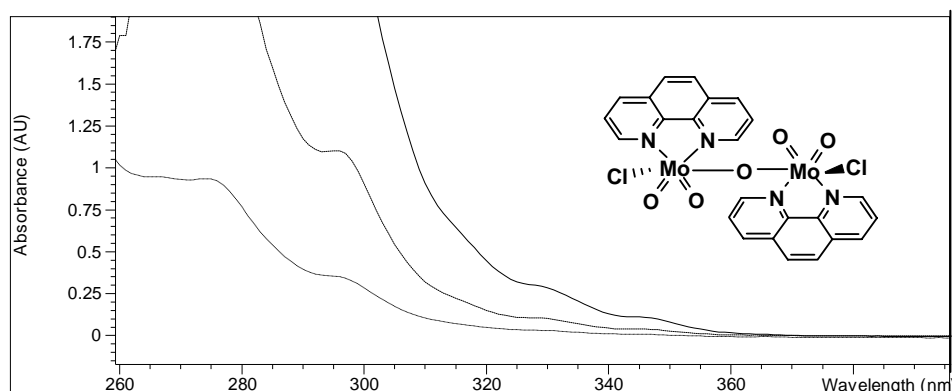
Carbono	Desplazamiento (ppm)
C <sub>1</sub>	147.6
C <sub>2</sub>	142.0
C <sub>3</sub>	137.2
C <sub>4</sub>	129.5
C <sub>5</sub>	127.5
C <sub>6</sub>	125.7

**Tabla 2.** Desplazamientos presentados por cada uno de los carbonos del complejo Mo<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-1,10-Phen en el Espectro RMN <sup>13</sup>C

### 3.1.2 Síntesis de Mo<sub>2</sub><sup>VI</sup>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>-(1,10-Phen)<sub>2</sub>. (2)

El complejo  $\mu$ -oxo-bis-[1,10-Fenantrolina-cloro-dioxomolibdeno(VI)] [ Mo<sub>2</sub><sup>VI</sup>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>-(1,10-Phen)<sub>2</sub> ] sintetizado por modificación del método de Butcher<sup>40,41</sup> et al. se obtuvo con un rendimiento del 90%. El análisis elemental realizado por Espectrofotometría de Absorción atómica mostró que el % p/p de molibdeno presente en el complejo fue de 23.75% que corresponde a un % de error del 12.5% con respecto al valor teórico.

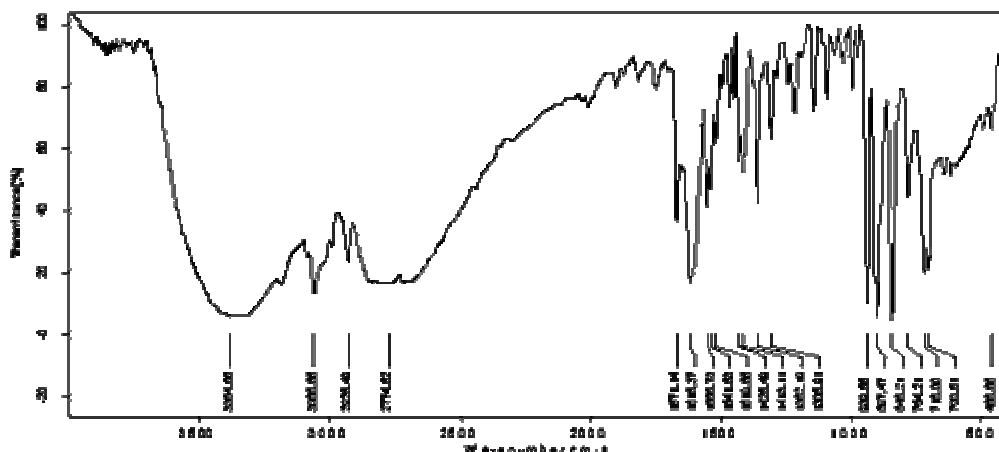
La figura 10 muestra el espectro de absorción del complejo Mo<sub>2</sub><sup>VI</sup>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>-(1,10-Phen)<sub>2</sub> disuelto en DMSO.



**Figura 10.** Espectro de absorción UV-VIS del complejo  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-(1,10-Phen)}_2$  en DMSO.

Las bandas en 350 y 330 nm corresponden a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los electrones que forman los dobles enlaces y  $n \rightarrow \pi^*$  de los pares electrónicos solitarios de los átomos de oxígeno presentes en la unidad dioxomolibdeno.

El espectro FT-IR del complejo  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-(1,10-Phen)}_2$  se muestra en la figura 11.



**Figura 11.** Espectro FT-IR del complejo  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-(1,10-Phen)}_2$

En la región entre 890-950 se observan dos bandas características de la unidad dioxomolibdeno ( $899$  y  $940\text{ cm}^{-1}$ ) reportadas por la literatura<sup>26</sup>. Una banda en  $716\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la Mo-O-Mo. Los complejos que contiene dentro de su estructura ligandos

heteroaromáticos presentan modos vibracionales similares a los observados para compuestos aromáticos. La frecuencia de alargamiento del grupo N–H aparece a  $3384\text{ cm}^{-1}$ . En  $3058\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda de alargamiento C–H de los anillos. El grupo de señales que aparece entre  $1600$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$  envuelven los alargamientos y contracciones de todos los enlaces del anillo( C=C, C=N) y sus interacciones. Por último los C–H fuera del plano se observan en  $845$  y  $716\text{ cm}^{-1}$ .

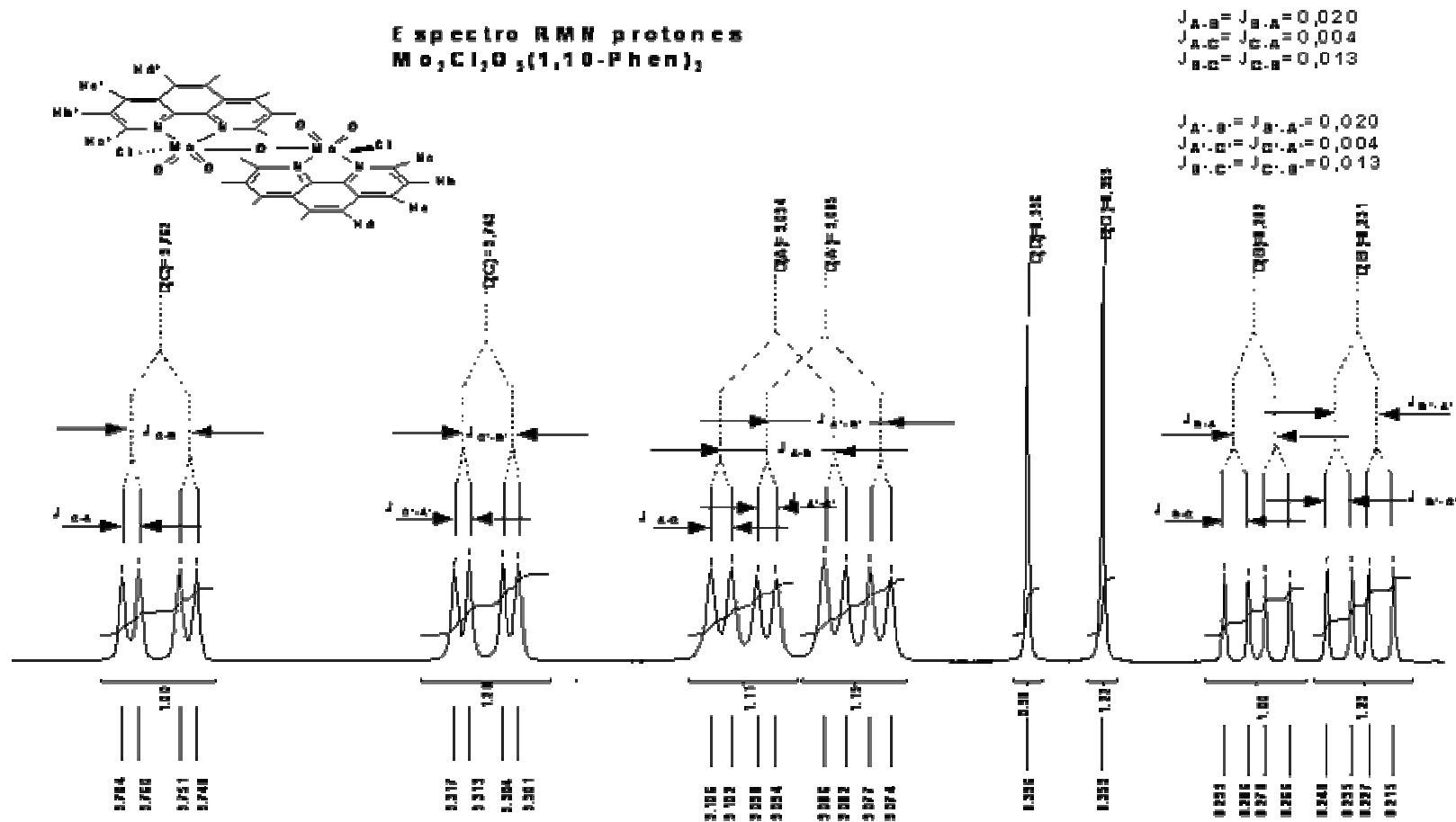
El espectro de Resonancia Magnética Nuclear  $^1\text{H}$  para el complejo  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-(1,10-Phen)}_2$  es mostrado en la figura 12.

El espectro original (Anexo 3) presenta ocho grupos de señales ubicados en la región aromática que corresponden a los ocho protones con ambiente químico diferente mostrados en la figura 12. La presencia de dos ligandos 1-10-fenantrolina origina el doble de señales con respecto al monómero.

Los tipos de señales y los desplazamientos químicos se presentan en la tabla 3.

protón	Tipo de señal	Desplazamiento (ppm)
A	cuarteta	9.094
B	Cuarteta	8.282
C	Cuarteta	9.762
D	singulete	8.396
A'	Cuarteta	9.085
B'	Cuarteta	8.231
C'	Cuarteta	9.749
D'	singulete	8.359

**Tabla 3.** Tipos de señales originadas por cada protón con sus respectivos desplazamientos químicos en el Espectro RMN  $^1\text{H}$  del complejo  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-(1,10-Phen)}_2$



**Figura 12.** Espectro procesado de RMN  $^1\text{H}$  del complejo  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2(1,10\text{-Phen})_2$  en DMSO. Los valores  $J_{x-y}$  corresponden a los desdoblamientos producidos por protones vecinos

El primer grupo de señales que aparece a campo bajo es una cuarteta que corresponde al protón C con un valor de 9.762 ppm. Esta señal está desdoblada por su interacción con el protón B y con el protón A. Las constantes de acoplamiento ( $J_{C-B}$  y  $J_{C-A}$ ) son respectivamente 0.013 y 0.004 ppm. El segundo grupo de señales es una cuarteta correspondiente al protón C' y presenta un desplazamiento en 9.749 ppm. Este protón presenta desdoblamiento por los protones A' y B'. Las constantes de acoplamiento ( $J_{C'-B'}$  y  $J_{C'-A'}$ ) son 0.013 y 0.004 ppm. El tercer y cuarto grupo es un entrecruzamiento de cada una de las cuartetas generadas por los protones A y A' y presentan un desplazamiento en 9.094 y 9.085 ppm respectivamente. Cada uno de estos protones presenta desdoblamientos por los protones vecinos B y C, y B' y C'. Los protones D y D' generan un singulete cada uno en 8.396 y 8.359 ppm respectivamente. El último grupo son dos cuartetas que corresponden a las señales de los protones B y B' con un desplazamiento químico en 8.282 y 8.231 ppm respectivamente. La señal del protón B se desdobra por su interacción con los protones A y C ( $J_{B-A}$  y  $J_{B-C}$ ) y el protón B' se desdobra por su interacción con los protones A' y C' ( $J_{B'-A'}$  y  $J_{B'-C'}$ ).

