

*“Estudio del Efecto de Ligandos N-Heterocíclicos Insaturados en la Oxo-
Transferencia Fotoinducida por Complejos del Tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n/\text{TiO}_2$.”*

Nelson Jair Castellanos Márquez

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ciencias
Escuela de Química
Bucaramanga
2011

*“Estudio del Efecto de Ligandos N-Heterocíclicos Insaturados en la Oxo-
Transferencia Fotoinducida por Complejos del Tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n/\text{TiO}_2$.”*

NELSON JAIR CASTELLANOS MÁRQUEZ

Tesis presentada en cumplimiento parcial de los requisitos para optar el Título de:
Doctor en Química

Directores:

Dr. Edgar Alberto Páez Mozo

Dr. Fernando Martínez Ortega

Dr. Henri Arzoumanian

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2011

AGRADECIMIENTOS

El trabajo experimental recogido en esta Memoria se ha realizado en el Centro de Investigaciones en Catálisis de la Universidad Industrial de Santander en Bucaramanga-Colombia, bajo la dirección del Dr. Edgar Páez Mozo y el Dr. Fernando Martínez Ortega, y en el grupo Chirotechnologies: Catalyse et Biocatalyse de la Université Paul Cézanne en Marsella-Francia, bajo la dirección del Dr. Henri Arzoumanian, a quienes quiero agradecer su apoyo, dedicación y esfuerzo para sacar adelante esta tesis doctoral.

Agradezco a la Universidad Industrial de Santander y a Colciencias a través del programa Doctorados nacionales, por las becas de sostenimiento recibidas.

Igualmente a los programas de intercambio académico Colombia-Francia, ECOSNORD (CO4PO3) y BOMPLAND 2007-2008 auspiciados por la embajada de Francia en Colombia, por la financiación y apoyo en mis experiencias en Francia.

A los proyectos de financiación y movilidad de la Vicerectoría de Investigaciones de la UIS, pilar importante para el desarrollo y publicación de este trabajo.

Agradezco la confianza recibida como estudiante de postgrado en el CICAT, por los profesores Sonia Giraldo, Marta Niño y Aristóbulo Centeno, y a cada uno de los miembros del CICAT, con quienes compartí excelentes momentos académicos y de formación personal.

Expreso mi inmensa gratitud al Dr. Henri Arzoumanian en Francia por su acogida, paciencia y adopción en ese difícil proceso de adaptación en una nueva cultura y por su rigurosa y estricta formación científica en la síntesis de materiales.

Al Dr. Fabio Ziarelli por los innumerables análisis RMN de estado sólido, punto clave en el desarrollo de este trabajo, al Dr. Christian Roussel por sus aportes

incondicionales desde el grupo Chirotechnologies, a Gabriel Cannard por su apoyo en las mediciones por Electroquímica, con cada uno inmensamente agradecido.

A mis amigos en Francia, Federico, Cyril, Swanni, Chyntia, Laurent, Serena, Michelle, Christian, Ricardo, gracias por sus experiencias y compañía.

A la participación y colaboración indispensable de Johan Avendaño en el CICAT.

A mis compañeros y amigos de andanzas de la UIS (John, Oveimar, Ciro, Nando, Chepe, Jorge Orrego y a los que olvido también), los cuales hacen parte importante de esta época como doctorando.

A mi familia (Jorge, Graciela, Marlon, Laura) gracias por estar ahí siempre.

A mi hijo, Diego Alejandro, sin ti nada sería igual.

A mi amiga, esposa y compañera Tatiana Flórez por su colaboración, paciencia, esfuerzo y amor, quien me ha acompañado incondicionalmente en este oscuro túnel y en la búsqueda de una luz que ilumine nuestro futuro. Eres esa luz de inspiración matutina que todo lo merece.

A todos, mil gracias.

Dedicado a:

Dios, mi Familia y en especial,

*a esa hermosa mujer que Dios puso en este difícil camino y que ha estado
compartiendo de lleno este trabajo,*

Tatiana Flórez.

*“Vivir no es sólo existir,
sino existir y crear,
saber gozar y sufrir
y no dormir sin soñar.
Descansar, es empezar a morir”*

Gregorio Marañón

DIVULGACIÓN

Los resultados y conclusiones observados en el desarrollo de esta tesis doctoral, han sido expuestos y sometidos a evaluación nacional e internacional en diferentes eventos académicos y revistas científicas.

Publicaciones:

Nelson J. Castellanos, Fernando Martínez O., Edgar A. Páez-Mozo, Fabio Ziarelli and, Henri Arzoumanian. *Bis-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetate bound to Titania and complexed to Molybdenum Dióxido as a Bidentate N,N'-Ligand. Direct Comparison with a Bipyridyl Analog in a Catalytic Arylalkane Oxidation by O₂*. Inorganic Chemistry, **2011**, (sometido).

Henri Arzoumanian, Nelson J. Castellanos, Fernando Martínez O., Edgar A. Páez-Mozo and Fabio Ziarelli. *Silicon-Assisted Direct Covalent Grafting on Metal Oxide Surfaces: Synthesis and Characterization of Carboxylate N,N'-Ligands on TiO₂*. Eur. J. Inorg. Chem. **2010**, 1633–1641.

Comunicaciones en Simposios y Congresos

Nelson J. Castellanos, Jorge Orrego, Fernando Martínez O., Edgar Páez-Mozo, Henri Arzoumanian. *Anclaje Covalente de Complejos de dioxomolibdeno al TiO₂ mediante reacciones de transesterificación y evaluación catalítica*. XXII CICAT – Congreso Iberoamericano de Catálisis, Viña del mar, Chile. Septiembre 5-10 de **2010**.

Nelson J. Castellanos, Johan Avendaño, Jorge Orrego, Enrique Mejía, Fernando Martínez, Edgar Páez-Mozo y Henri Arzoumanian. *Foto-oxidación de Arilalcanos por el Sistema MoO₂-Cl₂-2,2'-bipiridina 4,4'-dicarboxilato/TiO₂*. VI Simposio Colombiano de Catálisis. Medellín-Colombia. Octubre 27-30, **2009**.

Nelson J. Castellanos, Carlos Páez, Fernando Martínez, Fabio Ziarelli, G. Agrifoglio, Edgar Páez-Mozo and Henri Arzoumanian. *Anchoring Covalently Homogeneous Catalysts on TiO₂ Generates Synergic Effects in O₂ Activation. Case of a Mo-Dioxo Complex*. 10^o International Symposium Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation. San Servolo, Venecia-Italia. Julio 20-25, **2008**.

Tesis de pregrado

Johan Avendaño, Fernando Martínez (Dir.), Edgar Páez-Mozo (Dir.), Nelson Castellanos (co-Dir). *Foto-oxidación de Arilalcanos por el Sistema MoO₂-Cl₂-2,2'-bipiridina 4,4'-dicarboxilato/TiO₂*. Tesis de Grado, Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, **2010**.

Participación en otras publicaciones

Carlos A, Páez, Oscar Lozada, Nelson J. Castellanos, Fernando Martínez, Fabio Ziarelli, G. Agrifoglio, Edgar Páez-Mozo and Henri Arzoumanian. *Arylalkane photo-oxidation under visible light and O₂ catalyzed by Molybdenum(VI) dioxodibromo (4,4'-dicarboxylato-2,2'-bipyridine) anchored on TiO₂*. Journal of Mol. Catal. A: Chem. 299 (**2009**) 53–59.

Carlos A, Páez, Nelson J. Castellanos, Fernando Martínez, Fabio Ziarelli, G. Agrifoglio, Edgar Páez-Mozo and Henri Arzoumanian. *Oxygen atom transfer photocatalyzed by Molybdenum(VI) dioxodibromo-(4,4'-dicarboxylate-2,2'-bipyridine) anchored on TiO₂*. Catalysis Today 133–135 (**2008**) 619–624.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	29
PARTE I. CONTEXTO GENERAL Y ESTADO DEL ARTE	32
1. ASPECTOS GENERALES	33
1.1. Importancia y origen de la unidad catalítica metal-oxígeno .	34
1.2. Actividad y estabilidad en complejos de dioxo-molibdeno.	36
1.3. Reactividad y utilidad del óxido de titanio como fotocatalizador.	42
1.4. Sistemas híbridos dioxo-Mo-Ligando/Soportes Inorgánicos.	43
1.5. Referencias.	47
PARTE II. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	53
2. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE DIOXO-Mo CON LIGANDOS N-HETEROCÍCLICOS INSATURADOS.	54
2.1. Síntesis y caracterización de ligandos N-heterocíclicos Insaturados.	55
2.1.1. Síntesis y propiedades de ligandos bispirazolidínicos.	55
2.1.2. Síntesis y caracterización de ligandos bipyridínicos.	61
2.2. Síntesis y caracterización de complejos de dioxo-Molibdeno.	67
2.3. Referencias.	76
3. ANCLAJE COVALENTE DE COMPLEJOS DE DIOXO-Mo SOBRE TiO₂	82
3.1. Anclaje covalente de ligandos N-carboxilatos sobre TiO ₂ , asistido por reacciones de sililación y transesterificación.	83
3.1.1. Anclaje covalente de ácido acético.	86
3.1.2. Anclaje covalente de ácido isonicotínico.	88

3.2.	Anclaje covalente del ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico y su complexación con MoO ₂ Cl ₂ .	91
3.3.	Anclaje covalente del ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acético y complexación con MoO ₂ Cl ₂ .	100
3.4.	Referencias.	106
4.	ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE COMPLEJOS DE DIOXO-Mo LIBRES Y SOPORTADOS EN ÓXIDO DE TITANIO.	108
4.1.	Análisis por Voltametría Cíclica de complejos de dioxo-Mo en solución.	109
4.2.	Análisis por Voltametría Cíclica de complejos de dioxo-Mo anclados sobre el TiO ₂ .	115
4.3.	Factibilidad termodinámica de transferencia electrónica para el sistema MoO ₂ -Cl ₂ -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/TiO ₂ .	122
4.4.	Referencias.	127
5.	REACCIONES DE OXO-TRANSFERENCIA FOTOINDUCIDA.	130
5.1.	Foto-oxidación de arilalcanos por complejos de dioxo-Mo-con ligandos bipiridinas, libres y anclados al TiO ₂ .	131
5.2.	Efecto del ligando en la foto-oxidación de etilbenceno por complejos de dioxo-Mo libres y anclados al TiO ₂ .	138
5.3.	Transferencia de átomos de oxígeno por un mecanismo de transferencia electrónica foto-inducida.	145
5.4.	Referencias.	150
6.	CONCLUSIONES.	153
6.1.	Conclusiones.	154
6.2.	Perspectivas.	172
PARTE III.	SECCIÓN EXPERIMENTAL Y ANEXOS.	153
7.	PARTE EXPERIMENTAL: PROCEDIMIENTOS.	157
7.1.	Reactivos.	158

7.2.	Análisis Instrumental.	158
7.3.	Síntesis de ligandos bispirazolidínicos.	160
7.3.1.	Ácido bis(3,5-dimetilpirazol-1-il) acético (1).	160
7.3.2.	Éster metílico del ácido bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético (2).	160
7.3.3.	Éster trimetilsilil del ácido bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético (3).	161
7.4.	Síntesis de ligandos bipyridínicos.	161
7.4.1.	Ácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina. (4).	161
7.4.2.	4,4'-dicarbometoxi-2-2'-bipiridina (5).	162
7.4.3.	4,4'-dicarbotrimetilsililato-2-2'-bipiridina (6).	162
7.5.	Síntesis de los complejos de dioxomolibdeno libres.	163
7.5.1.	MoO ₂ Cl-bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acetato (7).	163
7.5.2.	MoO ₂ Cl ₂ -4,4'-dicarbometoxi- 2,2'-bipiridina. (8).	163
7.5.3.	MoO ₂ Cl ₂ -4,4'-dicarbotrimetilsilil- 2,2'-bipiridina (9).	163
7.6.	Anclaje covalente de Ligandos N-carboxilatos sobre TiO ₂ .	164
7.6.1.	Reacción de trimetilsilil acetato con TiO ₂ .	164
7.6.2.	Reaccion de trimetilsililación de TiO ₂ con hexametildisilaxane.	164
7.6.3.	Reacción del ácido acético con TiO ₂ trimetilsililado (11).	165
7.6.4.	Reacción de trimetilsililación de ácido isonicotínico.	165
7.6.5.	Reacción del ácido isonicotínico con TiO ₂ trimetilsililado (11).	165
7.6.6.	Reacción de trimetilsililación del ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico (4).	166
7.6.7.	Reacción del ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico (4) con TiO ₂ trimetilsililado (11).	166
7.6.8.	Reacción de 4,4'-dicarbotrimetilsililato-2-2'-bipiridina (6) con TiO ₂ .	166

7.7.	Anclaje covalente de complejos de dioxomolibdeno con ligandos bipyridínicos sobre TiO ₂ .	167
7.7.1.	Reacción de MoO ₂ Cl ₂ -4,4'-dicarbotrimetilsililato-2,2'-bipiridina con TiO ₂ . (Método A)	167
7.7.2.	Reacción entre MoO ₂ Cl ₂ y el ligando anclado 2,2'-bipiridina-4,4'- dicarboxilato/ TiO ₂ (14). (Método B)	167
7.8.	Anclaje covalente de complejos de dioxo-Mo con ligandos bipyrazolidínicos sobre TiO ₂ .	167
7.8.1.	Reacción del ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il)acético (1) con TiO ₂ trimetilsililado (11).	167
7.8.2.	Reacción del bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il) acetato/TiO ₂ (16) con MoO ₂ Cl ₂ (THF).	168
7.9.	Estudio electroquímico por voltametría cíclica.	168
7.9.1.	Determinación del potencial redox de complejos en solución.	168
7.9.2	Determinación del potencial redox de complejos anclados sobre TiO ₂ .	169
7.10.	Reacciones de foto-oxidación.	169
7.10.1.	Foto-oxidación de etilbenceno.	169
7.10.2.	Foto-oxidación de difenilmetano	170
7.11.	Referencias.	170
8.	BIBLIOGRAFIA	172
9.	ANEXOS	186

Lista de Figuras

		Pág.
Fig. 1.	Estructura del complejo dioxo-dicloro-Molibdeno (MoO_2Cl_2).	34
Fig. 2.	Estructuras de los primeros óxidos organometálicos.	34
Fig. 3.	Estructuras de los centros de Mo (VI) de diferentes familias de oxo-transferasas.	35
Fig. 4	Efecto del ligando en la oxidación de PPh_3 .	39
Fig. 5.	Oxidación de PPh_3 en presencia del complejo MoO_2Br_2 -4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina libre y anclado sobre TiO_2 .	45
Fig. 6.	Estructura tipo bote formada por ligandos escorpionatos en complejos del tipo $\text{RR}'\text{B}(\mu\text{-pz})_2\text{ML}_n$.	55
Fig. 7.	Ligandos heteroescorpionatos basados en bis-(pirazol-1-il)metano con sustituyentes acetato, ditioacetato y etóxido.	56
Fig. 8.	Estructura del ligando 2,2'-bipiridina. (a) Estructura de la 2,2'-bipiridina con diferentes sustituyentes en la posición 4,4'. (b) Disposición geométrica de la bipiridina antes y después del proceso de quelación.	61
Fig. 9.	Espectro RMN ^1H de 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (2) en CD_3OD .	65
Fig. 10.	Espectros RMN- ^{13}C CP-MAS de los ligandos 4,4-dicarboxi-2,2'-bipiridina (4), 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (5) y 4,4'-dicarboxitrimetilsilil-2,2'-bipiridina (6).	66
Fig. 11.	Confórmeros cis y trans de las 2,2'-bipiridina disustituidas (5) y (6).	67
Fig. 12.	Espectro IR (KBr) de A. Ácido bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético (1) y B. MoO_2Cl -bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acetato (7).	70
Fig. 13.	RMN- ^1H del ácido bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético (1) y MoO_2Cl -bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acetato (7)	71
Fig. 14.	Estructuras de los dioxo complejos (8) y (9) sintetizados en este trabajo.	73

Fig. 15.	Espectro absorción Uv-vis de los dioxo-dicloro-molibdeno- 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (8) y dioxo-dicloro-molibdeno-4,4'-dicarboxitrimetilsilil-2,2'-bipiridina (9).	74
Fig. 16.	Espectro IR (KBr) de A. 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (3) y B. MoO ₂ Cl ₂ -4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (5)	75
Fig. 17.	Anclaje covalente a través de unidades silano como intermediarios.	83
Fig. 18.	Tipos de enlace para el grupo carboxilato sobre la superficie del TiO ₂ . A.Quimisorción disociativa. B. Enlace covalente.	85
Fig. 19.	Espectro RMN- ¹³ C CP-MAS de (a) (CH ₃) ₃ Si-OOCCH ₃ , (b) producto (10) por el método A y (c) producto (10) por el método B.	87
Fig. 20.	Espectro RMN- ¹³ C CP-MAS de: (a) Mezcla mecánica de ácido isonicotínico y TiO ₂ , (b) producto (13) y (c). Una superposición del producto (13) y la mezcla mecánica. *Bandas de rotación.	90
Fig. 21.	Perfil termogravimétrico obtenido para el sistema Ti-O-Si-(CH ₃) ₃ y el isonicotinato/TiO ₂ en el rango de temperaturas entre 30 y 700°C.	91
Fig. 22.	Espectro RMN- ¹³ C CP-MAS de (6), (9) y (15) por el método A.	93
Fig. 23.	Espectro FT-IR (KBr) del complejo MoO ₂ Cl ₂ -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/TiO ₂ (15).	94
Fig. 24.	Perfil termogravimétrico obtenido para el sistema MoO ₂ Cl ₂ -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/TiO ₂ (15).	95
Fig. 25.	Espectro RMN- ¹³ C CP-MAS del ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico (4), producto (14) y producto (15) por el método B. (o) ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico libre. (*) Bandas de rotación.	97
Fig. 26.	Espectro FT-IR (KBr) del complejo MoO ₂ Cl ₂ -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/TiO ₂ (15) obtenido por el método B.	98
Fig. 27.	Perfil termogravimétrico para el sistema MoO ₂ Cl ₂ -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/TiO ₂ (15) obtenido por el método B.	99
Fig. 28.	Formación del complejo tridentado N.N,O- en presencia del ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acético (1).	100

Fig. 29.	Espectro IR (KBr) del sistema MoO_2Cl_2 -Bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il)acetato anclado sobre TiO_2 .	102
Fig. 30.	Espectro RMN- ^{13}C CP-MAS de una mezcla mecánica del ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acético (1) + TiO_2 y del ácido anclado (16).	103
Fig. 31.	Espectro RMN- ^{13}C CP-MAS del complejo bidentado anclado (17) vs el complejo heteroescorpionato (7).	104
Fig. 32.	Complejos de dioxo-Mo analizados por voltametría cíclica en solución.	109
Fig. 33.	Voltamograma cíclico para soluciones 0.1 M de $\text{NBu}_4\text{-PF}_6$ en Acetonitrilo . Determinación del rango de Trabajo bajo estas condiciones.	110
Fig. 34.	Voltamograma cíclico para soluciones 0.1 M de $\text{NBu}_4\text{-PF}_6$ en Acetonitrilo con los ligandos. a) 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina. b) ácido bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético.	110
Fig. 35.	Voltamograma cíclico para el complejo dioxo-Mo (8) en CH_3CN . a) Rango de trabajo completo. b) Rango de trabajo donde la unidad MoO_2 es reducida.	111
Fig. 36.	Diferencia entre un voltamograma oxidación-reducción y reducción- oxidación para el complejo de dioxo-Mo (8) en acetonitrilo.	113
Fig. 37.	Voltamograma cíclico para el complejo $\text{MoO}_2\text{Cl-}[(\text{bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-yl)-acetato}]$ (7) en acetonitrilo.	114
Fig. 38.	Fotografías SEM de los electrodos TiO_2/ITO y $\text{Mo-TiO}_2/\text{ITO}$ preparados.	116
Fig. 39.	DRX observados para: a) TiO_2 P-25 y b) MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/ TiO_2 (15).	117
Fig. 40.	DR-X observado para los electrodos de ITO. a) TiO_2/ITO y b) $\text{Mo-TiO}_2/\text{ITO}$.	118
Fig. 41.	Análisis por espectroscopía EDX para los electrodos de ITO. a) TiO_2/ITO y b) $\text{Mo-TiO}_2/\text{ITO}$.	119
Fig. 42.	Voltamograma obtenido en una solución 0.1M de $\text{NBu}_4\text{-PF}_6$ en CH_3CN . Como electrodo de trabajo se usó una placa de ITO.	119

Fig. 43.	Voltamograma cíclico para los electrodos de ITO e TiO ₂ /ITO en soluciones 0.1M de NBu ₄ -PF ₆ en CH ₃ CN.	120
Fig. 44.	Voltamograma cíclico para los electrodos de ITO, TiO ₂ /ITO y Mo-TiO ₂ /ITO en soluciones 0.1M de NBu ₄ -PF ₆ en CH ₃ CN.	121
Fig. 45.	Arilalcanos evaluados en la TAO por complejos de dioxo-Mo libres y anclados sobre TiO ₂ .	130
Fig. 46.	Oxidación de etilbenceno en acetonitrilo. Moles de acetofenona/mol MoO ₂ en función del tiempo.	133
Fig. 47.	Foto-oxidación de 1,2-difenilmetano por los complejos libre (8) y anclado (15) en acetonitrilo a temperatura ambiente y presión atmosférica.	137
Fig. 48.	Representación esquemática de los ligandos usados para el estudio comparativo en la TAO hacia etilbenceno.	139
Fig. 49.	Complejos de dioxo-Mo utilizados en el estudio comparativo de TAO hacia etilbenceno.	140
Fig. 50.	Oxidación de etilbenceno por complejos de dioxo-Mo (7) y (8) en fase homogénea.	141
Fig. 51.	Complejos de dioxo-Mo anclados al TiO ₂ y utilizados en el estudio comparativo de TAO hacia etilbenceno.	142
Fig. 52.	Formación de acetofenona por complejos dioxo-Mo anclados (15) y (17).	142
Fig. 53.	Espectro continuo para la lámpara de halógeno de 125 W (Osram).	145
Fig. 54.	Representación esquemática de la interacción entre orbitales del TiO ₂ y el grupo carboxilato del ligando.	147

Lista de Tablas

		Pág.
Tabla 1.	Sililación del ácido bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético (7) a diferentes condiciones.	58
Tabla 2.	Vibraciones observadas en el espectro FT-IR (KBR) de la 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (4), 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (5) y 4,4'-dicarboxitrimetilsilil-2,2'-bipiridina (6).	64
Tabla 3.	Resumen de IR y RMN ¹ H de los dioxo-Mo complejos (8) y (9).	75
Tabla 4.	Potencial de Reducción catódico de complejos de dioxo-Mo (VI) analizados.	111

Listado de Esquemas

		Pág.
Esq. 1.	Proceso de oxo-transferencia por complejos biomiméticos de dioxomolibdeno.	37
Esq. 2.	Concepto de oxo-espectador	37
Esq. 3.	a. Diagrama de orbital molecular de la unidad MoO ₂ y MoO. b. Mecanismo propuesto para TAO hacia fosfinas por complejos Mo ^{VI} O ₂ L _n .	38
Esq. 4.	Efecto proximidad planteado para explicar la oxidación de fosfinas con complejos iónicos del tipo MoO ₂ (SCN) ₄ .	39
Esq. 5.	Síntesis de 4,4'-diterbutil-2,2'-bipiridina-ditiociano-dioxo-Mo (VI).	40
Esq. 6.	Proceso de oxo-transferencia con formación de dímeros.	41
Esq. 7.	Mecanismo general del proceso de Fotocatálisis en Semiconductores. (a) Fotogeneración del par electrón/hueco; (b) Reducción del aceptor de electrones; (c) Oxidación del donador de electrones en la superficie del semiconductor; (d) y (e) Proceso de recombinación electrón-hueco.	42
Esq. 8.	Materiales mesoporosos modificados con complejos de dioxomolibdeno	44
Esq. 9.	Procedimiento usado en la síntesis de ligandos heteroescorpionatos.	57
Esq. 10.	Síntesis de trimetilsililato de bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il)-acético (3).	58
Esq. 11.	Bis-trimetilsilil-urea en presencia de CH ₂ Cl ₂	59
Esq. 12.	Sililación del ácido bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético (1) en CH ₂ Cl ₂ .	59
Esq. 13.	Esquema de sililación del ácido bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético en presencia de un disolvente no polar.	60
Esq. 14.	Procedimiento empleado para la síntesis de bipiridinas disustituidas: 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (4), 4,4'-	

	dicarbometoxi-2,2'-bipiridina(5) y 4,4'- dicarboxitrimetilsilil-2,2'-bipiridina (6).	62
Esq. 15.	Procedimiento de síntesis de complejos de dioxo-Mo en fase acuosa.	68
Esq. 16.	Síntesis de complejos de dioxo-Mo en condiciones anhidras.	69
Esq. 17.	Esquema de la reacción entre el ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acético (1) y MoO ₂ Cl ₂ .	69
Esq. 18.	Comportamiento inesperado de ligandos bispirazolidínicos al reaccionar con MoO ₂ Cl ₂ .	72
Esq. 19.	Anclaje covalente en TiO ₂ asistido por derivados trimetilsililados.	84
Esq. 20.	Anclaje covalente de ácido acético en TiO ₂ .	86
Esq. 21.	Anclaje covalente de ácido isonicotínico en TiO ₂ .	89
Esq. 22.	Anclaje fallido por el método A del ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico en TiO ₂	88
Esq. 23.	Anclaje covalente por el método A del Complejo MoO ₂ Cl ₂ -2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxilato en TiO ₂ .	92
Esq. 24.	Anclaje covalente por el método B del Complejo MoO ₂ Cl ₂ -2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxilato en TiO ₂ .	96
Esq. 25.	Anclaje fallido del ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acético (1) en TiO ₂ .	101
Esq. 26.	Anclaje covalente del ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acético (1) en TiO ₂ .	101
Esq. 27.	Esquema de formación de dímeros Mo(V) a partir de la reducción de la unidad Mo(VI).	111
Esq. 28.	Posibles estructuras propuestas que favorecen la reversibilidad de la unidad Mo(VI) a Mo(V) en el complejo (7).	115
Esq. 29.	Representación esquemática de un proceso de transferencia electrónica fotoinducida.	118
Esq. 30.	Representación de un proceso de TEF en sistemas amino-carbonilo.	119

Esq. 31.	Diagrama de niveles de energía relativo para el sistema MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/ TiO_2	124
Esq. 32.	Proceso de Transferencia Electrónica Fotoinducida en el sistema MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/ TiO_2 . 1. Transferencia electrónica por efecto de la luz UV-vis. 2. Transferencia electrónica desde la BC al orbital LUMO ($\Delta G_{\text{TE}} = -0.35\text{V}$) 3. Transferencia electrónica desde la BC al orbital HOMO ($\Delta G_{\text{TE}} = -2.94\text{V}$), ambos procesos (2 y 3) son termodinámicamente favorables.	126
Esq. 33.	Oxidación de arilalcanos a arilcetonas por complejos de dioxo-Mo(VI).	132
Esq. 34.	Oxidación de etilbenceno en acetonitrilo. Moles de acetofenona/mol MoO_2 en función del tiempo.	133
Esq. 35.	TAO por el complejo de dioxo-Mo(VI) (8) hacia el etilbenceno.	134
Esq. 36.	TAO por el sistema anclado (15). a). Re-oxidación del centro activo por O_2 . b). TAO hacia el etilbenceno por la especie oxo-peroxo-Mo(VI).	135
Esq. 37.	Especies metal-oxígeno.	136
Esq. 38.	Oxidación de difenilmetano por complejos de dioxo-Mo(VI).	136
Esq. 39.	Proceso general de TAO hacia etilbenceno por complejos de dioxo-Mo (VI) con ligandos Bipiridil y Bispirazolil.	143
Esq. 40.	Esquema propuesto para la desactivación del complejo anclado (17).	144
Esq. 41.	Proceso de excitación y transferencia electrónica para el sistema dioxo-Mo-dicloro-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/ TiO_2 (15) en presencia de luz uv-vis.	145
Esq. 42.	Obtención de 1-fenil-etanol por un proceso fotoinducido.	147
Esq. 43.	Obtención de acetofenona a partir de 1-fenil-etanol por un proceso Fotoinducido.	148

Lista de Anexos

	Pag.
Anexo 1. Trabajo presentado en 10 ^o International Symposium Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation. San Servolo Venecia-Italia. Julio 20-25, 2008.	187
Anexo 2. Trabajo presentado VI Simposio Colombiano de Catálisis. Medellín-Colombia. Octubre 27-30, 2009.	188
Anexo 3. Trabajo aceptado XXII Simposio Iberoamericano de Catálisis. Viña del mar, Chile. Septiembre 5-10 de 2010.	189
Anexo 4. Artículo publicado en European Journal of Inorganic Chemistry, 2010, 1633–1641.	190
Anexo 5. Tesis de pregrado co-dirigida y enmarcada dentro de este trabajo.	191
Anexo 6. Artículo sometido en la revista Inorganic Chemistry.	192

Lista de símbolos

Mo=O	Unidad molibdeno-oxígeno
MoO ₂	Centro activo dioxo-molibdeno
TAO	Transferencia de átomos de oxígeno
O-transferencia	Oxo-transferencia
C-H	Enlace carbono-hidrógeno
Pt	Platino
TBHP	Terbutilhidroperóxido
DMSO	Dimetilsulfóxido
PPh ₃	Trifenilfosfina
L _n	Ligando orgánico
(e-/h+)	Par electrón/hueco
MoO ₂ libre	Dioxo-complejo de Mo(VI) sin anclar
TiO ₂ -P25	Óxido de Titanio Degussa P-25
BTMSU	Bis-trimetilsilil-urea
DCM	Diclorometano
DCE	Dicloroetano
CD ₃ OD	Metanol deuterado
eV	Unidades electrón-Voltios
SCE	Electrodo estándar Calomel
UV-vis	Radiación ultravioleta-visible
RMN-CP/MAS	RMN de sólidos con giro al ángulo mágico con polarización cruzada.
FOTO-REDOX	Foto-reacciones de reducción/oxidación

RESUMEN

TÍTULO: *Estudio del Efecto de Ligandos N-Heterocíclicos Insaturados en la Oxo-Transferencia Fotoinducida por Complejos del Tipo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n/\text{TiO}_2$.*^{*}

AUTOR: Nelson J. Castellanos Márquez.[†]

PALABRAS CLAVES: Complejos de dioxo-Mo, anclaje covalente, Óxido de Titanio, oxidación de arilalcanos, transferencia electrónica Fotoinducida.

DESCRIPCIÓN

En este trabajo se logró la síntesis de nuevos complejos de dioxo-Mo con ligandos bipyridinas y bispirazoles como modelos biomiméticos de los centros activos de diferentes enzimas. Estos complejos fueron completamente caracterizados por técnicas espectroscópicas UV-vis, IR-FT, ¹H RMN, ¹³C RMN, y se estableció una nueva metodología que permitió enlazarlos covalentemente al TiO₂ P-25 por medio de reacciones de transesterificación entre ésteres trimetilsilil y grupos hidroxilos. El anclaje covalente soporte-complejo fue evidenciado por RMN de estado sólido ¹³C (RMN CP-MAS) e IR-FT. Las propiedades catalíticas de la unidad MoO₂ en procesos de transferencia de átomos de oxígeno fue evaluada en la oxidación de etilbenceno y difenilmetano tanto en fase homogénea como en fase heterogénea, observándose la capacidad del centro catalítico MoO de reoxidarse en presencia de O₂ molecular y la existencia de un verdadero efecto sinérgico entre soporte-complejo MoO₂-luz. Se evaluó la influencia del ligando en la esfera de coordinación de la unidad MoO₂ tanto en fase homogénea como en fase heterogénea y se verificó la factibilidad termodinámica del proceso de transferencia electrónica entre el semiconductor y el complejo de dioxo-Mo al estar anclado, a través de una escala de energía relativa, obtenida por métodos electroquímicos. Los resultados obtenidos permitieron diseñar un esquema de reacción en la oxidación de etilbenceno por el sistema MoO₂Cl₂-2,2'-bipyridina-4,4'-dicarboxilato/TiO₂.

^{*} Tesis doctoral.

[†] Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Dr. Edgar Paez-Mozo, Dr. Fernando Martínez, Universidad Industrial de Santander. Dr. Henri Arzoumanian-Universite Paul Cezanne.

ABSTRACT

TITLE: *Study of the Effect of Unsaturated N-Heterocyclic Ligands on the Oxo-Transfer Process Photoinduced by Complexes Type $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n/\text{TiO}_2$.*[‡]

AUTHOR: Nelson J. Castellanos Márquez.[§]

KEYWORDS: Dioxo-Mo complexes, covalent grafting, titanium oxide, arylalkane oxidation, photoinduced electron transfer.

DESCRIPTION

Novel dioxo-Mo(VI) complexes were synthesized with bispirazoyl and bipyridines ligands as biomimetic models of the active site of various enzymes. These complexes were fully characterized by UV-vis spectroscopic techniques, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C NMR, and subsequently covalently linked to TiO₂ P-25 through transesterification reactions between trimethylsilyl ésters and hydroxyl groups. The covalent tethering character between the solid matrix and the complex was evidenced by ¹³C solid state NMR (CP-MAS NMR) and IR-FT. The catalytic properties of the MoO₂ entity in the oxygen atoms transfer process was evaluated in the oxidation of ethylbenzene and diphenylmethane both in homogeneous and heterogeneous phase, showing the existence of a true synergetic effect between support-complex MoO₂-light and in addition, the ability of the reduced Mo(IV)O in the catalytic cycle to be reoxidized by O₂. The influence of the ligand in the coordination sphere of the unit MoO₂ both in homogeneous and heterogeneous phase was evaluated and its thermodynamic feasibility of the electron transfer process between the semiconductor and the anchored dioxo-Mo complex was verified, through a relative energy scale obtained by electrochemical methods. The results allowed to postulate a reaction scheme for the oxidation of ethylbenzene by the system MoO₂Cl₂-2,2'-bipyridine-4, 4'-dicarboxylate/TiO₂.

[‡] Doctoral Dissertation Thesis

[§] Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Dr. Edgar Paez-Mozo and Dr Fernando Martínez-Universidad Industrial de Santander. Dr. Henri Arzoumanian-Universite Paul Cezanne.

INTRODUCCIÓN

Introducción

El desarrollo de nuevos catalizadores es un objetivo clave para el desarrollo de una química sostenible y limpia, en donde la selectividad juega un papel central para evitar el exceso de reactivos y la formación de subproductos.

En los procesos de oxidación selectiva, es un reto tecnológico emplear oxígeno atmosférico directamente en condiciones ambientales de presión y temperatura, y que permita la sustitución de agentes oxidantes altamente contaminantes. La activación del oxígeno molecular y más específicamente la acción de depositar un átomo de oxígeno sobre un sustrato, es un proceso que en la naturaleza lo realizan enzimas como las oxotransferasas o las hidrosilasas, las cuales poseen como centro activo la unidad molibdeno-oxígeno (Mo=O).

Emulando estos procesos naturales, se han sintetizado complejos biomiméticos de dioxo-Molibdeno, los cuales presentan una alta actividad catalítica en los procesos de transferencia de oxígeno en fase homogénea. Sin embargo, estos sistemas en disolución se desactivan rápidamente debido a la formación de dímeros entre los centros metálicos.

En los últimos años en nuestro grupo de Investigación, se ha logrado la heterogenización del centro activo MoO₂, soportando o encapsulando dioxo-complejos en diferentes matrices inorgánicas. Se ha obtenido una mayor estabilidad, un incremento en la actividad del catalizador y se ha observado un efecto sinérgico entre el centro catalítico (Mo=O) con una matriz de TiO₂ en presencia de luz UV-vis.

La obtención de catalizadores híbridos formados por complejos organometálicos heterogenizados en sólidos fotoactivos constituye un interesante campo de investigación, ya que permite combinar las ventajas de cada unidad.

En esa misma dirección, en este trabajo se ha realizado un estudio sobre algunos aspectos de la síntesis, caracterización y sobre el proceso de transferencia de átomos de oxígeno foto-inducido, catalizado por diferentes complejos de dioxo-molibdeno anclados covalentemente sobre TiO₂.

Para la preparación de este material híbrido, se han utilizado bipyridinas y bipyrazoles como ligandos puente y se ha desarrollado un nuevo método de anclaje que permite enlazar covalentemente estos complejos sobre la superficie del TiO₂. Igualmente, con los resultados obtenidos por voltametría cíclica se calculó que la transferencia electrónica de la BC hacia el complejo es termodinámicamente favorable, hecho que podría explicar el efecto sinérgico observado durante la transferencia de oxígeno fotoinducida.

En el **Capítulo 1** se describen los principales antecedentes con respecto a la unidad Metal-Oxígeno, el proceso de transferencia de átomos de oxígeno en sistemas biológicos y en sistemas bioinspirados, las propiedades electrónicas de diferentes soportes inorgánicos y el estado del arte con respecto a sistemas híbridos dioxo-molibdeno / soportes inorgánicos.

En el **Capítulo 2** se presentan los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización espectroscópica de diferentes complejos de dioxo-molibdeno libres con ligandos bipyridínicos y ligandos bipyrazolidínicos.

Las estructuras propuestas para cada uno de los complejos se evidenció utilizando las técnicas de absorción por Ultravioleta-Visible, espectroscopia Infrarroja y Resonancia Magnética Nuclear de Protones y Carbono 13. Se presentan las principales características para cada uno de los ligandos y las diferencias observadas para los ligandos en presencia del centro metálico.

El **Capítulo 3** describe un original método de anclaje sobre Óxido de Titanio para diferentes moléculas orgánicas y para cada uno de los complejos de dioxo-Molibdeno. Este método es basado en reacciones de transesterificación y fue evaluado inicialmente con ligandos N-heterocíclicos con grupos carboxílicos. El anclaje químico entre las funciones carboxilato y la superficie del óxido de Titanio se evidenció por las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear de carbono 13 en estado sólido (RMN-CP/MAS) y espectroscopia Infrarroja.

Un estudio electroquímico de los complejos sintetizados y anclados al TiO_2 se presenta en el **Capítulo 4**. A través de esta técnica fue posible establecer un diagrama de niveles de Energía relativo para cada una de las especies presentes en los sistemas híbridos. Se describe la factibilidad termodinámica del proceso de transferencia electrónica entre la matriz semiconductora y el centro activo anclado en la matriz.

En el **Capítulo 5** se interpretan los resultados catalíticos en la foto-oxidación de etilbenceno. Se hace una descripción del proceso selectivo de transferencia de oxígeno por el centro activo y se estudió la influencia del ligando en la reactividad del sistema híbrido.

Finalmente, en el **Capítulo 6** se presentan las conclusiones y perspectivas de esta investigación haciendo un balance de los principales avances en esta investigación y de los retos que prosiguen. El desarrollo experimental, las condiciones y detalles de cada experimento y cada material sintetizado se describen en el **Capítulo 7**.

PARTE I.

CONTEXTO GENERAL Y ESTADO DEL ARTE

CAPÍTULO 1.
ASPECTOS GENERALES

1.1. Importancia y origen de la Unidad catalítica Metal-Oxígeno.

Las reacciones catalizadas por óxidos de metales son importantes en numerosos procesos industriales [1]. El estudio y modelamiento de la unidad metal-oxígeno (M=O) se ha centrado en reducir sus centros activos en pequeños fragmentos moleculares que permitan la comprensión de los factores que afectan su actividad y reactividad [2].

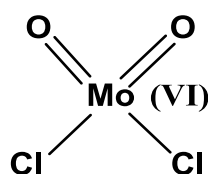


Figura 1. Estructura del Complejo dioxo-dicloro-Molibdeno (MoO_2Cl_2).

El primer fragmento molecular metal-oxo obtenido, fue probablemente el complejo dioxo-halogenuro MoO_2Cl_2 descrito por *Berzelius* en 1826 [3], el cual en sus inicios resultó ser un buen candidato para proponer modelos moleculares de óxidos de metales, pero resultó ser demasiado inestable.

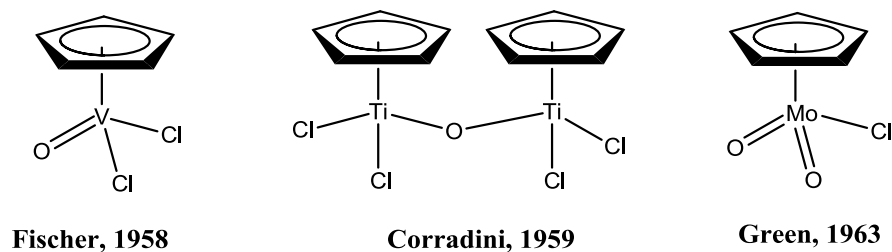


Figura 2. Estructuras de los primeros óxidos organometálicos.

Una interesante manera de sintetizar los modelos de óxidos metálicos deseados, ha sido la adición de moléculas orgánicas a un centro metálico de un óxido metálico, creando una interacción metal-ligando: óxido organometálico.

Los primeros óxidos organometálicos fueron reportados por *Fischer* [4], *Corradini* [5], y *Green* [6] y desde entonces, una gran variedad de óxidos organometálicos se han descrito en la literatura.

Un gran número de reacciones químicas son catalizadas por complejos de molibdeno (VI), entre ellas varios procesos industriales como la amoxidación de propeno a acrilonitrilo [7], la epoxidación de olefinas [8], y la reacción de metátesis de olefinas [9].

Por otra parte, ha surgido un considerable interés en la química de coordinación de la unidad dioxo-Molibdeno (MoO_2), debido a su presencia en diferentes sistemas biológicos, esenciales en todas las forma de vida [10]. 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_2 ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$), la cual se coordina al nitrógeno, azufre y átomos donores de oxígeno de la estructura proteica, como se indica en la figura 3.

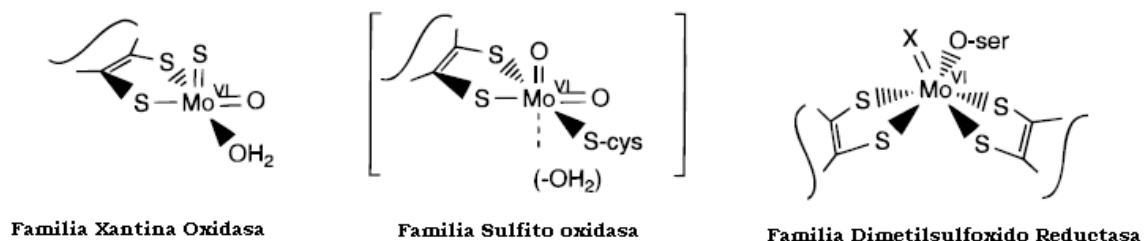


Figura 3. Estructuras de los centros de Mo (VI) de diferentes familias de oxo-transferasas.

Estas enzimas de molibdeno mononucleares constituyen una clase relativamente grande de enzimas que se pueden dividir en dos subcategorías en función de la reacción catalizada.

La primera de ellas es la familia de enzimas cuyos miembros catalizan la hidroxilación oxidativa de una amplia gama de aldehídos y heterociclos aromáticos, reacciones que implican necesariamente la ruptura de un enlace C-H. Estas enzimas son propiamente consideradas *hidroxilasas* [10-12].

La segunda categoría incluye las enzimas que catalizan reacciones de transferencia de átomo de oxígeno, o transferencia de un par solitario de electrones disponibles y se puede dividir en dos familias. La primera, consiste en enzimas conocidas como *sulfito oxidasas*, cuya función fisiológica es reducir el nitrato a nitrito en el primer paso de su reducción al amoníaco, para su utilización por la célula. La segunda es una familia compuesta por enzimas bacterianas, como la *DMSO reductasa* y la *nitrato reductasa*, enzimas asociadas a procesos respiratorios ubicadas en la membrana celular y que funcionan como terminales de diferentes oxidasas [13].

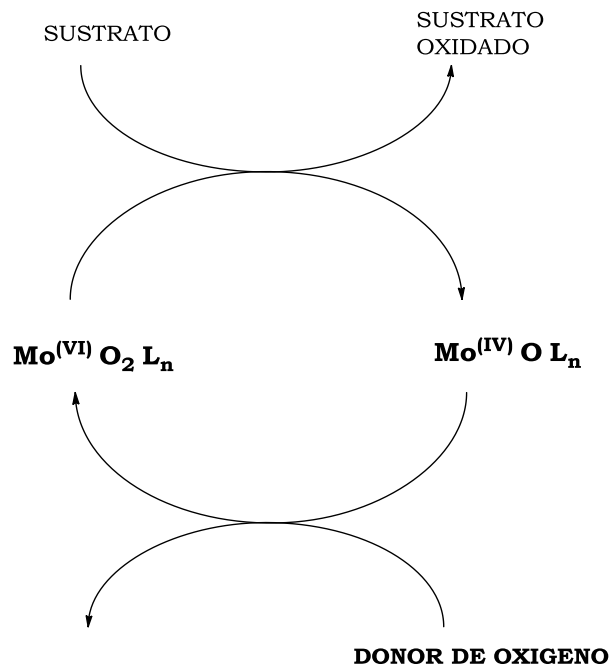
En general estos sistemas naturales, denominados molibdeno-enzimas, poseen unidades molibdeno-oxígeno (Mo=O) en sus sitios activos y el estudio de su estructura y funcionamiento, es y ha sido la fuente de inspiración para sintetizar diferentes complejos llamados "*biomiméticos*" que intentan emular el funcionamiento del centro activo en las enzimas y que han permitido un avance en la comprensión del mecanismo de transferencia selectiva de oxígeno [14].

1.2. Actividad y estabilidad en complejos de dioxo-molibdeno.

Los compuesto de dioxo-Mo cambian de estado de oxidación de Mo (VI) a Mo (IV) al donar un átomo de oxígeno hacia diferentes sustratos y regresan a su estado de oxidación inicial por medio de un agente donador de oxígeno (Esquema 1).

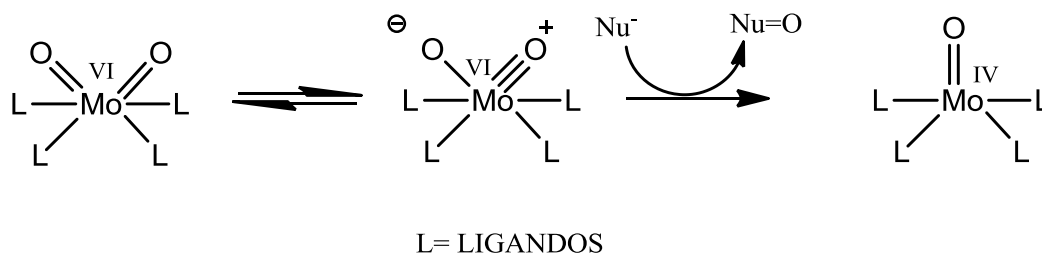
Se han reportado durante los últimos años, la síntesis de complejos dioxo-Mo con diferentes ligandos y se ha evaluado su actividad en la transferencia de átomos de

oxígeno (TAO) hacia sustratos como fosfinas, alcoholes y arilalcanos usando diferentes oxo-donores en solución.



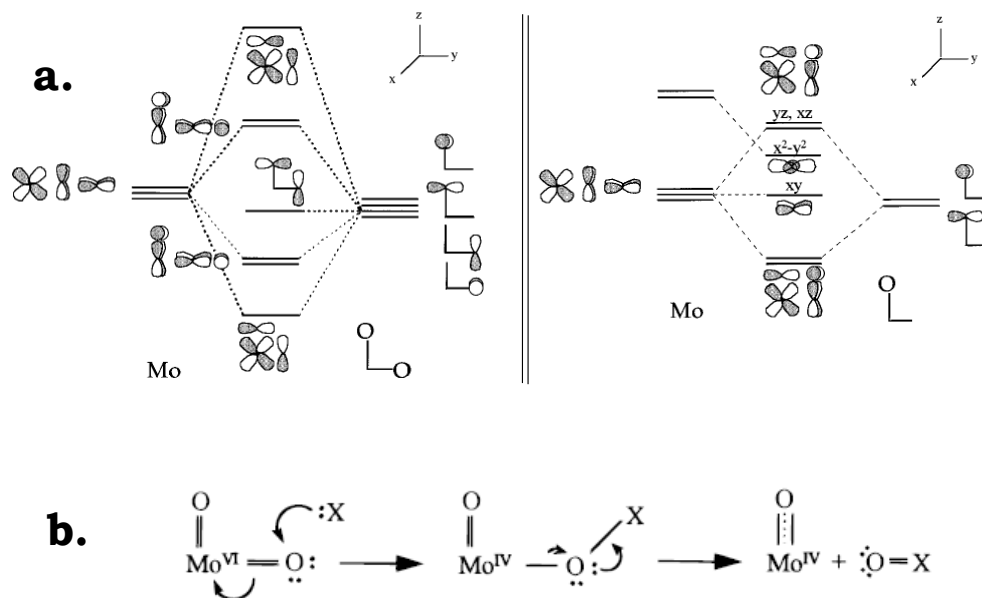
Esquema 1. Proceso de oxo-transferencia por complejos biomiméticos de dioxomolibdeno.

La reactividad del centro activo dioxo-molibdeno (MoO_2) en la oxidación de fosfinas fue explicada inicialmente por *Rappé* y *Goddard* introduciendo el concepto de “oxo-espectador” [15-17] (Ver esquema 2).



Esquema 2. Concepto de oxo-espectador

Este concepto plantea que además de la polaridad intrínseca de uno de los grupos $\text{Mo}^{\delta+}=\text{O}^{\delta-}$, es posible que el segundo enlace metal-oxo geminal le transfiera parcialmente densidad de carga, dándole un carácter de triple enlace del tipo $\text{Mo}^{\delta-}\equiv\text{O}^{\delta+}$ haciendo al oxígeno más susceptible a un ataque nucleofílico.

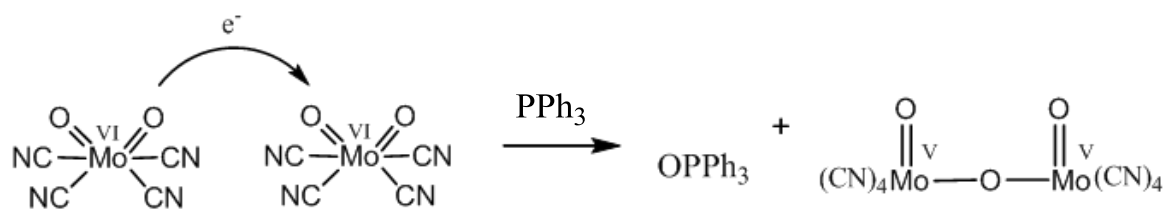


Esquema 3. a. Diagrama de orbital molecular de la unidad MoO_2 y MoO . b. Mecanismo propuesto para TAO hacia fosfinas por complejos $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2\text{L}_n$.

Se ha propuesto que la oxidación de fosfinas terciarias, se inicia por un ataque nucleofílico del par electrónico solitario de la fosfina ($:\text{PR}_3$) hacia la unidad $\text{Mo}=\text{O}$ (Parte b, Esquema 3), posiblemente por interacción con sus orbitales pi antienlazantes (π^*) (Parte a, Esquema 3), conllevando a la disminución del orden de enlace de la unidad $\text{Mo}-\text{O}$ y a su correspondiente reducción a Mo (IV) [18,19].

Adicionalmente a esta explicación se propuso otro tipo de efecto que puede favorecer la entrega del oxígeno por parte del centro activo. Este comportamiento, denominado efecto proximidad (Esquema 4), se planteó a partir de observaciones experimentales en la oxidación de trifenilfosfina y plantea que la salida de un

átomo de oxígeno a partir de la unidad MoO₂, se ve favorecida por la transferencia de electrones de una molécula vecina [20].



