

**TRANSFERENCIA DE ÁTOMOS DE OXÍGENO FOTO-CATALIZADA
POR COMPLEJOS DIOXO-DIBROMO (4,4'-DICARBOXILATO-2,2'-
BIPYRIDINA) DE MOLIBDENO (VI) ANCLADOS SOBRE TiO₂**

Autor:

CARLOS ALBERTO PÁEZ MARTÍNEZ
(Químico, Magíster en Química)

Tesis de Grado presentada como requisito para optar al título de:

DOCTOR EN QUÍMICA

Dirigida por los Profesores:

EDGAR ALBERTO PÁEZ MOZO
(Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga)

HENRI ARZOUMANIAN
(Universidad Paul Cézanne, Aix-Marseille III, Francia)

FERNANDO MARTÍNEZ ORTEGA
(Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga)

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
POSTGRADO EN QUÍMICA
BUCARAMANGA
2007**

AGRADECIMIENTOS

A mis padres Chema e Hilda, un ejemplo insuperable de amor a la vida y a la familia.

*A las personas más cercanas a mi corazón: José Pablo, Claudia Lucía, Mario Andrés,
Julian Andrés y a la pequeña Ana Isabel.*

*Al Profesor Henri Arzoumanian, mi maestro y padre sustituto, por abrirme las puertas de
su hogar y por guiarme en el difícil camino de la química como una ciencia, como un
arte...*

*A los profesores Edgar Alberto Páez Mozo y Fernando Martínez Ortega por la confianza
depositada en los momentos claves durante este trabajo.*

*Al Laboratorio de Catálisis en Química Orgánica (Poitiers, Francia), bajo la dirección del
profesor Joel Barroult y la Dra. Sabine Valange. Al Dr. Alfonso Ramirez y Dr. Saul
Robles y por permitirme ser un partícipe más en la síntesis de matrices organo-metálicas,
por su paciencia e inolvidables días de cava y coñac.*

*Al Profesor Giosseppe Agrioglio por mostrarme la cara amable de la síntesis de complejos
organometálicos.*

*Al Dr. Fabio Ziarelli por los análisis RMN de estado sólido, punto clave en el desarrollo de
este trabajo.*

*A mis VACANES: Neil, Yeyo, Pepo, Mao, Guido, Victor, Diego, Orlando, Guilli y José
Carlos. Una mezcla de ingenieros con filósofos, músicos, poetas, futbolistas, cuenteros,
ganaderos, serpistas, venecos y hasta claverianos, por enseñarme que las grandes cosas se
logran despacio, pero sin pausa, y con buen sentido del humor. Especialmente a Victor y
Cristina por hacerme parte de su lindo hogar.*

*A mi familia en Portiers y Popayán: Pocho “el gatico”, Patricica “la patu” y Hugo “la
negrura”, por su compañía y apoyo incondicional.*

A la participación y colaboración indispensable de Oscar Lozada, “hasta la victoria...”

*Dedicado con **Mi** Corazón a la mujer de mis sueños...*

A mi mujer...

02/08/2007

TABLA DE CONTENIDO

	Pg.
1. INTRODUCCIÓN.	14
1.1. Perspectiva.	14
1.2. Actividad del centro catalítico oxo-molibdeno.	15
2. MARCO DE REFERENCIA: Funcionalización del dióxido de titanio (IV).	20
2.1. Dióxido de titanio(IV) como matriz semiconductor de soporte.	20
2.2. Funcionalización del TiO ₂ con ligandos 2,2'-bipiridínicos.	22
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	27
3.1. Anclaje y caracterización de la 4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina sobre TiO ₂ -P25.	27
3.2. Síntesis y caracterización de complejos dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de molibdeno(VI) libres y soportados sobre TiO ₂ .	34
3.3. Transferencia de átomos de oxígeno del complejo dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de molibdeno(VI) anclado Sobre TiO ₂ .	43
3.3.1. Foto-oxidación de la trifenilfosfina (PPh ₃).	43
3.3.2. Foto-oxidación de aril-alcanos.	47
3.4. Soporte del complejo dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de molibdeno(VI) sobre dióxido de titanio mesoporoso.	59
3.4.1. Síntesis y caracterización de dióxido de titanio (IV) mesoporoso.	60
3.4.2. Síntesis y caracterización del complejo dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo (VI) soportado sobre TiO ₂ mesoporoso.	68
3.5. Evaluación foto-catalítica del dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de molibdeno(VI) soportado sobre TiO ₂ mesoporoso.	72
3.5.1. Evaluación catalítica de TiO ₂ mesoporoso en la foto-oxidación de PPh ₃ y arilalcanos.	72
3.5.2. Foto-oxidación selectiva del etilbenceno con el complejo Mo(O) ₂ Br ₂ (4,4'-dicarboxilato-4,4'-bipiridina) soportado sobre TiO ₂ mesoporoso.	76
4. CONCLUSIONES	79

	Pg.
5. PARTE EXPERIMENTAL	80
5.1. Reactivos.	80
5.2. Análisis instrumental.	80
5.3. Síntesis de los ligandos 2,2'-bipiridínicos.	82
5.4. Síntesis de los dioxo complejos de molibdeno (VI) libres y soportados sobre TiO ₂ .	84
5.5. Síntesis de dióxido de titanio(IV) mesoporoso.	88
5.6. Síntesis de los dioxo complejos de molibdeno (VI) soportados sobre TiO ₂ mesoporoso.	88
5.7. Reacciones de foto-oxidación.	89
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
7. ANEXOS	
7.1. Resumen artículo aceptado en la Catalysis Today.	96
7.2. Resumen artículo publicado XX Simposio Ibero-americano de Catálisis.	97
7.3. Resumen artículo aceptado V Simposio Colombiano de Catálisis.	98

LISTA DE FIGURAS

No		Pg.
1.	Estructuras de los centros de Mo(VI) y Mo(IV) de las familias indicadas de oxo-transferasas.	15
2.	Dioxo-complejos de Mo(VI) con ligandos: a. Piranopterinditiolato; b. Ditiocarbamato. c. Transferencia de átomo de oxígeno catalizado por los centros MO ₂ .	15
3.	“Efecto de proximidad”.	16
4.	Mono y dímero de dioxo-Mo(VI).	17
5.	Transferencia de un átomo de oxígeno.	17
6.	Inmovilización de dioxo-complejos de Mo(VI) sobre matrices inorgánicas.	18
7.	Pasos iniciales en el mecanismo Foto-electroquímico.	20
8.	Superficie (001) de dióxido de titanio(IV), y esquema simplificado de su hidroxilación.	21
9.	Representación esquemática de las formas en que se ha soportado un ligando sobre matrices inorgánicas.	23
10.	Conexión covalente entre el dioxo complejo y el TiO ₂ , por medio del conjunto ligando-conector.	23
11.	Modos de anclaje covalente empleados para la modificación de la superficie del TiO ₂ .	24
12.	Enlaces típicos observados para los grupos –COOH sobre la superficie del TiO ₂ .	24
13.	Espectros RMN- ¹³ C CP/MAS de TiO ₂ + 2.	29
14.	Espectros IR (KBr) de los compuestos: diácido (2), diéster 4 y del Sistema bp/TiO ₂ (5).	30
15.	RMN- ¹³ C CP/MAS de los compuestos: 4(A), 2(B) y 5(C).	31
16.	RMN- ¹⁵ N CP/MAS de los compuestos: 4(A), 2(B) y 5(C).	31
17.	Confórmeros propuestos por la literatura en el anclaje del diácido 2 sobre diferentes tipos de TiO ₂ .	32
18.	Espectros IR (KBr) de los sistemas: 13 (A) y 16(B), esquema 9.	37
19.	Interacción de los confórmeros <i>trans</i> y <i>cis</i> del diéster-bipiridina (4) con 10.	38
20.	RMN- ¹³ C CP/MAS de los compuestos: 4(A), 13(B) y 16(C).	38
21.	RMN- ¹⁵ N CP/MAS de los compuestos: 4(A), 13(B) y 16(C).	38
22.	Dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina) de Mo(VI) soportada sobre el TiO ₂ .	39

No.		Pg.
23.	Espectro de absorción UV-vis de reflectancia difusa de los sistemas: TiO ₂ -Degussa P25 y MoO ₂ /TiO ₂ .	40
24.	RMN- ¹³ C CP/MAS del sistema MoO ₂ /TiO ₂ .	41
25.	Producción de O=PPh ₃ (moles/L) vs tiempo (min.): TiO ₂ y MoO ₂ /TiO ₂	43
26.	Comparación de la capacidad oxidativa entre cada uno de los sistemas en la producción de O=PPh ₃ .	45
27.	Evolución de (moles de O=PPh ₃ /moles de MoO ₂)x100 como función del tiempo.	46
28.	Comparación en la cantidad de productos de foto-oxidación (mmoles/L) de arilalcanos foto-catalizada por el TiO ₂ puro.	52
29.	Producción de acetofenona (21) en la oxidación del etilbenceno (18).	54
30.	Producción de 2-fenilpropan-2-ol (26).	55
31.	Comparación entre productos de foto-oxidación del etilbenceno.	57
32.	Comparación entre productos de foto-oxidación de la tetralina.	57
33.	Comparación entre productos de foto-oxidación del cumeno.	58
34.	Dioxo-dibromo complejo de Molibdeno (VI) soportado sobre TiO ₂ .	59
35.	Síntesis de TiO ₂ mesoporoso SOL-GEL.	61
36.	A. Isotermas de adsorción-desorción del material cristalino en fase anatasa, sintetizado a 250°C y 30Mpa TiO ₂ -SC.	62
37.	A. Isotermas de adsorción –desorción de los sistemas TiO ₂ -sg-350.	63
38.	A. Isotermas de adsorción-desorción de los sistemas m-TiO ₂ - aire; m-TiO ₂ -O ₂ .	64
39.	A. Espectros UV-vis de reflectancia difusa y B. Gráfica de la función K-M: TiO ₂ -P25; TiO ₂ -SC; m-TiO ₂ -O ₂ y TiO ₂ -sg-410.	66
40.	Espectros IR (PAS): TiO ₂ -P25, TiO ₂ -sg-410, TiO ₂ -SC y m-TiO ₂ -O ₂ .	67
41.	A. Espectros IR (PAS) de los sistemas: MoO ₂ /TiO ₂ -P25, MoO ₂ /TiO ₂ -sg-410, MoO ₂ /TiO ₂ -SC y MoO ₂ /m-TiO ₂ -O ₂ .	69
42.	A. Espectros RMN- ¹³ C CP/MAS: (A) MoO ₂ /TiO ₂ -P25, (B) MoO ₂ /TiO ₂ -SC, (C) MoO ₂ /TiO ₂ -sg-410 y (D) MoO ₂ /m-TiO ₂ -O ₂ .	70
43.	A. Espectros UV-vis de reflectancia difusa de los sistemas: MoO ₂ /TiO ₂ -P25, MoO ₂ /TiO ₂ -SC, MoO ₂ /TiO ₂ -sg-410 y MoO ₂ /m-TiO ₂ -O ₂ .	71
44.	Producción de O=PPh ₃ (moles/L) al cabo de 30 minutos de irradiación con las meso-estructuras TiO ₂ (λ ≥ 380 nm).	72
45.	Productos de la foto-oxidación de los arilalcanos: TiO ₂ -P25, TiO ₂ -SC, m-TiO ₂ -O ₂ , TiO ₂ -sg-410. D. Eficiencia fotónica (η).	73
46.	A. Efecto del Band-gap en la Eficiencia fotónica (η).	74
47.	Coeficiente de adsorción y la eficiencia fotónica.	74

No.		Pg.
48.	DRX : TiO ₂ -P25; TiO ₂ -SC; m-TiO ₂ -O ₂ y TiO ₂ -sg-410.	75
49.	Aparición de los productos de foto-oxidación del etilbenceno: MoO ₂ /TiO ₂ -P25 (A), TiO ₂ -P25 (B), MoO ₂ /TiO ₂ -SC (C), y TiO ₂ -SC (D).	76
50.	Oxidación del etilbenceno, de los sistemas MoO ₂ /TiO ₂ -P25, TiO ₂ -P25, MoO ₂ /TiO ₂ -SC, y TiO ₂ -SC.	77
51.	Aparición de los productos de foto-oxidación del etilbenceno: MoO ₂ /TiO ₂ -sg-410 (A) y TiO ₂ -sg-410 (B).	77
52.	Eficiencia fotónica en la generación total de productos del etilbenceno, de los sistemas MoO ₂ /TiO ₂ -sg-410, TiO ₂ -sg-410, MoO ₂ /m-TiO ₂ -O ₂ , y m-TiO ₂ -O ₂ .	78
53.	Foto-reactor	

LISTA DE ESQUEMAS

No		Pg.
1.	Reacción de transferencia de oxígeno que catalizan las Mo-enzimas.	14
2.	Oxo-transferencia hacia la trifenilfosfina.	16
3.	Representación esquemática de la interacción OM ligando-matriz.	26
4.	Procedimiento empleado para la síntesis de la 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina	27
5.	Procedimientos empleados para el soporte del diácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (2) sobre la superficie del TiO ₂ .	28
6.	Síntesis de los dioxo-complejos de Mo(VI), 6-9 .	34
7.	Procedimiento seguido para la obtención de los dioxo-complejos de molibdeno (VI) (10-12).	35
8.	Procedimientos seguidos para la obtención de los dioxo-complejos de molibdeno (VI) libres (ruta i) y soportados sobre TiO ₂ (ruta ii)	35
9.	Proceso de síntesis y soporte del dioxo-complejo 13a sobre el TiO ₂	41
10.	Esquema propuesto para la foto-oxidación de la trifenilfosfina catalizado por el TiO ₂ bajo irradiación con $\lambda \geq 380$ nm.	44
11.	Productos de oxidación del etil-benceno (37), tetralina (38) y cumeno (39) foto-catalizada por el TiO ₂ puro, bajo $\lambda \geq 380$ nm.	47
12.	Proceso de <i>iniciación</i> en la foto-oxidación de aril-alcanos por generación de radicales, con el TiO ₂ .	49
13.	Continuación del proceso foto-oxidación de aril-alcanos por generación de radicales con el TiO ₂ (Y= H).	49
14.	Reacciones de <i>propagación-terminación</i> en la foto-oxidación generada por radicales en presencia de TiO ₂ .	50
15.	Generación del centro oxo-peroxo de Mo(VI) <i>in-situ</i> , propuesto.	54
16.	Selectividad (%) en la oxidación de 18 y 19 foto-catalizada por los sistemas MoO ₂ /TiO ₂ y MoO ₂ libre; $\lambda \geq 380$ nm, O ₂ , 4 horas de irradiación.	56
17.	Reacciones de hidrólisis y reacción durante la síntesis de TiO ₂ en fase CO ₂ supercrítico.	62
18.	Soporte del dioxo complejo de Mo(VI) 3 , sobre las matrices TiO₂-sg-410 , TiO₂-SC y m-TiO₂-O₂ .	68

LISTA DE TABLAS

No		Pg.
1.	Ejemplos representativos de reacciones que catalizan Mo-enzimas.	14
2.	Ligandos bipyridínicos que se han empleado en el anclaje de complejos sensibilizadores.	16
3.	Principales señales IR de los sistemas 10-15 .	26
4.	Oxidación de arilalcanos con los dioxo-complejos 27 y 28 , bajo condiciones estequiométricas (atmósfera de N ₂).	27
5.	Algunas propiedades texturales de los TiO ₂ mesoporosos sintetizados.	28
6.	Propiedades texturales de los TiO ₂ mesoporosos seleccionados: TiO ₂ -P25, TiO ₂ -sg-410, TiO ₂ -SC y m-TiO ₂ -O ₂	34

ABREVIATURAS

TAO	Transferencia de átomos de oxígeno
O-transferencia	Oxo-transferencia
DMSO	Dimetilsulfóxido
PPh ₃	Trifenilfosfina
bp	2,2'-bipiridina
Ln	Ligando orgánico
(e ⁻ /h ⁺)	Par electrón/hueco
MoO ₂ libre	Dioxo-complejo de Mo(VI) sin anclar
MoO ₂ /TiO ₂	Dioxo complejo de Mo(VI) soportado sobre el TiO ₂
TiO ₂ -P25	TiO ₂ Degussa P25
TiO ₂ -SC	TiO ₂ mesoporoso preparado bajo CO ₂ supercrítico
TiO ₂ -sg	TiO ₂ mesoporoso preparado vía sol-gel, por hidrólisis con H ₂ O
m-TiO ₂	TiO ₂ mesoporoso preparado con el copolímero P123
FS	Foto-sensibilizador
pH _{zcp}	pH que corresponde a la carga cero
UV-vis	Radiación ultravioleta-visible
RMN-CP/MAS	RMN de sólidos con giro al ángulo mágico con polarización cruzada
η	Eficiencia fotónica
I ₀	Flujo fotónico incidente
IR(PAS)	Espectroscopía infrarroja con foto-acústica
UV-vis(RD)	UV-vis por reflectancia difusa
MoO ₂ + TiO ₂	Mezcla mecánica dioxo-complejo y el TiO ₂
Foto-redox	Foto-reacciones de reducción/oxidación

TÍTULO: TRANSFERENCIA DE ÁTOMOS DE OXÍGENO FOTO-CATALIZADA POR COMPLEJOS DIOXO-DIBROMO (4,4'-DICARBOXILATO-2,2'-BIPIRIDINA) DE MOLIBDENO (VI) ANCLADOS SOBRE TiO₂.

AUTOR: Carlos Alberto Páez Martínez.**

PALABRAS CLAVES: Oxo-transferencia, oxidación selectiva, complejos de molibdeno.

CONTENIDO: Basados en reacciones de “esterificación” con los grupos titanol de la superficie del TiO₂-Degussa P25 y nuevos semiconductores TiO₂-mesoporosos (sintetizados por sol-gel), en este trabajo se desarrollaron dos metodologías para el anclaje químico del complejo Mo(O)₂Br₂(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina), por medio de un enlace tipo éster (sistema MoO₂/TiO₂). El sistema MoO₂/TiO₂ fue totalmente caracterizados por: RMN de estado sólido ¹³C y ¹⁵N, IR(PAS) y UV-vis(RD). Fue evaluado en su capacidad de transferencia de átomos de oxígeno hacia la trifenilfosfina y los arilalcanos: etilbenceno, cumeno y tetralina, bajo irradiación con $\lambda \geq 380$ y $\lambda > 450$. Los resultados se compararon con el comportamiento del Mo(O)₂Br₂(4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina) en fase homogénea. El sistema mostró una sinergia entre el conjunto MoO₂/TiO₂ + O₂ + luz, siendo de 8 a 10 veces superior a su análogo en fase homogénea. El soporte del dioxo complejo sobre los semiconductores condujo a varios desarrollos en la O-transferencia: 1) la separación de los centros metálicos evitó la formación de dímeros inactivos, aumentando el tiempo de vida del catalizador, 2) un flujo electrónico foto-generado hacia la proximidad de la esfera de coordinación del Mo(VI) condujo a un incremento significativo en su capacidad oxidativa, y 3) el centro MoO₂, luego de su reducción, es nuevamente activado por el oxígeno molecular en condiciones ambientales.

* Tesis de Grado presentada como requisito para optar al título de Doctor en Química.

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directores: Edgar A. Páez-Mozo, Henri Arzoumanian, Fernando Martínez Ortega

TITLE: Oxygen-Atom Transfer Photocatalyzed by Molybdenum(VI) Dioxo-Dibromo (4,4'-Dicarboxylato-2,2'-Bipyridine) Anchored on TiO₂.

AUTHOR: Carlos Alberto Páez Martínez. **

KEYWORDS: oxo-transfer, molybdenum complexes, selective oxidation.

DESCRIPTION: Two preparatives routes were used to chemically modify TiO₂ particles surfaces (TiO₂-Degussa P25 and TiO₂-mesoporous structures) with the molybdenum(VI) dioxodibromo-(4,4'-dicarboxylato-2,2'bipyridine) complex by an ester linkage. This system (MoO₂/TiO₂) was fully characterized by IR (KBr, photo-acoustic), UV-vis (diffuse reflectance), ¹³C and ¹⁵N solid state NMR spectroscopies, and evaluated as an oxygen atom transfer agent (toward Triphenylfosfine, ethylbenzene, tetraline and cumene), under visible light irradiation: $\lambda \geq 380$ nm and $\lambda \geq 450$ nm. It was compared with the complex molybdenum (VI) dioxodibromo-(4,4'-dicarbomethoxy-2,2'bipyridine) under homogeneous conditions. Two positive effects were observed : 1) an important reactivity increase due to the photogenerated electronic flux onto the molybdenum coordination sphere, and 2) a catalyst life span amplification due to the isolation of the metallic centers allowing the catalytic system to be turned on and off in the presence or absence of O₂. The anchoring of the molybdenum (VI) dioxodibromo-(4,4'-dicarboxylato-2,2'bipyridine) complex on a TiO₂ solid matrix (6) brought two important improvements to the oxygen atom transfer catalytic system . On one hand, it increased significantly the O-transfer capability, via the photo generated flux onto the molybdenum coordination sphere, and on the other, by isolating the metallic centers, it prevented the formation of inactive Mo(V)-oxo dimers and thus lengthened the catalyst life span .

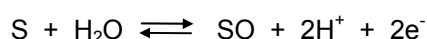
* Research work

** Faculty of Sciences. School of chemistry. Directors: Edgar Páez-Mozo, Henri Arzomian, Fernando Martínez Ortega.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Perspectiva

El molibdeno es el único elemento de la segunda serie de transición al que se le ha reconocido su esencialidad en todas las formas de vida. Se puede encontrar en el llamado co-factor de molibdeno (co-Mo), en un grupo de Mo-enzimas denominadas *oxotransferasas*. Éstas tienen la delicada tarea de catalizar la transferencia selectiva de átomos de oxígeno (oxo-transferencia) hacia, o desde, sustratos orgánicos (esquema 1, tabla 1).[1,2,3]



Esquema 1. Reacción de transferencia de oxígeno que catalizan las Mo-enzimas.

Enzima	Reacción que cataliza
Monóxido de carbono oxidoreductasa (Deshidrogenasa)	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2e^-$
Dimetil sulfóxido (DMSO) reductasa	$(CH_3)_2SO + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons (CH_3)_2S + H_2O$
Nitrato reductasa	$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NO_2^- + H_2O$
Sulfito oxidasa	$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons SO_2^{2-} + 2H^+ + 2e^-$
Xantina oxidasa	$Xantina + H_2O \rightleftharpoons \text{Ácido úrico} + 2H^+ + 2e^-$

Tabla 1. Ejemplos representativos de reacciones catalizadas por las Mo-enzimas.[1]

Investigaciones espectroscópicas y cristalográficas han concentrado sus esfuerzos en el entendimiento de la naturaleza y función de sus centros catalíticos (MoO₂). [1,2] Combinado con la síntesis de análogos estructurales, se han planteado propuestas referentes a las propiedades electrónicas, espaciales y químicas de la estructura proteínica y de los grupos funcionales en su proximidad.[2] Propiedades que influyen en la actividad y selectividad de la unidad Mo=O y que podrían ser aprovechadas en la creación de nuevos catalizadores bio-inspirados.

1.2 Actividad del centro catalítico oxo-molibdeno.

En la catálisis química hay un enorme y creciente interés por desarrollar sistemas biomiméticos inspirados en el diseño de estas enzimas. Se han sintetizado modelos de los centros activos de distintas familias de oxotransferasas como: la sulfito oxidasa, la DMSO reductasa y la xantina oxidasa (figura 1). [1]

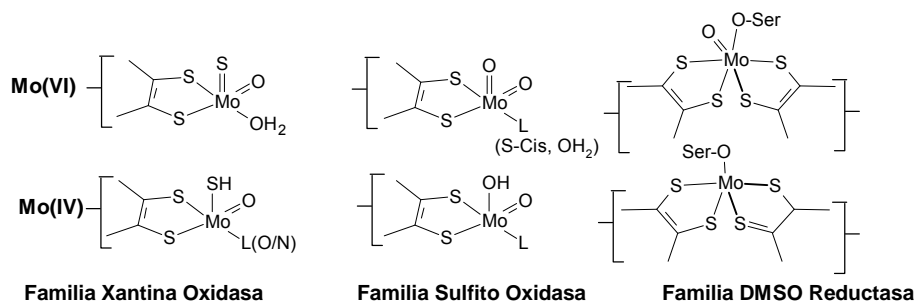


Figura 1. Estructuras de los centros de Mo(VI) y Mo(IV) de las familias indicadas de oxotransferasas

Con algunos de sus homólogos, obtenidos con ligandos del tipo piranopterinditiolato (figura 2a)[1] o ditiocarbamato (figura 2b, donde R= metil, etil, *n*-propil, *n*-butil),[4,5] se ha determinado (por estudios espectroscópicos: XAS, EXAFS, etc.) que la función $\text{LnMo}^{\text{VI}}=\text{O}$ es la responsable de la oxidación del sustrato S, (Figura 2c): transfiere su átomo de oxígeno reduciéndose (LnMo^{IV}) y lo recupera, a partir de un compuesto oxo-donor (DO).[1,2]

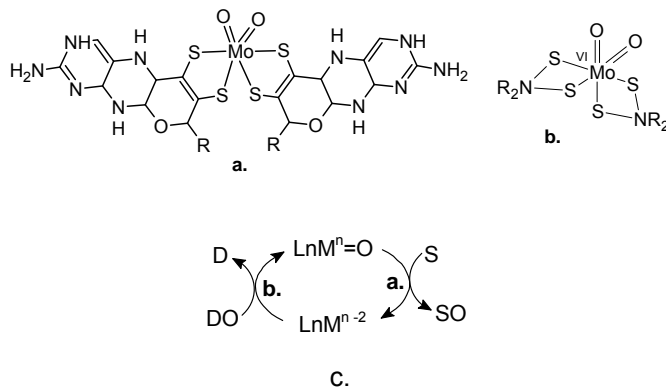
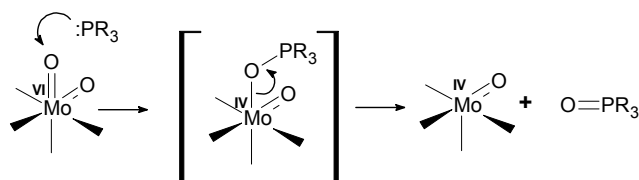


Figura 2. Dioxo-complejos de Mo(VI) con ligandos: **a.** Piranopterinditiolato; **b.** Ditiocarbamato. **c.** Transferencia de átomo de oxígeno catalizada por los centros MO₂.

Rappé y Goddard,[6,7,8] para enfatizar la importancia de la función MoO₂, introdujeron el concepto de “oxo-espectador”: además de la polaridad intrínseca de uno de los grupos Mo^{δ+}=O^{δ-}, es posible que el segundo enlace metal-oxo geminal le transfiera parcialmente densidad de carga, dándole un carácter de triple enlace del tipo Mo≡O⁺. Este proceso disminuye la basicidad del átomo de oxígeno terminal, haciéndolo más susceptible a ataques nucleofílicos.[10] En efecto, se ha propuesto que la oxidación de fosfinas terciarias, es iniciada por un ataque nucleofílico del par electrónico de la fosfina (:PR₃) hacia la unidad Mo=O, posiblemente por interacción con sus orbitales π* (esquema 2).[9,10]



Esquema 2. Oxo-transferencia hacia la trifenilfosfina.

Otra propuesta para explicar cómo es favorecida la salida de un átomo de oxígeno a partir de la unidad MoO₂, es la transferencia de electrones hacia el grupo Mo=O a partir de una molécula análoga “vecina” (figura 3). Este “efecto de proximidad” es propuesto por el profesor Arzoumanian, [11,12] con base en sus trabajos sobre la capacidad oxidativa de complejos del tipo Mo(O)₂(CN)₄⁻. [12]

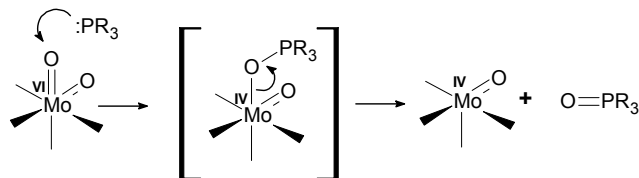


Figura 3. “Efecto de proximidad”

Agrifoglio y Arzoumanian también observaron que se favorece la entrega del oxígeno estructural a la trifenilfosfina con complejos del tipo Mo(O)₂X₂(2,2'-bipiridinas-4,4'-disustituidas),[11,13] debido a la alta densidad electrónica generada por el ligando bipyridínico, alrededor de la esfera de coordinación del Mo(VI) (figura 4). Su capacidad de

oxo-transferencia es 300 veces superior a la de complejos análogos iónicos, y se logró la oxidación selectiva de sustratos orgánicos como: olefinas, aril-alcanos, alcoholes primarios y secundarios, entre otros. Estructuralmente se determinó que estas ventajas son también consecuencia de un efecto *trans* de los ligandos bipyridínicos sobre el grupo Mo=O.[14-20]

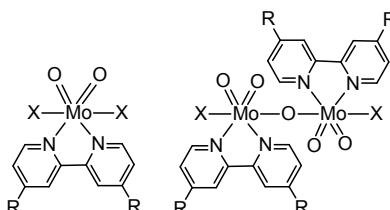


Figura 4. Mono y dímero de dioxo-Mo(VI): R= -H, -C(CH₃)₃, Cl, NO₂, -CO(OCH₃), COOH, COCl, etc.; X= Cl, Br, SCN.

Las propiedades estereoquímicas también juegan un papel importante en la actividad oxidativa. Los procesos estudiados en complejos con ligandos pequeños, como tiocarbamato (figura 2b), indican que éstos tienden a desactivarse por formación del dímero oxo-enlazado de Mo(V) por la reacción entre los centros Mo(VI) y Mo(IV) (ii, figura 5: reacción de auto-oxidación/reducción).[21,22] Estos μ -oxo-complejos de Mo(V) son termodinámicamente estables e inactivos oxidativamente. En las Mo-enzimas los centros de Mo(VI, IV) mononucleares son protegidos por la estructura proteica que los aísla, previniendo la formación de los dímeros oxo-enlazados. [1-3]

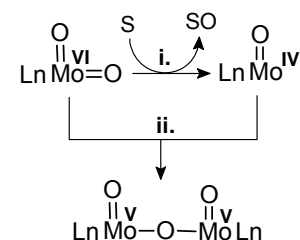


Figura 5. **i)** Transferencia de un átomo de oxígeno. **ii)** Consecutiva formación del dímero μ -oxo-Mo(V) inactivo. L= tiocarbamato (n= 2), tiociano (n= 4).

En efecto, se observó una drástica disminución de la formación de dímeros inactivos de Mo(V) empleando sustituyentes voluminosos, como grupos *tert*-butil, en las posiciones 4 y 4' de los ligandos bipyridínicos (figura 4).[13] Por otro lado, para simular el papel protector

del andamiaje proteico, también se han soportado o encapsulado dioxo-complejos en diferentes matrices inorgánicas: silicatos,[23,24,25] zeolitas, hidrotalcitas[26,27] y óxido de titanio (IV) (figura 6).[28,29] Con estos sistemas se han alcanzado niveles catalíticos en la oxo-transferencia, pero es indispensable el empleo de agentes de transferencia de oxígeno (DO, fig. IIc), como: el iodosilbenceno (PhIO), el peróxido de hidrógeno (H₂O₂), el *tert*-butilhidroperóxido (*t*-ButOOH), sulfóxidos (DMSO) y N-óxidos.

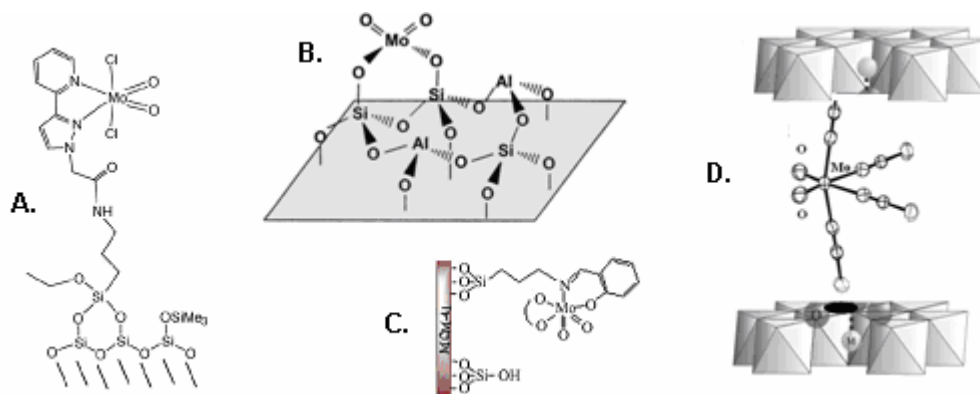


Figura 6. Inmovilización de dioxo-complejos de Mo(VI) sobre matrices inorgánicas.