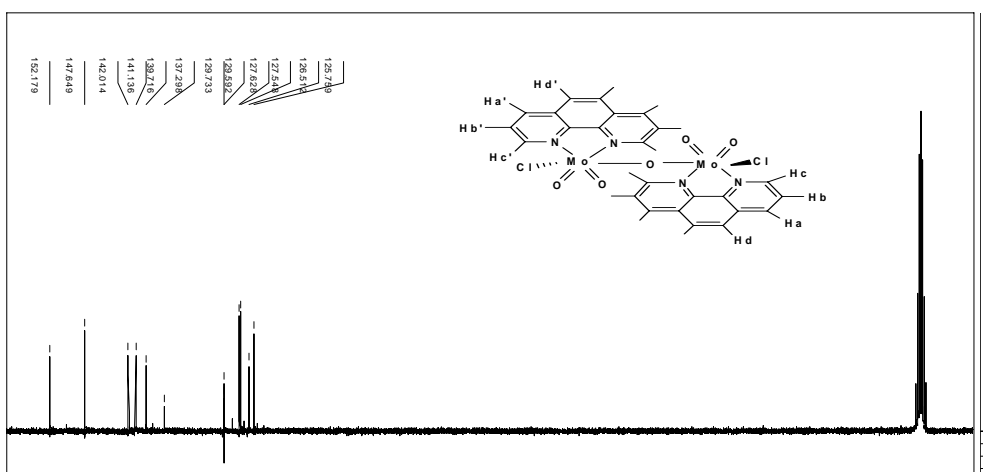
Las constantes de acoplamiento para el dímero son mostradas en la tabla 4.

Interacción	Constante de acoplamiento (ppm)
$J_{A-B} = J_{B-A}$	0.020
$J_{A-C} = J_{C-A}$	0.004
$J_{C-B} = J_{B-C}$	0.013
$J_{A'-B'} = J_{B'-A'}$	0.020
$J_{A'-C'} = J_{C'-A'}$	0,004
$J_{C'-B'} = J_{B'-C'}$	0.013

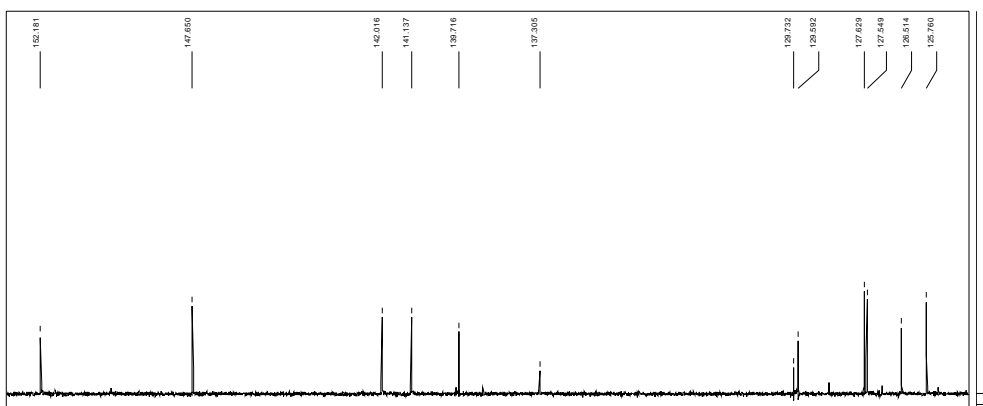
**Tabla 4.** Constantes de acoplamientos (J) observadas en el Espectro RMN  $^1\text{H}$  del complejo  $\text{Mo}_2^{VI}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-}(1,10\text{-Phen})_2$

Las constantes de acoplamiento nos permiten verificar las respectivas interacciones de cada uno de los protones. Los valores obtenidos para cada uno de los acoplamientos confirman que el espectro concuerda con la estructura propuesta.

El espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del complejo  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2-(1,10\text{-Phen})_2$  es mostrado en la figura 13.



A.



B.

**Figura 13.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del complejo  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2-(1,10\text{-Phen})_2$  en DMSO. **A.** RMN  $^{13}\text{C}$  en toda la región. **B.** RMN  $^{13}\text{C}$  en la región aromática de interés.

Los desplazamientos en ppm para cada uno de los carbonos se presentan en la tabla 5.

Carbono	Desplazamiento (ppm)
C <sub>1</sub>	152.1
C <sub>1'</sub>	147.6
C <sub>2</sub>	142.0
C <sub>2'</sub>	141.1
C <sub>3</sub>	139.7
C <sub>3'</sub>	137.3
C <sub>4</sub>	129.7
C <sub>4'</sub>	129.5
C <sub>5</sub>	127.6
C <sub>5'</sub>	127.5
C <sub>6</sub>	126.5
C <sub>6'</sub>	125.7

**Tabla 5.** desplazamientos químicos de cada uno de los carbonos en el espectro RMN 13C del complejo Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>2</sub>-(1,10-Phen)<sub>2</sub>

### 3.2 REACCIONES DE OXIDACIÓN Y FOTO-OXIDACIÓN

Existen ciertos parámetros que son utilizados para caracterizar cuantitativamente los procesos fotoestimulados<sup>44,45</sup>. Uno de ellos es la eficiencia fotónica ( $\eta$ ) la cual describe cuantas moléculas son degradadas o formadas por fotón que llega al sistema y puede ser calculada mediante la siguiente ecuación:

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

<sup>44</sup> SERPONE, N.; SALINARO, A. *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 303.

<sup>45</sup> SALINARO, A.; EMELINE, A.; ZHAO, J.; HIDAKA, H.; RYABCHUK, V.; SERPONE, N. *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71,321.

donde  $(-dC/dt)_{t=0}$  es la velocidad de reacción inicial de formación del sustrato orgánico e  $I_0$  es el flujo fotónico incidente por unidad de volumen<sup>46</sup>.

La cuantificación de  $I_0$  determinada por Actinometría Química utilizando la sal de Reinecken ( $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]^-$ ) fue de  $2.08 \mu\text{Einstein L}^{-1}\text{s}^{-1}$  en el rango de longitud de onda de 450-670 nm. valor que se mantuvo constante en todos los experimentos fotoquímicos (ver apéndice 3).

Para comprobar que los complejos si participaban en el proceso de transferencia de oxígeno se realizó la oxidación y foto-oxidación de una molécula modelo como trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) y de un sustrato orgánico como el alcohol bencílico ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$ ).

Se realizo un estudio comparativo con otros dos complejos de molibdeno sintetizados paralelamente en el laboratorio(figura 14). Estos complejos al igual que los descritos anteriormente se sometieron a las reacciones de oxidación bajo las mismas condiciones.

Las estructuras de estos sistemas se presentan en la figura 14.

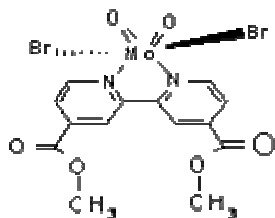


Figura 14-A.

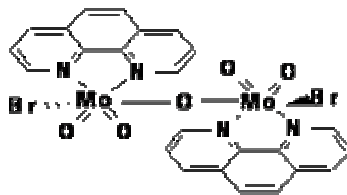


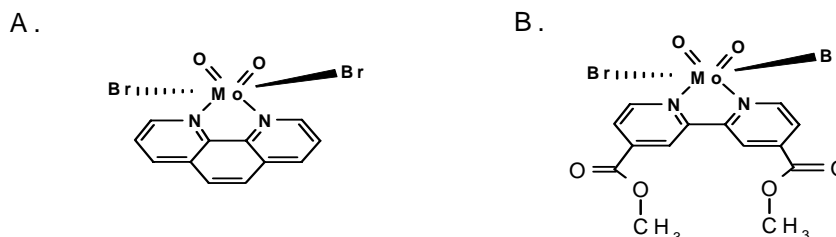
Figura 14-B.

**Figura 14.** Estructura de los complejos de molibdeno utilizados para propósitos comparativos en las reacciones de oxidación. **A.**  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-4,4'}$ -dimetilester-2,2'bipiridina (complejo 3). **B.**  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Br}_2(1,10\text{-Phen})_2$  (complejo 4)

<sup>46</sup> EMELINE, A.; SALINARO, A.; SERPONE, N. J. *Phys. Chem. B* **2000**, 104, 11202.

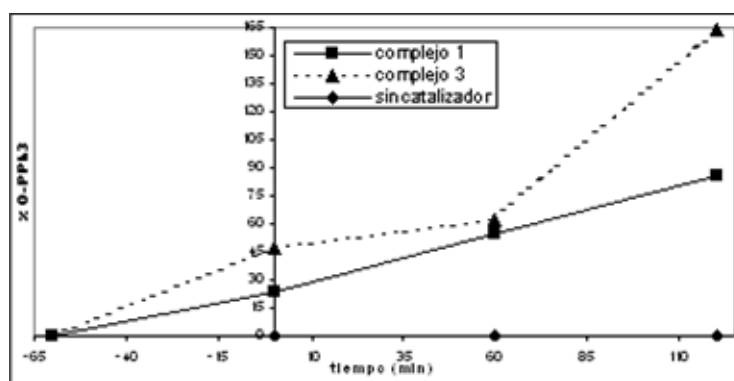
### 3.2.1 Oxidación de trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>)

Se examinó la capacidad de los complejos 1 y 3 (figura 15) para transferir un átomo de oxígeno hacia la trifenilfosfina bajo atmósfera de oxígeno (O<sub>2</sub>).



**Figura 15.** Estructura de los complejos de molibdeno utilizados en la oxidación de PPh<sub>3</sub>. **A.** Mo<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-1,10-Phen (complejo 1) **B.** Mo<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-4,4'-dimetilester-2,2'-bipiridina (complejo 3).

La reacción transcurrió en la primera hora en oscuridad y al cabo de este tiempo se irradió por dos horas con luz visible ( $\lambda \geq 450$  nm) permaneciendo la temperatura de reacción en  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Esta reacción nos permitió comparar el desempeño de los monómeros (complejo 1 y 3) y observar la influencia del ligando bipiridínico en el proceso de transferencia de oxígeno hacia la PPh<sub>3</sub>. El porcentaje del óxido de trifenilfosfina formado por mol de catalizador se observa en la grafica 1.

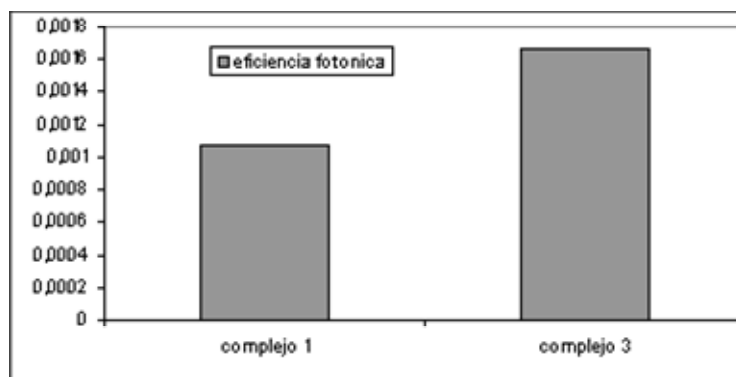


**Gráfica 1.** Porcentaje de O=PPh<sub>3</sub> formado por los complejos 1 y 3 en tres horas de reacción. Luz visible ( $\lambda \geq 450$  nm).  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$

La reacción de la  $\text{PPh}_3$  sin catalizador también se llevó a cabo en las mismas condiciones sin observarse formación del óxido de trifenilfosfina.

Una considerable influencia de los ligandos de coordinación en la reactividad de cada uno de los complejos pudo ser observado en la formación del  $\text{OPPh}_3$ . El complejo 1 al cabo de las tres horas de reacción (2 horas con luz) alcanza un 86% de  $\text{OPPh}_3$ , no alcanzando a ser una reacción estequiométrica, valor muy inferior al alcanzado por el complejo 3 (164% de  $\text{OPPh}_3$ ). El complejo 3 muestra un comportamiento catalítico donde se presume que el oxígeno molecular presente en el medio es activado por la luz visible, actuando como un donador de oxígeno que contribuye a la restitución del centro  $\text{Mo(IV)}$  a  $\text{Mo(VI)}$ .

La foto-actividad de los dos sistemas es interpretada por el valor de eficiencia fotónica (Gráfica 2).