Esquema 4. Efecto proximidad planteado para explicar la oxidación de fosfinas con complejos iónicos del tipo MoO₂(SCN)₄.

Otro factor estudiado es la diferente actividad mostrada en la oxidación de trifenilfosfina por el uso de ligandos con átomos de azufre o átomos de nitrógeno en su estructura (Figura 4). Un incremento sustancial en la reactividad del centro activo fue observado por complejos con ligandos nitrogenados [21], permitiendo evidenciar un hecho propuesto anteriormente, en el cual ligandos nitrogenados favorecen los procesos de oxotransferencia en comparación con ligandos unidos al centro metálico por átomos de azufre [22].

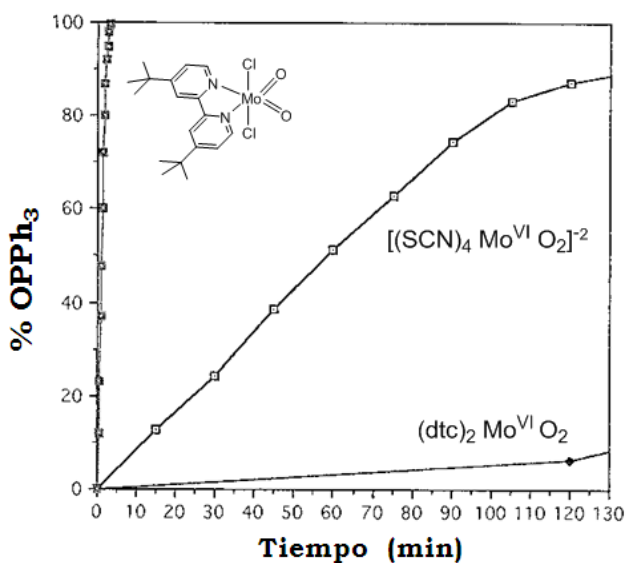
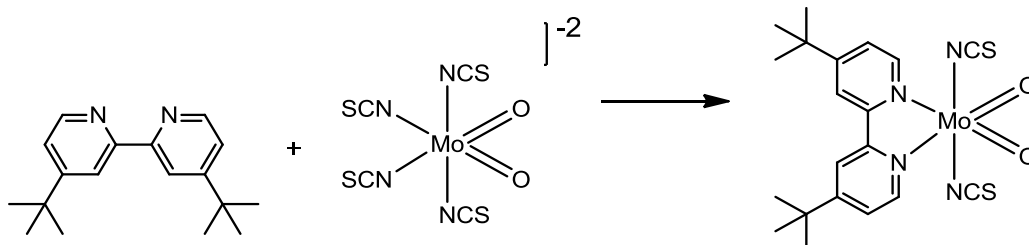


Figura 4. Efecto del ligando en la oxidación de PPh₃.

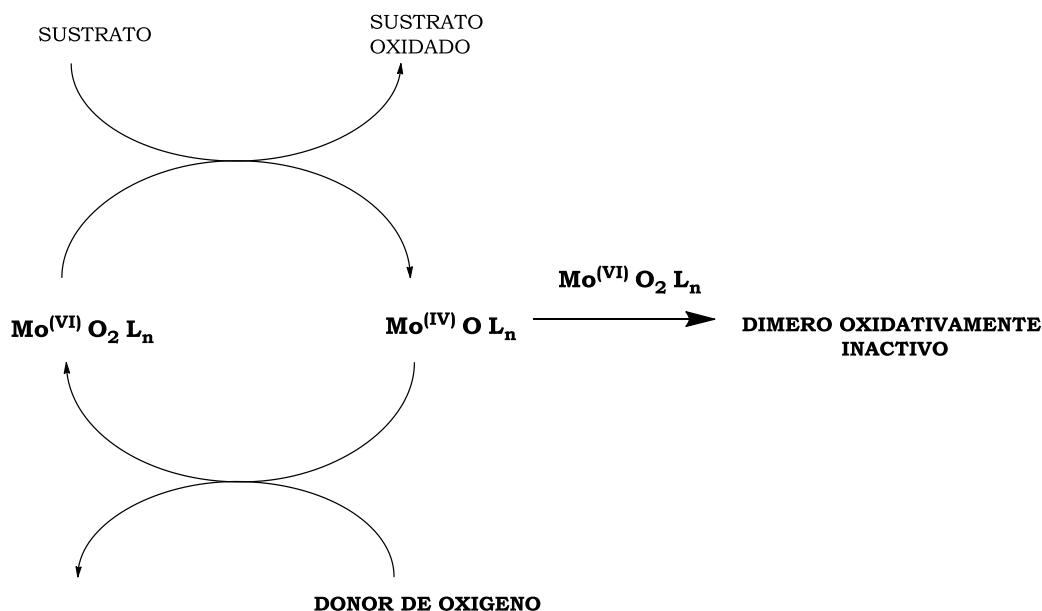
Por otra parte, cuando se disminuyó el carácter aniónico del complejo (1), introduciendo en la esfera de coordinación diferentes bipyridinas tales como la 4,4'-diterbutil-2,2'-bipyridina (Esquema 5) se observó un incremento aún mayor en la oxo-transferencia (más de 100 veces) con respecto a la oxo-transferencia observada con ligandos di-etil-ditiocarbamato [23].



Esquema 5. Síntesis de 4,4'-diterbutil-2,2'-bipyridina-ditiociano-dioxo-Mo (VI).

En este caso los ligandos bipyridínicos por ser heterociclos pi aceptores, pueden disminuir la densidad de electrones de la unidad Mo=O, incrementando su reactividad, producto del incremento en la separación del nivel antienlazante de la unidad Mo=O. Los complejos de dioxo-Mo con bipyridinas 4,4'-disustituidas, poseen una capacidad de oxo-transferencia 300 veces superior a la de complejos análogos iónicos y estructuralmente estas ventajas se han atribuido al efecto *trans* de los ligandos bipyridínicos sobre el grupo Mo=O, fenómeno observado en otro tipo de metales [24-26].

Los sistemas catalíticos en fase homogénea presentan como principal inconveniente la estabilidad de la especie activa. Se ha demostrado que la desactivación del centro activo se asocia con la formación de dímeros por la interacción entre los centros metálicos Mo (VI) y Mo (IV) obteniéndose la especie Mo^V-O-Mo^V (Esquema 6) [27,28].



Esquema 6. Proceso de oxo-transferencia con formación de dímeros.

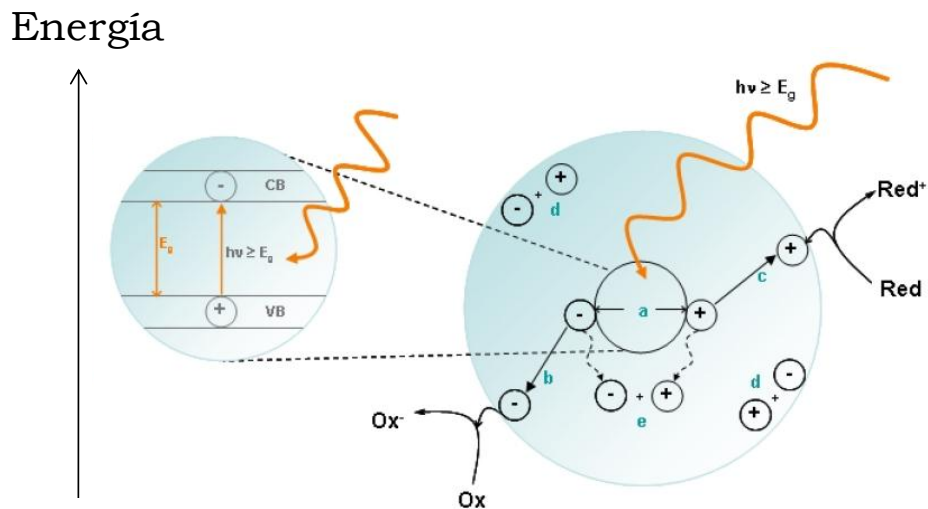
En contraste a lo observado en estos compuestos en disolución, en la mayoría de las enzimas no se evidencia la formación de dímeros, por el contrario se observa que es fuertemente favorecida la formación de complejos de molibdeno mono-nucleares, mostrando que una de las funciones de la estructura proteica es la de prevenir la formación de estas especies diméricas [13,29].

En busca de simular el andamiaje proteico de los sistemas biológicos, se ha trabajado últimamente en la heterogenización del centro activo MoO_2 soportando o encapsulando dioxo-complejos en diferentes matrices inorgánicas como silicatos, hidrotalcitas y óxido de titanio (Ver Sección 1.4). Esta combinación MoO_2 /soporte ha resultado ventajosa con respecto a la estabilidad y reactividad de estos sistemas, llegando inclusive a niveles catalíticos en la oxotransferencia, pero utilizando donores de oxígeno como sulfóxidos, terbutilhidroperóxidos, peróxido de hidrógeno, etc.

1.3. Reactividad y utilidad del óxido de titanio como fotocatalizador.

Como fuente de energía limpia y sostenible, la energía solar ha despertado gran atención en las últimas décadas, y diversos materiales semiconductores se han utilizado para aprovecharla. Entre los compuestos semiconductores más ampliamente estudiados, el más prometedor para la explotación de la energía solar es TiO_2 [90], y actualmente es el semiconductor más utilizado debido a su notable fotoactividad, estabilidad, no toxicidad y bajo costo [30-42].

La forma comercial más popular de TiO_2 es producida por la compañía AEROXILE (Antigua Degussa) bajo el nombre de P-25, la cual contiene alrededor del 75% de anatasa y el 25% de rutilo. Esta mezcla exhibe una mayor foto-actividad que cada una de sus fases puras, reflejando un efecto sinérgico entre ellas en la generación de electrones cuando actúa en la región UV-vis del espectro electromagnético [43-48].



Esquema 7. Mecanismo general del proceso de Fotocatálisis en Semiconductores.

(a) Fotogeneración del par electrón/hueco; (b) Reducción del aceptor de electrones; (c) Oxidación del donador de electrones en la superficie del semiconductor; (d) y (e) Proceso de recombinación electrón-hueco.

Cuando el TiO_2 es iluminado con fotones cuya energía es igual o mayor que la brecha de energía entre sus bandas, los pares electrón-hueco ricos en energía, se forman en su superficie (Etapa a, Esquema 7). Simultáneamente, y de acuerdo a su potencial redox (o nivel de energía), se produce una transferencia de electrones hacia las moléculasceptoras o una transferencia de fotohuecos hacia las moléculas donoras (Etapa b y c, Esquema 7).

Este proceso se ha empleado en la remediación ambiental (agua y aire), en la oxidación total o parcial de compuestos orgánicos y en el aprovechamiento de fuentes alternas de energía como: la generación de hidrógeno y en la conversión de la energía solar mediante celdas foto-voltaicas [34, 49, 50].

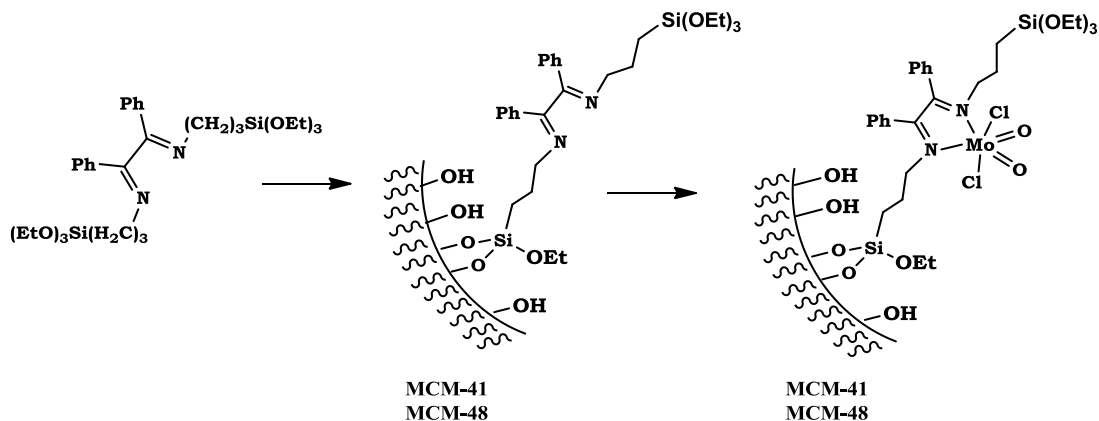
1.4. Sistemas híbridos dioxo-Mo-Ligando/Soportes Inorgánicos.

Diferentes modificaciones del TiO_2 se han ensayado en busca de un fotocatalizador más eficiente. Entre éstas se destacan la deposición de metales nobles, el dopaje con metales de transición y el anclaje de compuestos de coordinación [31].

La deposición de metales nobles (Pt, Au, Ag, Pd, Rh) en su superficie ha sido la estrategia más utilizada [33-39]. El contacto óhmico entre los depósitos metálicos y el TiO_2 genera un gradiente de potencial que atrae a los e^- de la banda de conducción hacia el metal y repele a los h^+ generados en la Banda de Valencia, proporcionando así la separación necesaria para retardar su recombinación (efecto Schottky) [51].

En el ámbito de la inmovilización (y/o soporte), numerosas matrices sólidas, basadas esencialmente en sílice han sido funcionalizadas con especies orgánicas y complejos organometálicos. Actualmente, estos materiales híbridos son usados como centros activos para sensores [52], como recursos fotónicos en sistemas

nanoelectrónicos [53], y en algunos campos de la química especialmente como materiales cromatográficos [54].



Esquema 8. Materiales mesoporosos modificados con complejos de dioxomolibdeno.

Se han empleado distintos métodos para insertar grupos funcionales orgánicos en estas matrices [55-59]. En su mayoría implican la reacción de organosilanos con el grupo silanol superficial de la matriz de sílice [60,61]. La naturaleza del material preparado, depende en gran medida de las condiciones experimentales utilizadas en el híbrido y los parámetros como la temperatura, la dilución o la polaridad del disolvente a menudo conducen a productos con propiedades diferentes [62,63].

En el caso del Óxido de Titanio, se han anclado unidades orgánicas en general utilizando funciones ácido carboxílico, casi exclusivamente por fenómenos de adsorción, y se han estudiado a fondo por varias técnicas espectroscópicas [64-69]. Un ejemplo interesante son los complejos de Rutenio, que se utilizan como cromóforos o fotosensibilizadores eficientes para el aprovechamiento de energía dentro del rango visible del espectro [70-75].

Cuando el material híbrido se usa con fines catalíticos, la unión complejo- matriz sólida debe ser en principio covalente, para evitar su desorción en el curso de la

reacción, como podría suceder en el caso de las especies simplemente adsorbidas.

En el caso de materiales híbridos basados en sílice se utilizan diversos agentes fijadores de silano para el anclaje de los centros activos [76]. Recientemente se han anclado en superficies de sílice complejos de molibdeno con diferentes ligandos como nitrilo [77,78], 1,4-diazabutadieno [79,80] y pirazol-piridina [81-83], pero presentan como principal problema la lixiviación del centro catalítico cuando son evaluados como catalizadores en reacciones de transferencia de átomos de oxígeno.

Todas estas reacciones de oxidación catalítica, normalmente se realizan en presencia de donores químicos de oxígeno como TBHP o DMSO que actúan como agentes oxidantes del centro catalítico. La utilización de O_2 como agente oxidante o como donador de átomos de oxígeno directo es un problema más arduo y son escasos sistemas catalíticos viables reales.

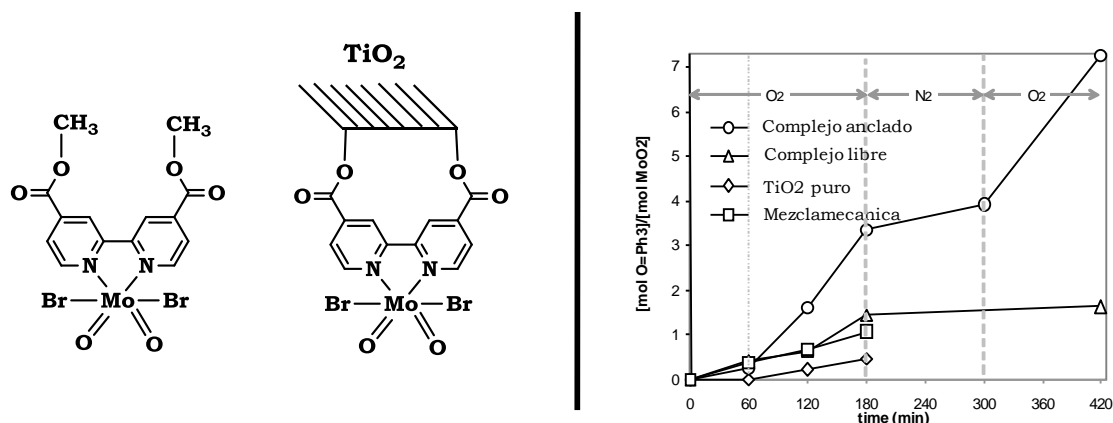


Figura 5. Oxidación de PPh_3 en presencia del complejo MoO_2Br_2 -4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina libre y anclado sobre TiO_2 .

En los últimos años en nuestro grupo de Investigación, se ha trabajado en la heterogenización del centro activo MoO_2 , soportando o encapsulando dioxo-

complejos en diferentes matrices inorgánicas [84-86]. Se pretende alcanzar un incremento en la actividad del centro catalítico (Mo=O) con respecto a los compuestos biomiméticos evaluados en disolución.

En este sentido, se logró la inmovilización covalente del complejo $\text{MoO}_2\text{Br}_2(4,4'$ -dicarbometoxi-2,2'-bipiridina) sobre TiO_2 y se evaluó su transferencia del átomo de oxígeno hacia trifenilfosfina y etilbenceno estimulado por la radiación ultravioleta-visible, donde se resalta el uso de oxígeno molecular (O_2) como donador de oxígeno [87] (ver Figura 5).

El incremento en la actividad se atribuyó al aislamiento de los centros metálicos, evitando su oligomerización y desactivación, al flujo fotogenerado por la matriz semiconductor en presencia de luz y a la activación del O_2 en la reactivación de las especies reducidas de molibdeno en el ciclo catalítico [88,89].

En esa misma dirección y pretendiendo avanzar en el desarrollo del sistema catalítico $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{L}_n/\text{TiO}_2$, hemos elaborado un estudio que recopila los principales resultados de la síntesis, caracterización y estudio del proceso de transferencia de átomos de oxígeno foto-inducido, catalizado por diferentes complejos de dioxo-molibdeno anclados sobre TiO_2 .

En este caso se han utilizado bipyridinas y bipyrazoles como ligandos puente. Estos ligandos fueron escogidos producto de sus diferentes propiedades, tales como número de átomos presentes en el ciclo, rigidez en su estructura y capacidad π -donora o π -aceptora entre otras, cuando actúan como quelatos. Estas diferencias permitieron estudiar la influencia del ligando en el proceso de oxotransferencia estimulado por la luz. El anclaje de estos complejos conllevó a desarrollar un nuevo y original método para unir covalentemente los complejos sobre la superficie del TiO_2 .

1.5. Referencias.

- [1] (a) CORMA, A.; GARCÍA H. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4307. (b) CORMA A., GARCÍA H., *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3837. (c) GUNAY, A.; THEOPOLD, K. H.; *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1060.
- [2] KÜHN, F. E.; SANTOS, A. M.; ABRANTES, M. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2455-2475.
- [3] COLTAN, R.; TOMKINS, I. B. *Austr. J. Chem.* **1965**, *18*, 447.
- [4] (a) FISCHER, E. O.; VIGOUREUX, S. *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1343. (b) FISCHER, E. O.; ULM, K.; FRITZ, H. P. *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2167. (c) FISCHER, E. O.; VIGOUREUX, S.; KUZEL, P. *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 701.
- [5] CORRADINI, P.; ALLEGRA, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5510.
- [6] COUSINS, M.; GREEN, M. L. H. *J. Chem. Soc.* **1963**, 889.
- [7] GRASSELLI, R.K. *Catal. Today* **1999**, *49*, 141.
- [8] CROSS, R.J.; NEWMAN, P.D.; PEACOCK, R.D.; STIRLING, D. *J. Mol. Catal.* **1999**, *144*, 273.
- [9] IVIN, K.J.; MOL, J.C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, London, **1997**.
- [10] (a) HOLM, R. H. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1401. (b) HOLM, R.H. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 183. (c) HILLE, R. *Biochim. Biophys. Acta* **1994**, *143*, 1184.
- [11] ENEMARK, J. H.; COONEY, J. J. A.; WANG, J. J.; HOLM, R. H. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1175.
- [12] BRAY, R. C. *The Enzymes*, Boyer, P. D. Ed. **1975**, *12*, 299.
- [13] HILLE R., *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2757.
- [14] ARZOUMANIAN H. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *78*, 191.
- [15] RAPPÉ, A.K.; GODDARD, W.A. *Nature* **1980**, *285*, 311.
- [16] RAPPÉ, A.K.; GODDARD, W.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 448.
- [17] RAPPÉ, A.K.; GODDARD, W.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3287.
- [18] MINELLI, M.; YAMANOUCI, K. J.H.; ENEMARK, P.; KAUL, B.B. ; SPENCE J.T. *Inorg. Chem.* **1984**, *13*, 2554.

- [19] TERUEL, N.; SIERRALTA, A. *J. Mol. Cat. Cat. A.: Chem.* **1996**, 107, 379.
- [20] ARZOUMANIAN, H.; PETRIGNANI, J.F. ; PIERROT, M. ; RIDOUANE, F. ; SANCHEZ, J. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3377.
- [21] ARZOUMANIAN, H.; LÓPEZ, R.; AGRIFOGLIO, G. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3177.
- [22] ROBERTS, S.; YOUNG, C.; KIPKE, C.; CLELAND, W.; YAMANOUCHI, K.; CARDUCCI, M.; ENEMARK, J. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3650.
- [23] ARZOUMANIAN, H.; AGRIFOGLIO, G.; KRENTZIEN, H. *New J. Chem.* **1996**, 20, 699.
- [24] ARZOUMANIAN, H.; AGRIFOGLIO, G.; KRENTZIEN, H.; CAPPARELLI, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 655.
- [25] ARZOUMANIAN, H.; AGRIFOGLIO, G.; CAPPARELLI, M.; ATENCIO, R.; BRICEÑO, A.; ALVAREZ-LARENA, A. *Inor. Chim. Acta* **2006**, 359, 81.
- [26] ARZOUMANIAN, H.; MAURINO, L.; AGRIFOGLIO, G. *J. Mol. Cat. A.: Chem.* **1997**, 117, 471.
- [27] ARZOUMANIAN, H.; BAKHTCHADJIAN, R.; AGRIFOGLIO, G.; HRENTZIEN, H., DARA, J.C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2255.
- [28] ARZOUMANIAN, H.; BAKHTCHADJIAN, R.; AGRIFOGLIO, G.; ATENCIO, R.; BRICEÑO, A. *Trans. Metal. Chem.* **2006**, 31, 681.
- [29] ARZOUMANIAN, H.; BAKHTCHADJIAN, R.; ATENCIO, R.; BRICEÑO, A.; VERDE, G.; AGRIFOGLIO G. *J. Mol. Cat. A.: Chem.* **2006**, 260, 197.
- [30] (a) HILLE, R.; SPRECHER, H. *J Biol. Chem.* **1987**, 262, 10914. (b) ROMAO, M. J.; KNABLEIN, J.; HUBER, R.; MOURA, J. *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **1997**, 68, 121.
- [31] KAMAT, P.V. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 267.
- [32] FOX, M.A.; DULAY, M.T. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 341.
- [33] LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 671.
- [34] WOLD, A. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 280.
- [35] HAGFELDT, A.; GRÄTZEL, M. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49.

- [36] HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69.
- [37] LINSEBIGLER, A.L.; LU, G.; YATES, J.T. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735.
- [38] MILLS, A. ; HUNTE, S. LE *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, 108, 1.
- [39] FUJISHIMA, A.; RAO, T.N.; TRYK, D.A. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2000**, 1, 1.
- [40] HECH, L.L.; WEST, J.K. *Chem Rev.* **1990**, 90, 33.
- [41] BARBÉ, C.J.; ARENDSE, F.; COMPTE, P.; JIVOUSEK, M.; SHKLOVER, V.; GRÄTZEL, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 80, 3157.
- [42] BALSÀ, R.R.; GRÄTZEL, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 79, 2185.
- [43] DANESHVAR, N.; RASOULIFARD, M.H.; HOSSEINZADEH, F.; KHATAEE, A.R. *J. Hazard. Mater.* **2007**, 143, 95.
- [44] MORET, M.P.; ZALLEN, R.; VIJAY, D.P.; DESU, S.B. *Thin Solid Films* **2000**, 366, 8.
- [45] MANSOORI, G.A.; BASTAMI, T.R.; AHMADPOUR, A.; ESHAGHI, Z. *Annu. Rev. Nano Res.* **2008**, 2, 439.
- [46] HERRMANN, J. M. *Catal. Today* **1999**, 53, 115.
- [47] KAVA, L.; GRÄTZEL, M.; ATHOUSKY, J.R.; ZUKAL, A. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 394.
- [48] OHNO, T.; SARUKAWA, K.; TOKIEDA, K.; MATSUMURA, M. *J. of Catal.* **2001**, 203, 82.
- [49] HOFFMANN, M.; MARTIN, M.; CHOI, S.; BAHNEMANT, D. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69.
- [50] KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 77, 347.
- [51] GERISCHER, H. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 6096.
- [52] BASABE-DESMONTS, L.; REINHOUDT, D. N.; GREGO-CALAMA, M. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 993.
- [53] CARREON, M. A. ; GULIANTS, V. V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 27, 49.
- [54] GRITTI, F.; GUIOCHON, G. *J. Chromatogr. A* **2005**, 107, 1.

- [55] LIM, M. H.; BLANFORD, C. F.; STEIN, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4090.
- [56] MARGOLESE, D.; MELERO, A. S.; CHRISTIANSEN, C.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2448.
- [57] MÖLLER, K.; BEIN, T. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2950.
- [58] ASEFA, T.; MACLACHLAN, M. J.; COOMBS, N.; OZIN, G. A. *Nature* **1999**, *402*, 867.
- [59] INAGAKI, S.; GUAN, S.; OHSUNA, T.; TERASAKI, O. *Nature* **2002**, *416*, 304.
- [60] GARCÍA, N.; BENITO, E.; GUZMAN, J.; TIEMBLO, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5052.
- [61] VAN DER VOORT, P.; VANSANT, E. F. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *25*, 217.
- [62] SHARMA, K. K.; ASEFA, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2879.
- [63] SHARMA, K. K.; ANAN, A.; BUCKLEY, R. P.; OUELETTE, W.; ASEFA, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 218.
- [64] SCHNADT, J.; SCHIESSLING, J.; O'SHEA, J. N.; GRAY, S. M.; PATTHEY, L. M.; JOHANSSON, K. J.; SHI, M.; KRAMPASKY, J.; AHLUND, J.; KARLSSON, P. G.; PERSSON, P.; MATENSSON, N.; BRUHWILER, P. A. *Surf. Sci.* **2003**, *540*, 39.
- [65] O'SHEA, J. N.; BEN TAYLOR, J.; SMITH, E. F. *Surf. Sci.* **2004**, *548*, 317.
- [66] THOMAS, A. G.; FLAVELL, W. R.; CHATWIN, C.; RAYNER, S.; TSOUTSOU, D.; KUMARASINGHE, A. R.; BRETE, D.; JOHAL, T. K.; PATEL, S.; PURTON, J. *Surf. Sci.* **2005**, *592*, 159.
- [67] SHEKA, E. F.; NIKITINA, E. A.; ZAYETS, V. A.; GINZBURG, I.; SCHOONMAN, J. *Phys. Solid State* **2007**, *49*, 154.
- [68] KHALED, S. M.; SUI, R.; CHARPENTIER, P. A.; RIZKALLA, A. S. *Langmuir* **2007**, *23*, 3988.
- [69] O'SHEA, J.; BEN TAYLOR, N. J.; MAJOR, L. C.; SWARBRICK, J. C.; SCHNADT, J. *Surf. Sci.* **2008**, *602*, 1693.

- [70] DESILVESTRO, J.; GRÄTZEL, M.; KAVAN, L.; MOSER, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2988.
- [71] DABESTANI, R.; BARD, A. J.; CAMPION, A.; FOX, M. A.; MALLOUK, T. E.; WEBBER, S. E.; WHITE, J. M. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1872.
- [72] SHKLOVER, V.; NAZEERUDDIN, M. K.; NAZEERUDDIN, S. M.; BARBÉ, C.; KEY, A.; HAIBACH, T.; STEURER, W.; HERMANN, R.; NISSEN, H. U.; GRÄTZEL, M. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 430.
- [73] POLO, A. S.; ITOKAZU, M. K.; IHA, N. M. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 1343.
- [74] NAZEERUDDIN, M. K.; KLEIN, C.; LISKA, P.; GRÄTZEL, M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1460.
- [75] MELLACE, M. G.; FAGALDE, F.; KATZ, N. E.; HÉSTER, H. R.; SCHMEHL, H. R. *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *181*, 28.
- [76] CORMA, A.; GARCÍA, H. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1391.
- [77] FERREIRA, P.; GONÇALVES, I. S.; KÜHN, F. E.; LOPES, A. D.; MARTINS, M. A.; PILLINGER, M.; PINA, A.; ROCHA, J.; ROMAO, C. C.; SANTOS, A. M.; SANTOS, T. M.; VALENTE, A. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2263.
- [78] NUNES, C. D.; VALENTE, A. A.; PILLINGER, M.; FERNANDES, A. C.; ROMAO, C. C.; ROCHA, J.; GONÇALVES, I. S. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1735.
- [79] NUNES, C. D. ; PILLINGER, M. ; VALENTE, A. A. ; ROCHA, J. ; LOPES, A. D. ; GONÇALVES, I. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3870.
- [80] NUNES, C. D.; PILLINGER, M.; VALENTE, A. A.; LOPES, A. D.; GONÇALVES, I. S. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1228.
- [81] BRUNO, S. M.; FERNANDES, J. A.; MARTINS, L. S.; GONÇALVES, I. S.; PILLINGER, M.; RIBEIRO-CLARO, P.; ROCHA, J.; VALENTE, A. A. *Catal. Today* **2006**, *114*, 263.
- [82] JIA, M.; SEIFERT, A.; THIEL, W. R. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2174.
- [83] JIA, M.; SEIFERT, A.; BERGER, M.; GIEGENGACK, H.; SCHULZE, S.; THIEL, W. R. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 877.

- [84] TAFURT, E. A. *Síntesis y caracterización de Hidrotalcita Intercalada por el complejo Aniónico de N-oxo-diperoxo Picolinato de Mo(VI) y evaluación de Reacciones de Oxidación*. Trabajo de Grado (Química), UIS **1999**.
- [85] ASTUDILLO, D. A. *Síntesis y caracterización de Compuestos de Dioxo-Mo(VI) Intercalados en Hidrotalcita*. Trabajo de grado Maestría en Química. UIS **1999**.
- [86] PAEZ MARTÍNEZ, C. A. *Reacciones de Foto-oxidación Catalizadas por Complejos del Tipo Dioxo-Mo (VI) Anclados en TiO₂*. Trabajo de grado Maestría en Química. UIS **2003**.
- [87] PAEZ MARTÍNEZ, C. A. *Transferencia de átomos de oxígeno Foto-catalizada por Complejos de Dioxo-Dibromo-(2,2'-Dicarboxilato-4,4'-Bipiridina) de Mo(VI) soportados sobre TiO₂*. Tesis de grado Doctorado en Química. UIS **2007**.
- [88] PAEZ, C. A.; CASTELLANOS, N. J.; MARTÍNEZ, F.; ZIARELLI, F.; AGRIFOGLIO, G.; PAEZ-MOZO, E. A.; ARZOUMANIAN, H. *Catal. Today* **2008**, 133–135, 619.
- [89] PAEZ, C. A.; LOZADA, O.; CASTELLANOS, N. J.; MARTÍNEZ, F.; ZIARELLI, F.; AGRIFOGLIO, G.; PAEZ-MOZO, E. A.; ARZOUMANIAN, H. *J. Mol. Catal. A* **2009**, 299, 53.
- [90] ZOU, X. X.; LI, G. D.; WANG, K. X.; LI, L.; SUB, J.; CHEN J. S. *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 2112.

PARTE II.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

CAPÍTULO 2.
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE
DIOXO-MOLIBDENO CON LIGANDOS N-
HETEROCÍCLICOS INSATURADOS.

2.1. Síntesis y caracterización de ligandos N-heterocíclicos Insaturados.

2.1.1. Síntesis y propiedades de ligandos bispirazolidínicos.

Los ligandos bispirazolidínicos son mejor nombrados en la literatura como escorpionatos y representan una versátil familia de compuestos que pueden coordinar con la mayoría de los metales de transición [1].

En la naturaleza su estructura se encuentra en enzimas mononucleares de hierro tipo no-hemo, que están envueltas en la activación de oxígeno [2-6]. Se destacan entre otras la Tirosina Hidroxilasa (TyrH) [7], 2,3-dihidroxi-bifenil-1,2-dioxigenasa (PVC) [8] y la Isopenicilin *N*-Sintasa (IPNS) [9-11].

Los escorpionatos son ligandos tridentados con la estructura general $[RR'B(pz)_2]$, donde pz es un grupo pirazolil que puede ser sustituido y se coordina a los metales para dar complejos del tipo $[RR'B(\mu-pz)_2ML_n]$. En los complejos un anillo de seis miembros se forma y en la mayoría de los casos tiene una conformación tipo bote donde el grupo R' pseudoaxial se dirige hacia el metal y pueden formar un enlace total o parcial con el metal, como se muestra en la figura 6.

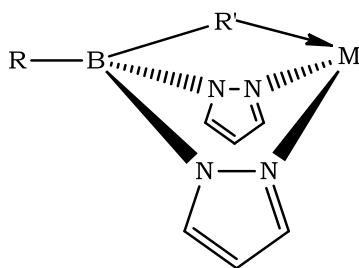


Figura 6. Estructura tipo bote formada por ligandos escorpionatos en complejos del tipo $RR'B(\mu-pz)_2ML_n$.

Si R es otro grupo pirazolil y es idéntico a los grupos puente pz, el ligando presenta una simetría C_{3v} , $[RB(pz)_3]$. Estos ligandos son denominados

"homoescorpionatos". Si R o R' no es pz, y R o R' son H, alquil, aril, F, O, SR, NR₂, el ligando es descrito como un "heteroescorpionato", el cual puede incluir ligandos donde R' sea un grupo pirazolil diferente de las otras dos unidades puentes pirazolil.

Hay una gran cantidad de otros heteroescorpionatos descritos en la literatura, en los que el boro es sustituido por otros elementos como aluminio, indio, galio, carbono, silicio, etc [12]. Este cambio puede preservar o alterar la carga del ligando. Se destaca una clase específica de ligandos heteroescorpionatos derivados de bis-(pirazol-1-il) metano, es decir ligandos [RR'C(pz)₂]. Se trata de un subconjunto de los tipos de heteroescorpionatos donde la fracción R-B-R' se ha cambiado a R-C-R', ver figura 7.

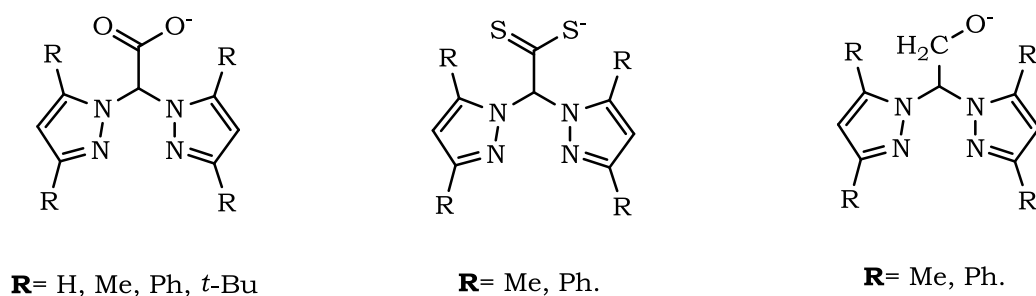
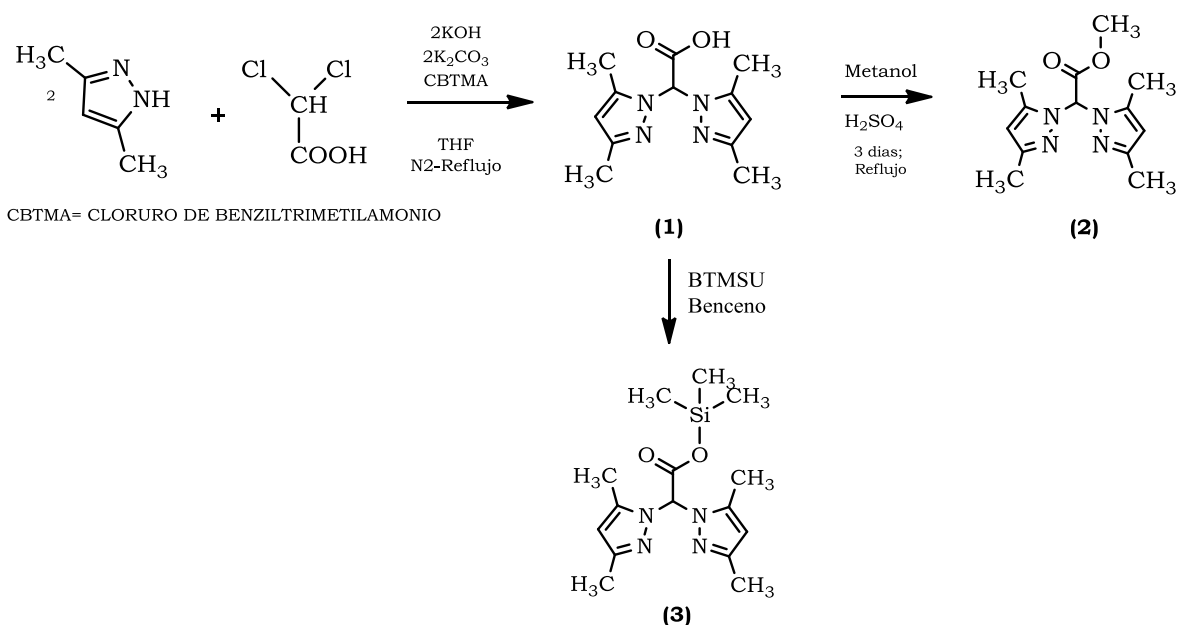


Figura 7. Ligandos Heteroescorpionatos basados en bis-(1-pirazolil) metano con sustituyentes acetato, ditionoacetato y etóxido

Dentro de este subconjunto, se resalta el ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acético [13,14]. Se ha explorado su interacción con diferentes metales como Renio [15], Litio y Niobio [16], Zinc [17] y Molibdeno [18] entre otros.

En este caso, la obtención de complejos de dioxomolibdeno con diferentes ligandos, se basó en la síntesis del ácido bis (3,5-dimetilpirazol-1-il) acético (**1**) y los éster metílico (**2**) y trimetilsilil (**3**) del respectivo ácido (Esquema 9)



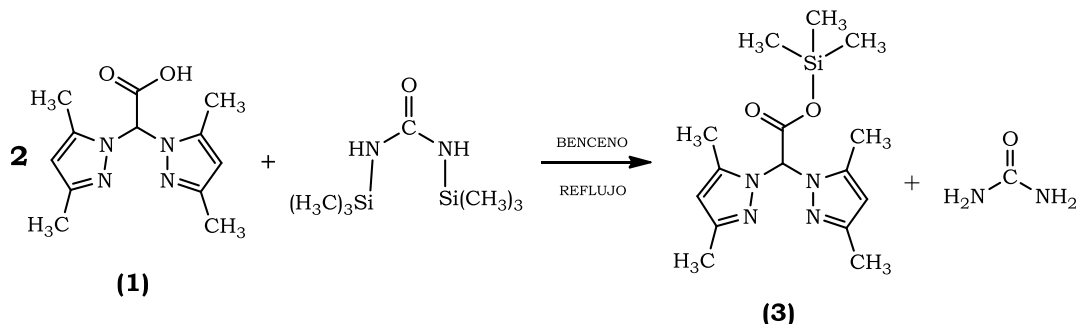
Esquema 9. Procedimiento usado en la síntesis de ligandos heteroscorpionatos.

El ácido bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético (1) y el éster metílico del ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il)] acético (2), fueron preparados por procedimientos reportados en la literatura [13, 14, 19] (Esquema 9). Estos ligandos se caracterizaron por espectroscopia IR, RMN-¹H, RMN-¹³C y RMN-¹³C CP-MAS. (Ver sección Experimental).

Con el objetivo de estudiar las reacciones de transesterificación entre los grupos OH del TiO₂ y diferentes ligandos tipo éster, como una nueva ruta de anclaje, el desconocido éster de trimetilsililo del ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il)] acético (3) fue requerido y se obtuvo con base a la literatura, utilizando disolventes no polares [20,21] (Esquema 10).

La siliación del ácido bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético (1) se realizó en presencia de bis-trimetilsililurea (BTMSU) como agente sililante. Además, se realizó un estudio con diferentes condiciones de reacción, con el objeto de

aumentar el rendimiento de la reacción, la cual fue monitoreada por IR, RMN ^1H y ^{13}C , ver **Tabla 1**.



Esquema 10. Síntesis de trimetilsililato de bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il)-acético (3).

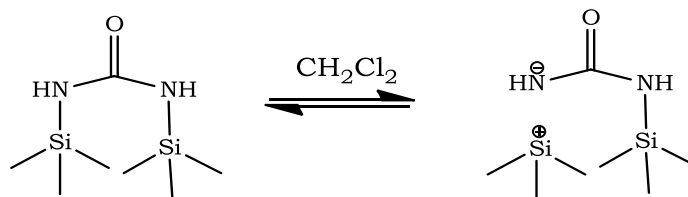
EXPERIMENTO	ESTEQUIOMETRIA ÁCIDO : BTMSU	DIDISOLVENTE	TIEMPO DE REACCION (Horas)	RENDIMIENTO (%)
1	2 : 1	DCM	1	0
2	2 : 1	DCM	4	3
3	2 : 1	DCM	24	5
4	2 : 1	DCM	168	7.5
5	2 : 1	DCE	1	5
6	2 : 1	DCE	4	2
7	2 : 5	DCE	4	45
8	2 : 6	DCE	4	5
9	2 : 1	C ₆ H ₆	1	100
10	2 : 1	CCl ₄	1	100

DCM=CH₂Cl₂, DCE= CH₃CHCl₂, BTMSU=Bis-trimetilsilil-urea

Tabla 1. Condiciones de sililación del ácido bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético (7).

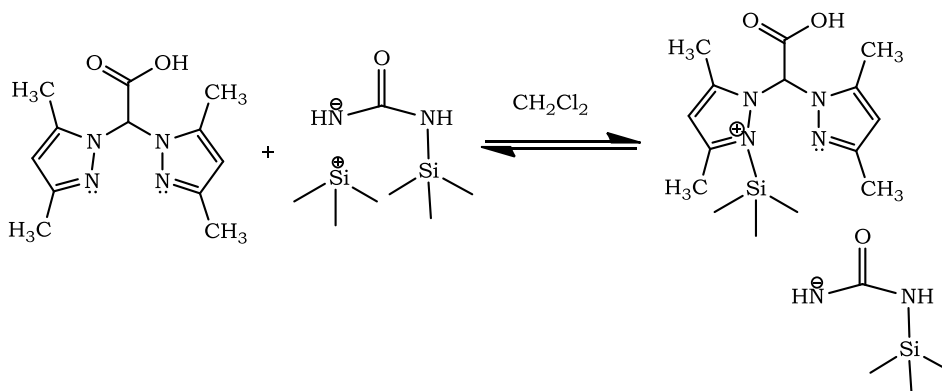
La sililación del ácido carboxílico con BTMSU, presenta como ventaja la formación de urea, la cual se separa fácilmente por filtración; sin embargo, el rendimiento de la reacción está relacionado directamente con la polaridad del disolvente. Por ejemplo, en presencia de un disolvente polar como el DCM, los rendimientos son

muy bajos y no sobrepasan el 7.5%. Esto se explica por la capacidad del disolvente de polarizar el enlace N-Si en el agente sililante, originándose una estructura de tipo iónico, tal como se aprecia en el esquema 11.



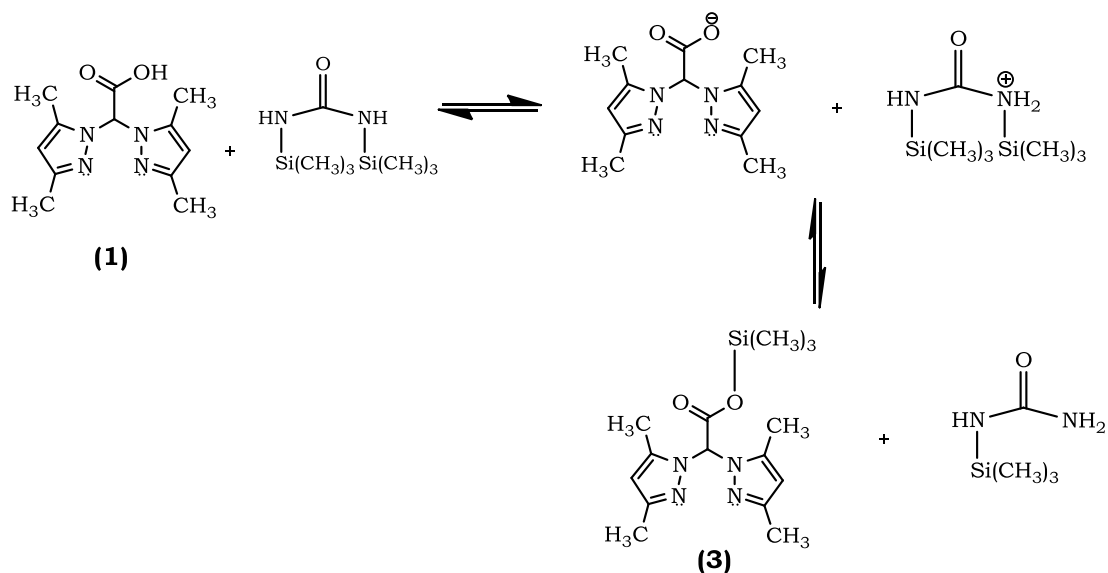
Esquema 11. Bis-trimetilsilil-urea en presencia de CH_2Cl_2

Ese carácter iónico se manifiesta por la presencia de un par de electrones libres en el heteroátomo del anillo de pirazol, que puede actuar como una base de Lewis atrayendo al catión trimetilsililo e impidiendo la sililación sobre el oxígeno, como originalmente se propuso en el caso de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular [22], ver esquema 12.



Esquema 12. Sililación del ácido bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético (**1**) en CH_2Cl_2 .

Un comportamiento similar, pero menos significativo se observó al utilizar DCE, debido a su menor carácter polar con relación al DCM, ver experimentos 5 y 6 en la Tabla 1.



Esquema 13. Esquema de Sililación del ácido bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético en presencia de un disolvente no polar.

Para evidenciar el comportamiento iónico propuesto, se cambió la relación estequiométrica ácido: BTMSU (Experimento 7, Tabla 1). El aumento del rendimiento se explicó por la saturación de los pares de electrones, que logran consumir dos moles de agente sililante por mol de ácido presente. El BTMSU restante participa en el proceso de sililación del ácido, obteniéndose un rendimiento cercano al 50 %.

Una gran diferencia en los rendimientos se observó cuando se utilizaron disolventes no polares como C₆H₆ y CCl₄ (Experimento 9 y 10 de la Tabla 1). La velocidad de reacción se incrementó significativamente y el esquema de reacción propuesto en el esquema 13, permite concluir que los heteroátomos con pares de electrones libres pueden actuar como bases y la reacción de sililación se favorece en disolventes no polares.

2.1.2. Síntesis y caracterización de ligandos biperidínicos.

El heterociclo nitrogenado 2,2'-bipiridina es uno de los ligandos quelantes más utilizados en la química de coordinación, tanto en fase líquida [23-29] como en fase gaseosa [30-38]. Este ligando posee dos átomos de nitrógeno con hibridación sp^2 ubicados en el plano del anillo, que sin compartir su par de electrones libres con el anillo aromático, puede actuar cooperativamente enlazándose con cationes [39,40].

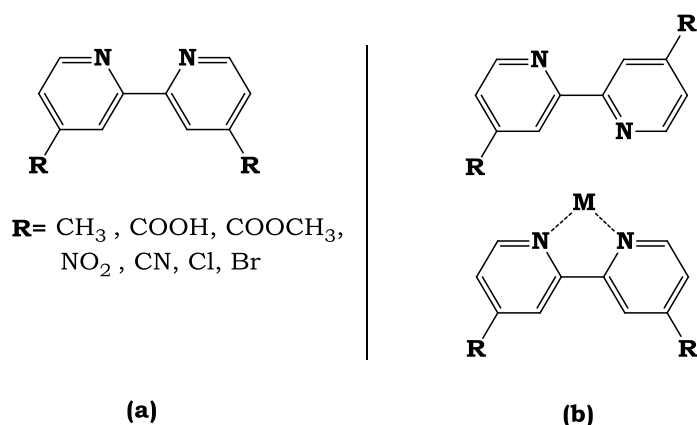


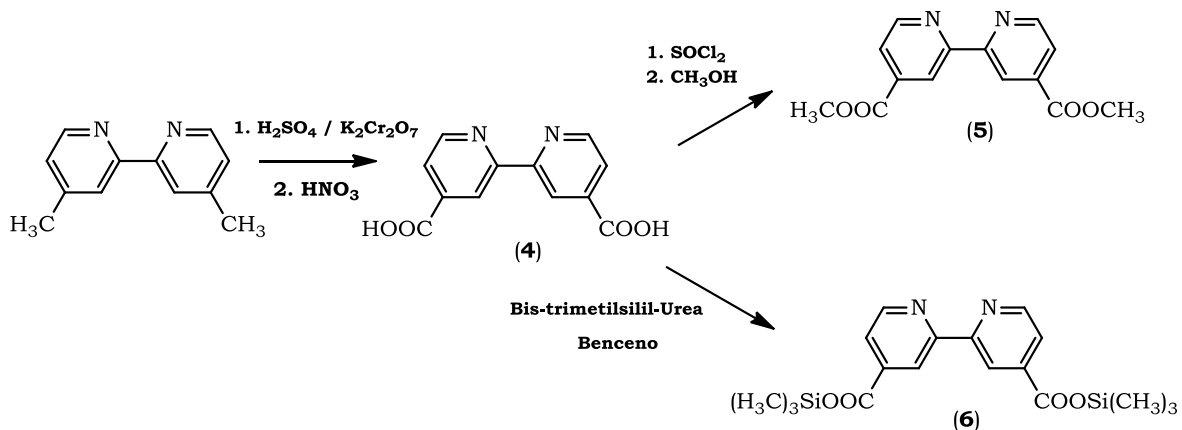
Figura 8. Estructura del ligando 2,2'-bipiridina. (a) Estructura de la 2,2'-bipiridina con diferentes sustituyentes en la posición 4,4'. (b) Disposición geométrica de la bipiridina antes y después del proceso de quelación.

Estos heterociclos nitrogenados de 6 miembros se caracterizan por ser sistemas π -deficientes, pero excelentes π -aceptores [41]. Los sustituyentes en los anillos piridina pueden modificar significativamente las propiedades físicas y químicas de los complejos que contienen estos ligandos, pero pueden resultar cambios muy drásticos de la sustitución de uno o ambos anillos de la piridina por otros heterociclos que contienen nitrógeno. Estos cambios se explican por las propiedades electrónicas muy diferentes de los diversos heterociclos nitrogenados [42].

