

**FOTO-EPOXIDACIÓN DE INDENO CATALIZADA POR EL COMPLEJO
DIOXOMOLIBDENO-DICLORO-(4,4'-DICARBOXILATO-2,2'-BIPYRIDINA)
ANCLADO COVALENTEMENTE SOBRE TiO₂ MESOPOROSO**

OSCAR IVAN PINTO MELGAREJO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS – CICAT
BUCARAMANGA**

2015

**FOTO-EPOXIDACIÓN DE INDENO CATALIZADA POR EL COMPLEJO
DIOXOMOLIBDENO-DICLORO-(4,4'-DICARBOXILATO-2,2'-BIPYRIDINA)
ANCLADO COVALENTEMENTE SOBRE TiO₂ MESOPOROSO**

OSCAR IVAN PINTO MELGAREJO

Proyecto de Grado como requisito para optar el título de Químico

Director:

DOCTOR EN QUIMICA. FERNANDO MARTÍNEZ ORTEGA

Co-director:

DOCTOR EN QUÍMICA. NELSON JAIR CASTELLANOS MÁRQUEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS – CICAT
BUCARAMANGA**

2015

DEDICATORIA

CON MUCHO AMOR!

*A mi **Dios** que me ha dado la fortuna de ser como soy, que me ha dado la valentía de enfrentar mis retos, la fuerza para cuando he decaído, la esperanza cuando todo se ha perdido, y la perseverancia para culminar lo anhelado.*

*A mi madre **Esperanza Melgarejo Silva**, que es un ejemplo de verraquera y sangre santandereana, que me inculco el amor al conocimiento y a la sabiduría; a mi padre **José Álvaro Pinto Medina**, que me enseñó a hacer bien lo que se vaya a hacer.*

*A mi esposa **Claudia Johana Serrano Villamizar** que es el pilar de mi vida, de mis sueños y de mí ser, eres mi felicidad completa.*

*A **Migue** que fue, es y ha sido mi ejemplo a seguir, el súper héroe de mi infancia.*

*A **carito** mi confidente, amiga y hermana, que siempre me ha apoyado en todas mis travesuras.*

*A **Yeye**, mi consentida y celosa hermana que siempre ha querido lo mejor para Mí.*

*A todos mis **familiares**, mi nonita, mis tías, Alba, Clara, Laura, Martha, tíos, primos, sobrinos, en definitiva a todos.*

*A la **perseverancia**.*

***"El verdadero arte del maestro
Consiste en despertar la alegría
Por el trabajo y el conocimiento"
Albert Einstein***

AGRADECIMIENTOS

A mis profesores, Alirio Palma, Poveda, el Chileno Rodrigo, la Profe Martha Niño, el profe Henao, el profe Fernando Duran, que de una u otra forma me hicieron crecer como estudiante, como futuro profesional y sobre todo como ser humano.

A mi director el Dr. Fernando Martínez por el apoyo durante la realización de este trabajo.

A mi codirector el Dr. Nelson Jair Castellanos Márquez, que fue mi guía, mi apoyo mi concejero, que creyó en mis capacidades y me dio la oportunidad de ingresar al grupo de investigación, al cual pertenezco orgullosamente.

A mis amigos y compañeros del CICAT, Eliza, Linda, Henrricillo, Jennifer, Shirly, Linney, a mis compañeros de orgánica en especial a Javi y los Ingenieros que en conjunto nos solucionábamos algún inconveniente que surgiera.

A la universidad Industrial de Santander por la colaboración y financiación de este proyecto.

A la escuela de química por sus esfuerzos de formar profesionales idóneos, por la colaboración y prestamos de equipos, laboratorios y docentes.

Al CICAT por su apoyo, colaboración y medios para la realización de este proyecto, y a todos los que de alguna u otra forma apoyaran éste logro.

A la Dra Elena Stashenko y el Laboratorio de Cromatografía de la UIS, por su colaboración con los análisis de espectrometría de masas. A los laboratorios de análisis instrumental de la Escuela de Química, por su colaboración en los análisis de espectroscopia infrarroja.

A los auxiliares de los laboratorios de química, Jorge, Adolfo, Alejandro, Lucia, Ramiro; por estar siempre dispuestos a colaborarnos para el buen desarrollo de este proyecto.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. MARCO REFERENCIAL	20
1.1 MARCO DE ANTECEDENTES	20
1.1.1 Procesos de Transferencia de átomos de Oxígeno (TAO).	20
1.1.2 Complejos biomiméticos de Molibdeno.	21
1.1.3 Protección de centros activos MoO ₂ por heterogenización en matrices Inorgánicas.	25
2. METODOLOGÍA	39
2.1 SECCIÓN EXPERIMENTAL	39
2.1.1 Reactivos.	39
2.1.2 Síntesis de los catalizadores.	40
2.1.2.1 Síntesis de TiO ₂ mesoporoso.	40
2.1.2.2 Anclaje covalente del complejo MoO ₂ Cl ₂ -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato sobre TiO ₂ mesoporoso	40
2.1.3 Caracterización de los soportes de TiO ₂	40
2.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL EPÓXIDO DE INDENO.	41
2.3 MONTAJE DEL MÉTODO ANALÍTICO PARA EL SEGUIMIENTO DE LA REACCIÓN DE FOTO-OXIDACIÓN DE INDENO	42
2.4 REACCIONES DE FOTO-OXIDACIÓN	43
2.4.1 Reacciones de control.	43
2.4.2 Foto-oxidación de Indeno catalizada por complejos de dioxomolibdeno anclados sobre soportes mesoporosos	43
2.5 EVALUACIÓN DEL REÚSO DEL CATALIZADOR	44

2.5.1 Reacciones de reúso del sistema MoO ₂ Cl ₂ -Bipiridina/TiO ₂ -Mesoporoso	44
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	45
3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	45
3.1.1 Síntesis y caracterización del TiO ₂ Mesoporoso	45
3.1.2 Síntesis y caracterización del complejo MoO ₂ Cl ₂ -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato enlazado covalentemente a óxido de titanio (TiO ₂) mesoporoso	46
3.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE INDENO.	49
3.2.1 Síntesis del Óxido de Indeno.	49
3.3 CONDICIONES INICIALES DE REACCIÓN	50
3.3.1 Caracterización espectral de la fuente de luz.	50
3.4 FOTOXIDACIÓN DEL INDENO POR EL SISTEMA MoO ₂ Cl ₂ -BIPIRIDINA/TiO ₂ -MESOPOROSO EN PRESENCIA DE O ₂ .	50
3.4.1 Un esquema de la oxidación del Indeno por transferencia de átomos de oxígeno	53
3.5 REACCIONES DE REÚSO DEL SISTEMA MoO ₂ Cl ₂ -BIPIRIDINA/TiO ₂ -MESOPOROSO	54
4. CONCLUSIONES	56
5. RECOMENDACIONES	57
BIBLIOGRAFIA	58
ANEXOS	86

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Transferencia de átomos de oxígeno por la especie metal-oxo.	21
Figura 2. Posible mecanismo de oxo-transferencia hacia fosfinas ^{19,20} .	22
Figura 3. Porcentaje de formación de óxido de trifenilfosfina (OPPh ₃) como función del tiempo. Comparación entre diferentes compuestos de dioxomolibdeno V ²⁸ .	23
Figura 4. Explicación propuesta para la formación del dímero inactivo μ^2 -dioxo-Mo (V) ^{21,32} .	24
Figura 5. Un ejemplo de la heterogenización sobre sílice de complejos de dioxo-Mo (VI). Figura tomada de la referencia ⁴¹ .	26
Figura 6. Procedimiento seguido para la obtención del primer dioxo-complejo de molibdeno (VI) soportados sobre TiO ₂ . Imagen adaptada de la referencia ⁴³	27
Figura 7. Mecanismo general del proceso de Fotocatálisis en Semiconductores. (1) Fotogeneración del par electrón/hueco; (2) Reducción del aceptor de electrones; (3) Oxidación del donador de electrones en la superficie del semiconductor ⁴⁵ .	28
Figura 8. Ruta sintética one-pot de anclaje de complejos de dioxo-Mo, que involucra una reacción de transesterificación entre el TiO ₂ trimetilsililado y ligandos con grupos carboxílicos ⁴⁶⁻⁴⁸ .	29
Figura 9. Esquema propuesto para la activación de O ₂ por complejos de dioxomolibdeno (VI) anclados sobre TiO ₂ . Tomado de la referencia ⁶² .	30
Figura 10. [mol difenilcetone]/ [mol MoO ₂] obtenidos en función del tiempo de irradiación por TiO ₂ mesoporoso, TiO ₂ P-25 y Silice gel modificados con un complejo de dioxomolibdeno en presencia de O ₂ molecular como oxo-donor.	31
Figura 11. Reacción general para la epoxidación asimétrica de alcoholes alílicos catalizada por el par Titanio/Tartrato ^{71,72} ..	32
Figura 12. Ejemplo de epoxidación de olefinas por complejos de manganeso con ligandos Base de Schiff ⁷³ .	33
Figura 13. Epoxidación asimétrica de cinnamatos.	33