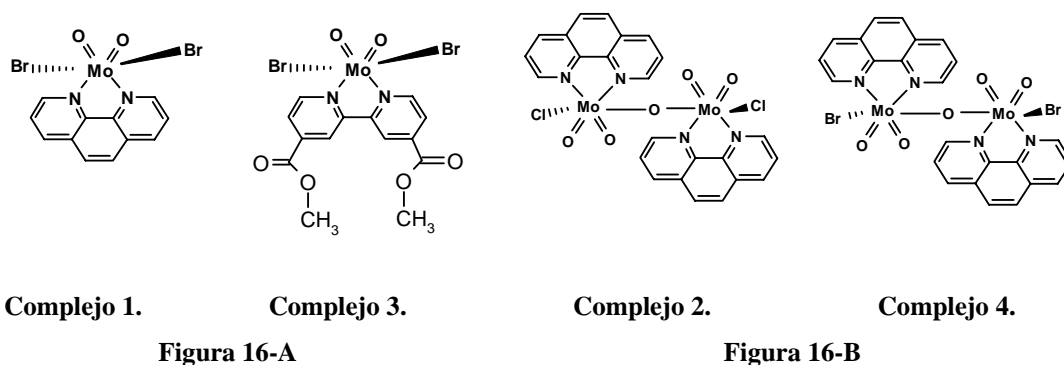
**Gráfica 2.** Eficiencia fotónica de los complejos 1 y 3 frente a la foto-oxidación  $\text{PPh}_3$

Es aquí donde una mayor o menor foto-actividad está relacionada con el ligando orgánico. En el caso del complejo 1 posee el ligando (1,10-Phen) con una alta densidad electrónica (tres anillos aromáticos e insaturados), pero una rigidez que posiblemente disminuye la reactividad y por ende la transferencia electrónica afectando la susceptibilidad del átomo de oxígeno de la unidad  $\text{cis-MoO}_2$  para ser entregado a la  $\text{PPh}_3$ . A diferencia del complejo 3 que a pesar de poseer dentro del ligando orgánico grupos funcionales desactivantes ( $-\text{COOCH}_3$ ) que pueden afectar la transferencia electrónica posee un ligando muy reactivo como es la 2,2'-bipiridina.

Los dímeros (complejos 2 y 4) no permitieron la aplicación del método cuantitativo por UV-VIS debido a que no se logró separar los complejos de los productos obtenidos.

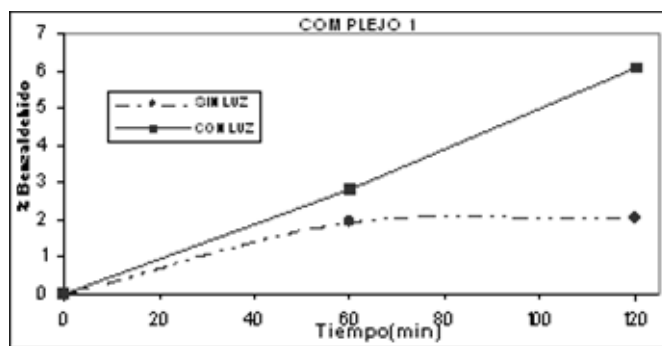
### 3.2.2 Oxidación y foto-oxidación del alcohol bencílico.

Se examinó la capacidad de los complejos 1-4 (figura 16) como catalizadores para transferir un átomo de oxígeno selectivamente hacia el alcohol bencílico comparando la reactividad de los ligandos orgánicos en el caso de los monómeros (complejos 1 y 3) y la reactividad de los ligandos halógenos en el caso de los dímeros (complejos 2 y 4).

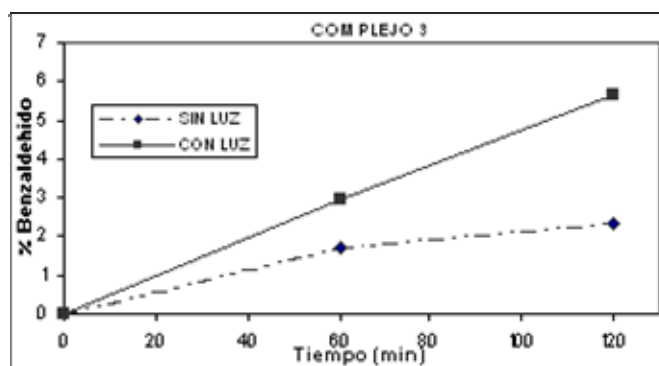


**Figura 16.** Complejos de molibdeno evaluados en la oxidación del alcohol bencílico. **Figura 16-A.** (Monómeros). **Complejo 1.** 1,10-fenantrolina-Br<sub>2</sub>-MoO<sub>2</sub> **Complejo 3.** 4,4'-di(éstermetílico)-2,2'-bipiridina-Br<sub>2</sub>-MoO<sub>2</sub> **Figura 16-B.** (Dímeros) **Complejo 2.** (1,10-fenantrolina)<sub>2</sub>-Cl<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. **Complejo 4.** (1,10-fenantrolina)-Br<sub>2</sub>-Mo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

La temperatura del sistema de reacción se mantuvo en 20±2°C. Se realizó el respectivo blanco sin catalizador sin observarse formación de productos. En presencia de los catalizadores se observó la formación de benzaldehído en ambos casos, a oscuras y al ser irradiado. El porcentaje de Benzaldehído formado por mol de catalizador se observa en la gráfica 3.



A.  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$

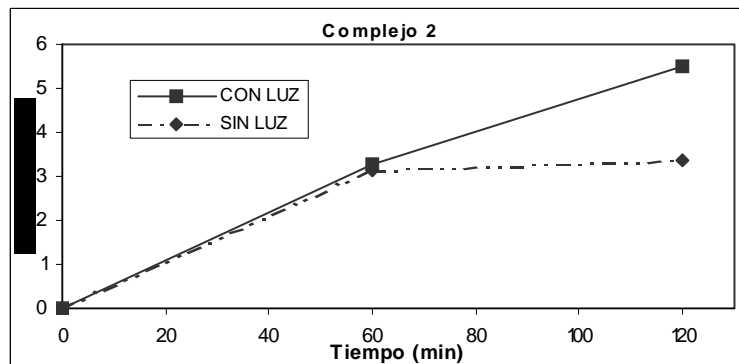


B.  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-4,4'-dimetilester-2,2'bipiridina}$

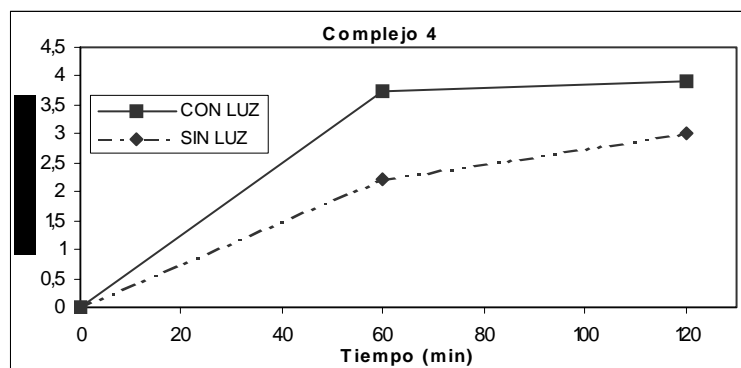
**Gráfica 3.** % Benzaldehído obtenido en la oxidación del alcohol bencílico por los monómeros (complejos 1 y 3) a oscuras y con luz por dos horas.

Los complejos 1 y 2 al cabo de 1 hora a oscuras muestran la formación de aproximadamente un 2,0% de benzaldehído, con pérdida de actividad en el transcurso de la segunda hora que se ve reflejada en la poca variación en el % del producto. La diferencia significativa se observa al ser irradiado en donde se alcanza un valor cercano al 6,5%. Estos resultados son muy similares para ambos sistemas, pero se observa mejor fotoactividad para complejo 1 posiblemente por la mayor densidad electrónica del ligando orgánico (1,10-fenantrolina).

La gráfica 4 muestra el % de benzaldehído obtenido para los dímeros (complejo 2 y 4) en las dos horas de reacción a oscuras y con luz.



A.  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2(1,10\text{-Phen})_2$

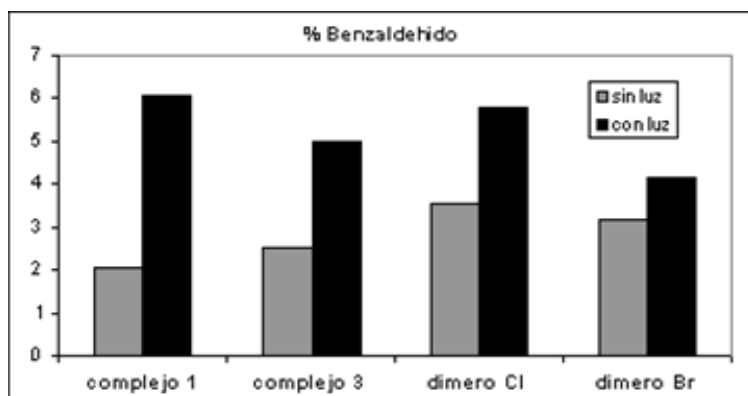


B.  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Br}_2(1,10\text{-Phen})_2$

**Gráfica 4.** % Benzaldehído obtenido en la oxidación del alcohol bencílico por los dímeros (complejos 2 y 4) a oscuras y con luz por dos horas. **A.**  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2(1,10\text{-Phen})_2$  (2). **B.**  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Br}_2(1,10\text{-Phen})_2$  (4)

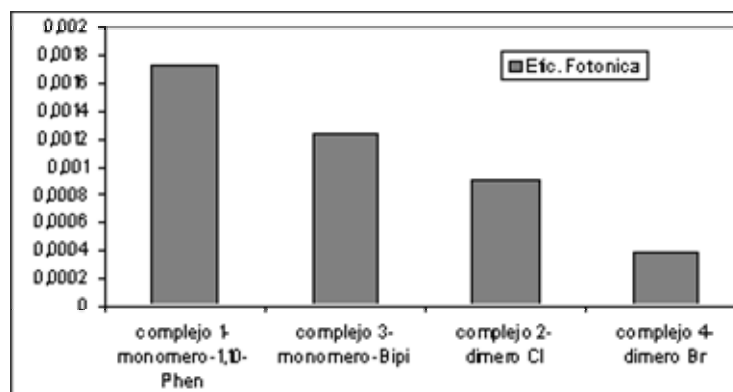
La gráfica 5 compara la capacidad de los cuatro sistemas en la oxidación y foto-oxidación del alcohol bencílico al cabo de las dos horas de reacción.

**Gráfica 5.** % Benzaldehído obtenido por los cuatro sistemas. Dos horas de reacción con luz ( $\lambda \geq 450$  nm) y sin luz.  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$



Todos los sistemas (complejos 1-4) mostraron actividad oxidativa en la oscuridad. En los dímeros donde la diferencia estructural fue cambio del ligando halógeno (Cl y Br) se observó mejor actividad en el complejo clorado, resultados que concuerdan con los reportados por la literatura.<sup>47</sup> En todos los casos se observa mejor actividad de los sistemas al ser irradiados.

La eficiencia fotónica de cada uno de los sistemas en la foto-oxidación del alcohol bencílico se observa en la grafica 6.



**Gráfica 6.** Eficiencia fotónica en la oxidación del alcohol bencílico por los complejos 1-4

<sup>47</sup> KUHN, F.; LOPES, A.; SANTOS, A. *J. Mol. Cat. A.* 151, **2000**, 147-160

Los cuatro sistemas (complejos 1-4) mostraron actividad en la oxidación del alcohol bencílico a oscuras. Una mejor fotoactividad mostrada por los cuatro sistemas indica que las propiedades electrónicas de los complejos de dioxomolibdeno(VI) están siendo aprovechadas (transiciones d-d) llevando presumiblemente a la transferencia de carga desde el centro de Mo hacia el sustrato orgánico.

El aumento en la eficiencia fotónica de los monómeros se observó para el complejo formado con la 1,10-fenantrolina evidenciando la participación de la densidad electrónica del ligando en la transferencia de oxígeno hacia el sustrato.

#### 4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron y caracterizaron dos nuevos complejos de dioxomolibdeno [ $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$  y  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2(1,10\text{-Phen})_2$ ], los cuales tienen la capacidad de realizar la transferencia de átomos de oxígeno desde sus centros de dioxo-molibdeno(VI) hacia la trifenilfosfina y el alcohol bencílico. Este proceso se logró realizar en presencia de luz visible, en condiciones mucho más suaves de presión y temperatura a las reportadas por la literatura<sup>1, 7</sup> evidenciando por una lado la fotoactividad de este tipo de complejos y por otro un alto grado de selectividad hacia la formación de un producto. A nivel estructural se logró evaluar la reactividad de la 1,10-fenantrolina en el proceso de oxotransferencia y comparar la influencia tanto del ligando orgánico como del ligando halógeno en este tipo de reacciones.

## 5. RECOMENDACIONES

- Evaluar este tipo de oxidaciones bajo irradiación con luz ultravioleta.
- En las reacciones con  $\text{PPh}_3$  es interesante prolongar el tiempo de reacción una o dos horas más, y la determinación de la cinética de reacción.
- En la oxidación del alcohol bencílico la utilización de solvente mejorara el estudio de las propiedades catalíticas de los complejos, para así proponer un posible mecanismo de reacción.
- Mejorar la reactividad de los complejos soportándolos sobre óxidos semiconductores a través del ligando orgánico que conlleve a una mejor transferencia de carga hacia el centro activo que facilite el proceso oxotransferencia, al igual que la separación de los productos de reacción.