La disposición particular de los átomos de nitrógeno, así como la rigidez y estabilidad química de su estructura, hace de la bipyridina un ligando muy reconocido. En la interacción con un metal, uno de los anillos de piridina gira de modo que ambos átomos de nitrógeno se coordinan al metal y la disposición de los anillos de piridina es coplanar [43].

Nuestro punto de partida para la preparación de complejos de dioxomolibdeno con este tipo de ligandos, se basó en la síntesis de diferentes bipyridinas disustituidas y se escogió la 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridina como material de partida, por ser un producto comercial, relativamente económico.

En la mayoría de los casos los ligandos fueron caracterizados por espectroscopia IR, UV-VIS, RMN-¹H, RMN-¹³C y RMN-¹³C CP-MAS. En el esquema 14 se presenta la ruta sintética utilizada para la obtención del ligando 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipyridina (4), 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipyridina (5) y 4,4'-dicarboxitrimetilsilil-2,2'-bipyridina (6).



Esquema 14. Procedimiento empleado para la síntesis de bipyridinas disustituidas: 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipyridina (4), 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipyridina (5) y 4,4'-dicarboxitrimetilsilil-2,2'-bipyridina (6).

El método más general para la preparación de la 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (**4**) es el descrito por Cherry et al. [44] y Sprintschnik et al. [45,46]. Estos métodos son basados en la oxidación del 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina con permanganato de potasio, utilizando tanto condiciones básicas así como ácidas. La dificultad principal está asociada al bajo rendimiento del producto (25-45% aprox.) y la presencia de impurezas asociadas a la 4-metil-4'-carboxi-2,2'-bipiridina.

En nuestro caso, utilizamos un método descrito en la literatura, el cual está basado en la oxidación con cromo y posterior tratamiento con ácido nítrico concentrado [47], obteniéndose, al cabo de 6 horas un rendimiento del 90%.

Una derivatización del ácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (**4**) fue necesaria para obtener los respectivos ésteres (**5**) y (**6**), los cuales son ampliamente solubles en disolventes orgánicos como CH₂Cl₂ y CH₃CN.

El ligando 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (**5**) se sintetizó por métodos clásicos, utilizando como intermediario el cloruro del ácido respectivo y posterior formación del éster metílico en metanol anhidro. El éster 4,4'-dicarboxitrimetilsilil-2,2'-bipiridina (**6**) fue sintetizado utilizando como agente sililante la BTMSU, usando el mismo protocolo discutido en la sección 2.1.1.

Una caracterización por espectroscopía IR confirmó la presencia de los principales grupos funcionales en los ligandos bipiridínicos (**4**), (**5**) y (**6**). La tabla 2 resume las principales bandas de vibración, observadas en FT-IR en la región entre 4000 y 600 cm⁻¹.

Cada uno de los ligandos (**4**), (**5**) y (**6**) fueron caracterizados por RMN ¹H. La 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (**2**) presenta muy baja solubilidad tanto en agua como en disolventes orgánicos deuterados, sin embargo un análisis por RMN de ¹H fue posible en CD₃OD y su espectro se presenta en la figura 9.

Tipo de vibración	4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (4). (cm ⁻¹)	4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (5). (cm ⁻¹)	4,4'-dicarboxitrimetilsilil-2,2'-bipiridina (6). (cm ⁻¹)
Estiramiento C=O carboxílico	1697	1727	1707
Estiramiento C-O	1454 1283	1465 1291	1460 1303
Deformación C-H del anillo	3115	3104	3113
Estiramiento OH fuera del plano	914	—	—
Estiramiento C=C y C=N del anillo	1603 1561	1591 1557	1603 1559
Estiramiento C-H del anillo	3115	3113	3104
Vibración C-H fuera del plano	1139 1068 1009	1124 1063 1007	1137 1071 1013
Estiramiento CH ₃	—	2966	2961
Vibración Si-(CH ₃) ₃	—	—	1250 854 767
Vibración Si-O-C	—	—	1110

Tabla 2. Vibraciones observadas en el espectro FT-IR (KBR) de la 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (4), 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (5) y 4,4'-dicarboxitrimetilsilil-2,2'-bipiridina (6).

Un análisis detallado del espectro de RMN ¹H para el compuesto (2) en la región aromática de interés es presentado en la figura 9, donde las señales a 8.69, 8.33 y 7.78 ppm fueron asignadas a los protones H_a, H_b y H_c respectivamente. Las señales observadas por RMN de ¹H para los ligandos 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (5) y 4,4'-dicarboxitrimetilsilil-2,2'-bipiridina (6) son descritas en la sección experimental.

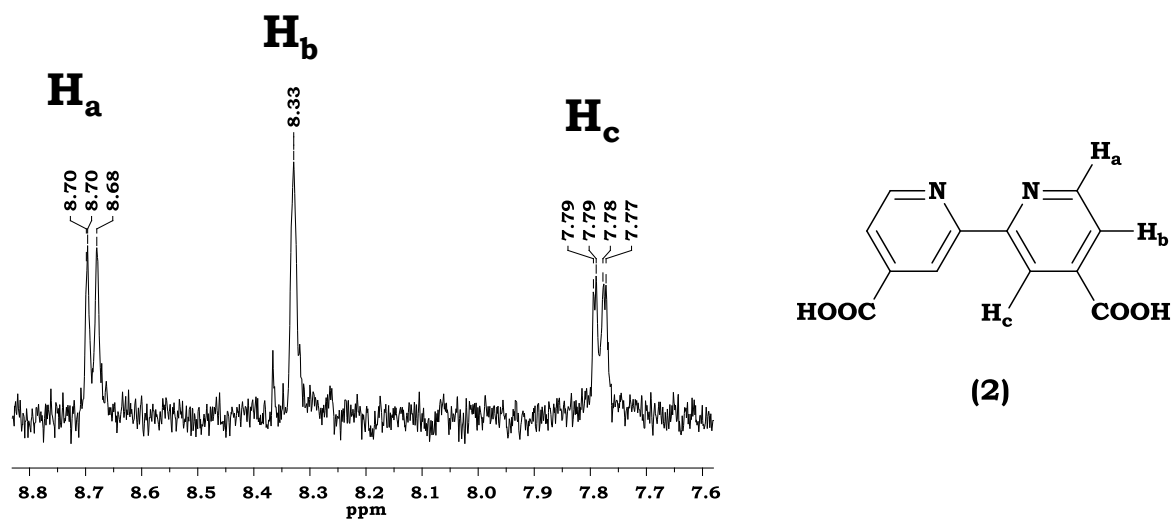


Figura 9. Espectro RMN ^1H de 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (2) en CD_3OD .

Se utilizó la técnica de RMN de ^{13}C CP-MAS de sólidos para la caracterización de los carbonos en los compuestos preparados. El experimento CP-MAS utiliza la técnica de la polarización cruzada para transferir magnetización desde un núcleo abundante y de constante giromagnética alta (protón) a un heteronúcleo menos abundante y con constante giromagnética pequeña, como el carbono, lo que produce un incremento considerable de la sensibilidad del carbono [48,49].

La rotación en el ángulo mágico y el desacoplamiento durante la adquisición de señales, se utilizan para reducir al máximo el ensanchamiento o desdoblamiento de señales debido a efectos de acoplamiento dipolar y acoplamiento escalar [50]. Los espectros de RMN ^{13}C CP-MAS de los ligandos (4), (5) y (6) son presentados en la figura 10.

En el espectro RMN- ^{13}C CP-MAS del diácido (4) una asignación para cada uno de sus carbonos es presentada (Figura 10 A). La presencia de solo 5 señales, que corresponden a los 6 átomos de carbono presentes en la molécula, se debe a que solo se genera una señal para los carbonos 1 y 5 adyacentes al nitrógeno, debido a su similar acoplamiento con el heteronúcleo.

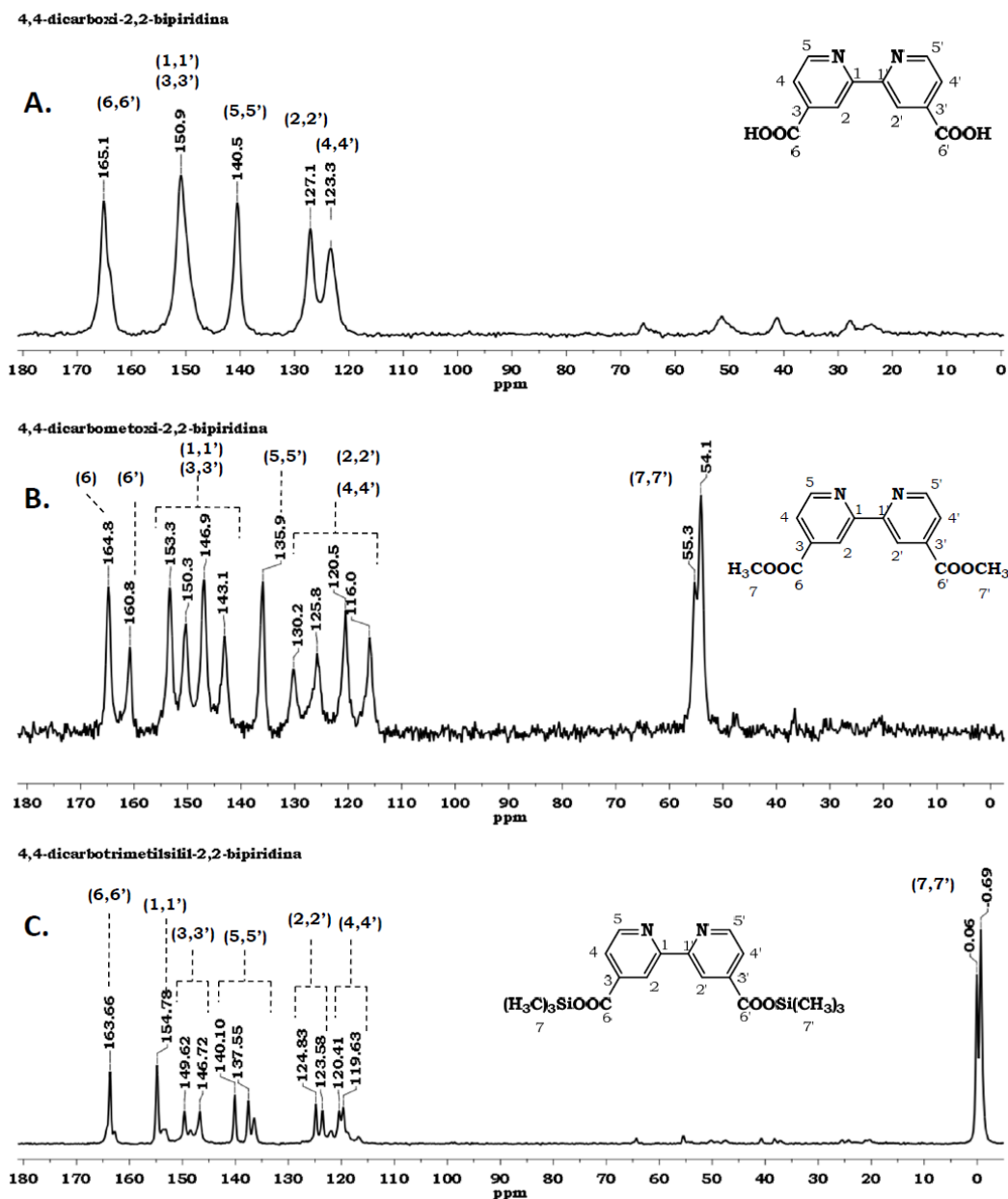


Figura 10. Espectros RMN- ^{13}C CP-MAS de los ligandos 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (**4**), 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (**5**) y 4,4'-dicarboxitrimetilsilil-2,2'-bipiridina (**6**).

Los espectros de RMN- ^{13}C CP-MAS del diéster (**5**) y (**6**) (Figura 10B y 10C) muestra señales duplicadas por la resonancia de cada uno de sus carbonos, producto de una mezcla de los conformeros trans y cis, ver figura 11. Por el contrario, en el

espectro RMN-¹³C CP-MAS del diácido (4) (figura 10A) se observa una disminución de las señales a la mitad de los carbonos C-1 a C-6, con respecto a los derivados ésteres en la región entre 115 y 170 ppm. Este comportamiento puede ser atribuido a la diferente flexibilidad de los ligandos libres.

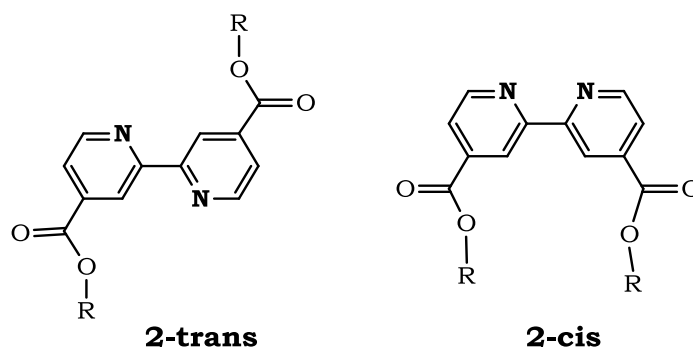


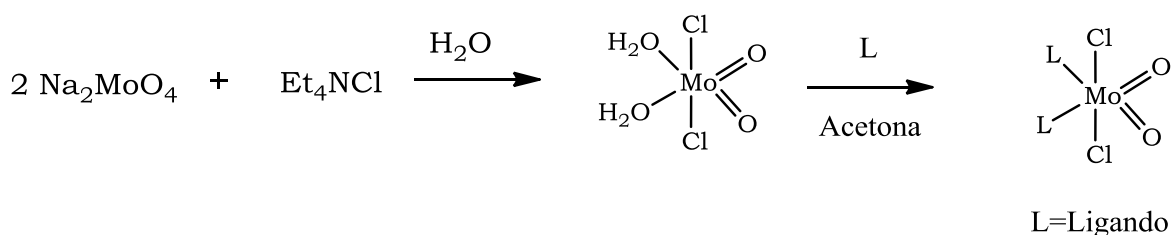
Figura 11. Confórmeros cis y trans de las 2,2'-bipiridina disustituidas (5) y (6).

Es bien sabido que los dos anillos en la bipiridina pueden girar alrededor del enlace central C-C [51-55]. Cálculos teóricos también han demostrado, que el confórmero cis en la bipiridina es 0,28 eV menos estable que el confórmero trans [56-58].

Por otra parte, las señales obtenidas en 0.06 y -0.69 ppm en el caso del 4,4'-dicarboxitrimetilsilil-2,2'-bipiridina (6) son características de los carbonos metálicos unidos a átomos de silicio y al igual que en la 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (5), presenta un desdoblamiento de las señales de los metilos presentes.

2.2. Síntesis y caracterización de complejos de dioxo-Molibdeno.

Los complejos dioxo-dicloro-molibdeno ($\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{L}_n$) con ligandos lábiles L_n , como H_2O o $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, son precursores útiles para la síntesis de otros compuestos de molibdeno vía abstracción de oxígeno o cloro, o por reacciones de sustitución [59-63], ver esquema 15.



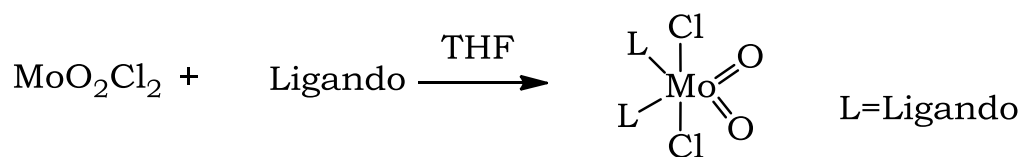
Esquema 15. Procedimiento de síntesis de complejos de dioxo-Mo en fase acuosa.

El procedimiento sintético más simple, está basado en la reacción de disoluciones acuosas de molibdato o trióxido de molibdeno en ácido clorhídrico con ligandos neutros (Esquema 15) [64]. Se ha demostrado la existencia de $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ en disolución acuosa de ácido clorhídrico concentrado, así como en los extractos de éter de estas soluciones [65] y el hidrato se ha caracterizado estructuralmente [66,67].

El procedimiento es muy apropiado para preparar compuestos tales como $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMF})_2$ y $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_2$ [68], sin embargo, su aplicación es limitada ya que no muchos ligandos son capaces de desplazar el agua de la esfera de coordinación del molibdeno sin hidrólisis.

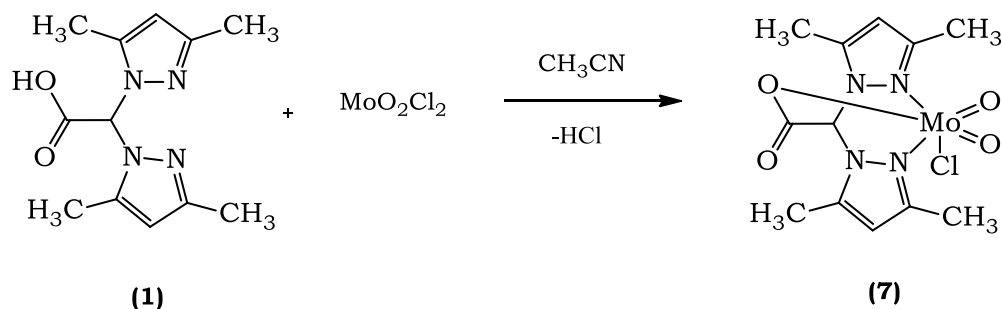
Por otra parte, debido a la competencia entre el agua y el ligando por el molibdeno, un gran exceso de este último se requiere para lograr con éxito la síntesis y el hecho de que muchos ligandos no se pueden recuperar de la disolución acuosa de una manera directa, o puedan descomponerse por la presencia de agua, como es nuestro caso, restringe este procedimiento.

Una ruta alternativa y general para obtener complejos de dioxo-dicloro-molibdeno (VI), consiste en hacer reaccionar MoO_2Cl_2 anhidro con el ligando apropiado en disolventes apróticos (Ver esquema 16). Un número significativo de aductos han sido preparados de esta manera [69]. En forma análoga, en este trabajo, se realizó la síntesis y caracterización de todos los complejos dioxo-dicloro-molibdeno libres.



Esquema 16. Síntesis de Complejos de dioxo-Mo en condiciones anhidras.

En una reacción típica con ligandos bispirazoles, 1 mmol del ácido bis-3,5-dimetilpirazolil-1-il acético (**1**), disuelto en CH_3CN , se adicionó a un 1 mmol de MoO_2Cl_2 sólido, a 0°C en atmósfera de argón (Esquema 17). La mezcla se dejó reaccionar por dos horas, observándose la formación de un sólido verde claro.



Esquema 17. Reacción entre el ácido bis-3,5-dimetilpirazolil acético (**1**) y MoO_2Cl_2 .

Una comparación por espectroscopia IR del ácido bis-3,5-dimetilpirazolil-1-il acético (**1**) y del producto obtenido, permitió establecer la formación del complejo MoO_2Cl [(bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acetato) (**7**)], ver figura 12.

En el espectro IR del complejo MoO_2Cl [(bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acetato) (**7**)], tanto las vibraciones del grupo $\text{C}=\text{N}$, como las vibraciones del grupo $\text{C}-\text{O}$ del sustituyente, se desplazaron a números de onda más bajos, debido a la coordinación del metal con el nitrógeno pirazolidínico [70].

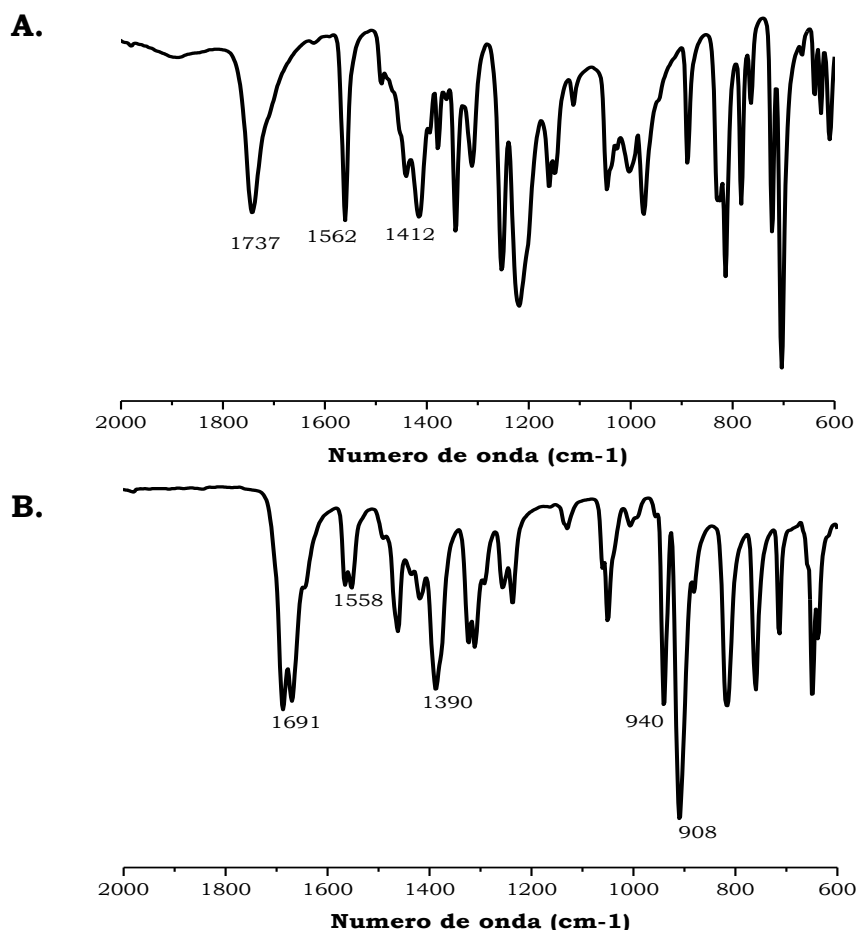


Figura 12. Espectro IR (KBr) de **A.** ácido bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético (**1**) y **B.** MoO₂Cl-bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acetato (**7**).

Por otra parte, cuando ocurre la ionización del grupo COOH, se obtiene el grupo carboxilato: COO⁻ y es posible una estructura de resonancia entre los dos grupos C-O. Como consecuencia la banda característica de absorción del grupo carbonilo (C=O) se desvanece (1737 cm^{-1} en el ligando) y es reemplazada por una banda desdoblada entre $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ y entre $1250\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$, que corresponden a los estiramientos simétrico y asimétrico de la estructura COO⁻ respectivamente [71]. Las dupletas alrededor de 1700 y 1400 cm^{-1} presentadas en la figura 12, fueron asignadas a estas vibraciones y concuerdan con valores presentados por complejos del mismo ácido con otros metales [16-18].

Los complejos de dioxomolibdeno exhiben en espectroscopia IR, una dupleta alrededor de 900 cm^{-1} , que corresponden a los modos de alargamiento simétrico y asimétrico del doble enlace $\text{Mo}=\text{O}$, característico del grupo cis-MoO_2 [72-77]. Estas dos bandas fueron observadas a 940 y 908 cm^{-1} respectivamente [64].

Un análisis por RMN ^1H permite obtener un espectro típico de un complejo diamagnético, obteniéndose señales en el rango de $2\text{-}7\text{ ppm}$ tal como se observa en la figura 13.

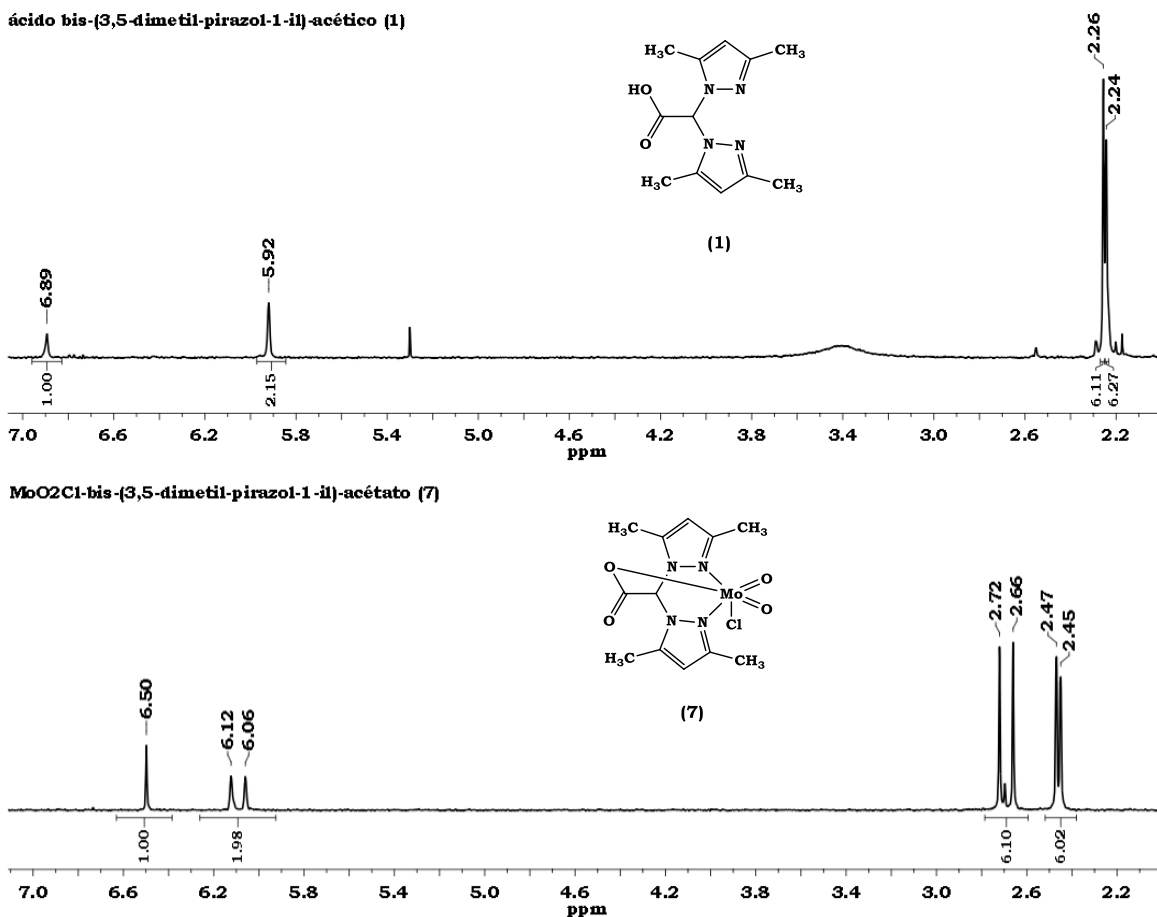
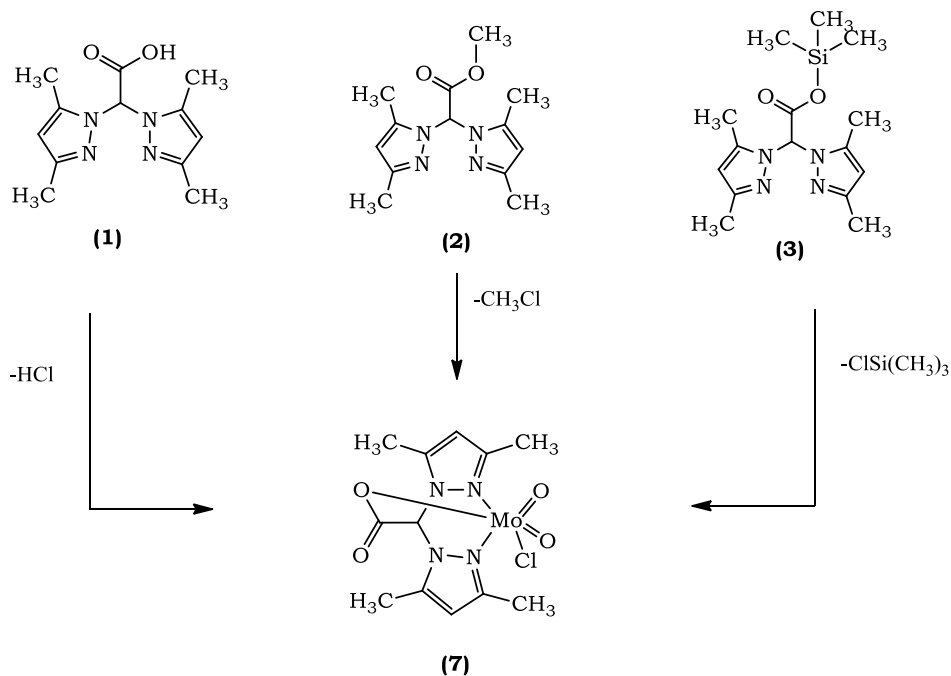


Figura 13. RMN- ^1H (CDCl_3) de ácido bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético (1) y $\text{MoO}_2\text{Cl-bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acetato}$ (7).

La presencia de señales para los protones de cada anillo de pirazol permite sugerir una estructura no simétrica en el complejo. Este comportamiento ya se ha presentado en complejos de oxo-Renio [15], donde la no equivalencia magnética de los dos anillos pirazolidínicos, origina que los protones de cada uno de los anillos presente una señal de resonancia en RMN.



Esquema 18. Comportamiento inesperado de ligandos bispirazolidínicos al reaccionar con MoO_2Cl_2 .

Adicionalmente, se evaluó la reacción de complexación con MoO_2Cl_2 , pero utilizando el Éster Metílico y Éster Trimetilsilil del ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-yl)] acético (**8**) y (**9**).

La ésterificación de la función ácido con los grupos metilo y trimetilsilil, y posterior reacción con MoO_2Cl_2 no permitió la obtención de un complejo bidentado con un grupo tipo carbonílico en su esfera externa, que es el producto esperado normalmente. Los resultados obtenidos por IR y RMN ^1H confirman la obtención

del mismo complejo tridentado (7), obtenido con el ácido bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético (1), ver esquema 18.

Esta familia de ligandos, tiene el potencial de convertirse en una especie tridentada N,N,O⁻ en la presencia de varios metales de transición, obteniéndose complejos heteroscorpionatos. Este comportamiento puede ser atribuido a la menor rigidez de los dos anillos de pirazol y a la labilidad de la función ácido, que facilita su interacción con el centro metálico, en el momento de formar el complejo [12].

En forma análoga, utilizando el mismo protocolo de complejación, se llevó a cabo la síntesis de los complejos dioxo-dicloro-molibdeno-4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (8) y dioxo-dicloro-molibdeno-4,4'-dicarboxi-trimetilsilil-2,2'-bipiridina (9), utilizando como ligandos las bipiridinas disustituidas (5) y (6) preparadas previamente, ver figura 14.

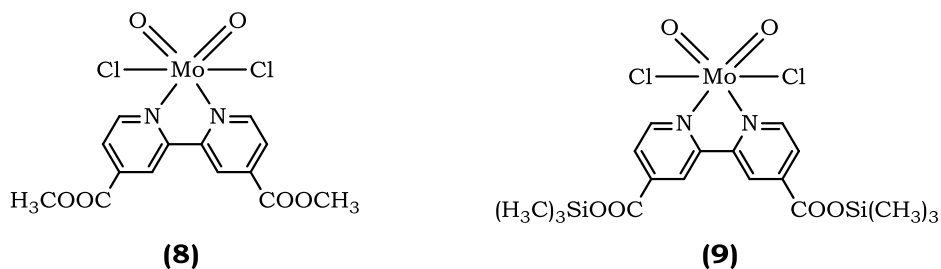


Figura 14. Estructuras de los dioxo complejos (8) y (9) sintetizados en este trabajo.

La 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (5) fue disuelta en CH₂Cl₂ y la disolución adicionada sobre MoO₂Cl₂ sólido, bajo condiciones anhidras extremas. El complejo 8 (dioxo-Mo) fue precipitado con éter y separado por simple filtración. En el caso del complejo (9) la reacción fue realizada en benceno debido a gran tendencia a la hidrólisis del ligando 4,4'-dicarboxitrimetilsilil-2,2'-bipiridina (4) en

disolventes polares. El complejo de dioxo-Mo (**9**) precipitó como un sólido amarillo claro. (Ver sección experimental)

Los espectros electrónicos de los complejos (**8**) y (**9**) se evaluaron en disolución, utilizando una concentración de 1×10^{-3} M en acetonitrilo a temperatura ambiente (Figura 15).

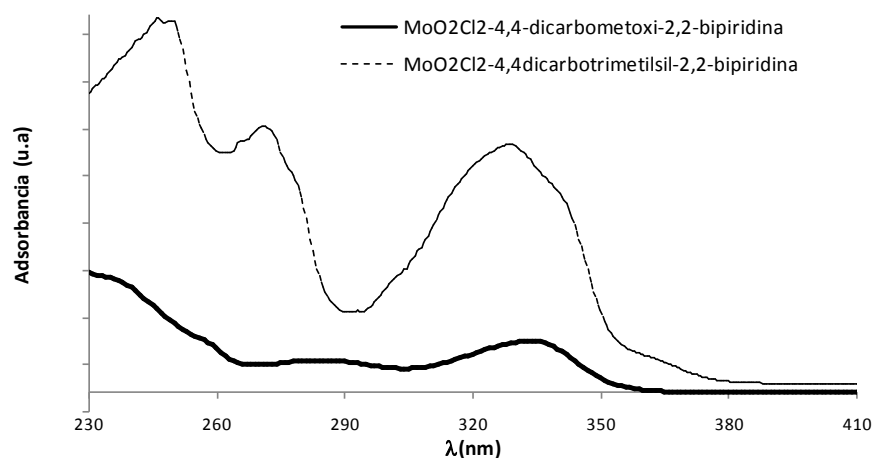


Figura 15. Espectro UV-vis de los dioxo-dicloro-molibdeno-4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (**8**) y dioxo-dicloro-molibdeno-4,4'-dicarboxitrimetilsilil-2,2'-bipiridina (**9**).

Los espectros observados de estos complejos presentan dos bandas de absorción en las regiones 230-300 y 310-379 nm. La primera banda se atribuye a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del ligando bipiridínico y la segunda es asignada a la banda de transferencia de carga ligando-metal (LMCT), del nitrógeno piridínico al centro metálico, como consecuencia de la coordinación de un átomo de N con el centro de molibdeno [79-80]

Los espectros IR de los complejos de dioxo-Mo con bipiridinas se midieron y se compararon con los espectros IR de los ligandos respectivos. Un ejemplo del espectro IR del complejo (**8**) y su ligando se presentan en la figura 16.

En los espectros IR de los complejos (5) y (6), tanto las bandas del doble enlace piridínico C=N, como las bandas del grupo C-O del sustituyente, se desplazaron a números de onda más bajos, debido a la coordinación del metal con el nitrógeno bipyridínico [70].

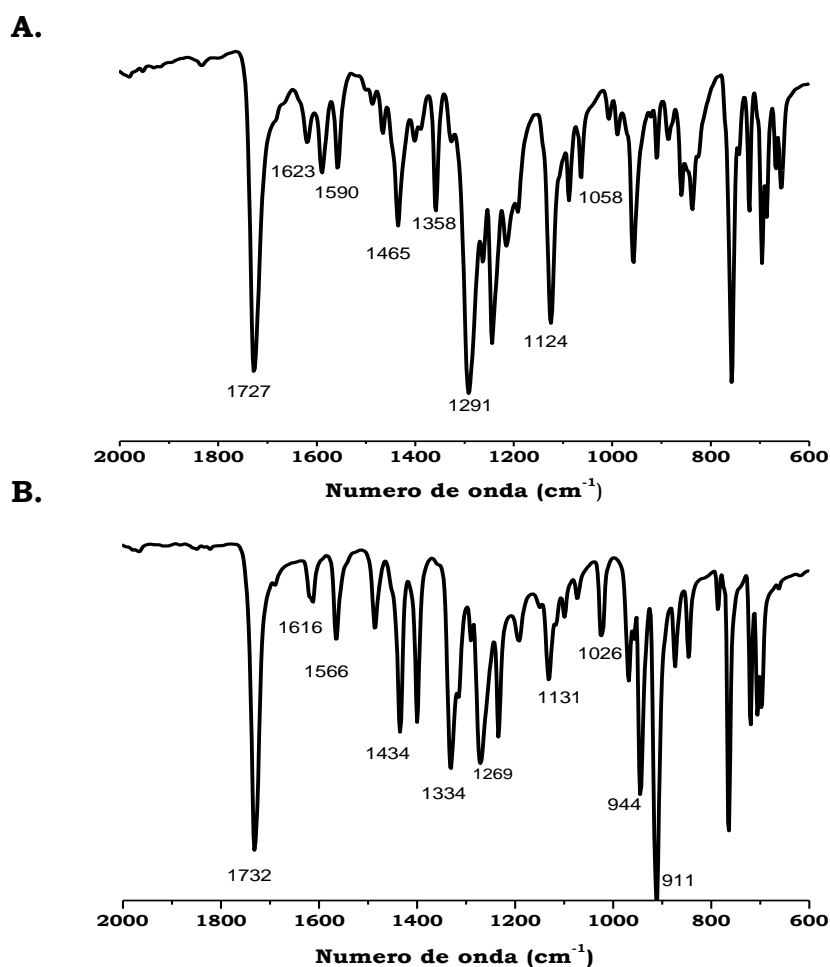


Figura 16. Espectro IR (KBr) de **A.** 4,4'-dicarbomethoxy-2,2'-bipiridina (3) y **B.** MoO₂Cl₂-4,4'-dicarbomethoxy-2,2'-bipiridina (5)

Complejo	ν (MoO ₂)	ν (C=O)	RMN ¹ H (ppm).	
			α, δ, β.	CH ₃
MoO ₂ Cl ₂ -4,4'-dicarbomethoxy-2,2'-bipiridina (5)	917, 950	1726	9.74, 8.94, 8.33	4.14
MoO ₂ Cl ₂ -4,4'-dicarbotrimetilsil-2,2'-bipiridina (6)	914, 945	1735	9.71, 8.88, 8.28	0.49

Tabla 3. Resumen de IR y RMN ¹H de los dioxo-Mo complejos (8) y (9).

La naturaleza de los sustituyentes en la posición 4 del anillo piridínico tiene una influencia significativa en la frecuencia de vibración Mo=O, atribuida a un efecto trans. (Ver tabla 2.2). De la misma forma la señal del grupo carbonilo (C=O) alrededor de 1700 cm^{-1} presenta un fuerte desplazamiento a números de onda más altos en comparación con los ligandos libres producto de la interacción del ligando con el centro metálico.

Todas estas observaciones son corroboradas por espectroscopia RMN de ^1H . El espectro RMN ^1H observado para cada complejo, es un espectro típico de una especie con simetría C_2 , con una señal única para cada uno de los átomos de hidrógeno en el anillo piridínico y una única señal de resonancia para los grupos metilos a campo bajo. Los hidrógenos α , β y δ del anillo piridínico experimentan desplazamientos a campos más bajos al estar enlazados a la unidad MoO_2 .

La obtención de los dioxo-Mo complejos descritos anteriormente, con sus respectivos ligandos, estuvo enmarcada dentro del cumplimiento del primer objetivo específico planteado. Estos complejos representan un punto de referencia necesario, para la evaluación del proceso de transferencia de oxígeno de los sistemas anclados al TiO_2 , los cuales serán descritos en el próximo capítulo, dentro de la secuencia metodológica planteada inicialmente.

2.3. Referencias

- [1] TROFIMENKO, S. *Scorpionates. The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, **1999**, p.3.
- [2] FEIG, A. L.; LIPPARD, S. J. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 759.
- [3] HOLM, R. H.; KENNEPOHL, P.; SOLOMON, E. I. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239.
- [4] QUIE Jr., L.; HO, R. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2607.
- [5] TOWNSEND, C. A. *Chem. & Biol.* **1997**, *4*, 721.

- [6] NIVOROZHKIN, A. L.; GIRERD, J.-J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 609.
- [7] FLATMARK, T.; STEVENS, R. C. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2137.
- [8] SENDA, K.; SUGIYAMA, H.; NARITA, T.; YAMAMOTO, K.; KIMBARA, M.; FUKUDA, M.; SATO, MITSUI, Y. *J. Mol. Biol.* **1996**, *255*, 735.
- [9] ROACH, P. L.; CLIFTON, I. J.; FÜLÖP, V.; HARLOS, K.; BARTON, G. J.; HAJDU, J.; ANDERSSON, I.; SCHOFIELD, C. J.; BALDWIN, J. E. *Nature* **1995**, *375*, 700.
- [10] ROACH, P. L.; CLIFTON, I.; HENSGENS, C. M.; SHIBATA, N.; SCHOFIELD, C. J.; HAJDU, BALDWIN, J. J. E. *Nature* **1997**, *387*, 827.
- [11] BURZLAFF, N. I.; RUTLEDGE, P. J.; CLIFTON, I. J.; HENSGENS, C. M. H.; PICKFORD, M.; ADLINGTON, R. M.; ROACH, P. L.; BALDWIN, J. E. *Nature* **1999**, *401*, 721.
- [12] OTERO, A.; FERNÁNDEZ-BAEZA, J.; ANTINOLO, A.; TEJEDA, J.; LARA-SÁNCHEZ, A. *Dalton Trans.* **2004**, 1499.
- [13] NICOLAI, B.; HEGELMANN, I.; WEIBERT, B. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 16.
- [14] BECK, A.; WEIBERT, B.; BURZLAFF, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 521.
- [15] PORCHIA, M.; PAPINI, G.; SANTINI, C.; GIOIA LOBBIA, G.; PELLEI, M.; TISATO, F.; BANDOLI, G.; DOLMELLA A. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2501.
- [16] OTERO, A.; FERNÁNDEZ-BAEZA, J.; TEJEDA, J.; ANTIÑOLO, A.; CARRILLO-HERMOSILLA, F.; DÍEZ-BARRA, E.; LARA-SÁNCHEZ, A.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, M.; LANFRANCHI, M.; PELLINGHELLI, M. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3537.
- [17] BECK, A.; WEIBERT, B.; BURZLAFF, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 521.
- [18] HAMMES, B. S.; CHOCHAN, B. S.; HOFFMAN, J. T.; EINWACHTER, S.; CARRANO, C. J. *Inorg. Chem.* **2004** *43*, 7800.
- [19] HUBNER, E.; HASS, T.; BURZLAFF, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4989.

- [20] GREENE, T. W.; WUTS P. G. *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, New York, 3^{er}. Ed. **1999**.
- [21] VERBOOM, W.; VISSER, G. W.; REINHOUDT D. N. *Synthesis* **1981**, 807.
- [22] OLAH, G.; HUSAIN, A.; BALARAM, B.; SALEM, G.; NARANG S. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5212.
- [23] LEE, T. S.; KOLTHOFF, I. M.; LEUSSING D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2348.
- [24] SCHILT, A. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 904.
- [25] MASON, S. F.; NORMAN, B. *J. Chem. Phys. Lett.* **1968**, *2*, 22.
- [26] OGURA, K.; URABE, H.; YOSINO, T. *Electrochim. Acta* **1977**, *22*, 285.
- [27] ZHANG, C.; HARUYAMA, T.; KOBATAKE, E.; AIZAWA, M. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *408*, 225.
- [28] BENCINI, A.; BIANCHI, A.; FORNASARI, P.; GIORGI, C.; PAOLETTI, P.; VALTANCOLI, B. *Polyhedron* **2002**, *21*, 1329.
- [29] KAR, S.; MILLER, T. A.; CHAKRABORTY, S.; SARKAR, B.; PRADHAN, B.; SINHA, R. K.; KUNDU, T.; WARD, M. D.; LAHIRI, G. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 2592.
- [30] KATTA, V.; CHOWDHURY, S. K.; CHAIT, B. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5348.
- [31] WILSON, S. R.; YASMIN, A.; WU, Y. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6941.
- [32] COLTON, R.; JAMES, B. D.; POTTER, I. D. ; TRAEGER, J. C. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2626.
- [33] SPENCE, T. G.; BURNS, T. D.; POSEY, L. A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 139.
- [34] SPENCE, T. G.; BURNS, T. D.; GUCKENBERGER, G. B.; POSEY, L. A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1081.
- [35] SPENCE, T. G.; TROTTER, B. T.; BURNS, T. D.; POSEY, L. A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6101.
- [36] GATLIN, C. L.; TURECEK, F. *J. Mass Spectrom.* **1999**, *35*, 172.

- [37] HARRIMAN, A.; ZIESEL, R.; MOUTET, J. C.; SAINT-AMAN, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1593.
- [38] ZHANG, J.; BRODBELT, J. S. *J. Mass Spectrom.* **2003**, *38*, 555.
- [39] BAZZICALUPI, C. ; BENCINE, A. ; FUSI, V. ; GIORGI, C. ; PAOLETTI, P. ; VALTANCOLI, B. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 941.
- [40] BENCINI, A.; BIANCHI, A.; GIORGI, C.; FUSI, V.; MASOTTI, A.; PAOLETTI, P. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 7686.
- [41] CONSTABLE E. C. *Coordination Chemistry Reviews* **1989**, *93*, 205.
- [42] MAMAEV, V.P.; SHKURKO O.P.; BARAM, S.G. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1987**, *42*, 1.
- [43] TSIERKEZOS, N. G.; DIEFENBACH, M.; ROITHOVÁ, J.; SCHRÖDER, D.; SCHWARZ, H. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4969.
- [44] CHERRY, W.; HERDERSON, L.J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 983.
- [45] SPRINTSCHNICK, G.; SPRINTSCH, H. W.; KIRSCH, P.; WHITTEN, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2337.
- [46] SPRINTSCHNICK, G.; SPRINTSCH, H. W.; KIRSCH, P.; WHITTEN, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4947.
- [47] OKI, A. R.; MORGAN R. J. *Synthetic Communications* **1995**, *25*, 4093.
- [48] AMOUREUX J.P. ; PRUSKI, M. *Molec. Phys.* **2002**, *100*, 1595.
- [49] FYFE, C. A.; MUELLER, K. T.; GRONDEY, H.; WONG-MOON K. C. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13484.
- [50] TAYLOR R. E. *Concepts Magn. Reson. A* **2004**, *22*, 37.
- [51] PEARCE, C. K.; GROSSE, D. W.; HESSEL, W. *J. Chem. Eng. Data* **1970**, *15*, 567.
- [52] OULD-MOUSSA, L.; CASTELLA-VENTURA, M.; KASSAB, E.; POIZAT, O.; STROMMEN, D.; KINCAID, P. J. R. *J. Raman Spectrosc.* **2000**, *31*, 377.
- [53] BROLO, A. G.; JIANG, Z.; IRISH, D. E. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, *547*, 163.
- [54] GOLLER, A. H.; GRUMMT, U.-W. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *354*, 233.
- [55] CORONGIU, G. ; NAVA, P. *Int. J. Quantum Chem.* **2003**, *93*, 395.

- [56] TSIERKEZOS, N. G. ; DIEFENBACH, M. ; ROITHOVA, J. ; SCHROLDER, D. ; SCHWARZ H. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4969.
- [57] ODELIUS, M. ; PERSSON, P. ; LUNELL, S. *Surf. Sci.* **2003**, 529, 47.
- [58] ORESMAA, L.; HAUKKA, M., VAINIOTALO, P.; PAKKANEN, T. P. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 8216.
- [59] SCHROCK, R.R.; MURDZEK, J.S.; BAZAN, G.C.; ROBBINS, J. ; DIMARE, M. ; O'REGAN, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875.
- [60] LEE, H.K.; WONG, Y.L.; ZHOU, Z.Y.; ZHANG, Z.Y. ; MAK, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 539.
- [61] WONG, Y.L. ; YAN, Y. ; CHAN, E.S.H.; YANG, Q.; MAK, T.C.W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3057
- [62] WONG, Y.L.; MA, J.F.; LAW, W.F.; YAN, Y.; WONG, W.T.; ZHANG, Z.Y.; MAK, T.C.W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 313.
- [63] WONG, Y.L.; YANG, Q.; ZHOU, Z.Y.; LEE, H.K.; MAK, T.C.W.; NG, D.K.P. *New J. Chem.* **2001**, 25, 353.
- [64] BUTCHER, R.J.; GANZ, H.P.; MACLAGAN, R.G.A.R.; KIPTON, H.; POWELL, J.; WILKINS, C.J.; HIAN, Y.S.J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1223.
- [65] CODDINGTON, J.M.; TAYLOR, M.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 41.
- [66] TAYLOR, M.J.; JIRONG, W.; RICKARD, C.E.F. *Polyhedron* **1993**, 12, 1433.
- [67] ARNÁIZ, F.J.; AGUADO, R.; SANZ-APARICIO, J.; MARTÍNEZ-RIPOLL, M. *Polyhedron* **1994**, 13, 19.
- [68] ARNAIZ, F.J. *Inorg. Synth.* **1997**, 31, 246.
- [69] ARNÁIZ, F. J.; AGUADO, R.; PEDROSA, M. R.; CIAN A. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 347, 33.
- [70] AMBROZIAK, K.; PELECH, R.; MILCHERT, E.; DZIEMBOWSKA, T.; ROZWADOWSKI, Z. *J. Mol. Chem. A: Chem.* **2004**, 211, 9.
- [71] BELLAMY, L. J. *The Infrared Spectre of Complex Molecules* **1975**, 3^{er} Ed. Chapman and Hall, London.
- [72] YAMANOUCHI, K.; YAMADA, S. *Inorg. Chim. Acta* **1974**, 9, 83.

- [73] YAMANOUCHI, K.; YAMADA, S. *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *9*, 161.
- [74] HILL, W.E.; ATTABAY, N.; MCAULIFFE, C.A.; MCCULLOUGH, F.P.; RAZZOKI, S.M. *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *35*, 35.
- [75] GULLOTTI, M.; PASINI, A.; ZANDERIGHI, G.M.; CIANI, G.; SIRONI, A. *J. Chem. Soc. Dalton* **1981**, 902.
- [76] RAJAN, O.A.; CHAKRAVORTY, A. *Inorg. Chem.* **1980**, *20*, 660.
- [77] SANDBHOR, U.; PADHE, S.; SINN, E. *Trans. Met. Chem.* **2002**, *27*, 681.
- [78] TOPICH, J. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3704.
- [79] SUI, Y.; ZENGA, X.; FANG, X.; FUB, X.; XIAO, Y.; CHEND, L.; LI, M.; CHENGA S. *J. Mol. Chem. A: Chem.* **2007**, *270*, 61.
- [80] DINDA, R.; GHOSH, S.; FALVELLO, L. R.; TOMÁS, M.; MAK T.C.W. *Polyhedron* **2006**, *25*, 2375.

***CAPÍTULO 3.
ANCLAJE COVALENTE DE COMPLEJOS DE DIOXO-
MOLIBDENO SOBRE TiO₂***

3.1. Anclaje covalente de ligandos N-carboxilatos sobre TiO_2 , asistido por reacciones de siliación y transesterificación.

La mayoría de los óxidos inorgánicos utilizados como soporte, para la inmovilización de sitios catalíticamente activos, presentan grupos hidroxilo en su superficie, y es a través de esta función que es posible unir ligandos o complejos organometálicos a la superficie del soporte [1].

El soporte usado más común es la sílice, donde el anclaje del ligando deseado se logra mediante su reacción con los grupos silanoles superficiales. El ligando puede tener como sustituyentes un grupo halógeno, amino ó más frecuentemente grupos alcoxisilanos, ver figura 17 [2-4].

Estos procedimientos de reacción multietapas, se realizan a menudo en medios acuosos catalizados por ácidos, permitiendo un alto porcentaje de adsorción, o también bajo condiciones anhidras no catalizadas que requieren un tiempo de reacción más largo. En el segundo método se obtiene un menor porcentaje de anclaje, pero, la unión del ligando al soporte esta mejor definida [5,6].