El empleo del oxígeno molecular (O₂) como agente de transferencia de oxígeno, para la “respiración” del dioxo-complejo, es de gran relevancia científica y tecnológica hoy en día. En la actualidad, se emplean diferentes óxidos metálicos: VOPO₄, Ti₂O₃, Li₂O₃, MoO₃/Al₂O₃, etc., en procesos de oxo-transferencia, pero se requiere la activación del O₂ en condiciones extremas de presión y temperatura.[30]

Para la activación del O₂ en condiciones ambientales, en nuestro laboratorio (CICAT-UIS) se han empleado catalizadores bio-inspirados en el citocromo P-450: sistemas que excitan reductivamente el oxígeno molecular a partir de un flujo electrónico (O₂ + e⁻ → O₂^{•-}).[31] Por ejemplo: ftalocianinas (FcM), o porfirinas metálicas (PoM), inmovilizadas sobre α -fosfato de zirconio,[32] hidrotalcitas,[33] y zeolitas.[34] Además, foto-catalíticamente se ha utilizado el TiO₂ puro [35,36] y sensibilizado (con FcM, PoM, complejos de Ru(II) [37,38,49]) en la foto-generación de carga para la formación del O₂^{•-},[39,40] en la degradación de contaminantes orgánicos. [41-48]

En términos generales, es posible alcanzar un mejoramiento en la actividad del centro catalítico (Mo=O) con respecto a los compuestos biomiméticos precedentes, mediante: **i)** la protección los centros metálicos (Mo(VI), Mo(IV)) de la formación del dímero inactivo, **ii)** aumentando la densidad electrónica alrededor de la esfera de coordinación del Mo, y **iii)** activando reductivamente el O₂ como agente oxodonor.

Por tanto, en el presente trabajo se realizó la funcionalización de la superficie del TiO₂ con complejos del tipo dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo(VI) con el objeto de aislar y proteger los centros de Mo (sistema MoO₂/TiO₂). Se empleó la luz ($\lambda \geq 380$ nm) para aprovechar la capacidad del semiconductor de foto-generar electrones y, presuntamente, facilitar la salida del oxígeno estructural, Mo=O (“efecto de proximidad”), y/o de foto-activar el O₂ para la regeneración del centro MoO₂, bajo condiciones ambientales.

2. MARCO DE REFERENCIA

Funcionalización del Dióxido de Titanio (IV)

2.1. Dióxido de Titanio(IV) como matriz semiconductor de soporte.

La selección del óxido de titanio(IV) se realizó con base en la química de su superficie y sus propiedades foto-catalíticas. Es un semiconductor tipo-*n* que puede tener tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brokita, dependiendo del proceso para su obtención. Es de fácil adquisición comercial (TiO₂ Degussa P25, Degussa F387, TiO₂ Hombikat UV100, etc.) y se puede preparar por metodologías sol-gel,[50] mediante procedimientos oxidativos con tratamiento calorífico, deposición en fase vapor, entre otros.[51,52,53]

De todos, el TiO₂ Degussa P25 (TiO₂-P25) es el más empleado en procesos de foto-generación, separación y transporte de cargas. Es una mezcla de las fases anatasa y rutilo, en una relación 4:1, respectivamente. Esta mezcla exhibe una mayor foto-actividad que cada una de sus fases puras,[54,55,56] reflejando un efecto sinérgico entre ellas en la generación de electrones cuando actúa en la región U.V. del espectro electromagnético (figura 7A). Además, es una matriz de referencia para evaluar las eficiencias de nuevos foto-catalizadores semiconductores. [57,58]

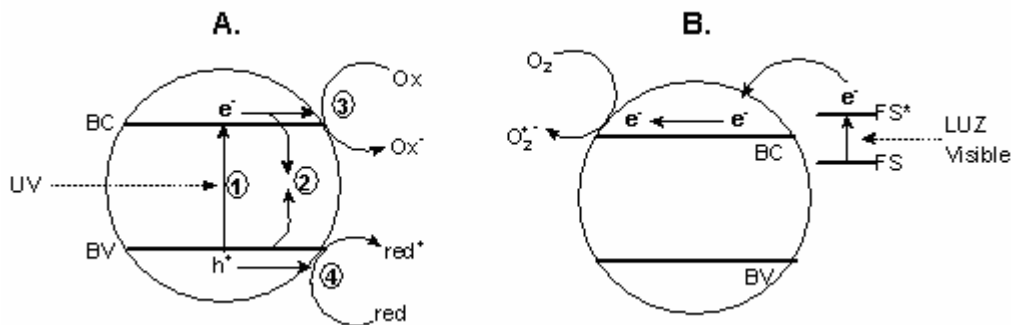


Figura 7. A. Pasos iniciales en el mecanismo Foto-electroquímico: 1. Transferencia de carga por efecto de la luz UV. 2. Recombinación del par (e^-/h^+), liberación de calor. 3. Iniciación de la ruta reductiva por un electrón en la banda de conducción (BC). 4. Iniciación de la ruta oxidativa por un hueco en la banda de valencia (BV). **B.** Foto-sensibilización del TiO₂.

Cuando el TiO₂-P25 es iluminado con fotones de energía igual o superior a la diferencia entre las bandas de Valencia (BV) y de Conducción (BC), se producen pares de electrones libres y huecos (TiO₂(e⁻/h⁺)), los cuales se disocian como foto-electrones libres en la BC (TiO₂(e⁻)) y foto-huecos en la BV (TiO₂(h⁺)), $\Delta E(\text{band-gap}) = 3.2 \text{ eV}$ ($\lambda \cong 380 \text{ nm}$, figura 7A). Proceso que se ha empleado en la remediación ambiental (del agua y el aire), 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.[36,37,48]

Por otro lado, la foto-sensibilización del TiO₂ con colorantes organometálicos (FS, figura 7B) ha sido efectiva para extender su uso a la luz visible ($\lambda \geq 400 \text{ nm}$). [59,41] En estos sistemas (FS/TiO₂) se ha demostrado la capacidad de la matriz de transportar electrones, inyectados desde el sensibilizador foto-excitado (FS*) ($\lambda \geq 500 \text{ nm}$), hacia compuestos electro-aceptores como el O₂ para generar O₂^{•-} (figura 7B).[36]

La química de su superficie ha permitido el anclaje de estos sensibilizadores (FS). Luego de su hidroxilación a través de la quimisorción disociativa del H₂O, en ella se forman dos tipos de grupos OH : **i**) aquellos en que el oxígeno está unido a un átomo de titanio (grupo A, figura 8) y **ii**) en donde el oxígeno está unido a dos átomos de titanio (grupo B).[58]

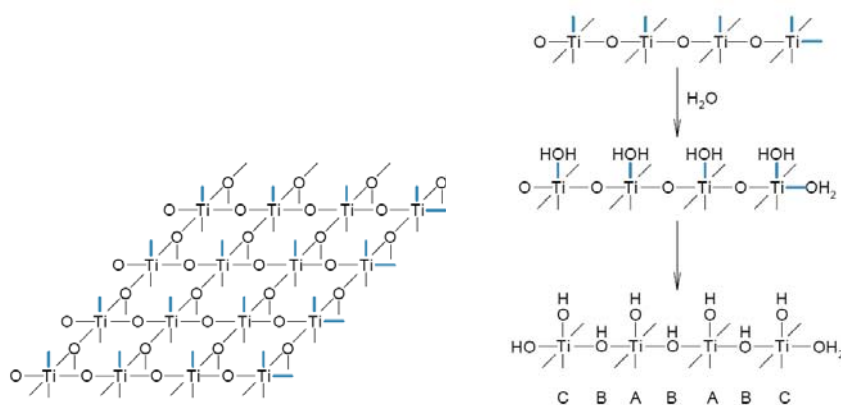


Figura 8. Superficie (001) de dióxido de titanio(IV), y esquema simplificado de su hidroxilación a través de la quimisorción disociativa del agua.

El grupo A, llamado también “titanol”, [36] es el que le da a la superficie el carácter anfotérico cuando está en suspensión en el agua y experimenta el equilibrio ácido-base de la siguiente forma: ⁱ



Por tanto, el pH que corresponde a la carga cero (pH_{zpc}) estará dado por el promedio de los pK_a 's superficiales:

$$\text{pH}_{ZPC} = \frac{1}{2} (\text{pK}_{a1}^s + \text{pK}_{a2}^s) \quad (3)$$

Para el TiO_2 Degussa-P25,[35] se ha determinado un $\text{pH}_{zpc} = 6.25$. De esta forma, las interacciones entre la superficie y ligandos catiónicos serán favorecidas a un pH alto mientras se cumpla que $\text{pH} > \text{pH}_{zpc}$. Mientras que las interacciones con ligandos aniónicos, se favorecerán con bajo pH, sólo si $\text{pH} < \text{pH}_{zpc}$. Estas propiedades han permitido que sustratos electro-donantes (por ejemplo: Cl^- , SO_3^{2-} , HCO_2^- , CH_3CO_2^- , $\text{ClCH}_2\text{CO}_2^-$, ArCO_2^- , etc.) y electro-aceptores (por ejemplo: HSO_4^- , ClO_3^- , IO_4^- , etc.) sean soportados por reacciones de sustitución en la superficie del TiO_2 .

2.2. Funcionalización del TiO_2 con ligandos 2,2'-bipiridínicos.

La inmovilización de compuestos orgánicos, e inorgánicos, sobre la superficie de diferentes tipos de matrices se ha logrado mediante: enlaces covalentes, interacciones electrostáticas, fisisorción, atrapamiento en cavidades, e interacciones hidrofóbicas, (figura 9).[48] Se ha demostrado que el anclaje covalente es el de mayor estabilidad: en condiciones oxidativas fuertes (que involucra la presencia de radicales) y bajo irradiación UV-vis (figura 9a).

ⁱ En donde pK_{a1}^s es el log. negativo de la constante de acidez de la primera disociación ácida de la superficie (ec. 1) y pK_{a2}^s es el log. negativo de la constante de acidez de la segunda disociación ácida (ec. 2).

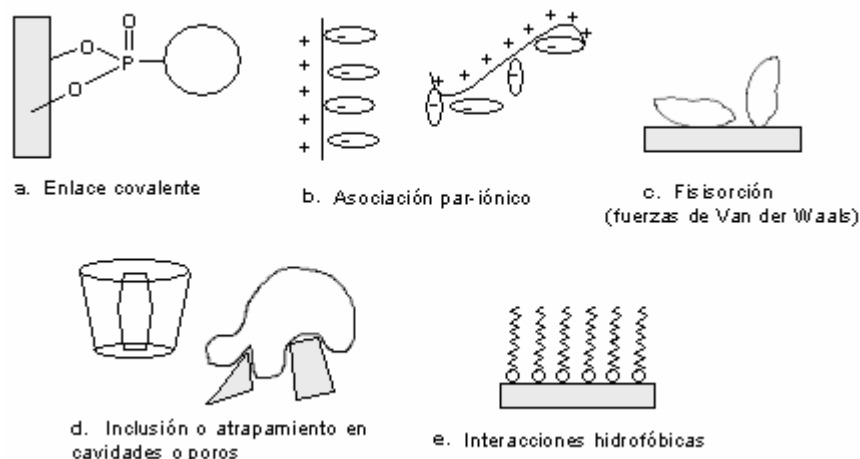


Figura 9. Representación esquemática de las formas en que se ha soportado un ligando sobre matrices inorgánicas.

En nuestro caso, para la formación del sistema $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (**D**, Fig. 10), la selección del conjunto: *ligando/grupo-conector* (**A**, fig. 10) se realizó de acuerdo con los siguientes parámetros. El *ligando* debe ser **i**) derivatizado con grupos estables (*conector*), que permitan la formación de enlaces covalentes con la superficie del semiconductor (**C**, fig.10). **ii**) Que esté en capacidad de generar dioxo-complejos libres, con capacidad de oxo-transferencia (**B**) y, **iii**) que puedan servir como agente de transferencia electrónica.

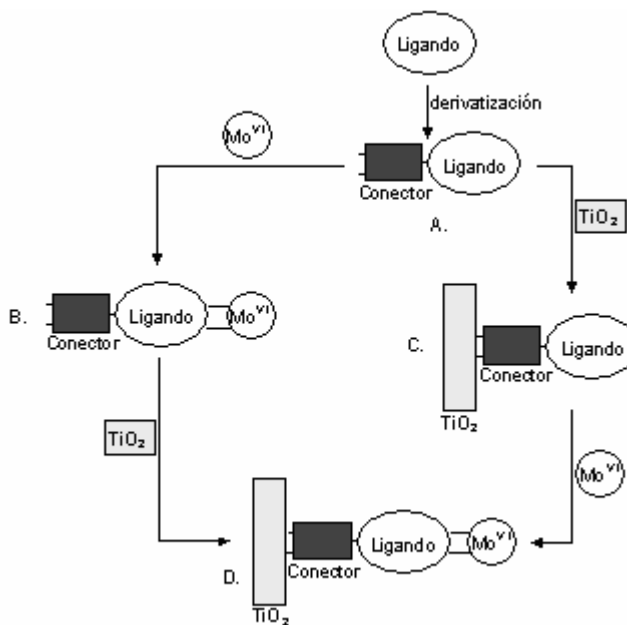


Figura 10. Conexión covalente entre el dioxo complejo y el TiO_2 , por medio del conjunto ligando-conector.

En la funcionalización de la superficie del TiO_2 se han empleado ligandos con sustituyentes como el carboxílico (**B**, fig. 11),[60-64] fosfonato (**A**, fig. 11),[65-67] amido (**C**, fig. 11) y silil (**D**, fig. 11).[68,69] Además, sus derivados como ésteres, cloruros de ácido, sales carboxilato, etc. En la figura 12 se plantean los modos de unión para el grupo carboxil,[61,60] la prevalencia de cada uno de ellos depende de la estructura del ligando, el tratamiento sobre la superficie y el pH.

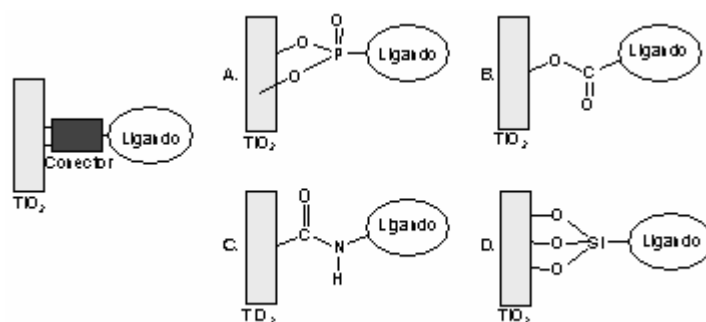


Figura 11. Modos de anclaje covalente empleados para la modificación de la superficie del TiO_2 .

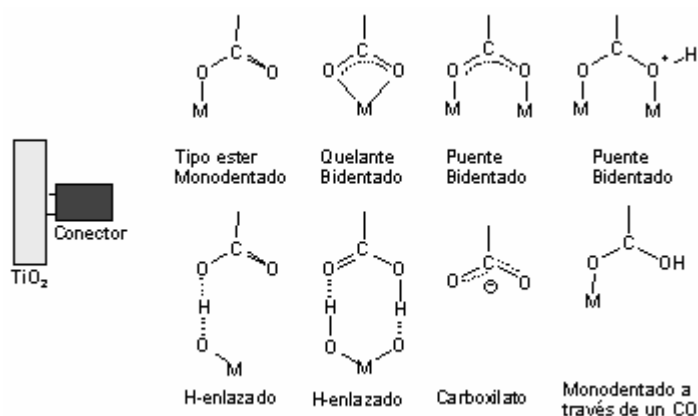


Figura 12. Enlaces típicos observados para los grupos $-\text{COOH}$ sobre la superficie del TiO_2 .

Mosier y colaboradores[36] realizaron la quimisorción de algunos derivados del benceno (ácido benzoico, ácido ftálico, entre otros) sobre el TiO_2 , en una suspensión: $\text{TiO}_2/\text{agua}/\text{metanol}/\text{ligando}$ a $\text{pH} = 3.6$ ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$). Su caracterización mostró las formas monodentada tipo éster y bidentadas en la interfase ligando/matriz. Los resultados

mostraron que la funcionalización de la superficie del TiO₂ acelera drásticamente la velocidad de transferencia de electrones foto-generados desde la BC hacia electro-aceptores en solución (metil-viológeno, ó O₂). Resaltándose la importancia del anillo aromático en favorecer esta transferencia y la estabilidad que brinda el tipo enlace químico.

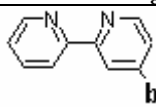
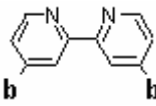
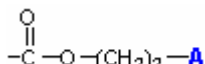
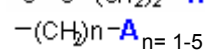
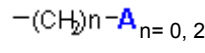
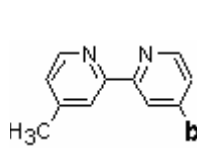
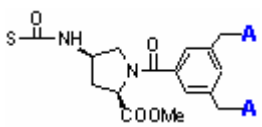
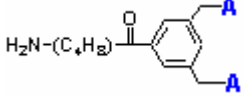
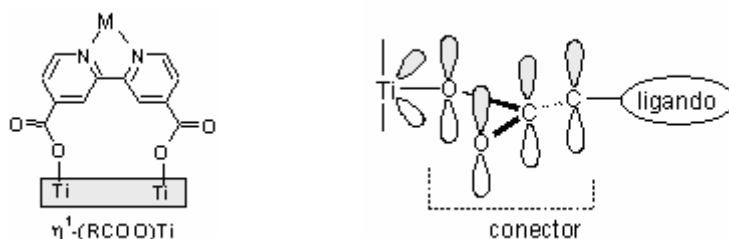
Sensibilizador o ligando	Sustituyente (b)	Conector (A)	MO _n	Ref.
	-CH ₂ CH ₂ -	-SiCl ₃	SnO ₂	[60]
		-SiCl ₃	SiO ₂	[66]
		-COOH	TiO ₂	[70]
		-P(O)(OEt) ₂	TiO ₂	[63]
	-	-P(O)(OH) ₂	TiO ₂	[71]
		-P(O)(OH) ₂	TiO ₂	[76]
		-P(O)(OH) ₂	TiO ₂	[76]

Tabla 2. Ligandos bipyridínicos que se han empleado en el anclaje de complejos sensibilizadores.

En este contexto, los derivados de la 2,2'-bipiridina (2,2'-bp) son los ligandos más comunes en procesos de foto-transferencia de electrones hacia el TiO₂. [60,61,69] Son heterociclos conjugados N-donadores empleados en la síntesis de catalizadores di, tri, tetra y en general polinucleares, usados en procesos catalíticos redox (complejos de Mo(VI), W(VI), Ru(II), Ln(III), etc.). [11,18,49,77-80] La derivatización de la 2,2'-bp permite la selección de un amplio rango de grupos de sustituyentes, que pueden servir como conectores del sistema ligando/TiO₂.



Esquema 3. Representación esquemática de la interacción entre orbitales del TiO₂ y el grupo conector.

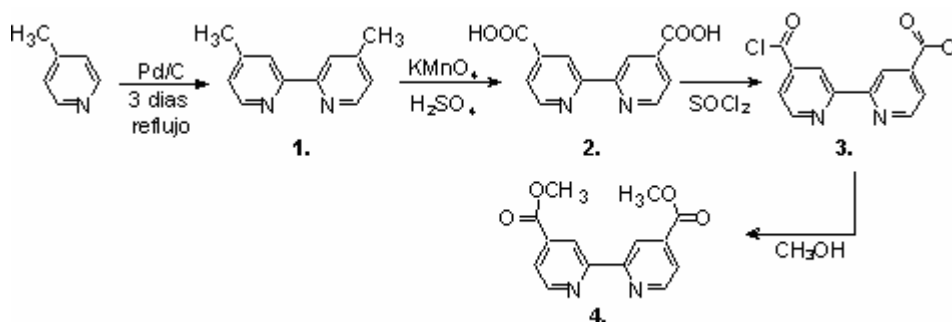
En la tabla 2 se muestran algunos de los compuestos usados en la funcionalización de la superficie el TiO_2 , con grupos del tipo: $-\text{COOH}$, $-\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$, $-\text{P}(\text{O})_2(\text{OH})_2$ y $-\text{SiCl}_3$. El diácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridínico es ampliamente utilizado como medio de anclaje de foto-sensibilizadores por enlaces tipo éster mono o bidentado (esquema 3).[69,77-80] Se ha logrado que los grupos carboxilato estén directamente coordinados con los titanios de la superficie, por medio de un contacto íntimo entre el sensibilizador y el semiconductor. Un contacto a nivel de orbital molecular que garantiza la estabilidad química y la transferencia electrónica hacia, o desde, la matriz semiconductor. Esta unión hace que el conjunto: *ligando*(bipiridina)/*conector*(COOH), cumpla con los requerimientos para el soporte del complejo de Mo(VI) en el semiconductor.

Por tanto, en la primera etapa del presente trabajo se llevó a cabo el anclaje del 4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina sobre TiO_2 -Degussa P25 (sistema bp/ TiO_2) y su evaluación estructural. Posteriormente, se realizó la inmovilización de la unidad MoO_2 para la formación del sistema $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxilato-2,2'-bipiridina})/\text{TiO}_2$ ($\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$).

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

3.1 Anclaje y caracterización de la 4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina sobre TiO₂-P25.

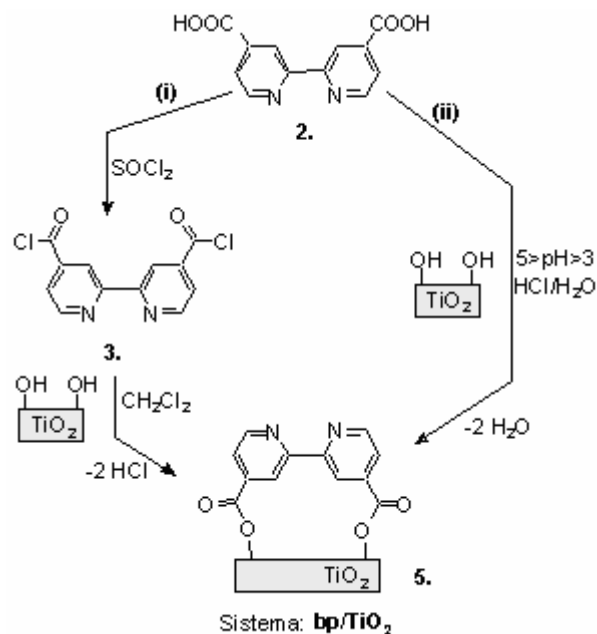
Los ligandos 2,2'-bipiridínicos de partida (**1-4**) fueron obtenidos de acuerdo con la ruta especificada en el esquema 4. La síntesis del 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (**1**, dm-bp) se realizó por acoplamiento reductivo de la 4-picolina, de acuerdo con Le Bozec.[18,75]



Esquema 4. Procedimiento empleado para la síntesis de la 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (**4**)

Las bipiridinas **1**, **2** y **4** fueron totalmente caracterizadas por espectroscopia IR y RMN-¹H (ver parte experimental). El diácido **2** fue empleado como compuesto de partida para la funcionalización del TiO₂, siguiendo dos rutas preparativas (esquema 5). La ruta **i** es un proceso de dos pasos llevados a cabo en fase orgánica: el primero es la preparación *in-situ* del 4,4'-di(carbonil cloruro)-2,2'-bipiridina (**3**) y su “esterificación” con los grupos titanol (Ti-OH) superficiales. Este es un procedimiento análogo al sugerido por Wright y colaboradores.[49]

En la ruta **ii**, el anclaje se realizó por interacción entre el TiO₂ y una solución de H₂O/diácido(**2**) a pH entre 3 y 5. Es una metodología clásica para la sensibilización del TiO₂, empleando complejos organometálicos con ligandos análogos a **2**.



Esquema 5. Procedimientos empleados para el soporte del diácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (**2**) sobre la superficie del TiO₂.

La caracterización del sistema bp/TiO₂ (**5**) se realizó por espectroscopia IR(KBr) y más profundamente por espectroscopía RMN de estado sólido: ¹³C y ¹⁵N.ⁱⁱ Con propósitos comparativos, los ligandos libres **2** y **4** también fueron analizados bajo estas metodologías, además, el estudio de **2** se hizo en una mezcla mecánica con TiO₂ (TiO₂ + **2**). Durante el análisis por IR (KBr), el background de los sistemas que involucran al semiconductor se realizó con una mezcla TiO₂/KBr (15 % p/p).

En el sólido obtenido por la ruta **ii** se observan dos nuevas bandas fuertes a 1570 y 1520 cm⁻¹ (figura 13B), presumiblemente por las $\nu_{\text{asim.}}$ del ión CO₂⁻, producto de la asociación par-iónico con el Ti⁴⁺ superficial.[78] Sin embargo las $\nu(\text{C}=\text{O})$ no variaron con respecto al diácido **2** (1717cm⁻¹, figura 13A). Además, no se determinaron cambios en los espectros RMN-¹³C CP/MAS del sistema TiO₂ + **2** antes y después del tratamiento en medio acuoso (figura 13D). Por tanto, bajo este procedimiento se obtuvo una fisorción del diácido **2** sobre la superficie del semiconductor.

ⁱⁱ Las condiciones para los análisis por RMN de estado sólido están especificadas en la parte experimental.

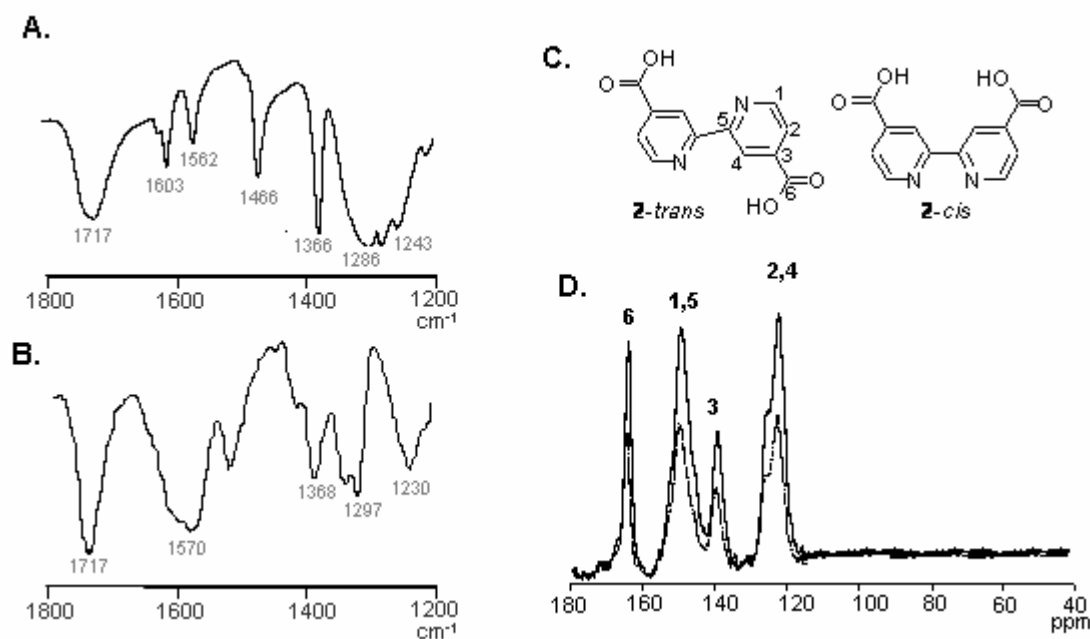


Figura 13. [A, B]: Espectros IR de TiO₂ + 2 antes (A) y después (B) del tratamiento en medio acuoso (ruta ii, esquema 5). [C]: Conforméromos del diácido 2. [D]: Espectros RMN-¹³C CP/MAS de TiO₂ + 2 antes (—) y después (---) del tratamiento en medio acuoso (ruta ii, esquema 5).

Por el contrario, en los espectros del sistema bp/TiO₂ (5) obtenido en medio orgánico (ruta i, esquema 5) se determinaron algunos cambios. En la figura 14 se comparan los espectros IR del diácido 2(A), el éster 4(B) y el sistema bp/TiO₂ 5(C). Entre las bandas de tensión de los enlaces C-N y C-C piridínicos (fig.14), no se observaron cambios relevantes (1560-1600 cm⁻¹). Mientras que las señales del grupo carbonilo de 4 (-C(O)OCH₃) y del bp/TiO₂ (5) sufren el mismo desplazamiento hasta 1731 cm⁻¹, con respecto al diácido 2 (1717 cm⁻¹). Este desplazamiento y la ausencia de las $\nu_{\text{asim.}}$ del ión carboxilato (CO₂⁻), muestra la presunta presencia de la forma tipo “éster” monodentado (-C(O)-O-Ti), como único modo de enlace para bp/TiO₂ (5).

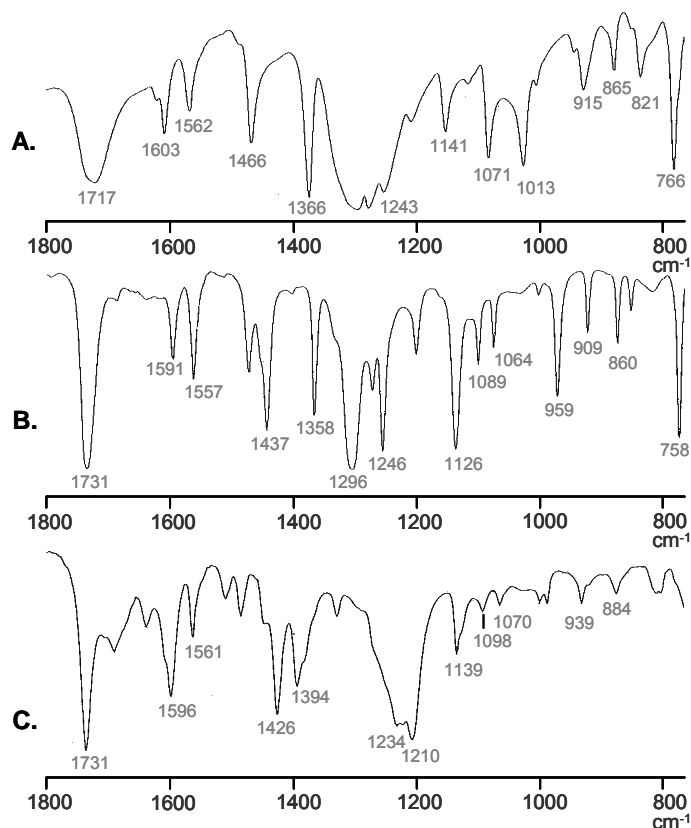
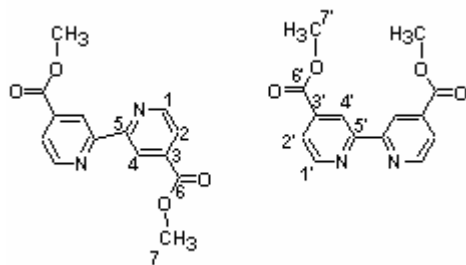


Figura 14. Espectros IR (KBr) de los compuestos: diácido (**2**), diéster **4** y del Sistema bp/TiO₂ (**5**); luego de seguir el procedimiento expuesto en la ruta **i**, esquema 5

El espectro de RMN-¹³C CP/MAS del diéster **4** (figura 15A) muestra señales duplicadas por la resonancia de cada uno de sus carbonos, producto de una mezcla de los conformeros *trans* y *cis*. Mientras que, en el espectro ¹³C del diácido **2** (figura 15B) se observa una disminución (a la mitad) de las señales de los carbonos C-1 a C-6, con respecto al diéster **4** (115-170 ppm). Esto se debe a que el conformero del diácido: *trans*-4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridínico (**2-trans**, figura 13C) es el más estable en estado sólido.[81] Mientras que, para bp/TiO₂ (**5**, figura 15C), aparecen nuevas señales con respecto a las del diácido **2** (en la misma región). Presuntamente por la formación de conformeros (“*cis-trans*”) análogos a los observados en el diéster **5**, pero para la bipiridina soportada sobre la superficie del TiO₂.



Conformeros *cis* y *trans* de la 4,4-dicarboximetil-2,2'-bipiridina (**17**).