## 6. BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> HILLE, R.; *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2757.
- <sup>2</sup> HOLM, R.; KENEPHOHL, P.; SOLOMON, E.; *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2239.
- <sup>3</sup> BERG, J.; HOLM, R. *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1768.
- <sup>4</sup> BILLECKE, J.; KOKISCH, W.; BUCHLER, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3524.
- <sup>5</sup> ARZOUMANIAN, H. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178, 191.
- <sup>6</sup> ABRANTES, M. Et al. *Organometallics* **2003**, 22, 2112.
- <sup>7</sup> FRONCZEK, F.; LUCK, R.; WANG, G. *Inorg. Chem. Commun* **2002**, 5, 384.
- <sup>8</sup> PAEZ, C. Reacciones de foto oxidación catalizadas por complejos del tipo dioxo-Mo(VI) anclados en TiO<sub>2</sub>. *Tesis-Maestría en Química, UIS, Bucaramanga*, **2004**.
- <sup>9</sup> BURGIMAYER, S. ; STIEFEL, E. *J. Chem. Educ.* **1985**, 62, 943.
- <sup>10</sup> CRAMER, S.; WAHL, R.; RAJAGOPALAN, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7721.
- <sup>11</sup> GEORGE, G.; HILTON, J.; RAJAGOPALAN, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1113.
- <sup>12</sup> HILLE, R.; GEORGE, G.; EIDNESS, M.; CRAMER, S. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4018.
- <sup>13</sup> SCHULTZ, B.; HOLM, R.; HILLE, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 827.
- <sup>14</sup> THAPPER, A.; DONAHUE, J.; MUSGRAVE, K.; WILLER, M.; NORDLANDER, E.; HEDMAN, B.; HOLM, R. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 410.
- <sup>15</sup> XIAO, Z.; BRUCK, M.; ENEMARK, J.; YOUNG, C.; WEDD, A. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 7508.
- <sup>16</sup> ROBERTS, S.; YOUNG, C.; CLELAND, W.; ORTEGA, R.; ENEMARK, J. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3044.
- <sup>17</sup> MOISETTE, A.; BATOMEAU, V.; BRENARD, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12325.
- <sup>18</sup> LIM, B.; DONAHUE, J.; HOLM, R. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1275.
- <sup>19</sup> DONAHUE, J.; GOLDSMITH, C.; NADIMINTI, V.; HOLM, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12869.
- <sup>20</sup> JOHNSON, M.; REES, D.; ADANS, M. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2817.
- <sup>21</sup> LAUGHLIN, L.; YOUNG, C. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1050.
- <sup>22</sup> CRAMER, S.; DORI, Z.; BINO, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2772.

- <sup>23</sup> THAPPER, A.; DONAHUE, J.; MUSGRAVE, K.; WILLER, M.; NORDLANDER, E.; HEDMAN, B.; HOLM, R. *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 410.
- <sup>24</sup> SCHULTZ, B.; GHELLER, S.; MUETTERTIES, M.; SCOTT, M.; HOLM, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2714.
- <sup>25</sup> ARZOUMANIAN, H.; KRENTZIEN, H.; TERUEL, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 55.
- <sup>26</sup> ARZOUMANIAN, H.; AGRIFOGLIO, G.; KRENTZIEN, H.; *New. J. Chem.* **1996**, 699.
- <sup>27</sup> HARA, J.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H. *Langmuir*, **2001**, 17, 5992.
- <sup>28</sup> KUHN, F.; LOPES, A.; SANTOS, A.; HERDTWECK, E.; HAIDER, J.; ROMAO, C.; SANTOS, A. *J. Mol. Cat. A.* **2000**, 151, 147.
- <sup>29</sup> GRACE, J.; CHEN, J.; MCDONALD, J.; NEWTON, W. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2612.
- <sup>30</sup> MOISETTE, A.; BATOMEAU, V.; BRENARD, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12325.
- <sup>31</sup> CARADONA, J.; REDDY, R.; HOLM, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2139.
- <sup>32</sup> SHULTZ, B.; HOLM, R. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4244.
- <sup>33</sup> BERG, J.; HOLM, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 917.
- <sup>34</sup> HELTON, M.; GRUHN, N.; MCNAUGHTON, R. KIRK, M. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2273.
- <sup>35</sup> BRUCE, J.; CORBIN, J.; DAHLSTROM, P.; HYDE, J.; MINELLI, M.; STIEFEL, E.; SPENCE, J.; ZUBIETA, J. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 917.
- <sup>36</sup> CARADONA, J.; REDDY, R.; HOLM, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 2139.
- <sup>37</sup> AGAZZI, R.; BIGNOZZI, C. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5751.
- <sup>38</sup> MOSS, M.; MELLON, M.; SMITH, FREDERICK, S. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **1942**, 14, 931.
- <sup>39</sup> Paez, C., Tesis Doctoral en desarrollo.
- <sup>40</sup> BUTCHER, R.; GUNZ, H.; MACIAGAN, R.; POWELL, K.; WILKINS, C. *J. Chem. Soc. Dalton* **1975**, 1223
- <sup>41</sup> BUTCHER, R.; PENFOLD, B.; SINN, E. *J. Chem. Soc. Dalton* **1979**, 668.
- <sup>42</sup> Identificación de compuestos orgánicos
- <sup>43</sup> Spectral Database for Organic Compounds, SDBS
- <sup>44</sup> SERPONE, N.; SALINARO, A. *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 303.

<sup>45</sup> SALINARO, A.; EMELINE, A.; ZHAO, J.; HIDAHA, H.; RYABCHUK, V.; SERPONE, N. *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71,321.

<sup>46</sup> EMELINE, A.; SALINARO, A.; SERPONE, N. *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 11202.

<sup>47</sup> KUHN, F.; LOPES, A.; SANTOS, A. *J. Mol. Cat. A* 151, **2000**, 147-160

## APENDICES

### APÉNDICE 1. CUANTIFICACIÓN DEL ÓXIDO DE FOSFINA.

La oxidación de trifetilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) se cuantificó por la aparición del óxido de trifetilfosfina ( $\text{O=PPh}_3$ ). Se realizó una curva de calibración utilizando la primera derivada de la absorbancia a determinadas concentraciones (entre cero y  $8\text{E-}5\text{ M}$ ) de  $\text{O=PPh}_3$  a 231 nm.

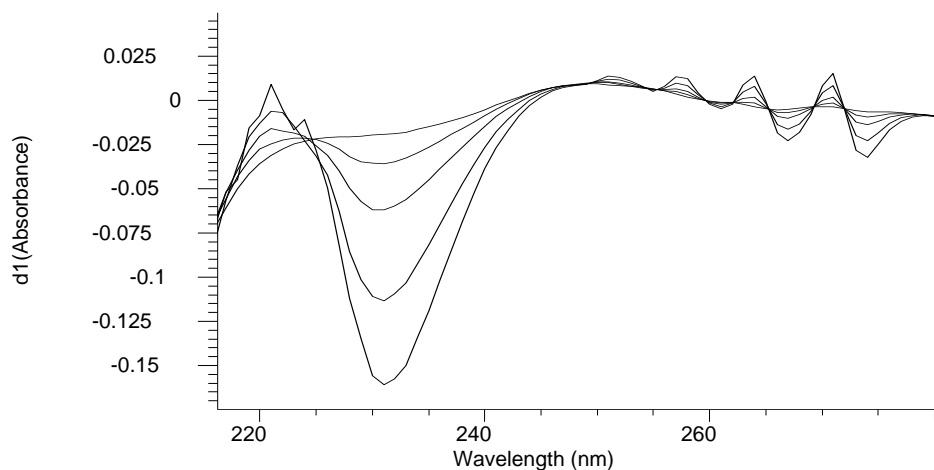


Figura A1.

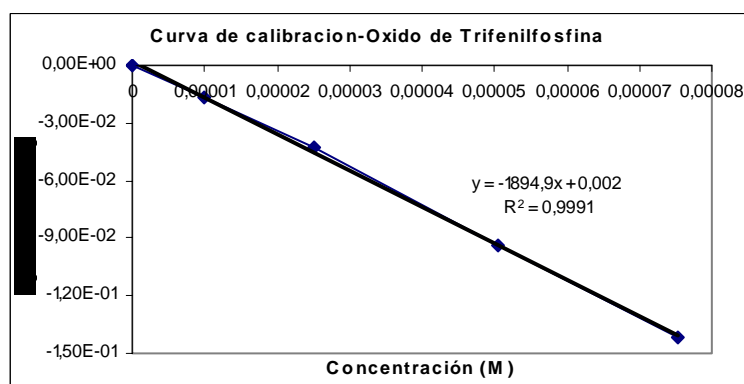
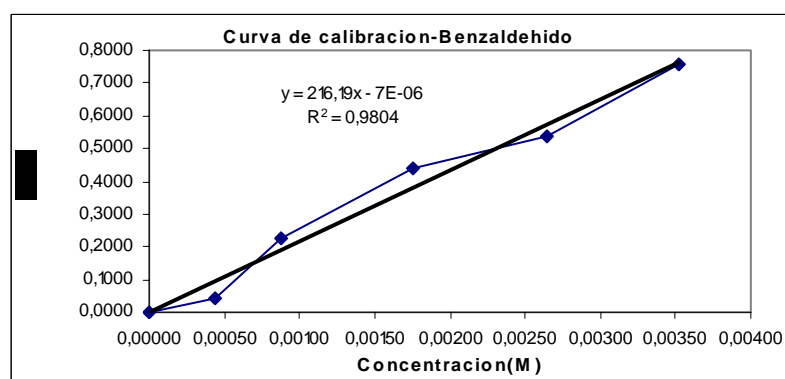


Figura A2.

**Figura A.** Curva de calibración para el óxido de trifetilfosfina ( $\text{O=PPh}_3$ ) a 231 nm. **Figura A1.** Espectro de absorción UV-VIS de  $\text{O=PPh}_3$  a diferentes concentraciones. **Figura A2.** Curva de calibración para patrones a diferentes concentraciones de  $\text{O=PPh}_3$ .

## APÉNDICE 2. CUANTIFICACIÓN DE BENZALDEHÍDO

La oxidación del alcohol bencílico se monitorea por cromatografía de gases-GC con la realización previamente de una curva de calibración para el benzaldehído, producto observado en el transcurso de la reacción. Se tomaron patrones de benzaldehído a diferentes concentraciones (desde  $4,4 \text{ E-4 M}$  hasta  $3,52 \text{ E-3 M}$ ), utilizando como patrón interno Benceno. En la grafica B se muestra la curva de calibración para el benzaldehído.



**Figura B.** Curva de calibración. para patrones a diferentes concentraciones de Benzaldehído .

En la tabla A1 se muestran los tiempos de retención observados para cada compuesto.

COMPUESTO	T. DE RETENCION (min)
BENCENO	2,88
BENZALDEHIDO	10,91
ALCOHOL BENZILICO	15,85
ACIDO BENZOICO	22,04

**Tabla A1.** Tiempos de retención observados para los compuesto utilizados como referencia de calibración.

### APÉNDICE 3. DETERMINACIÓN DEL FLUJO FOTÓNICO DEL SISTEMA

El flujo fotónico incidente,  $I_0$  se determinó por un método actinométrico estándar, basado en la conversión de la sal de Reineken como lo sugieren Calvert y Pitts<sup>48</sup>.

La velocidad de generación de los iones  $\text{SCN}^{-1}$  se determinó espectrofotométricamente a 160 nm. la velocidad de aparición de  $\text{SCN}^{-1}$  es el producto de la luz incidente ( $I_0$ ), el rendimiento cuántico ( $\Phi_{\text{SCN}^{-1}}$ ) y la fracción de luz absorbida por el compuesto ( $f_{\text{SCN}^{-1}}$ ):

$$\frac{d[\text{SCN}^{-1}]}{dt} = I_0 \Phi_{\text{SCN}^{-1}} f_{\text{SCN}^{-1}} \quad (\text{A1})$$

$$f_{\text{SCN}^{-1}} = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (\text{A2})$$

donde  $I$  es la intensidad de luz después de atravesar la muestra. Según la ley de Beer-Lambert:

$$\alpha = \log \left[ \frac{I}{I_0} \right] = \xi b [\text{SCN}^{-1}] \quad (\text{A3})$$

donde  $\alpha$  es la absorbancia,  $\xi$  es la absortividad molar y  $b$  es la longitud del paso de la luz.