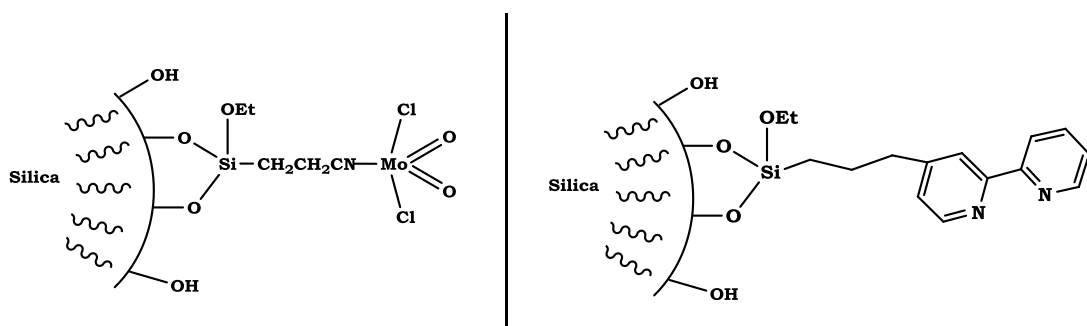
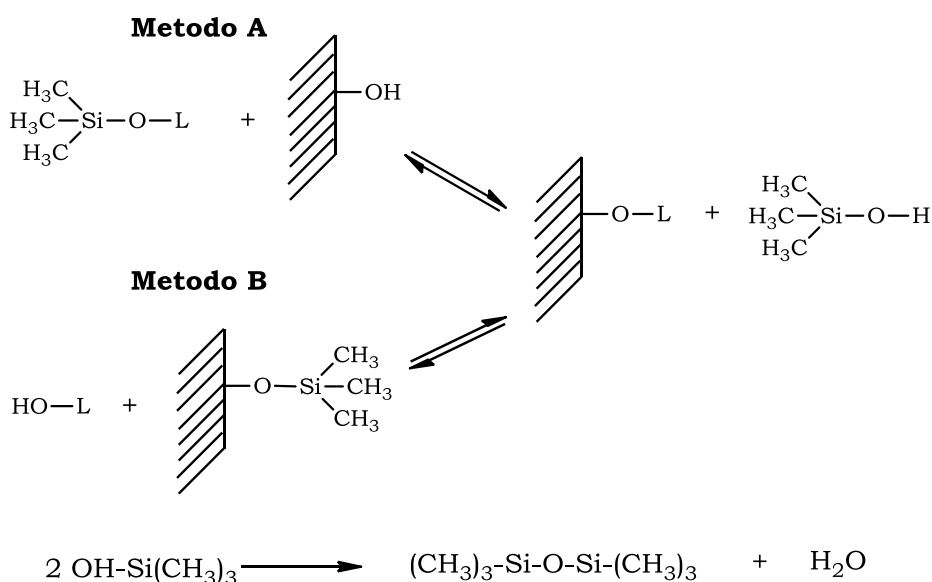


Figura 17. Anclaje covalente a través de unidades silano como intermediarios.

El nuevo enfoque que se estableció en este trabajo, permite un procedimiento directo, lográndose el anclaje covalente del ligando con un alto grado de

incorporación sobre la superficie del óxido, y sin la presencia de un grupo silano intermedio, propenso a lixiviación.

El anclaje involucra una reacción entre la función hidroxilo trimetilsililada del ligando deseado, con los grupos -OH presentes en la superficie de óxido inorgánico (Método A-Esquema 19).



Esquema 19. Anclaje covalente en TiO_2 asistido por derivados trimetilsililados.

En esta reacción de transesterificación, se obtiene el ligando unido a la superficie del óxido y trimetilsilanol, que irreversiblemente da los productos hexametildisiloxano y agua, los cuales pueden ser fácilmente eliminados con vacío, desplazando el equilibrio hacia la derecha [14].

Alternativamente, se puede modificar la función hidroxilo del soporte (o grupo titanol), con el grupo trimetilsilil y hacer reaccionar esta unidad con los grupos -OH del ligando. Por esta ruta, se logra por una vía análoga, el mismo producto enlazado covalentemente a la superficie del soporte (Método B, Esquema 19).

Cabe señalar que el material obtenido por los métodos A y B, es de distinta naturaleza que el de una molécula simplemente adsorbida, porque una vez que el trimetilsilanol se elimina, lo que corresponde a la pérdida de un oxígeno y un átomo de hidrógeno por cada sitio titanol, no es posible la desorción de la especie anclada, ver figura 18.

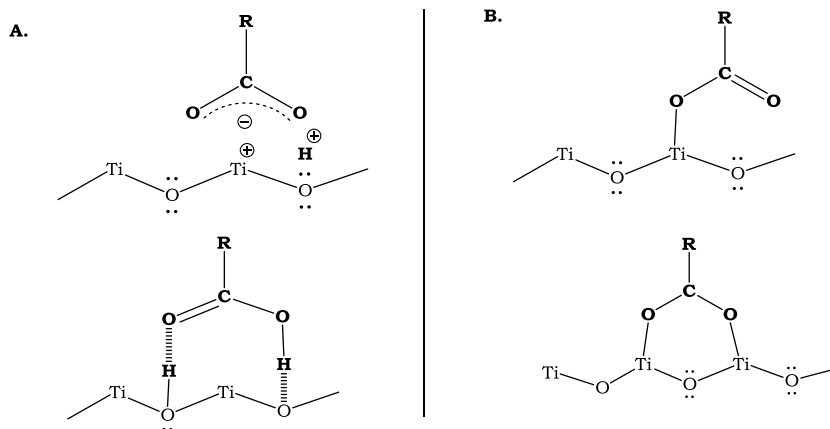


Figura 18. Tipos de enlace para el grupo carboxilato sobre la superficie del TiO_2 .

A. Quimisorción Disociativa **B.** Enlace Covalente.

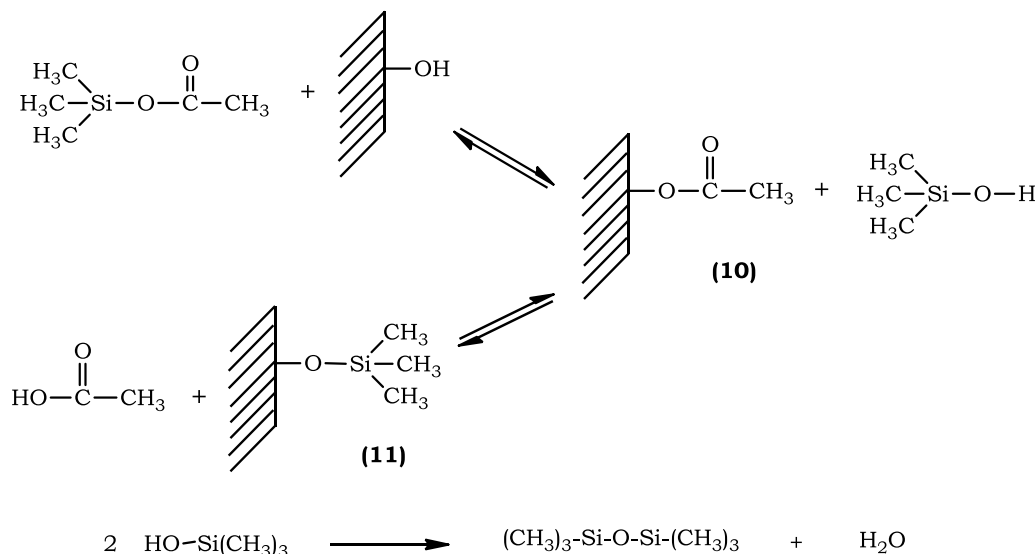
Esto, está en contraste con las especie quimisorbidas obtenidas por un proceso disociativo, donde utilizando diferentes condiciones de reacción, los iones carboxilato se enlazan al titanio y los protones de la superficie se transfieren a un átomo de oxígeno puente [7,8].

El nuevo método de anclaje se evaluó con cuatro diferentes ácidos carboxílicos: ácido acético y ácido isonicotínico como moléculas modelos y los ácidos bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético (**1**) y 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico (**4**), como ligandos para la obtención del complejo de dioxomolibdeno. En todos los casos se usó como soporte el óxido de titanio (Degussa P-25).

La trimetilsililación de ácidos carboxílicos se puede realizar con diferentes agentes protectores, tales como, clorotrimetilsilano [9], cianosilano [10], isopropenosilano [11], o alilsilanos [12] entre otros. Se escogió para este trabajo la bistrimetilsililurea [13], en base a su estabilidad, toxicidad y factores de reactividad tal como se describió en el capítulo anterior. La trimetilsililación de la superficie del óxido de titanio (Degussa P-25) se realizó con hexametildisilazano [14].

3.1.1. Anclaje covalente de ácido acético.

A una muestra de óxido de titanio (Degussa P-25), deshidratado por 48 horas con alto vacío, fue adicionado trimetilsilil acetato obtenido comercialmente, utilizando benceno como disolvente (Esquema 20). Se utilizó un exceso del éster silil, el cual fue fácilmente removido por simple lavado, cuando se completó la reacción.



Esquema 20. Anclaje covalente de ácido acético en TiO_2 .

Para corroborar el anclaje covalente de la función acetato se utilizó espectroscopia RMN- ^{13}C CP-MAS. El espectro RMN del producto sólido (10) se presenta en la Figura 19.

La señal a 179.7 ppm es asignado al carbono carbonílico C=O del producto anclado (Figura 19b), y es significativamente diferente del carbono carbonílico del trimetilsilil acetato ($\delta = 170.5$ ppm). Por otra parte, la señal asignada al trimetilsilil acetato residual a $\delta = 10$ ppm, (Figura 19b) indicó que la reacción procedió completamente.

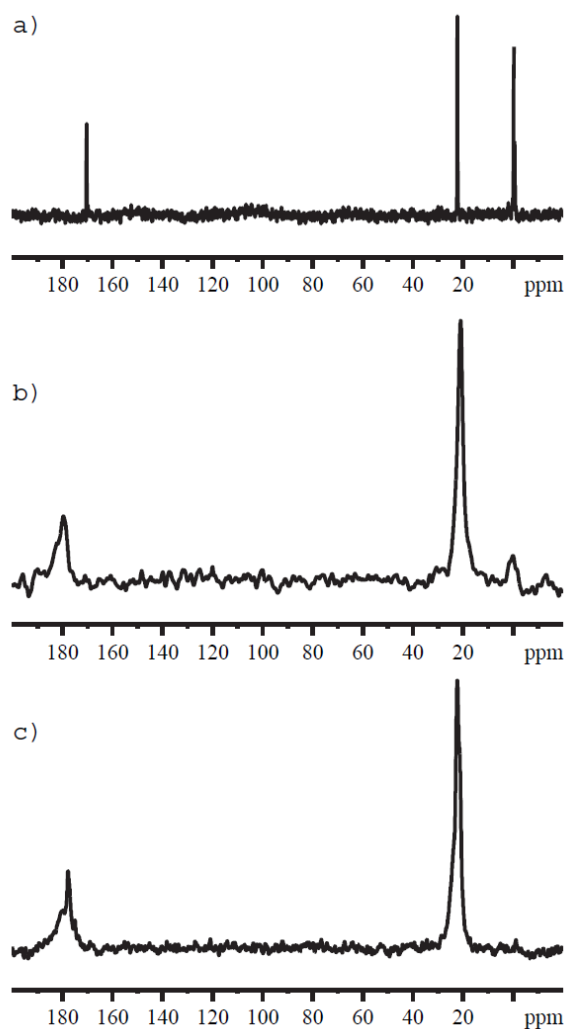


Figura 19. Espectro RMN- ^{13}C CP-MAS de: (a) $(\text{CH}_3)_3\text{Si-OOCCH}_3$, (b) producto (10) por el método A y (c) producto (10) por el método B.

La concentración del grupo acetato anclado a la superficie del TiO_2 , fue estimada en 0.44 mmol/g, con base en un análisis elemental y corroborado con un análisis termogravimétrico (0.43 mmol/g).

El anclaje covalente de la función acetato también se realizó por el método B. En este caso, se estimó la concentración superficial de los grupos titanol en 0.5 mmol/g TiO₂ (Degussa P-25) [15] y se modificó la superficie con un exceso de Hexametildisilazano, para obtener el producto (**11**) (Esquema 3.2).

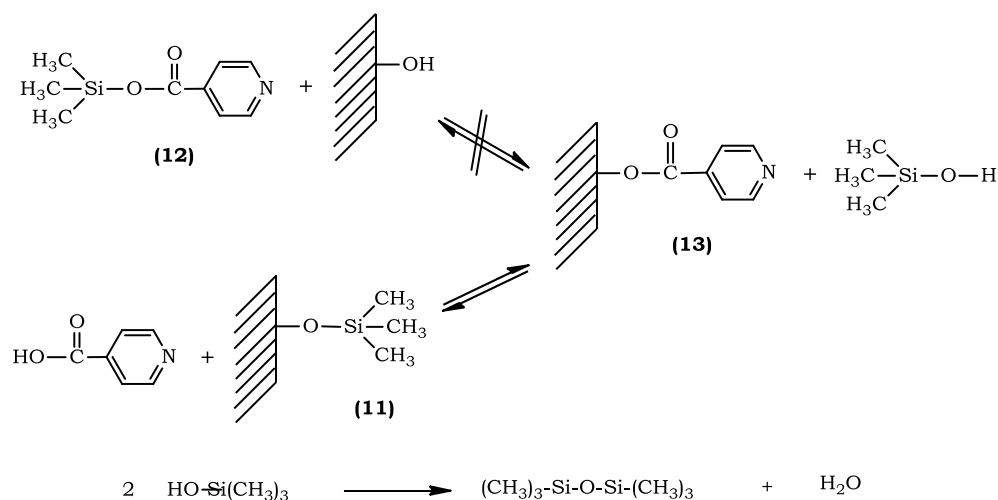
La reacción del óxido de titanio trimetilsililado (**11**) con ácido acético glacial, permite obtener directamente la función acetato enlazada covalentemente al soporte. El análisis por RMN-¹³C CP-MAS (Figura 3.3-c) evidencia la ausencia de cualquier señal de -Si-CH₃ a campo alto, comprobándose así, que la reacción de transesterificación se llevó a cabo.

Al comparar los dos métodos de anclaje, se observa una diferencia en la cantidad de grupo anclado, la cual podría estar asociada a una diferencia en la agregación de los grupos en la superficie, dadas las distintas condiciones de reacción usadas en cada uno de los métodos. Esta diferencia ha sido previamente observada, por ejemplo en la distribución y anclaje de grupos silanos, simplemente variando la polaridad del medio de reacción [6,16].

La carga del ligando anclado en el método B fue 0.22 mmol/g, estimada por análisis elemental y análisis termogravimétrico y corresponde con el grado de sililación de (**11**), que a su vez depende del grado de humedad presente durante la modificación de la superficie del TiO₂.

3.1.2. Anclaje covalente de ácido isonicotínico.

La sililación de ácido isonicotínico fue realizada con bistrimetilsililurea usando el método A. En este caso solamente una pequeña fracción del ligando pudo ser inmovilizada covalentemente y el residuo se recuperó como ácido libre, con sólo lavar la mezcla de reacción resultante (Esquema 21).



Esquema 21. Anclaje covalente de ácido isonicotínico en TiO_2 .

El bajo contenido se explica, por la extrema tendencia a la hidrólisis del éster silil del ácido isonicotínico, con el agua que surge de la deshidratación del trimetilsilanol formado durante la etapa de transesterificación. En este caso, esta ruta sintética fue abandonada por su bajo rendimiento.

El método B permitió el anclaje del isonicotinato en el TiO_2 , ya que la eliminación con vacío de los subproductos hexametildisiloxano y agua del medio de reacción, desplaza el equilibrio de la reacción, favoreciéndose el material híbrido deseado.

Se observó por espectroscopia $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ CP-MAS, que la función isonicotinato anclada a la superficie, difiere notablemente del ácido isonicotínico simplemente absorbido. Una comparación de los espectros de una mezcla mecánica y del producto de la reacción de transesterificación (13) se muestra en la figura 20.

El anclaje covalente es indicado, por los diferentes valores de δ para el carbono carbonílico (165.1 ppm vs 167.8 ppm, Figura 3.4, c), y es corroborado por la amplitud de las señales en (13), debido al enlace a la superficie y la reducida

movilidad del grupo funcional. Por otra parte, la estabilidad y la resistencia a la hidrólisis se incrementaron, en comparación con su análogo éster silil.

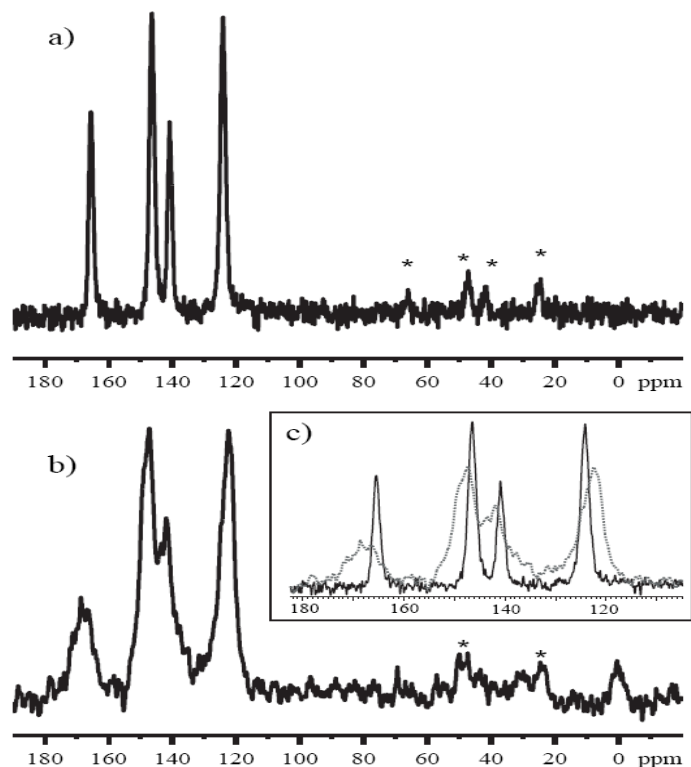


Figura 20. Espectro RMN-¹³C CP-MAS de (a) Mezcla mecánica de ácido isonicotínico y TiO₂, (b) Producto (13) y (c) Superposición del producto (13) y la mezcla mecánica.

*Señales de rotación.

En los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico, se observan tres cambios significativos de pendiente por la pérdida de masa con la temperatura (Figura 21).

La primera etapa (No señalada en la figura) corresponde al proceso de eliminación del agua físicamente adsorbida. La segunda etapa (130-240°C) conlleva a una pérdida de masa de 5,75% de la masa inicial y es atribuido a la descomposición del ácido isonicotínico de partida que no fue completamente eliminado [17].

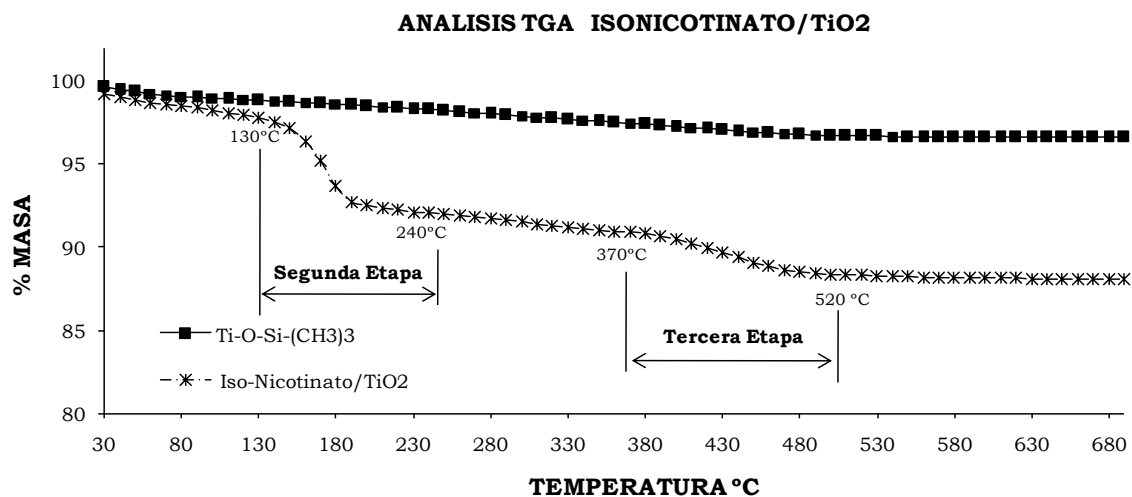


Figura 21. Perfil termogravimétrico obtenido para el sistema Ti-O-Si-(CH₃)₃ (-■-) y el isonicotinato/TiO₂ (-*-) en el rango de temperaturas entre 30 y 700°C.

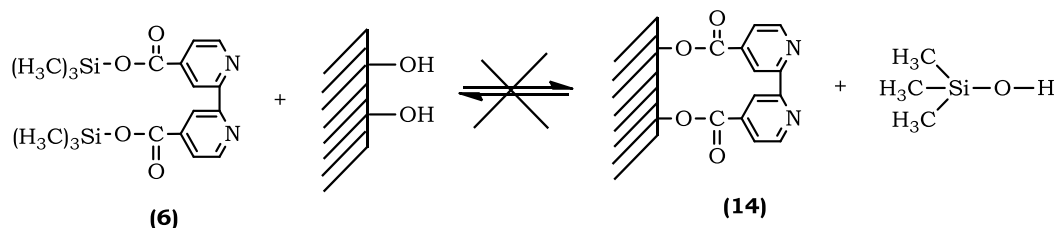
La tercera etapa de descomposición térmica se encuentra entre 370 y 520°C, y se estimó una pérdida de masa del 2,7%. Esta pérdida de masa corresponde, a la descomposición térmica del ácido isonicotínico químicamente enlazado a la superficie del óxido de titanio.

La concentración obtenida de ácido nicótico (0,23 mmol/g) concuerda con el número de moles obtenido para los grupos O-Si-(CH₃)₃ enlazados a la superficie del TiO₂, indicando que el proceso de transesterificación se lleva a cabo de forma estequiométrica.

3.2. Anclaje covalente del ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico y su complejación con MoO₂Cl₂.

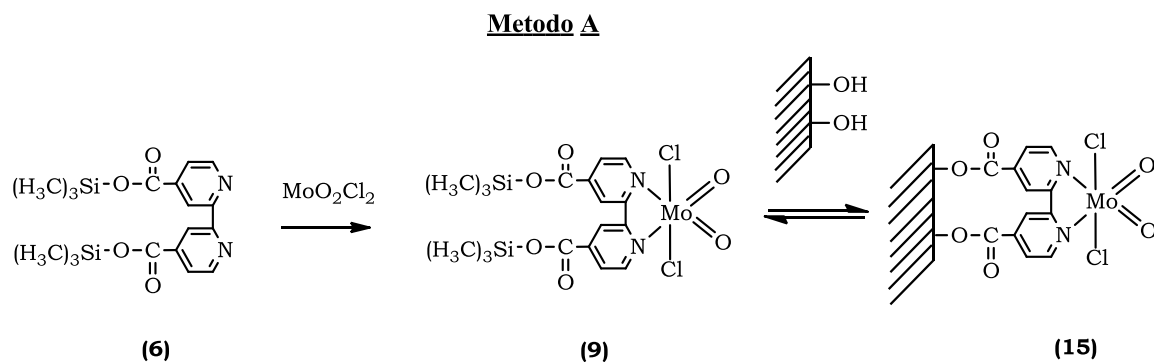
La sililación de ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico (**4**), fue realizada con bistrimetilsililurea, obteniéndose el producto (**6**), el cual fue aislado y completamente caracterizado (Ver Sección 2.1.2). Al igual que en el caso del

ácido isonicotínico, la transesterificación (método A) entre (6) y los grupos titanoles superficiales no fue posible, en parte, debido a la rápida hidrólisis del éster silil de la biperidina (Esquema 22).



Esquema 22. Anclaje fallido por el método A del ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico en TiO_2 .

Esta dificultad con el método A, fue superada por la complejación del ligando trimetilsililado con la unidad dioxomolibdeno, modificando el carácter electrónico de la función carboxilato y haciéndolo menos propenso a la hidrólisis.



Esquema 23. Anclaje covalente por el método A del Complejo MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxilato en TiO_2 .

En efecto, cuando el complejo dicloro-dioxo-molibdeno-(4,4'-trimetilsililcarboxi-2,2'-bipiridina) (9) fue tratado con el óxido de titanio, un anclaje covalente a través de la función carboxilato fue obtenido (Esquema 23).

En el análisis del espectro RMN-¹³C CP-MAS se demuestra la diferencia significativa en cada una de las señales para los compuestos (6), (9) y (15) (Figura 22). Todos los valores de δ son diferentes, pero, como era de esperar, el corrimiento es más pronunciado para la función carbonilo (161.5 ppm vs 165.0 ppm para (9) y (15)).

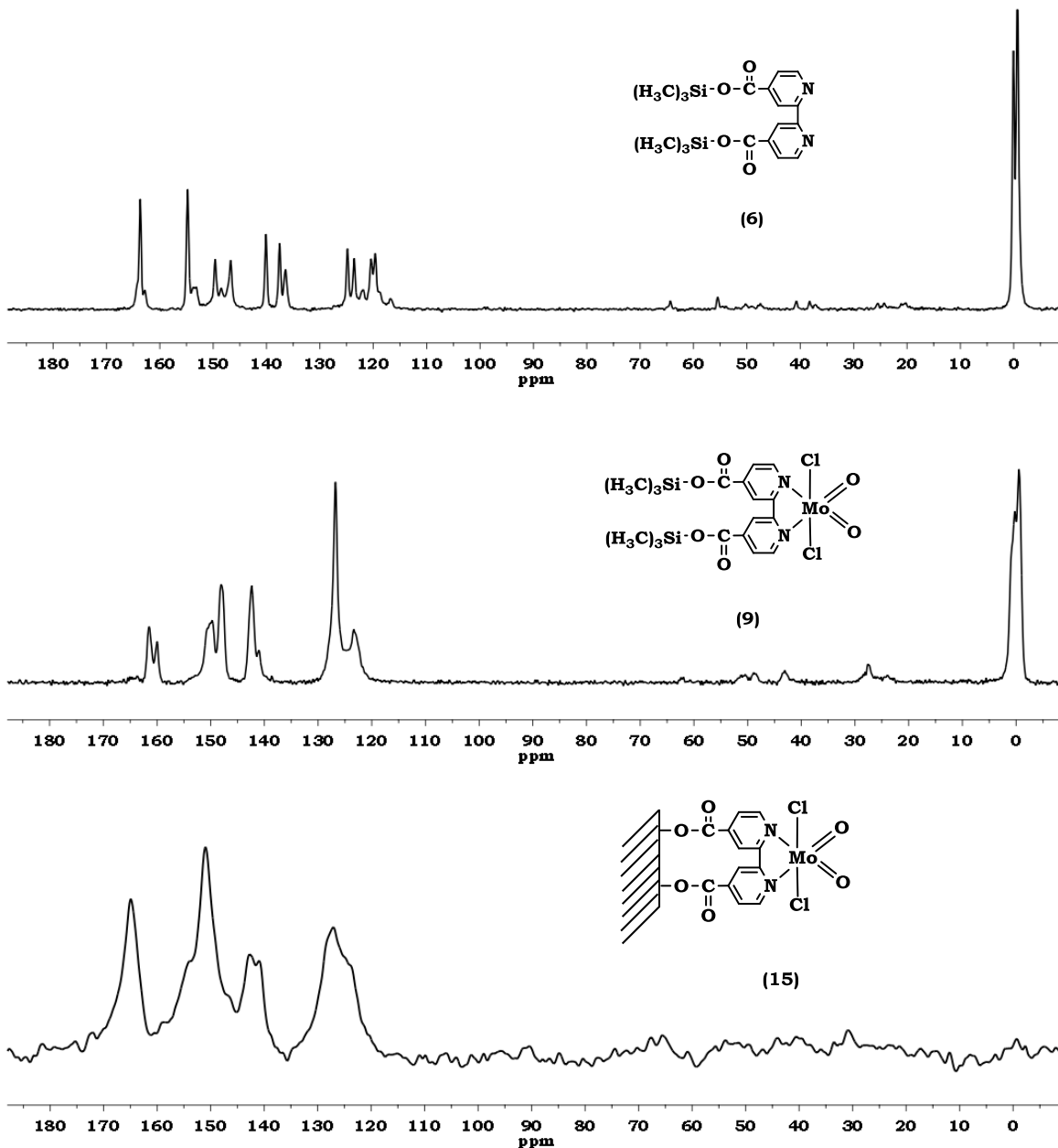


Figura 22. Espectro RMN-¹³C CP-MAS de (6), (9) y (15) por el método A.

Por otra parte, la diferencia en la amplitud de las señales de (9) frente a (15), es una fuerte evidencia de su carácter dependiente o enlazante a la superficie. Además, la ausencia de cualquier señal del grupo -Si-CH₃, corroboró el anclaje por la función carboxilato.

Adicionalmente, el complejo anclado MoO₂Cl₂-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/TiO₂ (15), se caracterizó por espectroscopia Infrarroja. La coordinación del complejo a la superficie del TiO₂ se puede evidenciar por las bandas entre 1750 y 900 cm⁻¹. El espectro IR en esta región espectral se presenta en la figura 23, donde se superponen el complejo anclado (15) y la matriz de TiO₂. La región comprendida entre 900 y 650 cm⁻¹ no permite un análisis, por la fuerte interferencia de la banda atribuible al enlace Ti-O [18].

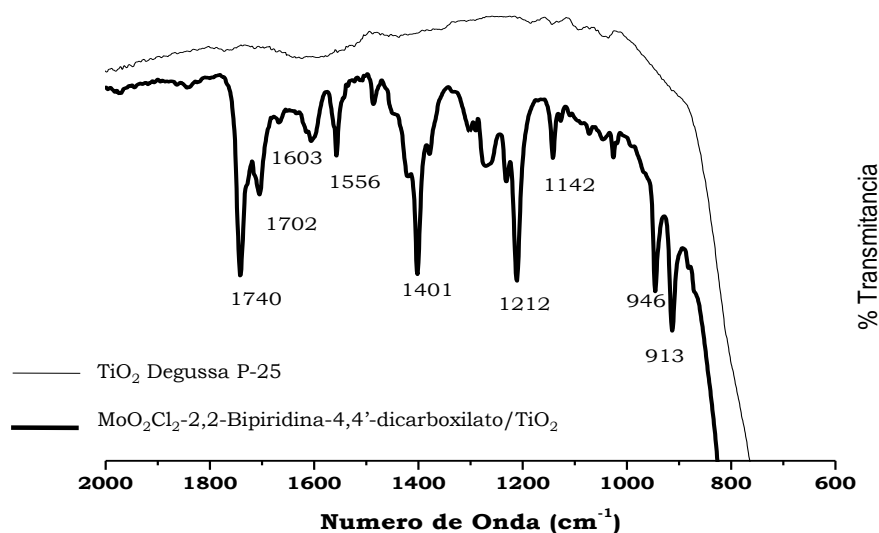


Figura 23. Espectro FT-IR (KBr) del complejo MoO₂Cl₂-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/TiO₂ (15).

La banda a 1740 cm⁻¹ corresponde a la tensión del grupo carbonilo (C=O) y las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo COO- se presentan en 1401 y 1212 cm⁻¹ respectivamente. Se observaron las tensiones (C=C) y (C=N) de los

carbonos piridínicos a 1603 y 1556 cm^{-1} . La vibración a 1142 cm^{-1} corresponden a las tensiones C-H fuera del plano. Finalmente, las bandas de 946 y 913 cm^{-1} son los alargamientos asimétricos y simétricos de la unidad ($\text{Mo}=\text{O}$) [19].

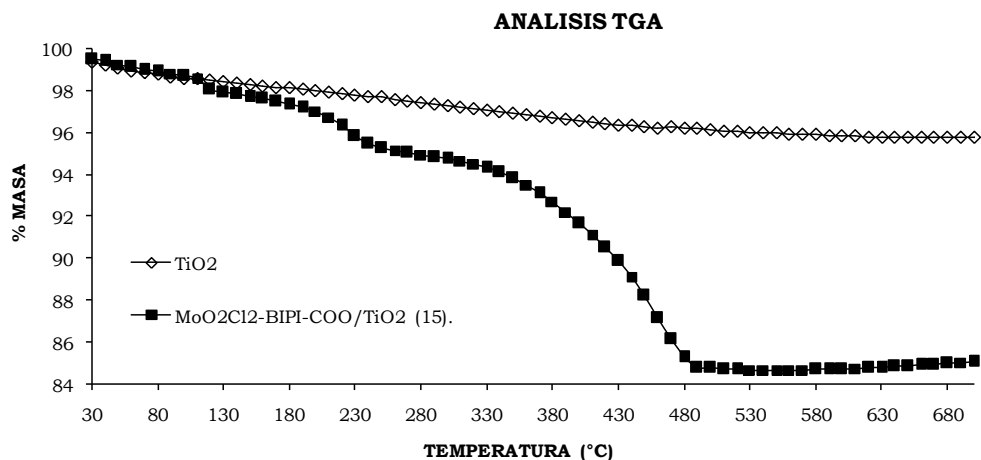
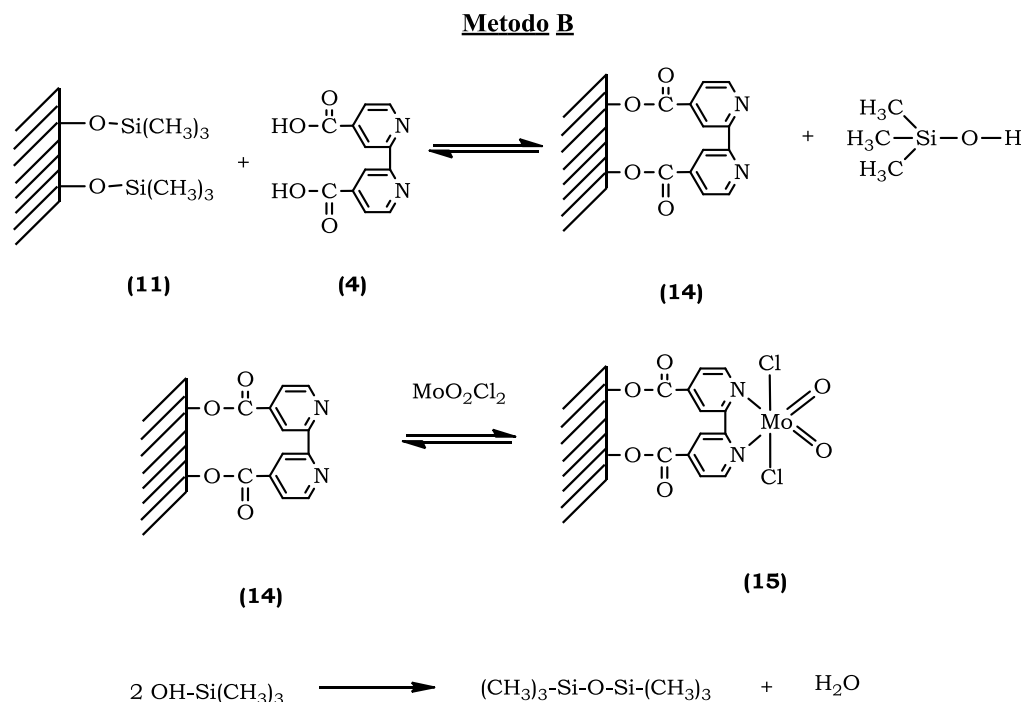


Figura 24. Perfil termogravimétrico obtenido para el sistema MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/ TiO_2 (15).

La cantidad de complejo MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato anclado se determinó por termogravimetría (Figura 24). Se realizó una comparación con el perfil de descomposición térmica del soporte libre (TiO_2) y se obtuvo una pérdida de peso correspondiente al 10.36%. El porcentaje de masa perdido corresponde a una concentración de 0,234 mmol/g de TiO_2 . Adicionalmente, la concentración de complejo unido a la superficie, se estimó por análisis elemental y correspondió a 0,229 mmol/g.

Por otra parte, el mismo sistema (15), también se obtuvo por el método B (Esquema 19). Como en el caso del ácido isonicotínico un exceso del diácido bipiridínico fue tratado con el óxido de titanio trimetilsililado (11). (Esquema 24)



Esquema 24. Anclaje covalente por el método B del Complejo MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxilato en TiO_2 .

La presencia tanto del ligando libre (4) como del ligando anclado (14), fue observada en el espectro $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ CP-MAS. El espectro mostrado en la figura 25, ilustra la diferencia entre una especie simplemente adsorbida ó la especie enlazada covalentemente. La diferencia observada no solo radica en los valores de δ , sino en la amplitud de las señales del material anclado.

El análisis por $\text{RMN-}^{13}\text{C}$ CP-MAS del producto final (15) (Figura 25), indica claramente que el anclaje covalente del ligando bipyridilo complejoado con la unidad MoO_2Cl_2 es obtenido. La diferencia en los desplazamientos del carbono carbonílico (C=O) del grupo carboxil (165.1 ppm ligando libre, 167.5 ppm ligando anclado y 166.0 ppm complejo anclado), es la evidencia experimental que la densidad electrónica del C=O , se encuentra en un entorno químico diferente.

Nosotros ya hemos observado este comportamiento, utilizando otra ruta de anclaje [20].

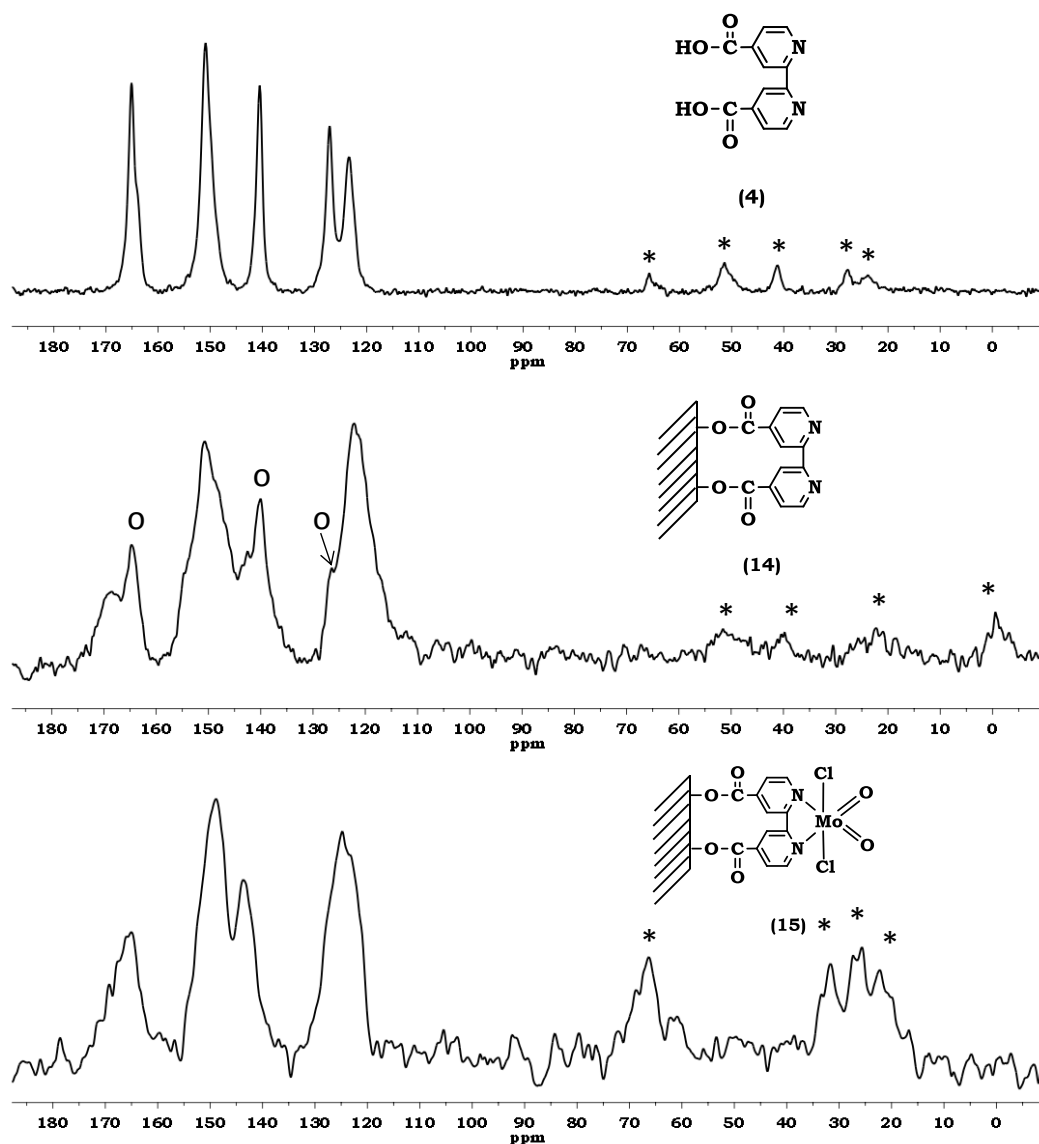


Figura 25. Espectro RMN- ^{13}C CP-MAS del ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico (4), (14) y (15) por el Método B. (o) ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico libre. (*) Señales de rotación.

Por otra parte, cuando el ácido bipiridínico es simplemente adsorbido, siguiendo el procedimiento reportado por Khaled et al. [21], el material obtenido no reaccionó

con MoO_2Cl_2 para dar (**15**), demostrando así, que es diferente la naturaleza y la reactividad del ácido, cuando es adsorbido ó cuando está covalentemente enlazado.

El espectro IR del complejo (**15**) obtenido por método B (Figura 26), permite corroborar la presencia del complejo en la superficie. En el espectro se observa la presencia de las vibraciones asignadas a las funciones C=O (1720 cm^{-1}), C=C (1620 cm^{-1}), C=N (1563 cm^{-1}), COO (1398 y 1229 cm^{-1}) y Mo=O (949 y 911 cm^{-1}), ya discutidas en la caracterización del complejo (**15**), obtenido por el método A, pero las intensidades de las bandas y la resolución del espectro difieren, debido a la menor cantidad de complejo anclado obtenido por el método B.

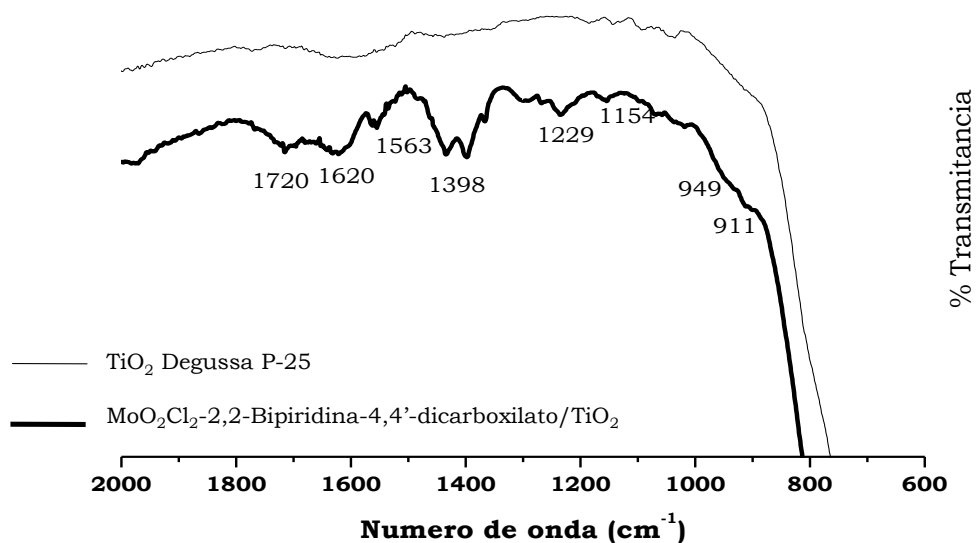


Figura 26. Espectro FT-IR (KBr) del complejo MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/ TiO_2 (**15**) obtenido por el método B.

La concentración del complejo MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato anclado a la superficie por este método, es directamente dependiente del porcentaje de

ácido anclado inicialmente y fue determinada por TGA y análisis elemental (Figura 27).

En el perfil de descomposición térmica se observa un cambio de pendiente que está en el rango de temperatura entre 410 y 530°C. Esta pérdida de masa está asociada a la descomposición del complejo y equivale al 1,93%.

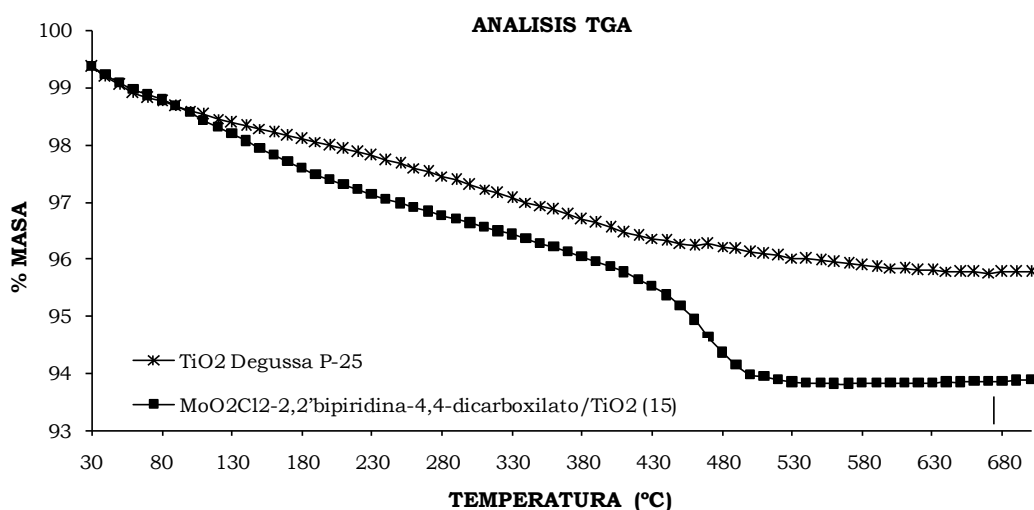


Figura 27. Perfil termogravimétrico para el sistema MoO₂Cl₂-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/TiO₂ (**15**) obtenido por el método B.

Este porcentaje nos permite determinar una concentración de complejo anclado equivalente a 0,11 mmol/g de TiO₂ y fue corroborado con los valores obtenidos por análisis elemental. No se observa pérdida de masa por ningún otro producto estable presente en el soporte.

Las rutas de reacción mostradas en los esquemas 3.5 y 3.6, indican un patrón diferente de anclaje por cada uno de los métodos, conllevando a una pequeña diferencia en el modo de agregación de los sistemas (**15**), lo cual se reflejan en los espectros RMN-¹³C CP-MAS observados.

3.3. Anclaje covalente del ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acético y complejación con MoO_2Cl_2 .

El ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acético (**1**), fue escogido como ligando de partida, ya que la presencia de la función carboxilato, indispensable para el anclaje sobre el Óxido de Titanio, permite una comparación catalítica directa con el sistema obtenido con el ligando 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (**4**).

Este ligando al coordinarse con metales de transición, presenta un comportamiento contrario al observado para sus análogos bipiridínicos, ya que tiene el potencial de formar complejos tridentados N,N,O-, obteniéndose complejos tipo heteroescorpionatos.

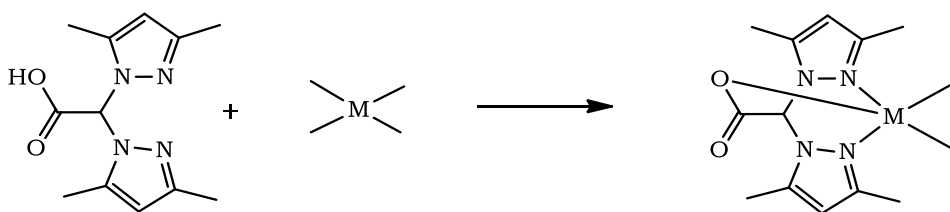
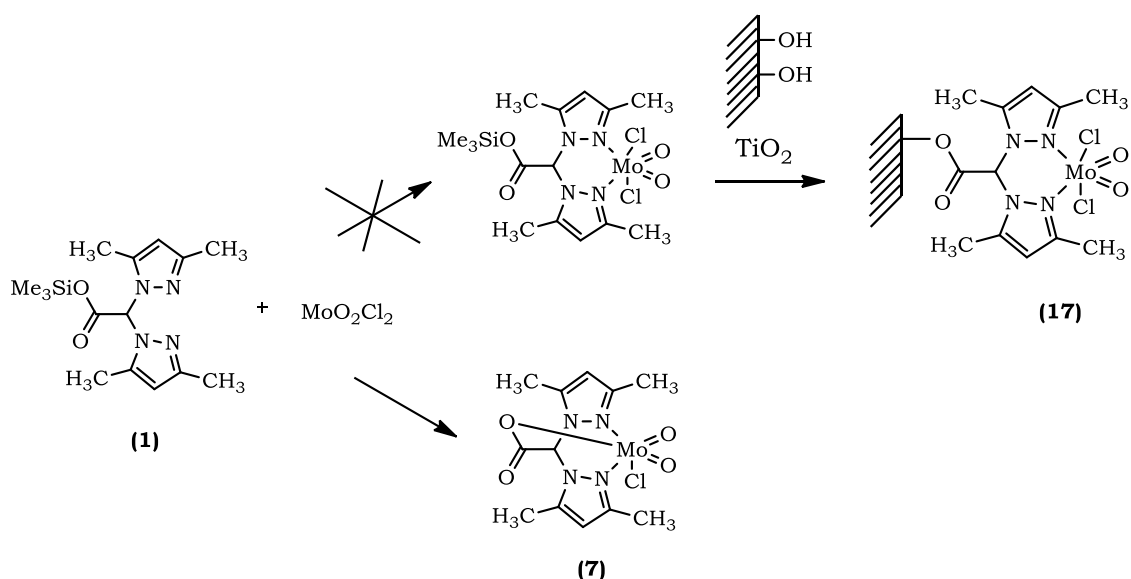


Figura 28. Formación del complejo tridentado N,N,O- en presencia del ácido (**1**).

Este especial comportamiento puede ser obstáculo, si se quiere conservar la función carboxilato como grupo puente para su inmovilización sobre la superficie del TiO_2 .

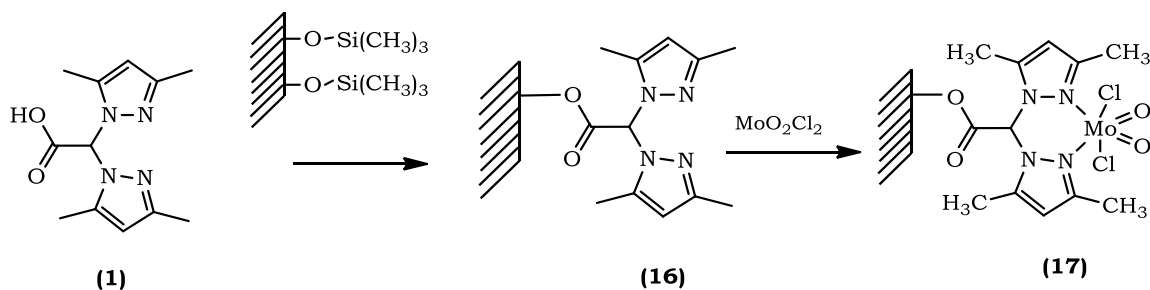
Una alternativa planteada consistió en proteger el grupo carboxil por la formación de ésteres. Se intentó así, ésterificar la función ácida con un grupo trimetilsilil (Esquema 25), seguido por la formación del complejo con MoO_2Cl_2 . El complejo obtenido debería reaccionar con los grupos $-\text{OH}$ en la superficie del óxido de titanio, de la misma forma como se realizó con su análogo bipiridínico.



Esquema 25. Anclaje fallido del ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acético (1) en TiO_2 .