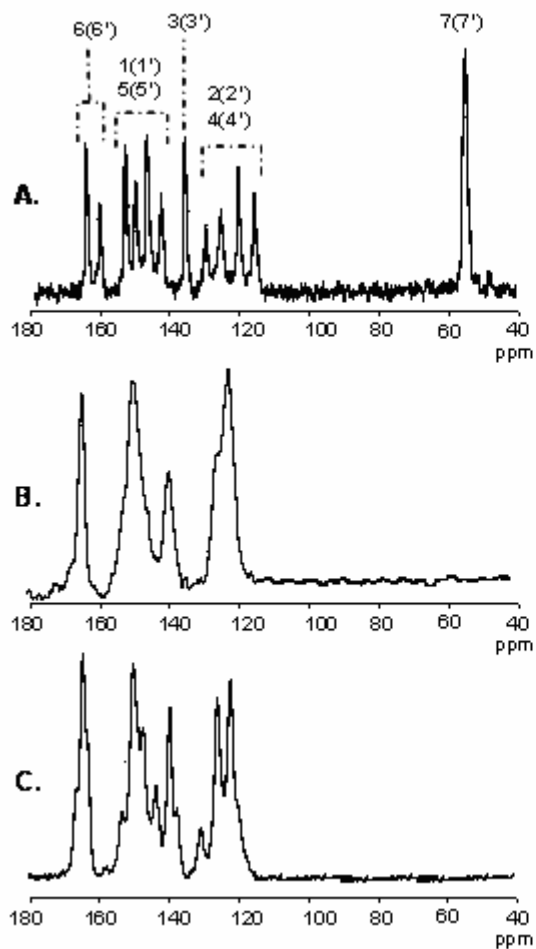


Figura 15. RMN-¹³C CP/MAS de los compuestos: **4**(A), **2**(B) y **5**(C).

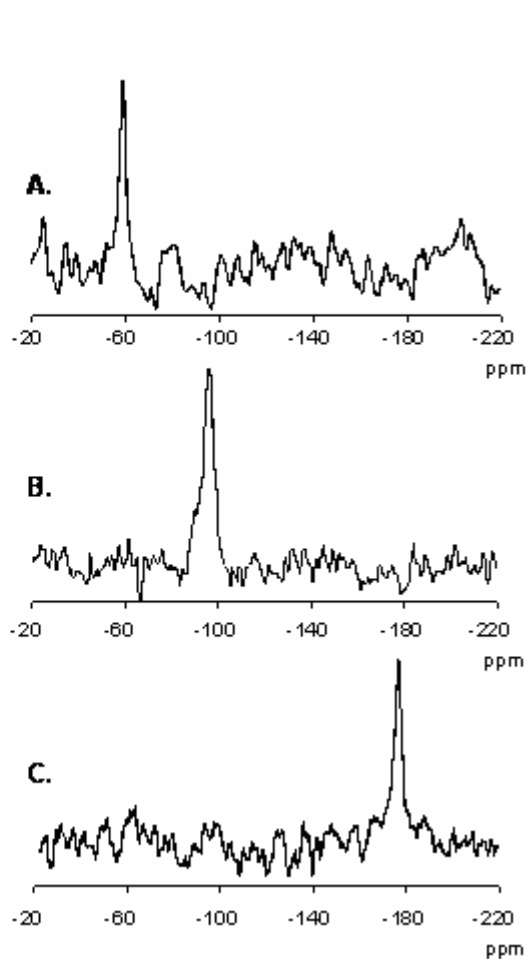


Figura 16. RMN-¹⁵N CP/MAS de los compuestos: **4**(A), **2**(B) y **5**(C).

Trabajos basados en cálculos teóricos (DFT, INDO, etc...) y procedimientos espectroscópicos (NEXAFS, XPS, etc...) han estudiado la geometría conformacional del ácido Bi-isonicotínico (**2**) soportado sobre diferentes superficies de TiO₂ (anatasa o rutilo).

[82,83,84] Se plantea la existencia de conformeros especiales con la siguiente forma: **i)** con los anillos piridínicos “co-planares” (figura 17A), y **ii)** con un ángulo de torsión en sentido opuesto hasta de 25°, (figura 17B). En ambos casos pueden tener una inclinación hasta de 44°, con respecto a la dirección cristalográfica de la superficie. Por tanto, es posible tener diferentes conformeros bipiridínicos en el sistema bp/TiO₂ (**5**), análogos a los propuestos por la literatura (figura 17C), y que el método ¹³C de sólidos los pueda diferenciar.

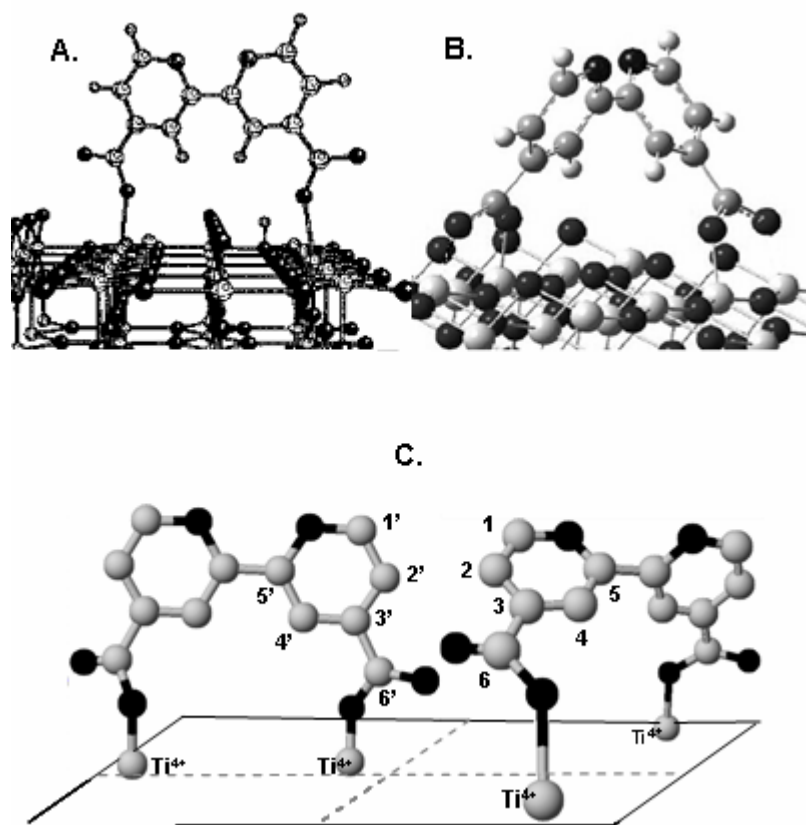


Figura 17. Conformeros propuestos por la literatura en el anclaje del diácido **2** sobre diferentes tipos de TiO₂.

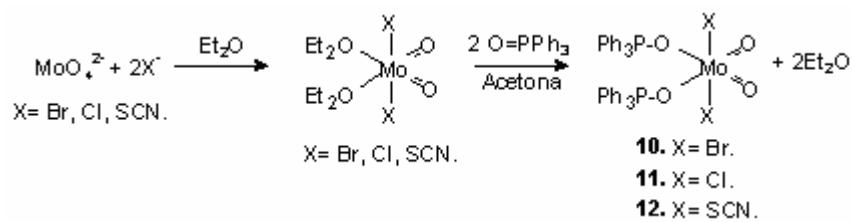
Finalmente, en la figuras 16 (A-C) se comparan los espectros de RMN-¹⁵N CP/MAS de los compuestos **2**, **4** y bp/TiO₂ (**5**). La gran diferencia en los desplazamientos químicos entre el diéster **4** (\cong -60 ppm, figura 16A) y el bp/TiO₂ (**5**, \cong -180 ppm, figura 16C) muestra la

fuerte influencia de la red estructural del semiconductor sobre los núcleos de N, piridínicos. Finalmente, la ausencia de señales alrededor de -100 ppm en **5** (figura 16C), demuestra que no se encuentra el diácido libre (**2**) contaminando el sistema bp/TiO₂ (**5**).

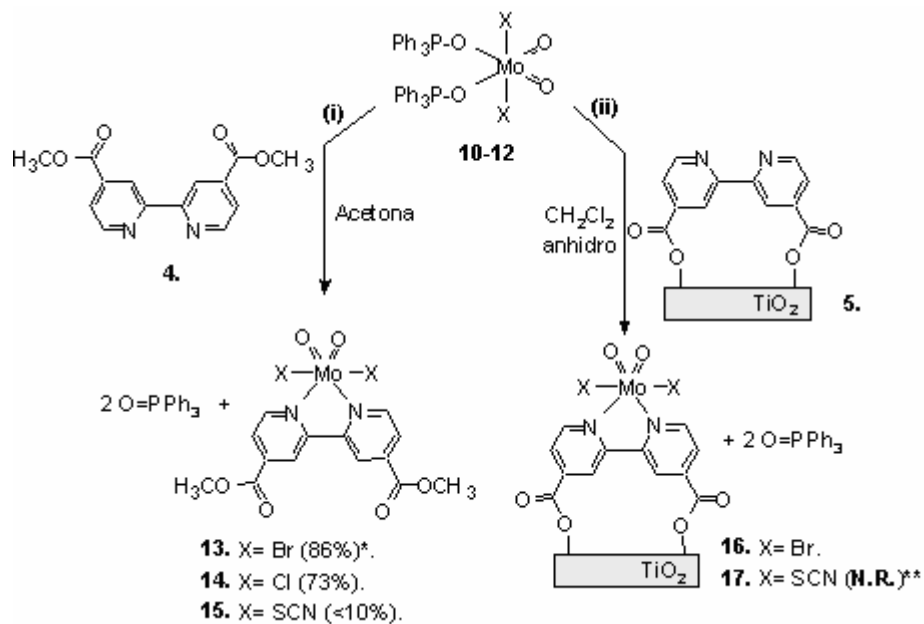
En conclusión, el proceso de soporte del diácido (**2**) en medio acuoso (ruta **ii**, esquema 5) llevó a la fisisorción por asociación par-ión entre el ligando y el Ti⁴⁺ superficial. Mientras que en el proceso en fase orgánica (ruta **i**, esquema 5), se funcionalizó químicamente la superficie del TiO₂ (Degussa P25) con la 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina. Presumiblemente, por medio de enlaces tipo “éster” monodentado (COOTi⁴⁺). Además, los análisis por espectroscopía RMN-¹³C de sólidos muestran la presencia de conformeros espaciales de la bipiridina, en el sistema bp/TiO₂.

A continuación se realizó la inmovilización y evaluación estructural de los complejos de dioxo-dibromo de Mo(VI) sobre el TiO₂ (Degussa P-25) por quelación con el sistema bipi/TiO₂ (**5**). Como referencia estructural, se sintetizaron los dioxo-complejo libres con el ligando 4,4'-dicarboximetil-2,2'-bipiridina (**5**).

En forma análoga, en este trabajo se llevó a cabo la síntesis y caracterización de una nueva serie de complejos del tipo $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{X}_2(\text{O}=\text{PPh}_3)_2]$; X= Br (**10**), Cl (**11**), SCN (**12**), esquema 7], por variación de la metodología sugerida por la literatura.[11,13,18] Fue evaluada la reactividad de sus ligandos di(óxido de trifenilfosfina) frente a la sustitución por el 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (**4**) para la obtención de los complejos **13-15**, y frente al sistema bp/ TiO_2 (**5**), esquema 8.



Esquema 7. Procedimiento seguido para la obtención de los dioxo-complejos de molibdeno (VI) (**10-12**)



Esquema 8. Procedimientos seguidos para la obtención de los dioxo-complejos de molibdeno (VI) libres (ruta i) y soportados sobre TiO_2 (ruta ii). * rendimiento (%);** No reaccionó.

Los espectros IR(KBr) de **10-12** mostraron las bandas $\nu_{\text{asim}}(\text{Mo}=\text{O})$: 945 cm^{-1} y $\nu_{\text{sim}}(\text{Mo}=\text{O})$: 900 cm^{-1} de la unidad MoO_2 que son influenciadas por los ligandos Br^- , Cl^- y

SCN⁻ (tabla 3). Las vibraciones correspondientes a la fosfina (1438, 1184, 1120, 1071 cm⁻¹) sufren cambios leves al coordinar con el Mo(VI) (1437, 1156, 1136, 1121, 1085 cm⁻¹). Por otro lado, en los complejos **12** y **15** se observan las $\nu(\text{SCN})$ alrededor de 2022 cm⁻¹.

No	Complejo	I.R. (cm ⁻¹)			
		$\nu:\text{Mo}=\text{O}$	$\nu:\text{SCN}$	$\nu:\text{C}=\text{O}$	$\nu:\text{OPPh}_3$
-	(C ₆ H ₅) ₃ PO	-	-	-	1438, 1184, 1120, 1071
10	Mo(O) ₂ Br ₂ [(C ₆ H ₅) ₃ PO] ₂	945, 913	-	-	1437, 1174, 1146, 1121, 1089
11	Mo(O) ₂ Cl ₂ [(C ₆ H ₅) ₃ PO] ₂	945, 903	-	-	1437, 1171, 1145, 1120, 1088
12	Mo(O) ₂ (SCN) ₂ [(C ₆ H ₅) ₃ PO] ₂	937, 900	2022	-	1437, 1156, 1136, 1121, 1085
13	Mo(O) ₂ Br ₂ (4,4'-di-COOCH ₃ -2,2'-bipiridina)	945, 913	-	1734	-
14	Mo(O) ₂ Cl ₂ (4,4'-di-COOCH ₃ -2,2'-bipiridina)	950, 917	-	1731	-
15	Mo(O) ₂ (SCN) ₂ (4,4'-di-COOCH ₃ -2,2'-bipiridina)	940, 900	2023	1732	-

Tabla 3. Principales señales IR de los sistemas **10-15**.

En los complejos **13-15**, además de la presencia de las $\nu(\text{MoO}_2)$ y la desaparición de las $\nu(\text{OPPh}_3)$, se observan las bandas que corresponden al carbono carbonílico del di-éster (1734 cm⁻¹). Estos resultados muestran la formación de los monómeros Mo(O)₂X₂(4,4'-di(COOCH₃)-2,2'-bipiridina) que es corroborada por espectroscopía RMN-¹H. Los hidrógenos α , β y δ de los anillos de la piridina de **13-15** resuenan con corrimientos muy similares (alrededor de 9.70, 8.90 y 8.30 ppm), desplazamientos que coinciden con los reportados por la literatura.[18]

A partir de **10** y **12** (esquema 8), se evaluó la heterogenización de la unidad MoO₂ por interacción con el sistema 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina/TiO₂ (**5**). Su caracterización se realizó por las espectroscopías de: UV-visible reflectancia difusa (UV-RD), IR (KBr), RMN de estado sólido ¹³C y ¹⁵N. Como sistemas de referencia, los dioxo-complejos sin soportar **13** y **15** fueron analizados bajo las mismas metodologías.

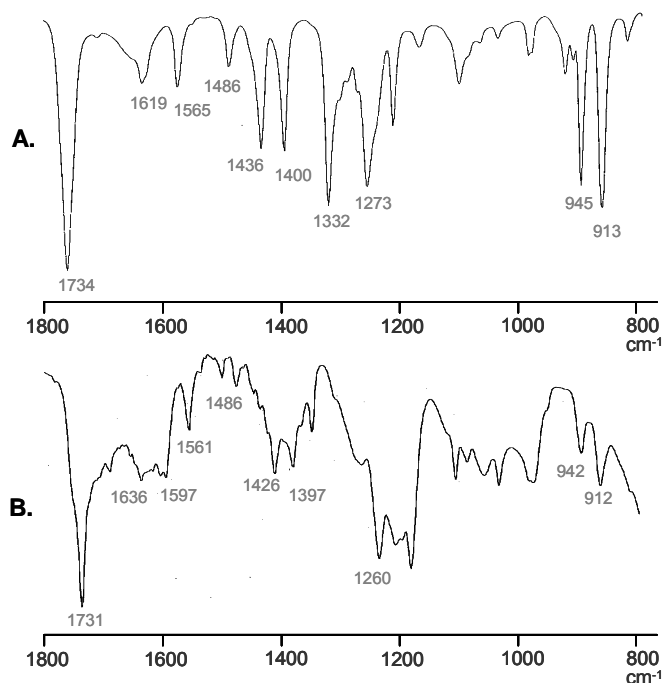


Figura 18. Espectros IR (KBr) de los sistemas: **13** (A) y **16**(B), esquema 9.

No se determinó reacción entre el complejo $\text{Mo}(\text{O})_2(\text{SCN})_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_2$ (**12**) y el sistema bp/ TiO_2 (**5**). Durante el análisis de IR no se observó la aparición de las $\nu(\text{MoO}_2)$ ($950\text{-}850\text{ cm}^{-1}$) y los cambios en $\nu(\text{C}=\text{O})$ de 1731 a 1719 cm^{-1} muestran la presunta desorción de la bipyridina durante el proceso. En efecto, los espectros de ^{13}C y ^{15}N mostraron las resonancias típicas del ácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridínico (**2**) cuando se encuentra en mezcla mecánica con el TiO_2 ($\text{TiO}_2 + \mathbf{2}$, figura 13 D).

En cambio, el sistema resultante de la reacción entre el $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_2$ (**10**) y bp/ TiO_2 (**5**), conservó las señales del $\nu(\text{C}=\text{O})$ del “éster” inorgánico (1731 cm^{-1}) y reveló la aparición de dos nuevas señales a 942 y 913 cm^{-1} (figura 18B), producto de la presencia de la unidad MoO_2 en el sistema bp/ TiO_2 . Señales análogas a las observadas en el dioxo-complejo libre (**13**) (figura 18A).

El espectro RMN- ^{13}C (CP/MAS) de **13** (complejo libre), mostró una disminución en las resonancias de cada uno de sus carbonos (C-1 a C-7, figuras 20A y 20B) con respecto al diéster **4**. Debido a la posible rotación del conformero *trans* de **4** al quelar con el metal central, gracias a la libertad que tiene el diéster en solución durante la reacción (figura 19).

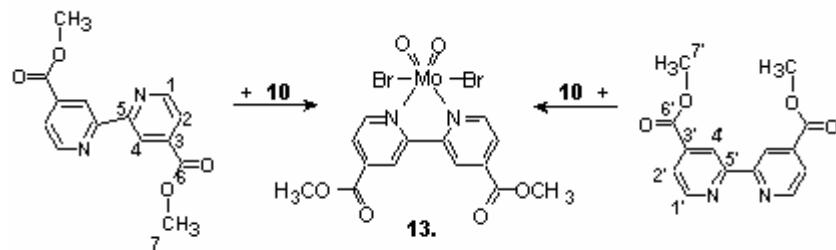


Figura 19. Interacción de los conforméros *trans* y *cis* del diéster-bipiridina (4) con el dioxo-complejo 10.

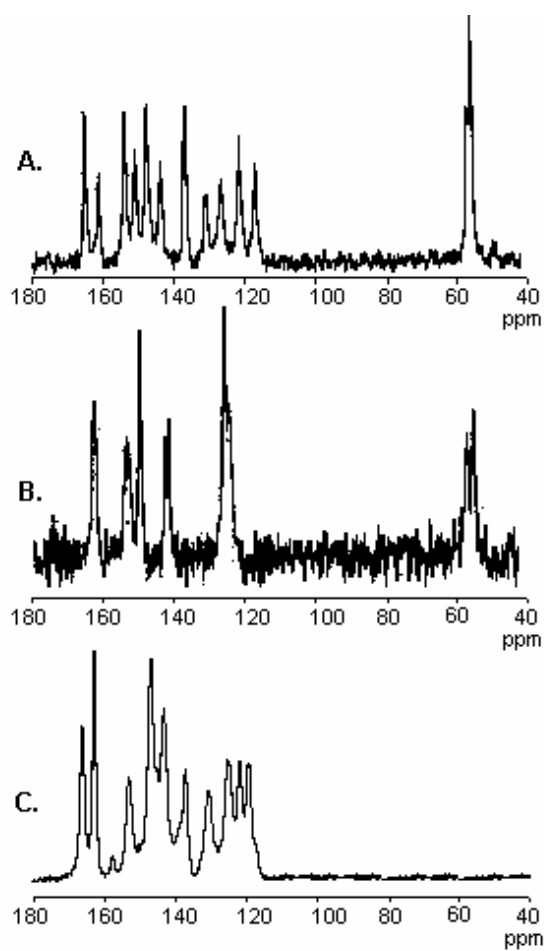


Figura 20. RMN- ^{13}C CP/MAS de los compuestos: 4(A), 13(B) y 16(C).

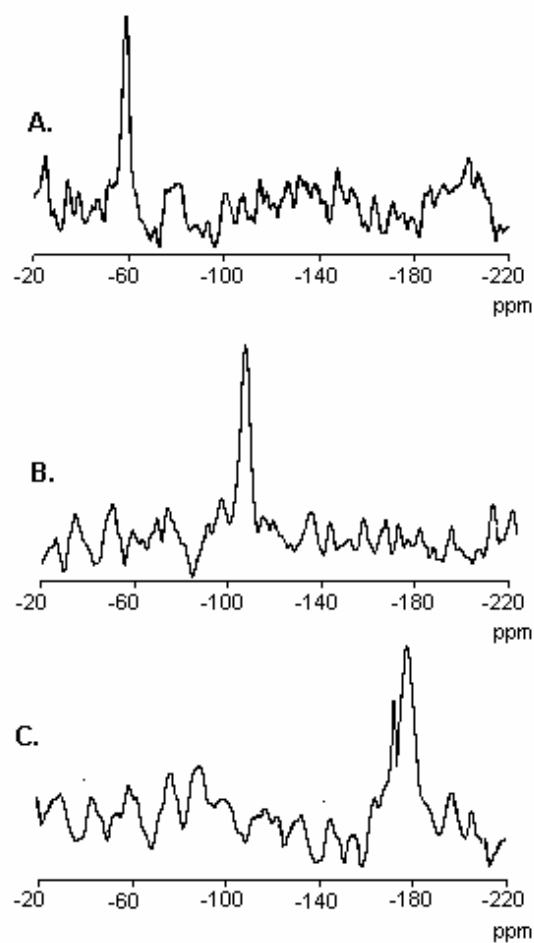


Figura 21. RMN- ^{15}N CP/MAS de los compuestos: 4(A), 13(B) y 16(C).

Libertad de rotación que no tienen los conformeros en **5** (bp/TiO₂), al estar anclados químicamente sobre la superficie del semiconductor. El espectro ¹³C (figura 20C) de **16** (MoO₂/TiO₂), muestra una reidencia en el aumento de señales, conservando las regiones de resonancia observados en todos los sistemas (**4**, **13** y **16**): C-2, C-4 (entre 115 y 135 ppm); C-3 (135-140 ppm); C-1, C-5 (143-155 ppm) y C-6 (160-170 ppm). Este aumento en el número de señales puede ser atribuido a la presencia de una mezcla entre el sistema **16** (MoO₂/TiO₂) con residuos de biperidina soportada sin formar el complejo (figura 22).

Los RMN-¹⁵N (CP/MAS, figura 21) confirman la generación del enlace N-Mo en el complejo libre (**13**, figura 21B) al desplazarse la señal del nitrógeno hasta -105,4 ppm. El espectro del sistema MoO₂/TiO₂ (**16**, figura 21C), muestra un $\delta \approx -180$ ppm, como consecuencia de un efecto combinado entre el átomo de Mo y la influencia de la matriz.

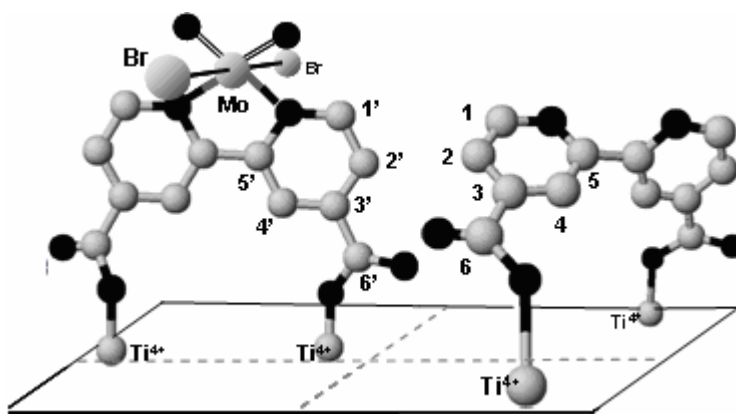


Figura 22. Dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxi-2,2'-biperidina) de Mo(VI) soportada sobre el TiO₂.

Finalmente, en la figura 23A se comparan los espectros de UV-vis de reflectancia difusa de: el TiO₂-P25 puro, el sistema bp/TiO₂ (**5**) y el sistema MoO₂/TiO₂ (**16**). En el espectro de MoO₂/TiO₂ se observa la aparición de una banda en 560 nm que corresponde a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ del grupo Mo=O, confirmando la presencia de la unidad MoO₂ (en la figura 23B se muestra el diagrama de OM para Mo(VI)O₂).

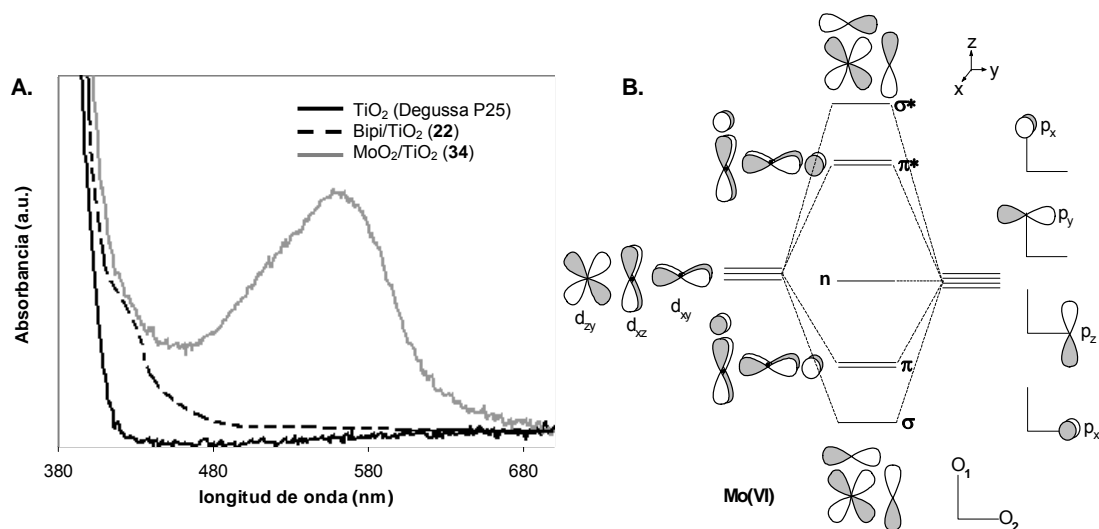
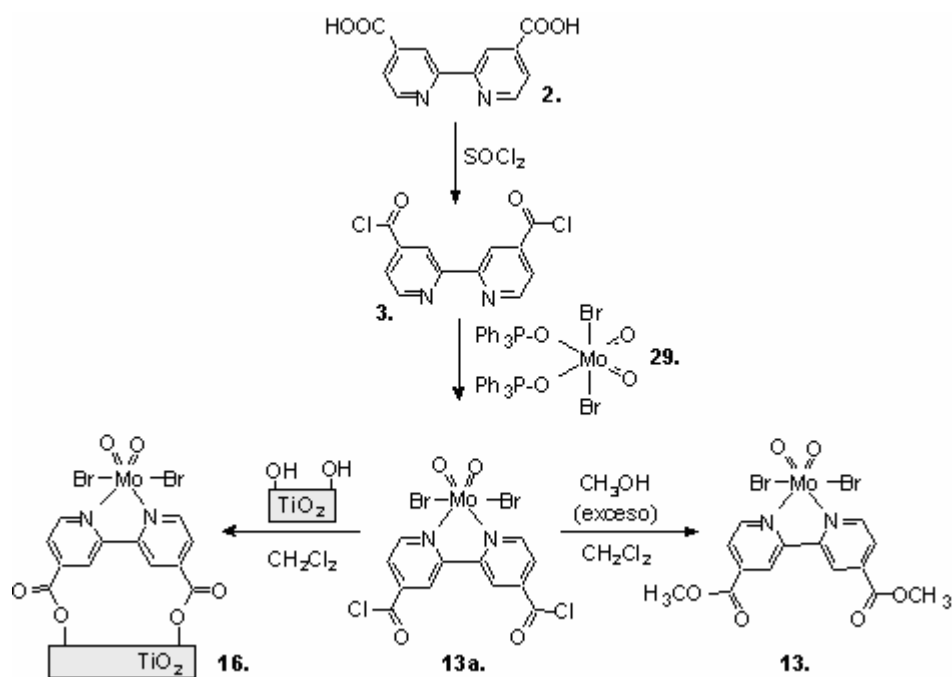


Figura 23. A. Espectro de absorción UV-vis de reflectancia difusa de los sistemas: TiO₂-Degussa P25 y MoO₂/TiO₂. B. Esquema de orbital molecular de la unidad MoO₂.

En términos generales, se logró la síntesis del sistema Mo(Br)₂O₂(bp)/TiO₂ (**16**). Sin embargo, los espectros de RMN-¹³C mostraron la presunta mezcla entre el dioxo-complejo soportado y la biperidina sin coordinar con el centro metálico (sistema **5**), ó la formación del complejo, pero con estructuras conformacionales diferentes. De igual forma, es un problema originado a partir de la heterogenización previa de la biperidina sobre el TiO₂.

Para tratar de solucionar este inconveniente, este problema fue abordado mediante la previa síntesis *in situ* del complejo Mo(O)₂Br₂[4,4'-di(carbonil cloruro)-2,2'-biperidina] (**13a**), seguida de su “esterificación” con los grupos titanol de la matriz (esquema 10).

La caracterización de **13a** se hizo derivatizándolo por esterificación con metanol en CH₂Cl₂ anhidro, y se confirmó la formación del complejo **13**. Los espectros de IR(KBr) y UV-vis (RD) de **16** fueron muy similares, independiente de la ruta sintética empleada (esquemas 9 y 10), salvo sus espectros de RMN-¹³C (CP/MAS).



Esquema 9. Proceso de síntesis y soporte del dioxo-complejo **13a** sobre el TiO_2 .

La figura 24 compara los espectros ^{13}C del sistema $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (**16**) obtenido mediante: **i**) el soporte previo de la bipyridina (esquema 8, figura 24A), y **ii**) por la reacción de esterificación de **13a** con los Ti-OH superficiales (esquema 9, figura 24B). Como era de esperarse, en 24B se observa una disminución en las resonancias (a la mitad). Debido a la disminución en la probabilidad de contaminación de **16** con bipyridinas sin coordinar con la unidad MoO_2 . Estos resultados corroboran la formación de confórmers en el sistema bipi/TiO_2 (**5**) y por ende en la obtención de $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (**16**).

En conclusión, la sustitución de los grupos oxo-fosfínicos de los nuevos complejos $[\text{Mo}(\text{O})_2\text{X}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}]_2$; $\text{X} = \text{Br}$ (**10**), Cl (**11**), SCN (**12**), permitió la aplicación de una ruta sintética para la obtención de los sistemas $\text{Mo}(\text{O})_2\text{X}_2(4,4'\text{-dicabometoxi-2,2'}\text{-bipyridinas})$; $\text{X} = \text{Br}$ (**13**), Cl (**14**), SCN (**15**). Además, junto con el empleo de metodologías de “esterificación” con los grupos titanol del semiconductor, se soportó el complejo $\text{Mo}(\text{O})_2\text{X}_2(4,4'\text{-dicaboxilato-2,2'}\text{-bipyridinas})$ sobre el TiO_2 Degussa-P25 (sistema **16**).

Específicamente, el modo de enlace en la interfase complejo/ TiO_2 fue del tipo “éster” monodentado.