Figura 14. Epoxidación de olefinas cíclicas como intermediarios en la síntesis de fármacos contra la hipertensión ^{80,81} .	34
Figura 15. Epoxidación de indeno para obtener el <i>cis</i> -1-aminoindan-2-ol, intermedio en la síntesis del Crixivan ^{82, 83} .	35
Figura 16. Posible mecanismo de epoxidación de alquenos catalizada por especies oxodiperoxomolibdeno(IV) en presencia de diferentes oxidantes ¹¹⁸ .	36
Figura 17. Un ejemplo de la heterogenización sobre sílice de complejos de dioxoMo(VI). Figura tomada de la referencia ¹³²	37
Figura 18. Izquierda. Micro reactor tipo batch, 1. Lámpara de inmersión, 2. Chaqueta de Cuarzo, 3. Medio de reacción, 4. Entrada de refrigerante, 5. Membrana porosa, 6. Agitador magnético, 7. Entrada de gas(O ₂ /N ₂), 8. Placa de agitación. Derecha. Descripción del montaje de reacción	43
Figura 19. Caracterización del TiO ₂ Mesoporoso. a). Espectroscopia DRX y b) Espectroscopia Raman	45
Figura 20. Ruta sintética para la obtención del sistema MoO ₂ Cl ₂ -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/TiO ₂ Mesoporoso	47
Figura 21. Espectro ATR-IR del TiO ₂ mesoporoso (Línea a trazos) y del TiO ₂ modificado con el complejo MoO ₂ Cl ₂ -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato	47
Figura 22. Espectro UV–Vis UV-Vis por reflectancia Total Atenuada en estado sólido del TiO ₂ mesoporoso (Línea a trazos) y del TiO ₂ modificado con el complejo MoO ₂ Cl ₂ -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato. Una vista ampliada de la región UV-VIS es mostrada para notar la intensidad de la señal del grupo MoO ₂ .	48
Figura 23. Espectros IR del Óxido de Indeno	49
Figura 24. Espectros RMN del Óxido de Indeno: a) RMN ¹ H b) RMN ¹³ -C	49
Figura 25. Espectro de líneas de la lámpara UV-Vis de mercurio ($\lambda \geq 360\text{nm}$, Pen ray UVP)	50
Figura 26. Foto-oxidación del Indeno por el sistema MoO ₂ Cl ₂ -Bipiridina/TiO ₂ -Mesoporoso en presencia de O ₂ . a) Conversión de Indeno; b) % de mol de Oxido de Indeno/mol de Mo en el tiempo de reacción.	51

- Figura 27. Foto-oxidación del Indeno por el sistema MoO_2Cl_2 -Bipiridina/ TiO_2 -Mesoporoso en presencia de O_2 y N_2 . a) Conversión de Indeno; b) % de mol de Oxido de Indeno/mol de Mo en el tiempo de reacción. 52
- Figura 28. Esquema de reacción propuesto para formación del Óxido de Indeno 53
- Figura 29. Oxidación de Indeno con catalizador nuevo y con catalizador usado. Derecha % de moles de óxido de indeno/moles de Mo, izquierda % de conversión de Indeno. 55
- Figura 30. Comparación de catalizador MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridina-4,4'-COO/ TiO_2 mesoporoso antes y después (línea a trazos) de la reacción catalítica 55

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Datos cinéticos para reacciones de complejos de Mo (VI) con fosfinas	22
Tabla 2. Propiedades de los sólidos fotocatalíticos.	41
Tabla 3. Propiedades texturales del TiO ₂ mesoporoso	46

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Curva De Calibración Para El Indeno	86
Anexo B. Curva De Calibración Para El Óxido De Indeno	87
Anexo C. Cromatograma De La Epoxidación Del Indeno Con El Complejo Anclado Al TiO_2 Mesoporoso En Presencia De Oxígeno	88

LISTA DE ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

Bc: Banda de conducción

Bv: Banda de valencia

BET: Método de Brunauer, Emmet y Teller para el análisis del área superficial en sólidos

CICAT: Centro de investigación en catálisis.

DMSO: Dimetilsulfoxido

e⁻: Especie portadora de carga negativa (electrón)

e⁻/h⁺: Especie par electrón/hueco

g: Gramos (unidad de peso)

h: Hora (unidad de tiempo)

HPLC: Cromatografía líquida de alta eficacia

hv: Fotón de energía

Hz: Hertz (unidad de frecuencia)

IR: Espectroscopia de infrarrojo

L_n: Ligando

M: Molaridad (unidad de concentración)

min: Minutos (unidad de tiempo)

mL: Mililitros (unidad de volumen)

Mo^{IV}: Molibdeno de estado de oxidación 4

Mo^V: Molibdeno de estado de oxidación 5

Mo^{VI}: Molibdeno de estado de oxidación 6

Mo=O: Unidad molibdeno- oxígeno

MoO₂: Unidad de dioxomolibdeno

MoO₂Cl₂-4,4'-Dicarboxilato-2,2'-Bipiridina/TiO₂: Complejo de dióxido- molibdeno- dicloro 4,4'-Dicarboxilato-2,2'- Bipiridina anclado sobre dióxido de titanio mesoporoso.

MoOL_n/TiO₂: Complejo de dioxo-molibdeno con ligando anclado sobre dióxido de titanio mesoporoso.

N₂: Nitrógeno molecular

nm: Nanómetros (unidad de longitud)

O₂: Oxígeno molecular

RMN: Resonancia magnética nuclear

SiO₂: Dióxido de silicio

SO₂: Dióxido de azufre

TAO: Transferencia de átomos de Oxígeno

TiO₂: Dióxido de titanio

TiO₂ P-25: Dióxido de titanio comercial p-25

UV-Vis: Ultra violeta visible

µm: Micrómetros (unidad de longitud)

RESUMEN

TITULO: FOTO-EPOXIDACIÓN DE INDENO CATALIZADA POR EL COMPLEJO DIOXOMOLIBDENO - DICLORO - (4,4'-DICARBOXILATO-2,2'-BIPIRIDINA) ANCLADO COVALENTEMENTE SOBRE TiO₂ MESOPOROSO

AUTOR: Oscar Ivan Pinto Melgarejo**

PALABRAS CLAVE: Fotooxidación catalítica, Indeno, Óxido de Indeno, Oxígeno molecular, complejo de dioxomolibdeno.