Sin embargo, esta ruta empleada, no pudo concretarse ya que la reacción del éster trimetilsilil con la unidad MoO_2Cl_2 , conlleva a la formación cuantitativa del complejo heteroscorpionato (7), eliminando la posibilidad de anclaje a través del grupo carboxilato. (Esquema 25)

El complejo (17) deseado, fue obtenido por una modificación del procedimiento, en este caso, se hizo reaccionar el ácido carboxílico con la superficie de TiO_2 Trimetilsililada (11), antes de un tratamiento con MoO_2Cl_2 en THF (Esquema 26).



Esquema 26. Anclaje covalente del ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acético (1) en TiO_2 .

La inmovilización covalente inicial del ligando (**16**), y la alta protección brindada por los grupos titanato (Ti-O-) facilitó la obtención del complejo MoO₂Cl₂-Bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acetato anclado sobre el TiO₂.

Una caracterización inicial por espectroscopia infrarroja, permitió observar la presencia de los grupos funcionales asociados al complejo anclado (**17**). El espectro FT-IR del TiO₂ y del complejo anclado (**17**) es presentado en la figura 29.

La presencia del alargamiento C=O del grupo carboxilato es confirmado por la banda de 1760 cm⁻¹. Las vibraciones de alargamiento C=C y C=N del ligando heterocíclico fueron observadas a 1671, 1646 y 1558 cm⁻¹, y las señales a 1423 y 1161 cm⁻¹ fueron asignadas a los modos de alargamiento asimétrico y simétrico del grupo O-C=O respectivamente. El espectro infrarrojo exhibe dos señales a 939 y 901 cm⁻¹, características de las frecuencias de alargamiento asimétrico y simétrico del grupo cis-[MoO₂].

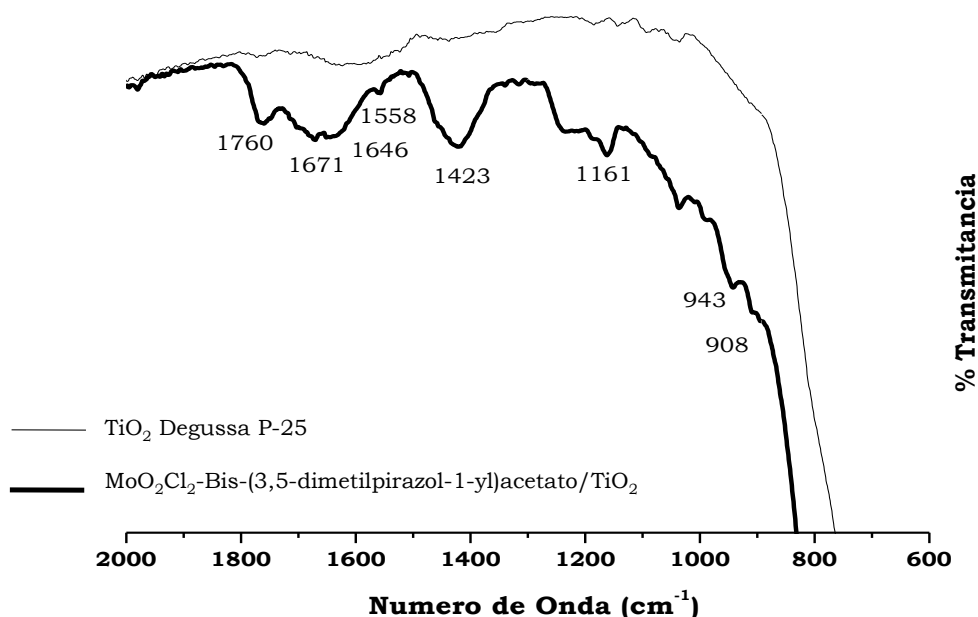


Figura 29. Espectro IR (KBr) del sistema MoO₂Cl₂-Bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acetato anclado sobre TiO₂.

La carga del complejo organometálico obtenido por TGA (0.058 mmol/g de TiO_2), es un valor relativamente más bajo al valor obtenido para su análogo bipyridínico. En este caso, aunque el ligando anclado (**16**), es mucho menos propenso que el éster de trimetilsililo a transformarse en el complejo heteroescorpionato (**7**), parcialmente puede sufrir una transformación hacia el complejo tridentado, conllevando a una disminución del número de moléculas enlazadas covalentemente a la superficie.

El carácter covalente del sistema (**17**), fue claramente establecido por espectroscopia RMN- ^{13}C CP-MAS, cuando se comparó los espectros obtenidos para el ácido libre (**1**), el ácido anclado (**16**) y el complejo heteroescorpionato (**7**).

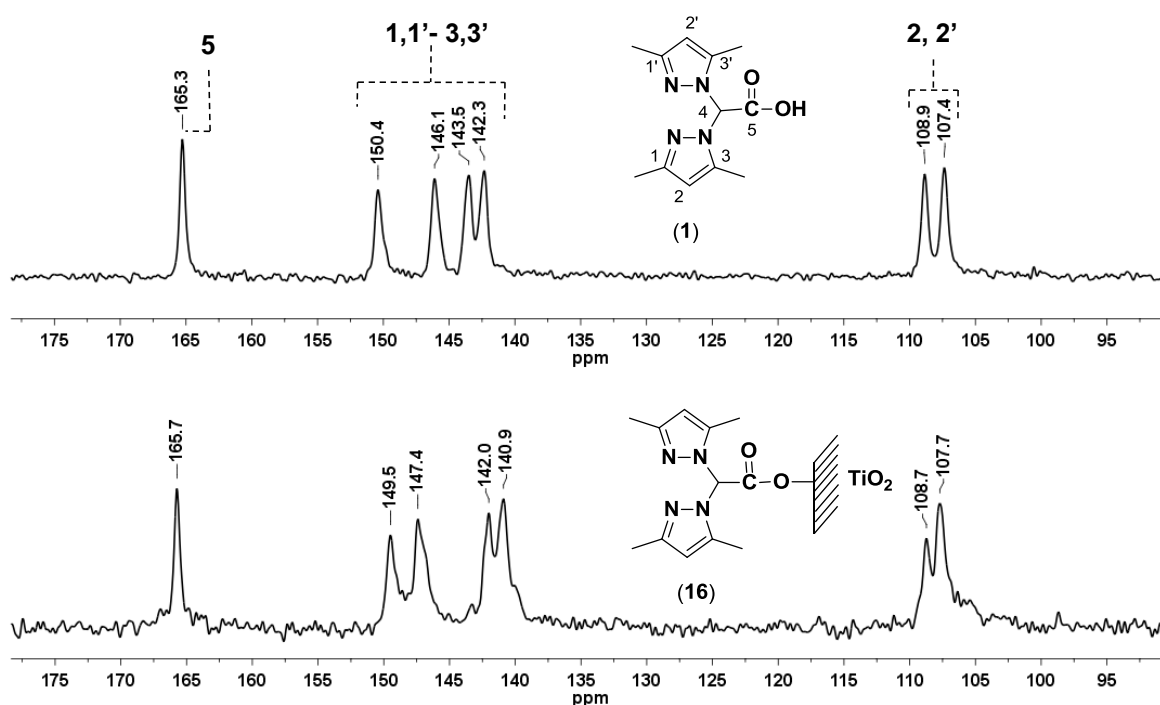


Figura 30. Espectro RMN- ^{13}C CP-MAS de una mezcla mecánica del ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acético (**1**) + TiO_2 y del ácido anclado (**16**).

Una comparación de los espectros RMN-¹³C CP-MAS entre el ácido anclado (**16**) y una mezcla mecánica del ácido (**1**) con TiO₂ se presenta en la Figura 30. Aunque no se observa una diferencia notoria en los desplazamientos químicos del carbono carbonílico (C₅), (165.3 ppm vs 165.7 ppm) para el ligando libre (**1**) y el ligando anclado (**16**), cada uno de los carbonos del grupo pirazol (C₁, C₂ y C₃) en el ligando anclado, resuenan en posiciones muy diferentes a los carbonos del ácido libre (**1**) evidenciando así, un carácter covalente del compuesto anclado a la superficie del soporte.

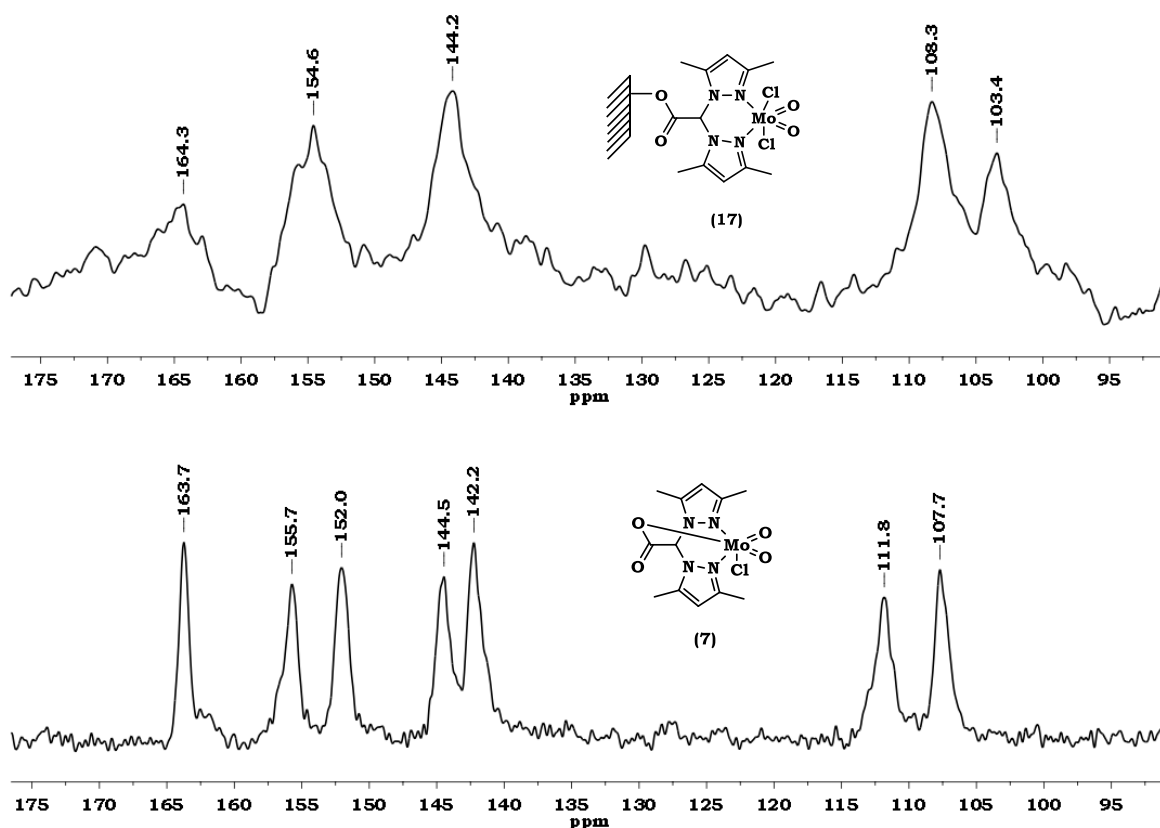


Figura 31. Espectro RMN-¹³C CP-MAS del complejo bidentado anclado (**17**) vs el complejo heteroscorpionato (**7**).

Por otra parte, es importante mencionar que la naturaleza diferente de los dos materiales (libre vs anclado), conlleva a la obtención de espectros de RMN-¹³C

CP-MAS con señales anchas, que evidencia el carácter dependiente del material orgánico con el soporte. Este fenómeno ha sido previamente observado para otro tipo de complejos funcionalizados en sílice [22,23].

Este fenómeno se resalta aún más, cuando se compara el complejo bidentado anclado (**17**) con el complejo heteroescorpionato (**7**) (Figura 31). Una notable influencia del centro metálico, se refleja en los desplazamientos químicos de cada uno de los carbonos.

Por ejemplo, el carbono carbonílico (C_5) pasa de 165.7 ppm en el ligando anclado (**16**), a 164.4 ppm en el complejo bidentado anclado (**17**) y a 163.7 ppm en el complejo heteroescorpionato (**7**). Este efecto de desplazamiento es posible observarlo en cada uno de los carbonos. Por otra parte, el fenómeno de ensanchamiento de las señales al sistema estar anclado se refleja claramente (Figura 31).

En conclusión, los resultados presentados anteriormente, nos permiten la elucidación estructural de los diferentes centros activos, anclados covalentemente sobre óxido de titanio, utilizando un nuevo método de anclaje.

Este procedimiento de anclaje nos garantiza, tener un conocimiento con mayor aproximación de las especies activas presentes, el cual es un requisito indispensable, para la búsqueda de nuevos materiales híbridos heterogéneos, que permita comparar su actividad en procesos catalíticos selectivos, tal como se planteó al inicio de este trabajo.

A continuación se discutirán los resultados de algunas propiedades físicas, especialmente relacionadas con mediciones electroquímicas, utilizando la técnica de voltametría cíclica aplicada en disoluciones y en materiales sólidos. Toda esta

información será utilizada para explicar la influencia del tipo de ligando, en los procesos de transferencia de átomos de oxígeno catalizada por estos sistemas.

3.4. Referencias

- [1] GARCÍA, N.; BENITO, E.; GUZMÁN, J.; TIEMBLO, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5052.
- [2] ABRANTES, M.; GAGO, S.; VALENTE, A.; PILLINGER, M.; GONÇALVES, I. S.; SANTOS, T. M.; ROCHA, J.; ROMAO, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4914.
- [3] NUNES, C. D.; PILLINGER, M.; VALENTE, A. A.; LOPES, A. D.; GONÇALVES, I. S. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1228.
- [4] JIA, M.; SEIFERT, A.; THIEL, W. R. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2174.
- [5] SHARMA, K. K.; ASEFA, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2879.
- [6] SHARMA, K. K.; ANAN, A.; BUCKLEY, R. P.; OUELETTE, W.; ASEFA, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 218.
- [7] KHALED, S. M.; SUI, R.; CHARPENTIER, P. A.; RIZKALLA, A. S. *Langmuir* **2007**, *23*, 3988.
- [8] FOSTER, A. S. ; NIEMINEN, R. M. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9039.
- [9] MARSMANN, H. C.; HORN, H. Z. *Z. Naturforsch., Teil B* **1972**, *27*, 1448.
- [10] HOSTEN, N.; ATEUNIS, M. J. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, *97*, 45.
- [11] LARSON, G. L.; HERNANDEZ, A. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3935.
- [12] OLAH, G. A.; HUSAIN, A.; BALARAM GUPTA, B. C.; SALEM, G. F.; NARANG, S. C. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 5212.
- [13] VERBOOM, W.; VISSER, G. W.; REINHOUDT, D. N. *Synthesis* **1981**, 807.
- [14] PIERCE, A. E. *Silylation of Organic Compounds*, Pierce Chemical Co., Rockford, IL, **1968**.
- [15] MUELLER, R. ; KAMMLER, H. K. ; WEGNER, K. ; PRATSINIS, S. E. *Langmuir* **2003**, *19*, 160.
- [16] FYFE, C. A. *Solid State NMR for Chemist*, CFCP Press, Ontario, **1983**.

- [17] Se realizó una comparación con el perfil de descomposición termogravimétrico del ácido isonicotínico libre.
- [18] RYCZKOWSKI, J. *Catalysis Today* **2007**, *124*, 11.
- [19] FINNIE, K. S.; BARTLETT, J. R.; WOOLFREY, J. L. *Langmuir*, **1998**, *14* (10), 2744.
- [20] PAEZ, C. A.; LOZADA, O.; CASTELLANOS, N. J.; MARTÍNEZ, O. F.; ZIARELLI, F.; AGRIFOGLIO, G.; PAEZ-MOZO, E. A.; ARZOUMANIAN, H. *J. Mol. Catal. A* **2009**, *299*, 53.
- [21] KHALED, S. M.; SUI, R.; CHARPENTIER, P. A.; RIZKALLA, A. S. *Langmuir*, **2007**, *23*, 3988.
- [22] NUNES, C. D.; VALENTE, A. A.; PILLINGER, M.; FERNANDES, A. C.; ROMAO, C. C.; ROCHA, J.; GONÇALVES, I. S. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1735
- [23] NUNES, C. D. ; PILLINGER, M.; VALENTE, A. A.; ROCHA, J.; LOPES, A. D.; GONÇALVES, I. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3870.

CAPÍTULO 4.
ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE COMPLEJOS DE
DIOXO-MOLIBDENO LIBRES Y SOPORTADOS EN TiO₂.

4.1. Análisis por Voltametría Cíclica de complejos de dioxo-Mo en disolución.

Se estudió el comportamiento redox de los complejos de dioxo-Mo (VI) **(7)** y **(8)** en disolución por voltametría cíclica, con el fin de analizar el potencial de reducción catódico de los complejos, en función de la naturaleza del ligando.

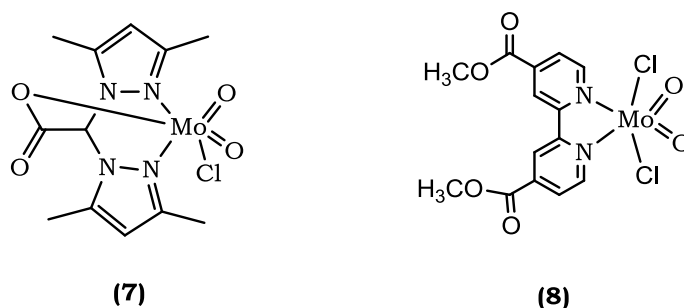


Figura 32. Complejos de dioxo-Mo analizados por voltametría cíclica en disolución.

Todos los experimentos voltamétricos se realizaron en atmósfera de N_2 a temperatura ambiente, utilizando como electrolito de soporte disoluciones 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (NBu_4-PF_6) en CH_3CN . El comportamiento redox de los dioxo-Mo Complejos **(7)** y **(8)** fue medido en disoluciones 0.1 mM y velocidades de barrido entre 25-200 $mV s^{-1}$ [1,2].

Mediante un experimento de control y utilizando el electrolito de soporte, se determinó el rango de trabajo (Figura 33). Se observó que el disolvente en las condiciones de medición empleadas, puede ser reducido en un potencial catódico mayor de -1,8V y oxidarse a potenciales superiores de 2,5V. En consecuencia, el rango de trabajo disponible para este estudio se estableció entre estos valores.

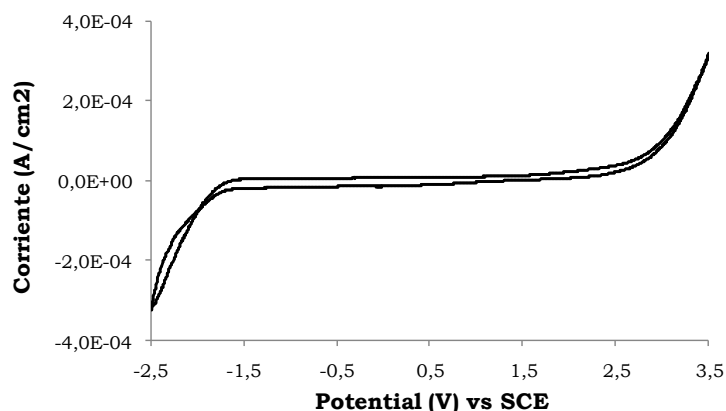


Figura 33. Voltamograma Cíclico para soluciones 0.1 M de $\text{NBu}_4\text{-PF}_6$ en acetonitrilo. Determinación del rango de Trabajo bajo estas condiciones.

Para determinar la electro-actividad de los ligandos (1) y (5) usados en la síntesis de los complejos dioxo-Mo (7) y (8), se analizaron disoluciones de la misma concentración de ligando presente en el correspondiente complejo de dioxo-Mo.

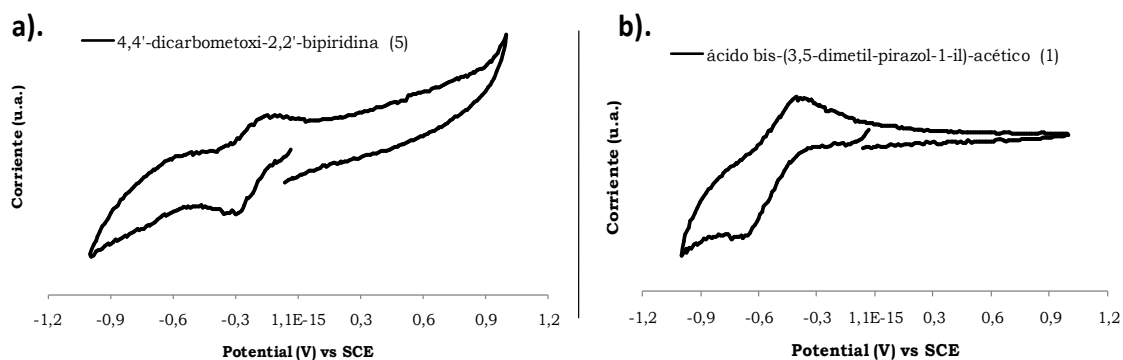


Figure 34. Voltamograma Cíclico para disoluciones de a) 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (5). b) ácido bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético (1).

La figura 34 presenta los voltamogramas obtenidos para cada ligando. El ligando 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (5) (Figura 34a), presenta un pico de reducción en $-0,290\text{V vs SCE}$, mientras el ácido bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético (1) muestra su pico de reducción a $-0,602\text{V vs SCE}$, (Figura 34b). En el barrido de

regreso, se obtiene un pico correspondiente a la oxidación de la especie generada en la reducción inicial, confirmándose la reversibilidad del proceso en cada uno de los ligandos.

Para el caso de los respectivos complejos (7) y (8), los valores medidos de los potenciales de reducción catódicos (ΔE_p) son presentados en la Tabla 4.1.

Tabla 4. Potencial de reducción catódico de complejos de dioxo-Mo (VI).

Mo complex	Nombre	ΔE_p, V^a	low-energy LMCT, λ(nm)
8	MoO ₂ - DiCloro -(4,4-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina)	- 0,348 (Irrev)	334
7 ^b	MoO ₂ - Cloro -(Bis(3,5-dimetilpirazol-1-il)acetato)	- 0,570 (Rev)	360

^a $\Delta E_p = E_{1/2} = E_{p/2} - 0,028$. Volts vs SCE

^b **Complejo Reversible.** $\Delta E_p = \Delta E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$.

En la figura 35 se indican los voltamogramas del complejo dioxo-Mo (8) y se puede apreciar el comportamiento redox obtenido en los dos rangos de trabajo.

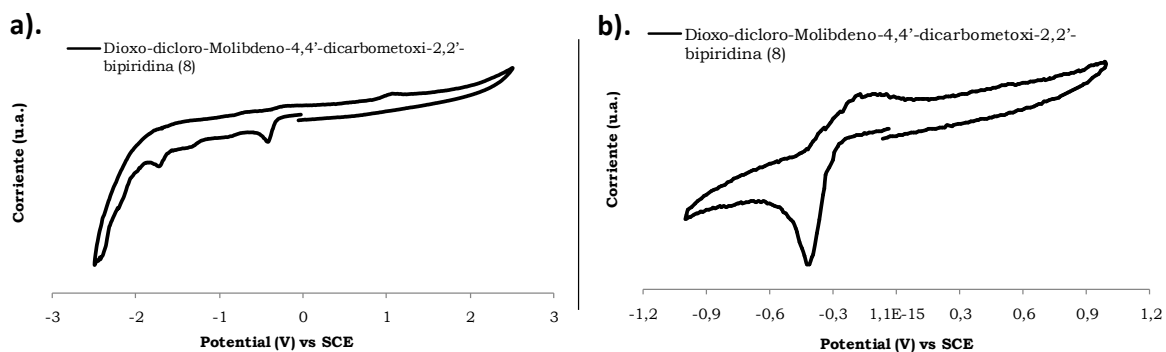


Figure 35. VC para el complejo dioxo-Mo (8) en CH₃CN. a) Rango de trabajo completo. b) Rango de trabajo donde la unidad MoO₂ es reducida.

Dos procesos de reducción pueden ser observados al variar el potencial en el rango de valores negativos. El primero a -0.348V vs SCE, está asociado a la

reducción del centro metálico Mo(VI), mientras que el segundo a -1.805V vs SCE es asignado a la reducción del ligando bipyridínico. Esta segunda reducción presenta un ligero desplazamiento en la dirección catódica, en comparación con la misma reducción observada para el ligando libre.

Cuando se cambió el potencial hacia la dirección anódica, un débil pico de oxidación a -0.170V vs SCE fue observado. Este mismo proceso de oxidación también se presentó en la disolución que contenía únicamente el ligando. La ausencia en el voltamograma, de una clara señal de oxidación del centro metálico Mo(VI) reducido, indica que un proceso de reducción irreversible está ocurriendo como resultado de la formación de una nueva especie. Estudios electroquímicos realizados para diferentes complejos de dioxo-Mo(VI), han mostrado generalmente, comportamientos irreversibles o cuasi-reversibles [3,4].

Spence [5] ha demostrado para una serie de complejos de dioxo-Mo(VI), que los monómeros de Mo(V) no se pueden obtener por reducción electroquímica de los correspondientes complejos de Mo(VI). Por otra parte, la diferente estequiometría para los dos estados de oxidación (MoO(IV) vs MoO₂(VI)), es probablemente la contribución principal al comportamiento redox irreversible de los complejos de dioxo-Mo(VI) con ligandos bipyridina [6].

Una prueba adicional del proceso de reducción irreversible, es observada cuando el proceso de oxidación-reducción se invierte (Figura 36). El proceso de reducción-oxidación (línea negra) muestra un pico a 0.959 V vs SCE, que corresponde a la oxidación de una nueva especie generada después del proceso de reducción de la unidad Mo (VI) que se lleva a cabo en -0.348V. Esta especie no se encuentra cuando se hace el proceso inverso (oxidación-reducción, línea roja), lo que indica que la señal a 0.959 V vs SCE, corresponde a una especie que se genera in situ en la disolución y que no está presente inicialmente.

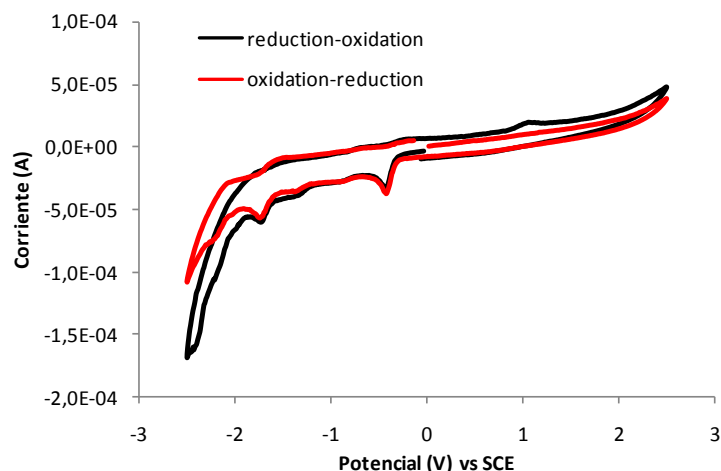
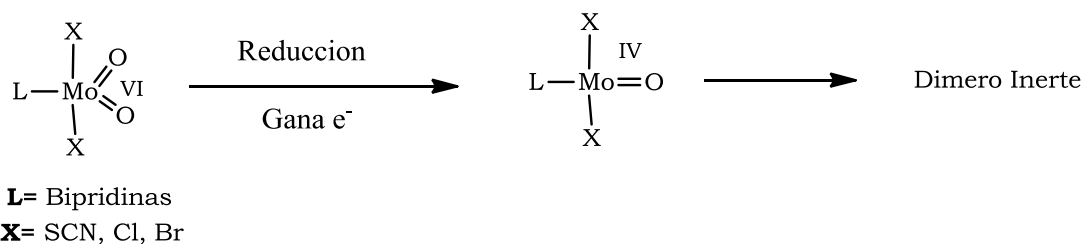


Figura 36. Diferencia entre un voltamograma oxidación-reducción y reducción- oxidación para el complejo de dioxo-Mo (**8**) en acetonitrilo.

Estos resultados concuerdan con los resultados experimentales observados para diferentes complejos de dioxo-Mo (VI) con bipyridinas disustituidas, los cuales, cuando participan en procesos catalíticos de TAO en disolución, se reducen y tienden a generar dímeros termodinámicamente estables [7,8].



Esquema 27. Esquema de formación de dímeros Mo(V) a partir de la reducción de la unidad Mo(VI).

Por otra parte, el comportamiento redox del complejo MoO₂Cl-[bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acetato] (**7**) es diferente al observado para el dioxo-Mo (**8**) (Figura 37).

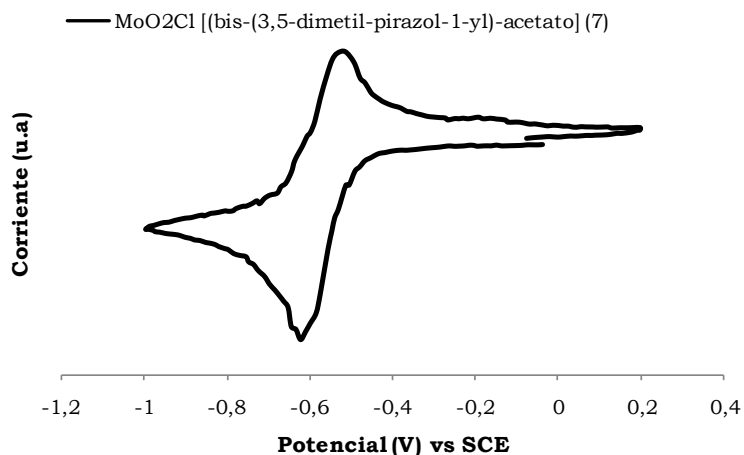


Figure 37. Voltamograma Cíclico para el complejo MoO₂Cl-bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acetato (**7**) en acetonitrilo.

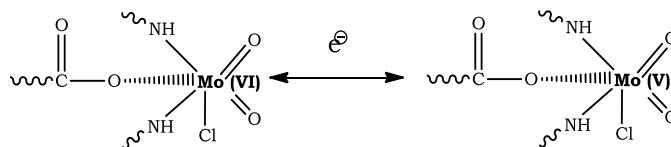
El potencial de reducción para el complejo (**7**) se obtuvo a -0.570V vs SCE, calculado como potencial de reducción del pico medio $E_{1/2}$, y obtenido según la ecuación 4.1 [9]:

$$E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2 = 0.059/n \quad (4.1)$$

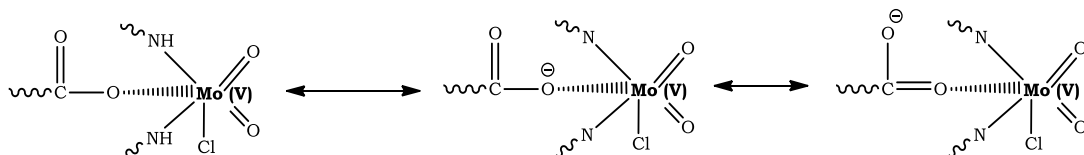
El sistema Mo-Bispirazol (**7**), exhibe una bien definida pareja reductiva por un electrón, que se puede atribuir a la reducción de Mo (VI) a Mo (V) indicativo de un proceso de naturaleza cuasi-reversibles [9]. Una posible explicación de la naturaleza reversible del complejo (**7**) es presentada en el esquema 28.

La estructura tridentada formada por el grupo carboxilato en el ligando bispirazolidínico, favorece la acomodación de la carga en la unidad de Mo(V) (Esquema 28b). Los átomos de oxígeno presentes en ligando puede deslocalizar la carga por resonancia y estabilizar la unidad de Mo (V), que pueden regresar a su estado de oxidación Mo(VI) por la pérdida de un electrón. Los valores obtenidos y el comportamiento observado en este complejo son consistentes con compuestos del mismo tipo publicados recientemente [10,11].

a.



b.



Esquema 28. Posibles estructuras propuestas que favorecen la reversibilidad de la unidad Mo(VI) a Mo(V) en el complejo (7).

4.2. Análisis por Voltametría Cíclica de complejos de dioxo-Mo anclados sobre el TiO₂.

Dos tipos diferentes de electrodos semiconductores tipo film (película), han sido preparados por la sinterización de nanopartículas de TiO₂ en placas de óxido de indio-estaño (ITO) empleadas como soporte. Los electrodos con películas de TiO₂ se prepararon siguiendo los procedimientos publicados por Grätzel et al. [12]. Los electrodos se prepararon con los materiales sólidos TiO₂ P-25 y el complejo anclado MoO₂Cl₂-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/TiO₂ (15), como se ha descrito en el capítulo 3.

El ITO es uno de los óxidos transparentes más utilizados en electroquímica debido principalmente a su conductividad eléctrica y transparencia óptica [13]; las películas delgadas (ITO) sobre sustratos de vidrio se utilizan tanto en procesos fundamentales [14-16] como en procesos aplicados [17,18].

La morfología de los electrodos de ITO preparados con TiO_2 P-25 (TiO_2/ITO) y MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/ TiO_2 ($\text{Mo-TiO}_2/\text{ITO}$), fue estudiada por microscopía electrónica de Barrido (SEM), como se indica en la figura 38.

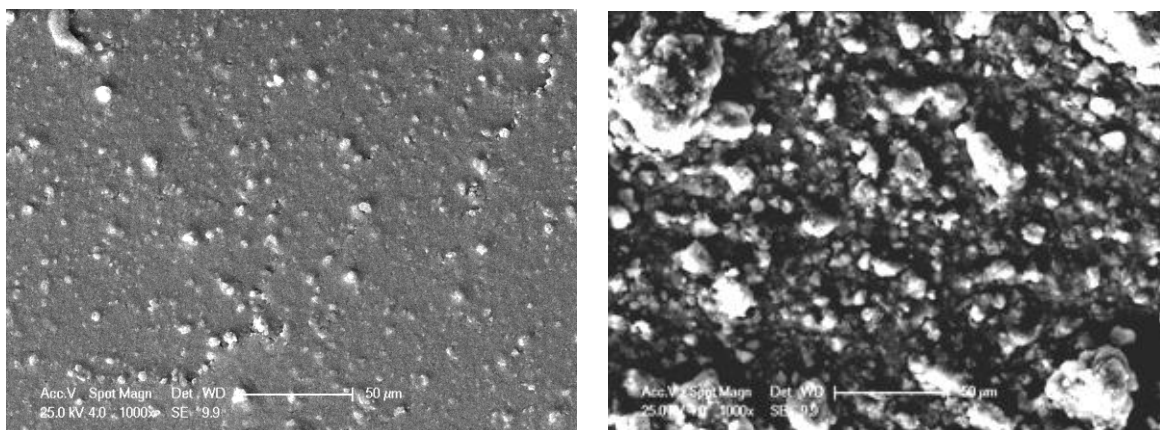


Figure 38. Analisis SEM de los electrodos TiO_2/ITO y $\text{Mo-TiO}_2/\text{ITO}$ preparados.

En la fotografía de la izquierda, que corresponde al electrodo TiO_2/ITO , se observa la deposición de una capa granular homogénea, con la formación de gránulos redondos de tamaño promedio entre 3 y 8 μm .

Por otra parte, para el electrodo $\text{Mo-TiO}_2/\text{ITO}$ (derecha), la capa depositada posee gránulos no homogéneos. En este caso, los gránulos más grandes pueden medir 50 μm y los más pequeños alrededor de 1,5 μm .

La variación del tamaño del granulo podría explicarse como el resultado de la diferente morfología del polvo, del sistema MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/ TiO_2 (**15**), debido a la reacción de anclaje en la superficie del semiconductor y también por una agregación de las partículas durante el proceso de secado del electrodo a 120°C.

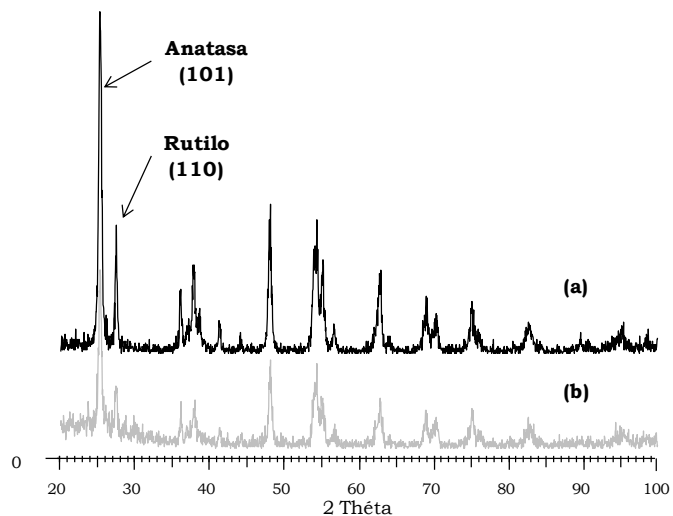


Figure 39. Analisis DRX: a) TiO_2 P-25 y b) MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridina-4,4-dicarboxilato/ TiO_2 (15).

La estructura cristalina de los materiales utilizados en la preparación de los electrodos se verificó por difracción de rayos DR-X en polvo. En la figura 39 se presentan los difractogramas obtenidos para el TiO_2 P-25 y para el sistema MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/ TiO_2 (15).

Se constata que el TiO_2 P-25 utilizado, se compone de las fases anatasa y rutilo sin una orientación preferencial. La fase predominante es anatasa, tal y como se observa por la intensidad de sus picos y no se observa una modificación significativa de la estructura cristalina del soporte después de la reacción de anclaje en el sistema (15).

En el análisis por DRX de los electrodos **TiO_2/ITO** y **$\text{Mo-TiO}_2/\text{ITO}$** se evidencia la conservación de las fases anatasa y rutilo para el TiO_2 y adicionalmente se observa la presencia de los picos característicos del ITO (Óxido de Indio) (Figura 40). El análisis por DRX no evidencia una modificación de la estructura cristalina del TiO_2 film en los electrodos.

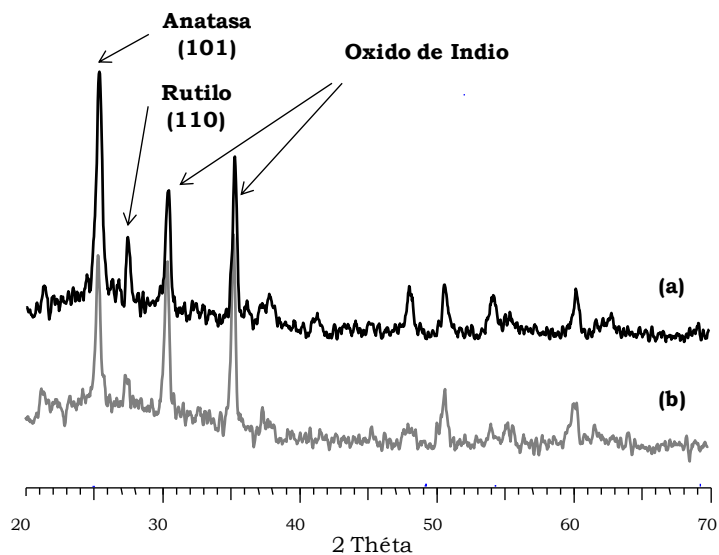


Figure 40. DRX observado para los electrodos de ITO. a) TiO_2/ITO y b) $\text{Mo-TiO}_2/\text{ITO}$

Un análisis elemental por espectroscopia de fluorescencia de rayos X (EDX), permite evidenciar la presencia o ausencia de molibdeno en los respectivos electrodos preparados (Figura 41). El análisis EDX del electrodo TiO_2/ITO revela una alta concentración de átomos de Ti y O en la superficie provenientes del TiO_2 , y la presencia de Si e In provenientes del ITO (Figura 41a).

Para el caso del electrodo $\text{Mo-TiO}_2/\text{ITO}$, el análisis por EDX, evidencia la presencia de Ti, O, Si e In, y se corrobora la presencia de Mo, proveniente del complejo, así como el carbono, proveniente del ligando que forma el complejo, (Figura 41b).

Estos resultados (DRX y EDX) sugieren que los materiales utilizados para la preparación de los electrodos, no presentan modificaciones químicas durante la preparación de las películas, ni en el proceso de sinterización realizado a 120°C por 2 horas.

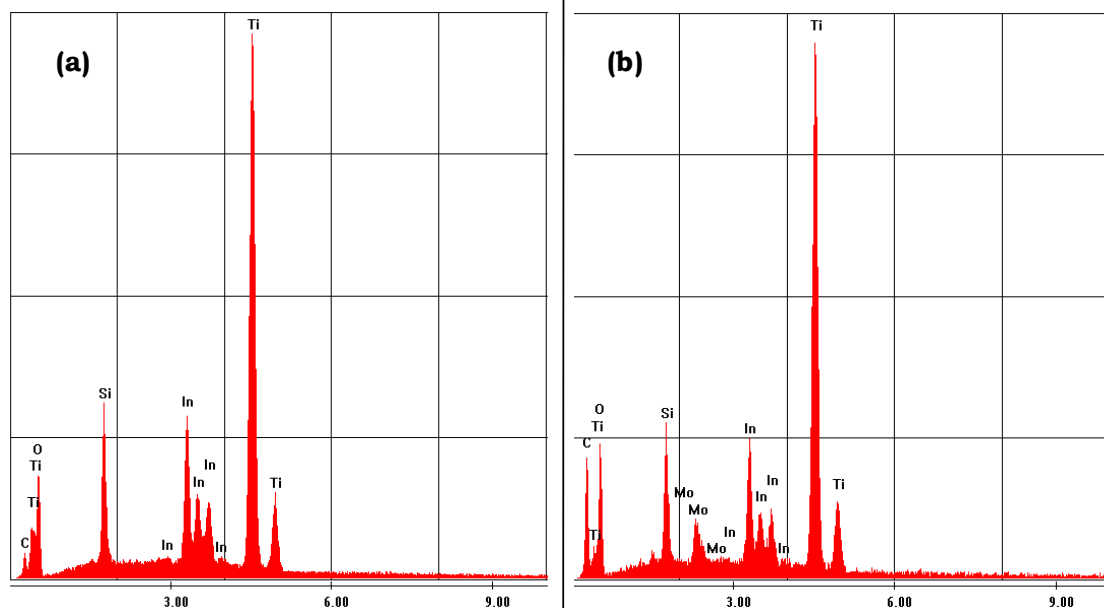


Figure 41. Análisis por espectroscopía EDX para los electrodos de ITO. **a)** TiO_2/ITO y **b)** $\text{Mo-TiO}_2/\text{ITO}$.

Para determinar la electro-actividad del vidrio ITO, se realizaron experimentos de VC con disoluciones 0,1 M de $\text{NBu}_4\text{-PF}_6$, utilizando como electrodo de trabajo una placa de ITO únicamente.

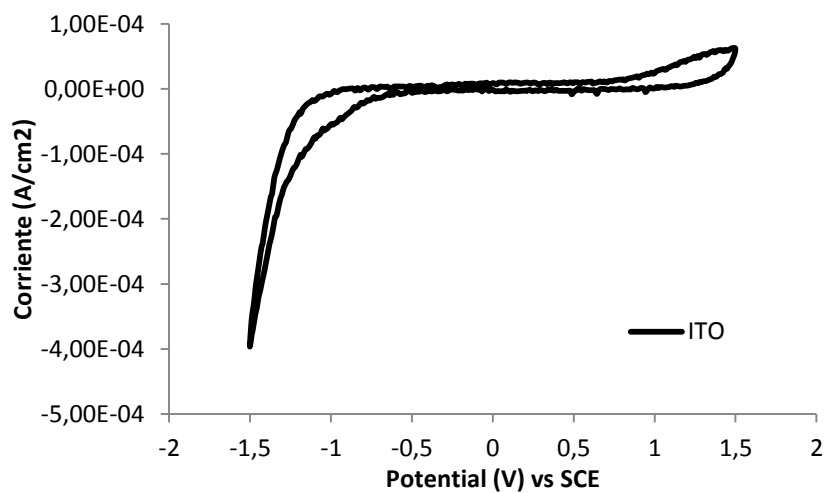


Figura 42. VC obtenido usando como electrodo de trabajo una placa de ITO.

A partir del voltamograma obtenido (Figura 42), se estableció que el disolvente puede reducirse a un potencial catódico mayor de $-0,8\text{ V vs SCE}$ y oxidarse a un mayor potencial de $1,5\text{ V vs SCE}$. El rango de trabajo para este estudio se estableció entre estos dos valores.

La figura 43 muestra los voltamogramas obtenidos para el electrodo **ITO** (sin película) y para el ITO con la película de TiO_2 nanocristalino (**TiO_2/ITO**), realizado bajo las mismas condiciones experimentales. Para el electrodo **TiO_2/ITO** (película de TiO_2), se observa una corriente de reducción, que aumenta constantemente con el potencial aplicado, aumentando en la región de potencial negativo. La correspondiente oxidación ocurre cuando el barrido de potencial es invertido. No se observó esta misma corriente para el electrodo ITO.

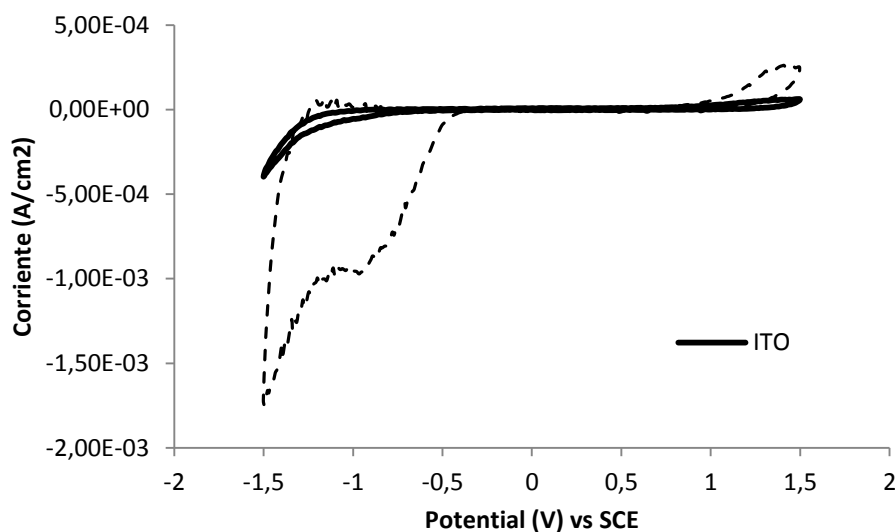


Figura 43. Voltamograma Cíclico para los electrodos de ITO e TiO_2/ITO en soluciones $0,1\text{M}$ de $\text{NBu}_4\text{-PF}_6$ en CH_3CN

Los voltamogramas cíclicos de electrodos con muestras cristalinas de TiO_2 , pero en una disolución electrolítica acuosa, han mostrado un comportamiento similar al del electrodo de TiO_2 nanocristalino como el **TiO_2/ITO** [19]. La corriente observada se puede interpretar como una corriente de carga que está asociada a varios

componentes de la capacitancia del semiconductor (TiO_2) [20-22]. Adicionalmente, el voltamograma ha sido interpretado como el efecto capacitivo asociado a la formación de una capa de carga acumulada, que se relaciona con el proceso redox de la superficie, $\text{Ti}^{4+} + e^- \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$ [22-26].

Con el fin de evaluar la posición energética relativa del complejo de dioxo-Mo, unido covalentemente a la superficie del semiconductor por un grupo carboxilato, se evaluó la electro-actividad del electrodo **Mo-TiO₂/ITO**. El voltamograma obtenido se presenta en la Fig. 44.

Para el electrodo **Mo-TiO₂/ITO**, se observa que la corriente de reducción catódica, se inició en un potencial menor al observado para el electrodo **TiO₂/ITO**. En el voltamograma es posible diferenciar cada una de las especies presentes en la película del electrodo y determinar su potencial de reducción.

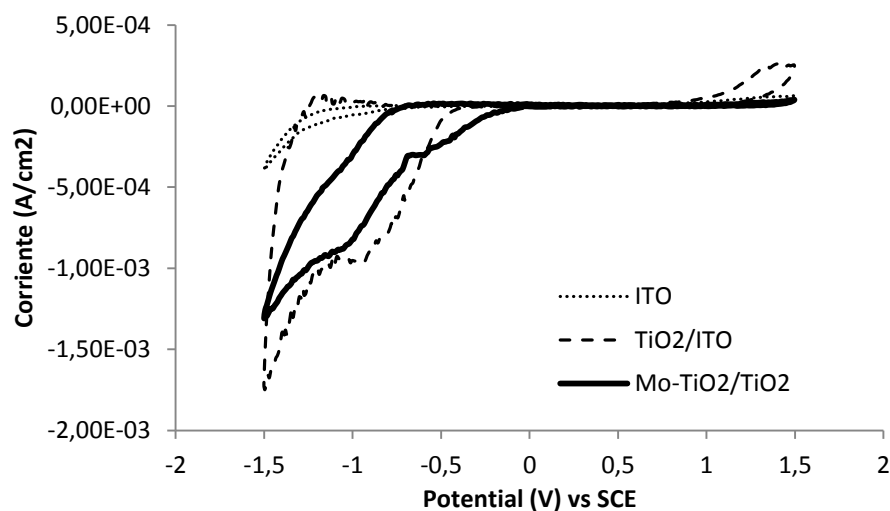


Figura 44. Voltamograma Cíclico para los electrodos de ITO, TiO₂/ITO y Mo-TiO₂/ITO en disoluciones 0.1M en de NBu₄-PF₆ en CH₃CN

El potencial de reducción estimado para el complejo de dioxo-Mo en la película de TiO₂ corresponde a -0,354 V vs SCE y es compatible con el valor obtenido para el complejo en disolución (Ver sección 4.1).

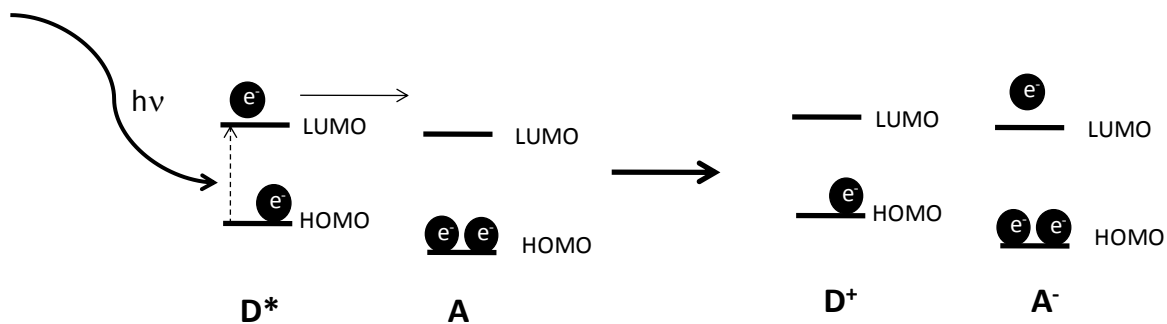
Aunque la posición relativa del potencial de oxidación para el complejo de dioxo-Mo no es posible estimarlo bajo estas condiciones, su posición fue calculada a partir de la diferencia entre el orbital LUMO y la transición energética de más baja energía observada por absorción uv-vis ($\lambda=334$ nm). La posición relativa calculada para el orbital HOMO fue +3.64 V vs SCE.

De estos resultados podemos indicar, que energéticamente es más fácil reducir el complejo que reducir el óxido de titanio. Estudios electroquímicos realizados recientemente (Cheon et al. 2003), sobre superficies de TiO₂ modificadas con grupos fosfonatos, han permitido caracterizar el comportamiento óxido-reducción de las moléculas ancladas de manera semejante a la realizada en este trabajo [27].

4.3. Factibilidad termodinámica de transferencia electrónica para el sistema MoO₂-Cl₂-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/TiO₂.