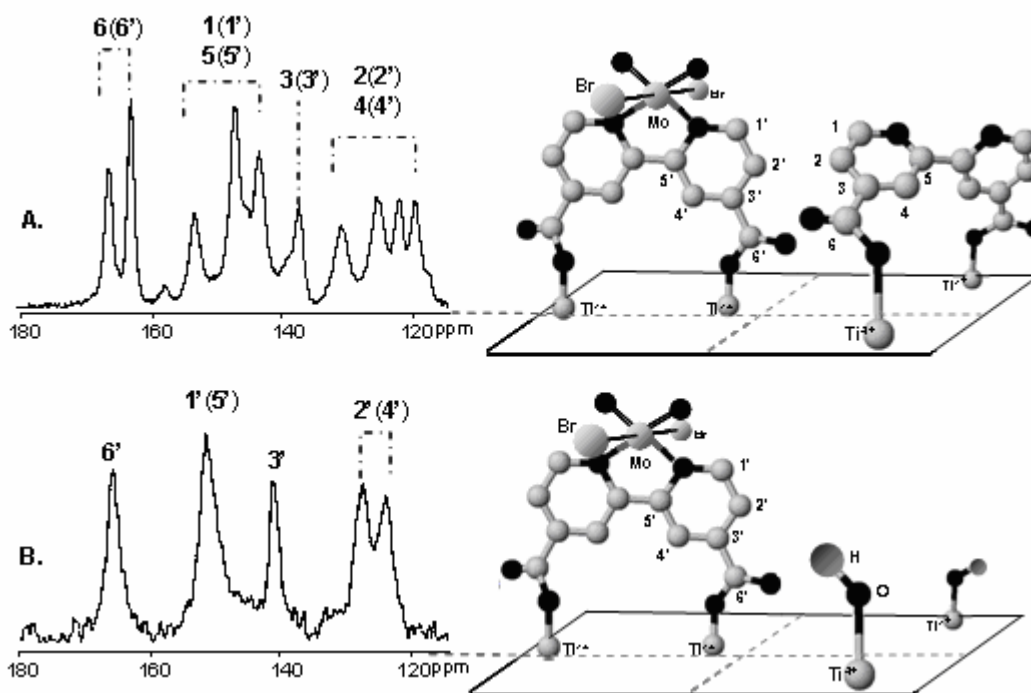


Figura 24. RMN- ^{13}C CP/MAS del sistema $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ (**16**) obtenido bajo el procedimiento planteado en la ruta **ii** del esquema 8 (**A**) y bajo el procedimiento seguido en el esquema 9 (**B**).

3.3. Transferencia de átomos de oxígeno del complejo dioxo-dibromo (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de molibdeno (VI) anclado sobre TiO₂.

Se evaluó la capacidad del sistema Mo(O)₂Br₂(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina)/TiO₂ (**16**, MoO₂/TiO₂, obtenido siguiendo el esquema 9) y el TiO₂-P25 puro en la foto-oxidación de la trifenilfosfina y los arilalcanos: etilbenceno (**18**), la tetralina (**19**) y el cumeno (**20**). Se emplearon dos fuentes de luz: con $\lambda \geq 380$ nm y con $\lambda > 450$ nm. El flujo fotónico incidente (I_0) en el medio de reacción fue determinado por actinometría química empleando la Sal de Reinicke: $I_0 = 5,3 \times 10^{-5}$ moles de fotones/L.s, para $380 \leq \lambda < 450$ nm; y $I_0 = 3,8 \times 10^{-5}$ moles de fotones/L.s, para $420 < \lambda < 550$ nm.[85,86] La eficiencia de la reacción fue estudiada en términos de eficiencia fotónica (η): moles de producto generado por mol de fotones que inciden en el medio de reacción (I_0)

3.3.1. Foto-oxidación de la trifenilfosfina (PPh₃)

En las figura 25A y B se compara la capacidad de producción de O=PPh₃ (con el tiempo) entre los sistemas: los sistemas MoO₂/TiO₂ (**16**) y TiO₂ puro, bajo $\lambda \geq 380$ nm y $\lambda > 450$ nm.

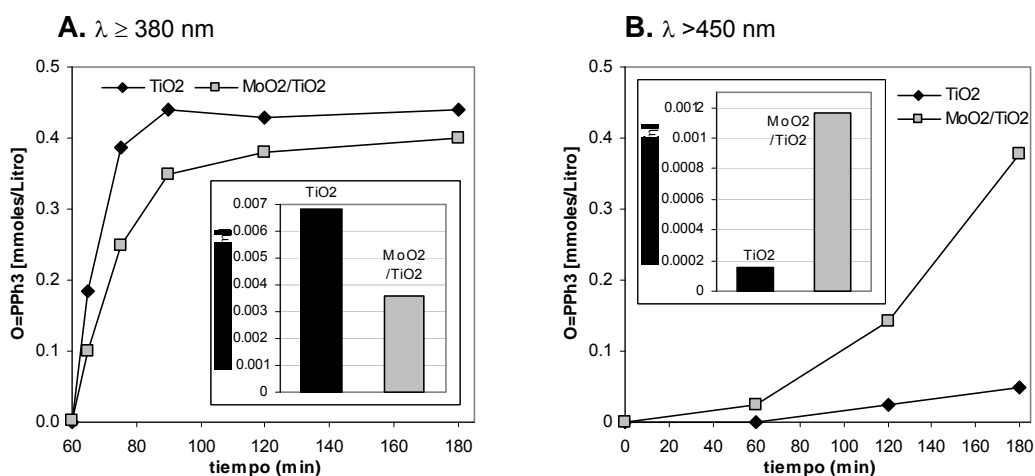
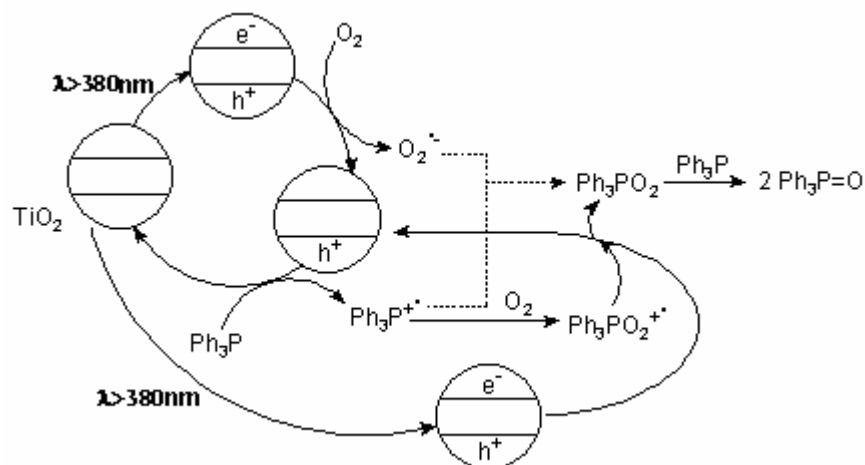


Figura 25. Producción de O=PPh₃ (moles/L) vs tiempo (min.): sistemas TiO₂ y MoO₂/TiO₂. Las figuras insertadas comparan η . Concentración inicial PPh₃ 0.4 mmoles/L. Sin importar la fuente de luz, sin catalizador no se observó oxidación relevante.

Para el TiO_2 puro se observa que la máxima producción de O=PPh_3 con $\lambda \geq 380 \text{ nm}$, se alcanza al cabo de 30 minutos de reacción. Mientras que con $\lambda > 450 \text{ nm}$, a las 2 horas solo mostró una oxidación parcial de la fosfina, indicando una baja actividad del TiO_2 en el visible.

3.3.1.1. Foto-oxidación de la PPh_3 bajo irradiación con $\lambda \geq 380 \text{ nm}$.

De acuerdo con la figura 25A, se demuestra que el TiO_2 -P25 puro es un buen agente en la foto-generación y transferencia de carga ($\text{TiO}_2(e^-/h^+)$), cuando está bajo irradiación con energía equivalente a su band-gap ($\eta \cong 7 \times 10^{-3}$ con $\lambda \geq 380 \text{ nm}$). La presencia del O_2 (excelente electro-aceptor) y de la PPh_3 (muy buen electro-donor) facilitan este proceso. Presumiblemente, por su interacción con los $\text{TiO}_2(e^-)$ y los $\text{TiO}_2(h^+)$ se generan especies activas como el $\text{O}_2^{\bullet-}$ y el catión radical $\text{Ph}_3\text{P}^{\bullet+}$, permitiendo la formación del O=PPh_3 , esquema 10.



Esquema 10. Esquema propuesto para la foto-oxidación de la trifetilfosfina catalizada por el TiO_2 bajo irradiación con $\lambda \geq 380 \text{ nm}$.

Mientras que, cuando se usó el sistema $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$, se observó una disminución en la eficiencia fotónica ($\eta \cong 4 \times 10^{-3}$, figura 25A), reflejando que la presencia del dioxo-complejo interfiere en el aprovechamiento de la luz por parte del semiconductor.

3.3.1.2. Foto-oxidación de la PPh₃ bajo irradiación con $\lambda > 450$ nm

Lo contrario es observado al irradiar con $\lambda \geq 450$ nm. El TiO₂-P25 muestra una baja eficiencia fotónica ($\eta \cong 1.5 \times 10^{-4}$, figura 25B), mientras que el sistema MoO₂/TiO₂ (**16**) es entre 8-10 veces superior ($\eta \cong 1.15 \times 10^{-3}$, figura 25B). Estos resultados sugieren que la oxidación ocurre por un mecanismo diferente bajo $\lambda \geq 380$ nm.

En las mismas condiciones ($\lambda > 450$ nm) se comparó la capacidad foto-oxidativa de **16** con el complejo (4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina)(Br)₂Mo(O)₂ (MoO₂ libre, **13**) en fase homogénea. Además, como sistema de referencia se realizaron ensayos con una mezcla del complejo MoO₂ libre y el TiO₂. (TiO₂ + MoO₂ libre, Figura 26A).

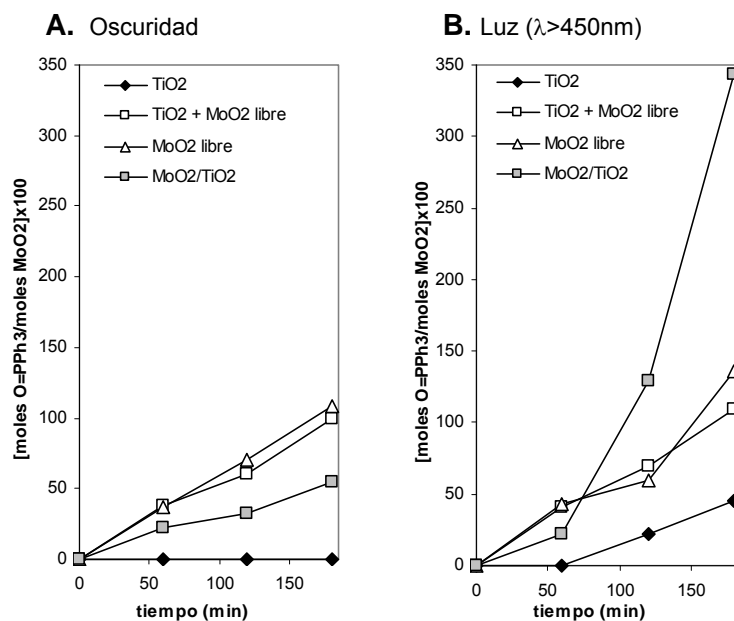


Figura 26. Comparación de la capacidad oxidativa entre cada uno de los sistemas en la producción de O=PPh₃ [(moles del óxido/moles de MoO₂)x100] como función del tiempo en: **A.** La oscuridad y **B.** bajo irradiación $\lambda > 450$ nm.

La suspensión de TiO₂ puro es totalmente inerte en la ausencia de luz (bajo O₂). Sin embargo, se observó que el TiO₂ puede oxidar la PPh₃ al ser irradiado con luz visible, al determinarse una muy baja η . En cambio, la oxidación de la fosfina con el MoO₂ libre

(13), tanto en la oscuridad como con luz, presentó una transferencia estequiométrica del átomo de oxígeno. El mismo resultado se observa con la mezcla mecánica con entre el MoO₂ libre y el TiO₂. Por otro lado, el dioxo-complejo soportado (MoO₂/TiO₂, 16) presentó una menor transferencia que el sistema MoO₂ libre en la oscuridad. En cambio, en presencia de O₂ y $\lambda > 450$ nm mostró un incremento significativo de su actividad catalítica (figura 26B). Estos resultados muestran un posible efecto sinérgico entre el dioxo-complejo y la matriz.

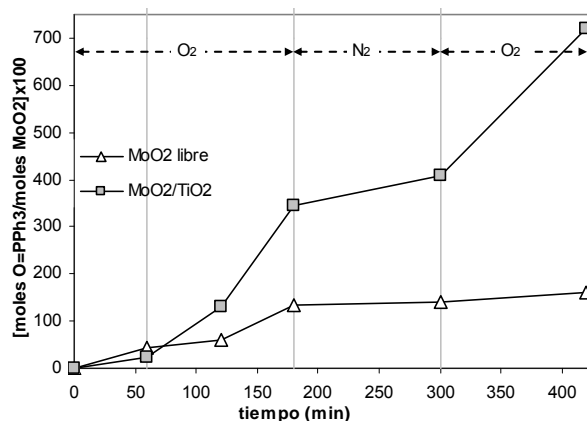


Figura 27. Evolución de (moles de O=PPh₃/moles de MoO₂)x100 como función del tiempo, bajo luz visible ($\lambda \geq 380$ nm). La lámpara fue encendida a los 60 minutos de reacción.

Con el aislamiento que sufren los centros metálicos al soportar el complejo, se previene la formación del dímero inactivo de μ -oxo-Mo(V) y así se mantiene el sistema catalítico con vida. Esto claramente se muestra cuando el complejo anclado es colocado en N₂ e irradiado durante 2 horas (figura 27), la oxidación de la PPh₃ corresponde a una reducción estequiométrica del dioxo-Mo(VI) y cuando el oxígeno es reintroducido la actividad vuelve a ser foto-catalítica. Por el contrario, el sistema homogéneo (13), bajo las mismas condiciones, mostró una reducción estequiométrica similar bajo atmósfera de N₂, pero es inactivo cuando el O₂ es reintroducido, probablemente por la formación del dímero μ -oxo-Mo(VI).

En conclusión, al anclar el complejo de dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) molibdeno(VI) sobre TiO₂, bajo irradiación $\lambda > 450$ nm, alcanzó dos mejoras importantes en la transferencia catalítica de átomos de oxígeno: **i.)** se incrementó significativamente la

capacidad de oxo-transferencia, presumiblemente, vía flujo electrónico foto-generado hacia la esfera de coordinación del Mo(VI). **ii.)** Con la separación entre los centros metálicos, se previene la formación del dímero inactivo μ -oxo-Mo(V), prolongando el tiempo de vida del catalizador. Por otro lado, el TiO₂-P25 con $\lambda \geq 380$ nm, presenta una transferencia de electrones durante la foto-oxidación de la trifenilfosfina. Dado que bajo estas condiciones el TiO₂ genera el par (e^-/h^+), que facilita la foto-oxidación.

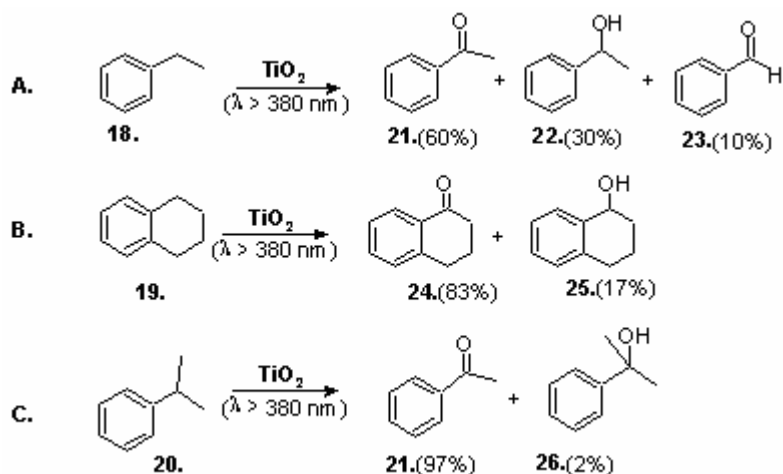
3.3.2. Foto-oxidación de aril-alcanos

Se estudió la foto-actividad del TiO₂ puro en la oxidación del etilbenceno (**18**), la tetralina (**19**) y el cumeno (**20**), bajo las mismas condiciones de reacción. Posteriormente, se evaluó la capacidad de oxo-transferencia de los sistemas que involucran la presencia de dioxo-complejo de Mo(VI) y su efecto al ser soportado sobre la matriz semiconductor.

3.3.2.1. Foto-oxidación de arilalcanos catalizada por el TiO₂ (Degussa P25).

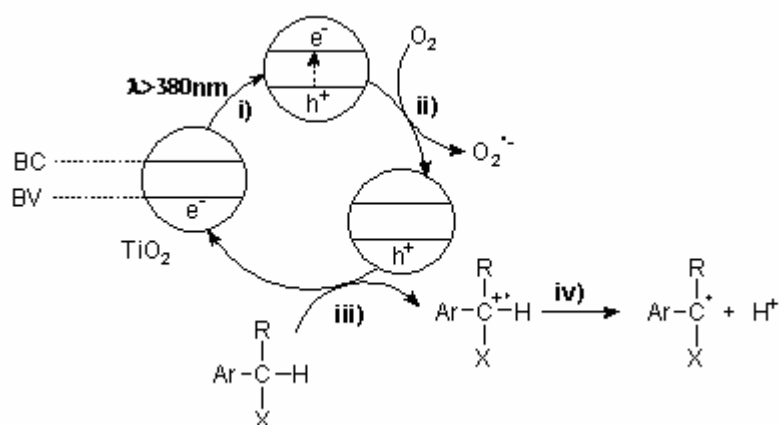
La matriz semiconductor fue inactiva en: la oscuridad, bajo $\lambda > 450$ nm y bajo atmósfera de N₂ (sin importar la fuente de luz). En el esquema 11 se muestran los productos de la foto-oxidación de los arilalcanos catalizada por el TiO₂ puro, con $\lambda \geq 380$ nm.

Tanto los productos como la selectividad observada (**21-26**) son típicos de un *proceso de auto-oxidación* foto-catalizada por TiO₂. El TiO₂ puede foto-catalizar la auto-oxidación de aril-alcanos mediante un proceso radicalario en cadena que es *iniciado* por el semiconductor.[87,90-92] Además, los procesos de *propagación-terminación* son altamente dependientes de: la naturaleza del substrato, condiciones de reacción, temperatura, etc.

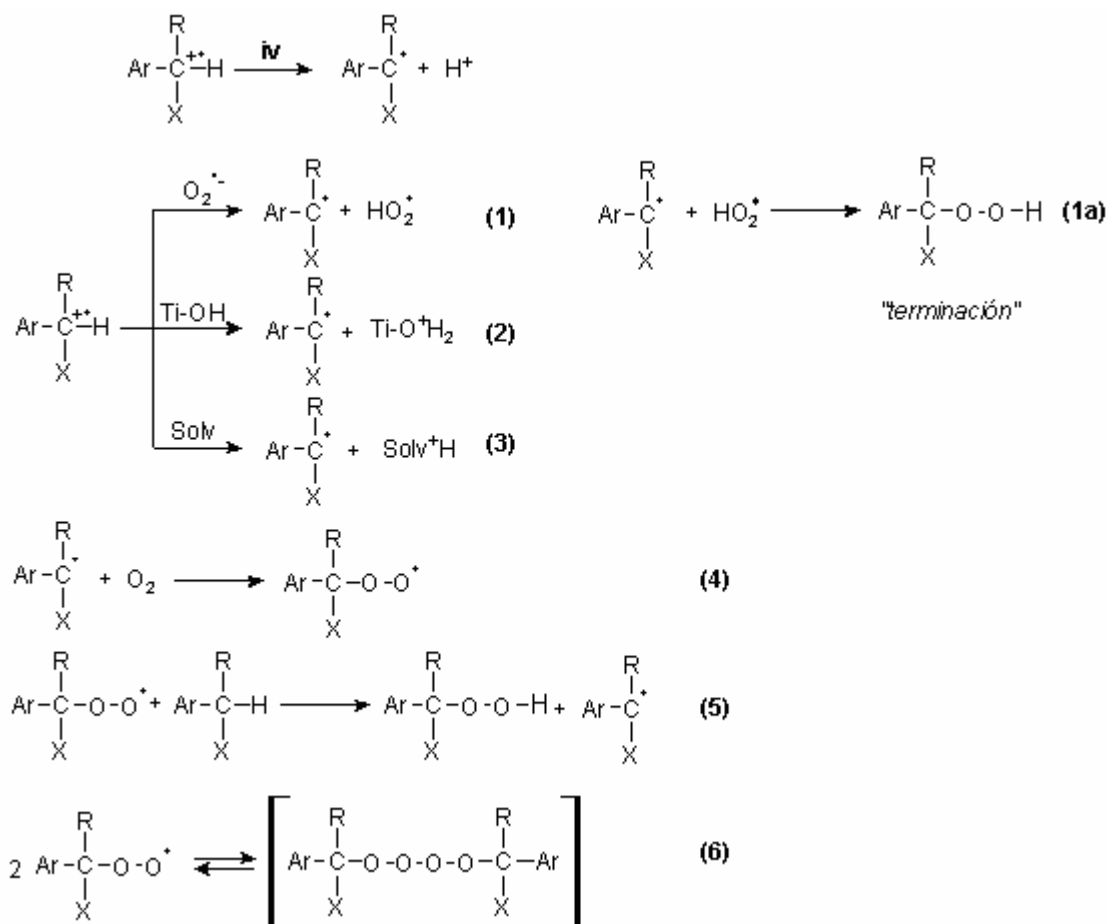


Esquema 11. Productos de oxidación del etil-benceno (**18**), tetralina (**19**) y cumeno (**20**) foto-catalizada por el TiO_2 puro, bajo $\lambda \geq 380$ nm, O_2 , 4 horas de irradiación. Entre paréntesis se especifica la selectividad, (%).

La foto-oxidación es *iniciada* por tres procesos de transferencia de carga (esquema 12). **1.)** La foto-generación del par electrón/hueco ($\text{TiO}_2(e^-/h^+)$) con $\lambda \geq 380$ nm (paso **i**). **2.)** Transferencia de electrones desde su BC hacia un compuesto electro-aceptor como el O_2 (paso **ii**), y **3.)** Transferencia de carga desde el sustrato adsorbido hacia los huecos (h^+) para la generación del respectivo catión radical bencílico (paso **iii**, esquema 12).[87,91] A partir del catión radical ($[\text{ArCHRX}]^{+\bullet}$), el proceso de *iniciación* continúa con la generación del radical bencílico ($\text{ArC}^\bullet\text{RX}$, paso **iv**).



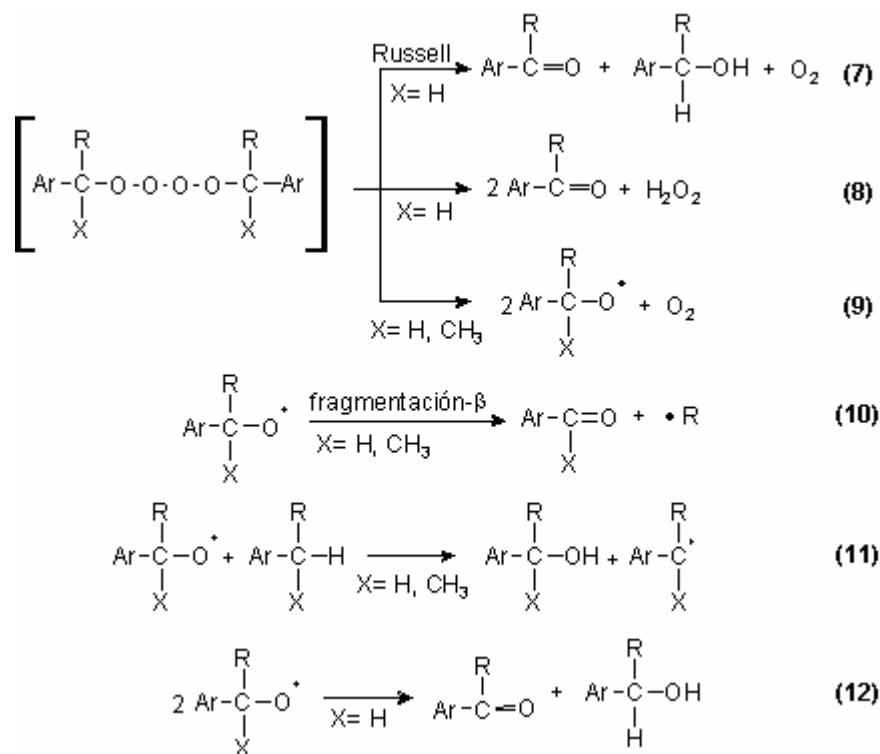
Esquema 12. Proceso de *iniciación* en la foto-oxidación de aril-alcanos con el TiO_2 , por generación de radicales,



Esquema 13. Continuación del proceso foto-oxidación de aril-alcanos por generación de radicales con el TiO₂ (X= H).

El proceso de formación del ArC[•]RX puede ocurrir: **1.)** por la interacción del superóxido (base débil) y el H⁺ del catión radical (ácido fuerte, reacción 1, esquema 13). **2.)** El catión radical puede ceder su protón a otro aceptor, ya sea al solvente o a los grupos titanol (Ti-OH) superficiales del TiO₂ (reacciones 3 y 2, esquema 13). Posteriormente, el radical generado simplemente es atrapado por el O₂ para formar el radical peroxilo (ArC(OO[•])RX, reacción 4). Desde luego, la selectividad de la oxidación dependerá de la estabilidad de este radical peroxilo (estructura, temperatura de reacción, concentración, etc).[93]

De acuerdo con las reacciones 5 y 6, el $\text{ArC}(\text{OO}^\bullet)\text{RX}$ puede: **1.**) abstraer un hidrógeno del substrato neutro para generar el bencil hidropéroxido ($\text{ArC}(\text{OOH})\text{RX}$) y/o **2.**) reaccionar con otro peróxido para formar el respectivo tetróxido (esquema 13).[93]



Esquema 14. Reacciones de *propagación-terminación* en la foto-oxidación de arilalcanos en presencia de TiO_2 .

En el proceso de *propagación-terminación* el tetróxido puede sufrir diferentes tipos de fragmentación o ruptura, dependiendo de la naturaleza de los sustituyentes **X**. En las reacciones 7-9 del esquema 14 se destacan las más importantes.

En el caso del etil-benceno (**18**) y la tetralina (**19**), $\text{X}=\text{H}$, la ruptura tipo Russell es altamente favorecida (reacción 7 y 8),[93,94,99] la cual da lugar a la formación de la cetona ($\text{ArC}=\text{OR}$) y el alcohol ($\text{ArC}(\text{OH})\text{HR}$). En menor grado se observa la fragmentación “anti-Russell” (reacción 9),[95,96] para producir el respectivo radical alcoxi ($\text{ArC}(\text{O}^\bullet)\text{HR}$). Para el caso del etil-benceno (**18**), su radical puede abstraer un hidrógeno desde el substrato neutro y generar el alcohol (reacción 11), ó puede sufrir una fragmentación- β para producir el benzaldehído (**23**), reacción 10. Los productos:

acetofenona (**21**), el 1-feniletanol (**22**), la α -tetralona (**24**) y el α -tetralol (**25**), son concordantes con lo sugerido por la literatura. Sin embargo, la aparición del benzaldehído (**23**) en la oxidación de **18**, puede ser explicada como producto de la fragmentación- β del respectivo radical alcoxi (reacción 10, esquema 14). También es importante tener en cuenta la existencia del hidropéroxido ($\text{ArC}(\text{OOH})\text{XR}$, $\text{X} = \text{H}$, reacciones 1a y 5, esquema 13), el cual puede ser termolizado en la acetofenona y el benzaldehído, en el puerto de inyección del cromatógrafo de gases (CG) durante el análisis.[93]

En el cumeno (**20**), $\text{X} = \text{CH}_3$, la fragmentación reportada es la “anti-Russell” a partir del tetróxido,[93,97] y genera el radical cumiloxil (reacción 9, esquema 14). Se ha demostrado que, dada la naturaleza del radical $\text{ArC}(\text{O}^\bullet)\text{R}$ X , con $\text{X} = \text{CH}_3$, es más probable una fragmentación- β para generar la acetofenona (**21**), que abstraer un hidrógeno del cumeno y formar 2-fenilpropan-2-ol (**26**).[98,99] En efecto, este mecanismo explica parcialmente la selectividad hacia la formación de la acetofenona (en donde está involucrada la pérdida de un radical $^\bullet\text{CH}_3$) que la formación del alcohol **26**. Finalmente, con la generación del cumil hidropéroxido (reacciones 1a y 5, del esquema 13) se puede, además, producir la acetofenona (**21**) y el alcohol (**26**),[93] por termólisis en el puerto de inyección de CG.

La figura 28 compara la foto-actividad y selectividad del TiO_2 en la oxidación de los arilalcanos **18-20**. Por un lado, la diferencia en la oxidación entre el etilbenceno y la tetralina refleja la diferencia en la energía de disociación de enlace del α -C-H (BDE de 357 KJ/mol para **18** y de 347 KJ/mol para **19**)[93] que hace del etilbenceno un sustrato menos reactivo en el proceso de *iniciación* para la generación del radical bencilo ($\text{ArC}^\bullet\text{RX}$).

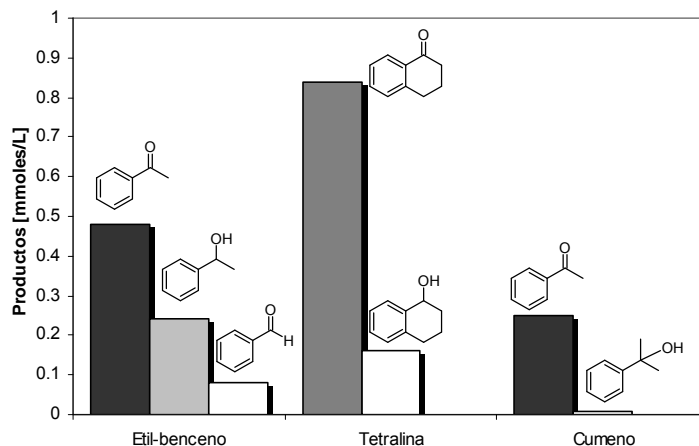


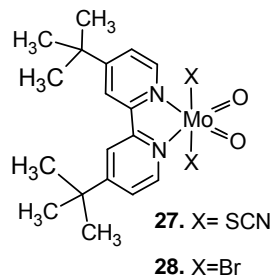
Figura 28. Comparación en la cantidad de productos de foto-oxidación (mmoles/L) del etil-benceno (**18**), tetralina (**19**) y cumeno (**20**) foto-catalizada por el TiO_2 puro, bajo $\lambda \geq 380$ nm, O_2 , 1 hora en la oscuridad y 4 horas de irradiación.

La diferencia en la oxidación entre el cumeno y el etilbenceno, demuestra un cambio en el mecanismo de *propagación-terminación*. Los productos en la oxidación del etilbenceno son obtenidos vía ruptura tipo “Russell” (reacción 7, esquema 14). Para el cumeno, además de la ruptura tipo “anti-Russell”, se lleva a cabo la fragmentación- β del radical alcoxil, involucrando dos pasos para la obtención de la acetofenona **21** (reacciones 9 y 10, esquema 14).

En conclusión, bajo nuestras condiciones el TiO_2 foto-cataliza la auto-oxidación del etilbenceno (**18**), la tetralina (**19**) y el cumeno (**20**) vía reacción radicalaria en cadena, iniciada a partir de su capacidad de foto-generar y transferir electrones.

3.3.2.2. Foto-oxidación de arilalcanos catalizada por el sistema $\text{Mo(VI)O}_2/\text{TiO}_2$ (**16**)

En trabajos precedentes, se ha estudiado la oxo-transferencia de dioxo-complejos como **27** y **28** hacia alcoholes, aril-alcanos, olefinas, etc.,[11,13] en solución, empleando DMSO (en la mayoría de los casos). Se ha determinado que la transferencia de oxígeno hacia el etilbenceno (**18**), la tetralina (**19**) y el cumeno (**20**) es realizada sobre el carbono bencílico ($\alpha\text{-C}$) para formar el correspondiente alcohol o cetona (tabla 4).



Ar-R	Cat.	Condiciones	Producto	Rend. (%)
	27	$h\nu$, temperatura ambiente		50
	28	$h\nu$, temperatura ambiente		50
	27	$h\nu$, temperatura ambiente		70
	27	80°C		42
	27	$h\nu$, temperatura ambiente		22

Tabla 4. Oxidación de arilalcanos con los dioxo-complejos **27** y **28**, bajo condiciones estequiométricas (atmósfera de N_2). Rendimiento = (moles de producto/moles de complejo)x 100

Aunque el mecanismo de oxo-transferencia desde la unidad $Mo=O$, hacia el aril- alcano, no está definido completamente, se propone la hipótesis donde se plantea que: *los productos carbonílicos son obtenidos vía el alcohol*. Esto implica que aparentemente son necesarias 2 moles del complejo por mol de cetona formada.[11,13]

3.3.2.2.1. Foto-oxidación de arilalcanos bajo atmósfera de N_2

Al estudiar la oxidación del etilbenceno con MoO_2/TiO_2 (**16**, obtenido siguiendo el esquema 9) en atmósfera de N_2 y en presencia de luz, como se indica en la figura 29 (parte B), se observó la formación de acetofenona, correspondiente a $\frac{1}{2}$ de la cantidad de centros $Mo=O$. Estos resultados refuerzan la hipótesis del empleo de dos moles del dioxo complejo, por mol de cetona producida. Además, el bajo rendimiento del MoO_2 libre, y la inactividad de la matriz pura, indican que la luz está activando el centro $Mo=O$ en el sistema MoO_2/TiO_2 -P25.