En este trabajo de grado se estudió la transferencia selectiva de un átomo de oxígeno (TAO) hacia una molécula de Indeno catalizada por el sistema MoO₂Cl₂-(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato)/TiO₂ mesoporoso; Este catalizador fue preparado por el profesor Fernando Martínez Ortega de la Universidad Industrial de Santander, en el Laboratorio de Poitiers-Francia en colaboración con el profesor Nelson Castellanos de la Universidad Nacional, durante una estancia de investigación. El anclaje covalente del complejo sobre la matriz de TiO₂ mesoporosa fue desarrollado a través de un método onepot, basado en el anclaje inicial ligando a la superficie mesoporosa y la posterior inserción de la unidad MoO₂Cl₂. El sistema fotocatalítico usado permitió la oxidación de indeno por estimulación con luz y uso de oxígeno molecular como oxidante, los cuales constituyen un proceso ambientalmente amigable. Las propiedades foto catalíticas del sistema MoO₂Cl₂-Bipiridina/TiO₂-Mesoporoso fueron evaluadas en la oxidación de Indeno en presencia de luz. Inicialmente, en las respectivas reacciones de control en ausencia de catalizador y en ausencia de luz, no se evidenció la formación del respectivo óxido o de productos oxigenados, permitiendo corroborar la naturaleza fotocatalítica de la reacción en las reacciones en presencia de luz UV-Vis y oxígeno molecular a temperatura ambiente y presión atmosférica se evidenció la oxidación de indeno. Este trabajo permitió ampliar el estudio de la Transferencia foto-estimulada de un Átomo de Oxígeno hacia una molécula aromática cíclica con un doble enlace, observando la formación selectiva hacia el epóxido de Indeno como único producto de reacción.

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Director: DR. Fernando Martínez Ortega Co-director: DR. Nelson Jair Castellanos Márquez

ABSTRACT

TITLE: PHOTO-EPOXIDATION OF INDENE BY THE DIOXOMOLIBDENO DICHLORO - (4,4 – DICARBOXYLATE - 2,2 - BIPYRIDINE) COMPLEX COVALENTLY GRAFTED ONTO MESOPOROUS TITANIUM OXIDE*

AUTHOR: Oscar Ivan Pinto Melgarejo**

KEYWORDS: catalytic photooxidation, Indene Oxidation, molecular oxygen, dioxomolibdeno complex.

In this paper grade selective transfer of an oxygen atom (TAO) was studied to a molecule catalyzed by MoO₂Cl₂- Indeno (2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate / mesoporous TiO₂ system; This catalyst was prepared by Professor Fernando Martínez Ortega Industrial University of Santander, in the Laboratory of Poitiers-France in collaboration with Professor Nelson Castellanos, National University during a research stay. The covalent attachment of the complex on mesoporous TiO₂ matrix was developed through a onepot method based on the initial anchor ligand to the mesoporous surface and subsequent insertion of MoO₂Cl₂ unit Photocatalytic system used allowed oxidation indene light stimulation and use of molecular as oxidant oxygen, which are an environmentally friendly process. The photo-catalytic properties of MoO₂Cl₂ Bipyridine / mesoporous TiO₂-system were evaluated in the oxidation indene in the presence of light. Initially, in the respective control reactions in the absence of catalyst and in the absence of light, not the formation of the respective oxide or oxygenated products was evident, allowing corroborate the photocatalytic nature of the reaction in the reactions in the presence of UV-Vis light and molecular oxygen at room temperature and atmospheric pressure oxidation of indene was evident. This work allowed to extend the study of photo-stimulated transfer of an oxygen atom to a cyclic aromatic molecule with a double bond, watching the selective formation toward epoxide Indene as the only reaction product. In this report we have studied the photo catalytic oxidation of Indene using as catalyst a dioxomolybdenum complex covalently grafted onto mesoporous titanium oxide (TiO₂). Reactions in the presence of UV-Vis light and molecular oxygen at room temperature and atmospheric pressure were performed, This work allowed to extend the study of the transfer of an oxygen atom photostimulated to a cyclic molecule with a double bond, watching the selective formation toward epoxide Indene sole reaction product.

* Project of grade

** Faculty of Science , School of Chemical, Director: DR. Fernando Martínez Ortega Co-director: DR. Nelson Jair Castellanos Márquez

INTRODUCCIÓN

Uno de los mayores desafíos en la ingeniería de materiales y la química verde es el diseño y preparación de sistemas catalíticos ambientalmente amigables, que permitan el desarrollo de procesos limpios, la utilización de fuentes de energía alternativas como la luz solar y el aprovechamiento del O₂ atmosférico.

En esta dirección, un reto científico y tecnológico es la activación del oxígeno molecular (O₂) presente en el aire, usando condiciones ambientales de presión y temperatura, que permita la sustitución de oxidantes químicos usados actualmente, tales como peróxidos, ácidos inorgánicos o hidroperóxidos, y la reducción de altas temperaturas normalmente usadas en procesos de oxidación tradicionales con O₂ gaseoso.

Este trabajo de grado evaluó la transferencia selectiva de un átomo de oxígeno (TAO) hacia una molécula de Indeno catalizada por el sistema MoO₂Cl₂-(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/TiO₂ mesoporoso^{*}, en presencia luz UV-Visible y oxígeno molecular.

El sistema fotocatalítico usado permitió la oxidación de indeno por estimulación con luz y uso de oxígeno molecular como oxidante, los cuales constituyen un proceso ambientalmente amigable. Este trabajo permitió ampliar el estudio de la TAO fotoestimulada hacia una molécula cíclica con un doble enlace (indeno).

^{*} Este catalizador fue preparado por el profesor Fernando Martínez Ortega de la UIS en el Laboratorio de Poitiers-Francia en colaboración con el profesor Nelson Castellanos de la Universidad Nacional, durante una estancia de investigación.

1. MARCO REFERENCIAL

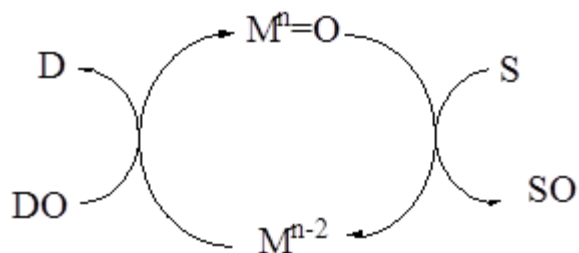
1.1 MARCO DE ANTECEDENTES

1.1.1 Procesos de Transferencia de átomos de Oxígeno (TAO). La funcionalización directa de compuestos orgánicos en los correspondientes productos oxigenados reviste una importancia enorme y es la esencia misma de numerosas transformaciones biológicas y químicas¹⁻⁴.

La acción de depositar un átomo de oxígeno sobre un sustrato, es una operación muy delicada que en la naturaleza lo realizan enzimas como las oxotransferasas o las hidrosilasas⁵⁻⁹. Existe un enorme y creciente interés por desarrollar sistemas, que siguiendo el diseño y operación de las enzimas, puedan efectuar funciones de alta complejidad con alta selectividad, que sean estables en el medio de reacción y que puedan emplear oxígeno molecular^{6,7}.

Los procesos de transferencia de átomos de oxígeno (TAO) en solución, se pueden describir sencillamente, como la transferencia de un átomo de oxígeno de una especie metal-oxo hacia un sustrato¹⁰. En la reoxidación del centro metálico participa un donador de oxígeno (DO) (oxidante primario: DMSO, ROOH, H₂O₂, entre otros) que permite completar el ciclo catalítico. En la ausencia de un donador de oxígeno el proceso se simplifica convirtiéndose en un proceso estequiométrico (figura 1).

Figura 1. Transferencia de átomos de oxígeno por la especie metal-oxo.

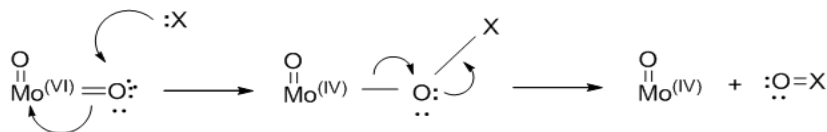


1.1.2 Complejos biomiméticos de Molibdeno. Uno de los principales metales estudiados en los procesos TAO es el Molibdeno, debido a su alta relevancia en los sistemas a nivel biológico^{5-9,11}, y en reacciones a nivel sintético¹⁰. Un gran número de reacciones químicas son catalizadas por complejos de molibdeno (VI), entre ellas varios procesos industriales como la amoxidación de propeno a acrilonitrilo¹², la epoxidación de olefinas¹³, y la reacción de metátesis de olefinas¹⁴.