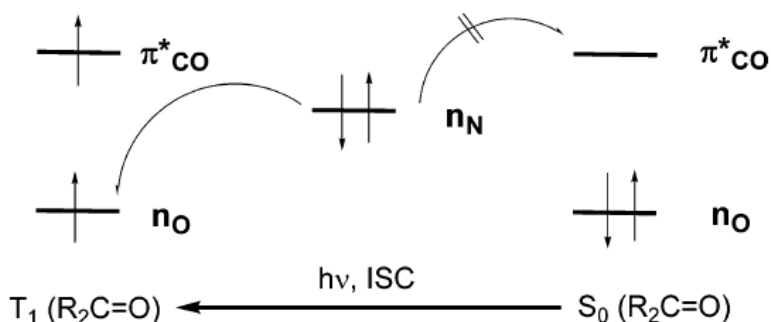
La transferencia de electrones desde una molécula en un estado fotoexcitado, a otra en su estado basal, depende de la energía libre del proceso de Transferencia Electrónica (TE), y de la energía o barrera de activación en la transferencia [37].

Si existen factores estructurales que mantienen separados a los reaccionantes (mediante grupos separadores o puentes) a distancias fijas, como en sistemas anclados, la TE es permitida durante el tiempo de vida del donador excitado, debido a la existencia de factores nucleares favorables. La energética y la cinética de la transferencia dependen de la estructura de los reaccionantes, de la distancia entre ellos, de la naturaleza y la polaridad del medio y de los efectos coulómicos [38].



Esquema 29. Representación esquemática de un proceso de transferencia electrónica fotoinducida.

En procesos de Transferencia Electrónica Fotoinducida (TEF), por ejemplo en sistemas amino-carbonilo [43], donde existe un par electrónico del grupo amino (Donor) en un nivel energético más alto que el estado basal π del C=O (Aceptor), se ha mostrado que la Transferencia electrónica exoenergética solo puede ocurrir una vez que se haya producido la excitación $n \rightarrow \pi^*(\text{C}=\text{O})$ (ver esquema 30). Lo anterior también se cumple para donores electrónicos menos activos como los alquil carboxilatos, hidrocarburos insaturados, aromáticos y otros [44-47].



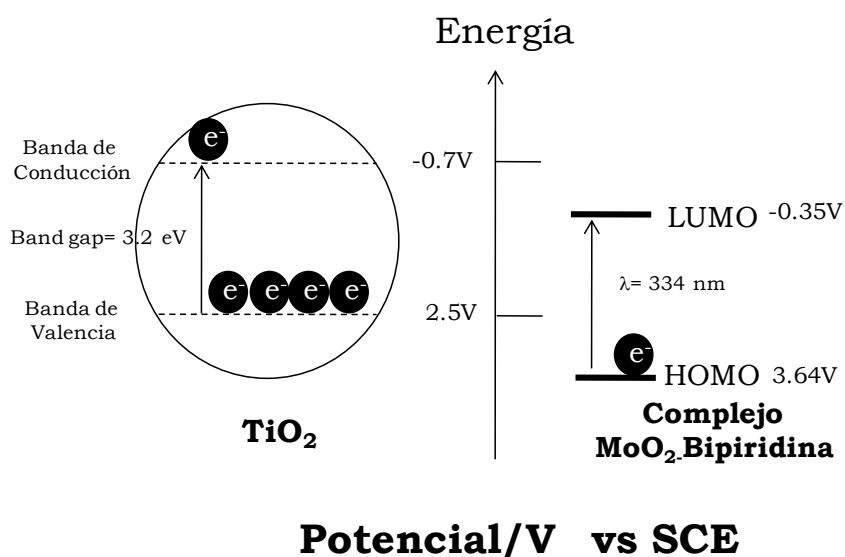
Esquema 30. Representación de un proceso de TEF en sistemas Amino-Carbonilo.

Partiendo del hecho que el sistema híbrido MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/ TiO_2 (**15**), puede ser considerado como un sistema formado por un donador de electrones (TiO_2) y un aceptor de electrones (complejo MoO_2L_n), uno de nuestros intereses al realizar un estudio electroquímico, era lograr obtener

información de la factibilidad termodinámica de transferencia de carga entre la banda de conducción del semiconductor y los orbitales HOMO o LUMO del complejo anclado, al sistema ser iluminado por luz UV-vis.

Una forma de visualizar la posibilidad de transferir electrones, desde la banda de conducción del semiconductor hacia los orbitales frontera del complejo (donor-aceptor), fue elaborando un diagrama relativo de niveles de energía de nuestro sistema híbrido, donde se establecieron las posiciones, tanto del donador como del aceptor dentro de la misma escala, tal como se muestra en el esquema 31.

Los valores establecidos para la banda de conducción y la banda de valencia para el TiO_2 ya han sido establecidos en la literatura y corresponden a -0.7V y 2.5V vs SCE respectivamente [28,29], mientras que los valores asignados para los orbitales HOMO y LUMO, corresponden a los potenciales de oxidación y reducción calculados en este trabajo.



Esquema 31. Diagrama de Niveles de Energía relativos para el sistema MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/ TiO_2 .

Es bien reconocida la propiedad del TiO₂ de transferir electrones desde su banda de Valencia hacia su banda de conducción al ser iluminado con fotones de energía igual o superior a la diferencia entre sus bandas, y simultáneamente de acuerdo a su potencial redox (o nivel de energía), producir una transferencia de electrones hacia moléculasceptoras [30-34]. Este proceso se ha empleado en la remediación ambiental, en el aprovechamiento de fuentes alternas de energía como: la generación de hidrógeno y en la conversión de la energía solar mediante celdas foto-voltaicas [35-36].

La factibilidad termodinámica para reacciones de transferencia electrónicas en estados excitados, está determinada por el cambio en la energía libre de Gibbs ($\Delta G < 0$). Para reacciones (Donor-aceptor) la energía libre involucrada en la transferencia electrónica se puede calcular empleando la ecuación de Rehm-Weller [39], basada en los potenciales redox del Donor (D) y Aceptor (A), que se describe como:

$$\Delta G_{TE} = E_{1/2}^{(Ox)} - E_{1/2}^{(Red)} - E_s + C,$$

Donde $E_{1/2}^{(Ox)}$ es el potencial de oxidación del donador, $E_{1/2}^{(Red)}$ es el potencial de reducción del aceptor, E_s es la energía del estado excitado del donador y C es el término Coulómbico.

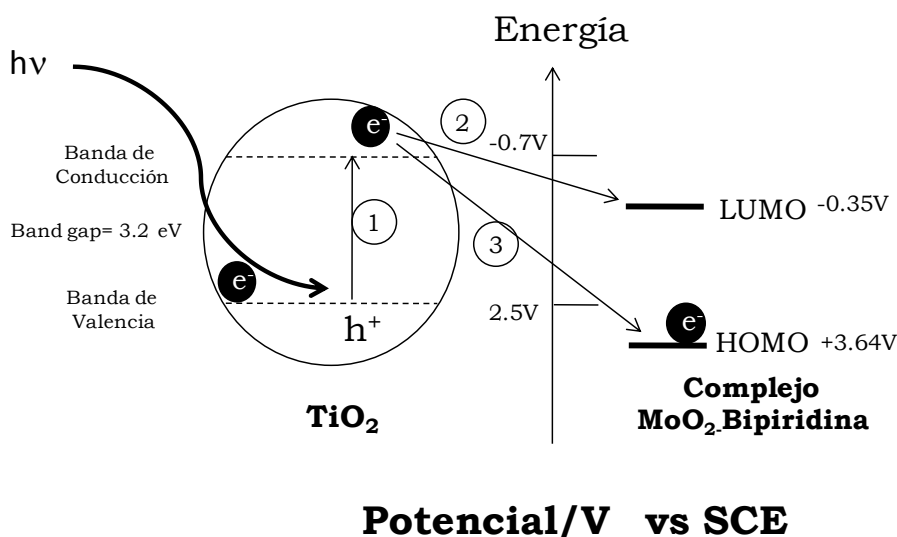
Para nuestro caso esta ecuación se puede aproximar de la siguiente forma:

$$\Delta G_{TE} = E_{BC} - E_{1/2}^{(Red)}$$

ya que $E_{1/2}^{(Ox)} - E_s$, equivalen a la energía de la banda de conducción (E_{BC}) y el término de Coulómbico puede despreciarse al no existir especies iónicas durante la reacción y al utilizar disolventes polares (como el acetonitrilo) que minimizan su efecto [40].

Los valores de ΔG_{TE} calculados para los dos posibles casos de transferencia electrónica (CB hacia el HOMO o CB hacia el LUMO), correspondieron a -2.96 V y -0.35 V, tal como se muestra en el esquema 32.

Los valores calculados nos permiten afirmar, que la transferencia electrónica desde el semiconductor hacia el complejo de dióxido-Mo anclado covalentemente al TiO_2 es termodinámicamente posible en presencia luz Uv-vis.



Esquema 32. Proceso de Transferencia Electrónica Fotoinducida en el sistema MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/ TiO_2 . 1. Transferencia electrónica por efecto de la luz UV-vis. 2. Transferencia electrónica desde la BC al orbital LUMO ($\Delta G_{TE} = -0.35V$) o 3.

Transferencia electrónica desde la BC al orbital HOMO ($\Delta G_{TE} = -2.94V$), ambos procesos (2 y 3) son termodinámicamente favorables.

Este análisis energético podría explicar los resultados catalíticos obtenidos anteriormente en nuestro grupo [41,42], en el cual se propuso que un efecto sinérgico entre semiconductor, complejo y luz favorecía la oxidación de los sustratos por el centro activo MoO_2 , debido a un proceso de transferencia electrónica fotoinducida. Es importante mencionar que la cinética de TE y los

factores nucleares o barreras de activación en este sistema rígido, no han sido evaluados.

En el siguiente capítulo se presentaran los resultados catalíticos obtenidos en la oxidación de arilalcanos por los sistemas híbridos preparados en esta investigación y cuya actividad se explica por la factibilidad termodinámica del proceso foto-inducido.

4.4. Referencias

- [1] GOSSER Jr., D. K. *Cyclic voltammetry: Simulation and Analysis of Reactions Mechanisms* VCH Publishers, Inc. New York, **1993**.
- [2] NOEL, M.; VASU, K. I. *Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry*, Aspect publications Ltd., London, **1990**.
- [3] DOONAN, C. J.; MILLAR, A. J.; NIELSEN, D. J.; YOUNG, C. G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4506.
- [4] HILL, L. M.; TAYLOR, M. K.; LIN, V. W.; YOUNG, C. G. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1044.
- [5] TAYLOR, R. D.; STREET, J. P.; MINELLI, M.; SPENCE, J. T. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3207.
- [6] TOPICH, J. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3704.
- [7] JOSHI, V.S.; NANDI, M.; ZHANG, H.; HAGGERTY, B.S.; SARKAR, A. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1301.
- [8] ARZOUMANIAN, H.; BAKHTCHADJIAN, R.; AGRIFOGLIO, G.; ATENCIO, R. BRICEÑO, A. *Trans. Metal. Chem.* **2006**, *31*, 681.
- [9] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York, **2001**.
- [10] HAMMES, B. S.; CHOHAN, B. S.; HOFFMAN, J. T.; EINWACHTER, S.; CARRANO, C. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7800.

- [11] KAIL, B.; NEMYKIN, V. N.; DAVIE, S. R.; CARRANO, C. J.; HAMMES, B.; BASU, P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1281.
- [12] NAZEERUDDIN, M. K.; KAY, A.; RODICIO, I.; HUMPHRY-BAKER, R.; MÜLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRÄTZEL, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 6382.
- [13] MALDONADO, S.; SMITH, T. J.; WILLIAMS, R. D.; MORIN, S.; BARTON, E.; STEVENSON, K. J. *Langmuir* **2006**, *22*, 2884.
- [14] SHI, Y.; SELISKAR, C. J.; HEINEMAN, W. R. *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 4819.
- [15] MCEVOY, T. M.; STEVENSON, K. J. *Langmuir*, **2005**, *21*, 3529.
- [16] MCEVOY, T. M.; STEVENSON, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8438.
- [17] IMAHORI, H.; KIMURA, M.; HOSOMIZU, K.; FUKUZUMI, S. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *166*, 57.
- [18] CUI, J.; WANG, A.; EDLEMAN, N. L.; NI, J.; LEE, P.; ARMSTRONG, N. R.; MARKS, T. J. *Adv. Mater.* **2001**, *13* (19), 1476.
- [19] FINKLEA, H. O. *Semiconductor Electrodes* Elsevier: New York, **1988**; p 81.
- [20] KAY, A.; HUMPHRY-BAKER, R.; GRÄTZEL, M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 952.
- [21] KAVAN, L.; KRATOCHVILOVA, K.; GRÄTZEL, M. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *394*, 93.
- [22] KAVAN, L.; GRÄTZEL, M.; RATHOUSKY, J.; ZUKAL, A. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 394.
- [23] LYON, L. A.; HUPP, J. T. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15718.
- [24] LEMON, B. I.; HUPP, J. T. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 14578.
- [25] LEMON, B. I.; HUPP, J. T. *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 2426.
- [26] LEE, M. S.; CHEON, I. C.; KIM, Y. I. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, *24*, 1155.
- [27] CHEON, I. C.; LEE, M. S.; SHIM, H. K.; KIM, Y. I. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, *24*, 1535.
- [28] YANAGIDA, M.; SINGH, L. P.; SAYAMA, K.; HARA, K.; KATOH, R.; ISLAM, A.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H.; NAZEERDDIN, K.; GRÄTZEL, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2817.

- [29] HAGFELDT, A.; GRÄTZEL, M. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.
- [30] RAJESHWAR, K. *J. Appl. Electrochem.* **1995**, *25*, 1067.
- [31] BAHNEMANN, D.; HENGLEIN, A.; SPANHEL, L. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1984**, *78*, 151.
- [32] HERRMANN, J. M. *Catal. Today* **1995**, *24*, 157.
- [33] HERRMANN, J. M. *Catal. Today*, **1999**, *53*, 115.
- [34] HERRMANN, J. M. *Top. Catal.* **2005**, *34*, 49.
- [35] HOFFMANN, M.; MARTIN, M.; CHOI, S.; BAHNEMANN, D. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
- [36] KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**, *77*, 347.
- [37] KAVARNOS, G. J.; TURRO, N. J. *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 401.
- [38] KAVARNOS, G. J. *Top. Curr. Chem.* **1990**, *156*, 21.
- [39] REHM, D.; WELLER, A. H.; BUNSENGES, B. *Phys. Chem.* **1969**, *73*, 834.
- [40] PARRET, S.; SAVARY, F.M.; FOUASSIER, J. P.; RAMAMURTHY, P. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1994**, *83*, 205.
- [41] PAEZ, C. A.; CASTELLANOS, N. J.; MARTÍNEZ, F.; ZIARELLI, F.; AGRIFOGLIO, G.; PAEZ-MOZO, E. A.; ARZOUMANIAN, H. *Catal. Today* **2008**, *133–135*, 619.
- [42] PAEZ, C. A.; LOZADA, O.; CASTELLANOS, N. J.; MARTÍNEZ, F.; ZIARELLI, F.; AGRIFOGLIO, G.; PAEZ-MOZO, E. A.; ARZOUMANIAN, H. *J. Mol. Catal. A.* **2009**, *299*, 53.
- [43] GRIESBECK, A. G.; HOFFMANN, N.; WARZECHA, K. D. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 128.
- [44] WINTGENS, V.; VALAT, P.; KOSSANYI, J.; BICZOK, L.; DEMETER, A.; BÉRCES, T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, *90*, 411.
- [45] YOON, U. C.; MARIANO, P. S. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 523.
- [46] GRIESBECK, A. G.; KRAMER, W.; OELGEMOLLER, M. *Synlett* **1999**, 1169.
- [47] GRIESBECK, A. G.; HENZ, A.; PETERS, K.; PETERS, E. M.; SCHNERING, H. G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 474.

***CAPÍTULO 5.
REACCIONES DE OXO-TRANSFERENCIA
FOTOINDUCIDA***

5.1. Foto-oxidación de arilalcanos por complejos de dioxo-Mo- con ligandos bipyridinas, libres y anclados al TiO₂.

En primera instancia se evaluó la foto-oxidación selectiva de etilbenceno y difenilmetano, como moléculas modelo en la Transferencia de Átomos de Oxígeno (TAO) en presencia de complejos de molibdeno.

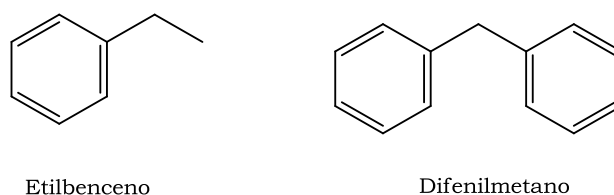


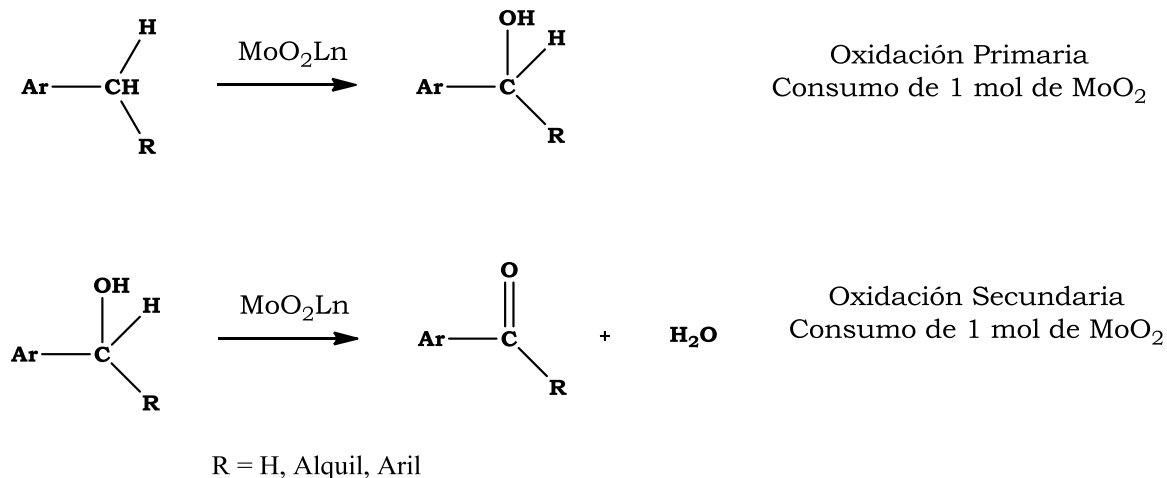
Figura 45. Arilalcanos evaluados en la TAO por complejos de dioxo-Mo libres y anclados sobre TiO₂.

Con el propósito de evaluar el efecto del método de anclaje del sistema (**15**), obtenido por los procedimientos A y B (Esquema 3.5 y 3.6), se hizo necesario a la vez comparar la actividad del complejo libre dioxo-dicloro-molibdeno-4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (**8**) mezclado mecánicamente con el TiO₂ P-25, mediante el seguimiento de la cetona formada.

Estudios anteriores, han reportado la transferencia de átomos de Oxígeno hacia arilalcanos, alcoholes y olefinas por complejos de dioxo-Mo en disolución, usando como oxidante DMSO [1]. Se ha determinado que la oxidación en todos los casos, ocurre sobre el carbono bencílico (C_α), obteniéndose el respectivo alcohol o cetona.

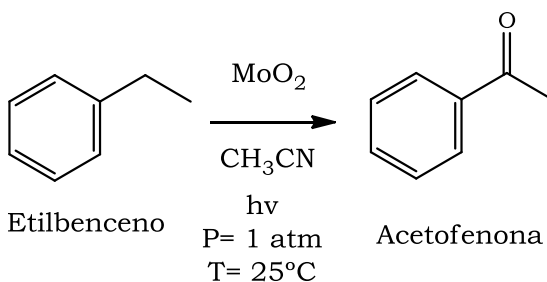
Aunque el mecanismo de oxo-transferencia desde la unidad Mo=O, hacia el arilalcano, no está definido completamente, se ha propuesto la hipótesis que los productos carbonílicos son obtenidos, vía oxidación del alcohol inicialmente

formado [1,2]. Esto implica que son necesarias 2 moles del complejo por mol de cetona formada (Esquema 33).



Esquema 33. Oxidación de arilalcanos a arilcetonas por complejos de dioxo-Mo(VI).

Bajo nuestras condiciones (indicadas en el esquema 34), la molécula de etilbenceno ha mostrado previamente, ser oxidada selectivamente en la presencia de un sistema catalítico análogo [3,4], a los sistemas catalíticos sintetizados en este trabajo.



Esquema 34. Oxidación de etilbenceno por complejos de dioxo-Mo(VI).

En el presente trabajo, se decidió comprobar si las diferentes rutas de síntesis, usadas para preparar el complejo anclado al TiO₂, tenía un efecto en su

reactividad, y si la metodología en el modo de anclaje podría dar lugar a la obtención de diferentes especies catalíticas, químicamente enlazadas a la superficie.

El procedimiento utilizado consistió en determinar la formación de acetofenona durante toda la reacción catalítica [3,4]. El ciclo catalítico consiste de una primera parte, donde en presencia de luz ultravioleta-visible (uv-vis) y N_2 , se produce una transferencia estequiométrica de oxígeno desde el complejo de dioxo-Mo (VI) hacia el sustrato, seguido de un período de burbujeo de O_2 en la oscuridad, durante el cual las especies reducidas Mo(IV) pueden reoxidarse de nuevo a Mo(VI). Luego, la secuencia N_2 -luz y O_2 -oscuridad puede repetirse a voluntad.

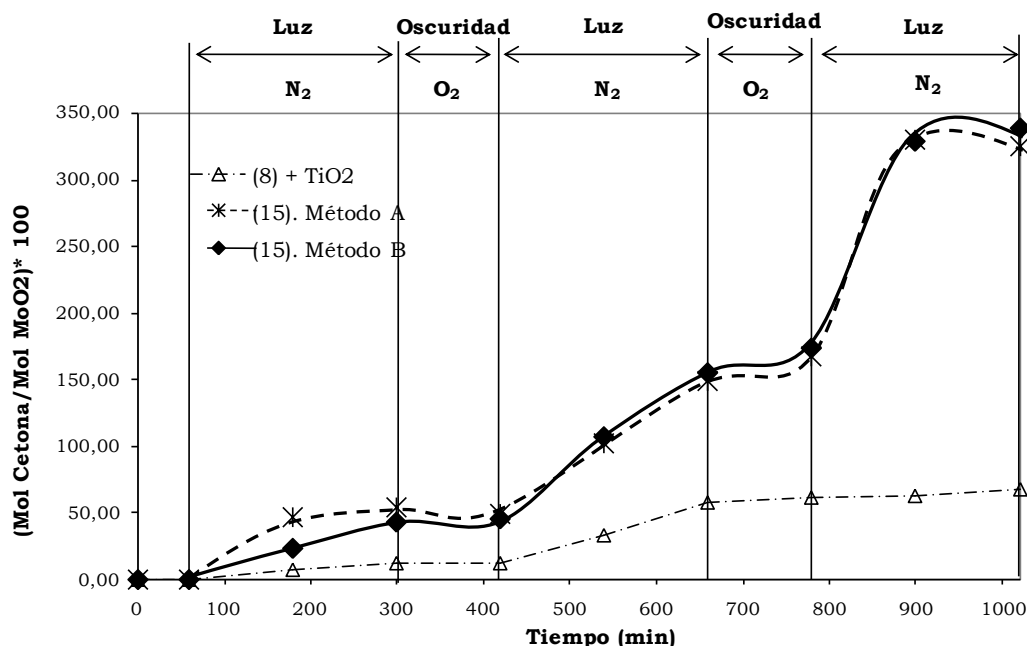
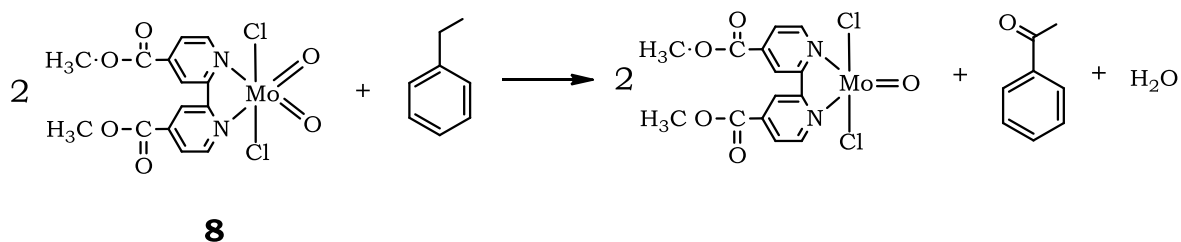


Figura 46. Oxidación de etilbenceno en acetonitrilo. Moles de acetofenona/mol MoO_2 en función del tiempo.

Los resultados observados con el complejo anclado (15), preparado por los métodos A y B (esquema 3.5 y 3.6) se muestran en la Figura 46, y se comparan con el sistema homogéneo análogo no enlazado, el cual consistió en una mezcla

mecánica del complejo dioxo-dicloro-molibdeno-4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (**8**) y TiO₂ P-25.

A pesar que la concentración de complejo anclado (**15**), obtenido por el método A (0,23 mmol/g) y el método B (0,11 mmol/g) son diferentes, la formación de la cetona durante el curso de la reacción es similar, cuando se utilizan concentraciones equimolares de complejo anclado. Esto contrasta con el sistema homogéneo (**8**) mezclado físicamente con TiO₂, que presenta un comportamiento radicalmente diferente.



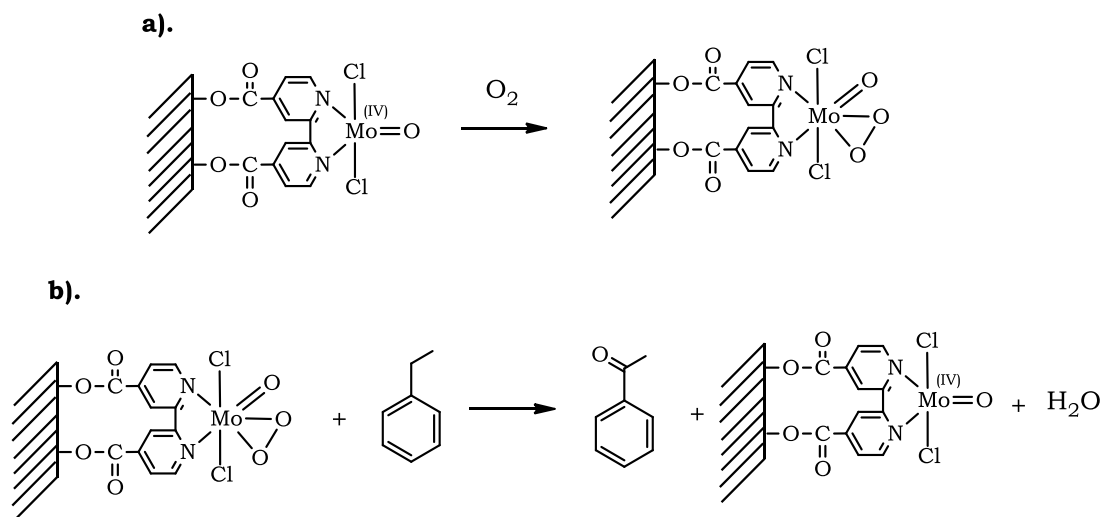
Esquema 35. TAO por el complejo de dioxo-Mo(VI) (**8**) hacia el etilbenceno.

La formación lenta de acetofenona observada para el sistema homogéneo (**8**), indica que la transferencia sucesiva de dos átomos de O a partir de dos moles de la unidad MoO₂ (**8**), para producir un 50% de acetofenona solo ocurre después de 11 h de reacción (Esquema 35). La curva indica claramente, que el sistema catalítico MoO₂ homogéneo, una vez dona su átomo de oxígeno y se reduce el metal, la transferencia de átomos de oxígeno se detiene, como una consecuencia del consumo de la unidad MoO₂ en la oxidación del sustrato.

Este comportamiento obedece a un tendencia típica de los complejos en disolución, al perder actividad por la interacción de sus centros reducidos, originando especies diméricas tipo Mo(V)-O-Mo(V), las cuales son termodinámicamente estables pero oxidativamente inactivas [5-7].

Por otro lado, el sistema anclado (**15**), obtenido con el método A o B, presentó una reactividad similar a la indicada recientemente por nuestro grupo de investigación [8]. En este caso, con N_2 y luz ultravioleta-visible, se forma un 50% de acetofenona, al cabo de las cuatro primeras horas (primer ciclo de irradiación).

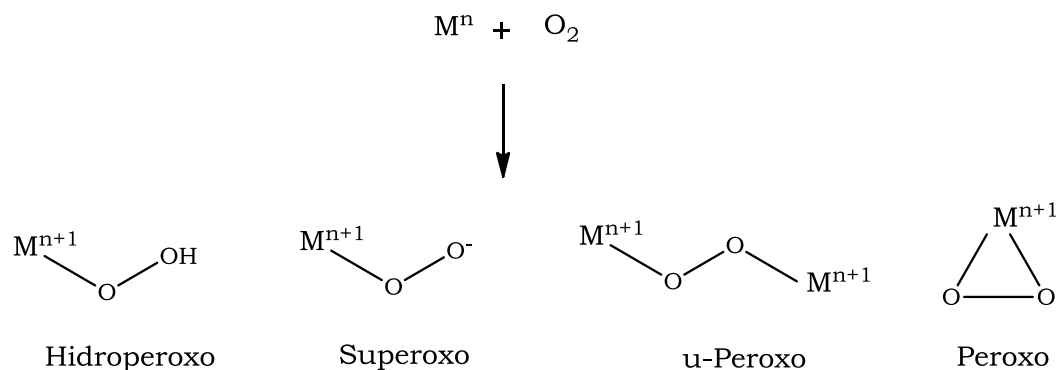
La especie Mo (IV) reducida, se oxida de nuevo en la oscuridad con O_2 para dar una especie oxo-peroxo-Mo(VI) (Esquema 36a), la cual es capaz de transferir dos átomos de oxígeno al sustrato cuando está en presencia de luz uv-visible y N_2 (Esquema 36b). La secuencia de re-oxidación con O_2 de las especies Mo(IV) puede ser repetida sin observarse desactivación.



Esquema 36. TAO por el sistema anclado (**15**). a). Re-oxidación del centro activo por O_2 .
b). TAO hacia el etilbenceno por la especie oxo-peroxo-Mo(VI).

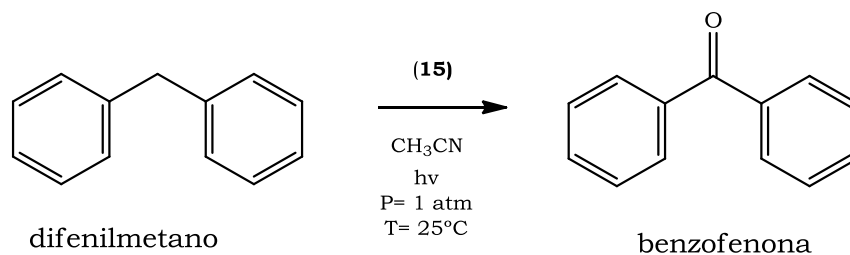
Es reconocido que algunos metales de transición, en un estado reducido, tienen la capacidad de interactuar con el O_2 para generar grupos metal-peroxo [9,10]. Las diferentes especies metal-oxígeno que pueden estar involucradas en esta clase de activación se muestran en el esquema 37.

Este comportamiento de la unidad MoO(IV), igualmente se ha utilizado, en la síntesis de complejos oxo-peroxo-Mo(VI) del tipo $[\text{MoO}(\text{O}_2)(\text{CN})_4]^{2-}$ a partir de la interacción del O_2 con la forma reducida del metal [11].



Esquema 37. Especies metal-oxígeno [10,12].

Por otra parte, se verificó la capacidad TAO del sistema anclado (15), en la oxidación selectiva de difenilmetano bajo las mismas condiciones de reacción ya descritas.



Esquema 38. Oxidación de 1,2-difenilmetano por complejos de dioxo-Mo(VI).

La oxidación selectiva de difenilmetano a difenilmetanona, es un proceso de síntesis industrial importante [13], que se ha incrementado con el uso de catalizadores heterogéneos [14] tales como alúminas [15], sílices del tipo MCM-41 [16] y complejos de manganeso utilizando agentes de reoxidación diferentes al O_2 [17]. Los resultados observados en este trabajo son presentados en la figura 47.

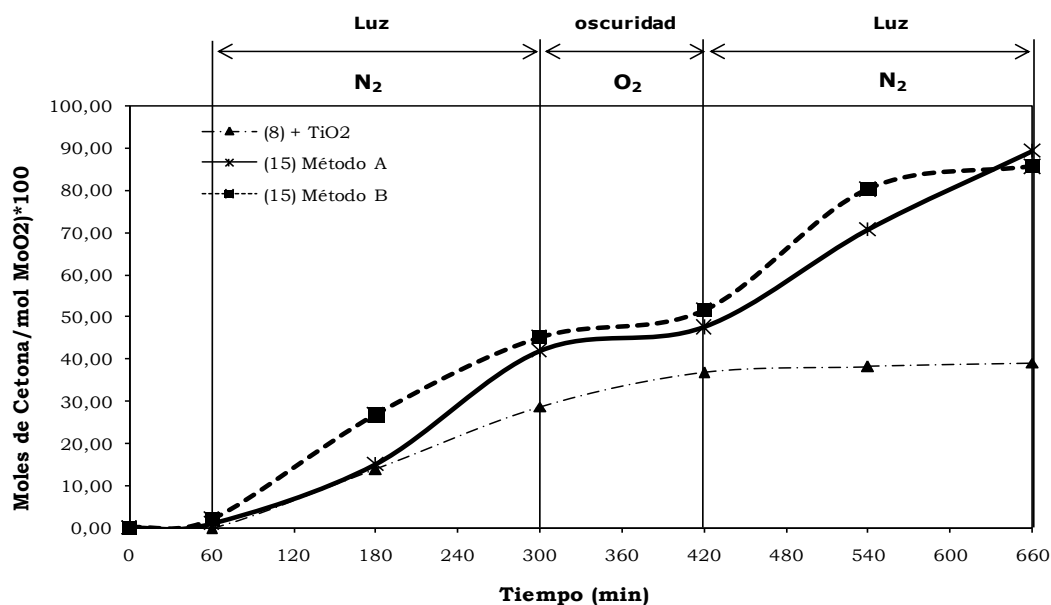


Figura 47. Foto-oxidación de difenilmetano por los complejos libre (8) y anclado (15) en acetonitrilo a temperatura ambiente y presión atmosférica.

El porcentaje de formación de benzofenona, medido al final del primer ciclo de reacción (660 minutos), fue inferior al obtenido en el caso del etilbenceno. Sin embargo, se puede apreciar que la actividad del sistema anclado (15), es muy superior al sistema (8) en fase homogénea.

Esta diferencia en la velocidad de TAO hacia el 1,2-difenilmetano es atribuida al impedimento estérico generado por el segundo grupo fenilo, que desfavorece la interacción entre la unidad MoO₂ y el carbono bencílico del sustrato en el medio de reacción [18,19].

Por otra parte, normalmente es reconocido que en la oxidación catalizada por complejos de dioxo-Mo en solución, es más fácil oxidar el difenilmetano que el etilbenceno, por ser su carbón bencílico más activo por la presencia de otro grupo fenilo como sustituyente. En este caso la menor concentración de benzofenona al

final del primer ciclo (660 min.), es el reflejo de las limitaciones difusionales y estéricas de una reacción heterogénea.

Sin embargo, se reafirma nuevamente el papel del O₂ (en la oscuridad) para regenerar el centro catalítico del complejo por la reoxidación del Mo(IV), la estabilidad del sistema anclado (**15**) preparado por los métodos A y B, y el comportamiento similar en la oxo-transferencia, que evidencia nuevamente, que a pesar de que cada una de ellos fue preparada por métodos sintéticos diferentes, su centro activo (MoO₂), permanece inalterado.

Podemos concluir por los resultados catalíticos observados que en ambos sistemas (A y B) el anclaje implicó una interacción covalente entre la especie catalítica de molibdeno y la superficie de TiO₂. Además, los porcentajes similares observados de la cetona indican que las probables diferencias en el modo de anclaje en la matriz de TiO₂, tienen poco efecto en su reactividad. La principal diferencia observada entre las especies obtenidas por las dos vías de síntesis reside en el porcentaje de centros metálicos unidos a la superficie.

Finalmente, los resultados obtenidos permiten reforzar la hipótesis expresada por el grupo de la existencia de un efecto sinérgico entre el TiO₂, el complejo dioxo-Mo y la luz ($\lambda \geq 380$ nm) [3, 4, 20], el cual favorece la transferencia del oxígeno desde el centro activo MoO₂ hacia el sustrato, obteniéndose el respectivo producto oxidado. Además, en el anterior capítulo se observó que es favorable termodinámicamente la transferencia de carga del TiO₂ hacia el complejo.

5.2. Efecto del ligando en la foto-oxidación de etilbenceno por complejos de dioxo-Mo libres y anclados al TiO₂.

Con el objeto de estudiar el efecto del ligando, se realizó un estudio comparativo de la reactividad entre complejos de dioxo-Mo con ligandos bispirazolidínicos y

bipiridínicos. Se evaluó la oxidación de etilbenceno catalizada por este tipo de complejos, tanto en fase homogénea, como en fase heterogénea enlazados covalentemente al TiO_2 .

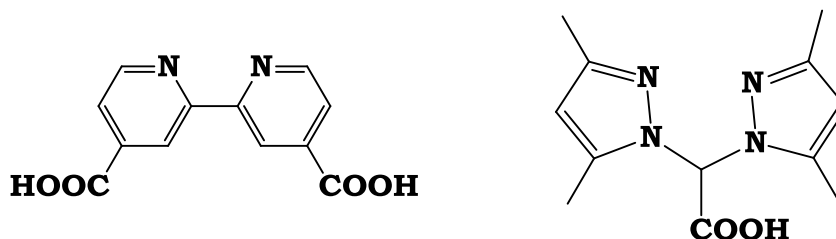


Figura 48. Representación esquemática de los ligandos usados para el estudio comparativo en la TAO hacia etilbenceno.

Para comparar los ligandos bipiridínicos y bispirazolidínicos, se deben tener en cuenta algunas características. Se destaca por ejemplo que la bipiridina tiene una estructura rígida, mientras que el bispirazol tiene una importante capacidad flexional [21], pero lo que podría ser aún más importante en un proceso catalítico son las propiedades donadoras oceptoras de electrones para cada uno. El bipiridilo es un aceptor de electrones mientras que el ligando bispirazolilo se comporta como un buen donador de electrones [22].

Una comparación similar entre ligandos bispirazolilo y ligandos 2,2'-bipiridilo que carecen de la función carboxilato, se ha reportado en una reacción de epoxidación de olefinas, catalizada por complejos de dioxo-Mo y *t*-Butil-hidroperóxido como oxidante [23]. El Turnover catalítico (TOF), obtenido con el complejo Mo-bispirazolilo ha demostrado ser ligeramente superior a su análogo bipiridilo.

En nuestro caso, cuando un grupo carboxilo es introducido en estos ligandos, la especie obtenida producto de la interacción con la unidad MoO_2 es diferente. Para el ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico (**4**), es necesario realizar una metilación con

el fin de alcanzar la complejación y obtener el producto **(8)**, mientras el ácido bis-(3,5-dimetilpirazolil) acético **(1)**, al reaccionar directamente con MoO_2Cl_2 , se transforma en un ligando N,N,O- tridentado, dando cuantitativamente el complejo heteroescorpionato **(7)**, tal como se describió en el capítulo 2.

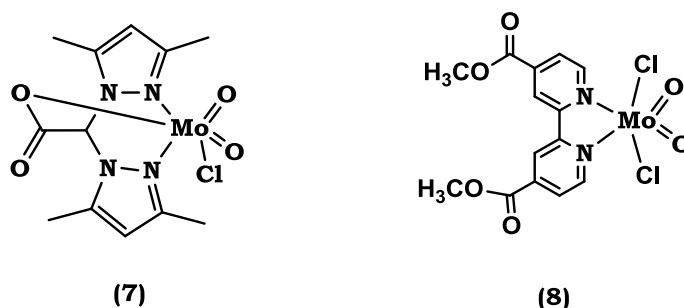


Figura 49. Complejos de Dioxo-Mo utilizados en el estudio comparativo de TAO hacia etilbenceno.

Aunque el entorno de la unidad MoO_2 es un poco diferente en los dos complejos **(7 y 8)**, cuando el complejo **(7)** se hizo reaccionar con etilbenceno en disolución, siguiendo el protocolo N_2 -luz o O_2 -oscuridad (Sección 4.1), y se comparó con el complejo de molibdeno correspondiente dioxo-dicarboximetil-bipiridilo **(8)**, la tasa estimada de Oxo-transferencia para dar acetofenona, demostró ser más alta para el complejo con el ligando tridentado por un factor cercano de dos a tres (Figura 50).

Este resultado está de acuerdo con una comparación similar reportada, en la oxidación de fosfinas con TBHP, con un complejo heteroescorpionato análogo de MoO_2 [24], sugiriendo que la presencia de una función carbonilo unido al centro metálico acelera significativamente la actividad TAO.

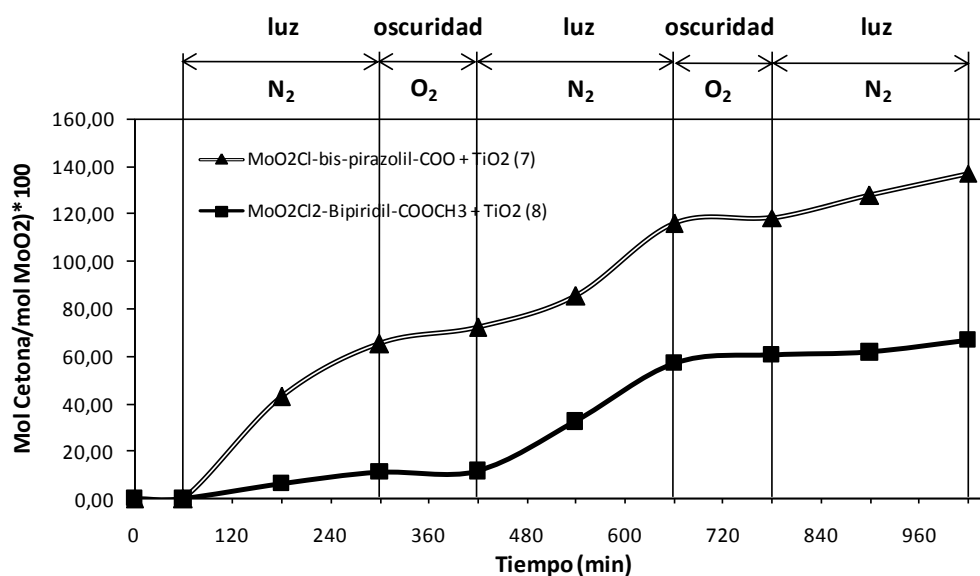


Figura 50. Oxidación de etilbenceno por complejos de dioxo-Mo (7) y (8) en fase homogénea.

Además, esta comparación revela que el proceso de transferencia de oxígeno se detiene para ambos sistemas aproximadamente después de 660 minutos, como se observa en la figura 50. Esto indica que la naturaleza del ligando en el complejo dioxo-Mo(VI), desafortunadamente, no altera su tendencia a dar un dímero oxo-Mo(V), totalmente inerte a la reoxidación por O₂, lo que conlleva, inexorablemente, al fin de cualquier actividad catalítica en los sistemas en solución.

Al analizar la reactividad del complejo heteroescorpionato (7), se observa, que aunque el proceso de desactivación ocurre, se desarrolla a un ritmo mucho más lento. Esta tendencia a dar especies no reactivas en condiciones homogéneas, cuando el O₂ participa directamente como oxidante ya ha sido reportada anteriormente [5-7]. Este comportamiento en solución, limita la comparación de los ligandos, simplemente a una transferencia estequiométrica de átomos de oxígeno.

Esta desventaja fue parcialmente eliminada, cuando se evaluó el comportamiento en fase heterogénea. En este caso, la comparación fue más directa con respecto a

los dos sistemas homogéneos, ya que el modo de complejación resultó ser bidentado e idéntico en ambos casos (Ver Figura 51).

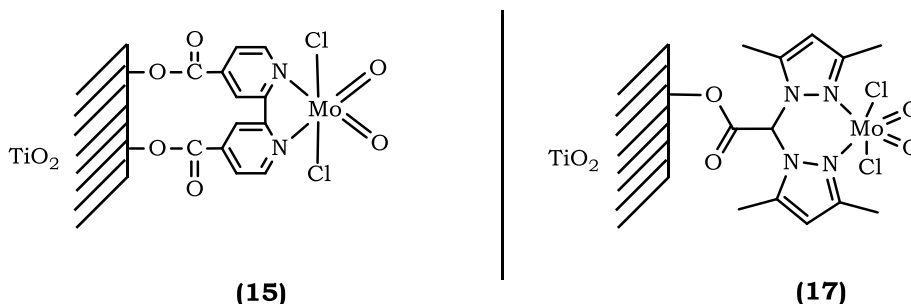


Figura 51. Complejos de dioxo-Mo anclados al TiO_2 y utilizados en el estudio comparativo de TAO hacia etilbenceno.

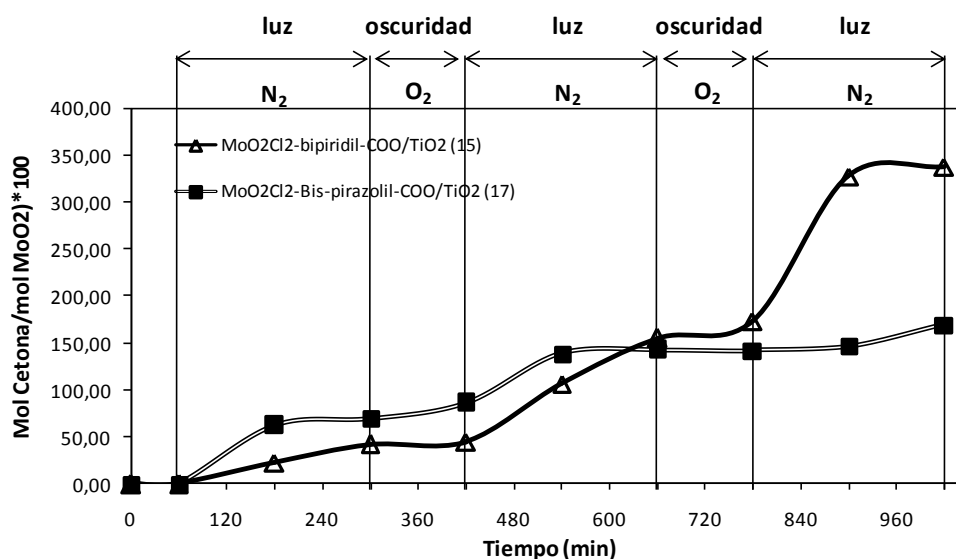
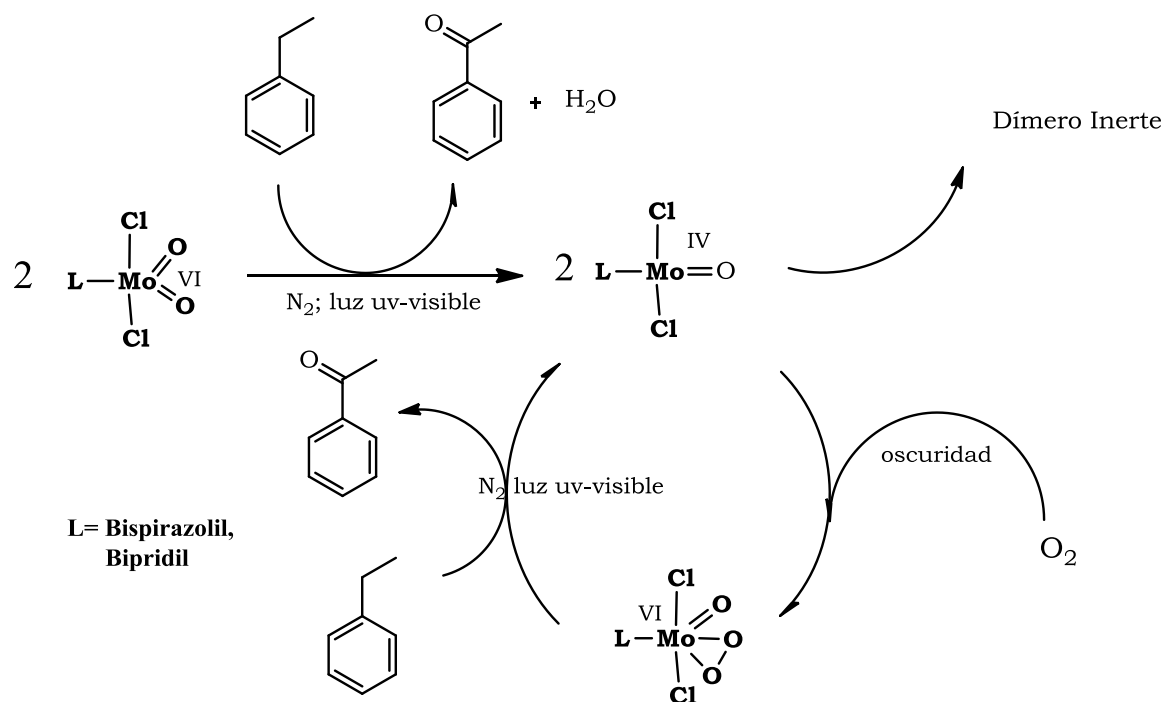


Figura 52. Formación de acetofenona por complejos dioxo-Mo anclados (15) y (17).

Los resultados catalíticos de oxotransferencia que se muestra en la Figura 52, revelan un significativo incremento en la velocidad inicial de formación de acetofenona con el complejo (17). Este incremento puede considerarse, como una directa consecuencia de la función del ligando y del efecto generado por la propiedad donora de electrones, del anillo pirazol.

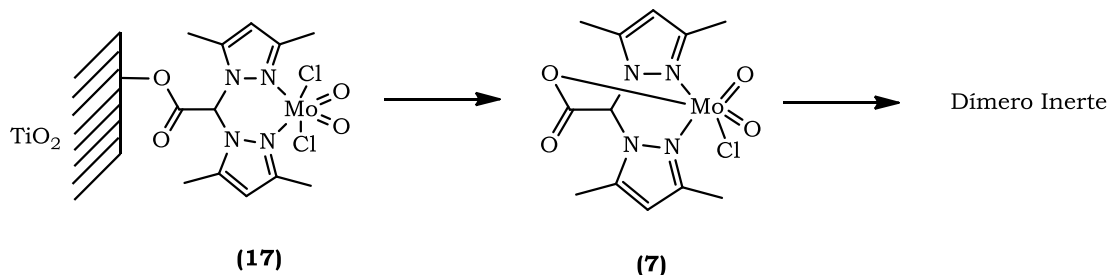
Adicionalmente, este resultado observado conlleva a plantear, que en el sistema homogéneo (7), el carácter tridentado, inicialmente responsable de su mayor actividad en comparación con el sistema homogéneo (8), no es el único factor a tener en cuenta para favorecer el proceso de TAO.

Continuando con el ciclo catalítico, se observa que el sistema heterogéneo (17), después de un período en la oscuridad bajo O₂, durante el cual el Mo (IV) se oxida de nuevo, la formación de acetofenona continua, tal y como se esperaba a un ritmo similar al sistema con ligandos bipyridínicos (15). Sin embargo, después del segundo período de re-oxidación con O₂, su actividad catalítica se detiene abruptamente, comportamiento contrario al mostrado por el sistema bipyridínico (15).



Esquema 39. Proceso general de TAO hacia etilbenceno por complejos de dioxo-Mo (VI) con ligandos bipyridilo y bispirazolilo.

La pérdida de actividad del sistema (**17**), se puede explicar mediante la formación progresiva de un dímero inactivo, el cual podría derivarse de la transformación del «éster» titanato (**17**), en el heteroscorpionato (**7**) (Ver esquema 40), el cual es soluble en el medio de reacción y, como se mostró anteriormente, tiende a dimerizarse rápidamente.