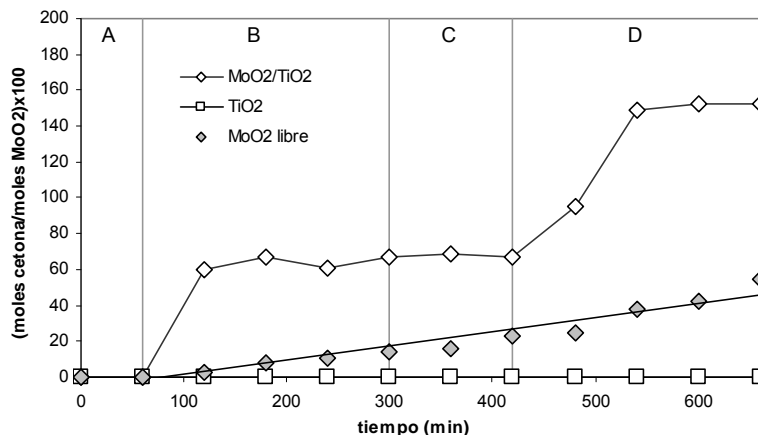
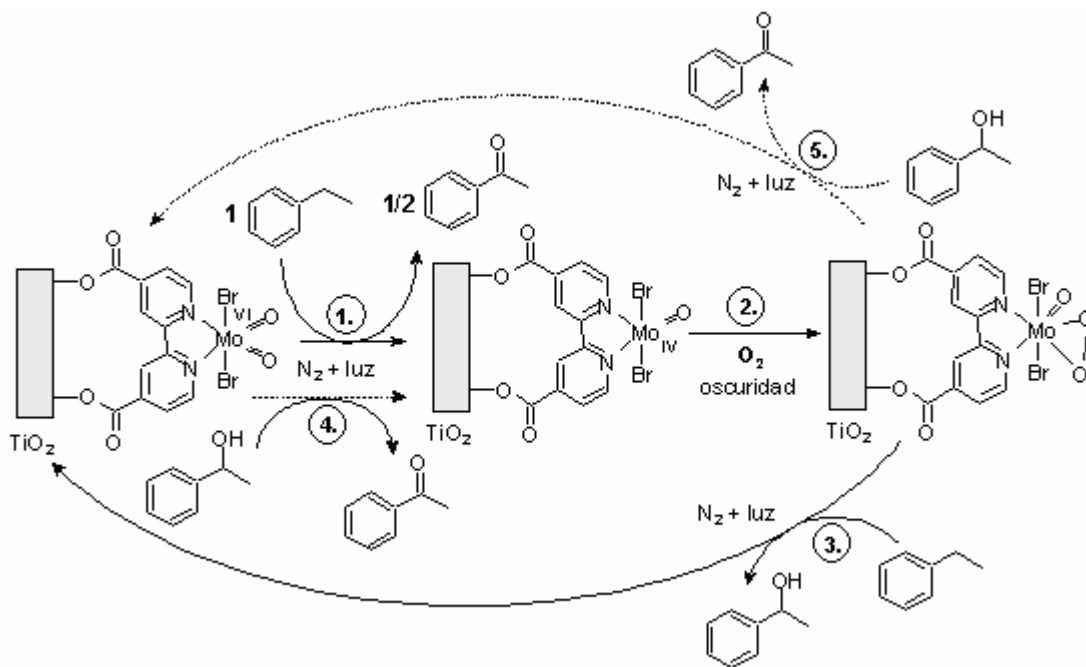


Figura 29. Producción de acetofenona (**21**) en la oxidación del etilbenceno (**18**) (moles de acetofenona/moles de MoO₂)x100 en función del tiempo (min.). **A.** 1 hora oscuridad, N₂. **B.** 4 horas con luz ($\lambda \geq 380\text{nm}$), N₂. **C.** 2 horas oscuridad, O₂. **D.** 4 horas con luz, N₂.

El experimento continuó con dos horas en atmósfera de O₂ en la oscuridad (parte C, figura 29). Finalmente, se reinicia la reacción en atmósfera de N₂ en presencia de luz (parte D, figura 29) y se observó oxidación estequiométrica.



Esquema 15. Generación *in-situ* del centro oxo-peroxo de Mo(VI), propuesto.

Estos resultados concuerdan con el modelo de Dewar y Chatt:[100] los metales de transición, en un estado reducido, tienen la capacidad de interactuar con el O₂ para generar grupos metal-peroxo. En nuestros laboratorios, se han sintetizado complejos oxo-peroxo-Mo(VI) del tipo [MoO(O₂)(CN)₄]²⁻ a partir de la interacción del O₂ con su forma reducida.[12]

De acuerdo con los resultados observados para el sistema MoO₂/TiO₂ (**16**), se podría proponer el siguiente esquema siguiendo el modelo de Dewar y Chatt: luego de la reducción del centro metálico (MoO: paso 1 esquema 15), éste podría interactuar con el O₂ para formar la especie MoO(O)₂ (*in situ*, paso 2 esquema 15). La unidad oxo-peroxo-Mo(VI) podrá formar el alcohol (a partir del aril-alcano), o producir la cetona (a partir del alcohol), transformándose nuevamente en el dioxo-Mo(VI) (pasos 3 y 5, esquema 15). El proceso se reiniciaría con la oxidación del etilbenceno o con la oxidación del alcohol, a partir de la unidad MoO₂ (pasos 1 y 4, esquema 15). Esta es una propuesta interesante hacia el empleo del dióxigeno como compuesto oxo-donor para la “respiración” de la unidad catalítica, a condiciones ambientales.

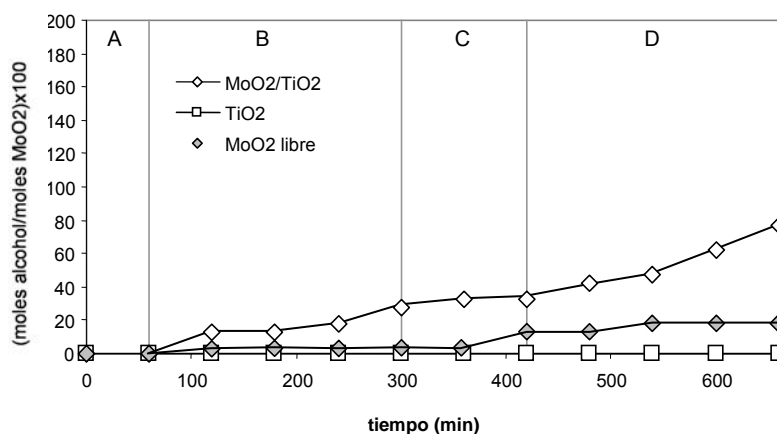


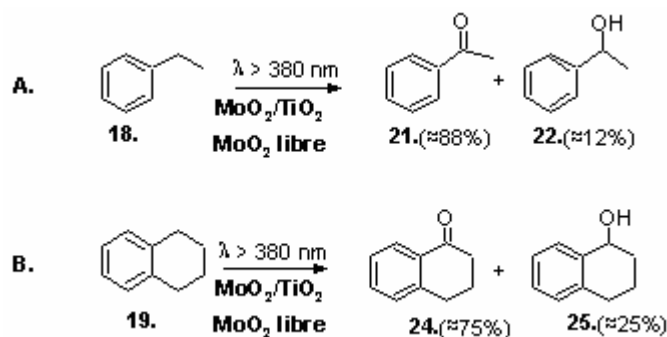
Figura 30. Producción de 2-fenilpropan-2-ol (**26**) (moles de alcohol/moles de MoO₂)x100 en función del tiempo (min.). **A.** 1 hora oscuridad, N₂. **B.** 4 horas con luz ($\lambda \geq 380\text{nm}$), N₂. **C.** 2 horas oscuridad, O₂. **D.** 4 horas con luz, N₂.

En cambio, en la oxidación del cumeno (**20**), empleando las mismas condiciones, se observó una oxo-transferencia más lenta hacia la formación del 2-fenilpropan-2-ol (**26**) ($\cong 80\%$ después de las 11 horas de reacción, figura 30). Posiblemente, este

comportamiento refleja la dificultad que tiene la unidad MoO₂/TiO₂ de transferir uno de sus oxígenos, dada la naturaleza del carbono bencílico: ArCH(CH₃)₂.

3.3.2.2. Foto-oxidación de arilalcanos bajo atmósfera de O₂

En las figuras 31 y 32 se compara la foto-actividad [(moles de producto/mol de MoO₂)x100] de todos los catalizadores que involucran al MoO₂ en la oxidación del etilbenceno y la tetralina. Los sistemas MoO₂/TiO₂ (**16**) y MoO₂ libre (**13**) tienen una selectividad muy similar en la producción de las cetonas y los alcoholes, respectivos (ver también esquema 16). Este comportamiento muestra que predomina la oxo-transferencia sobre la oxidación radicalaria. Además, el sistema MoO₂/TiO₂ obtiene una producción de 8-10 veces mayor en la generación de las cetonas respectivas, con referencia a su análogo MoO₂ libre (**13**). Resultados que son atribuidos nuevamente a la sinergia existente entre el conjunto: MoO₂/TiO₂ + O₂ + luz.



Esquema 16. Selectividad (%) en la oxidación de **18** y **19** foto-catalizada por los sistemas MoO₂/TiO₂ y MoO₂ libre; λ ≥ 380 nm, O₂, 4 horas de irradiación.

Con el cumeno también se observó un aumento (en menor grado) en la capacidad oxidativa del sistema MoO₂/TiO₂ (**16**) con respecto a los otros catalizadores (TiO₂, MoO₂ libre **13**). Aunque se determinó un incremento de 21 veces en la producción del 2-fenilpropan-2-ol con respecto al TiO₂, la selectividad favoreció la formación de la acetofenona (457%). Aparentemente no predomina la interacción directa entre el grupo Mo=O y el α-CH del cumeno (como se observó bajo N₂), sino que está prevaleciendo la foto-oxidación radicalaria catalizada por el TiO₂. Este resultado concuerda con la poca afinidad entre el α-C-H del cumeno y el centro MoO₂ observada bajo N₂.

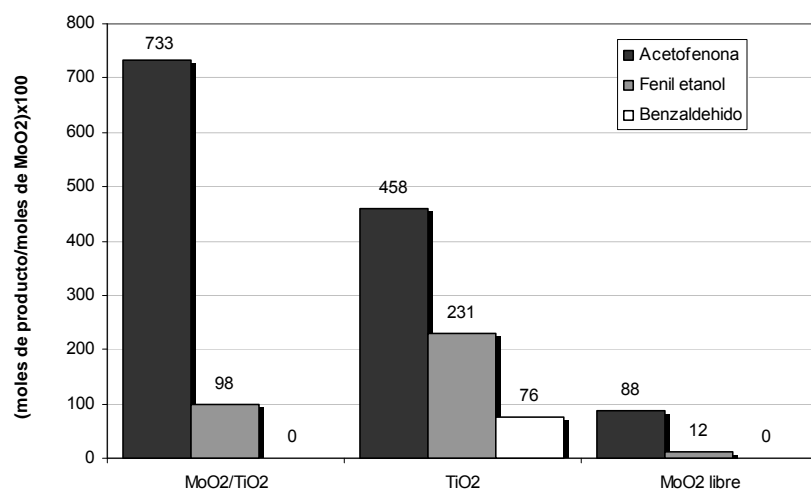


Figura 31. Comparación entre productos de foto-oxidación del etilbenceno con cada uno de los sistemas, después de 1 hora en la oscuridad y 4 horas de irradiación con $\lambda \geq 380\text{nm}$.

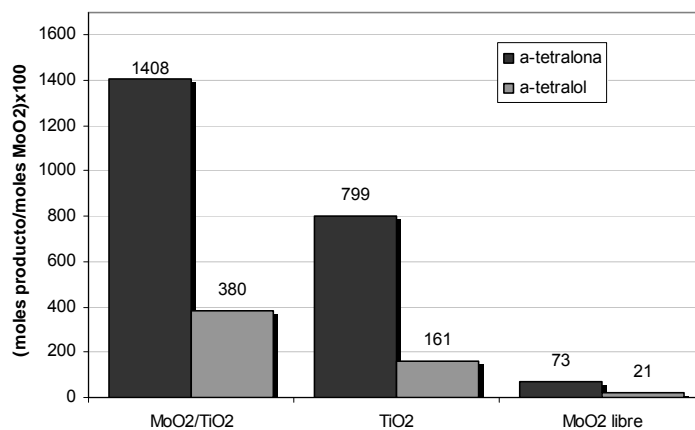


Figura 32. Comparación entre productos de foto-oxidación de la tetralina con cada uno de los sistemas, después 1 hora en la oscuridad y de 4 horas de irradiación con $\lambda \geq 380\text{nm}$.

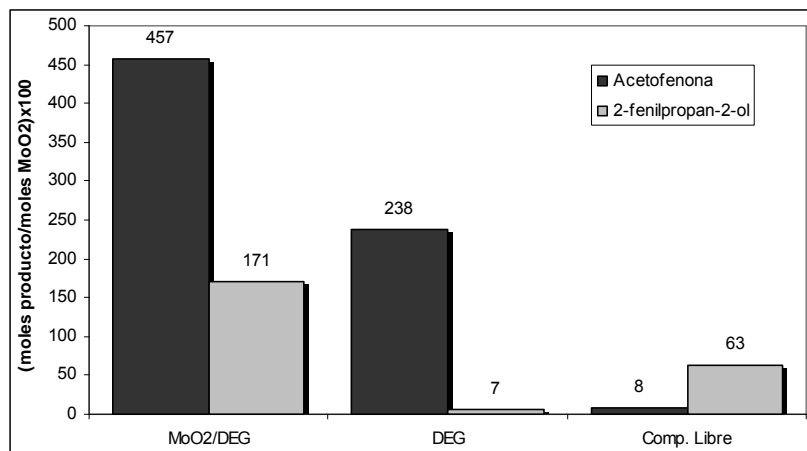


Figura 33. Comparación entre productos de foto-oxidación del cumeno, con cada uno de los sistemas, después de 1 hora en la oscuridad y 4 horas de irradiación con $\lambda \geq 380\text{nm}$.

En términos generales, de acuerdo con los resultados obtenidos en la foto-oxidación de la trifenilfosfina y los arilalcanos (**18,19**), se observa que la luz tiene un efecto importante, tanto en las reacciones de transferencia de oxígeno por la activación del centro Mo=O (intermediada por el TiO₂), como en los procesos de regeneración del centro dioxo-molibdeno(VI). Los sistemas anclados permiten detener y continuar nuevamente la reacción, lo que constituye un aporte interesante en sistemas bioinspirados. Mediante el anclaje sobre la matriz de TiO₂ se aíslan los centros de Mo(VI,IV) que cumplen el papel de protección del andamiaje proteico de las enzimas, además estos sistemas operan empleando oxígeno molecular, en condiciones ambientales.

Los comportamientos observados son un reflejo de la sinergia al trabajar con el conjunto: **MoO₂/TiO₂ + O₂ + luz**. Asociación que demuestra que cada uno de sus elementos es indispensable durante la foto-transferencia del oxígeno ya que fue el sistema que presentó mayor actividad.

3.4. Soporte del complejo dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de molibdeno(VI) sobre dióxido de titanio mesoporoso.

Con la síntesis de la unidad $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(\text{bipi})/\text{TiO}_2$ (Figura 34) para proteger y foto-activar el centro de MoO_2 se alcanzaron algunos avances en procesos de transferencia catalítica de átomos de oxígeno, hacia sustratos orgánicos. Además, se logró reactivar el centro MoO_2 (luego de su reducción) con el O_2 , excluyendo el uso de oxo-donadores contaminantes como el DMSO, hidroperóxidos, etc.

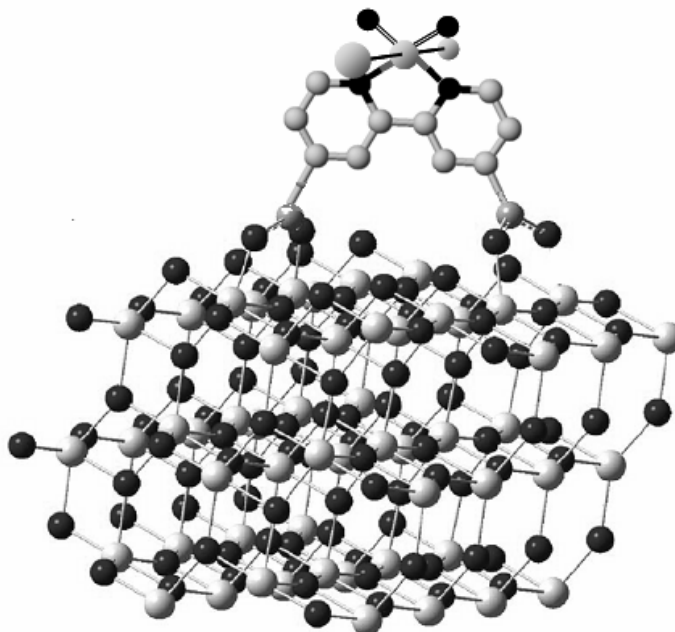


Figura 34. Dioxo-Dibromo complejo de Molibdeno (VI) soportado sobre TiO_2 .

Estos avances, en parte, son los resultados del aprovechamiento de las propiedades electroquímicas del TiO_2 Degussa P25. Su foto-actividad es influenciada por sus fases cristalinas (80 % anatasa, 20 % rutilo), tamaño de partícula, área de la superficie ($50 \text{ m}^2/\text{g}$) y su energía interbandas ($E_{bg} = 3.2 \text{ eV}$), entre otros.[35,36]

Para hacer más eficientes los procesos foto-catalíticos, con referencia al Degussa P25, se han concentrado esfuerzos en “mejorar” muchas de sus propiedades. Se ha transformado física o químicamente su superficie (dopaje con metales y/o soporte químico de compuestos órgano-metálicos),[35,36] se han sintetizado nuevas generaciones de TiO₂ con diferente cristalinidad (variación de los % de anatasa),[101] se han creado nano-estructuras de TiO₂ con diferente band-gap[35,36,102] y matrices meso-porosas, en donde se han alcanzado áreas hasta de 300 m²/g.[101]

La metodología sintética más aplicada es la *sol-gel*. [103] El control sobre las condiciones de pretratamiento, permite la creación de materiales acorde con sus aplicaciones. Comparado con los métodos tradicionales, sus ventajas incluyen: superior homogeneidad, pureza, mejor control sobre la micro estructura de las partículas, altas áreas superficiales, entre otras.

En este contexto, buscando una mayor eficiencia en el proceso de oxo-transferencia desde la unidad MoO₂, en este trabajo se llevó a cabo la síntesis y caracterización de una nueva serie de estructuras mesoporosas de TiO₂, preparadas por sol-gel, como potenciales soportes del sistema Mo(O)₂Br₂(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina).

3.4.1. Síntesis y caracterización de dióxido de titanio (IV) mesoporoso

Fueron obtenidos de 3 grupos diferentes de meso-estructuras de TiO₂ bajo la metodología sol-gel.ⁱⁱⁱ En el primero, durante el proceso de pregelación, se utilizaron como reactantes el isopropóxido de titanio(IV) en isopropanol, seguido de la hidrólisis por la adición de H₂O. La calcinación se realizó a 3 temperaturas diferentes: 350°C, 410°C y 450°C, (**TiO₂-sg-350**, **TiO₂-sg-410** y **TiO₂-sg-450**, figura 35A).

ⁱⁱⁱ Trabajo realizado en el Laboratorio de Catálisis en Química Orgánica de la Universidad de Poitiers (Francia).

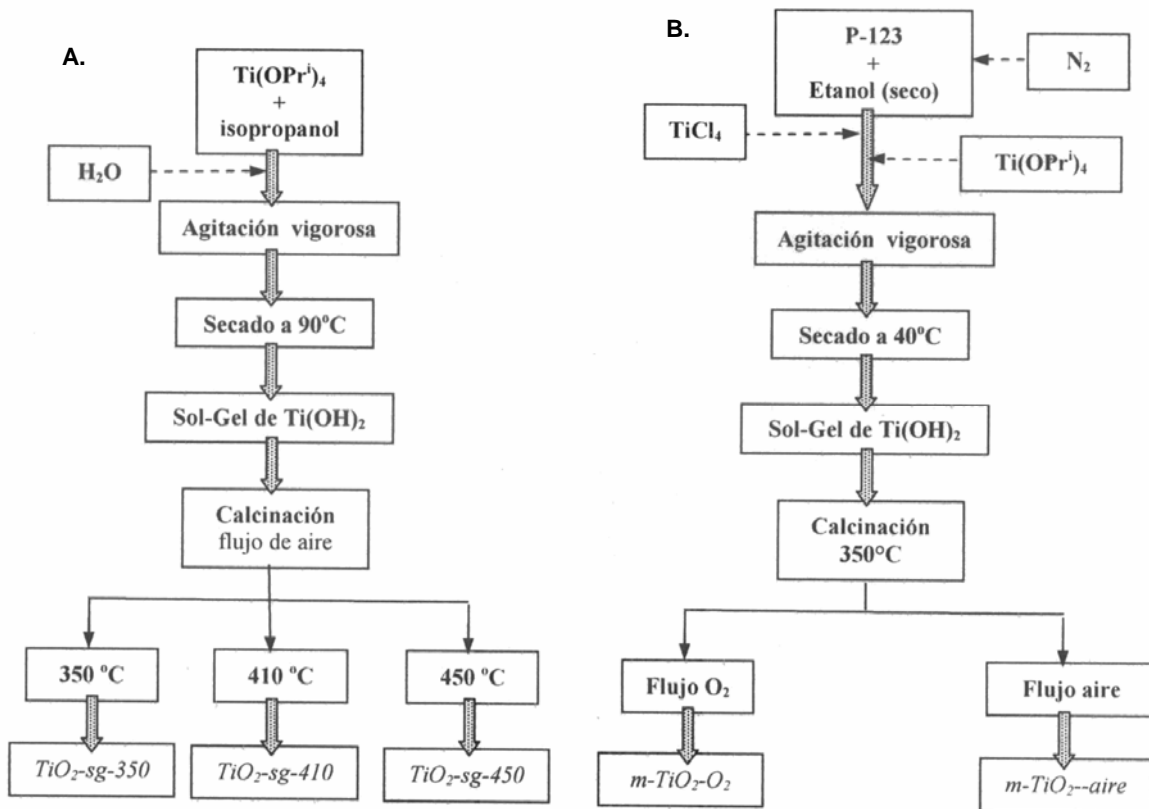
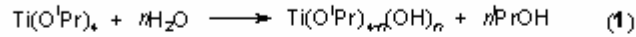


Figura 35. Síntesis de TiO_2 mesoporoso SOL-GEL.

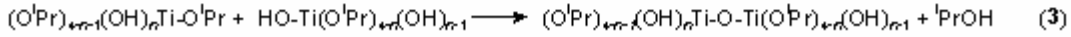
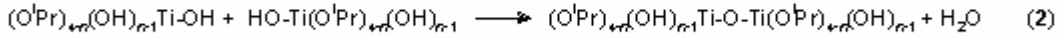
Para obtener estructuras con arquitectura definida del poro, en la segunda metodología se empleó el copolímero poli(óxido-alkileno), Plutonic P-123, como agente conductor de la estructura porosa. Como precursor se utilizó el TiCl_4 en medio no acuoso, y la calcinación se realizó en dos atmósferas diferentes: O_2 y aire, a 350°C (**m-TiO₂-O₂**; **m-TiO₂-aire**, figura 35B). [104]

La tercera síntesis se realizó por reacción entre el precursor órgano-metálico, isopropóxido de titanio(IV), y H_2O en CO_2 supercrítico. El precursor en exceso y el alcohol generado luego de la hidrólisis (reacciones 2 y 3, esquema 17) fueron separados del medio de reacción con la expansión del CO_2 (meso-estructura: **TiO₂-SC**).

Hidrólisis



Condensación



Esquema 17. Reacciones de hidrólisis y condensación durante la síntesis de TiO_2 en fase CO_2 supercrítico.

Bajo CO_2 supercrítico se formó el TiO_2 con un post-tratamiento térmico luego de las reacciones de condensación (esquema 17). Como se observa en la figura 36B, con un tratamiento a 230°C el material es amorfo, mientras que a 250°C (30 Mpa), se formó el óxido de titanio(IV) en la forma anatasa.

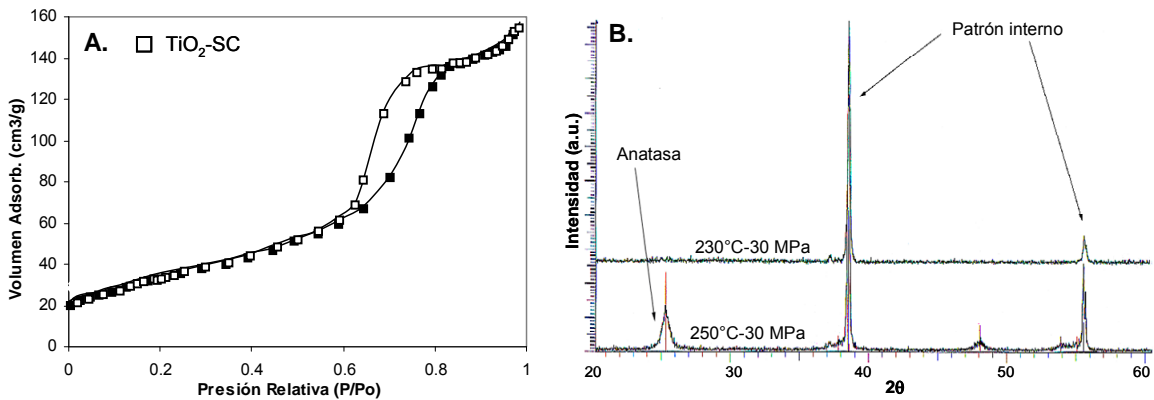


Figura 36. A. Isotermas de adsorción (■)-desorción (□) del material cristalino en fase anatasa, sintetizado a 250°C y 30Mpa. B. Análisis por difracción de rayos-X (polvo) del TiO_2 sintetizado en medio CO_2 supercrítico bajo una presión de 30MPa y con temperaturas de: 230°C y 250°C .

En la figura 36A se muestra la isoterma de adsorción-desorción del $\text{TiO}_2\text{-SC}$ sintetizado a 250°C : se alcanzó un área superficial de $112 \text{ m}^2/\text{g}$, un volumen del poro de $0.24 \text{ cm}^3/\text{g}$ (desorción) y diámetro de poro de 8 nm.

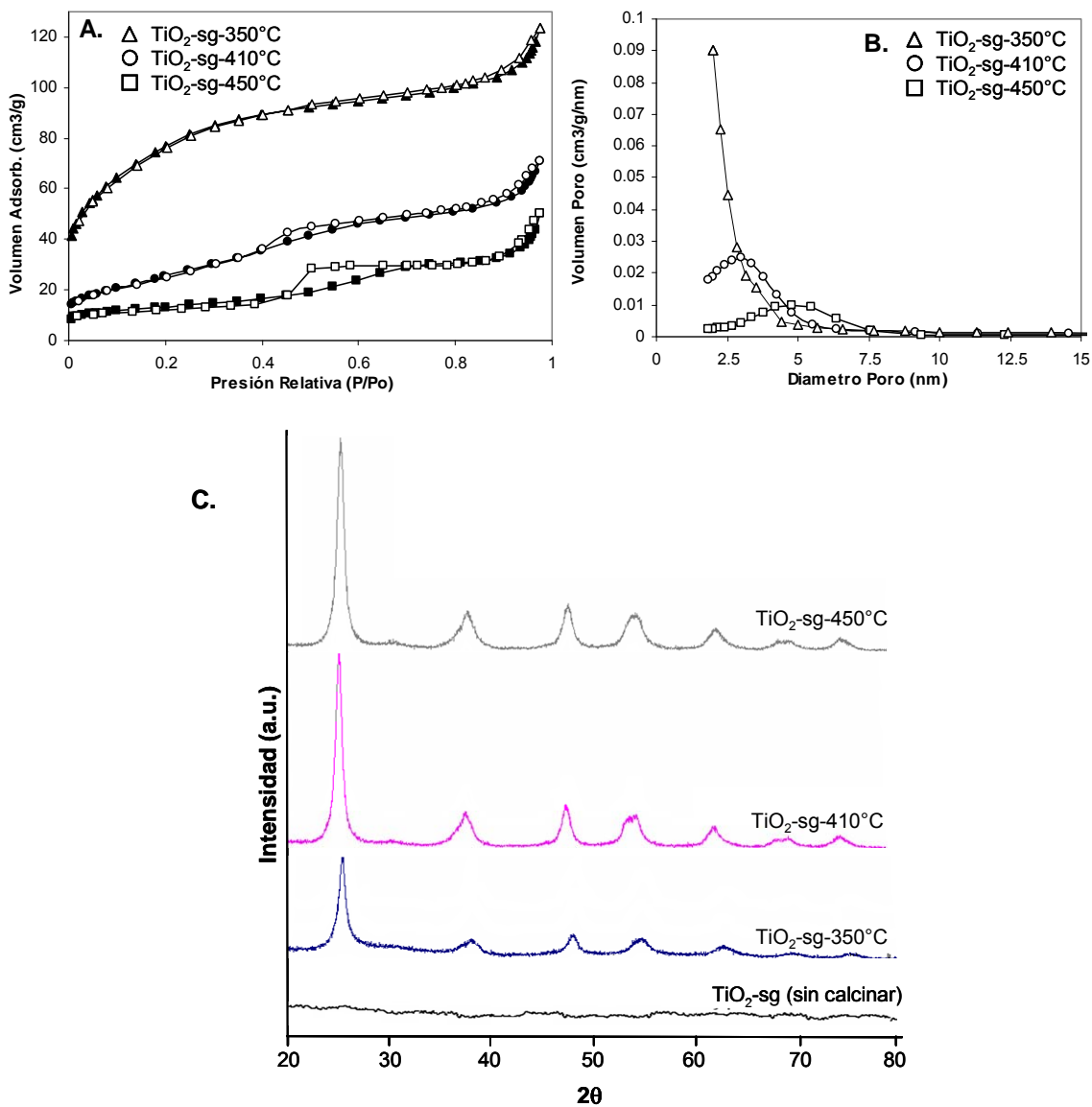


Figura 37. A. Isothermas de adsorción (■)-desorción (□) de los sistemas TiO₂-sg-350 (△);TiO₂-sg-410 (O); TiO₂-sg-450 (□). B. Volumen poro (cm³/g.nm) vs Diámetro de poro (nm) C. Difracción de rayos-X (polvo).

Mientras que en el proceso sol-gel en medio acuoso se obtuvieron matrices con áreas superficiales entre 46 y 272 m²/g (figura 37A). En la figura 37A se observa la isoterma (adsorción-desorción) que refleja el efecto de la temperatura de calcinación sobre el área alcanzada: con el aumento de la temperatura disminuyó su área superficial. En contraste, en el análisis por difracción de rayos-X ($20 \leq 2\theta \leq 80$) se observan perfiles similares (anatasa) y más definidos, en los sólidos calcinados a temperaturas superiores (TiO₂-sg-

410, $\text{TiO}_2\text{-sg-450}$); mientras que en el sistema $\text{TiO}_2\text{-sg-350}$ se observa baja cristalinidad con mayor área superficial (figura 37C).

En la síntesis del TiO_2 mesoporoso, empleando el copolímero plutonic P123, se determinaron propiedades similares entre las matrices obtenidas bajo las dos atmósferas (O_2 y aire, figura 38 y tabla 5).