Durante las últimas dos décadas, se ha reportado, la síntesis de complejos dioxo-Mo con diferentes ligandos y se ha estudiado sus propiedades físico-químicas especialmente en la transferencia de átomos de oxígeno (TAO) hacia sustratos como fosfinas, alcoholes y arilalcanos usando diferentes oxo-donores en solución¹⁵.

La incorporación de un segundo ligando oxo en la unidad $Mo=O$, ha mostrado incrementar su capacidad de oxotransferencia, y entender que los procesos TAO se favorecen tanto electrónicamente como energéticamente si existe una transferencia de carga al centro activo metálico¹⁶⁻¹⁸.

Figura 2. Posible mecanismo de oxo-transferencia hacia fosfinas^{19,20}.



Fuente: PIETSCH MA, HALL MB. Theoretical studies on models for the oxo-transfer reaction of dioxomolybdenum enzymes. *Inorg Chem.* 1996;35(5):1273-1278.

En el caso particular de la oxidación de fosfinas terciarias, se ha propuesto que la TAO tiene lugar cuando ocurre un ataque nucleofílico por el par electrónico solitario de la molécula donora de e⁻ (:PR₃) sobre la unidad Mo=O (orbital π*), disminuyendo el orden del enlace para formar luego un enlace sigma entre el Oxígeno y la fosfina (O:PR₃) y conllevando a la correspondiente reducción a Mo (IV) (Fig. 2)^{19,20}.

Tabla 1. Datos cinéticos para reacciones de complejos de Mo (VI) con fosfinas

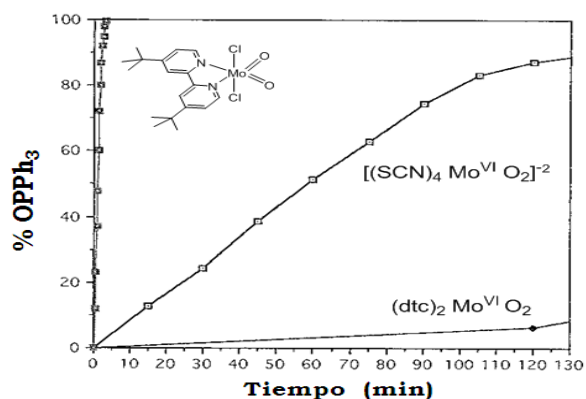
Complejos, T en °C	Fosfina	k x 10 ³ (M-s ⁻¹)	Referencia
MoO ₂ (S ₂ CNEt ₂) ₂ , 25°	PPh ₃	71	21,18
MoO ₂ (L-Cys-OEt) ₂ , 35°	PPh ₃	0,29	22,19
(NEt ₄) ₂ [MoO ₂ (bdt) ₂], 30°	PPh ₃	3,9	23,20
MoO ₂ Cl ₂ (dmf) ₂ , 25°	PPh ₃	43	24,25
(PPh ₄) ₂ [MoO ₂ (SCN) ₄], 25°	PPh ₃	22000	26,16

Otro factor clave y ampliamente estudiado ha sido la influencia de los ligandos en los procesos TAO. Inicialmente se prepararon y estudiaron complejos biomiméticos de oxotransferasas enlazados a ligandos por átomos de azufre (por ejemplo ligandos dietilditiocarbato), usando fosfinas como molécula aceptora de oxígeno. Sin embargo, se evidenció un incremento en la reactividad al sustituirse

la esfera de coordinación por ligandos nitrogenados^{25,27}, tal y como se observa en la tabla 1.

Adicionalmente, se evidenció que complejos neutros, obtenidos por la incorporación de ligandos bipyridínicos como 4,4'-diterbutil-2,2'-bipyridina favorecen los procesos de oxotransferencia. Este incremento fue explicado como el producto de eliminar los impedimentos generados por los respectivos contraiones presentes en complejos iónicos²⁸. La figura 3 ilustra la mejora observada a partir de un ejemplo de oxidación de una fosfina por un complejo de dioxomolibdeno-bipiridilo neutral, un compuesto iónico dioxomolibdeno-tiocianato y un complejo iónico dioxomolibdeno-dietilditiocarbamato estudiado durante muchos años como modelo de molibdeno enzimas.

Figura 3. Porcentaje de formación de óxido de trifenilfosfina (OPPh₃) como función del tiempo. Comparación entre diferentes compuestos de dioxomolibdeno (VI)²⁸.



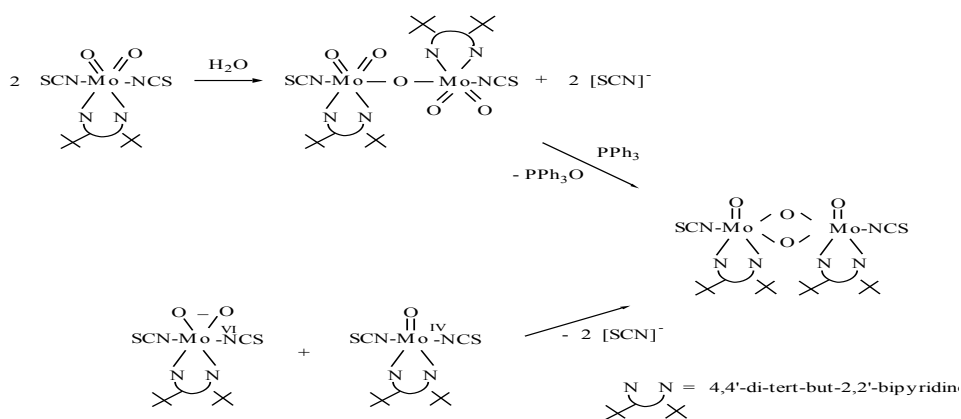
Fuente: ARZOUMANIAN H, AGRIFOGLIO G, KRENTZIEN H, CAPPARELLI M. Arylalkane oxidation by dioxo4,4'-di(tert-butyl)-2,2'-bipyridyl]molybdenum(VI) complexes. *J Chem Soc , Chem Commun*. 1995(6):655-656.

La mayoría de los procesos de oxidación, con estos complejos en solución, presentan como principal problema la estabilidad de la especie activa. Se ha demostrado que la desactivación del centro activo Mo (VI), se asocia con la formación de un dímero μ^2 -dioxo-Mo (V) por interacción de los centros metálicos Mo (IV) y Mo (VI). La explicación propuesta indica que su formación podría ser a través de la interacción de una unidad oxo-peroxo Mo (VI) y un grupo oxo Mo (IV), o durante un proceso TAO a partir de un intermedio dioxo- μ -oxo Mo (VI) obtenido mediante la hidrólisis parcial de un complejo monomérico dioxo Mo (VI) (Figura 4)

21-29

Los sistemas naturales han contrarrestado este problema, colocando el metal en un entorno estéricamente impedido en el centro de los sistemas enzimáticos evitando así cualquier posible dimerización^{30,31}. En busca de simular el andamiaje proteico de los sistemas biológicos, múltiples intentos, utilizando ligandos muy sofisticadas y voluminosas, se han sintetizado para evitar la dimerización de tales, pero en la mayoría de los casos con influencia negativa sobre la reactividad.

Figura 4. Explicación propuesta para la formación del dímero inactivo μ^2 -dioxo-Mo (V) ^{21,32}.