De las ecuaciones A2 y A3:

$$f_{\text{SCN}^{-1}} = 1 - 10^{-\alpha/(\xi b [\text{SCN}^{-1}])} \quad (\text{A4})$$

y reemplazando en A1:

$$I_0 = \frac{d[\text{SCN}^{-1}]}{dt} = \left[ \frac{1}{\Phi_{\text{SCN}^{-1}}} \right] \left[ \frac{1}{1 - 10^{-\alpha/(\xi b [\text{SCN}^{-1}])}} \right] \quad (\text{A5})$$

<sup>48</sup> Calvert, J.; Pitts, N. *Photochemistry*, Wiley, New York, **1996**, p.780.

si trabajamos con  $[\text{SCN}^-]$  y paso de luz suficientemente alta se puede hacer la cinética de esta reacción aproximadamente de orden cero. Así la ecuación A5 se reemplaza por una constante e velocidad de orden cero y por consiguiente el flujo de luz incidente equivale a :

$$I_0 = \frac{K_0}{\Phi_{\text{SCN}^-}} \quad (\text{A6})$$

La velocidad de producción de  $\text{SCN}^-$  se determino utilizando una curva de calibración con patrones estándares predeterminados. La figura A3 muestra la curva de calibración utilizada para la determinación de la concentración de iones  $\text{SCN}^-$  utilizando soluciones estándar de sal de Reinecken ( $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]^+$ ).

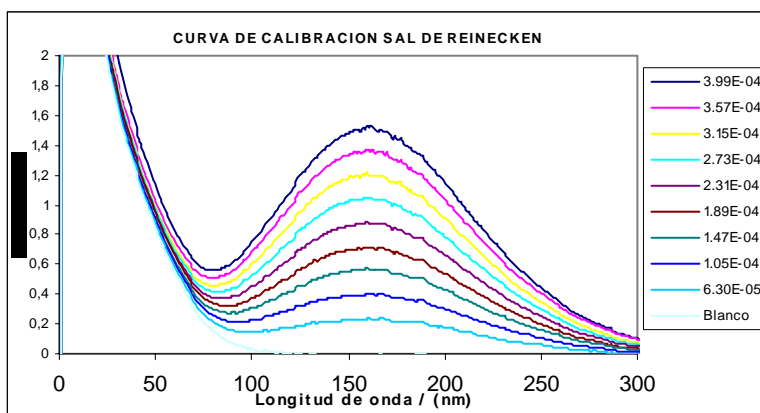


Figura C1

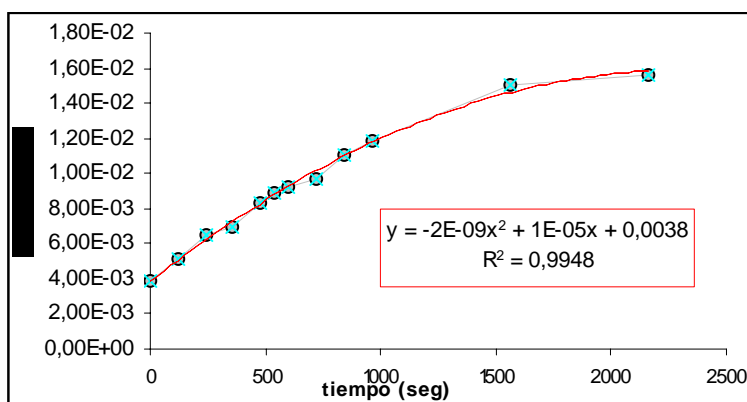
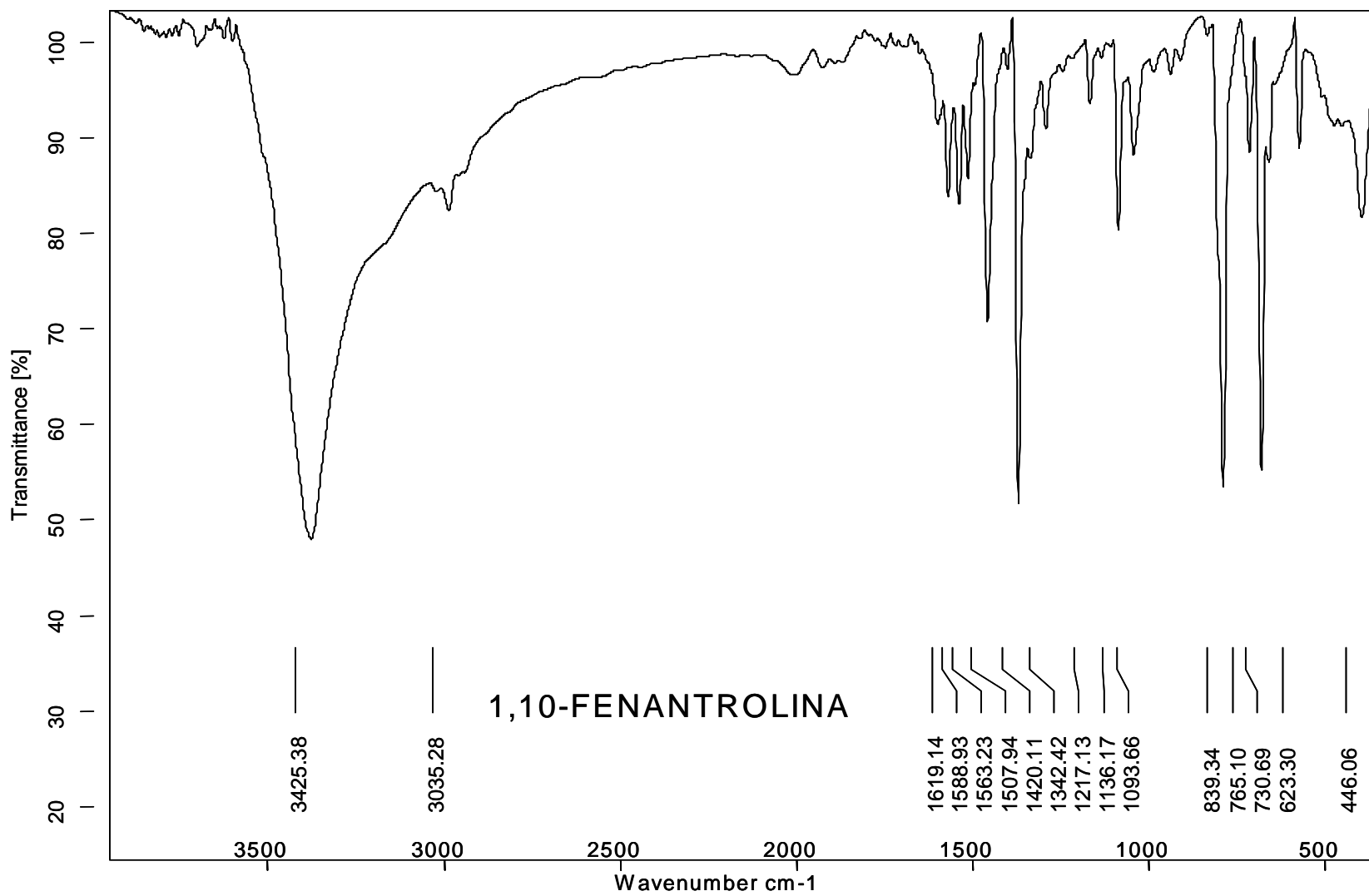


Figura C2

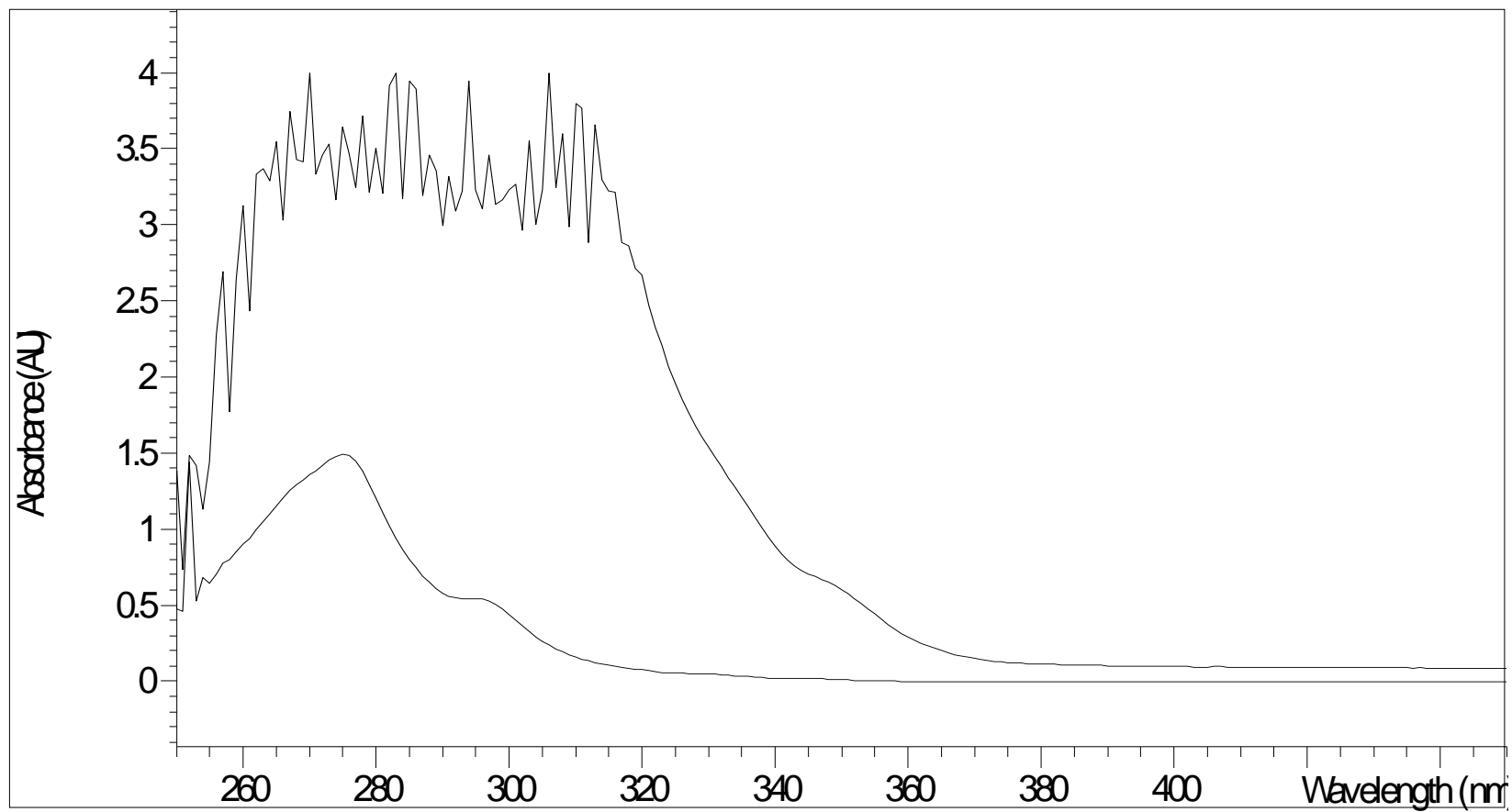
Figura C. (C1) Espectro UV-VIS de  $\text{SCN}^-$  a diferentes concentraciones. (C2) Curva de calibración de  $\text{SCN}^-$