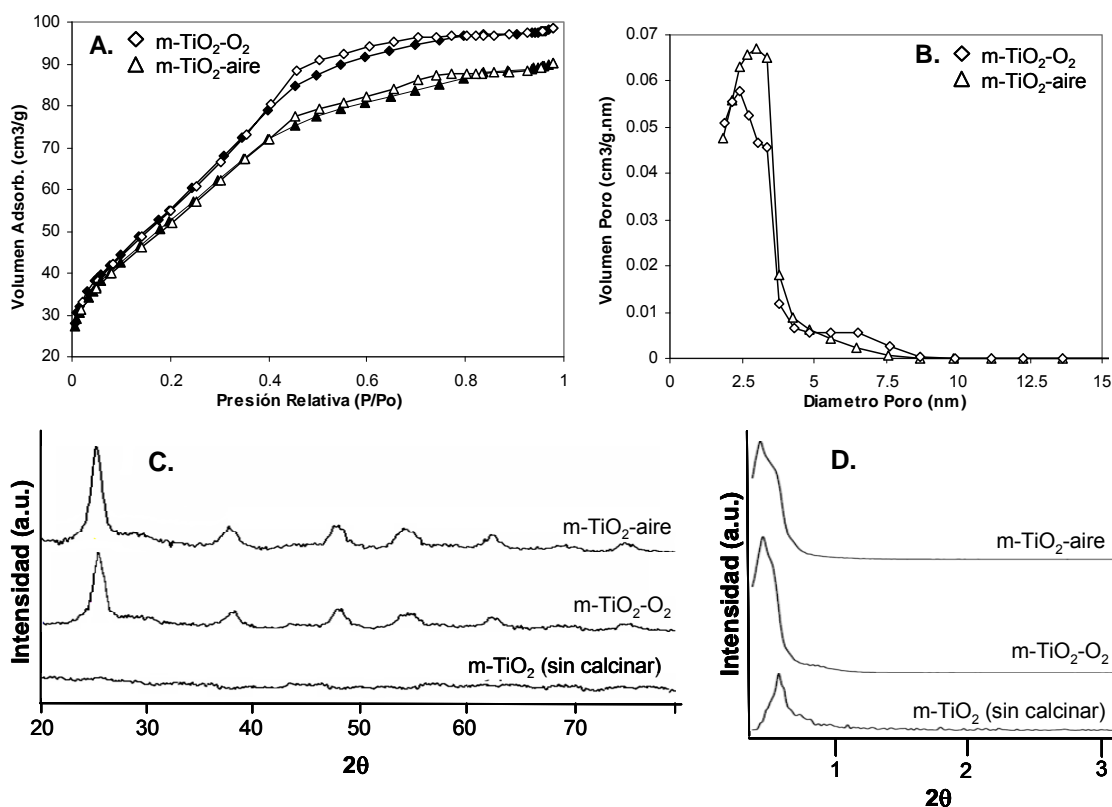


Figura 38. A. Isothermas de adsorción (■)-desorción (□) de los sistemas $\text{m-TiO}_2\text{-aire}$ (Δ); $\text{m-TiO}_2\text{-O}_2$ (\diamond); B. Volumen poro ($\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{nm}$) vs Diámetro de poro (nm): $\text{m-TiO}_2\text{-aire}$ (Δ); $\text{m-TiO}_2\text{-O}_2$ (\diamond); C. Difracción de rayos X (polvo) D. Difracción de rayos-X ángulo bajo.

En la figura 38D, rayos-X de ángulo bajo ($0 \geq 2\theta \leq 6$), se observa que el perfil cristalográfico es similar antes y después de la calcinación ($\text{m-TiO}_2\text{-O}_2$ y $\text{m-TiO}_2\text{-aire}$), reflejando que el poro conserva la arquitectura del copolímero. Comportamiento análogo a lo reportado por la literatura, en donde la anatasa es la fase cristalina predominante (figura 38C).[102]

La tabla 5 resume algunas de las propiedades texturales de cada una de las matrices sintetizadas.

Matriz	Fase Cristalina	Área Superficial (m ² /g)	Volumen Poro (cm ³ /g.nm)	Diámetro Poro (nm)
TiO ₂ -sg-sc*	amorfo	S.D.**	S.D.	S.D.
TiO ₂ -sg-350	anatasa	272	0.19	2.8
TiO ₂ -sg-410	anatasa	90	0.11	4.1
TiO ₂ -sg-450	anatasa	46	0.07	6.2
TiO ₂ -SC (CO ₂ supercrítico)	anatasa	112	0.24	8
m-TiO ₂ -sc*	amorfo	S.D.	S.D.	S.D.
m-TiO ₂ -O ₂	anatasa	200	0.15	2.8
m-TiO ₂ -aire	anatasa	188	0.14	2.9

* sc: sin calcinar; **S.D.: sin determinar

Tabla 5. Algunas propiedades texturales de los TiO₂ mesoporosos sintetizados.

De las nueve meso-estructuras fueron seleccionadas 3 (una por cada metodología, tabla 6) como candidatas para realizar el anclaje del dioxo-complejo y su evaluación foto-catalítica.

Por espectroscopía UV-visible de reflectancia difusa (UV-vis RD) fue determinada la energía interbandas (E_g) de las meso-estructuras: **TiO₂-sg-410**, **TiO₂-SC** y **m-TiO₂-O₂**. [102,104,105]

De acuerdo con lo sugerido por Hirai y colaboradores, [101] a partir de una gráfica de la función de Kubelka-Munk ($F(Ab)$) versus la energía de luz absorbida (UV-vis-RD), se determinó el valor de E_g . En la figura 39B se especifican los valores determinados ($E_{TiO_2-sc} = 3.41$ eV; $E_{TiO_2-sg-410} = 3.89$ eV; $E_{m-TiO_2-sg-410} = 3.61$ eV). Resultados concordantes fueron observados para el **TiO₂-P25**, $E_g = 3.22$ eV, con respecto a lo especificado por Degussa AG ($E_g = 3.26$). En la tabla 6 se resumen algunas propiedades de las estructuras meso-porosas seleccionadas.

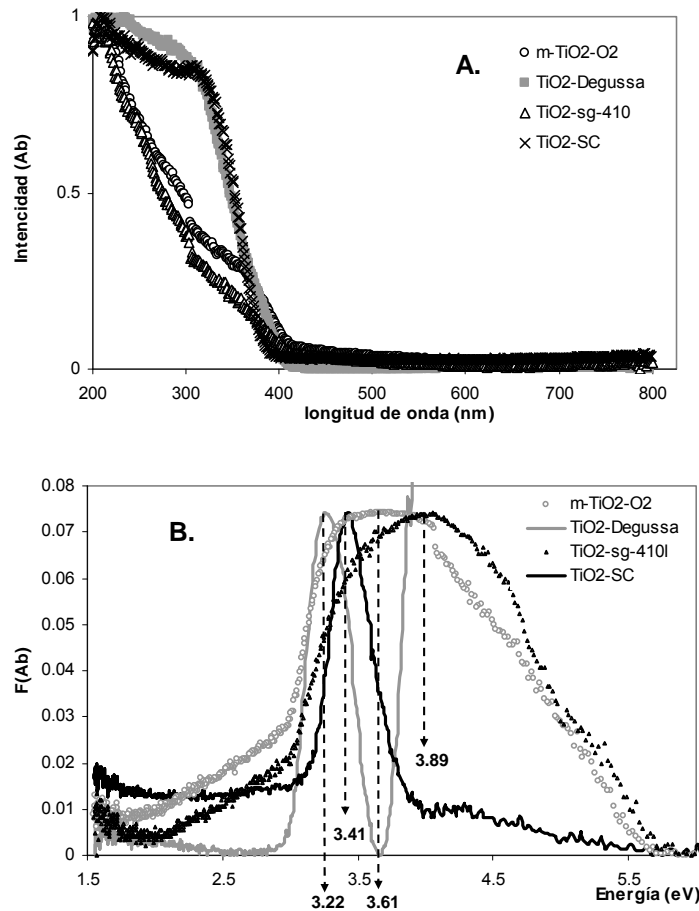


Figura 39. A. Espectros UV-vis de reflectancia difusa. B. Gráfica de la función K-M versus energía de la luz absorbida de los sistemas: TiO₂-P25; TiO₂-SC; m-TiO₂-O₂ y TiO₂-sg-410.

Finalmente, en la figura 40 se muestran los espectros IR-fotoacústica (IR-PAS) de las matrices TiO₂-P25, TiO₂-sg-410, TiO₂-SC y m-TiO₂-O₂. La banda en la región entre 400-1300 cm⁻¹ corresponde a la sumatoria de las vibraciones de los enlaces Ti-O (495-550 cm⁻¹), [106] Ti-O-Ti (436-495 cm⁻¹), [107] y las vibraciones resultantes por defectos locales en la superficie. Se observan también las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo O-H (superficial) entre 3200 y 3550 cm⁻¹, y las vibraciones de deformación del agua superficial (H-O-H) a 1600-1630 cm⁻¹.

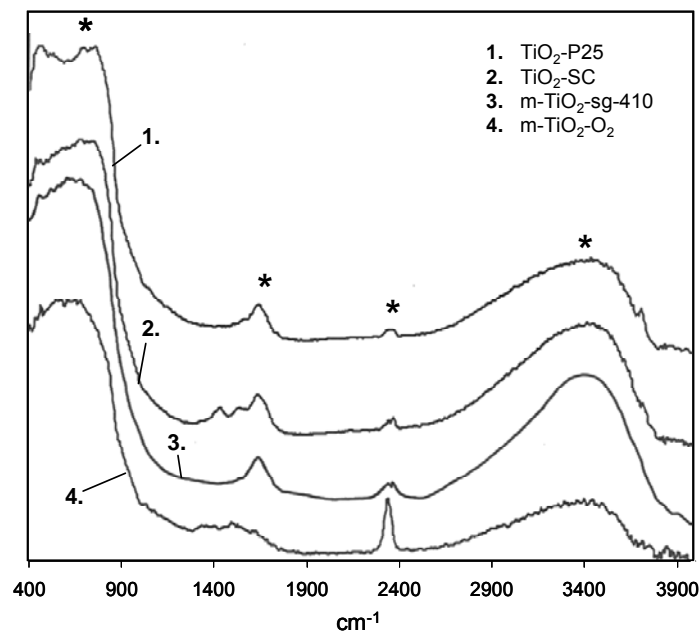


Figura 40. Espectros IR (PAS) de las matrices: TiO₂-P25, TiO₂-sg-410, TiO₂-SC y m-TiO₂-O₂.

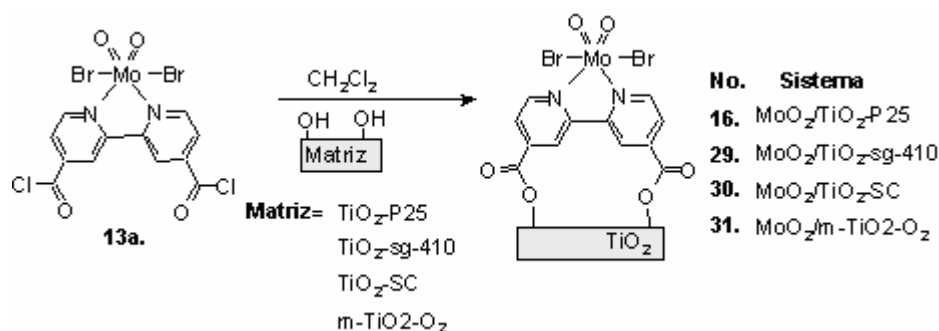
En términos generales, en la síntesis de titania en medio CO₂ supercrítico (sistema **TiO₂-SC**) se alcanzaron las mayores dimensiones de poro y un área superficial de 112 m²/g, trabajando a una temperatura de 250°C. En el caso de los sistemas **TiO₂-sg**, el aumento en la temperatura de calcinación llevó a una mejor definición cristalina hacia la formación del TiO₂-anatasa, pero disminuyendo el área superficial (de 46 a 272 m²/g). Finalmente, el copolímero P-123 demostró ser un compuesto útil en la dirección de la estructura mesoporosa, lográndose áreas superficiales hasta de 200 m²/g. Todas las matrices mostraron un band-gap típico de esta clase de semiconductores (de 3.22 a 3.89 eV).

Matriz	Band-Gap (eV)	Área Superficial (m ² /g)	Volumen Poro (cm ³ /g.nm)	Diámetro Poro (nm)
TiO ₂ -P25	3.22* 3.26**	50**	-	-
TiO ₂ -sg-410	3.61	90	0.11	4.1
TiO ₂ -SC (CO ₂ supercrítico)	3.41	112	0.24	8
m-TiO ₂ -O ₂	3.89	200	0.15	2.8

Tabla 6. Propiedades texturales de los TiO₂ mesoporosos seleccionados: TiO₂-P25, TiO₂-sg-410, TiO₂-SC y m-TiO₂-O₂. * Determinado en este trabajo, ** Registrado por Degussa AG.

3.4.2 Síntesis y caracterización del complejo dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo (VI) soportado sobre TiO₂ mesoporoso.

El soporte del dioxo complejo sobre las nuevas meso-estructuras, se realizó bajo la misma metodología usada sobre el TiO₂-P25 (Degussa P25). A partir de la reacción de esterificación entre sus grupos titanol (Ti-OH) superficiales y la función cloruro del ácido de **13a** (esquema 18).



Esquema 18. Soporte del dioxo complejo de Mo(VI) **13a**, sobre las matrices **TiO₂-sg-410**, **TiO₂-SC** y **m-TiO₂-O₂**

La caracterización de los sistemas **29-31**, se realizó comparativamente con el sistema MoO₂/TiO₂-P25 (**16**). La espectroscopía fotoacústica infrarroja (IR-PAS) se utilizó como una herramienta complementaria, para determinar el soporte químico del dioxo-complejo (**13a**). Esta metodología disminuye muchos de los problemas presentados por IR (KBr) como la dispersión y la reflexión del haz de luz, al analizar específicamente la superficie de este tipo de sólidos.

En la figura 41A se comparan los espectros IR-PAS de los sistemas: MoO₂/m-TiO₂-O₂ (fig. 41AI), MoO₂/TiO₂-P25 (fig. 41AII), MoO₂/TiO₂-sg-410 (fig. 41AIII) y MoO₂/TiO₂-SC (fig. 41AIV) en la región entre 1000 y 1800 cm⁻¹. Análogo a lo observado para el MoO₂/TiO₂-P25 (**II**), en los espectros **III** y **IV** se observa la presencia de las bandas vibracionales del enlace del tipo -CO-O-Ti-, alrededor de 1730 cm⁻¹(▲) y del grupo C-O “éster” cerca de 1330 cm⁻¹ (*).

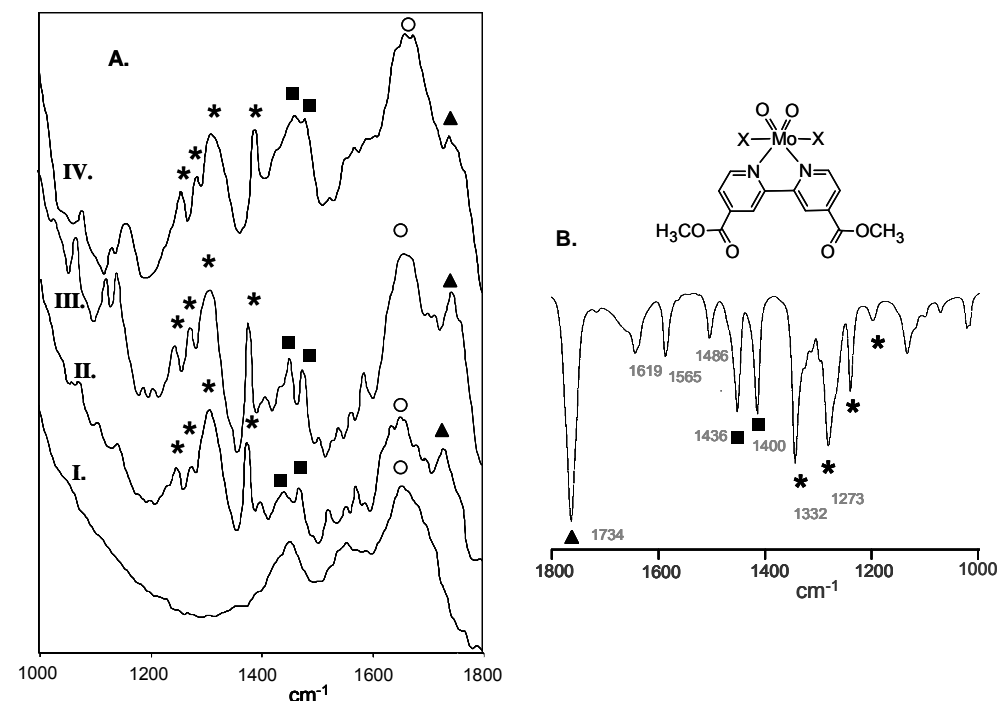


Figura 41. A. Espectros IR (PAS) de los sistemas: MoO₂/TiO₂-P25, MoO₂/TiO₂-sg-410, MoO₂/TiO₂-SC y MoO₂/m-TiO₂-O₂. B. Espectro IR (KBr) del complejo MoO₂ libre **13**.

En los nuevos sistemas (**29-31**) se observa un perfil vibracional muy similar al observado en el complejo libre (**13**) y el MoO₂/TiO₂-P25: cuarteta alrededor de 1320 cm⁻¹ (*, figura 41) y dupleta alrededor de 1400 cm⁻¹ (■). Por tanto, el dioxo-complejo está presente en la superficie de los semiconductores: TiO₂-sg-410 y MoO₂/TiO₂-SC. Mientras que en el espectro de MoO₂/m-TiO₂-O₂ (fig. 41A), sólo se observa la presencia de agua superficial (1631 cm⁻¹, O) y no se encuentran las bandas bipyridínicas.

Los espectros de RMN-¹³C CP/MAS (figura 42) muestran que en los sistemas MoO₂/TiO₂-SC (42B), MoO₂/TiO₂-sg-410 (42C) se conserva el mismo perfil de resonancia que en el MoO₂/TiO₂-P25 (42A). Entre 160 y 180 ppm, se observan señales del grupo C=O del “éster” inorgánico, y de 110 a 160 ppm los carbonos piridínicos. Por el contrario, en el espectro de MoO₂/m-TiO₂-O₂ (42D), se reitera la ausencia del complejo sobre la m-TiO₂-O₂. Bajo el análisis UV-vis (RD, figura 43), se observa la banda de absorción del grupo Mo=O, alrededor de 560 nm. Para los sistemas (MoO₂/TiO₂-SC, MoO₂/TiO₂-sg-410) se demuestra la presencia de la función MoO₂.

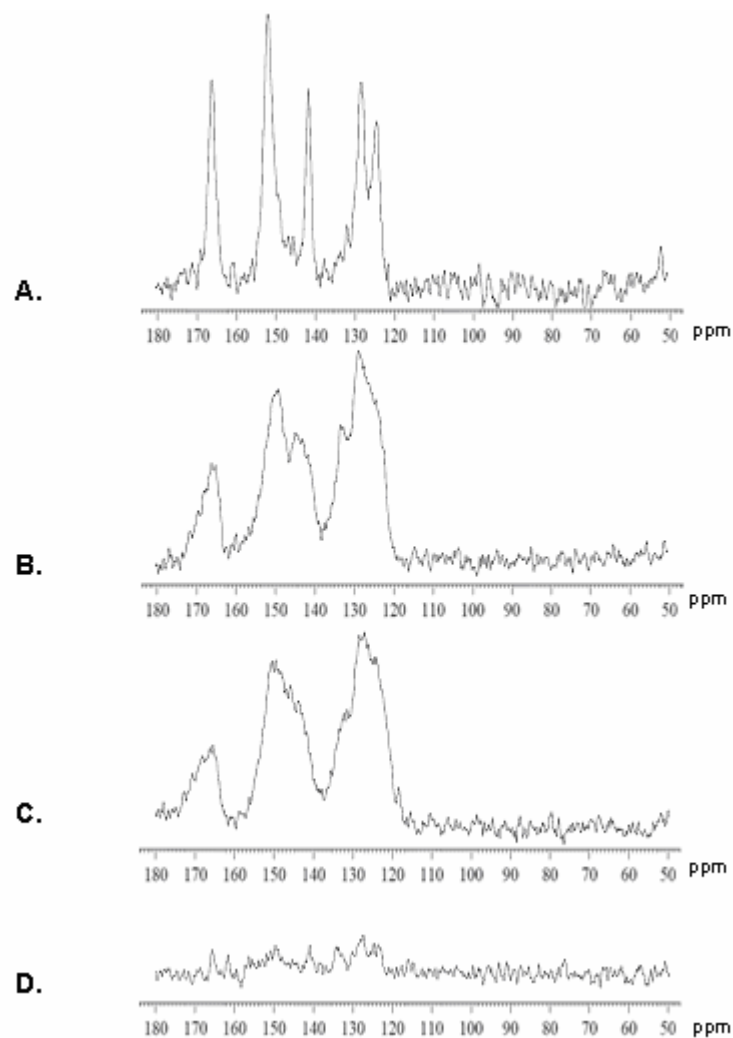


Figura 42. A. Espectros RMN- ^{13}C CP/MAS de los sistemas: (A) $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-P25}$, (B) $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-SC}$, (C) $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-sg-410}$ y (D) $\text{MoO}_2/\text{m-TiO}_2\text{-O}_2$.

Finalmente, la cuantificación de dioxo-complejo sobre cada una de las matrices fue determinado mediante desorción por hidrólisis básica, suspendiendo cada catalizador en una solución de NaOH (pH 12). El seguimiento se hizo por espectroscopía UV-vis: $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-P25} = 0.105$ mmoles/g de TiO_2 ; $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-SC} = 0.14$ mmoles/g de TiO_2 , $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-sg-410} = 0.22$ mmoles/g de TiO_2 y para el sistema $\text{MoO}_2/\text{m-TiO}_2\text{-O}_2$ no se detectó.

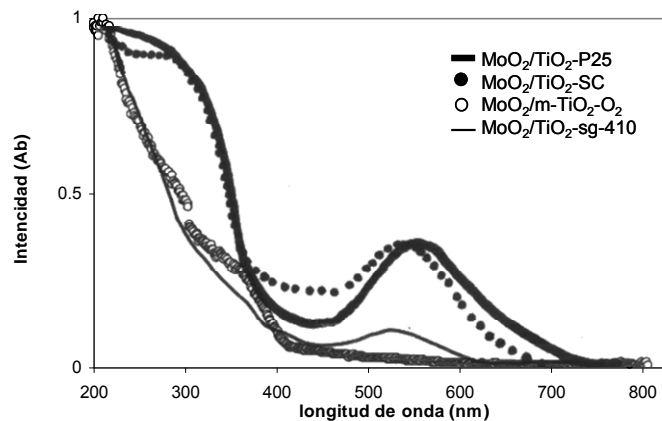


Figura 43. A. Espectros UV-vis de reflectancia difusa de los sistemas: (—) MoO₂/TiO₂-P25, (●) MoO₂/TiO₂-SC, (○) MoO₂/TiO₂-sg-410 y (-) MoO₂/m-TiO₂-O₂.

En conclusión, la aplicación de la metodología de “esterificación” sobre los grupos titanol de la superficie de las matrices mesoporosas (TiO₂-SC y TiO₂-sg-410) condujo también al anclaje del dioxo-complejo de Mo(VI) por medio de enlace tipo “éster”.

3.5 Evaluación foto-catalítica del dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de molibdeno(VI) soportado sobre TiO₂ mesoporoso.

Se evaluó la eficiencia fotónica (η) de las matrices (**TiO₂-SC**, **m-TiO₂-O₂**, **TiO₂-sg-410** y **TiO₂-P25**) en la foto-oxidación de la fosfina (PPh₃) y los arilalcanos (**18-20**). Finalmente, fue estudiado el efecto de la funcionalización de cada una de sus superficies con el complejo dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo(VI), específicamente en el proceso de foto-oxidación del etil-benceno (**18**).

3.5.1. Evaluación catalítica de TiO₂ mesoporoso en la foto-oxidación de PPh₃ y arilalcanos.

Frente a la oxidación de la trifenilfosfina los semiconductores mesoporosos mostraron una capacidad de foto-generar y transferir electrones, bajo $\lambda \geq 380$ nm, similar a la observada con el **TiO₂-P25** (figura 44).

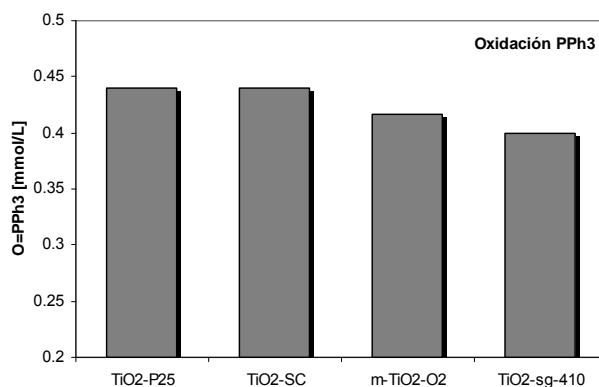


Figura 44. Producción de O=PPh₃ (moles/L) al cabo de 30 minutos de irradiación con las meso-estructuras TiO₂ ($\lambda \geq 380$ nm).

Por otro lado, en la oxidación de los arilalcanos (**18-20**) se observaron selectividades muy similares en todas las formas de TiO₂ estudiadas, reiterando que se lleva a cabo también un

proceso radicalario iniciado por las matrices mesoporosas (figuras 45 A-C). De igual forma, el cumeno es el arilalcano con menor susceptibilidad a la foto-oxidación (figura 45C).

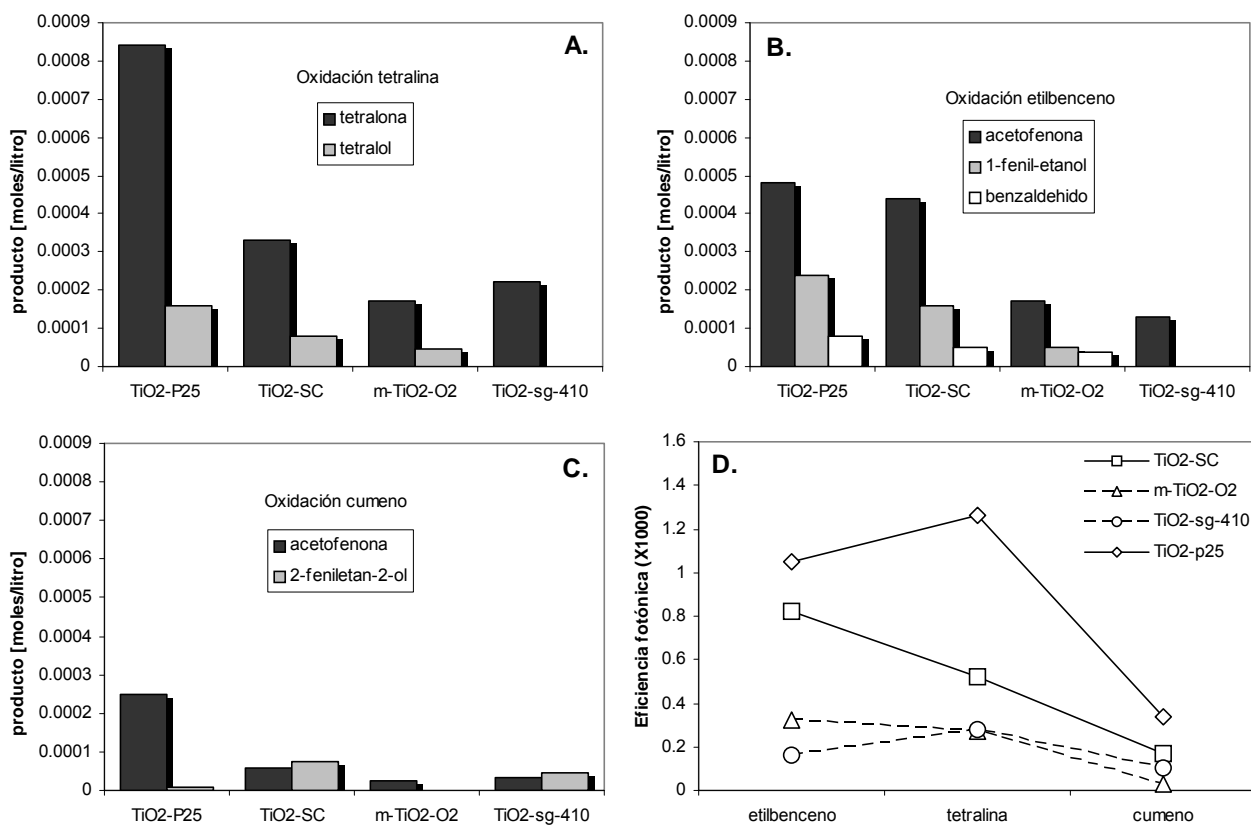


Figura 45. A-C. Productos de la foto-oxidación de los arilalcanos: tetralina (A), etilbenceno (B) y cumeno (C) catalizada por los sistemas TiO₂-P25, TiO₂-SC, m-TiO₂-O₂, TiO₂-sg-410. D. Eficiencia fotónica (η) en la oxidación de los arilalcanos (18-20).

Sin embargo, la eficiencia fotónica en la generación total de productos (η , figura 45D), muestra una tendencia del tipo **TiO₂-P25 > TiO₂-SC > m-TiO₂-O₂ \cong TiO₂-sg-410**. Este comportamiento podría ser explicado al relacionar η con el band-gap (E_g) y con el coeficiente de adsorción (C) de los arilalcanos (18-20) sobre cada una de las superficies.

Por un lado, con el aumento en la energía interbandas se observa una disminución en el aprovechamiento de la luz, de acuerdo con la figura 46A. Este comportamiento reitera la

importancia del *inicio* de la reacción radicalaria con la generación del par $\text{TiO}_2(e^-/h^+)$. Por otro lado, el aumento en la afinidad de los arilalcanos con la superficie de las matrices, posiblemente facilita el proceso de generación del respectivo catión radical. Procedimientos indispensables para la foto-catálisis con los semiconductores (figura 47).

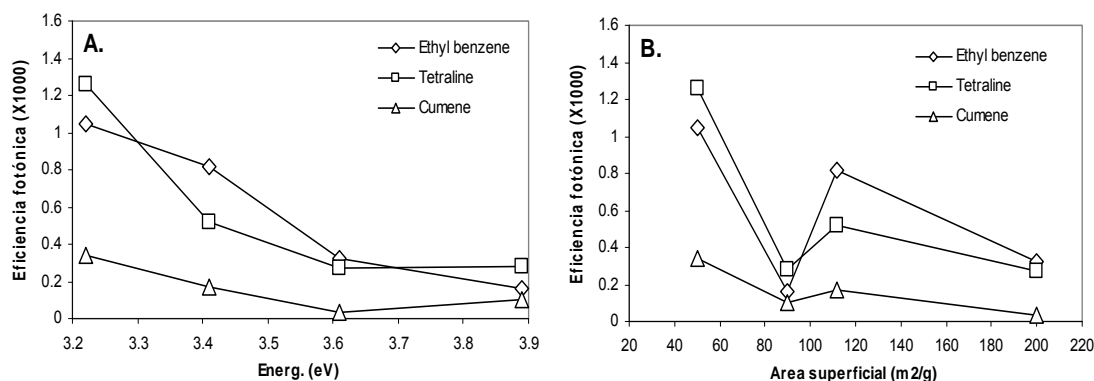


Figura 46. A. Efecto del Band-gap en la Eficiencia fotónica (η). **B.** Efecto del área superficial en la eficiencia fotónica (η), en la oxidación de los arilalcanos 18-20.