Fuente: Arzoumanian H, Bakhtchadjian R, Atencio R, Briceno A, Verde G, Agrifoglio G. Characterization of a reduced molybdenum-oxo compound

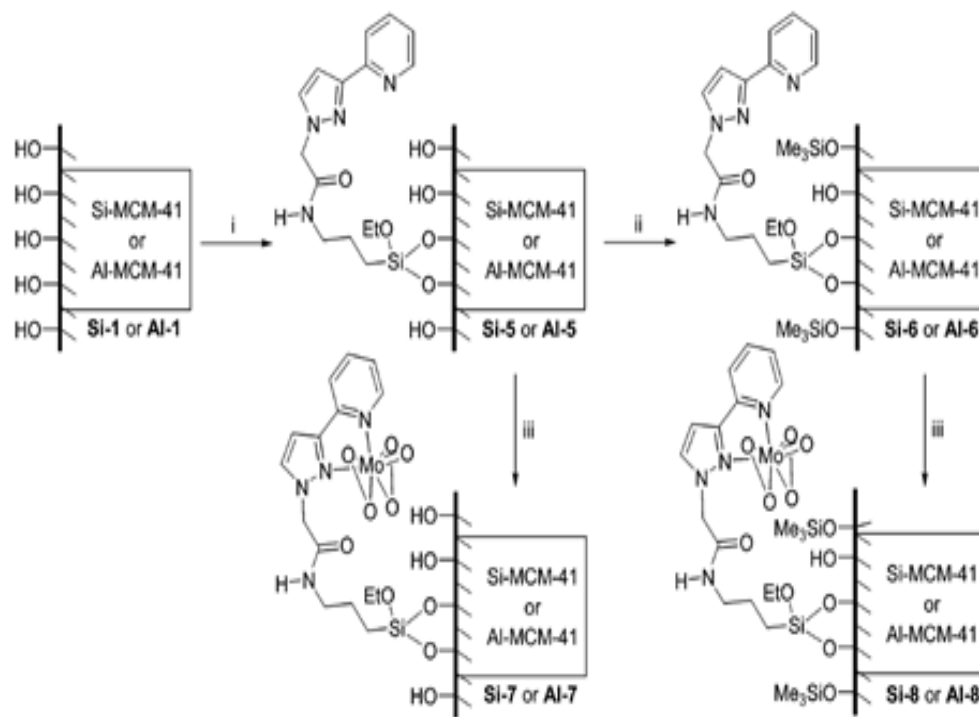
derived from an oxo-transfer process under stoichiometric conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006;260(1–2):197-201.

1.1.3 Protección de centros activos MoO₂ por heterogenización en matrices Inorgánicas. Una tendencia general en la catálisis es transformar un catalizador homogéneo exitoso en un sistema catalítico heterogéneo^{33,34}. El uso de catalizadores heterogéneos sólidos, los cuales están en una fase diferente a los reactivos y los productos, tiene una ventaja obvia en términos de la fácil separación de la mezcla de reacción y la recuperación del sólido. Además, permite la reutilización del catalizador, siempre y cuando el sólido no se haya convertido o desactivado durante el curso de la reacción.

Teniendo en cuenta esta estrategia, en las dos últimas décadas se ha trabajado en la heterogenización de unidades activas MoO₂, soportando o encapsulando dioxo-complejos en diferentes matrices inorgánicas como silicatos, hidrotalcitas y óxido de titanio a través de funciones orgánicas³⁵⁻⁴⁰.

En el caso de soporte de sílice se han utilizan diversos grupos reactivos de silanos para el anclaje de los centros activos⁴¹. Se puede encontrar en la literatura el anclaje a superficies de sílice de complejos de molibdeno con diferentes ligandos como nitrilo^{35,36}, 1,4-diazabutadieno^{38,39} y pirazol-piridina (Figura 5)⁴⁰⁻⁴². Su evaluación catalítica se ha centrado en reacciones de epoxidación de alquenos utilizando agentes donores de oxígeno como terbutilhidroperóxido (TBHP) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂), los cuales por sus propiedades químicas reactivas favorecen la lixiviación del centro catalítico con su correspondiente pérdida de actividad.

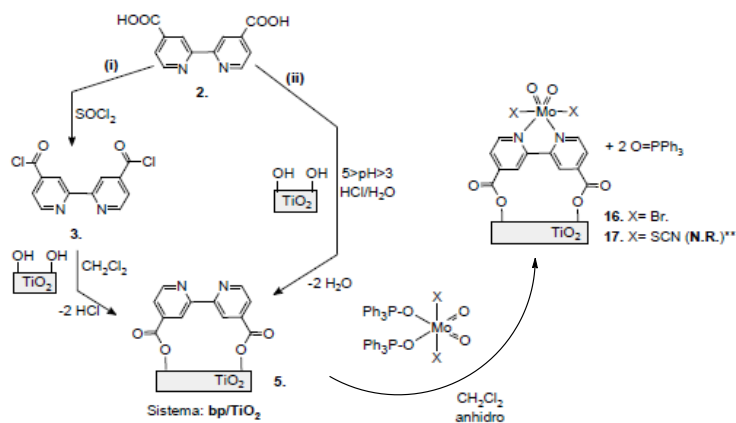
Figura 5. Un ejemplo de la heterogenización sobre sílice de complejos de dioxo-Mo (VI). Figura tomada de la referencia ⁴¹.



Fuente: JIA M, SEIFERT A, THIEL WR. Mesoporous MCM-41 materials modified with oxodiperoxo molybdenum complexes: Efficient catalysts for the epoxidation of cyclooctene. *Chem Mater.* 2003;15(11):2174-2180.

La utilización de O₂ como agente oxidante o como donador de átomos de oxígeno directo es un problema más arduo y son escasos los sistemas catalíticos viables reales. En esta dirección, el laboratorio del Centro de Investigaciones en Catálisis-CICAT en colaboración con el grupo del profesor Henri Arzoumanian en Francia, ha trabajado en el anclaje sobre matrices de Óxido de Titanio (TiO₂).

Figura 6. Procedimiento seguido para la obtención del primer dioxo-complejo de molibdeno (VI) soportados sobre TiO₂. Imagen adaptada de la referencia⁴³



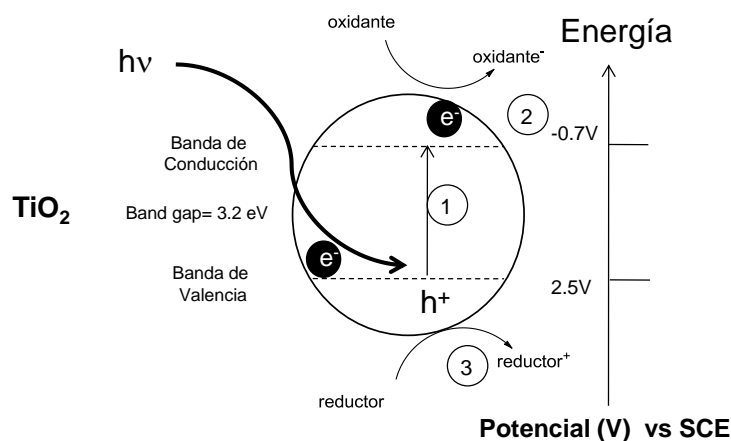
Fuente: C A, PAEZ MARTÍNEZ, F M, E P. *Transferencia de átomos de oxígeno foto-catalizada por complejos de dioxo-dibromo-(2,2'-dicarboxilato-4,4'-bipiridina) de mo(VI) soportados sobre TiO₂*. Universidad Industrial de Santander; 2007.

Inicialmente, se logró el anclaje covalente del complejo dioxo-dibromo-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina)-molibdeno (VI) en la superficie de TiO₂ (Figura 6), y permitió dos mejoras importantes para el sistema catalítico de transferencia de átomos de oxígeno^{43,44}. Por un lado, se incrementó significativamente la capacidad de oxo-transferencia, efecto atribuido al flujo foto generado en la esfera de coordinación de molibdeno al usar un semiconductor, y por el otro, mediante el aislamiento de los centros metálicos, se impidió la formación del dímero inactivo μ²-dioxo-Mo (V) alargando la vida útil del catalizador.

La utilización del TiO₂ como soporte ha sido justificada en la química de su superficie, en sus propiedades electrónicas y en la posibilidad de ser usado con fuentes de energía limpia y sostenible como la luz ultravioleta-visible. Su aplicación abarca procesos fotocatalíticos tanto de degradación como de

oxidación, generación de hidrógeno y conversión de energía solar mediante celdas foto-voltaicas⁴⁹⁻⁵².

Figura 7. Mecanismo general del proceso de Fotocatálisis en Semiconductores. (1) Fotogeneración del par electrón/hueco; (2) Reducción del aceptor de electrones; (3) Oxidación del donador de electrones en la superficie del semiconductor⁴⁵.