ANEXOS

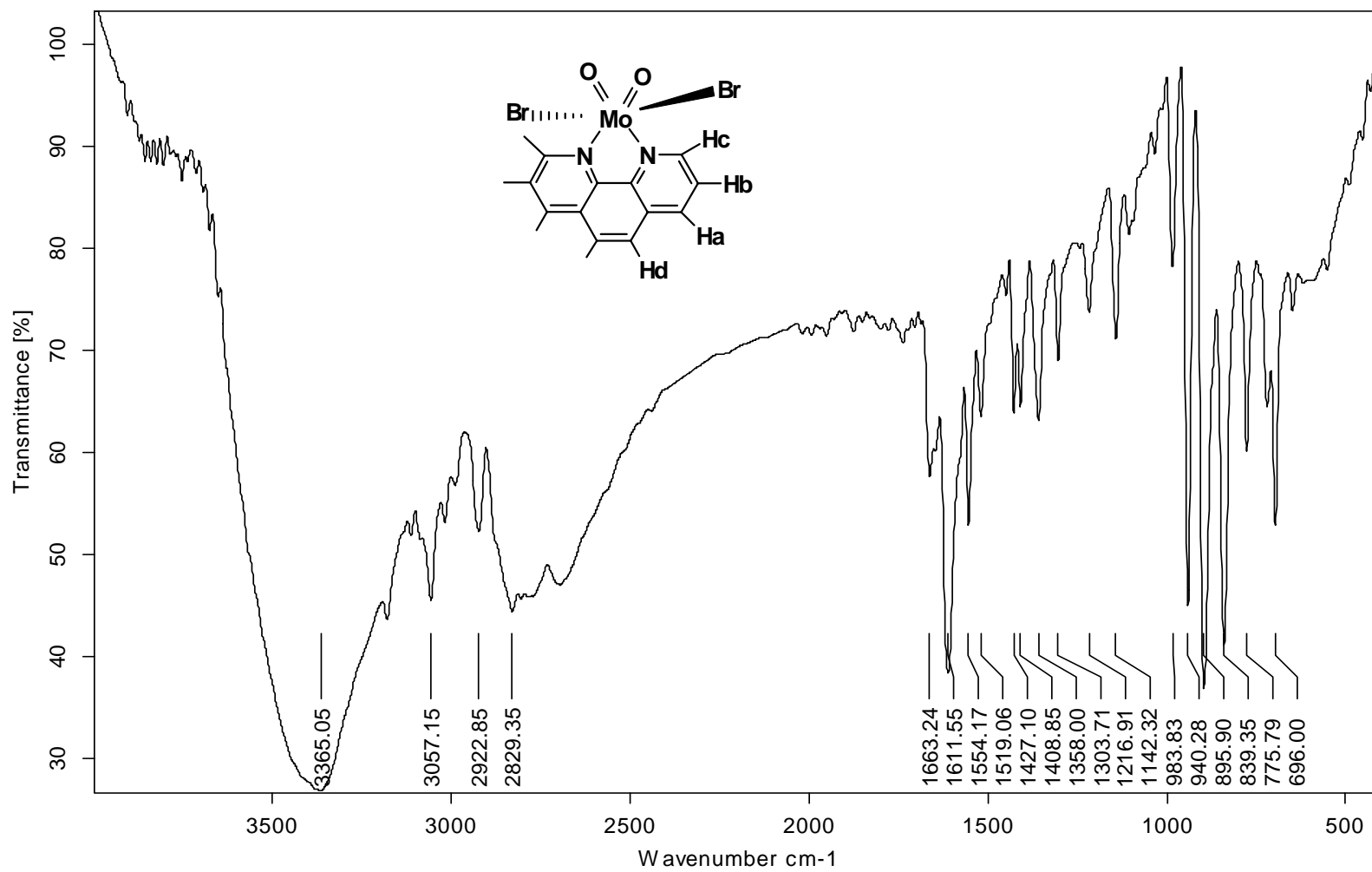
ANEXO 1. ESPECTRO INFRARROJO 1,10-FENANTROLINA



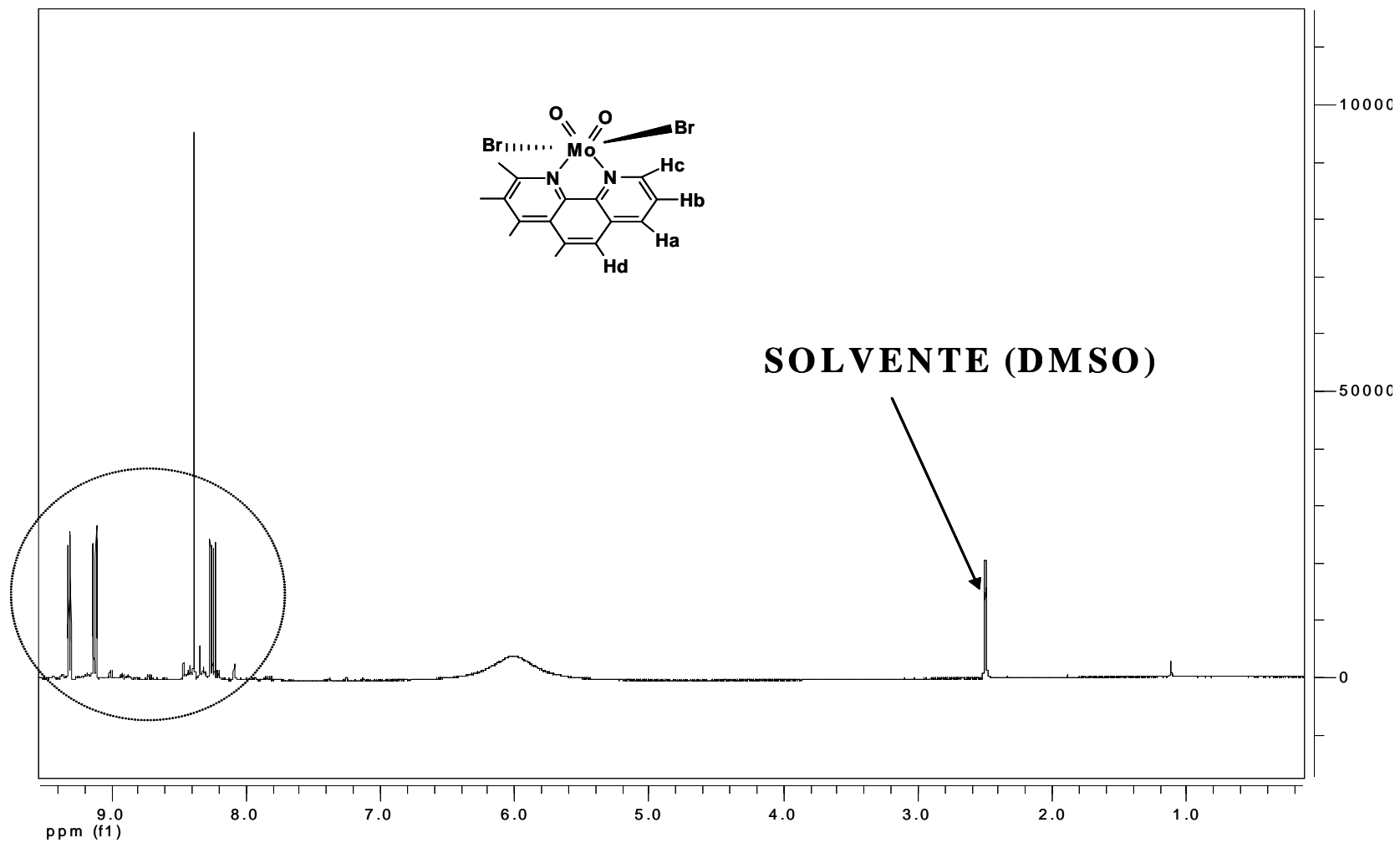
**ANEXO 2. ESPECTROS COMPLEJO  $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$**   
**ESPECTRO UV-VIS (SOLVENTE DMSO)**



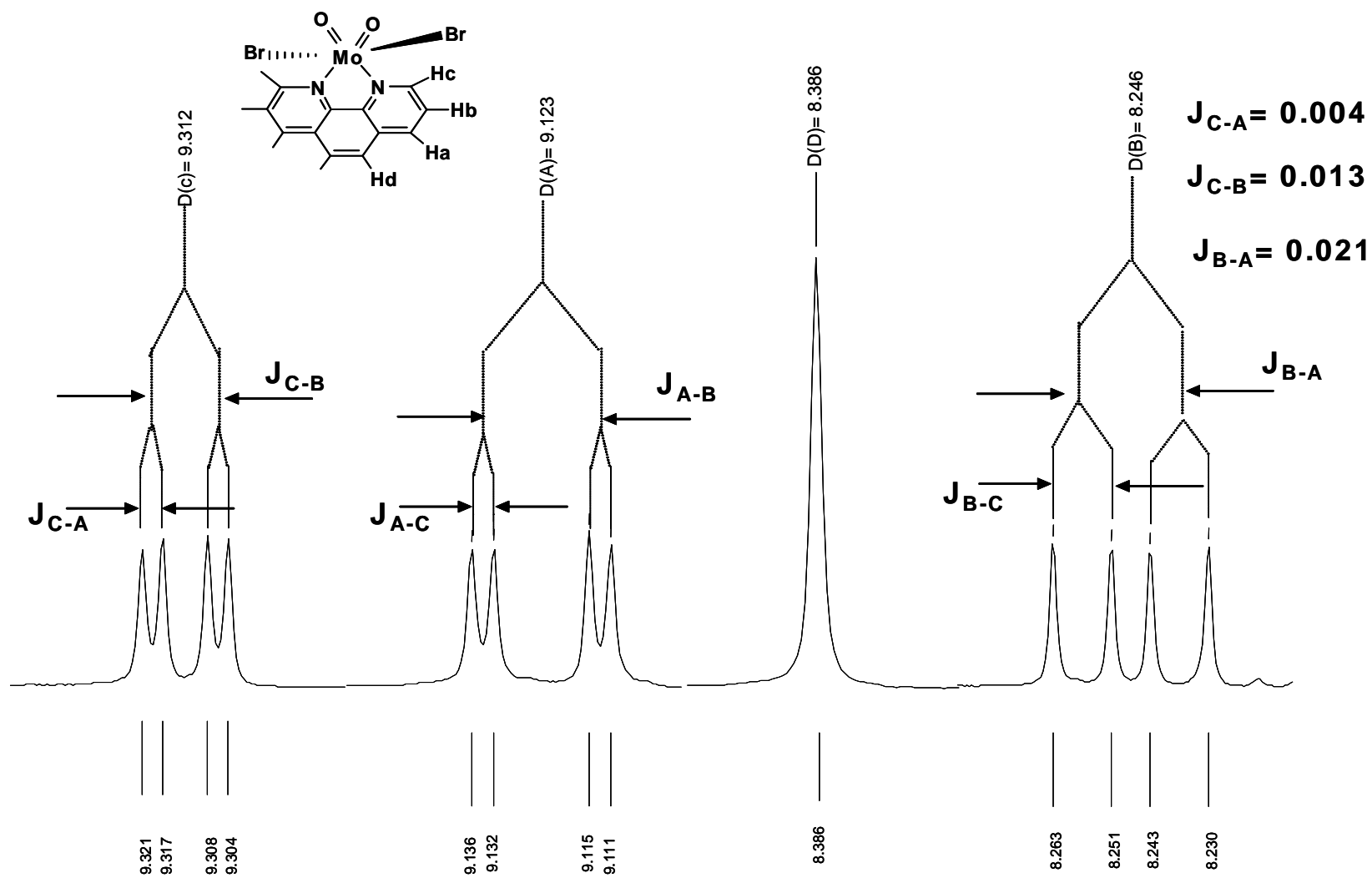
# ESPECTRO INFRAROJO Mo<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-1,10-Phen



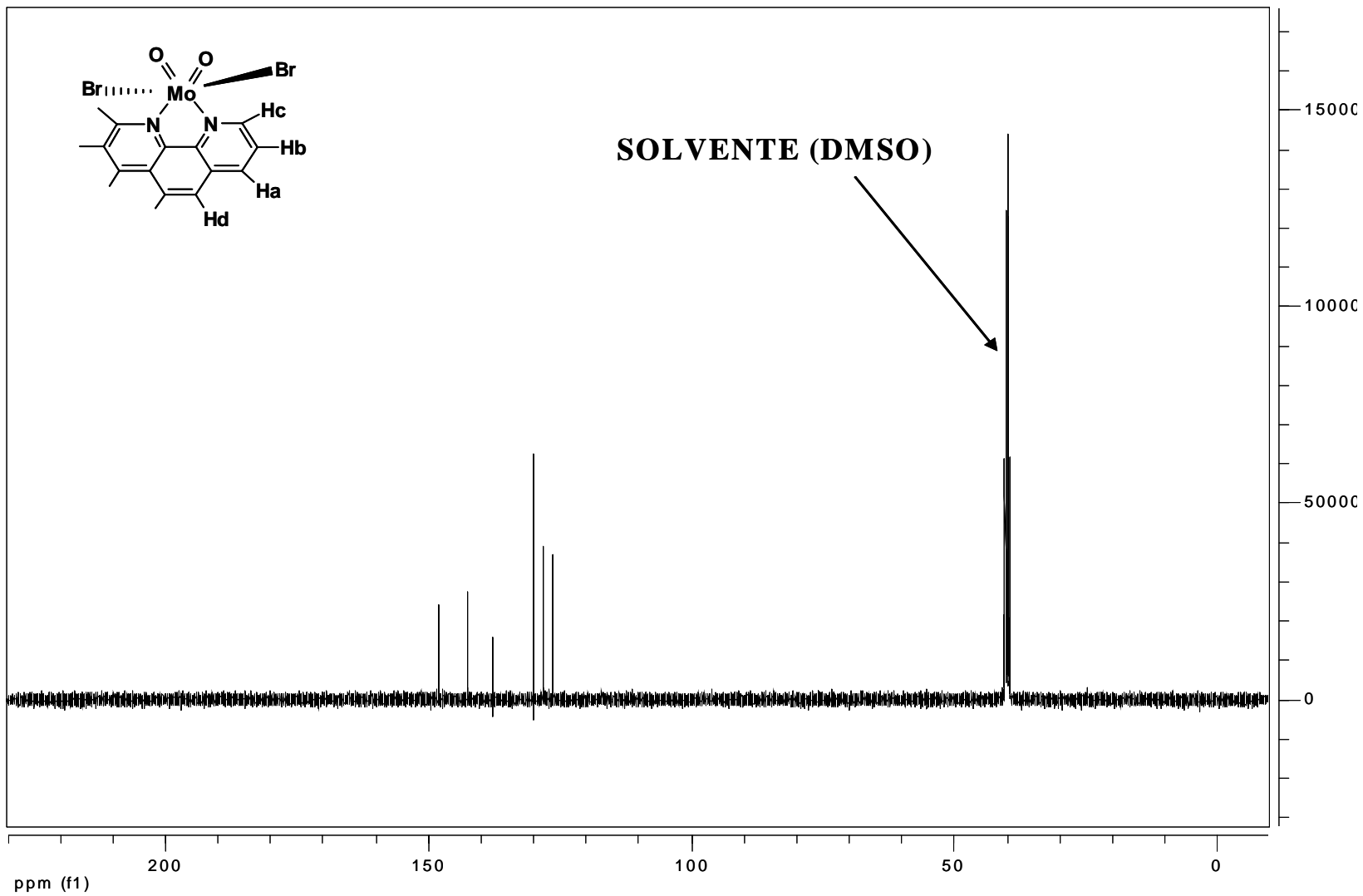
ESPECTRO RMN  $^1\text{H}$  Mo $^{\text{VI}}$ O $_2$ Br $_2$ -1,10-Phen