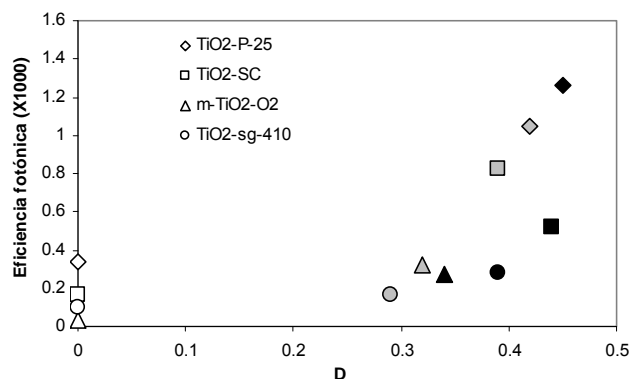


Figura 47. Relación entre el coeficiente de adsorción y la eficiencia fotónica en la oxidación de los aril-alcanos: tetralina (*negro*), etilbenceno (*gris*) y el cumeno (*blanco*), con las meso-estructuras: TiO_2 -P25 (\diamond), TiO_2 -SC (\square), $m\text{-TiO}_2\text{-O}_2$ (Δ) y TiO_2 -sg-410 (O). $D = (\text{conc. sustrato inicial} - \text{Conc. sustrato final}) / \text{Conc. Sustrato inicial}$

Por el contrario, otras propiedades como la definición en los perfiles cristalográficos o el área superficial de las estructuras mesoporosas, no mostraron relevancia frente a la eficiencia fotónica (figuras 46B y 48)

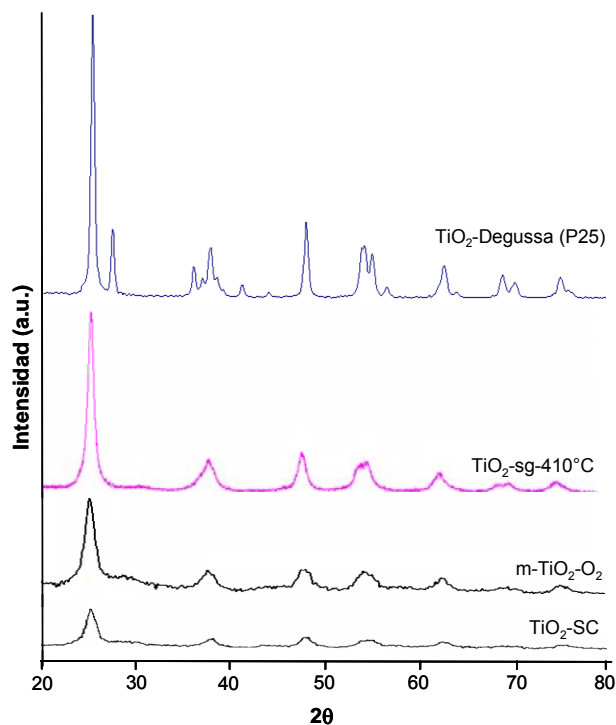


Figura 48. DRX (polvo) de las estructuras : TiO₂-P25; TiO₂-SC; m-TiO₂-O₂ y TiO₂-sg-410.

En conclusión, las meso-estructuras **m-TiO₂-O₂**, **TiO₂-SC** y **TiO₂-sg-410**, sintetizadas bajo tres diferentes metodologías de sol-gel, (análogo al **TiO₂-P25**) foto-catalizan la auto-oxidación del etil-benceno (**37**), la tetralina (**38**) y el cumeno (**39**) vía radicalaria en cadena. Su eficiencia fotónica muestra una relación del tipo: TiO₂-P25 > TiO₂-SC > m-TiO₂-O₂ ≅ TiO₂-sg-410.

La dependencia de la eficiencia fotónica en la energía interbandas (E_g) y la adsorción del sustrato sobre la meso-estructura, corroboran el proceso de *iniciación* radicalario propuesto por la literatura.

3.5.2 Foto-oxidación selectiva del etilbenceno con el complejo $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'$ -dicarboxilato-4,4'-bipiridina) soportado sobre TiO_2 mesoporoso.

Como se observa en la figura 49, en procesos de oxo-transferencia, los sistemas $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-P25}$ (fig. 49A) y $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-SC}$ (fig. 49C) tienen una selectividad muy similar en la producción de cetona y alcohol. Mientras que la oxidación con las matrices puras (figuras 49B y D) muestran una distribución de productos típica de un mecanismo radicalario.

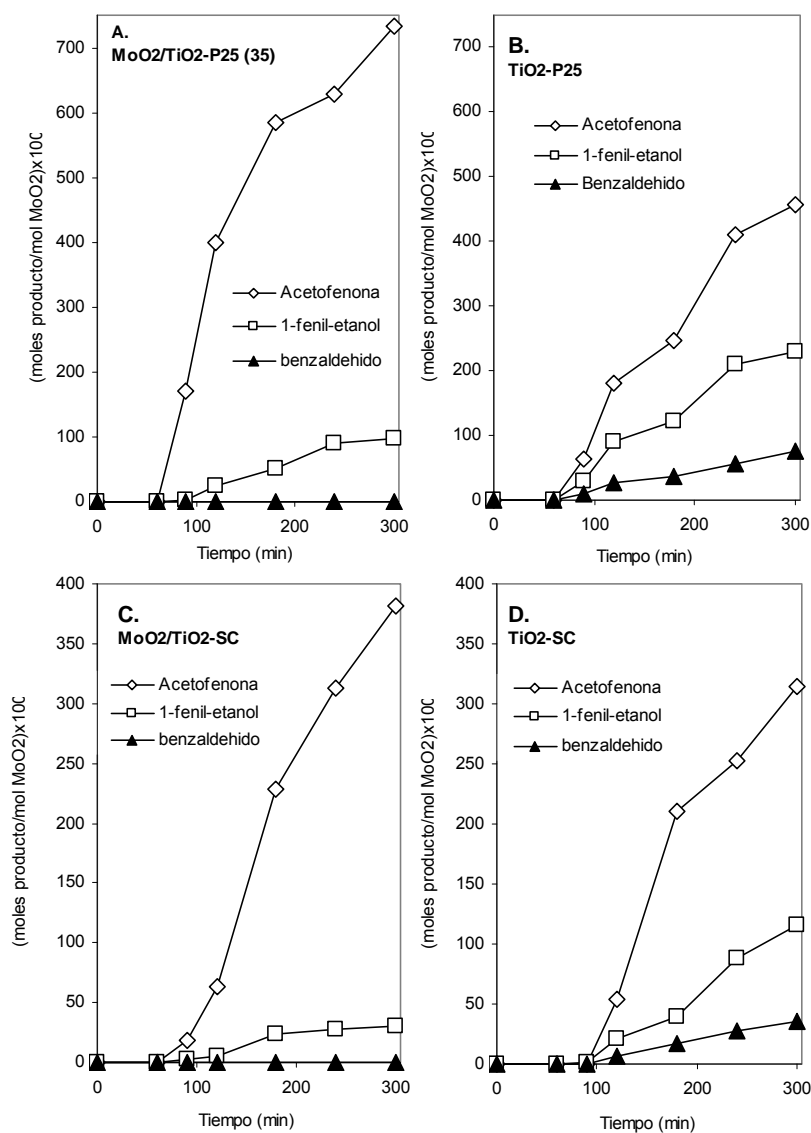


Figura 49. Productos de foto-oxidación del etilbenceno: $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-P25}$ (A), $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (B), $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-SC}$ (C), y $\text{TiO}_2\text{-SC}$ (D). Condiciones: 1g/L cat., 1h oscuridad + 4h luz, acetonitrilo.

La figura 50 muestra la eficiencia fotónica (η) en la generación total de productos. Aunque el aprovechamiento de la luz es similar entre todos los catalizadores, el cambio en la selectividad refleja el cambio en el mecanismo de reacción hacia una transferencia de oxígeno por parte de los sistemas con la unidad MoO_2 .

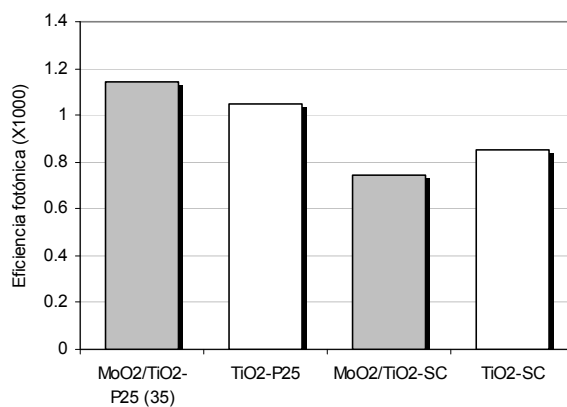


Figura 50. Comparación de la eficiencia fotónica en la generación total de productos durante la oxidación del etilbenceno con los sistemas $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-P25}$, $\text{TiO}_2\text{-P25}$, $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-SC}$, y $\text{TiO}_2\text{-SC}$.

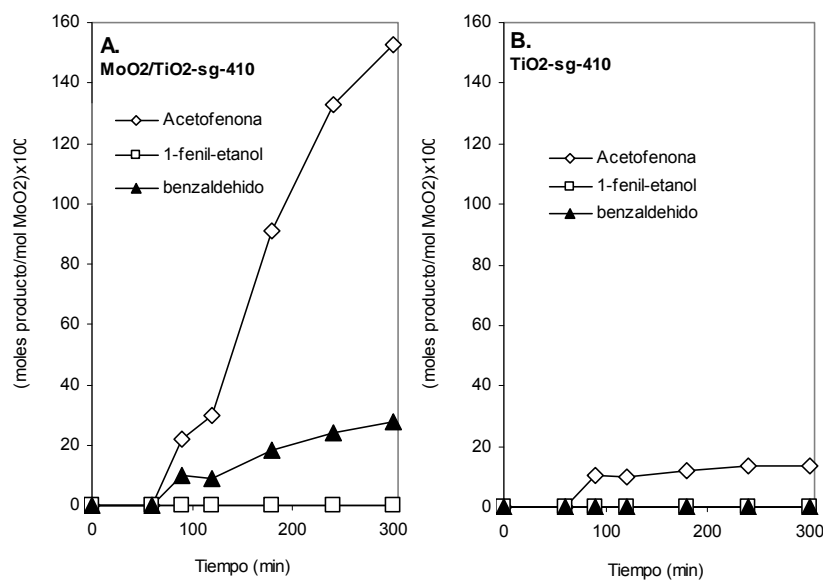


Figura 51. Productos de foto-oxidación del etilbenceno ($[\text{moles de producto}/\text{moles de MoO}_2] \times 100$) vs tiempo (min.) con los sistemas $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2\text{-sg-410}$ (A) y $\text{TiO}_2\text{-sg-410}$ (B). Condiciones: 1g/L cat., 1h oscuridad + 4h luz, acetonitrilo.^{iv}

^{iv} La aparición de los productos de foto-oxidación del etilbenceno ($[\text{moles de producto}/\text{moles de MoO}_2] \times 100$) vs tiempo (min.) para los sistemas $\text{MoO}_2/\text{m-TiO}_2\text{-O}_2$ y $\text{m-TiO}_2\text{-O}_2$, no se especifica porque no se determinó claramente la cantidad de complejo soportado sobre $\text{m-TiO}_2\text{-O}_2$. (sección 3.2)

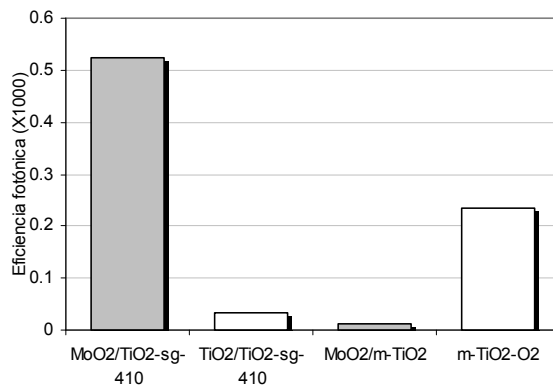


Figura 52. Comparación de la eficiencia fotónica en la generación total de productos durante la oxidación del etilbenceno con los sistemas MoO₂/TiO₂-sg-410, TiO₂-sg-410, MoO₂/m-TiO₂-O₂, y m-TiO₂-O₂.

Un comportamiento similar es observado en el sistema MoO₂/TiO₂-sg-410 (figura 51A), pero con una eficiencia fotónica 10 veces mayor con respecto a la matriz pura (figura 51B). Las observaciones indican que en las nuevas estructuras mesoporosas también es observada una sinergia entre el conjunto: complejo/matriz + luz y el O₂.

Todos estos resultados abren puertas importantes en la aplicación de la metodología de soporte de los dioxo-complejos en matrices de diferente naturaleza, que podrán conducir a un mejor aprovechamiento de la foto-catálisis en los procesos de oxo-transferencia a partir del centro Mo=O.

4. CONCLUSIONES

- Basados en reacciones de “esterificación” con los grupos “titanol” de la superficie del TiO₂-P25 (TiO₂-mesoporoso), fueron implementadas dos metodologías para el anclaje químico del complejo Mo(O)₂Br₂(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina), que condujeron a un modo de enlace tipo “éster” monodentado en la interfase ligando/matriz. Además, fue demostrada la versatilidad del método de soporte hacia semiconductores con diferente arquitectura superficial.
- El anclaje químico del dioxo-complejo de Mo(VI) sobre el TiO₂ condujo a varios desarrollos en sistemas catalíticos de transferencia de átomos de oxígeno. **i.)** La separación de los centros metálicos evitó la formación del dímero inactivo μ-oxo-Mo(VI), aumentando el tiempo de vida del catalizador. **ii.)** Posiblemente, un flujo electrónico foto-generado hacia la proximidad de la esfera de coordinación del Mo(VI) llevó a un incremento significativo en su capacidad de oxo-transferencia. **iii.)** La unidad catalítica MoO₂ luego de la O-transferencia, es nuevamente activada por el oxígeno molecular en condiciones ambientales, y, **iv.)** el modo de enlace: éster monodentado le brindó a la unidad MoO₂ la estabilidad química suficiente para realizar la O-transferencia bajo ambiente foto-oxidativo extremo (radiación, radicales, etc.).
- Las nuevas matrices de TiO₂-mesoporosas (**TiO₂-SC, TiO₂-sg-410, m-TiO₂-O₂**) catalizan eficientemente la oxidación radicalaria de aril-alcanos, a partir de su capacidad de generar el par electrón/hueco, al ser irradiadas con una energía cercana a su band-gap, análogo a lo observado para el TiO₂-P25.

Todos estos resultados surgen a partir del aprovechamiento de muchas de las propiedades de la foto-catálisis heterogénea, en beneficio de los procesos de transferencia de átomos de oxígeno, dando un paso adelante en sistemas que mimetizan la estructura y función de las oxo-transferasas.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. 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 algo diferente. Las reacciones de síntesis (de ligandos bipyridínicos y de los dioxo-complejos) se llevaron en una línea estándar de vacío-N₂. Todos los solventes fueron cuidadosamente desgasificados antes de su uso, mediante evacuación repetida de oxígeno con enfriamiento-N₂-vacío, seguida por la acción del respectivo compuesto secante. El Et₂O fue destilado desde una suspensión con Na inmediatamente antes de su utilización; el CH₂Cl₂, CHCl₃ y *n*-pentano fueron secados con tamiz molecular activado; el MeOH fue destilado en mezcla con metóxido de magnesio; el acetonitrilo fue destilado desde cloruro de calcio y guardado bajo N₂ y el SOCl₂ fue doblemente destilado (dd) bajo atmósfera de nitrógeno. El dióxido de titanio(IV) (Degussa P25) fue deshidratado a 90°C y 5x10⁻⁴ mbar por 48 horas, inmediatamente antes de su uso. La trifenilfosfina, empleada en las reacciones de evaluación foto-catalítica, fue recrystalizada y su pureza fue rectificada por RMN-³¹P. De igual forma, la pureza de los arilalcanos (etilbenceno, tetralina y cumeno) fue determinada por cromatografía de gases (CG). Finalmente, el benceno fue destilado a partir de una mezcla con benzofenona y sodio.

5.2. Análisis instrumental

Los análisis IR fueron llevados a cabo en un espectrómetro Perkin-Elmer 1720XFT. Para el caso de los sistemas soportados sobre el TiO₂, y con el objeto de eliminar las señales del semiconductor en la región entre 2000 y 700 cm⁻¹, el background correspondiente se realizó con una pastilla de TiO₂/KBr (15% p/p). Los espectros UV-vis (en solución) fueron obtenidos de un espectrómetro HP-8423. Para los análisis RMN-¹H y ¹³C se emplearon espectrómetros Bruker Avance de 200 y 400 MHz.

Todos los espectros RMN-CPMAS fueron obtenidos en un espectrómetro RMN Bruker Avance-400 MHz, operando para ^{13}C y ^{15}N a una frecuencia de resonancia de 101.6 MHz y 40.6 MHz, respectivamente. Los experimentos ^{13}C y ^{15}N se realizaron en una probeta Bruker (D-bearing) con rotores de dióxido de zirconio de 4 mm de diámetro externo. Se aplicó la técnica CP (polarización cruzada),[108] durante el giro al ángulo mágico (MAS, Magic Angle Spining) del rotor a 10 KHz. Para obtener una buena relación señal:ruido, los experimentos de RMN-CPMAS ^{13}C fueron acumulados 2028 escanes usando un decaimiento de 2s, mientras que para ^{15}N se emplearon 2000 escanes y un decaimiento de 5s.[109,110] Los corrimientos químicos para las señales de ^{13}C fueron referenciados con tetrametilsilano y calibrados con la señal carbonílica de la glicina. Los corrimientos del ^{15}N fueron referenciados con nitrometano (CH_3NO_2) y la señal se ubicó como 0 ppm.[111]

Los experimentos de UV-vis reflectancia difusa (UV-vis RD) se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Shimadzu serie UV-2400PC equipado con esfera de integración, empleando sulfato de bario (BaSO_4 puro, WAKO Ltda) como matriz de referencia y el barrido se realizó entre 200 y 800 nm.

Como punto de partida y de referencia, las muestras de TiO_2 mesoporoso, sintetizadas (**TiO₂-sg**, **m-TiO₂**) sin calcinar, fueron analizadas termogravimétricamente (ATD-ATG) en un SDT-2960 de TA Instruments, con una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, bajo flujo de aire, desde 25°C a 600°C . La estructura cristalina de las muestras calcinadas (**TiO₂-sg**, **m-TiO₂**, **TiO₂-SC** y **MCM-41**) fueron determinadas en un difractómetro de rayos-X Bruker Axis 05005, con un rango de ángulo de barrido 2θ de 20° y 80° (0.7° a 7° para los análisis de bajo ángulo) con un paso de 0.02° y un tiempo de análisis por punto de 2s. Las isothermas de adsorción-desorción de N_2 fueron obtenidas en un Micrometrics Tristar 3000, antes las muestras fueron degasificadas a 350°C por 8 horas. El área superficial específica se determinó usando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la distribución del tamaño del poro se obtuvo a partir de la adsorción de N_2 de las isothermas usando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

Finalmente, el seguimiento de la aparición de los productos de foto-oxidación del etilbenceno (**18**), la tetralina (**19**) y el cumeno (**20**), se llevó a cabo por GC en un cromatógrafo HP-6890 con una columna HP-INNOWAX con fase estacionaria polietilenglicol (30 m x 320 μm x 0.25 μm) y un detector FID.

5.3. Síntesis de los ligandos 2,2'-bipiridínicos

5.3.1 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (**1**)

5.0 g del catalizador Pd/C (5% p/p) fueron activados por calentamiento a 180°C durante 5 horas, bajo atmósfera de nitrógeno. Fueron adicionados 100 mL de 4-picolina recién destilada, a partir de hidróxido de potasio, y la suspensión se llevó a reflujo durante 3 días. Al cabo de este tiempo fueron adicionados 30 mL de benceno y se calentó a reflujo otros 30 minutos más. En caliente, la solución se filtró y lavó con benceno (éste último proceso se repitió 3 veces). Al filtrado se le redujo el volumen (por destilación) hasta un 70% y el sólido blanco formado se recolectó por filtración y lavado con éter de petróleo (4 g, 20.3 mmol, 11% rendimiento). RMN-¹H (CDCl₃), δ : 8.45 (d, 2H); 8.20 (s, 2H); 7.10 (d, 2H); 2.41 (s, 6H). RMN-¹³C (CDCl₃), δ : 156.0; 148.9; 148.2; 124.7; 122.0; 21.2. MS (M⁺, m/z): 184; IR (cm⁻¹) KBr, ν : 1592 (f*); 1458 (f); 990 (f); 825 (f); 515 (f); 416 (f). RMN-¹⁵CPMAS: δ (ppm): -81.3.

5.3.2. Acido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico (**2**)

La preparación del diácido **2** se realizó por dos rutas diferentes:

i. A una solución (T<5°C) de 5.0 g (27.1 mmol) del 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina (**1**) en 250 mL de ácido sulfúrico (25%) fueron adicionados, paulatinamente, 10 g de permanganato de potasio. Después de agitar por 30 minutos, el sistema se llevó a temperatura ambiente y una segunda porción de 10 g de KMnO₄ fue adicionada (nuevamente en un baño de hielo-agua). La reacción se llevó a reflujo por 12 horas, durante este tiempo la solución cambió de violeta oscuro a marrón claro. El sistema se enfrió y el sólido marrón fue recolectado por filtración y redisolto en una solución de NaOH (0.1 N) y recristalizado con HCl (0.1 N). Producto (sólido blanco): 3.4 g (14.0 mmol, 52% de rendimiento)

ii. A una solución acuosa (50 mL, pH 8) con 1.0 g de **1** (0.54 mmol), calentada a 80°C, fue lentamente adicionada una solución de KMnO₄, hasta que persistió el color púrpura del permanganato (estequiometría 1 bipi (**1**)/ 4 de KMnO₄). La suspensión marrón resultante, fue agitada por 30 minutos y filtrada en caliente. El filtrado fue enfriado y se acidificó (HCl, 0.1 N). Producto (sólido blanco): 1.06 g (80 % rendimiento)
IR (cm⁻¹) KBr, v: 3441 (f); 2446 (f); 1717 (f), 1604 (f); 1461 (f); 1366 (f); 1290 (f); 1268 (f). RMN-¹³C CP MAS, δ (ppm): 123.2; 140.0; 150.3; 164.7 ppm. RMN-¹⁵N CPMAS, δ(ppm): -96.5.

5.3.3. *4,4'-dicarbometoxi-2-2'-bipiridina (4)*

A 30 mL de cloruro de tionilo (SOCl₂, doblemente destilado) se le adicionaron 1.0 g (4.1 mmol) del diácido **2** 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 restante. Se observó la formación de un sólido morado claro, se recristalizó con n-pentano (-15°C, 12 horas). IR (cm⁻¹) KBr, v: 2967 (mediana); 1731 (f); 1437 (f); 1295 (f); 1246 (f); 959 (f). RMN-¹H (CDCl₃), δ (ppm): 4.05 (d, 3H); 8.16 (s, 1H); 9.26 (s, 1H). RMN-¹³C (CDCl₃) δ: 162.5; 156.5; 150.1; 138.6; 129.2; 120.6; 52.8 ppm. RMN-¹³C CP MAS, δ (ppm): 53.4; 55.0; 120.1; 125.5; 130.3; 136.2; 142.7; 147.3; 149.8; 152.8; 152.6; 160.8; 164.2. RMN-¹⁵N CPMAS, δ (ppm): -58.9.

5.3.4. *4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina/TiO₂(Degussa P25) (5)*

El soporte del ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico (**2**) sobre el TiO₂, Degussa P25, se realizó por dos metodologías diferentes: la primera se realizó en medio orgánico, análogo al proceso seguido para la obtención de **4**, y la segunda se llevó a cabo en medio acuoso a 3 < pH < 5.

i. 0.5 g del diácido **2** fueron disueltos en 200 mL de una solución acuosa a pH=10 (NaOH). 1.0 g de TiO₂ fueron adicionados lentamente, la suspensión se llevó a ultrasonido con el objeto de mejorar su dispersión. Con una solución de HCl (0.1 N), gota a gota, el pH se llevó a 4.5 y se dejó bajo agitación vigorosa por 10 horas. El sistema se filtró por succión y se lavó con agua destilada. El sólido color rosa fue caracterizado; en este caso los datos

analíticos mostraron las mismas características observadas para el diácido **2** en mezcla mecánica con la matriz semiconductor.

ii. A 30 mL de SOCl_2 (d-d) fueron adicionados 0.5 g (2.0 mmol) del diácido **2** y la mezcla se calentó a reflujo durante 4 horas. El exceso de cloruro de tionilo fue destilado a presión reducida y el sólido amarillo residual se disolvió en CH_2Cl_2 (50 mL). Esta solución de diclorometano fue adicionada a una suspensión de CH_2Cl_2 (50 mL) con 1.0 g de TiO_2 . El sistema se dejó en reflujo y agitación vigorosa durante 5 días, se filtró (bajo atmósfera de N_2) y el sólido resultante (color pardo, producto: 1.09 g) fue caracterizado. IR (cm^{-1}) KBr, v: 3340 (f); 1732 (f); 1636 (mediana); 1596 (f); 1426 (f); 1394 (mediana); 1234 (f); 1210 (f); 1139 (f). RMN- ^{13}C CPMAS, δ (ppm): 123.1; 126.7; 131.4; 138.1; 140.2; 144.0; 147.7; 150.5; 153.5; 164.7. RMN- ^{15}N CPMAS, δ (ppm): -176.6.

5.4. Síntesis de los dioxo complejos de Molibdeno (VI)

5.4.1. $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (**10**)

A una solución de HBr (45%, 3mL) que contenía 1.0 g de $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4.15 mmol) fueron adicionados 15 mL de dietil éter y la mezcla fue vigorosamente agitada por 5 minutos, la fase etérea fue separada y secada sobre sulfato de sodio anhidro. La solución de éter seca fue adicionada a otra de acetona que contenía 1.9 g (7.4 mmol) del óxido de trifenilfosfina ($\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$). Luego de agitar por 5 minutos (temperatura ambiente) se observó la formación de un precipitado verde, el cual se filtró y recrystalizó con $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (1/1). IR (cm^{-1}) KBr, δ : 3099 (f); 1702 (f); 1437 (f); 1174 (f); 1146 (f); 1121 (f); 1089 (f); 946 (f); 903 (f); 724 (f); 692 (f). RMN- ^1H (CDCl_3), δ : 7.38 (m, 2H); 7.53 (t, 1H); 7.76 (m, 2H). Anal. Calc. para $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{MoO}_4\text{P}_2$: C, 51.21; H, 3.62; encontrada C, 51.24; H, 3.58.

5.4.2. $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Cl}_2[\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ (**11**)

Se siguió exactamente el mismo procedimiento anterior, pero partiendo del HCl (37%), al final se observó la formación de un sólido amarillo claro y fue recrystalizado con $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ (2/1). IR (cm^{-1}) KBr, v: 3055 (f); 1590 (débil); 1437 (f); 1171 (f); 1145 (f);

1120 (f); 945 (f); 903 (f); 752 (débil); 724 (f); 693 (f); 540 (f). Anal. Calc. para $C_{36}H_{30}Cl_2MoO_4P_2$: C, 57.24; H, 4.00; observado: C, 57.38; H, 4.03.

5.4.3. $Mo(O)_2(SCN)_2[OP(C_6H_5)_3]_2$ (**12**)

Bajo agitación vigorosa, 17.1 g de KSCN (0.17 mol) se adicionaron a 9.65 mL de H_2SO_4 (98%, 0.17 mol), al sólido amarillo resultante se adicionaron 1.0 g de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (4.15 mmol) junto con 80 mL de H_2O destilada, se dejó reaccionar con agitación por 5 minutos. Se adicionaron 30 mL de dietil éter (la fase orgánica se tornó roja), la fase orgánica se separó por decantación y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Posteriormente, la solución de éter se adicionó a otra de acetona con 2.5 g de óxido de trifenil fosfina (8.15 mmol), luego de agitar por 60 minutos, se observó la formación de un sólido muy abundante de color amarillo. IR (cm^{-1}) KBr, ν : 2963 (débil); 2021 (f); 1437 (f); 1262 (f); 1136 (f); 1121 (f); 1085 (f); 937 (f); 900 (f); 802 (débil); 726 (f); 691 (f); 540 (f). Anal. Cal. para $C_{38}H_{30}N_2MoO_4P_2S_2$: C, 57.00; H, 3.78; N, 3.50; S, 8.01; observado: C, 56.23; H, 3.71; N, 3.42; S, 7.79.

5.4.4. $Mo(O)_2Br_2(4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina) (**13**)$

De igual forma, el dioxo complejo **13** fue sintetizado bajo dos procedimientos:

i. A una solución de HBr (45%, 4 mL) con 0.2 g de $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (0.8 mmol) fueron adicionados 10 mL de dietil éter. La mezcla fue agitada por 5 minutos y la capa orgánica fue separada, secada sobre sulfato de sodio y decantada. La solución etérea fue adicionada a 60 mL de una solución de acetona con 0.2 g de 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina (**4**) (0.8 mmol). La suspensión amarilla obtenida fue agitada por 5 minutos, filtrada y lavada con Et_2O (100 mL). Producto con un rendimiento del 96%.

ii. A una solución de diclorometano con 0.8 mmoles del dioxo complejo **10**, fue adicionada otra solución de 30 mL de CH_2Cl_2 con 0.4 mmoles de **4** y se agitó por 24 horas. Al final se observó un cambio en la coloración a naranja claro. El solvente fue removido y el sólido amarillo resultante fue lavado con Et_2O (rendimiento 60%).

IR (cm^{-1}) KBr, ν : 3082 (débil); 2085 (débil); 1733 (f); 1565 (mediana); 1437 (f); 1401 (f); 1333 (f); 1274 (f); 1233 (mediana); 946 (f); 913 (f). RMN- 1H ($CDCl_3$), δ (ppm): 4.12 (s,

3H); 8.29 (d, 1H); 9.78 (t, 1H). RMN-¹³C CPMAS, δ (ppm): 53.5; 54.3; 121.5; 140.3; 141.2; 150.1; 152.0 (d); 161.5 (d). RMN-¹⁵N CPMAS, δ (ppm): -105.4.

5.4.5. *Mo(O)₂Cl₂(4,4'-dicarbometoxi- 2,2'-bipirinina) (14)*

De la misma forma, este complejo fue obtenido bajo los dos procedimientos anteriores: en **i**, se utilizó el HCl (38%), y en **ii**, se partió del dioxo-dicloro complejo **30**. IR (cm⁻¹) KBr, δ : 1729 (f); 950 (f); 917 (f). RMN-¹H (CDCl₃), δ (ppm): 4.08 (s, 3H); 8.31 (d,d,j=2.5 Hz); 8.96 (d, j= 0.5 Hz), 9.69 (d, j= 2.5 Hz).

5.4.6. *Mo(O)₂(SCN)₂(4,4'-dicarbometoxi- 2,2'-bipirinina) (15)*

Cantidades equimolares del diéster biperidínico **4** (0.08 g) y del dioxo-ditiociano complejo **12** (0.26 g) fueron disueltos en 60 mL de CH₂Cl₂, anhidro (bajo N₂) y se dejó bajo agitación durante 12 horas (temperatura ambiente). Bajo presión reducida se redujo un 50% del volumen y se adicionaron 30 mL de Et₂O, en donde se observó la formación de un precipitado rojo, se filtró y lavó con éter. El filtrado se llevó a sequedad y el sólido resultante se caracterizó: IR (cm⁻¹) KBr, ν : 2023 (NCS); 938, 900 (Mo=O); 1732 (C=O). Del sólido rojo precipitado inicialmente se observó: IR (cm⁻¹) KBr, ν : 2039 (NCS); 1737 (C=O); 940, 906 (Mo=O); 783 (Mo-O-Mo).

5.4.7. *Mo(O)₂Br₂(4,4'-dicarboxi- 2,2'-bipirinina)/TiO₂ (16) ruta 1.*

A una suspensión de 50 mL de CH₂Cl₂ con 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina/TiO₂ (**5**) (0.5 g, recién preparados) fue adicionada una solución de diclorometano con 0.35 g (0.41 mmol) de Mo(O)₂Br₂[OP(C₆H₅)₃]₂ (**10**). La mezcla fue vigorosamente agitada por 3 días a 25°C y filtrado bajo atmósfera de N₂, para dar 0.56 g de un sólido violeta. IR (cm⁻¹) KBr, ν : 1731 (f); 1603 (débil); 1395 (débil); 1366 (f); 1291 (f); 1262 (f); 940 (f); 915 (f). RMN-¹³C CPMAS, δ (ppm): 120.03; 122.5; 126.0; 131.3; 137.6; 143.6; 147.2; 153.3; 162.9; 166.3. RMN-¹⁵N CPMAS, δ (ppm): -178.1; -176.0.

Mo(O)₂Br₂(4,4'-dicarbometoxi- 2,2'-bipirinina)/TiO₂ (16) ruta 2.

A 0.13 g del diácido **2** (0.53 mmol) se adicionaron 20 mL de SOCl₂ (d-d) y bajo agitación, se llevó a reflujo durante 4 horas. A presión reducida, el cloruro de tionilo fue evaporado a sequedad. El sólido remanente fue disuelto en 20 mL CH₂Cl₂ y bajo agitación constante se adicionó una solución de 0.22 g (0.024 mmol) de Mo(O)₂Br₂[OP(C₆H₅)₃]₂ (**29**) en diclorometano y se llevó a reflujo durante 12 horas. Se observó la aparición de un sólido amarillo, se filtró (bajo N₂) y lavó con 50 mL CH₂Cl₂. El sólido lavado fue redissuelto en 60 mL de acetonitrilo, se adicionaron 0.17 g de TiO₂ (Degussa P25) y bajo agitación vigorosa la suspensión se llevó a reflujo durante 12 horas. Se filtró y lavó con CH₃CN, el sólido violeta resultante fue caracterizado. IR (cm⁻¹) KBr, ν: 1731 (f); 1603 (débil); 1395 (débil); 1366 (f); 1291 (f); 1262 (f); 940 (f); 915 (f). RMN-¹³C CPMAS, δ (ppm): 122.5; 131.3; 143.6; 155.3; 165.3.