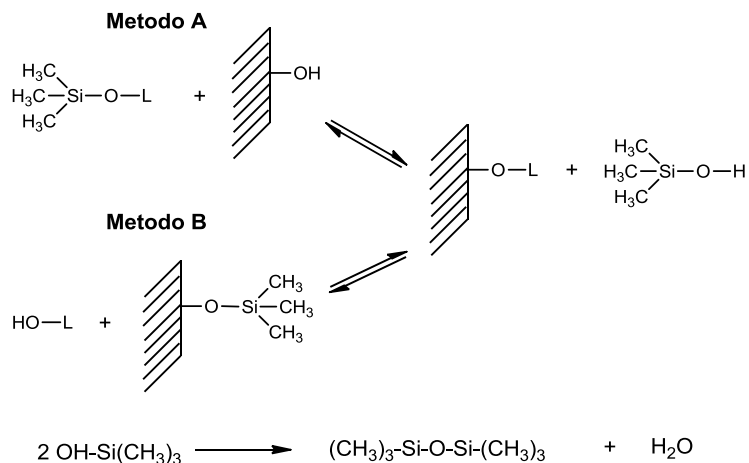
Fuente: N.J. Castellanos, F. Martinez (codir), E. Paez-Mozo (dir), Estudio del Efecto de Ligandos N-Heterocíclicos Insaturados en la Oxo-Transferencia Fotoinducida por complejos del Tipo MoO₂Cl₂Ln/TiO₂. Tesis de grado Doctorado en Química. Universidad Industrial de Santander, (2011).

Una optimización del proceso de anclaje del complejo de dioxomolibdeno ha sido estudiada, a través de una nueva ruta sintética one-pot, que involucra una reacción de transesterificación entre el TiO₂ trimetilsililado y ligandos con grupos carboxílicos. Esta reacción es acompañada por la formación de trimetilsilanol, el cual es fácilmente eliminado del medio de reacción como hexametildisiloxano y agua (Figura 8)⁴⁵⁻⁴⁷.

El complejo anclado sobre TiO₂ mejoró significativamente sus propiedades catalíticas en la oxidación de arilalcanos (etilbenceno, tetralina, difenilmetano) y en

la degradación de policlorofenoles, utilizando O₂ molecular como agente donador de oxígeno en presencia de luz Uv-vis⁴⁵⁻⁴⁷.

Figura 8. Ruta sintética one-pot de anclaje de complejos de dioxo-Mo, que involucra una reacción de transesterificación entre el TiO₂ trimetilsililado y ligandos con grupos carboxílicos⁴⁶⁻⁴⁸.



Fuente: Arzoumanian H, Castellanos NJ, Martínez FO, Páez-Mozo EA, Ziarelli F. Silicon-assisted direct covalent grafting on metal oxide surfaces: Synthesis and characterization of carboxylate N,N-ligands on TiO₂. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2010;2010(11):1633-1641.

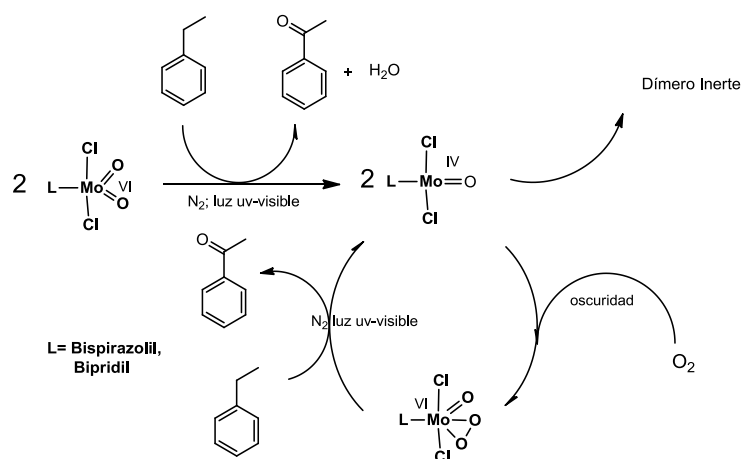
El proceso de TAO por el complejo anclado sobre TiO₂ fue estudiado bajo unas condiciones específicas de radiación y oscuridad, al igual que en presencia o ausencia de O₂ molecular (o N₂), lo que ha permitido observar la capacidad de la unidad MoO₂ de activar el oxígeno molecular (O₂) (Figura 9). Es ampliamente reconocida la capacidad que tienen ciertos metales de transición de activar el oxígeno molecular cuando se encuentran en estados reducidos⁵³⁻⁵⁶.

Actualmente, el interés en materiales ordenados mesoporosos de TiO₂ ha crecido de manera significativa debido a sus propiedades físicas (estructuras cristalinas

controladas, alta superficie específica, tamaño de poro controlado) que favorecen los procesos catalíticos y fotocatalítico⁵⁷⁻⁵⁹.

Recientemente, se sintetizó un complejo de dioxomolibdeno sobre TiO₂ mesoporoso⁶⁰. La capacidad del complejo heterogéneo para activar el oxígeno molecular (O₂) se evaluó en la foto oxidación de difenilmetano para producir benzofenona⁶⁰ y la oxidación de olefinas⁶¹.

Figura 9. Esquema propuesto para la activación de O₂ por complejos de dioxomolibdeno (VI) anclados sobre TiO₂. Tomado de la referencia⁶².

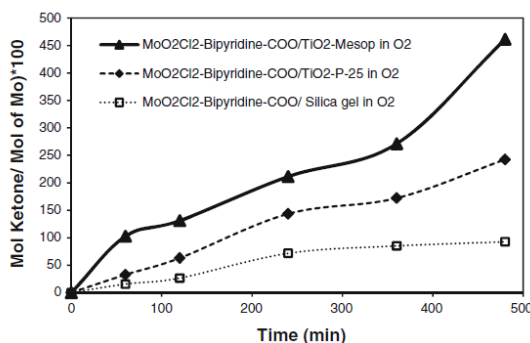


Fuente: Cann MC. Greening the chemistry lecture curriculum: Now is the time to infuse existing mainstream textbooks with green chemistry. In: Vol 1011. American Chemical Society; 2009:93-102. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-2009-1011.ch006>. doi:10.1021/bk-2009-1011.ch006.

Una comparación con el mismo complejo anclado en TiO₂ comercial P-25 y SiO₂ reveló tanto el efecto beneficioso de la estructura mesoporosa, como la existencia de un efecto sinérgico entre entidades MoO/TiO₂/O₂/luz, que conlleva a un proceso de fotooxidación bajo condiciones de química verde (O₂, Temperatura ambiente y presión Atmosférica). El catalizador heterogéneo ha mostrado ser

sostenible, puede ser reciclado y reutilizado sin pérdida significativa en la actividad o selectividad.

Figura 10. [mol difenilcetone]/ [mol MoO₂] obtenidos en función del tiempo de irradiación por TiO₂ mesoporoso, TiO₂ P-25 y Silice gel modificados con un complejo de dioxomolibdeno en presencia de O₂ molecular como oxo-donor.



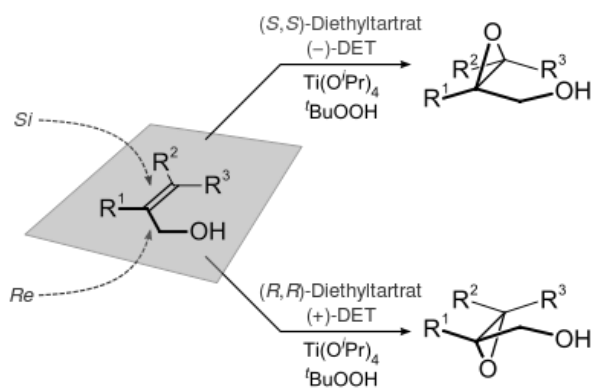
La epoxidación de alquenos es un importante proceso químico, ya que permite la obtención de un epóxido el cual puede ser usado como intermediario para la producción comercial de importantes moléculas para saborizantes, fragancias, pinturas y fármacos⁶³⁻⁶⁶

La producción de epóxidos a escala industrial a menudo utiliza estequiométricamente perácidos tales como ácido peracético y ácido m-cloroperbenzoico⁶⁷. El empleo de este tipo de oxidantes no es un método ambientalmente benigno ya que genera una cantidad equivalente de los residuos del ácido. Además, existen problemas de seguridad asociados con el manejo y almacenamiento de perácidos.