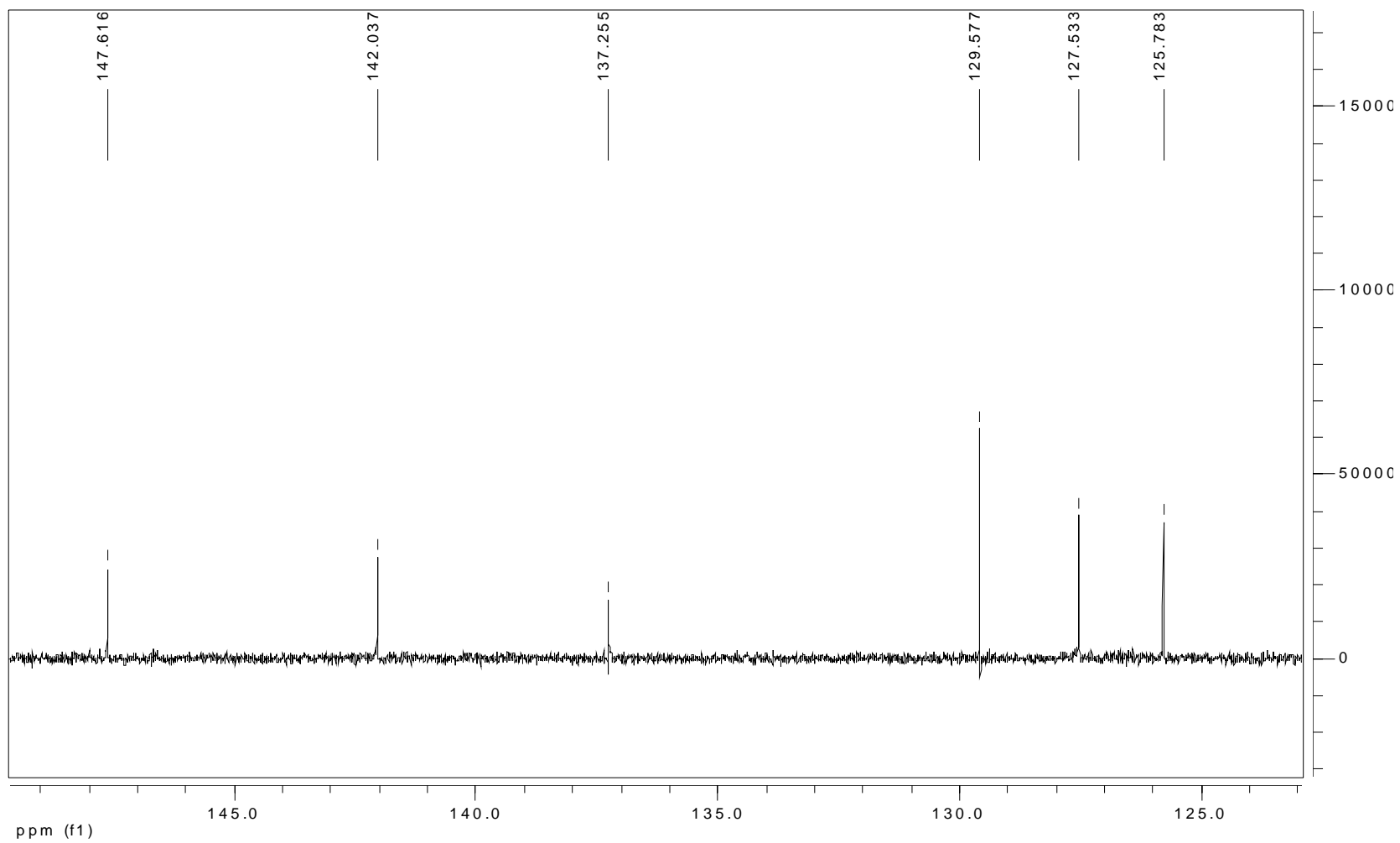
ESPECTRO RMN  $^1\text{H Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$



ESPECTRO RMN  $^{13}\text{C}$   $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{Br}_2\text{-1,10-Phen}$

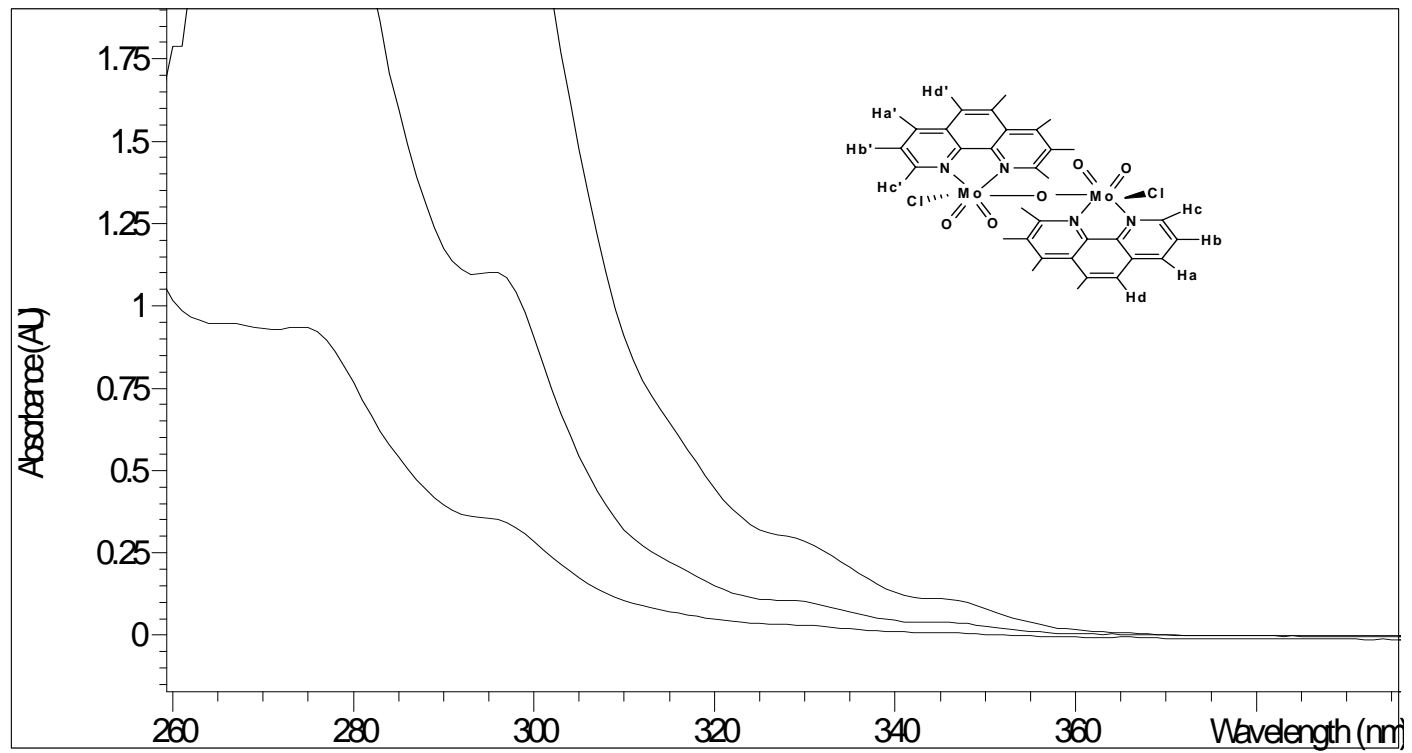


ESPECTRO RMN  $^{13}\text{C}$  Mo<sup>VI</sup>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>-1,10-Phen