Esquema 40. Esquema propuesto para la desactivación del complejo anclado (**17**).

Adicionalmente otra razón admisible, está relacionada con una reoxidación lenta del complejo bispirazolilo-Mo(IV) en presencia de O_2 en la oscuridad, que da más tiempo para que el complejo anclado pueda incrementar la probabilidad de lixiviarse por su tendencia a la formación del heteroscorpionato (**7**). Esta velocidad lenta de re-oxidación (Interacción del centro reducido MoO con O_2 molecular), puede estar determinada por las mismas propiedades donador-aceptor del ligando, y asociarse igualmente a la pobre capacidad π -aceptora del grupo pirazolilo que desfavorece la re-oxidación.

Podemos concluir a partir de la comparación realizada, que desde un punto de vista práctico, el sistema dioxo-Mo con ligandos bispirazolidínico (**17**) mostró un significativo incremento en la actividad catalítica TAO con respecto al complejos bipyridínico, siempre y cuando se mantenga el complejo catalíticamente activo, es decir mientras no se presente su lixiviación.

Igualmente se resalta, que en estos sistemas se debe establecer un equilibrio entre la propiedad donador-aceptor del ligando para la actividad oxidativa y para la reoxidación de la especie Mo(IV) en presencia de O₂. Es decir, el complejo anclado con ligandos bispirazolidínicos (**17**), es un mejor agente TAO debido a su propiedad π donador, pero un mal sistema para la activación de O₂. En este sentido, un mejor equilibrio se observó para el sistema sintetizado con ligandos bipyridínicos.

5.3. Transferencia de átomos de oxígeno por un mecanismo de Transferencia Electrónica Fotoinducida.

Es importante mencionar que las reacciones de oxidación con O₂ tanto en fase homogénea, como en fase heterogénea y en ausencia de luz, no permiten la oxidación del etilbenceno bajo nuestras condiciones. Igualmente, se resalta que en todas las reacciones de foto-oxidación, se utilizó una lámpara de halógeno de 125 W (Osram). Se determinó su espectro de emisión continuo de la lámpara entre 360 y 880 nm, donde la energía emitida tiene su máximo en la región visible, la cual puede activar el TiO₂.

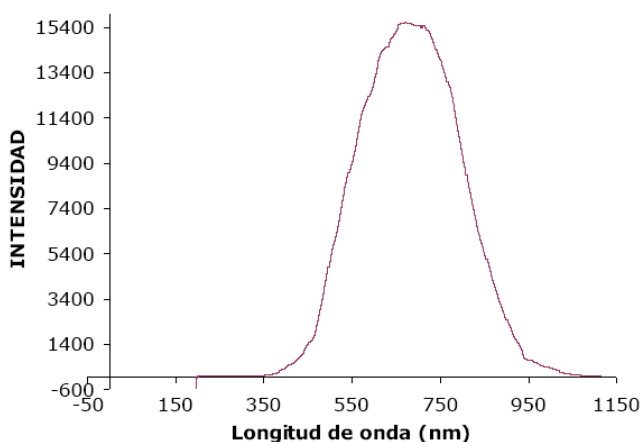
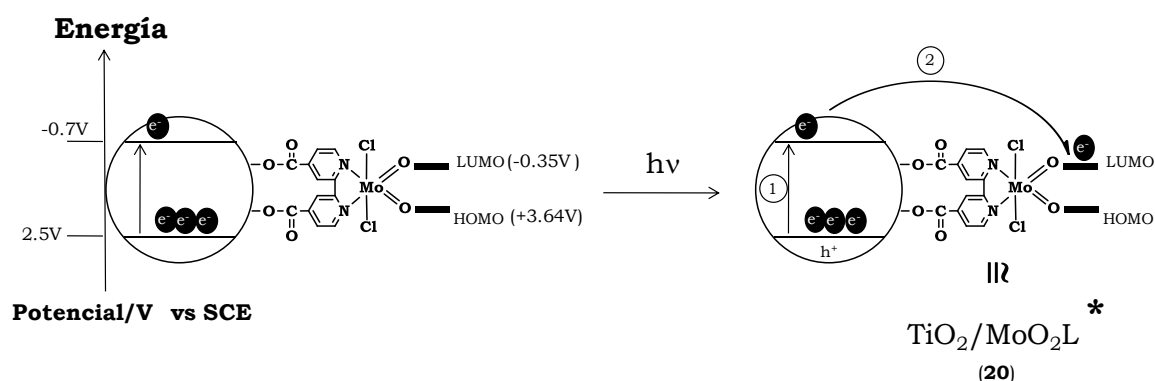


Figura 53. Espectro continuo para la lámpara de halógeno de 125 W (Osram).

Los resultados observados tanto en el análisis electroquímico, como en las reacciones de oxo-transferencia fotoinducida, revelan la existencia de un efecto sinérgico entre el semiconductor, el complejo de dioxo-Mo anclado y la luz.

Con base en estos resultados y teniendo en cuenta los antecedentes indicados para la oxidación de arilalcanos en presencia de semiconductores, así como nuestras condiciones de reacción, nos permitimos proponer un posible esquema de reacción que explique la oxidación del etilbenceno por el sistema dioxo-Mo-dicloro-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/TiO₂ (**15**) estimulado por la luz UV-vis.



Esquema 41. Proceso de excitación y transferencia electrónica para el sistema Dioxo-Mo-Dicloro-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/TiO₂ (**15**) en presencia de luz uv-vis.

El proceso TAO fotoinducido, se origina por la transferencia electrónica intramolecular desde el semiconductor excitado por irradiación uv-vis, hacia el centro activo MoO₂ (Etapa 1, Esquema 41). Es reconocida la capacidad del TiO₂ de generar pares de electrones libres y huecos, al ser iluminado con fotones de energía igual o superior a la diferencia entre sus bandas (BV y BC), los cuales se disocian como foto-electrones libres en la BC (TiO₂(e⁻)) y foto-huecos en la BV (TiO₂(h⁺)) [25,26].

En este proceso los electrones de la BC del TiO₂, permiten una transferencia de electrones hacia los orbitales frontera del complejo, originando un incremento de la densidad electrónica en la unidad MoO₂, para generar la especie excitada: TiO₂/MoO₂L* (20), (Etapa 2, Esquema 41).

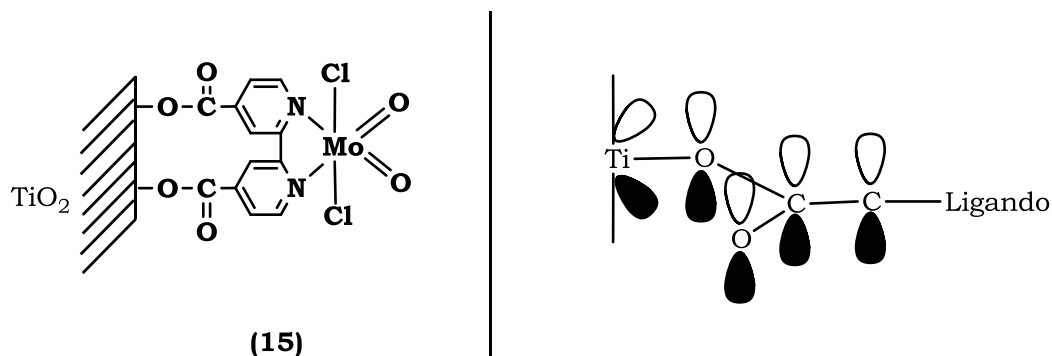
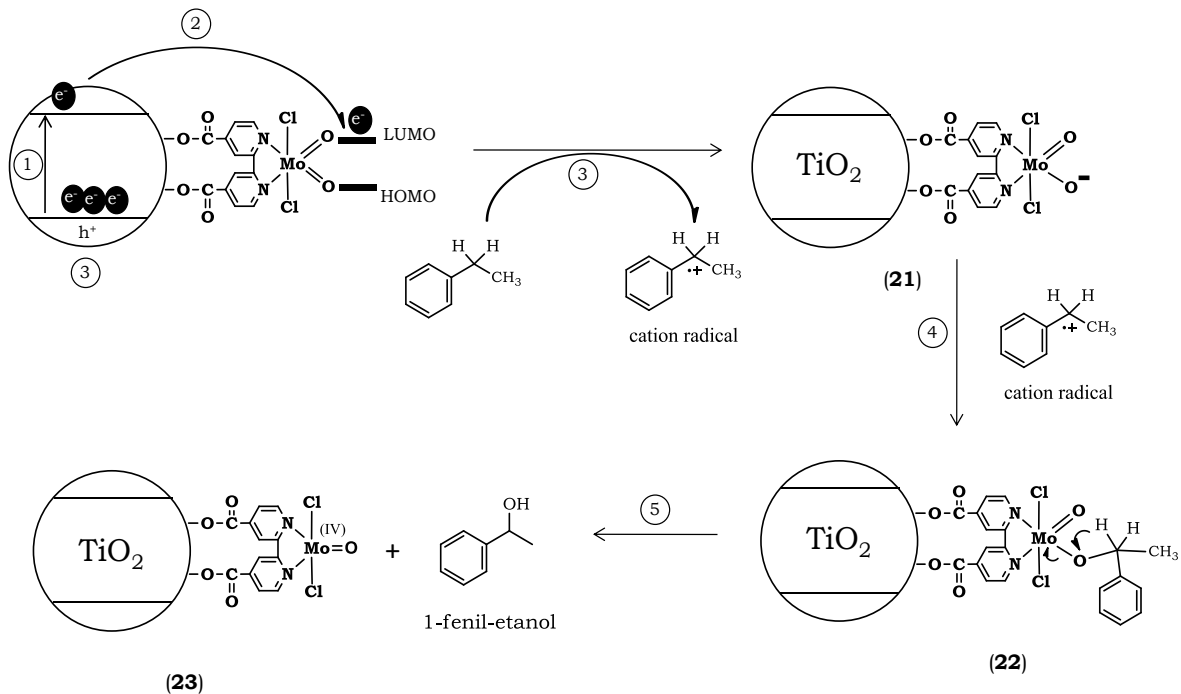


Figura 54. Representación esquemática de la interacción entre orbitales del TiO₂ y el grupo carboxilato del ligando.

Este esquema propuesto se fundamenta en dos aspectos: (1) En este trabajo se generó una unión covalente entre el semiconductor y el complejo a través de un grupo carboxilato. Este enlace permitió obtener un sistema conjugado, conformado por la interacción de los orbitales atómicos que pueden permitir la deslocalización y transferencia de carga a través del ligando hacia el centro metálico MoO₂ (figura 54), [27,28] y (2) Se determinó la viabilidad termodinámica ($\Delta G < 0$), para la transferencia electrónica entre el semiconductor y el complejo anclado por medio de las mediciones electroquímicas y datos reportados en la literatura [29,30].

La participación del sustrato se origina, por interacción del sustrato absorbido con los huecos foto-generados, conllevando a la formación del respectivo catión radical bencílico (Etapa 3, Esquema 42). La foto-oxidación de compuestos orgánicos por TiO₂ en CH₃CN, se ha estudiado ampliamente desde el punto de vista de su mecanismo. Los productos primarios de oxidación son generalmente obtenidos a través de un mecanismo de transferencia de electrones entre el hueco

foto-generado, ($\text{TiO}_2\text{-h}^+$), y el sustrato adsorbido, dando origen a un catión radical como intermediario [31-33].

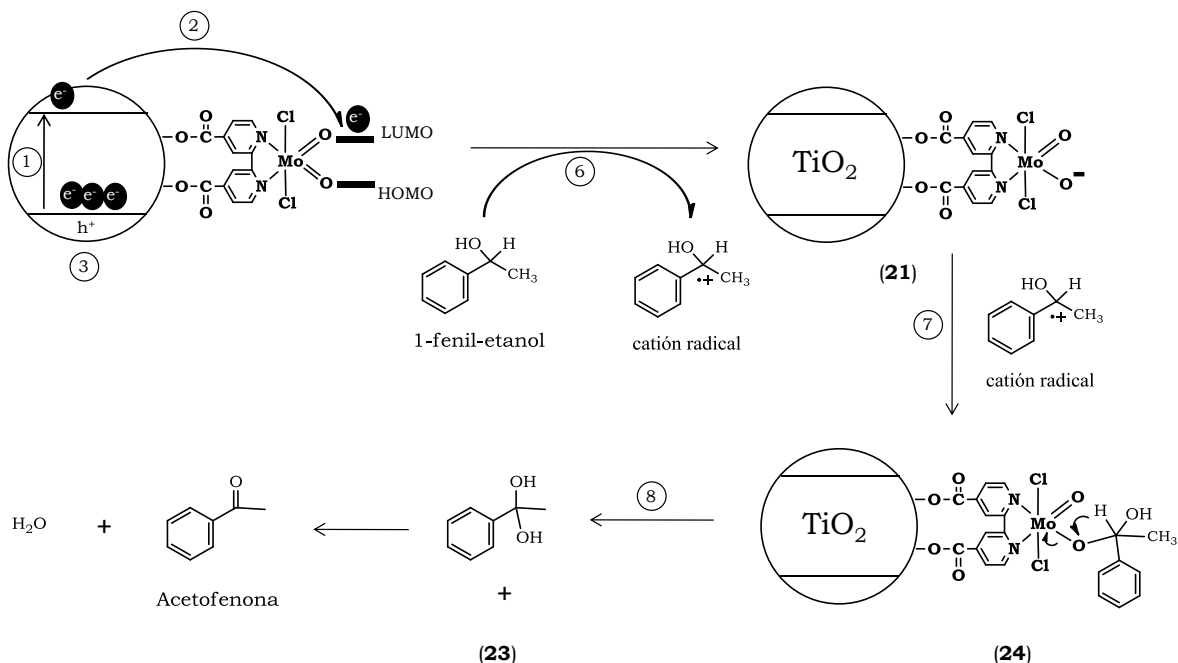


Esquema 42. Obtención de 1-fenil-etanol por un proceso fotoinducido.

Posteriormente, la interacción entre el catión radical bencílico y el centro activo MoO_2 (**21**) se realiza por medio de una reacción concertada, formando un enlace σ oxígeno-carbono y da origen a la especie (**22**) (Etapa 4, Esquema 42), siendo este, el primer paso para la transferencia selectiva de oxígeno sobre el carbono bencílico.

El rompimiento del enlace Mo-O se origina por la transferencia de electrones del orbital π enlazante al centro metálico, debilitando el enlace Mo-O y originando la unidad Mo(IV) (**23**) y el respectivo alcohol (1-Fenil-etanol), como primer producto de oxidación (Etapa 5) [34].

La obtención de Acetofenona, es originada a partir del 1-fenil-etanol formado inicialmente. La interacción del 1-fenil-etanol con los h^+ del TiO_2 produce el respectivo catión radical, el cual participa por una reacción concertada con la unidad MoO_2 (**21**) dando el intermediario propuesto (**24**), (Etapa 6, 7 y 8), tal y como se presenta en el esquema 43.



Esquema 43. Obtención de acetofenona a partir de 1-fenil-etanol por un proceso fotoinducido.

La acetofenona se obtiene a partir de un proceso de deshidratación del di-ol formado, producto de la reacción concertada (Etapa 7), entre el catión bencílico 1-fenil-etanol y el centro activo TiO_2/MoO_2L^* (**20**). En este esquema de reacción propuesto, se corrobora la necesidad de 2 moles de complejo $MoO_2(VI)$ por mol de cetona formada, tal como se ha indicado inicialmente con los resultados catalíticos observados experimentalmente (Esquema 36).

Con los resultados presentados en este capítulo, se evidencia que la oxidación del arilalcano con O₂ se requiere participación del conjunto: semiconductor, luz y el centro activo MoO₂, para dar lugar al efecto que hemos denominado *Sinérgico*, el cual permite el aumento de la actividad del catalizador híbrido propuesto.

5.4. Referencias

- [1] ARZOUMANIAN, H.; AGRIFOGLIO, G.; KRETZIEN, H.; CAPPARELLI, M. J. *Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 655.
- [2] ARZOUMANIAN, H. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178, 191.
- [3] PAEZ, C. A.; MARTÍNEZ, F.; PAEZ-MOZO, E. A.; ARZOUMANIAN, H. *Transferencia de Átomos de Oxígeno Fotocatalizada por Complejos de Dioxo-Dibromo-(2,2'-Bipiridina-4,4'-dicarboxilato) de Mo(VI) anclados sobre TiO₂*. Tesis Doctoral Química. UIS **2007**.
- [4] PAEZ, C. A.; LOZADA, O.; CASTELLANOS, N. J.; MARTÍNEZ, F.; ZIARELLI, F.; AGRIFOGLIO, G.; PAEZ-MOZO, E. A.; ARZOUMANIAN, H. *J. Mol. Catal. A* **2009**, 299, 53.
- [5] JOSHI, V. S.; NANDI, M.; ZHANG, H.; HAGGERTY, B. S.; SARKAR, A. *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1301.
- [6] ARZOUMANIAN, H.; BAKHTCHADJIAN, R.; AGRIFOGLIO, G.; ATENCIO, R.; BRICEÑO, A. *Trans. Metal. Chem.* **2006**, 31, 681.
- [7] ARZOUMANIAN, H.; BAKHTCHADJIAN, R.; ATENCIO, R.; BRICEÑO, A.; VERDE, G.; AGRIFOGLIO, G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 260, 197.
- [8] JIA, M.; SEIFERT, A.; THIEL, W. R. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 2174.
- [9] MIMOUN, H. *J. Mol. Catal.*, **1980**, 7, 1.
- [10] SIMÁNDI, L. I. *Advances In Catalytic Activation Of Dioxygen By Metal Complexes* Kluwer Academic Publisher, **2003**.
- [11] ARZOUMANIAN, H.; PETRIGNANI, J. F.; PIERROT, M.; RIDOUANE, F.; SANCHEZ, J. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3377.

- [12] BARTON, D. H. R.; MARTELL, A. E.; SAWYER, D. T. *The Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation*. Plenum Press, New York, **1993**. p. 31.
- [13] BAUER, K.; GARBE, D.; SURBERG, H. *Common Fragrance and Flavor Materials*, WHC Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1990**. p. 83.
- [14] (a) ONO, Y. *J. Catal.* **2003**, *216*, 406. (b) HATTORI, H. *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *222*, 247. (c) KISHORE, D.; KANNAN, S. *Green Chem.* **2002**, *4*, 607.
- [15] (a) SHAABANI, A.; BAZGIR, A.; TEIMOURI, F.; LEE, D. G. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5165. (b) ROGOVIN, M.; NEUMANN, R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *138*, 315. (c) TONG, X.; XU, J.; MIAO, H.; GAO, J. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 1763.
- [16] (a) CAPS, V.; TSANG, S. C. *Catal. Today* **2000**, *61*, 19. (b) JHA, R. K.; SHYLES, S.; BHOWARE, S. S.; SINGH, A. P. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2006**, *95*, 154.
- [17] MARDANI, H. R.; GOLCHOUBIAN, H. J. *Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *259*, 197.
- [18] KISHORE, D.; RODRIGUEZ, A. E. *Catalysis Communications* **2009**, *10*, 1212.
- [19] SHULPIN, G. B. *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 163.
- [20] PAEZ, C. A.; CASTELLANOS, N. J.; MARTÍNEZ, F.; ZIARELLI, F.; AGRIFOGLIO, G.; PAEZ-MOZO, E. A.; ARZOUMANIAN, H. *Catal. Today* **2008**, *133–135*, 619.
- [21] SHIU, K. B.; LIN, S. T.; FUNG, D. W.; CHAN, T. J.; PENG, S. M.; CHENG, M. C.; CHOU, J. L. *Inorg Chem.* **1995**, *34*, 854.
- [22] TROFIMENKO, S. *Prog. Inorg. Chem.* **1986**, *34*, 115.
- [23] SANTOS, A. M.; KÜHN, F. E.; BRUSS-JENSEN, K.; LUCAS, I.; ROMAO, C. C.; HERDTWECH, E. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 1332.
- [24] HAMMES, B. S.; CHOHAN, B. S.; HOFFMAN, J. T.; EINWACHTER, S.; CARRANO, C. J. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7800.
- [25] DIEBOLD, U. *Surface Science Reports* **2003**, *48*, 53.

- [26] FUJISHIMA, A.; ZHANG, X.; TRYK, D. A. *Surface Science Reports* **2008**, *63*, 515.
- [27] KILSA, K.; MAYO, E. I.; BRUNSHWING, B. S.; GRAY, H. B.; LEWIS, N. S.; WIKLER, J. R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15640.
- [28] GALOPPINI, E. *Coord. Chem Rev.* **2004**, *248*, 1283.
- [29] FRANK, A. J.; KOPIDAKIS, N.; DE LAGEMAAT, J. V. *Coord. Chem Rev.* **2004**, *248*, 1165.
- [30] KATOH, R.; FURUBE, A.; BARZYKIN, A. V.; ARAKAWA, H.; TACHIYA, M. *Coord. Chem Rev.* **2004**, *248*, 1195.
- [31] GAYAA, U. I.; ABDULLAH, A. H. *J. Photochem. Photobiol. A: Photochemistry Reviews* **2008**, *9*, 1.
- [32] MOHAMED, O. S.; GABER, A.; ABDEL-WAHAB, A. A. *Journal of Photochemistry and Photobiology A* **2002**, *148*, 205.
- [33] FOX, M. A.; DULAY, M. T. *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 341.
- [34] PIETSCH, M. A.; HALL, M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1273.

CAPÍTULO 6.
CONCLUSIONES

6.1. Conclusiones

En este trabajo de investigación se logró:

1. Un nuevo método de anclaje covalente entre grupos carboxilatos y los -OH superficiales en el TiO_2 , que permitió el anclaje de los complejos MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato (**15**) y MoO_2Cl_2 -Bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acetato (**17**) sobre el TiO_2 mediante dos procedimientos, observándose la misma tendencia en su actividad catalítica.
2. La elaboración de un diagrama de energía relativo, construido a partir de mediciones electroquímicas, el cual permitió corroborar la factibilidad termodinámica ($\Delta G_{\text{TE}} < 0$) para la transferencia de carga desde la banda de conducción hacia la unidad MoO_2 , cuando el sistema es iluminado con radiación Uv-vis. Esta factibilidad, permite explicar la sinergia propuesta durante la oxidación de etilbenceno, por el sistema híbrido (**15**) en presencia de O_2 y luz.
3. Estudiar la influencia del ligando: 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato y bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acetato del complejo de dioxo-Mo, en la transferencia fotoinducida de átomos de oxígeno hacia el etilbenceno. Se resalta que en los complejos anclados se debe establecer un equilibrio entre las propiedades: donador-aceptor electrónico del ligando que favorezca la re-oxidación de la especie Mo(IV) para mantener una actividad oxidativa importante en presencia de O_2 .

6.2. Perspectivas.

Los resultados obtenidos durante esta investigación permiten proponer las siguientes líneas de trabajo:

- Realizar el anclaje de los complejos sobre materiales mesoporosos, los cuales pueden permitir un aumento del número de centros activos para el anclaje en la superficie, que se puede manifestar en una mayor actividad catalítica.
- Extrapolar las nuevas metodologías de anclaje diseñadas y evaluadas en este trabajo, hacia la síntesis de nuevos materiales híbridos, ya sea con diferentes complejos organometálicos o con diferentes grupos puentes como hidroxilos, que puedan ser evaluados en diferentes reacciones catalíticas.
- Estudiar los procesos de transferencia de átomos de oxígeno fotoinducida, desde el punto de vista cinético, para evaluar como diferentes factores (ligando, grupo conector, disolvente) pueden favorecer la TAO fotoinducida.
- Evaluar la estabilidad (Lixiviación) de los sistemas híbridos en diferentes medios orgánicos y acuosos, con el fin de diseñar sistemas selectivos para cada medio.

PARTE III.
SECCIÓN EXPERIMENTAL Y ANEXOS

CAPÍTULO 7.
PARTE EXPERIMENTAL: PROCEDIMIENTOS

7.1. Reactivos

Todos los reactivos empleados fueron adquiridos comercialmente (Merck, Sigma-Aldrich, Mallinckrood, J.T. Baker, Carlo Erba, EM Science) y fueron usados sin posterior purificación, a menos que se indique lo contrario. Las reacciones de síntesis de ligandos bipyridínico, bipyrazolidínico y complejos de dioxo-Mo se realizaron en una línea estándar de vacío y atmósfera de N₂.

Todos los disolventes fueron cuidadosamente desgasificados antes de su uso, mediante evacuación repetida de oxígeno con N₂, seguida por la adición del respectivo agente desecante. El diclorometano, cloroformo y *n*-pentano fueron secados con tamices moleculares activados; el metanol fue destilado con una mezcla de metóxido de magnesio y el acetonitrilo fue destilado con cloruro de calcio y guardado en N₂. Finalmente, el benceno fue destilado antes de cada reacción utilizando una mezcla de benzofenona y sodio [1].

El Óxido de titanio (Degussa P-25) fue deshidratado a 60°C y vacío (5×10^{-5} mbar) por 48 horas, inmediatamente antes de su uso y se mantuvo todo el tiempo bajo argón.

7.2. Análisis Instrumental

Los análisis IR fueron llevados a cabo en un espectrómetro Perkin-Elmer 1720XFT. Los espectros Uv-vis en disolución fueron medidos en un espectrómetro HP-8423. Para los análisis RMN-¹H y ¹³C se emplearon espectrómetros Bruker Avance de 200 y 300 MHz, realizados en la Universidad de Paul Cezanne en Marseille, Francia, bajo la dirección de Fabio Ziarelli [2]. Todos los espectros RMN-CPMAS fueron obtenidos en un espectrómetro RMN Bruker Avance-400 MHz, operando a una frecuencia de resonancia de 101.6 MHz para ¹³C.

Los experimentos RMN-CPMAS ^{13}C se realizaron en una sonda Bruker (D-bearing) con rotores de dióxido de zirconio de 4 mm de diámetro externo. Se aplicó la técnica CP (polarización cruzada), durante el giro al ángulo mágico (MAS, Magic Angle Spining) del rotor a 10 KHz [3]. Para obtener una buena relación señal:ruido, en los experimentos de RMN-CPMAS ^{13}C se realizaron acumulando 2028 barridos, usando un decaimiento de 2s. Para el desplazamiento químico de las señales de ^{13}C se tomó como referencia el tetrametilsilano y se calibró con la señal del carbono carbonílico de la glicina [4,5].

Los sistemas anclados al TiO_2 sintetizados fueron cuantificados por termogravimetría (TGA), en un SDT-2960 de TA Instruments, con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, bajo flujo de N_2 , desde 25°C a 800°C .

Todos los experimentos de voltametría se realizaron bajo atmósfera de N_2 a temperatura ambiente, utilizando disoluciones 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio ($\text{NBu}_4\text{-PF}_6$) en CH_3CN como electrolito de soporte. El comportamiento redox fue determinado utilizando soluciones 0.1 mM y velocidades de barrido entre $25\text{-}200\text{ mV s}^{-1}$ [6]. Las mediciones electroquímicas se desarrollaron en un potenciostato PAR 263A, con un sistema de tres electrodos, que consistía de un electrodo de carbón vitres, un electrodo de platino como contraelectrodo y un electrodo Calomel (SCE) como electrodo de referencia. La pareja ferrocina/ferroceno fue usada para monitorear y calibrar el electrodo de referencia [7].

Finalmente, el seguimiento de los productos de foto-oxidación del etilbenceno y difenilmetano se llevó a cabo por GC en un cromatógrafo HP-6890 con una columna HP-INNOWAX con fase estacionaria de polietilenglicol (30 m x $320\text{ }\mu\text{m}$ x $0.25\text{ }\mu\text{m}$) y un detector FID, utilizando productos de oxidación comerciales como referencia.

7.3. Síntesis de ligandos bispirazolidínicos.

7.3.1. Ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acético (1).

El ácido dicloroacético (3.22 g, 25 mmol), 3,5-dimetilpirazol (4.81 g, 50.00 mmol), KOH (5.05 g, 90.00 mmol), K₂CO₃ (12.44 g, 90.00 mmol) y cloruro de benziltriethylammonio (1.00 g), usado como agente de transferencia de fase, fueron disueltos en 150 mL de tetrahidrofurano y calentados a reflujo por 72 horas. El disolvente fue removido con vacío, el residuo sólido fue disuelto en 150 mL de agua y la disolución fue acidificada con ácido clorhídrico 1 N hasta pH de 7. Para eliminar el exceso de 3,5-dimetilpirazol sin reaccionar, se hizo una extracción con dietil éter (2x150 mL). La fase acuosa se acidificó hasta un pH de 1 y se realizaron nuevamente extracciones con dietil éter (4x150 mL). La fase orgánica fue secada sobre sulfato de magnesio y el disolvente fue removido con vacío. El producto se recristalizó en acetona [8,9]. IR (KBr) $\nu = 1746 \text{ cm}^{-1}$ (C=O), 1563 (C=N). ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ (ppm) = 2.16 (s, 6H, CH₃), 2.23 (s, 6H, CH₃), 5.89 (s, 2H, H_{pz}), 6.93 (s, 1H, CH). ¹³C NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ (ppm) = 11.1 (CH₃), 13.3 (CH₃), 70.4 (CH), 107.8 (CH_{pz}), 141.9 (C_{pz}), 148.9 (C_{pz}), 165.1 (CO₂H). ¹³C RMN/CPMAS (400 MHz, sólidos, 23 °C) δ (ppm) = 165.3 (C=O), 150.4 (C_{pz}), 146.1 (C_{pz}), 143.5 (C_{pz}), 142.3 (C_{pz}), 108.9 (CH_{pz}), 107.4 (CH_{pz}), 71.7 (CH_{met}), 13.6 (CH₃), 13.2 (CH₃), 12.1 (CH₃), 10.5 (CH₃). Análisis elemental: C₁₂H₁₆N₄O₂ Calc.: N: 22.57, C: 58.05, H: 6.50. Exp.: N: 22.19, C: 59.41, H: 7.0.

7.3.2. Éster metílico del ácido bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético (2).

A una disolución del ácido (1) (1.00 g, 4.03 mmol) en exceso de metanol se adicionó H₂SO₄ (0.15 mL, 0.28 g, 2.86 mmol) y se agitó a temperatura ambiente por 5 días. El disolvente fue eliminado con vacío y 200 mL de dietil éter fue adicionado al residuo. La fase orgánica fue tratada con una disolución acuosa saturada de NaHCO₃ y secada con Na₂SO₄. La disolución fue concentrada eliminando el disolvente con vacío para obtener un sólido blanco. El producto fue recristalizado de la mezcla éter de petróleo/ Acetato de etilo [10]. El rendimiento

fue de 80% (0.8 g). IR (KBr) indicó: 1762 (C=O), 1564 (C=N). ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm)= 6.94 (s, 1H, CH), 5.85 (s, 2H, H_{pz}), 3.89 (s, 3H, OCH_3), 2.19 (s, 6H, CH_3), 2.11 (s, 6H, CH_3). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ (ppm)= 167.1 (C=O), 148.5 (C_{pz}), 141.4 (C_{pz}), 107.6 (C_{pz}), 73.1 (CH), 53.5 (OCH_3), 13.5 (CH_3), 11.1 (CH_3).

7.3.3. Éster trimetilsilil del ácido bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acético (3).

En un balón fondo redondo de dos bocas se disolvieron 1 mmol (0.248 g) del ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-yl) acético (1) en 40 mL de benceno y a la disolución se le adicionó 0.5 mmol (0.102 g) de agente sililante bistrimetilsilil-urea y se dejó reaccionar por dos horas a reflujo. La disolución se filtró y el disolvente se evaporó en vacío obteniéndose un sólido blanco [11,12]. IR (KBr) 1750 (C=O), 1561 (C=N), 836 (-Si- CH_3). ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ (ppm)=6.82 (s, 1H, CH), 5.90 (s, 2H, H_{pz}), 2.24 (s, 6H, CH_3), 2.20 (s, 6H, CH_3), 0.155 (s, 9 H, (Si-(CH_3) $_3$)). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 200 MHz) δ (ppm)=175.5 (CO_2 -Si-(CH_3) $_3$), 149.0 (C_{pz}), 141.6 (C_{pz}), 107.8 (C_{pz}), 42.4 (CH), 13.3 (CH_3), 11.1 (CH_3).

7.4. Síntesis de ligandos bipyridínicos.

7.4.1. Ácido 2,2'-bipiridin- 4,4'-dicarboxílico. (4).

A una disolución de ácido sulfúrico (125 mL, 98%) se le adicionaron 5.0 g (20.5 mmol) de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina. Bajo agitación se le adicionaron lentamente 24 g (81.5 mmoles) de dicromato de potasio, controlando que la temperatura permaneciera entre 70 y 80°C. Ocasionalmente la mezcla fue enfriada en un baño de hielo durante la adición de dicromato de potasio. Después de que el dicromato fue adicionado se mantuvo la agitación hasta que la reacción se mantuvo en 40 °C. La mezcla de reacción tomó una coloración verde oscuro y fue mezclada con 800 mL de agua fría y luego se filtró. El sólido obtenido fue lavado con abundante agua. El sólido amarillo claro fue purificado por reflujo con una disolución de ácido nítrico al 50% por 4 horas. Esta disolución fue colocada sobre un baño de hielo y se enfrió hasta -5°C y fue diluida con 1 L de agua. El sólido precipitado fue filtrado,

lavado con agua (3x100 mL) y acetona (3 x 100 mL) y se obtuvo 6.2 g de un sólido amarillo claro (rendimiento 94%) [13]. IR (KBr) ν : 1717 (C=O), 1604 (C=N); RMN-¹³C CP MAS, δ (ppm)=165.1 (2COO), 150.9 (4C), 140.5 (2CH), 127.1 (2CH), 123.3 (2CH).

7.4.2. 4,4'-dicarbometoxi-2-2'-bipiridina (5).

A 30 mL de cloruro de tionilo (SOCl₂, doblemente destilado) se le adicionaron 1.0 g (4.1 mmol) del diácido (4) y la mezcla se llevó a reflujo durante 4 horas (agitación constante, hasta dilución del ácido). El exceso de SOCl₂ fue destilado a presión reducida y el sólido residual se disolvió en metanol anhidro (30 mL) y se llevó a reflujo durante 3 horas. Finalmente se evaporó el alcohol residual. Se observó la formación de un sólido morado claro, se recrystalizó con n-pentano a -15°C por 12 horas [14,15]. IR (KBr) ν : 2967 (mediana); 1731 (COOCH₃); 1437 (C=C); 1295 (C=N); 1245 (C=C); 958 (C=N). RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz), δ (ppm)=9.12 (6H), 8.96 (2H); 8.16 (2H); 8.03 (2H).

7.4.3. 4,4'-dicarbotrimetilsililato-2-2'-bipiridina (6).

Se dispersaron en un balón fondo redondo de dos bocas, 0.5 mmol (0.120 g) del ácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (4) en 40 mL de benceno. A la suspensión se le adicionó 0.5 mmol (0.102 g) del agente sililante bistrimetilsilil-urea y se dejó reaccionar por cuatro horas en reflujo. La mezcla se filtró y el disolvente se evaporó en vacío obteniéndose un sólido blanco. El espectro IR en KBr indicó: 1706 (C=O), 854 (Si-CH₃). ¹H NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ (ppm)=8.91 (dd, 2H, CH), 7.89 (dd, 2H, CH), 7.30 (d, 2H, CH), 0.44 (s, 9H, SiMe₃). ¹³C NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ (ppm)=156.7 (2COO), 152.9 (2C), 150.1 (2CH), 128.4 (2C), 123.4 (2CH), 121.1 (2CH), 0.14 (6C, SiMe₃) ppm. ¹³C RMN-CPMAS (400 MHz, 23 °C): δ (ppm)=163.7 (2 COO), 154.9 (2 C), 149.6 Y 137.6 (2 CH), 140.1 y 137.6 (2 C), 124.8 y 123.6 (2 CH), 120.4 y 119.6 (2 CH), 0.2 y 0.5 (6C, SiMe₃).

7.5. Síntesis de complejos de dioxomolibdeno libres.

7.5.1. MoO_2Cl [(bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il)-acetato] (7).

Una disolución de acetonitrilo (40 mL) que contenía 0.5 mmoles (0.120 g) del ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-yl)] acético (1), se adicionó sobre una disolución de acetonitrilo que contenía 0.5 mmoles de MoO_2Cl_2 . La mezcla se dejó reaccionar por cuatro horas observándose la formación de un precipitado verde claro. Parcialmente soluble en CH_2Cl_2 [16,17]. IR (KBr) ν : 1694, 1674(C=O), 1557 (C=N), 942, 910 (MoO_2). ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ (ppm)=6.49 (s, 1H, CH), 6.12 (s, 1H, CH_{pz}), 6.06 (s, 1H, CH_{pz}), 2.69 (d, 6H, CH_3), 2.46 (d, 6H, CH_3). ^1H NMR (DMSO, 300 MHz) δ (ppm)=7.12 (s, 1H, CH), 5.87 (s, 2H, CH_{pz}), 2.18 (s, 6H, CH_3), 2.08 (s, 6 H, CH_3). ^{13}C RMN-CPMAS (400 MHz, 23 °C) δ (ppm)= 163.7 (s, C=O), 155.7 (C_{pz}), 152.1 (C_{pz}), 144.5 (C_{pz}), 142.3 (C_{pz}), 111.8 (CH_{pz}), 107.7 (CH_{pz}), 66.5 (CH_{met}), 14.8 (CH_3), 14.0 (CH_3), 13.0 (CH_3), 9.8 (CH_3). Análisis elemental $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClMoN}_4\text{O}_4$ Calc. C= 35.1, H= 3.68, N= 13.64, Exp.: C= 34.97, H= 3.77, N= 13.45.

7.5.2. MoO_2Cl_2 -4,4'-dicarbometoxi- 2,2'-bipiridina. (8).

Una disolución de CH_2Cl_2 que contenía 2.57 mmol de 4,4'-dicarbometoxi- 2,2'-bipiridina (5) (0.7 g), fue adicionada sobre un slenchk que contenía 3 mmol de MoO_2Cl_2 . Se observó la desaparición paulatina del sólido y un cambio en la coloración de la disolución (verde claro) al cabo de tres horas de reacción. La disolución se filtró y el producto se precipitó con éter etílico, obteniéndose un sólido verde claro. Rendimiento 85%. IR (KBr) ν : 1727 (C=O); 1434 (C=C); 944, 911 (Mo=O). RMN- ^1H (CDCl_3), δ (ppm)=9.73 (d, 2H), 8.92 (s, 2H), 8.30 (d, 2H), 4.16 (t, 6H).

7.5.3. MoO_2Cl_2 -4,4'-dicarbotrimetilsilil- 2,2'-bipiridina (9).

Una disolución de benceno (40 mL) que contenía 0.5 mmol de 4,4'-dicarbotrimetilsililato-2,2'-bipiridina (6) se adicionó sobre una suspensión de

benceno que contenía 0.5 mmol de MoO_2Cl_2 y la mezcla se dejó reaccionar por cuatro horas observándose la desaparición del MoO_2Cl_2 y la formación de una disolución transparente. Al evaporar el disolvente se observó la aparición de un producto sólido blanco. IR (KBr) ν : 1705 (C=O), 940, 915 (Mo=O), 850 (Si-CH₃). ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃, 23 °C): δ (ppm)=9.72 (dd, 2H, CH), 8.88 (d, 2H, CH), 8.27 (dd, 2H, CH), 0.44 (s, 18H, SiMe₃). ¹³C NMR (200 MHz, CDCl₃, 23 °C): δ (ppm)=153.0 (2COO), 150.1 (2C), 143.4 (2C), 128.4 (2CH), 127.1 (2CH), 122.9 (2CH), -0.21 (6 CH₃). ¹³C NMR-CPMAS (400 MHz, 23 °C): δ (ppm)=161.5 (COOSi), 160.0 (COOSi), 149.7 (2 C), 148.1 (2CH), 142.4 (2C), 126.8 (2CH), 123.4 (2CH), 0.2 (3SiCH₃), 0.5 (3SiCH₃).

7.6. Anclaje covalente de ligandos N-carboxilatos sobre TiO₂.

7.6.1. Reacción de trimetilsilil acetato con TiO₂.

1 g de TiO₂ Degussa P-25 (0.5 mmol de OH) previamente deshidratado en vacío (10– 5 mBar) se dispersó en 40 mL de benceno y a la suspensión se le adicionaron 0.150 mL de acetato de trimetilsililo. La suspensión se dejó reaccionar por 24 horas, la mezcla se filtró, el sólido se lavó con benceno (2x 25 mL) y se secó en vacío obteniéndose el producto (10) (Método A.) ¹³C NMR-CPMAS: δ = 179.7, 20.9 ppm. Se observó total ausencia de señales Si-CH₃ (-0.5 ppm). Se obtuvo una concentración de 0.432 mmol/g de TiO₂ por TGA y 0.445 mmol/g de TiO₂ por análisis elemental.

7.6.2. Reacción de trimetilsililación de TiO₂ con hexametildisilazano.

1 g de TiO₂ (0.5 mmol de OH) previamente deshidratado en vacío, se dispersó en 40 mL de benceno y se le adicionaron 0.300 mL de hexametildisilazano. La suspensión se dejó reaccionar por 24 horas, la disolución se filtró, el sólido se lavó con benceno (2x 25 ml) y se secó en vacío obteniéndose el producto (11). El espectro ¹³C NMR/CPMAS: δ = -1.4 ppm. El alcance de trimetilsililación varía

desde 0,25 hasta 0,35 mmol/g, dependiendo del grado de humedad en el medio de reacción.

7.6.3. Reacción del ácido acético con TiO₂ trimetilsililado (11).

A una suspensión de benceno del recientemente preparado trimetilsililato/TiO₂ (11) (1.0 g), se le adicionaron 0.360 mL de ácido acético (6,3 mmol). La mezcla se dejó reaccionar por 24 horas a temperatura ambiente. La disolución se filtró y el sólido resultante se lavó con benceno (3x25ml) y se secó con vacío. El espectro ¹³C NMR/CPMAS: δ = 179.8, 22.1 ppm. Total ausencia de señales Si-CH₃ (-1.4 ppm). Los análisis elemental y gravimétrico indicaron un porcentaje acetato correspondiente al grado de sililación en el TiO₂: La carga medida fue 0,220 mmol/g de TiO₂.

7.6.4. Reacción de trimetilsililación de ácido isonicotínico.

Bis-trimetilsilil-urea (816 mg, 4 mmol) fue adicionada a una disolución de CH₂Cl₂ (40 mL) que contenía el ácido isonicotínico (948 mg, 8 mmol) y la mezcla se llevó a reflujo por 6 horas. La suspensión resultante fue filtrada y la disolución resultante fue evaporada lentamente hasta obtener un sólido blanco (12). Rendimiento: 67% (960 mg). El espectro IR en KBr, ν: 1717 (C=O), 857 (Si-CH₃). ¹H NMR (200 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C): δ (ppm)=8.74 (d, 2 H, CH, arom.), 7.81 (d, 2 H, CH, arom.), 0.39 (s, 9 H, SiCH₃).

7.6.5. Reacción del ácido isonicotínico con TiO₂ trimetilsililado (11).

A una suspensión de benceno con el recientemente preparado Trimetilsililato/ TiO₂ (11) (1.0 g), se le adicionaron 0.045 g de ácido isonicotínico (0.365 mmol). La mezcla reaccionó por 24 horas a temperatura ambiente. La mezcla se filtró y el sólido resultante se secó en vacío obteniéndose (13). ¹³C NMR/CPMAS (400 MHz, sólido, 23 °C): δ (ppm)= 168.6 (s, 1 C, COO), 147.3 (s, 2 C, CH, arom.), 149.9 (s, 1 C, arom.), 122.4 (s, 2 C, CH, arom.). Se observa una total ausencia de señales para Si-CH₃ (-1.4 ppm). Para una mezcla sólida de ácido isonicotínico y TiO₂: δ

(ppm)= 165.4 (1C, C=O), 146.4 (2C, CH, arom.), 143.7 (1C, C, arom.), 124.0 (2C, CH arom.) ppm. El porcentaje de isonicotinato en TiO_2 corresponde al grado de sililación del TiO_2 con una muestra de $\text{Si}(\text{CH}_3)_3/\text{TiO}_2$ que contenía 0.35 mmol de $\text{Si}(\text{CH}_3)_3/\text{g}$: se obtuvo 0.233 mmol de isonicotinato/g TiO_2 determinado por TGA y 0.31 mmol isonicotinato/g TiO_2 determinado por análisis elemental.

7.6.6. Reacción de trimetilsililación del ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico (4).

Permítase mirar la sección 7.4.3.

7.6.7. Reacción del ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico (4) con TiO_2 trimetilsililado (11).

A una suspensión de benceno del recientemente preparado Trimetilsililato/ TiO_2 (11) (1.0 g), se adicionaron 0.122 g del ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico (4) (0.5 mmol, 100% exceso). La mezcla se dejó reaccionar por 72 horas a temperatura ambiente. La mezcla se filtró, el sólido se lavó con benceno y se secó en vacío obteniéndose (14). ^{13}C NMR-CPMAS (400 MHz, sólidos, 23 °C): δ (ppm)= 168.4 (s, 2C=O), 150.7 (2C) y (2 CH), 140.0 (2C), 122.1 (2CH) y (2CH). Los picos correspondientes al ácido libre son también observados: δ (ppm)= 164.7 (2 C=O), 140.0 (2C), 126.4 (2 CH)]. Total ausencia de señales Si- CH_3 (-1.4 ppm).

7.6.8. Reacción de 4,4'-dicarbotrimetilsililato-2-2'-bipiridina (6) con TiO_2 .

1 g de TiO_2 Degussa P-25 (0.5 mmol de OH) previamente deshidratado en vacío (10^{-5} mBar), se dispersó en 40 mL de benceno y a la suspensión se le adicionó una disolución de benceno que contenía 4,4'-dicarbotrimetilsililato-2-2'-bipiridina (6) (0.25 mmol). La suspensión se dejó reaccionar por 24 horas, la mezcla se filtró, el sólido se lavó con benceno (3x 25 mL) y se secó en vacío. El espectro ^{13}C NMR-CPMAS fue el mismo espectro que para el ácido libre. δ (ppm)= 164.7 (2 C=O), 140.0 (2 C), 126.4 (2 CH) y ausencia total ausencia de señales Si- CH_3 (-1.4 ppm).

7.7. Anclaje covalente de complejos de dioxomolibdeno con ligandos bipyridínicos sobre TiO₂.

7.7.1. Reacción de MoO₂Cl₂-4,4'-dicarbotrimetilsililato-2,2'-bipiridina con TiO₂. (Método A)

Una disolución de benceno (40 mL) que contenía 0.5 mmol (0.294 g) del complejo dioxo-molibdeno-dicloro-(dicarbotrimetilsililato-2,2'-bipiridina) (**9**), se adicionó sobre 1 g de TiO₂ previamente deshidratado en vacío. La suspensión se dejó reaccionar por 12 horas, la disolución se filtró, el sólido se lavó con benceno (2 x 30 ml) obteniéndose el producto (**15**) método A. ¹³C NMR-CPMAS (400 MHz, sólidos, 23 °C) δ (ppm)=165.0 (s, 2COO), 148.9 (s, 2C + 2CH), 143.7 (s, 2 C), 124.3 (s, 4CH). Carga de complejo medido por TGA fue de 0.234 mmol/g TiO₂ y 0.229 mmol/g TiO₂ por análisis elemental.

7.7.2. Reacción entre MoO₂Cl₂ y el ligando anclado 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/ TiO₂ (14**). (Método B)**

A una suspensión de benceno con 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/TiO₂ (1.0 g), se adicionó una suspensión de benceno de MoO₂Cl₂ (0.100 gr., 0.5 mmol). La mezcla fue agitada por 72 horas a temperatura ambiente, la disolución filtrada y el sólido amarillo claro obtenido se lavó con THF (2 x 25 mL) y se secó en vacío. Producto (**15**) obtenido por el método B. El espectro ¹³C NMR (400 MHz, sólidos, 23 °C): δ (ppm)=165.0 (2COO), 150.7 (2C + 2CH), 142.7 (2 C), 125.2 (2CH). Señales correspondientes al ácido libre no fueron detectadas. La carga obtenida por TGA fue: 0.100 mmol de complejo/g TiO₂, y 0.118 mmol/g TiO₂ por análisis elemental.

7.8. Anclaje covalente de complejos de dioxo-Mo con ligandos biperazolidínicos sobre TiO₂.

7.8.1. Reacción del ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acético (1**) con TiO₂ trimetilsililado (**11**).**

A una suspensión de benceno del recientemente preparado Trimetisililato/TiO₂ (**11**) (1.0 g), se le adicionaron 0.122 g (0.5 mmol) del ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il)] acético (**1**). La mezcla reaccionó por 24 horas a 60°C. La mezcla se filtró, el sólido se lavó con benceno y se secó en vacío obteniéndose (**16**). ¹³C NMR-CPMAS (400 MHz, sólidos, 23 °C): δ (ppm) = 165.7 (C=O), 149.5 (C_{pz}), 147.4 (C_{pz}), 142.0 (C_{pz}), 140.9 (C_{pz}), 108.7 (CH_{pz}), 107.7 (CH_{pz}), 72.7 (CH_{met}), 12.0 (2CH₃), 10.2 (2CH₃).

7.8.2. Reacción del bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il) acetato/TiO₂ (16**) con MoO₂Cl₂(THF).**

A una suspensión de THF que contenía bis-(3,5-dimetil-pirazol-1-il) acetato/TiO₂ (**16**) (1.0 g), se adicionó una disolución de MoO₂Cl₂(THF)₂ (0.5 mmol de MoO₂Cl₂). La mezcla fue agitada por 24 horas a 60°C, la disolución filtrada y el sólido obtenido lavado con THF (2 x 50 mL) y secado en vacío. Producto obtenido (**17**). IR (cm⁻¹) KBr: 1645 (C=O), 1100-1400 (C=C, C=N), 915-949 (MoO₂). ¹³C NMR-CPMAS (400 MHz, sólido, 23 °C): δ (ppm)= 164.4 (C=O), 154.5 (2 C_{pz}), 144.2 (2 C_{pz}), 108.2 (CH_{pz}), 103.5 (CH_{pz}), 69.4 (CH_{met}), 12.7 (2CH₃), 11.1 (2CH₃).

7.9. Estudio electroquímico por voltametría cíclica.

Los experimentos de voltametría cíclica se realizaron en acetonitrilo a temperatura ambiente y bajo atmósfera de nitrógeno. El acetonitrilo se purificó en reflujo con CaH₂ por algunas horas y se realizó una destilación fraccionada.

7.9.1. Determinación del potencial redox de complejos en disolución.

El comportamiento redox de los complejos en disolución fue determinado usando soluciones 1-2 mM de complejo en acetonitrilo y las velocidades de barrido de potencial variaron entre 25-200 mVs⁻¹. Con el fin de realizar algunas comparaciones, los experimentos fueron realizados utilizando únicamente el electrolito de soporte o soluciones que contenían los ligandos 4,4'-dicarbometoxi-

2,2-bipiridina (**5**) y el ácido bis-(3,5-dimetilpirazol-1-il) acético (**1**), usados en la preparación de los complejos.

7.9.2. Determinación del potencial redox de complejos anclado sobre TiO₂.

El comportamiento redox de los electrodos de ITO y de ITO modificado con TiO₂ y con MoO₂Cl₂-2,2'-bipiridina-4,4-dicarboxilato/TiO₂ (**15**), fue determinado usando disoluciones 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (NBu₄-PF₆) y velocidades de barrido de potencial entre 25-200 mV s⁻¹. Un electrodo de platino como contraelectrodo y un electrodo calomel (SCE) fueron usados para las determinaciones en acetonitrilo.