Inicialmente, una alternativa para eliminar estos problemas fue el empleo de metales de transición como catalizadores en la epoxidación de alquenos, utilizando un agente oxidante como fuente donora de oxígeno^{68,69}.

Se destaca el trabajo desarrollado por Katsuki y Sharpless en los años 80s, quienes llevaron a cabo un proceso de síntesis asimétrica mediante el empleo del par Titanio/Tartrato, demostrando que el titanosilicato se comportaba como un catalizador selectivo en reacciones de oxidación⁷⁰. Dicha reacción era llevada a cabo a temperaturas entre los -30°C y 0°C empleando *t*-butil hidroperóxido como dador de oxígeno y una mezcla 1:1 de Isopropóxido de Titanio, y un componente quiral (enantiómeros quirales *R,R* o *S,S* del Tartrato de dietilo) que actúan como sistema catalítico^{71,72}.

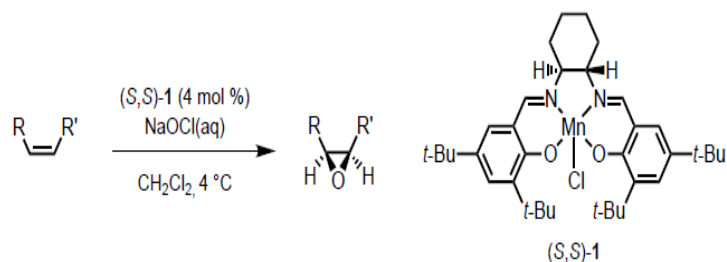
Figura 11. Reacción general para la epoxidación asimétrica de alcoholes alílicos catalizada por el par Titanio/Tartrato^{71,72}..



Fuente: Rossiter, B.; Katsuki, T.; Sharpless, K. J. Am. Chem. Soc., 1981, 103 (2), pp 464–465

Una década después de la reacción de Sharpless, y en vista de las limitaciones presentadas como, la necesidad de un grupo funcional hidroxilo para epoxidar cualquier olefina, los científicos Eric Jacobsen⁷³⁻⁷⁵ y Tsutomu Katsuki⁷⁶, de manera independiente desarrollaron sistemas catalíticos de epoxidación asimétrica de alquenos no funcionalizados, empleando complejos de manganeso que permitieron eliminar dichas limitaciones.

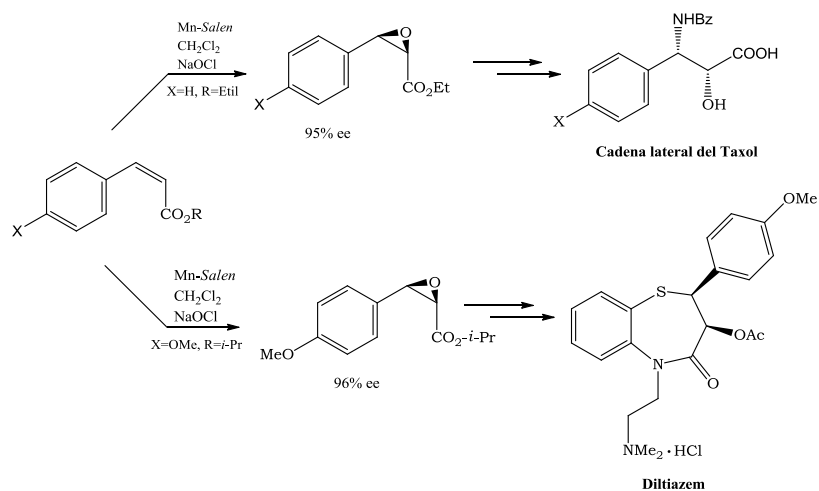
Figura 12. Ejemplo de epoxidación de olefinas por complejos de manganeso con ligandos Base de Schiff⁷³.



Fuente: JACOBSEN, E. In *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Ojima, I., Ed.; VCH: New York, 1993; pp. 159-202.

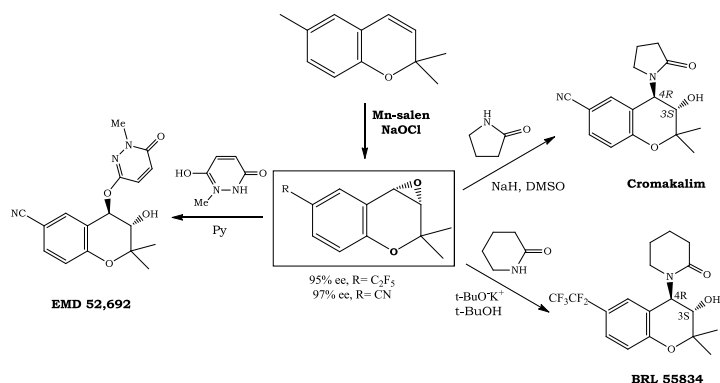
Los complejos organometálicos *manganeso-Salen* han demostrado su utilidad sintética a través de algunos ejemplos importantes. Se destaca la epoxidación asimétrica de los *cis-cinnamatos* como paso clave para la obtención de la cadena lateral del Taxol⁷⁷, fármaco usado como anticancerígeno, y en la síntesis de intermediarios necesarios para la obtención de Diltiazem el cual es un poderoso medicamento usado en el tratamiento de la hipertensión, la angina de pecho y algunos trastornos del ritmo cardíaco⁷⁸.

Figura 13. Epoxidación asimétrica de cinnamatos.



Igualmente, estos complejos tienen gran aplicación en la epoxidación de olefinas cíclicas. En la figura 13 se puede observar la epoxidación de cromenos, los cuales representan los mejores sustratos en términos de enantioselectividad, y donde algunos derivados de la apertura del epóxido son estudiados en química medicinal como agentes anti-hipertensores. Como ejemplo de aperturas estereoselectivas se puede citar el BRL55834 que fue obtenido como el isómero 3*S*,4*R*⁷⁹. Otras síntesis similares condujeron de forma similar al Cromakalim, al EMD-52 y el 692^{80,81}.

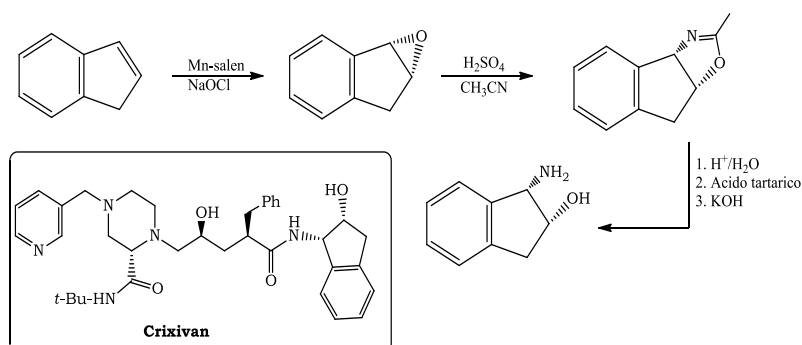
Figura 14. Epoxidación de olefinas cíclicas como intermediarios en la síntesis de fármacos contra la hipertensión^{80,81}.



Fuente: BELL, D.; DAVIES, M.; FINNEY, F.; GEEN, G.; KINCEY, P.; Mann I. Tetrahedron Lett., 1996, 37, 3895.

Se destaca también su aplicación en la epoxidación asimétrica de indeno, donde el epóxido puede ser transformado en *cis*-1-aminoindan-2-ol^{82, 83}, el cual es un efectivo ligando quiral y una parte importante del inhibidor de la proteasa del VIH llamado Crixivan⁸⁴⁻⁸⁶.

Figura 15. Epoxidación de indeno para obtener el *cis*-1-aminoindan-2-ol, intermedio en la síntesis del Crixivan^{82, 83}.



Fuente: Hughes, D.; Smith, G.; Liu, J.; Dezeny, G.; Senanayake, C.; Larsen, R.; Verhoeven, T.; Reider, P. J. Org. Chem., 1997, 62, 2222.