5.4.8. Mo(O)₂(SCN)₂(4,4'-dicarbometoxi- 2,2'-bipiridina)/TiO₂ (17**)**

Análogo al procedimiento llevado a cabo para la síntesis del sistema Mo(O)₂Br₂(4,4'-dicarbometoxi- 2,2'-bipiridina)/TiO₂ (**16**, primera ruta): a la suspensión de 50 mL de CH₂Cl₂ con 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina/TiO₂ (**5**) fue adicionada una solución de diclorometano con 0.41 mmol de Mo(O)₂(SCN)₂[OP(C₆H₅)₃]₂ (**12**). La mezcla fue vigorosamente agitada por 3 días a 25°C y filtrado bajo atmósfera de N₂. En la caracterización del sólido resultante, no se observó la presencia de la unidad MoO₂, además, se determinó la desorción de la bipyridina de la matriz semiconductor.

5.5. Síntesis de dióxido de titanio(IV) Mesoporoso.

5.5.1. TiO₂ mesoporoso vía sol-gel pH neutro (TiO₂-sg-xx).

A una mezcla de 4.7 mL de isopropanol (6.2 mmol) y 8.0 g de isopropóxido de Ti(IV) (3.1 mmol) fueron adicionados 1.5 mL de H₂O (desionizada, destilada) y se dejó bajo agitación vigorosa durante 4 horas (temperatura ambiente). El gel obtenido se secó a 90°C bajo flujo de aire durante 14 horas (TiO₂-sg-sc). La calcinación se realizó con una rampa de 2°C/min, bajo flujo de aire (10 L/g.h), hasta las siguientes temperaturas: 350°C (por 12 horas: TiO₂-sg-350), 410°C (8 horas: TiO₂-sg-410) y 450°C (4 horas: TiO₂-sg-450).

5.5.2. *TiO₂ mesoporoso con arquitectura definida de poro (m-TiO₂-gas).*

Este material fue sintetizado de acuerdo con el proceso propuesto por Yang y colaboradores.[102] A una dilución de 1.0 g del copolímero Plutonic 123 (P123: EO₂₀PO₇₀EO₂₀; M= 5800) en etanol anhidro (20 g) fueron adicionados 0.6 g de TiCl₄ y 2.5 g de isopropóxido de Ti(IV). El sistema se dejó en agitación por 4 horas a temperatura ambiente y atmósfera de N₂. El gel resultante fue transferido, dispersado en una caja petri y secado a 40°C por 72 horas bajo flujo de aire. El surfactante fue eliminado por calcinación a 350°C: 6 horas bajo flujo de aire para obtener el sólido **m-TiO₂-aire** y 4 horas bajo O₂ resultando el sólido **m-TiO₂-O₂** (flujo de gas= 10 L/g.h; rampa de calentamiento 2°C/min).

5.5.3. *TiO₂ mesoporoso preparado en fase CO₂ supercrítico (TiO₂-SC).*

La muestra (3 g) de **TiO₂-SC** fue donada por el Laboratorio de Catálisis en Química Orgánica (LACQO) de la Universidad de Poitiers, Francia, y cuya preparación se basó en un protocolo establecido por el Laboratorios de Fluidos Supercríticos y Membranas (CEA, Pierrelatte, Francia). En términos generales la síntesis se realizó por reacción entre isopropóxido de Ti(IV) y el H₂O en fase CO₂ supercrítico. El gel obtenido, hidróxido de titanio, precipita a medida que se va formando; el alcohol resultante, luego de la hidrólisis, y el exceso de precursor son separados del medio de reacción gracias a la dispersión del CO₂. Posteriormente, se realizó un post-tratamiento térmico a 200 y 250°C (el sólido correspondiente al calentamiento a 250°C es **TiO₂-SC**).

5.6. Síntesis del dioxo-complejo soportado sobre TiO₂-Mesoporoso.

A 0.13 g del diácido **2** (0.53 mmol) se adicionaron 20 mL de SOCl₂ (d-d) y bajo agitación, se llevó a reflujo durante 4 horas. A presión reducida, el cloruro de tionilo fue evaporado a sequedad. El sólido remanente fue disuelto en 20 mL CH₂Cl₂ y bajo agitación constante se adicionó una solución de 0.22 g (0.024 mmol) de Mo(O)₂Br₂[OP(C₆H₅)₃]₂ (**29**) en diclorometano y se llevó a reflujo durante 12 horas. Se observó la aparición de un sólido amarillo, se filtró (bajo N₂) y lavó con 50 mL CH₂Cl₂. El sólido lavado fue redisolto en 60 mL de acetonitrilo, se adicionaron 0.17 g de de la respectiva matriz mesoporosa (**TiO₂-SC**,

TiO₂-sg-410 y m-TiO₂-O₂) y bajo agitación vigorosa la suspensión se llevó a reflujo durante 12 horas. Se filtró y lavó con CH₃CN, el sólido violeta resultante fue caracterizado.

5.7. Reacciones de Foto-Oxidación

5.7.1. Foto-reactor y fuente de luz.

Las reacciones de foto-oxidación se llevaron a cabo usando un micro-reactor tipo batch de 10 mL (Age-Glass modelo T-121m, figura 24) con una lámpara halógena de inmersión (Phenix, 220 V). Antes de llegar al medio de reacción, la luz pasa a través de un filtro de H₂O (para remover la radiación IR y refrigerante), con el objeto de homogenizar la intensidad de luz y trabajar con radiaciones $\lambda \geq 380$ nm. Por otro lado para trabajar con radiaciones con $\lambda \geq 450$ nm, la luz se hizo pasar a través de un filtro químico: una solución recirculante de dicromato de potasio (1 M).

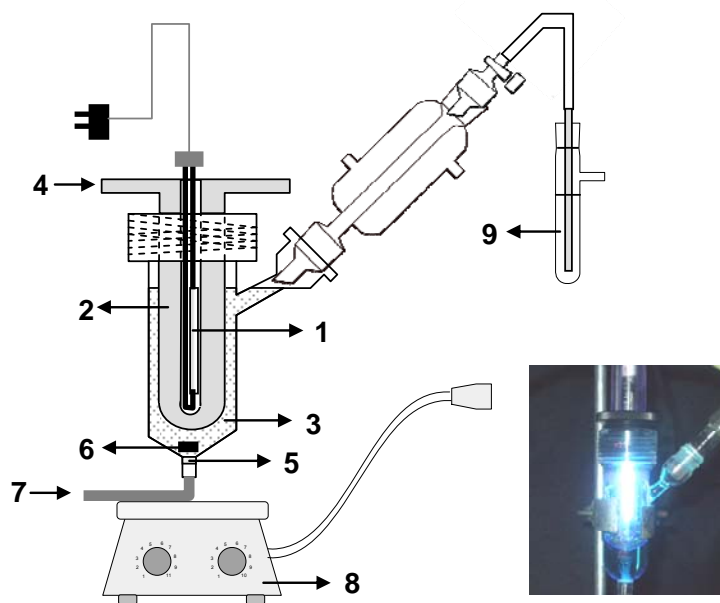


Figura 24. Micro reactor tipo Batch. 1. Lámpara de inmersión; 2. Filtro químico; 3. Medio de reacción (10 mL); 4. Entrada flujo filtro químico; 5. Membrana porosa; 6. Barra de agitación; 7. Entrada de gas (O₂/N₂); 8. Agitador magnético.

5.7.1.1. Cuantificación de Mo(O)₂Br₂(4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipirina) soportado sobre el TiO₂. La determinación cuantitativa del dioxo-complejo de

molibdeno(VI) soportado sobre el TiO₂ Degussa P25, se llevó a cabo por desorción por hidrólisis básica del complejo en una solución de NaOH (0.1 N). Instrumentalmente se empleó UV-visible, preparando patrones con el complejo Mo(O)₂Br₂(4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipirina) (**16**) bajo las mismas condiciones. Se determinó entonces que el anclaje fue de 4.4x10⁻⁴ moles/g de TiO₂ en el soporte realizado en la ruta 1 y de 1.05x10⁻⁴ moles/g en el anclaje obtenido bajo la ruta 2.

5.7.1.2. *Foto-oxidación de la trifenilfosfina.*

La foto-oxidación de la PPh₃ se llevó a cabo empleando las dos fuentes de luz ($\lambda \geq 380$ nm ó $\lambda \geq 450$ nm), con una carga de catalizador de 1 g/L y una relación centro de MoO₂: PPh₃ de 1:4, en acetonitrilo. Por un lado, las reacciones bajo atmósfera de O₂ se realizaron: 1 hora en la oscuridad (equilibrio adsorción-desorción) y 2 horas bajo irradiación, a temperatura y presión ambiente. El seguimiento de la reacción se realizó por espectrometría de UV-visible, analizando la aparición del O=PPh₃ a 230 nm. Por otro lado, las reacciones que involucraron al N₂, luego de las 2 horas de irradiación (bajo O₂) el oxígeno fue evacuado con el N₂ y la reacción continuó por dos horas más. Finalmente, al cabo de este tiempo (5 horas de reacción) nuevamente el O₂ fue introducido en el sistema hasta completar las 7 horas de foto-reacción.

5.7.1.3. *Foto-oxidación de los arilalcanos (18-20).*

El etilbenceno (**18**), la tetralina (**19**) y el cumeno (**20**), fueron evaluados empleando como fuente de luz: $\lambda \geq 380$ nm. De igual forma, la carga de catalizador fue de 1 g/L y la relación centro MoO₂: arilalcano es 1:1000, en acetonitrilo, temperatura y presión ambiente. El seguimiento de los correspondientes productos de oxidación (acetofenona, 1-feniletanol, benzaldehído, α -tetralona, α -tetralol, 2-fenilpropan-2-ol, etc) se hizo por cromatografía de gases, empleando benceno como patrón interno, luego de separar el catalizador de la masa final de reacción. Finalmente, los experimentos para la determinación del coeficiente de adsorción en la hora en la oscuridad (D), se realizaron con una relación MoO₂:arilalcano de 1:50, siguiendo los cambios en la concentración inicial (C_i) y final (C_f), luego de la hora de reacción en la oscuridad, $D = (C_i - C_f) / C_i$.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J.H. Enemark, J.A. Coorey, J.-J. Wang, R.-H. Holm, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 1175.
2. R.H. Holm, P. Kennepohl, E.I. Solomon, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 2239.
3. R. Hille, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 2757.
4. B. Lim, J. Donahue, R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, 39 (2000) 1275.
5. A. Moissette, V. Batomeau, L. Bernard, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 12325.
6. A.K. Rappé, W.A. Goddard, *Nature*, 285 (1980) 311.
7. A.K. Rappé, W.A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 448.
8. A.K. Rappé, W.A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 3287.
9. M. Minelli, K. Yamanouci, J.H. Enemark, P. Subraminian, B.B. Kaul, J.T. Spence, *Inorg. Chem.*, 13 (1984) 2554.
10. N. Teruel, A. Sierralta, *J. Mol. Cat. Cat. A.: Chem.*, 107 (1996) 379.
11. H. Arzoumanian, *Coord. Chem. Rev.*, 178 (1998) 191.
12. H. Arzoumanian, J.-F. Petrigiani, M. Pierrot, F. Ridouane, J. Sánchez, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3377.
13. H. Arzoumanian, G. Agrifoglio, H. Kretzien, M. Capparelli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995) 655.
14. H. Arzoumanian, G. Agrifoglio, M. Capparelli, R. Atencio, A. Briceño, A. Alvarez-Larena, *Inor. Chim. Acta*, 359 (2006) 81.
15. H. Arzoumanian, G. Agrifoglio, H. Krentzien, *New J. Chem.*, 20 (1996) 699.
16. H. Arzoumanian, L. Maurino, G. Agrifoglio, *J. Mol. Cat. A.: Chem.*, 117 (1997) 471.
17. H. Arzoumanian, R. Bakhtchadjian, G. Agrifoglio, H. Hrentzien, J.C. Dara, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2255 (1999).
18. H. Arzoumanian, R. Bakhtchadjian, G. Agrifoglio, R. Atencio, A. Briceño, *Trans. Metal. Chem.*, 31 (2006) 681.
19. H. Arzoumanian, R. López, G. Agrifoglio, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 3177.
20. H. Arzoumanian, R. Bakhtchadjian, R. Atencio, A. Briceño, G. Verde, G. Agrifoglio, *J. Mol. Cat. A.: Chem.*, 260 (2006) 197.
21. J.M. Berg, R.H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3035.
22. M.S. Reynolds, J.M. Berg, R.H. Holm, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3057.
23. M. Materi-Farahani, F. Farzareh, M. Ghandi, *J. Mol. Cat. A.: Chem.*, 248 (2006) 53.
24. M. Materi-Farahani, F. Farzareh, M. Ghandi, *J. Mol. Cat. A.: Chem.*, 243 (2005) 170.

-
25. S.M. Bruno, J.A. Fernández, L.S. Martins, I.S. Goncalves, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, J. Rocha, A. Valente, *Cat. Today*, 114 (2006) 263.
 26. G. Tafurt, E.A. Páez-Mozo (dir.), *Síntesis y Caracterización de Hidrotalcita Intercalada por el Complejo Aniónico de N-oxo-diperoxo Picolinato de Mo(VI) y Evaluación en Reacciones de Oxidación*, Trabajo de Grado (Química), UIS, 1999.
 27. D.A. Astudillo, E.A. Páez-Mozo (dir.), *Síntesis y Caracterización de Compuestos de Dioxo-Mo(VI) Intercalados en Hidrotalcita*, Trabajo de Grado (Maestría en Química), UIS, 1999.
 28. C.A. Páez-Martínez, E.A. Páez-Mozo (dir.), F. Martínez (dir.), *Reacciones de Fotooxidación Catalizadas por Complejos del Tipo Dioxo-Mo(VI) Anclados en TiO₂*, Trabajo de Grado (Maestría en Química), UIS, 2003.
 29. C.A. Páez-Martínez, G. Granados, F. Martínez, E.A. Páez-Mozo, H. Arzoumanian, *Memorias XIX Simp. Iberoam. Cat.*, México, 2004.
 30. B. Delmon, P. Ruíz, *New Developments in Selective Oxidation*, *Cat. Today* (Ed.), 1987, p.1.
 31. P.R. Ortiz de Montellán, *Cytochrome P-450 Structure Mechanism and Biochemistry*, 2nd Edition, Plenum Press, New York, 1995, p.20.
 32. E.A. Páez-Mozo, M.E. Niño, S.A. Giraldo, *J. Mol. Cat. A.: Chem.*, 175 (2001) 139.
 33. J. Santos, E. Páez-Mozo (dir.), *Síntesis y Caracterización De Tetrasulfonato fenilporfirinas De Cobalto, Hierro Y Manganeso Intercaladas En Hidrotalcita*. Trabajo de grado, Escuela de Química, UIS, 1995.
 34. F. Hernandez, F. Martínez, E.A. Páez-Mozo, *Memorias XIX Simp. Iberoam. Cat.*, México, 2004.
 35. M.A. Fox, M.T. Dalay, *Chem Rev.*, 93 (1995) 341.
 36. M Hoffmann, M. Martin, S. choi, D. Bahnemant, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69.
 37. M. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 49.
 38. A. Linsebigeer, G. Lu, J. Jates, *Chem Rev.*, 95 (1995) 735.
 39. M. Yang, D. Thompson, G. Meyer, M. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Commun.*, (1997) 1705.
 40. M. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, B. Murrer, M. Grätzel, *Chem Commun.*, (1998) 719.
 41. C.A. Páez-Martínez, G. Granados, F. Martínez, E.A. Páez-Mozo, *Cat. Today*, 107-108 (2005) 589.
 42. G. Granados, E.A. Páez-Mozo (dir.), F. Martínez (dir.), *Degradación Foto.catalítica del Fenol por TiO₂ y TiO₂/Pt Sensibilizado con Ftalocianinas Metálicas*. Trabajo de Grado (maestría en Química), UIS, 2004.
 43. D. Dolphin, T.G. Taylor, L.Y. Lie, *Acc. Chem.*, 30 (1997) 251.

-
44. M. Yang, D. Thompson, G. Meyer, M. Nazeeruddin, M. Grätzel, *Chem. Commun.*, (1997) 1705.
 45. M. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, B. Murrer, M. Grätzel, *Chem Commun.*, (1998) 719.
 46. A. Ethret, L. Stuhl, M. Spintler, *J. Phys. Chem. B.*, 105 (2001) 9960.
 47. Z. Wang, F. Li, L. Huang, M. Wei, L. Jin, N. Li, *J. Phys. Chem. B.*, 104 (2000) 9676.
 48. K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord. Chem. Rev.*, 77 (1998) 347.
 49. R. Wright, S. Anderson, E. Constable, M.P. Dare-Edwards, J.B. Goodenough, A. Hamnett, K. Seddon, *Nature*, 280 (1979) 571.
 50. L.L. Hech, J.K. West, *Chem Rev.*, 90 (1990) 33.
 51. C.J. Barbé, F. Arendse, P.Compte, M. Jivousek, V. Shklover, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1997) 3157.
 52. R.R. Balsa, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1996) 2185.
 53. L. Kava, M. Grätzel, J.R. Athousky, A. Zukal, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 394.
 54. J. Jia, T. Ohno, M. Matsumura, *Chem. Lett.*, (2000) 908.
 55. B. Sun, P.G. Smirniotis, *Catal. Today*, 88 (2003) 49.
 56. K. Komaguchi, H. Hakano, A. Araki, Y. Harina, *Chem. Phys. Lett.*, 428 (2006) 338.
 57. E.A. Reagazzoni, P. Mandelbaum, M. Matsuyoshi, S. Schiller, S.A. Bilmes, M.A. Blesa, *Langmuir*, 14 (1998) 868.
 58. R.J. Candal, S.A. Bilmes, A. Blesa, *Eliminación de Conatminantes por Foto-catálisis Heterogénea*, CYTED (Ed.), Buenos Aires, Argentina, 2001, p.33.
 59. K. Rajit, I. Wilner, S. Bossmann, *J. Phys, Chem. B.* 102 (1998) 9397.
 60. P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Nazeeruddin, P. Comte, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1998) 3686.
 61. G. Sprintschnik, H.N. Sprintschnik, P.P. Kirsch, G.G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 4947.
 62. R. Dabestani, A.J. Bard, A. Campion, M.A. Fox, T.E. Mallouk, S.E. Webber, J.M. White, *J. Phys. Chem.*, 92 (1988) 1872.
 63. S.G. Yan, J.J. Hupp, *J. Phys Chem.*, 100 (1996) 6867.
 64. A. Zaban, S. Ferrere, B.A. Gregg, *J. Phys. Chem.*, 102B (1998) 452.
 65. Y. Athanassov, F.P. Rotzinger, P. Pechy, M. Grätzel, *J. Phys. Chem.*, 101B (1997) 1558.
 66. C.C. Christ, J. Yu, X. Zhao, G.I. Palmore, M.S. Wrighton, *Inorg. Chem.*, 32 (1992) 4439.
 67. S.R. Wasseman, G.M. Whitesides, I.M. Tidsuell, B.M. Ocko, P.S. Pershan, J.D. Axe, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 5852.

-
68. P.K. Ghosh, T.S. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 5543
69. E. Galoppini, *Coord. Chem Rev.*, 248 (2004) 1283.
70. J.B. Ashbury, E. Hao, Y. Wang, T. Lian, *J. Phys. Chem. B.*, 104 (2000) 11957.
71. V. Penicaud, F. Odobel, B. Bujoli, *Tetrah. Lett.*, 39 (1998) 3689.
72. A. Laukonis, P. Lay, A. Mau, A. Sarageson, W. Sasse, *Aust. Chem.*, 39 (1986) 1053.
73. F.H. Case, *J. Am Chem. Soc.*, 68 (1946) 2574.
74. C.L. Donnici, D.H. Filho, L.L. Cruz, E.S. Cordeiro, S. Carvalho, E.B. Paniago, *J. Braz. Chem. Soc.*, 9 (1998) 455.
75. T.B. Hadda, H. LeBozec, *Polyhedron*, 7 (1988) 575.
76. M.B. Makhle, S.A. Trammell, K.M. Sigel, T.J. Meyer, B.W. Eruckson, *Tetrahedron*, 5 (1999) 2835.
77. K. Kilsa, E.I. Mayo, B.S. Brunshwing, H.B. Gray, N.S. Lewis, J.R. Wihkler, *J. Phys. Chem. B.*, 108 (2004) 15640.
78. R. Aragazzi, C.A. Bignozzi, *Inorg. Chem.*, 33 (1994) 5741.
79. M. Nazeeruddin, A.K. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (1993) 6382.
80. J.H. Snook, L.A. Samuelson, J. Kumar, Y.G. Kim, J.E. Whitten, *Org. Electronics*, 6 (2005) 55.
81. M. Odelius, P. Persson, S. Lunell, *Surf. Sci.*, 529 (2003) 47.
82. L. Patthey, H. Rensmo, P. Persson, K. Westermark, L. Vayssieres, S. Lunell, N. Martensson, *J. Chem. Phys.*, 110 (1999) 5913
83. P. Person, S. Lundell, P.A. Brühwiler, J. Schnadt, S. Södergen, J.N. O'Shea, D. Karis, M. Bässler, P. Patthey, *J. Chem. Phys.*, 112 (2000) 3945.
84. A.G. Thomas, W.R. Flavell, C. Chatwin, S. Rayner, D. Tsoutsou, A.R. Kumarasinghe, D. Brete, T.K. Johal, S. Patel, J. Purton, *Surf. Sci.* 592 (2005) 159.
85. H.J. Khun, S.E. Braslavsky, R. Schmidt, *Pure Appl. Chem.*, 76 (2004) 2105.
86. E.E. Wegner, A.W. Adamson, *J. Am. Chem. Soc.*, 88 (1966) 394.
87. T. DelGiaccio, M. Ranchella, C. Rol, G.V. Sebastiani, *J. Phys. Chem.*, 13 (2000) 745.
88. M.B. Makhle, S.A. Trammell, K.M. Sigel, T.J. Meyer, B.W. Eruckson, *Tetrahedron*, 5 (1999) 2835.
89. W.E. Ford, M.A. Rodgers, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 2822.
90. J.B. Ashbury, E. Hao, Y. Wang, T. Lian, *J. Phys. Org. Chem.*, 19 (2006) 18.
91. R. Witterberg, M.A. Pradera, J.A. Navio, *Langmuir*, 13 (1007) 2373.
92. E. Baciocchi, C. Rol, G. Sebastiani, L. Tagleri, *J. Org. Chem.*, 59 (1994) 5272.
93. S. Evans, J.R. Lindsay, *J. Chem. Perkin Trans. 2*, (2000) 1541.

-
94. G.A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 3871.
 95. K. Adamic, J.A. Howard, K.U. Ingold, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 3803.
 96. T.J. Wallington, P. Dagaut, M.J. Kurglo, *Chem. Rev.*, 92 (2992) 667.
 97. H.S. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4548.
 98. P.A. MacFaul, I.W. Arends, K.U. Ingold, D.D. Wagner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, (1997) 135.
 99. A. Factor, G.A. Russell, T.G. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965) 3692.
 100. H. Mimoun, *J. Mol. Cat.*, 7 (1980) 1.
 101. Y. Shiraishi, N. Saito, T. Hirai, *J. Am. Chem. Soc.*, 127 (2005) 12820.
 102. Y. Zang, G. Xiong, N. Yao, W. Yang, X. Fu, *Cat. Today*, (2001) 89.
 103. R. Gonzalez, T. López, R. Gómez, *Cat. Today*, 35 (1997) 293.
 104. Y. Yang, E.J. Celmer, J.A. Kouteher, R.R. Alfano, *Photochem. Photobiol.*, 75 (2002) 627.
 105. J.M. Fernández, J.A. Fernández, *Color Res. Appl.* 30 (2005) 448.
 106. T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shymanova, J. Bara, H. Ratajczak, *J. Mol. Struc.*, 700 (2004) 175
 107. A. Larbot, I. Laaziz, J. Marignan, J.F. Quinson, *J. Non-Crystall. Sol.*, 147-148 (1992)
 108. J. Schaefer, E.O. Stejskal, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 1031.
 109. O.B. Peersen, X. Wu, I. Kustanovich, S.O. Smith, *J. Mag. Reson.*, 104 (1993) 3979
 110. R.L. Cook, C.H. Langford, R. Yandagni, C.M. Preston, *Anal. Chem.*, 68 (1996) 3979.
 111. G.J. Martin, M.L. Marin, J.P. Gouesnard, *¹⁵N-NMR Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, 1981, p.18.

ANEXO 1

Resumen artículo aceptado en *Catalysis Today* (2007)

ARTICULO ACEPTADO



www.elsevier.com/locate/cattod

Oxygen-Atom Transfer Photocatalyzed by Molybdenum(VI) Dioxo-Dibromo (4,4'-Dicarboxylato-2,2'-Bipyridine) Anchored on TiO₂

Carlos A. Páez [a, **], Nelson J. Castellanos [a, **], Fernando Martínez O., [a] Fabio
Ziarelli [b], Giuseppe Agrifoglio [c], Edgar A. Páez-Mozo* [a] y Henri Arzoumanian* [d]

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

[b] FR1739 CNRS, Université Paul Cézanne, Faculté des sciences, St Jérôme, Marseille, France

[c] IVIC, Caracas, Venezuela

[d] UMR 6180 CNRS, Oxiotechnologies: Catalyse et biocatalyse, Université Paul Cézanne, Faculté des Sciences, St Jérôme, Marseille,
France

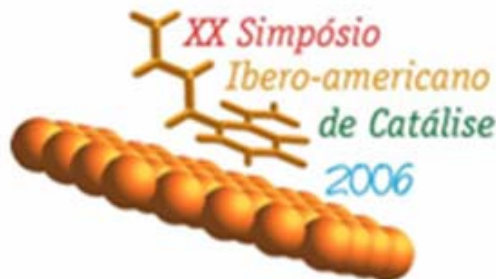
** On leave at Univ. P. C. Marseille

Abstract

The molybdenum(VI) dioxodibromo-(4,4'-dicarboxylato-2,2'-bipyridine) complex was anchored on a TiO₂ solid matrix, fully characterized by ¹³C and ¹⁵N solid state NMR spectroscopy and evaluated as an oxygen atom transfer agent under visible light ($\lambda > 420$ nm) irradiation. It was compared with the complex molybdenum(VI) dioxodibromo-(4,4'-dicarbomethoxy-2,2'-bipyridine) under homogeneous conditions. Two positive effects were observed: 1) an important reactivity increase due to the photogenerated electronic flux onto the molybdenum coordination sphere, and 2) a catalyst life span amplification due to the isolation of the metallic centers allowing the catalytic system to be turned on and off in the presence or absence of O₂.

ANEXO 2

Resumen Artículo publicado XX Simposio Ibero-americano de Catálisis 2006



Reacciones Foto-catalíticas de Transferencia de Oxígeno Con Complejos del Tipo $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina)}$: Libre y Anclado Sobre TiO_2 .

Carlos A. Páez^{[a],[d]}, Nelson J. Castellanos^[a], Fernando Martínez O.^[a], Fabio Ziarelli^[b], Giuseppe Agrifoglio^[c], Edgar A. Páez-Mozo^[a] y Henri 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: epaer@uis.edu.co

[b] PR1739 CNRS, Université Paul Cézanne, Faculté des sciences, St Jérôme, Marseille, Francia

[c] IVIC, Caracas, Venezuela.

[d] UMR 6180 CNRS, Université Paul Cézanne, Chirotechnologie: Catalyse et biocatalyse, Faculté des sciences, St Jérôme, Marseille, Francia

Resumen-Abstract

Dos sistemas de dioxo-dibromo molibdeno (VI): $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarbometoxi-2,2'\text{-bipiridina)}$ y $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina})/\text{TiO}_2$ han sido sintetizados, caracterizados y evaluados en su capacidad como agentes de transferencia foto-catalítica de oxígeno hacia la trifenilfosfina. Observándose un efecto sinérgico entre el TiO_2 (Degussa-P25) y el dioxo-complejo al ser soportado, alcanzando un 340% en la producción del óxido de la fosfina, bajo irradiación con luz visible en condiciones ambientales de presión y temperatura. La ruta sintética para el sistema soportado, se llevó a cabo anclando inicialmente el ligando bipiridínico sobre la matriz semiconductor, seguida de una reacción de sustitución de ligando con el complejo $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2$ -di(óxido de trifenilfosfina) para formar el sistema anclado: $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxi-2,2'\text{-bipiridina})/\text{TiO}_2$.

The free complex: $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarbomethoxy-2,2'\text{-bipyridine)}$ and anchored on TiO_2 : $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxy-2,2'\text{-bipyridine}) / \text{TiO}_2$ were synthesized, characterized and evaluated as oxygen atom transfer agent to triphenylphosphine under photocatalytic conditions. A synergic effect between TiO_2 (Degussa- P25) and the dioxo molybdenum complex was observed, reaching an increase about 340 % in the production of triphenylphosphine oxide, under visible light irradiation at atmospheric pressure and room temperature. The synthetic route for the supported system, involved anchoring the pyridine ligand on TiO_2 followed by a ligand substitution reaction with $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2$ -di(triphenylphosphine oxide) to form the anchored molybdenum complex: $\text{Mo}(\text{O})_2\text{Br}_2(4,4'\text{-dicarboxy-2,2'\text{-bipyridine})/\text{TiO}_2$.

ANEXO 2

Resumen artículo aceptado V Simposio Colombiano de Catálisis 2007



V Simposio Colombiano de Catálisis
Bucaramanga, Octubre 11, 12, 13 de 2007

Foto-oxidación de aril-alcanos con el complejo dioxo-dibromo (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo(VI) soportado sobre TiO₂ mesoporoso

Oscar A. Lozada V.,(a) Carlos A. Páez-Martínez,(a) Fernando Martínez O.,*(a) Fabio Ziarelli,(b) Sabine Valange,(c) Edgar A. Páez-Mozo,(a) Joel Barroult,(c) Henri Arzoumanian.(d)

**(a) Escuela de Química, Centro de Investigación en Catálisis-CIGAT, Universidad Industrial de Santander, Km 2 vía El Refugio, Piedecuesta, Santander, Colombia. e-mail: fmartine@uis.edu.co.*

(b) PR1739 CNRS, Université Paul Cézanne, Faculté des sciences, St Jérôme, Marseille, France

(c) Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO), Université de Poitiers, Poitiers, France.

(d) UMR 6180 CNRS, Chimio-technologies: Catalyse et biocatalyse, Université Paul Cézanne, Faculté des Sciences, St Jérôme, Marseille, France

Resumen

Se llevó a cabo el soporte químico del complejo Mo(VI)(O)₂Br₂(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) sobre una semiconductor mesoporosa de TiO₂ sintetizada bajo la metodología sol-gel en fase supercrítica (TiO₂-SC). Este nuevo sistema (MoO₂/TiO₂-SC) fue totalmente caracterizado por RMN 13C de estado sólido, FTIR, UV-Vis RD, y evaluado como agente de transferencia de átomos de oxígeno, hacia los arilalcanos: etilbenceno, tetralina y cumeno, bajo radiación con $\lambda \geq 380$ nm. Los resultados muestran que el MoO₂/TiO₂ posee una capacidad oxidativa fotocatalítica superior a la de su dioxo-complejo análogo en fase homogénea (hasta de 12 veces superior). Producto de un presunto efecto sinérgico entre el complejo y el TiO₂.

Abstract

The molybdenum(VI) dioxodibromo-(4,4'-dicarboxylato-2,2'-bipyridine) complex was anchored on a mesoporous TiO₂ solid matrix, following a synthetic route proposed in our laboratory, via esterification. The solid semiconductor was prepared using the sol-gel method in a supercritical carbon dioxide medium from titanium alkoxides and water (TiO₂-SC). This new system (MoO₂/TiO₂-SC) was fully characterized by 13C solid state NMR spectroscopy, FT-IR, UV-vis diffuse reflectance and evaluated as an oxygen atom transfer agent (toward ethylbenzene, tetraline and cumene) under visible light ($\lambda > 380$ nm) irradiation. It was compared with the complex molybdenum (VI)dioxodibromo-(4,4'-dicarbomethoxy-2,2'bipyridine) under homogeneous conditions, exhibiting a very important catalytic reactivity increase