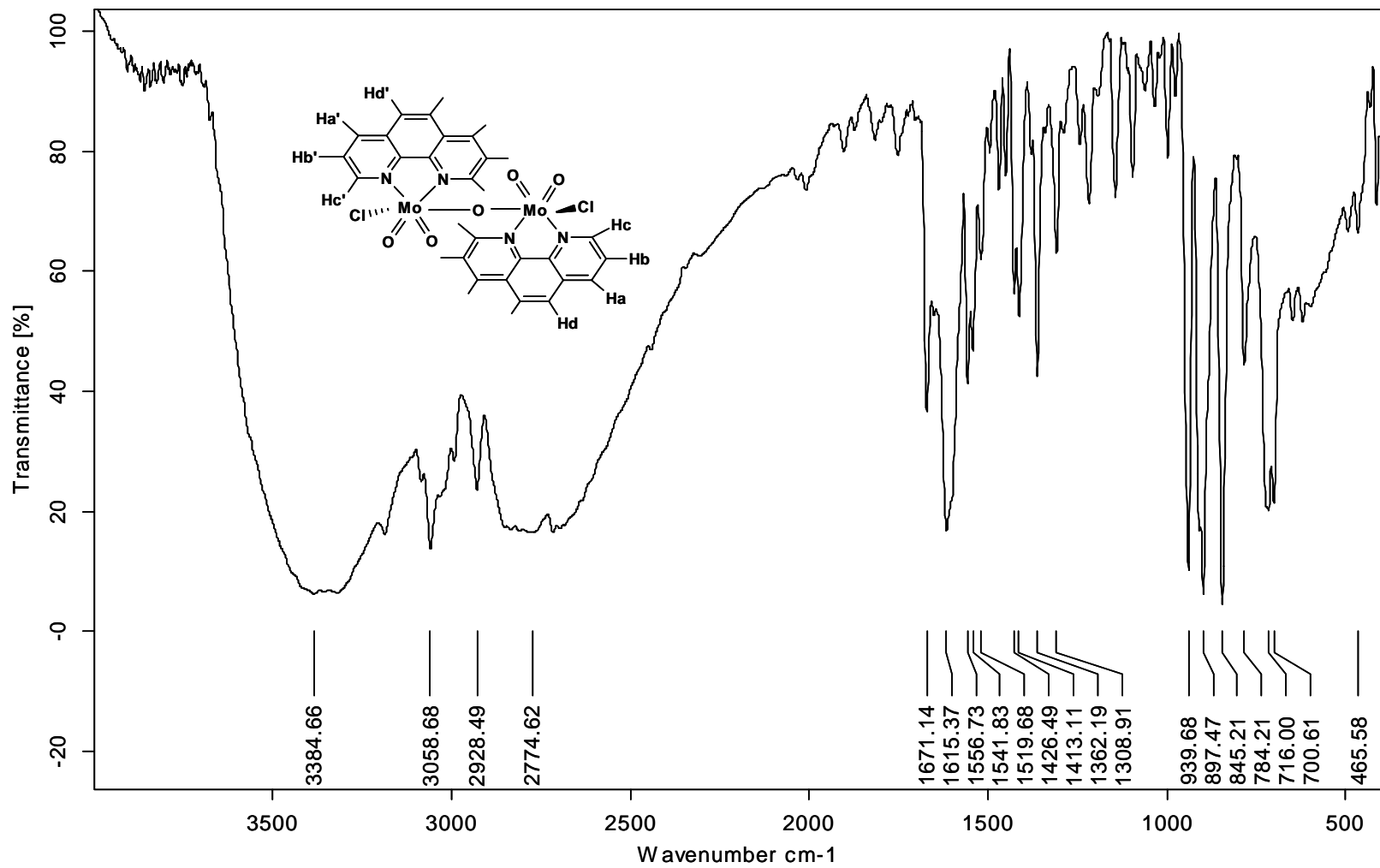


### ANEXO 3. ESPECTROS COMPLEJO $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2-(1,10\text{-Phen})_2$

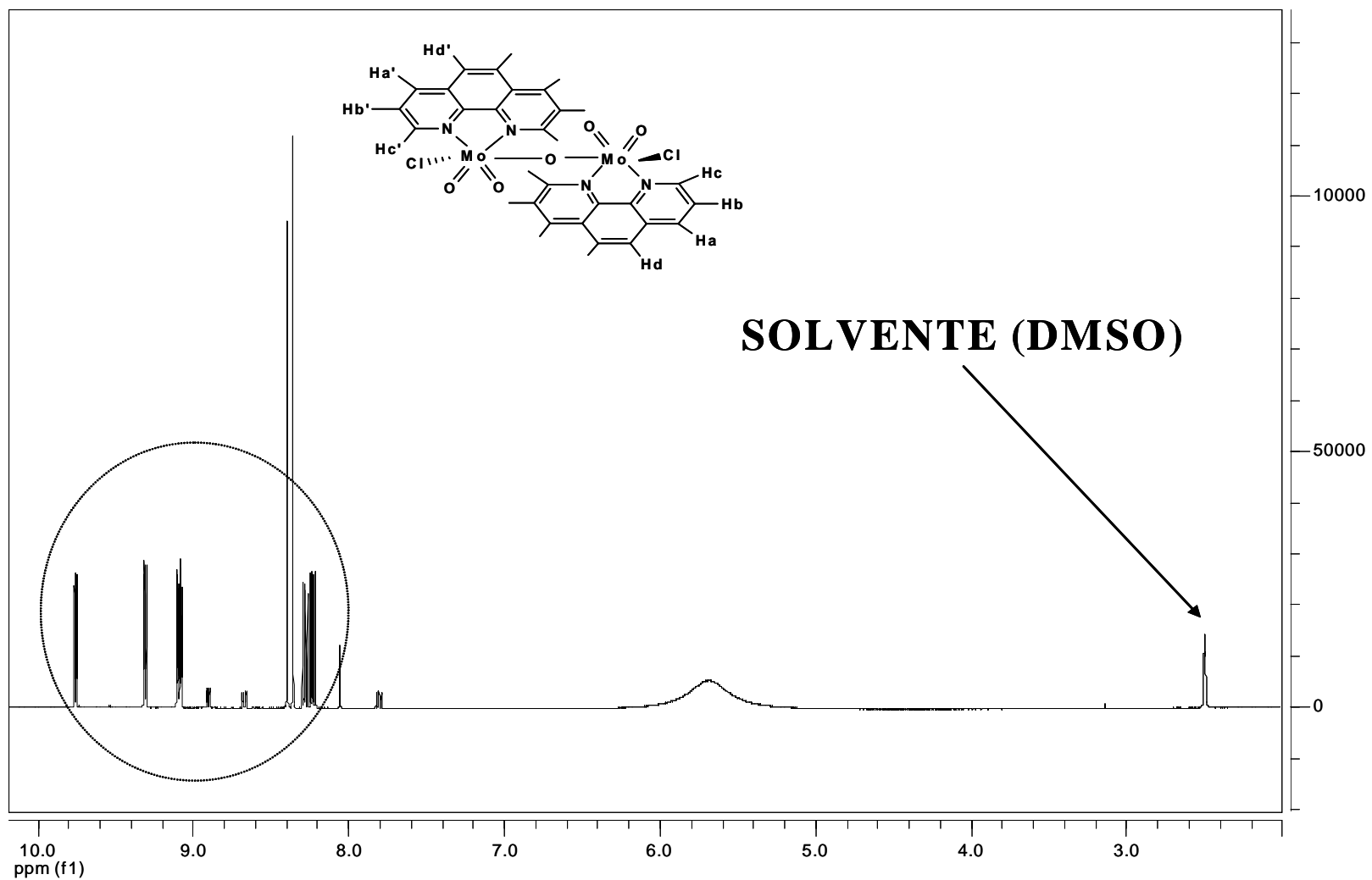
#### ESPECTRO UV-VIS (DMSO)



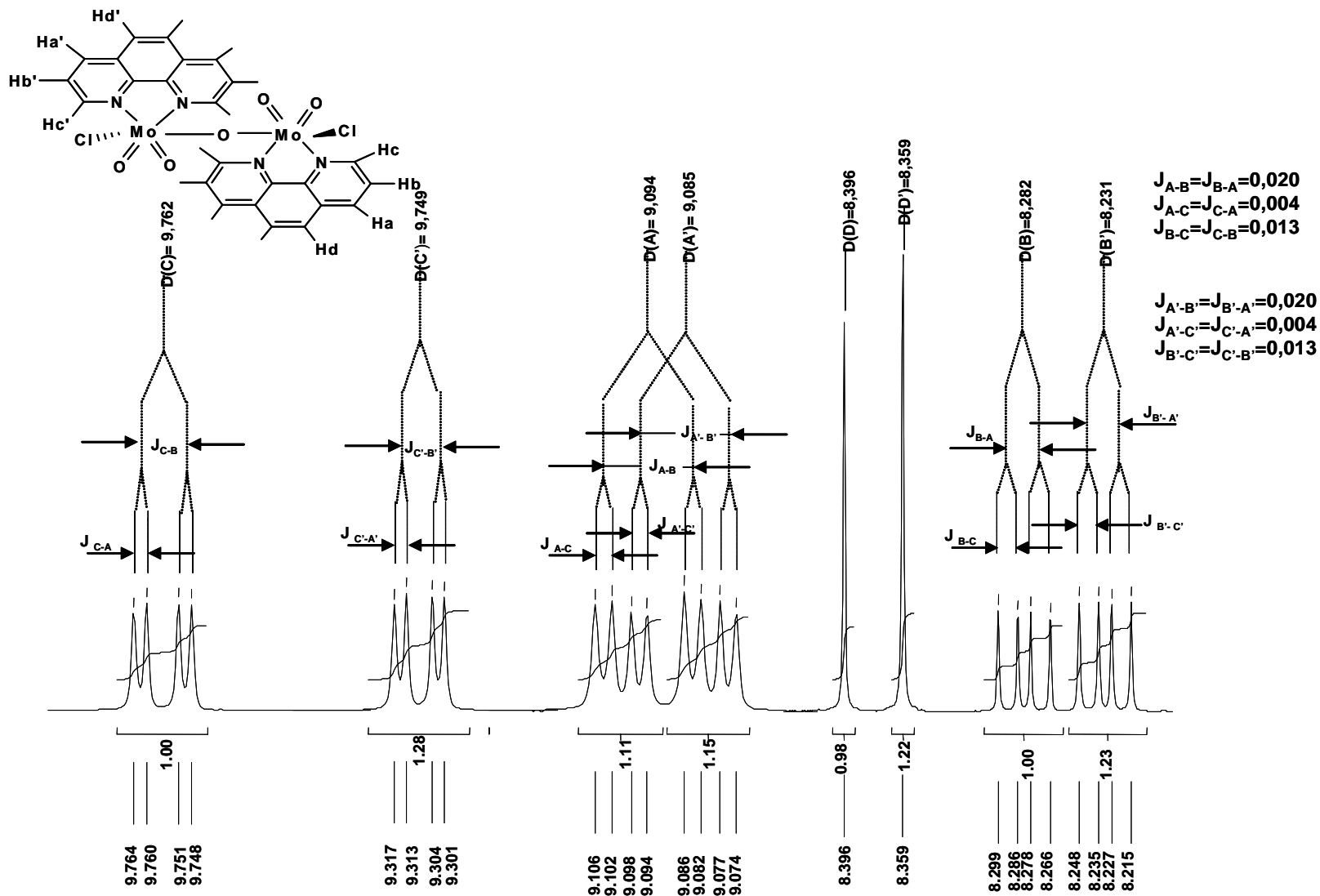
ESPECTRO INFRAROJO  $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2-(1,10\text{-Phen})_2$



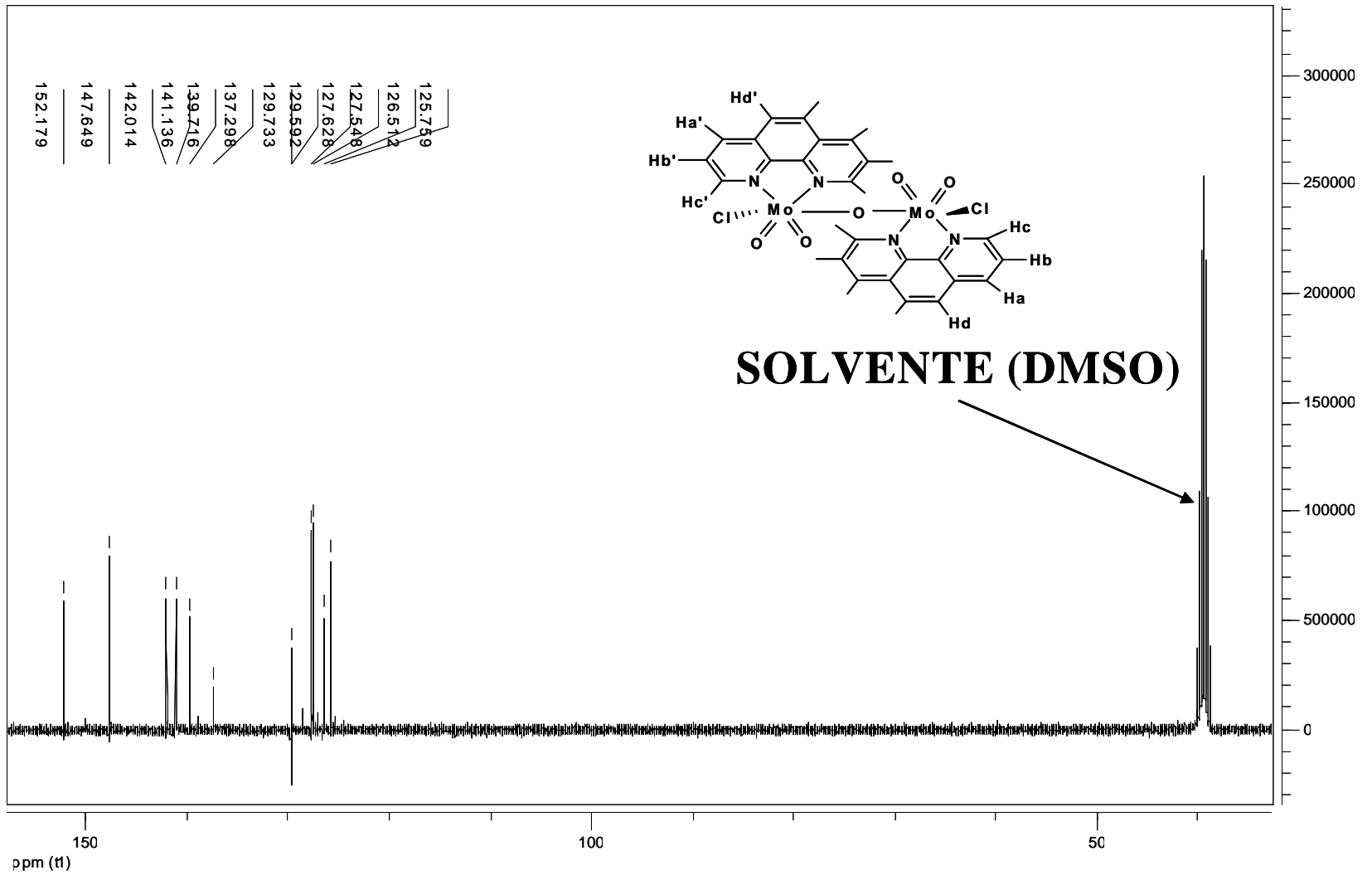
ESPECTRO RMN  $^1\text{H}$   $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-}(1,10\text{-Phen})_2$



ESPECTRO RMN  $^1\text{H}$   $\text{Mo}_2\text{V}^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-(1,10-Phen)}_2$



ESPECTRO RMN  $^{13}\text{C}$   $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-(1,10-Phen)}_2$



ESPECTRO RMN  $^{13}\text{C}$   $\text{Mo}_2^{\text{VI}}\text{O}_5\text{Cl}_2\text{-(1,10-Phen)}_2$