Las películas preparadas sobre ITO y usadas como electrodos fueron preparadas siguiendo un método general [18]: 0.3 g de TiO₂ se colocaron en un mortero y macerado con 1 mL de agua y 0.1 mL de acetilacetato. El producto obtenido fue completamente dispersado con 4 mL de agua y se adicionaron 0.05 mL de triton-X para dar una disolución coloidal. El sol coloidal obtenido fue dispersado en placas de 2 cm² de ITO y el espesor de la capa homogenizado con una barra rodante. El electrodo se dejó secar al aire por 30 min y la película de TiO₂ fue sinterizada a 120°C por dos horas.

7.10. Reacciones de Foto-oxidación.

Las reacciones de foto-oxidación se llevaron a cabo usando un micro-reactor tipo batch de 10 mL (Age-Glass modelo T-121m) con una lámpara halógena de inmersión (Osram, 220 V, 125W). Antes de llegar al medio de reacción, la luz pasa a través de un filtró de H₂O que se utiliza para remover la radiación IR y como refrigerante.

7.10.1. Foto-oxidación de etilbenceno.

Se preparó una disolución patrón de etilbenceno (0.072 M) en acetonitrilo y se tomó una alícuota de 10 mL para cada reacción. Se usaron 15 mg del complejo

anclado (0,234 mmoles de complejo/ g de TiO₂ (Método A) y 0,0435 mmol/g de TiO₂ (Método B)). Para la reacción en fase homogénea se utilizaron 5 mg (1.06×10⁻⁵ mol del complejo) y 10 mg de TiO₂ (Degussa P-25), respectivamente.

El tiempo de un ciclo de reacción fue de 11 horas. Inicialmente el sistema se dejó una hora en la oscuridad bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente se encendió la lámpara y se dejó reaccionar por 4 horas en atmósfera de nitrógeno. Al cabo de este tiempo se apagó la lámpara y se burbujeó oxígeno por dos horas. A continuación se retiró el O₂ y se burbujeó suficientemente con nitrógeno con el fin de eliminar el oxígeno presente en el medio y se iluminó nuevamente la lámpara por otras 4 horas más hasta completar 11 horas. La temperatura de reacción se mantuvo constante en 20±2°C usando un baño termostataado de agua recirculante (Julabo F-25).

El avance de la reacción fue monitoreado cada dos horas por CG, utilizando la técnica del estándar interno, usando como patrón Benceno. Los productos de oxidación fueron cuantificados, utilizando curvas de calibración previamente preparadas con productos comerciales.

7.10.2. Foto-oxidación de difenilmetano

Se preparó una disolución patrón de difenilmetano (0.060 M) en acetonitrilo y se tomó una alícuota de 10 mL para cada reacción. Se usaron las mismas condiciones utilizadas en la oxidación de etilbenceno, el avance de la reacción fue monitoreado cuantitativamente por CG cada dos horas y la concentración de los productos de oxidación, fue calculada a partir de una curva de calibración realizada inicialmente.

7.11. Referencias

- [1] ARMAREGO, W.L.F.; PERRIN D.D. *Purification of Laboratory Chemicals* 1996, 4 Ed. Butterworth-Heinemann.

- [2] FR1739 CNRS. Université Paul Cézanne, Faculté des Sciences, St Jérôme, Marseille, France
- [3] SCHAEFER, J.; STEJSKAL, E. O. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1031.
- [4] PEERSEN, O. B.; WU, X.; KUSTANOVICH, I.; SMITH, S. O. *J. Magn. Reson. Ser. A* **1993**, *104*, 33.
- [5] COOK, R. L.; LANGFORD, C. H.; YAMDAGNI, R.; PRESTON, C. M. *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 3979.
- [6] BARD, J. A.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methodes. Fundamentals and Applications.* **2001**, Wiley.
- [7] CONNELLY, N. G.; GIEGER, W. E. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- [8] NICOLAI, B.; HEGELMANN, I.; WEIBERT, B. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 16.
- [9] BECK, A.; WEIBERT, B.; BURZLAFF, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 521
- [10] HUBNER, E.; HASS, T.; BURZLAFF, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4989.
- [11] GREENE, T. W.; WUTS, P. G. *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, New York, 3er. ed, **1999**.
- [12] VERBOOM, W.; VISSER, G. W.; REINHOUDT, D. N. *Synthesis*, **1981**, 807.
- [13] OKI, A. R.; MORGAN, R. J. *Synthetic Communications* **1995**, *25*, 4093.
- [14] PAEZ, C. A.; CASTELLANOS, N. J.; MARTINEZ, F.; ZIARELLI, F.; AGRIFOGLIO, G.; PAEZ-MOZO, E. A.; ARZOUMANIAN, H. *Catal. Today* **2008**, *133–135*, 619.
- [15] ARZOUMANIAN, H.; BAKHTCHADJIAN, R.; AGRIFOGLIO, G.; ATENCIO, R.; BRICEÑO, A. *Trans. Metal. Chem.* **2006**, *31*, 681.
- [16] ARNAIZ, F.J. *Inorg. Synth.* **1997**, *31*, 246.
- [17] ARNÁIZ, F. J.; AGUADO, R.; PEDROSA, M. R.; CIAN, A. *Inorg. Chimica Acta* **2003**, *347*, 33.
- [18] NAZEERUDDIN, M. K.; KAY, A.; RODICIO, I.; HUMPHRY-BAKER, R.; MÜLER, E.; LISKA, P.; VLACHOPOULOS, N.; GRÄTZEL, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6382.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ABRANTES, M.; GAGO, S.; VALENTE, A.; PILLINGER, M.; GONÇALVES, I. S.; SANTOS, T. M.; ROCHA, J.; ROMAO, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4914.
- [2] AMBROZIAK, K.; PELECH, R.; MILCHERT, E.; DZIEMBOWSKA, T.; ROZWADOWSKI, Z. *J. Mol. Chem. A: Chem.* **2004**, 211, 9.
- [3] AMOUREUX J.P. ; PRUSKI, M. *Molec. Phys.* **2002**, 100, 1595.
- [4] ARNÁIZ, F.J.; AGUADO, R.; SANZ-APARICIO, J.; MARTÍNEZ-RIPOLL, M. *Polyhedron* **1994**, 13, 19.
- [5] ARNAIZ, F.J. *Inorg. Synth.* **1997**, 31, 246.
- [6] ARNÁIZ, F. J.; AGUADO, R.; PEDROSA, M. R.; CIAN A. *Inorg. Chim. Acta* **2003**, 347, 33.
- [7] ASEFA, T.; MACLACHLAN, M. J.; COOMBS, N.; OZIN, G. A. *Nature* **1999**, 402, 867.
- [8] ASTUDILLO, D. A. *Síntesis y caracterización de Compuestos de Dioxo-Mo(VI) Intercalados en Hidrotalcita*. Trabajo de grado Maestría en Química. UIS **1999**.
- [9] ARZOUMANIAN, H.; PETRIGNANI, J.F. ; PIERROT, M. ; RIDOUANE, F. ; SANCHEZ, J. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 3377.
- [10] ARZOUMANIAN, H.; LÓPEZ, R.; AGRIFOGLIO, G. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3177.
- [11] ARZOUMANIAN, H.; AGRIFOGLIO, G.; KRETZIEN, H.; CAPPARELLI, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 655.
- [12] ARZOUMANIAN, H.; AGRIFOGLIO, G.; KRENTZIEN, H. *New J. Chem.* **1996**, 20, 699.
- [13] ARZOUMANIAN, H.; MAURINO, L.; AGRIFOGLIO, G. *J. Mol. Cat. A.: Chem.* **1997**, 117, 471.
- [14] ARZOUMANIAN H. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, 78, 191.
- [15] ARZOUMANIAN, H.; BAKHTCHADJIAN, R.; AGRIFOGLIO, G.; HRENTZIEN, H., DARA, J.C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2255.

- [16] ARZOUMANIAN, H.; AGRIFOGLIO, G.; CAPPARELLI, M.; ATENCIO, R.; BRICEÑO, A.; ALVAREZ-LARENA, A. *Inor. Chim. Acta* **2006**, 359, 81.
- [17] ARZOUMANIAN, H.; BAKHTCHADJIAN, R.; AGRIFOGLIO, G.; ATENCIO, R.; BRICEÑO, A. *Trans. Metal. Chem.* **2006**, 31, 681.
- [18] ARZOUMANIAN, H.; BAKHTCHADJIAN, R.; ATENCIO, R.; BRICEÑO, A.; VERDE, G.; AGRIFOGLIO G. *J. Mol. Cat. A.: Chem.* **2006**, 260, 197.
- [19] BAHNEMANN, D.; HENGLEIN, A.; SPANHEL, L. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1984**, 78, 151.
- [20] BALSÀ, R.R.; GRÄTZEL, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 79, 2185.
- [21] BASABE-DESMONTS, L.; REINHOUDT, D. N.; GREGO-CALAMA, M. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 993.
- [22] BARBÉ, C.J.; ARENDSE, F.; COMPTE, P.; JIVOUSEK, M.; SHKLOVER, V.; GRÄTZEL, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 80, 3157.
- [23] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York, **2001**.
- [24] BAZZICALUPI, C. ; BENCINE, A. ; FUSI, V. ; GIORGI, C. ; PAOLETTI, P. ; VALTANCOLI, B. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 941.
- [25] BECK, A.; WEIBERT, B.; BURZLAFF, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 521.
- [26] BELLAMY, L. J. *The Infrared Spectre of Complex Molecules* **1975**, 3^{er} Ed. Chapman and Hall, London.
- [27] BENCINI, A.; BIANCHI, A.; GIORGI, C.; FUSI, V.; MASOTTI, A.; PAOLETTI, P. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7686.
- [28] BENCINI, A.; BIANCHI, A.; FORNASARI, P.; GIORGI, C.; PAOLETTI, P.; VALTANCOLI, B. *Polyhedron* **2002**, 21, 1329.
- [29] BRAY, R. C. *The Enzymes*, Boyer, P. D. Ed. **1975**, 12, 299.
- [30] BROLO, A. G.; JIANG, Z.; IRISH, D. E. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 547, 163.
- [31] BRUNO, S. M.; FERNANDES, J. A.; MARTINS, L. S.; GONÇALVES, I. S.; PILLINGER, M.; RIBEIRO-CLARO, P.; ROCHA, J.; VALENTE, A. A. *Catal. Today* **2006**, 114, 263.

- [32] BURZLAFF, N. I.; RUTLEDGE, P. J.; CLIFTON, I. J.; HENSGENS, C. M. H.; PICKFORD, M.; ADLINGTON, R. M.; ROACH, P. L.; BALDWIN, J. E. *Nature* **1999**, *401*, 721.
- [33] BUTCHER, R.J.; GANZ, H.P.; MACLAGAN, R.G.A.R.; KIPTON, H.; POWELL, J.; WILKINS, C.J.; HIAN, Y.S.J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1223.
- [34] CARREON, M. A. ; GULIANTS, V. V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *27*, 49.
- [35] CHEON, I. C.; LEE, M. S.; SHIM, H. K.; KIM, Y. I. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, *24*, 1535.
- [36] CHERRY, W.; HERDERSON, L.J. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 983.
- [37] CODDINGTON, J.M.; TAYLOR, M.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 41.
- [38] COLTAN, R.; TOMKINS, I. B. *Austr. J. Chem.* **1965**, *18*, 447.
- [39] COLTON, R.; JAMES, B. D.; POTTER, I. D. ; TRAEGER, J. C. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2626.
- [40] CONSTABLE E. C. *Coordination Chemistry Reviews* **1989**, *93*, 205.
- [41] CORMA, A.; GARCÍA H. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4307.
- [42] CORMA A., GARCÍA H., *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3837.
- [43] CORMA, A.; GARCÍA, H. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1391.
- [44] CORONGIU, G. ; NAVA, P. *Int. J. Quantum Chem.* **2003**, *93*, 395.
- [45] CORRADINI, P.; ALLEGRA, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5510.
- [46] COUSINS, M.; GREEN, M. L. H. *J. Chem. Soc.* **1963**, 889.
- [47] CROSS, R.J.; NEWMAN, P.D.; PEACOCK, R.D.; STIRLING, D. *J. Mol. Catal.* **1999**, *144*, 273.
- [48] DABESTANI, R.; BARD, A. J.; CAMPION, A.; FOX, M. A.; MALLOUK, T. E.; WEBBER, S. E.; WHITE, J. M. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1872.
- [49] DANESHVAR, N.; RASOULIFARD, M.H.; HOSSEINZADEH, F.; KHATAEE, A.R. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *143*, 95.
- [50] DESILVESTRO, J.; GRÄTZEL, M.; KAVAN, L.; MOSER, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2988.

- [51] DINDA, R.; GHOSH, S.; FALVELLO, L. R.; TOMÁS, M.; MAK T.C.W. *Polyhedron* **2006**, *25*, 2375.
- [52] DOONAN, C. J.; MILLAR, A. J.; NIELSEN, D. J.; YOUNG, C. G. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4506.
- [53] ENEMARK, J. H.; COONEY, J. J. A.; WANG, J. J.; HOLM, R. H. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1175.
- [54] FEIG, A. L.; LIPPARD, S. J. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 759.
- [55] FERREIRA, P.; GONÇALVES, I. S.; KÜHN, F. E.; LOPES, A. D.; MARTINS, M. A.; PILLINGER, M.; PINA, A.; ROCHA, J.; ROMAO, C. C.; SANTOS, A. M.; SANTOS, T. M.; VALENTE, A. A. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2263.
- [56] FINNIE, K. S.; BARTLETT, J. R.; WOOLFREY, J. L. *Langmuir*, **1998**, *14* (10), 2744.
- [57] FISCHER, E. O.; VIGOUREUX, S. *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1343.
- [58] FISCHER, E. O.; VIGOUREUX, S.; KUZEL, P. *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 701.
- [59] FISCHER, E. O.; ULM, K.; FRITZ, H. P. *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2167.
- [60] FLATMARK, T.; STEVENS, R. C. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2137.
- [61] FOSTER, A. S.; NIEMINEN, R. M. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 9039.
- [62] FOX, M.A.; DULAY, M.T. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 341.
- [63] FUJISHIMA, A.; RAO, T.N.; TRYK, D.A. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2000**, *1*, 1.
- [64] FYFE, C. A. *Solid State NMR for Chemist*, CFCP Press, Ontario, **1983**.
- [65] FYFE, C. A.; MUELLER, K. T.; GRONDEY, H.; WONG-MOON K. C. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13484.
- [66] GARCÍA, N.; BENITO, E.; GUZMÁN, J.; TIEMBLO, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5052.
- [67] GATLIN, C. L.; TURECEK, F. *J. Mass Spectrom.* **1999**, *35*, 172.
- [68] GERISCHER, H. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 6096.
- [69] GOLLER, A. H.; GRUMMT, U.-W. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *354*, 233.
- [70] GOSSER Jr., D. K. *Cyclic voltammetry: Simulation and Analysis of Reactions Mechanisms* VCH Publishers, Inc. New York, **1993**.

- [71] GRASSELLI, R.K. *Catal. Today* **1999**, 49, 141.
- [72] GREENE, T. W.; WUTS P. G. *Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley, New York, 3^{er}. Ed. **1999**.
- [73] GRIESBECK, A. G.; KRAMER, W.; OELGEMOLLER, M. *Synlett* **1999**, 1169.
- [74] GRIESBECK, A. G.; HENZ, A.; PETERS, K.; PETERS, E. M.; SCHNERING, H. G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 474.
- [75] GRITTI, F.; GUIOCHON, G. *J. Chromatogr. A* **2005**, 107, 1.
- [76] GULLOTTI, M.; PASINI, A.; ZANDERIGHI, G.M.; CIANI, G.; SIRONI, A. *J. Chem. Soc. Dalton* **1981**, 902.
- [77] GUNAY, A.; THEOPOLD, K. H.; *Chem. Rev.* **2010**, 110, 1060.
- [78] HAGFELDT, A.; GRÄTZEL, M. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49.
- [79] HAMMES, B. S.; CHOCHAN, B. S.; HOFFMAN, J. T.; EINWACHTER, S.; CARRANO, C. J. *Inorg. Chem.* **2004** 43, 7800.
- [80] HARRIMAN, A.; ZIESSEL, R.; MOUTET, J. C.; SAINT-AMAN, E. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 1593. GARCÍA, N.; BENITO, E.; GUZMAN, J.; TIEMBLO, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5052.
- [81] HECH, L.L.; WEST, J.K. *Chem Rev.* **1990**, 90, 33.
- [82] HERRMANN, J. M. *Catal. Today* **1999**, 53, 115.
- [83] HERRMANN, J. M. *Catal. Today* **1995**, 24, 157.
- [84] HERRMANN, J. M. *Top. Catal.* **2005**, 34, 49.
- [85] HILL, W.E.; ATTABAY, N.; MCAULIFFE, C.A.; MCCULLOUGH, F.P.; RAZZOKI, S.M. *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 35, 35.
- [86] HILL, L. M.; TAYLOR, M. K.; LIN, V. W.; YOUNG, C. G. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1044.
- [87] HILLE, R.; SPRECHER, H. *J Biol. Chem.* **1987**, 262, 10914.
- [88] HILLE, R. *Biochim. Biophys. Acta* **1994**, 143, 1184.
- [89] HILLE R., *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2757.
- [90] HOFFMANN, M.R.; MARTIN, S.T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D.W. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 69.

- [91] HOFFMANN, M.; MARTIN, M.; CHOI, S.; BAHNEMANT, D. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 69.
- [92] HOLM, R. H. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1401.
- [93] HOLM, R.H. *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 183.
- [94] HOLM, R. H.; KENNEPOHL, P.; SOLOMON, E. I. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239.
- [95] HOSTEN, N.; ATEUNIS, M. J. *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1988**, *97*, 45.
- [96] HUBNER, E.; HASS, T.; BURZLAFF, N. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4989.
- [97] IMAHORI, H.; KIMURA, M.; HOSOMIZU, K.; FUKUZUMI, S. *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *166*, 57.
- [98] INAGAKI, S.; GUAN, S.; OHSUNA, T.; TERASAKI, O. *Nature* **2002**, *416*, 304.
- [99] IVIN, K.J.; MOL, J.C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, London, **1997**.
- [100] JIA, M.; SEIFERT, A.; THIEL, W. R. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2174.
- [101] JIA, M.; SEIFERT, A.; BERGER, M.; GIEGENGACK, H.; SCHULZE, S.; THIEL, W. R. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 877.
- [102] JOSHI, V.S.; NANDI, M.; ZHANG, H.; HAGGERTY, B.S.; SARKAR, A. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1301.
- [103] KAIL, B.; NEMYKIN, V. N.; DAVIE, S. R.; CARRANO, C. J.; HAMMES, B.; BASU, P. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1281.
- [104] KAR, S.; MILLER, T. A.; CHAKRABORTY, S.; SARKAR, B.; PRADHAN, B.; SINHA, R. K.; KUNDU, T.; WARD, M. D.; LAHIRI, G. K. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 2592.
- [105] KATTA, V.; CHOWDHURY, S. K.; CHAIT, B. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5348.
- [106] KAY, A.; HUMPHRY-BAKER, R.; GRÄTZEL, M. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 952.
- [107] KHALED, S. M.; SUI, R.; CHARPENTIER, P. A.; RIZKALLA, A. S. *Langmuir* **2007**, *23*, 3988.
- [108] KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *77*, 347.

- [109] KAMAT, P.V. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 267.
- [110] KAVAN, L.; GRÄTZEL, M.; ATHOUSKY, J.R.; ZUKAL, A. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 394.
- [111] KAVAN, L.; KRATOCHVILOVA, K.; GRÄTZEL, M. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 394, 93.
- [112] KAVARNOS, G. J.; TURRO, N. J. *Chem. Rev.* **1986**, 86, 401.
- [113] KAVARNOS, G. J. *Top. Curr. Chem.* **1990**, 156, 21.
- [114] KÜHN, F. E.; SANTOS, A. M.; ABRANTES, M. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2455-2475.
- [115] LARSON, G. L.; HERNANDEZ, A. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3935.
- [116] LEE, M. S.; CHEON, I. C.; KIM, Y. I. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2003**, 24, 1155.
- [117] LEMON, B. I.; HUPP, J. T. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 14578.
- [118] LEMON, B. I.; HUPP, J. T. *J. Phys. Chem.* **1997**, 101, 2426.
- [119] LEE, T. S.; KOLTHOFF, I. M.; LEUSSING D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 2348.
- [120] LEE, H.K.; WONG, Y.L.; ZHOU, Z.Y.; ZHANG, Z.Y. ; MAK, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 539.
- [121] LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A.M. *Chem. Rev.* **1993**, 93, 671.
- [122] LIM, M. H.; BLANFORD, C. F.; STEIN, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 4090.
- [123] LINSEBIGLER, A.L.; LU, G.; YATES, J.T. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 735.
- [124] LYON, L. A.; HUPP, J. T. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 15718.
- [125] MAMAEV, V.P.; SHKURKO O.P.; BARAM, S.G. *Adv. Heterocycl. Chem.*, **1987**, 42, 1.
- [126] MANSOORI, G.A.; BASTAMI, T.R.; AHMADPOUR, A.; ESHAGHI, Z. *Annu. Rev. Nano Res.* **2008**, 2, 439.
- [127] MARGOLESE, D.; J MELERO, A. S.; CHRISTIANSEN, C.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2448.
- [128] MARSMANN, H. C.; HORN, H. Z. *Z. Naturforsch., Teil B* **1972**, 27, 1448.
- [129] MASON, S. F.; NORMAN, B. *J. Chem. Phys. Lett.* **1968**, 2, 22.

- [130] MCEVOY, T. M.; STEVENSON, K. J. *Langmuir*, **2005**, *21*, 3529.
- [131] MCEVOY, T. M.; STEVENSON, K. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8438.
- [132] MELLACE, M. G.; FAGALDE, F.; KATZ, N. E.; HÉSTER, H. R.; SCHMEHL, H. R. *J. Photochem. Photobiol. A* **2006**, *181*, 28.
- [133] MILLS, A. ; HUNTE, S. LE *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **1997**, *108*, 1.
- [134] MINELLI, M.; YAMANOUCI, K. J.H.; ENEMARK, P.; KAUL, B.B.; SPENCE J.T. *Inorg. Chem.* **1984**, *13*, 2554.
- [135] MÖLLER, K.; BEIN, T. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2950.
- [136] MORET, M.P.; ZALLEN, R.; VIJAY, D.P.; DESU, S.B. *Thin Solid Films* **2000**, *366*, 8.
- [137] MUELLER, R. ; KAMMLER, H. K. ; WEGNER, K. ; PRATSINIS, S. E. *Langmuir* **2003**, *19*, 160.
- [138] NAZEERUDDIN, M. K.; KLEIN, C.; LISKA, P.; GRÄTZEL, M. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1460.
- [139] NICOLAI, B.; HEGELMANN, I.; WEIBERT, B. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 16.
- [140] NIVOROZHKIN, A. L.; GIRERD, J.-J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 609.
- [141] NOEL, M.; VASU, K. I. *Cyclic Voltammetry and the Frontiers of Electrochemistry*, Aspect publications Ltd., London, **1990**.
- [142] NUNES, C. D.; VALENTE, A. A.; PILLINGER, M.; FERNANDES, A. C.; ROMAO, C. C.; ROCHA, J.; GONÇALVES, I. S. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1735.
- [143] NUNES, C. D. ; PILLINGER, M. ; VALENTE, A. A. ; ROCHA, J. ; LOPES, A. D. ; GONÇALVES, I. S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3870.
- [144] NUNES, C. D.; PILLINGER, M.; VALENTE, A. A.; LOPES, A. D.; GONÇALVES, I. S. *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 1228.
- [145] ODELIUS, M. ; PERSSON, P. ; LUNELL, S. *Surf. Sci.* **2003**, *529*, 47.
- [146] OHNO, T.; SARUKAWA, K.; TOKIEDA, K.; MATSUMURA, M. *J. of Catal.* **2001**, *203*, 82.

- [147] OGURA, K.; URABE, H.; YOSINO, T. *Electrochim. Acta* **1977**, 22, 285.
- [148] OKI, A. R.; MORGAN R. J. *Synthetic Communications* **1995**, 25, 4093.
- [149] OLAH, G.; HUSAIN, A.; BALARAM, B.; SALEM, G.; NARANG S. *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 5212.
- [150] ORESMAA, L.; HAUKKA, M., VAINIOTALO, P.; PAKKANEN, T. P. *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 8216.
- [151] O'SHEA, J. N.; BEN TAYLOR, J.; SMITH, E. F. *Surf. Sci.* **2004**, 548, 317.
- [152] O'SHEA, J.; BEN TAYLOR, N. J.; MAJOR, L. C.; SWARBRICK, J. C.; SCHNADT, J. *Surf. Sci.* **2008**, 602, 1693.
- [153] OTERO, A.; FERNÁNDEZ-BAEZA, J.; TEJEDA, J.; ANTIÑOLO, A.; CARRILLO-HERMOSILLA, F.; DÍEZ-BARRA, E.; LARA-SÁNCHEZ, A.; FERNÁNDEZ-LÓPEZ, M.; LANFRANCHI, M.; PELLINGHELLI, M. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 3537.
- [154] OTERO, A.; FERNÁNDEZ-BAEZA, J.; ANTINOLO, A.; TEJEDA, J.; LARA-SÁNCHEZ, A. *Dalton Trans.* **2004**, 1499.
- [155] OULD-MOUSSA, L.; CASTELLA-VENTURA, M.; KASSAB, E.; POIZAT, O.; STROMMEN, D.; KINCAID, P. J. R. *J. Raman Spectrosc.* **2000**, 31, 377.
- [156] PAEZ MARTÍNEZ, C. A. *Reacciones de Foto-oxidación Catalizadas por Complejos del Tipo Dioxo-Mo (VI) Anclados en TiO₂*. Trabajo de grado Maestría en Química. UIS **2003**.
- [157] PAEZ MARTÍNEZ, C. A. *Transferencia de átomos de oxígeno Foto-catalizada por Complejos de Dioxo-Dibromo-(2,2'-Dicarboxilato-4,4'-Bipiridina) de Mo(VI) soportados sobre TiO₂*. Tesis de grado Doctorado en Química. UIS **2007**.
- [158] PAEZ, C. A.; CASTELLANOS, N. J.; MARTÍNEZ, F.; ZIARELLI, F.; AGRIFOGLIO, G.; PAEZ-MOZO, E. A.; ARZOUMANIAN, H. *Catal. Today* **2008**, 133–135, 619.
- [159] PAEZ, C. A.; LOZADA, O.; CASTELLANOS, N. J.; MARTÍNEZ, F.; ZIARELLI, F.; AGRIFOGLIO, G.; PAEZ-MOZO, E. A.; ARZOUMANIAN, H. *J. Mol. Catal. A* **2009**, 299, 53.

- [160] PARRET, S.; SAVARY, F.M.; FOUASSIER, J. P.; RAMAMURTHY, P. J. *Photochem. Photobiol. A Chem.* **1994**, 83, 205.
- [161] PEARCE, C. K.; GROSSE, D. W.; HESSEL, W. J. *Chem. Eng. Data* **1970**, 15, 567.
- [162] PIERCE, A. E. *Silylation of Organic Compounds*, Pierce Chemical Co., Rockford, IL, **1968**.
- [163] POLO, A. S.; ITOKAZU, M. K.; IHA, N. M. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 1343.
- [164] PORCHIA, M.; PAPINI, G.; SANTINI, C.; GIOIA LOBBIA, G.; PELLEI, M.; TISATO, F.; BANDOLI, G.; DOLMELLA A. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 2501.
- [165] QUIE Jr., L.; HO, R. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2607.
- [166] RAJAN, O.A.; CHAKRAVORTY, A. *Inorg. Chem.* **1980**, 20, 660.
- [167] RAJESHWAR, K. *J. Appl. Electrochem.* **1995**, 25, 1067.
- [168] RAPPÉ, A.K.; GODDARD, W.A. *Nature* **1980**, 285, 311.
- [169] RAPPÉ, A.K.; GODDARD, W.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 448.
- [170] RAPPÉ, A.K.; GODDARD, W.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3287.
- [171] REHM, D.; WELLER, A. H.; BUNSENGES, B. *Phys. Chem.* **1969**, 73, 834.
- [172] ROACH, P. L.; CLIFTON, I. J.; FÜLÖP, V.; HARLOS, K.; BARTON, G. J.; HAJDU, J.; ANDERSSON, I.; SCHOFIELD, C. J.; BALDWIN, J. E. *Nature* **1995**, 375, 700.
- [173] ROACH, P. L.; CLIFTON, I.; HENSGENS, C. M.; SHIBATA, N.; SCHOFIELD, C. J.; HAJDU, BALDWIN, J. J. E. *Nature* **1997**, 387, 827.
- [174] ROBERTS, S.; YOUNG, C.; KIPKE, C.; CLELAND, W.; YAMANOUCHI, K.; CARDUCCI, M.; ENEMARK, J. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3650.
- [175] ROMAO, M. J.; KNABLEIN, J.; HUBER, R.; MOURA, J. *Prog. Biophys. Mol. Biol.* **1997**, 68, 121.
- [176] RYCZKOWSKI, J. *Catalysis Today* **2007**, 124, 11.
- [177] SANDBHOR, U.; PADHE, S.; SINN, E. *Trans. Met. Chem.* **2002**, 27, 681.

- [178] SCHNADT, J.; SCHIESSLING, J.; O'SHEA, J. N.; GRAY, S. M.; PATTHEY, L. M.; JOHANSSON, K. J.; SHI, M.; KRAMPASKY, J.; AHLUND, J.; KARLSSON, P. G.; PERSSON, P.; MATENSSON, N.; BRUHWILER, P. A. *Surf. Sci.* **2003**, *540*, 39.
- [179] SCHILT, A. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 904.
- [180] SCHROCK, R.R.; MURDZEK, J.S.; BAZAN, G.C.; ROBBINS, J. ; DIMARE, M. ; O'REGAN, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.
- [181] SENDA, K.; SUGIYAMA, H.; NARITA, T.; YAMAMOTO, K.; KIMBARA, M.; FUKUDA, M.; SATO, MITSUI, Y. *J. Mol. Biol.* **1996**, *255*, 735.
- [182] SHARMA, K. K.; ASEFA, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2879.
- [183] SHARMA, K. K.; ANAN, A.; BUCKLEY, R. P.; OUELETTE, W.; ASEFA, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 218.
- [184] SHEKA, E. F.; NIKITINA, E. A.; ZAYETS, V. A.; GINZBURG, I.; SCHOONMAN, J. *Phys. Solid State* **2007**, *49*, 154.
- [185] SHKLOVER, V.; NAZEERUDDIN, M. K.; NAZEERUDDIN, S. M.; BARBÉ, C.; KEY, A.; HAIBACH, T.; STEURER, W.; HERMANN, R.; NISSEN, H. U.; GRÄTZEL, M. *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 430.
- [186] SPENCE, T. G.; BURNS, T. D.; POSEY, L. A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 139.
- [187] SPENCE, T. G.; BURNS, T. D.; GUCKENBERGER, G. B.; POSEY, L. A. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1081.
- [188] SPENCE, T. G.; TROTTER, B. T.; BURNS, T. D.; POSEY, L. A. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 6101.
- [189] SPRINTSCHNICK, G.; SPRINTSCH, H. W.; KIRSCH, P.; WHITTEN, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2337.
- [190] SPRINTSCHNICK, G.; SPRINTSCH, H. W.; KIRSCH, P.; WHITTEN, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4947.
- [191] SUI, Y.; ZENGA, X.; FANG, X.; FUB, X.; XIAO, Y.; CHEND, L.; LI, M.; CHENGA S. *J. Mol. Chem. A: Chem.* **2007**, *270*, 61.

- [192] TAFURT, E. A. *Síntesis y caracterización de Hidrotalcita Intercalada por el complejo Aniónico de N-oxo-diperoxo Picolinato de Mo(VI) y evaluación de Reacciones de Oxidación*. Trabajo de Grado (Química), UIS **1999**.
- [193] TAYLOR, R.E. *Concepts Magn. Reson. A* **2004**, 22, 37.
- [194] TAYLOR, M.J.; JIRONG, W.; RICKARD, C.E.F. *Polyhedron* **1993**, 12, 1433.
- [195] TAYLOR, R. D.; STREET, J. P.; MINELLI, M.; SPENCE, J. T. *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3207.
- [196] TERUEL, N.; SIERRALTA, A. *J. Mol. Cat. Cat. A.: Chem.* **1996**, 107, 379.
- [197] THOMAS, A. G.; FLAVELL, W. R.; CHATWIN, C.; RAYNER, S.; TSOUTSOU, D.; KUMARASINGHE, A. R.; BRETE, D.; JOHAL, T. K.; PATEL, S.; PURTON, J. *Surf. Sci.* **2005**, 592, 159.
- [198] TOPICH, J. *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3704.
- [199] TOWNSEND, C. A. *Chem. & Biol.* **1997**, 4, 721.
- [200] TROFIMENKO, S. *Scorpionates. The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, **1999**, p.3.
- [201] TSIERKEZOS, N. G.; DIEFENBACH, M.; ROITHOVÁ, J.; SCHRÖDER, D.; SCHWARZ, H. *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4969.
- [202] VAN DER VOORT, P. ; VANSANT, E. F. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, 25, 217.
- [203] VERBOOM, W.; VISSER, G. W.; REINHOUDT D. N. *Synthesis* **1981**, 807.
- [204] WILSON, S. R.; YASMIN, A.; WU, Y. *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 6941.
- [205] WINTGENS, V.; VALAT, P.; KOSSANYI, J.; BICZOK, L.; DEMETER, A.; BÉRCES, T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1994**, 90, 411.
- [206] WOLD, A. *Chem. Mater.* **1993**, 5, 280.
- [207] WONG, Y.L. ; YAN, Y. ; CHAN, E.S.H.; YANG, Q.; MAK, T.C.W. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3057
- [208] WONG, Y.L.; MA, J.F.; LAW, W.F.; YAN, Y.; WONG, W.T.; ZHANG, Z.Y.; MAK, T.C.W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 313.
- [209] WONG, Y.L.; YANG, Q.; ZHOU, Z.Y.; LEE, H.K.; MAK, T.C.W.; NG, D.K.P. *New J. Chem.* **2001**, 25, 353.

- [210] YAMANOUCHI, K.; YAMADA, S. *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *9*, 83.
- [211] YAMANOUCHI, K.; YAMADA, S. *Inorg. Chim. Acta* **1974**, *9*, 161.
- [212] YANAGIDA, M.; SINGH, L. P.; SAYAMA, K.; HARA, K.; KATOH, R.; ISLAM, A.; SUGIHARA, H.; ARAKAWA, H.; NAZEERDDIN, K.; GRÄTZEL, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2817.
- [213] YOON, U. C.; MARIANO, P. S. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 523.
- [214] ZHANG, C.; HARUYAMA, T.; KOBATAKE, E.; AIZAWA, M. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *408*, 225.
- [215] ZHANG, J.; BRODBELT, J. S. *J. Mass Spectrom.* **2003**, *38*, 555.
- [216] ZOU, X. X.; LI, G. D.; WANG, K. X.; LI, L.; SUB, J.; CHEN J. S. *Chem. Commun.*, **2010**, *46*, 2112.

CAPITULO 9.
ANEXOS

Anexo 1. Trabajo presentado en 10^o International Symposium Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation. San Servolo Venecia-Italia. Julio 20-25, 2008.



ANCHORING COVALENTLY HOMOGENEOUS CATALYST ON TiO₂ GENERATES SYNERGIC EFFECTS IN O₂ ACTIVACION. CASE OF A Mo-DIOXO COMPLEX

C. A. Páez^[a,d], N. J. Castellanos^[a,d], F. Martínez O.^[a], F. Ziarelli^[b], G. Agrifoglio^[b], E. A. Páez-Mozo^[a] and H. Arzoumanian^[d]

[a] Escuela de Química, Centro de Investigación en Catálisis-CICAT, Universidad Industrial de Santander, Km 2 vía El Refugio, Piedecuesta, Santander, Colombia. e-mail: epaez@uis.edu.co

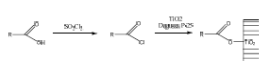
[b] FR1739 CNRS, Université Paul Cézanne, Faculté des sciences, S.t Jérôme, Marseille, France [c] IVIC, Caracas, Venezuela.

[d] UMR 6180 CNRS, Chirotechnologies: Catalyse et biocatalyse, Université Paul Cézanne, Faculté des Sciences, St Jérôme, Marseille, France e-mail: henri.arzoumanian@univ-cezanne.fr

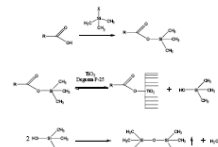
Transition metal oxo constitutes a family of compound important for oxygen atom transfer processes and therefore of potential relevance to O₂ activation. In this context molybdenum-oxo species hold an important place and many oxo, dioxo, and μ-oxo complexes have been reported among which some exhibited exceptional oxo transfer ability and capable to activate O₂[1]. However, one major problem hinders these systems as catalysts since they have the unfortunate tendency to form in solution reduced oligomeric entities, completely inert to reoxydation, stopping thus any catalytic cycle. Isolating metallic centers by fixing them on a solid matrix should prevent this unwanted phenomenon. Some metal-oxo and even metal-peroxo complexes have been grafted on various silica supports and used as such in oxidation reaction with hydroperoxides. When dealing with O₂ activation we thought that selecting a solid matrix which could intervene also and directly in the reactivity of the system should be more judicious and thus we chose titania, well known for its photocatalytic properties. The anchored catalyst is shown below. It was tested and compared with analogous homogeneous systems both on O₂ oxydation of phosphine[2] and arylalkanes.

SHYNTESIS

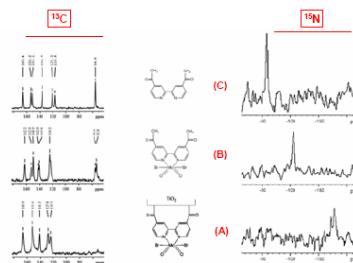
1) CLASSICAL METHOD VIA ACID CHLORIDE



2) NEW METHOD ONE POT VIA TRIMETHYLSILYLATION

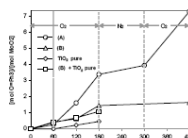


CHARACTERIZATION SOLID CPMAS NMR

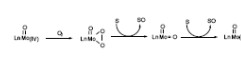


REACTIVITY

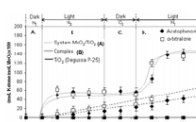
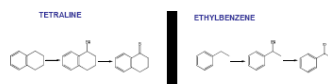
TRIPHENYLPHOSPHINE OXIDATION



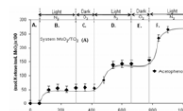
Time evolution of the [triol ketone]/[triol MoO₂] as a function of time in the visible light.



ARYLALKANE OXIDATION



Time evolution of the [triol ketone]/[triol MoO₂] as a function of time in the: A, dark under N₂; B, light (λ = 360 nm) under N₂; C, dark under O₂; and D, light under N₂.



Ethylbenzene oxidation. Time evolution of the [triol ketone]/[triol MoO₂] as a function of time in the: A, dark under N₂; B, light (λ = 360 nm) under N₂; C, dark under O₂; D, light under N₂; E, dark under O₂ and F, light under N₂.

CONCLUSIONS

The catalytic system A increased significantly the O-transfer capability, via the photogenerated flux onto the molybdenum coordination sphere, and furthermore showed that the reduced Mo(V)/O/TiO₂ unit obtained upon the O-transfer process could easily be reoxidized and reacted under O₂ atmosphere, even in the dark, probably via the formation of the Mo(O)₂/TiO₂ species, capable in turn to transfer two oxygen atoms.

REFERENCES

1. H. Arzoumanian, *Coord. Chem. Rev.* 1998, 178, 191.
2. C.A. Páez-Martínez, N. Castellanos, F. Martínez, F. Ziarelli, G. Agrifoglio, E.A. Páez-Mozo, H. Arzoumanian, *Cat. Today*, 2008, 133-135, 619-624.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Colciencias for financing this work (Project 1102-05-13560) as well as the support of project ECOSNORD Colombia-France and the support of the BOMPLAN program French Embassy in Colombia.

Anexo 2. Trabajo presentado VI Simposio Colombiano de Catálisis. Medellín-Colombia. Octubre 27-30, 2009.



VI Simposio Colombiano de Catálisis
Medellín, Octubre 28, 29, 30 de 2009



**FOTO-OXIDACIÓN DE ARILALCANOS POR EL SISTEMA MoO₂-
Cl₂-2,2'-BIPIRIDINA 4,4'-DICARBOXILATO / TiO₂**

**Nelson Castellanos^{1,3}, Johan Avendaño¹, Jorge Orrego², Enrique Mejía², Fernando Martínez¹,
Edgar Páez-Mozo¹ y Henri Arzoumanian³**

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

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

³UMR 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 MoO₂Cl₂-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxi fue sintetizado y anclado sobre oxido de Titanio Degussa P-25, utilizando un método de transesterificación. El sistema fue caracterizado utilizando espectroscopia infrarroja fotoacústica (IR-PAS) observándose la presencia del complejo unido a la superficie del TiO₂. La concentración de complejo anclado se determino por termogravimetría obteniéndose 0.234 mmoles de complejo/g de TiO₂. 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 MoO₂.

Palabras clave: complejos de dioxomolibdeno; TiO₂; Transesterificación; Foto-oxidación de arilalcanos.

Abstract

The system MoO₂Cl₂-2,2'-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 fotoacústica (IR-PAS) observed the presence of the complex attached to the surface of TiO₂. Concentration was determined using thermogravimetric produces complex anchored 0.234 mmol complex / g of TiO₂. 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 MoO₂.

Keywords: molybdenum-dioxo complex; TiO₂; Transesterification; Arylalkane photo-oxidation.

Anexo 3. Trabajo aceptado XXII Simposio Iberoamericano de Catálisis. Viña del mar, Chile. Septiembre 5-10 de 2010.



XXII CICAT – Congreso Iberoamericano de Catálisis

Anclaje Covalente de Complejos de dioxomolibdeno al TiO₂ mediante reacciones de transesterificación y evaluación catalítica.

Nelson J. Castellanos ^{a,b}, Jorge Orrego ^b, Fernando Martínez O. ^a, Edgar Páez-Mozo ^a, Henri Arzoumanian ^c

^a Centro de Investigación en Catálisis-CICAT, Universidad Industrial de Santander, Km 2 vía El refugio, Piedecuesta, Santander, Colombia.

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

^c UMR 6263 CNRS, Université Paul Cézane, Chirotecnologies: Catalyse et Biocatalyse, St. Jerome, Marseille-France.

* E-mail: njcastel@uis.edu.co

El sistema MoO₂Cl₂-2,2'-bipiridina-4,4-dicarboxi fue sintetizado y anclado al óxido de Titanio Degussa P-25 mediante reacciones de transesterificación. La formación del enlace entre el complejo y la superficie del TiO₂ se evidenció por Reflectancia Total Atenuada en el infrarrojo medio (ATR-MIR). La cantidad de complejo anclado se determinó por termogravimetría, estimándose 0.234 mmoles de complejo/g mediante un procedimiento denominado ruta 1 y 0.11 mmoles de complejo/g en la ruta 2. Su reactividad en la transferencia de átomos de oxígeno (TAO) se evaluó en la foto-oxidación de etilbenceno con luz UV-VIS y se comparó con la actividad TAO de un complejo en fase homogénea. Los productos obtenidos durante la TAO permiten evidenciar un efecto sinérgico entre el TiO₂ y la unidad catalítica MoO₂.

Palabras claves: Anclaje de Complejos de dioxomolibdeno; TiO₂; Transesterificación; Foto-oxidación de arilcanos

The system MoO₂Cl₂-2,2'-bipyridine-4,4-dicarboxy was synthesized and anchored to the titanium oxide Degussa P-25 through transesterification reactions. Bond formation between the complex and the surface of TiO₂ was evidenced by Attenuated Total Reflectance Mid-Infrared (ATR-MIR). The amount of anchored complex was determined by thermogravimetry, estimated 0.234 mmol complex / g, a process called route 1 and 0.11 mmol / g on route 2. Their reactivity in oxygen atom transfer (TAO) was evaluated in the photo-oxidation of ethylbenzene with UV-VIS and compared to TAO activity of a complex in homogeneous phase. The products obtained during the TAO can show a synergistic effect between TiO₂ and the catalytic unit MoO₂.

Keywords: Molybdenum-dioxo complex; TiO₂; Transesterification; Arylalkane photo-oxidation.

Silicon-Assisted Direct Covalent Grafting on Metal Oxide Surfaces: Synthesis and Characterization of Carboxylate N,N'-Ligands on TiO₂

Henri Arzoumanian,^{*,[a]} Nelson J. Castellanos,^[a,b] Fernando O. Martínez,^[b]
Edgar A. Páez-Mozo,^[b] and Fabio Ziarelli^[c]

Keywords: Titanium oxide / Ligand grafting / Molybdenum / Oxidation

The easy covalent bonding of an OH-bearing molecule onto a metal oxide surface can be done by transesterifying a trimethylsilylated hydroxy function with the surface OH groups. This results in the grafting of the organic molecule directly on the matrix, accompanied by the formation of trimethylsilanol, which can easily be eliminated as volatile hexamethyldisiloxane and water. This was accomplished on a TiO₂ matrix with three carboxylic acids: acetic, isonicotinic,

and 2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylic acids. The N,N'-immobilized ligand was then used for a dioxidomolybdenum entity and tested as such at room temperature and under atmospheric pressure O₂ oxidation of ethylbenzene. All intermediates and grafted species were fully characterized by ¹³C MAS NMR spectroscopy, and thermogravimetric and elemental analysis.

Introduction

Numerous solid matrices, essentially silica-based, have been functionalized with organic and organometallic entities, and their use as active sites for sensors,^[1] nanoelectronics,^[2] and photonic devices, as well as chromatographic materials,^[3] is widespread. Various methods exist to insert organic functional groups into these matrices.^[4–8] They mostly involve the reaction of organosilanes with the silanol group of the silica matrix.^[9] The nature of the resulting material depends heavily on the experimental conditions used during the grafting and parameters such as the temperature, the dilution, or the polarity of the solvent often lead to products having different properties.^[10,11] Equally important are titania matrices onto which organic moieties bearing generally carboxylic acid functions have been grafted, almost exclusively by adsorption phenomena, and thoroughly studied by various spectroscopic techniques.^[12–17] Among these, many have also been combined with, in particular, ruthenium chromophores and used as efficient photosensitizers.^[18–23]

When the grafted material is to be used for catalytic purposes, the bonding to the solid matrix must be truly covalent in nature and not prone to desorption, as it is in the case for simply adsorbed species. Most solid supports in

catalysis that are studied are silica-based matrices and involve various silane-binding agents.^[24] Among these, molybdenum complexes, reported as active catalysts in oxidation reactions, have been recently anchored on silica surfaces. Dioxidomolybdenum complexes bearing nitrile or bipyridyl ligands were reported, but met with molybdenum leaching problems.^[25,26] A slight improvement was obtained with 1,4-diazabutadiene,^[27,28] but real progress was made with pyrazolpyridine ligands, tethered with an amide functionalized spacer.^[29] Likewise, oxido-peroxidomolybdenum complexes, well known as epoxidation catalysts, were anchored on mesoporous surfaces by an acetamide spacer bearing a pyrazolpyridine ligand.^[30,31] The system showed no significant leaching and was as active as the corresponding homogeneous catalyst.

All these oxidation reactions were run with alkyl hydroperoxide as the oxidizing agent. Dealing with O₂ as the direct oxygen atom donor is a more arduous problem and real workable catalytic systems are scarce. We have reported, over the years, the synthesis of several complexes bearing oxido, dioxido, μ -oxido, or peroxido ligands and studied, under homogeneous conditions, their properties as oxygen atom transfer agents with various O-donors.^[32–40] Some aroused high interest, specially when found to be active with O₂ as the oxygen atom donor. Recently, we have significantly optimized the catalytic behavior of these systems by anchoring them covalently on the semiconductor solid matrix, anatase TiO₂.^[41,42] The improvement was attributed to the site isolation of the metallic centers, to avoid any undesired oligomerization and deactivation, but also to the role of the photogenerated flux through TiO₂ on the O-atom transfer process as well as the activation of dioxygen by the reduced molybdenum species in the catalytic cycle.

[a] Chirosciences UMR 6263 CNRS ISM2, Université Paul Cézanne, Faculté des Sciences, St Jérôme, Marseille, France

E-mail: henri.arzoumanian@univ-cezanne.fr

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

[c] FR1739 CNRS, Université Paul Cézanne, Faculté des Sciences, St Jérôme, Marseille, France

Anexo 5. Tesis de pregrado co-dirigida y enmarcada dentro de este trabajo.

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

Anexo 6. Artículo sometido en la revista Inorganic Chemistry.

Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetate bound to Titania and complexed to Molybdenum Dioxido as a Bidentate N,N'-Ligand. Direct Comparison with a Bipyridyl Analog in a Catalytic Arylalkane Oxidation by O₂

Nelson J. Castellanos ^[a,b], Fernando Martínez O., ^[b] Edgar A. Páez-Mozo ^[b] Fabio Ziarelli ^[c]
and, Henri Arzoumanian ^{*[a]}

[a] *Chirosciences UMR 6263 CNRS ISM2, Université Paul Cézanne, Faculté des Sciences, St Jérôme, Marseille, France.* [b] *Escuela de Química, Centro de Investigación en Catálisis-CICAT, Universidad Industrial de Santander, Km 2 vía El Refugio, Piedecuesta, Santander, Colombia* [c] *FR1739 CNRS, Université Paul Cézanne, Faculté des sciences, S.t Jérôme, Marseille, France*

Abstract

Bis(3,5-dimethyl-pyrazol-1-yl) acetate, well known as a tridentate N,N,O ligand, was bound to MoO₂Cl₂ in a bidentate N,N manner (**5**) by anchoring covalently, at first, the ligand onto a titanium oxide surface, followed by its complexation with the molybdenum dioxo entity. It was fully characterized by ¹³C MAS NMR and IR spectroscopy. The tethered complex (**5**) was directly compared with an analogous bipyridyl species (**8**) in the catalytic ethylbenzene oxidation by O₂ at room temperature, atmospheric pressure and under visible light. The bis(pyrazol-1-yl) catalyst exhibited a significant initial higher OAT capability, well in accord with its electron donating property. It was, unfortunately, hampered by a premature leaching phenomenon, totally absent in the comparable bipyridyl system.

Introduction

Among the innumerable bidentate chelating ligands forming complexes with transition metals, the planar and fairly rigid 2,2'-bipyridine is certainly one of the most widely used. It has been studied with either low or high oxidation state metals.¹⁻³ We have, as many others, extensively used this ligand with complexes of molybdenum (VI) in catalytic oxidation reactions.^{4,5} Closely related, and also frequently used, are (poly)pyrazolyl ligands. Since first reported by Trofimenko, over forty years ago,⁶ either the (poly)pyrazolyl borates or the isoelectronic and isosteric methane analog have been studied, mainly with low oxidation state metals, for their distinct coordination behavior due to their flexibility and their different catalytic activity.⁷ More recently, high oxidation state transition metals such as molybdenum(VI) dioxo complexes bearing these ligands have also been synthesized⁷ and their catalytic activity measured in olefin epoxidation with TBHP as oxidant.⁸ When compared with other families of ligands such as diimine or bipyridine its O-transfer ability was found to be in the middle range.

This O-transfer process is also possible with O₂ as the direct oxygen atom donor.⁹ thus, we have reported, over the years, several molybdenum(VI) dioxo complexes, bearing mostly bipyridyl ligands and studied their catalytic activity in oxidation reactions with O₂.¹⁰ Recently we significantly optimized their activity by anchoring them covalently on the semiconductor solid matrix TiO₂ and established that the mechanism of the catalytic O-transfer process is certainly different with a hydroperoxide or with dioxygen as the oxidant.¹¹