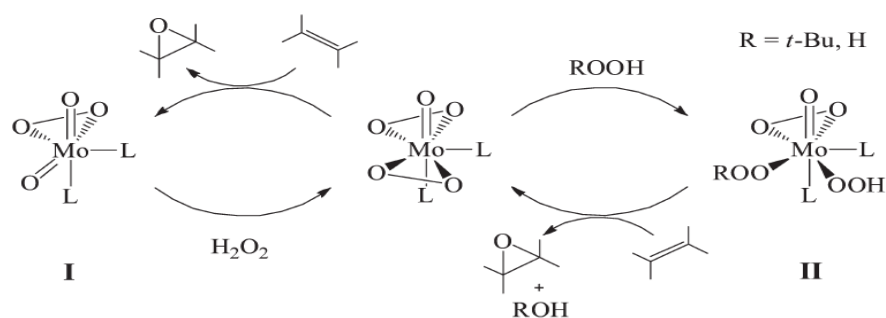
Los complejos de Mn con ligandos tipo base de Shift han sido reportados como catalizadores eficientes en la epoxidación de alquenos sencillos (ciclohexeno, cicloocteno, etc), pero usando un alto rango de oxidantes tóxicos y peligrosos como yodosilbenceno, hipoclorito de sodio, *t*-butilhidroperóxido (TBHP), entre otros⁸⁷, tanto en condiciones homogéneas^{88, 89} como heterogéneas⁹⁰⁻⁹⁶.

Por otra parte, el molibdeno en diferentes estados de oxidación (especialmente IV, V y VI) es otro de los metales ampliamente estudiados en Procesos de Transferencia de Oxígeno (TAO), debido a la presencia de átomos de oxígeno unidos al metal, su relevancia en los sistemas a nivel biológico⁹⁷⁻¹⁰², y su participación en reacciones de oxidación a nivel sintético¹⁰³.

Un gran número de reacciones químicas son catalizadas por complejos de molibdeno (VI), entre ellas varios procesos industriales como la amoxidación de propeno a acrilonitrilo¹⁰⁴, la epoxidación de olefinas¹⁰⁵, y la reacción de metátesis de olefinas¹⁰⁶.

La actividad de las especies oxodiperoxomolibdeno como catalizadores en epoxidación de olefinas se estudió por primera vez por Mimoun et al. Y fueron los primeros en proponer un mecanismo^{107,108}. Sistemas similares ya han sido estudiados por varios grupos en diferentes condiciones y avances importantes se han hecho para la comprensión del mecanismo de reacción¹⁰⁹⁻¹¹⁵. El tema ha dado lugar a cierta controversia¹¹⁶, y las diferencias entre los mecanismos propuestos por Mimoun et al¹⁰⁷⁻¹⁰⁸. y Sharpless y Townsend¹¹⁷, se discuten a menudo.

Figura 16. Posible mecanismo de epoxidación de alquenos catalizada por especies oxodiperoxomolibdeno(IV) en presencia de diferentes oxidantes¹¹⁸.



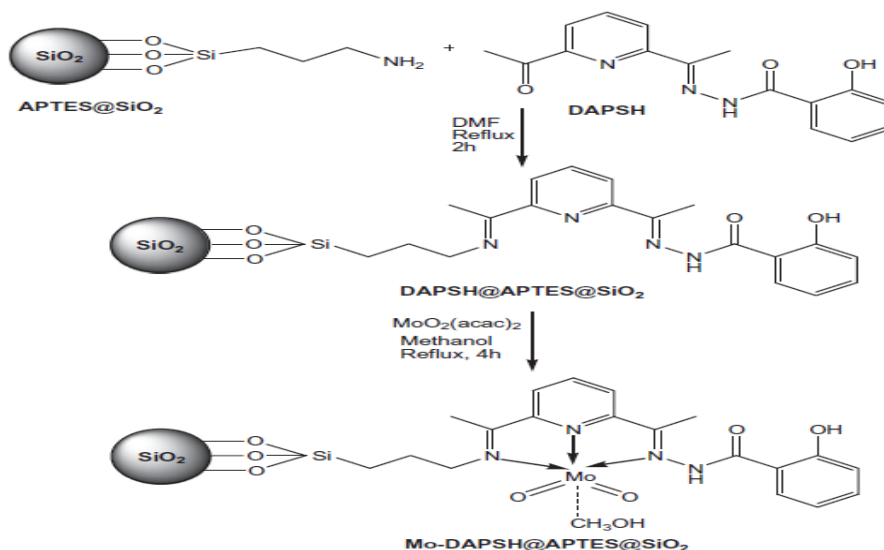
Fuente: Herbert, M.; Montilla, F.; Álvarez E.; Galindo, A. Dalton Trans., 2012, 41, 6942–6956

Actualmente, enmarcado en los principios de la química verde, una tendencia general en la catálisis es transformar un catalizador homogéneo exitoso en un sistema catalítico heterogéneo^{119, 124}. El uso de catalizadores heterogéneos sólidos, los cuales están en una fase diferente a los reactivos y los productos, tiene una ventaja obvia en términos de la fácil separación de la mezcla de reacción y la recuperación del sólido. Además, permite la reutilización del catalizador, siempre y cuando el sólido no se haya convertido o desactivado durante el curso de la reacción.

La última década ha sido testigo de un intenso esfuerzo para la heterogenización de complejos metálicos activos, usando diversos tipos de soportes con el fin de que sean tanto reciclables como económicos^{120,123}.

En el caso específico del Molibdeno, diferentes investigaciones en el mundo han reportado la heterogenización de unidades activas MoO_2 , soportando o encapsulando dioxo-complejos en diferentes matrices inorgánicas como silicatos, hidrotalcitas y óxido de titanio a través de funciones orgánicas¹²⁵⁻¹³¹.

Figura 17. Un ejemplo de la heterogenización sobre sílice de complejos de dioxoMo(VI). Figura tomada de la referencia¹³²



Fuente: Sharma, R.; Pandey, A.; Gulati, S. *Polyhedron* 45, 2012, 86–93

En el caso de soporte de sílice se han utilizado diversos grupos reactivos de silanos para el anclaje de los centros activos¹³³. Se puede encontrar en la literatura el anclaje a superficies de sílice de complejos de molibdeno con diferentes ligandos como nitrilo^{125,126}, 1,4-diazabutadieno^{127,128} y pirazol-piridina¹²⁹⁻¹³¹.

Su evaluación catalítica se ha centrado en reacciones de epoxidación de alquenos utilizando agentes donores de oxígeno como terbutilhidroperóxido (TBHP) y

peróxido de hidrógeno (H_2O_2), los cuales por sus propiedades químicas reactivas conllevan a la lixiviación del centro catalítico por la interacción y rompimiento del enlace soporte-complejo conduciendo a la pérdida de actividad del material heterogéneo.

La utilización de O_2 molecular como agente oxidante para sustituir agentes oxidantes nocivos como el TBHP, es un problema más arduo y son escasos los sistemas catalíticos viables reales. En esta dirección, el laboratorio del Centro de Investigaciones en Catálisis-CICAT de la Universidad Industrial de Santander en colaboración con el grupo del profesor Henri Arzoumanian en Francia, ha trabajado en los últimos diez años en el anclaje sobre matrices de Óxido de Titanio (TiO_2).

Aunque se tienen referencias del empleo de complejos $\text{Mo(VI)O}_2\text{L}_n/\text{SiO}_2$ usando hidroperóxidos como agentes oxidantes para la epoxidación de cicloalquenos^{134,135}, no se tienen referencias del uso de catalizadores de tipo $\text{Mo(VI)O}_2/\text{TiO}_2$ en condiciones verdes para la oxidación de Indeno.

En este trabajo de grado, se evaluó la foto-oxidación catalítica del Indeno, empleando como catalizador el complejo de dioxo-Molibdeno-dicloro-4,4'-dicarboxilato anclado covalentemente sobre óxido de Titanio mesoporoso¹³⁶ en presencia de UV-Vis y oxígeno molecular.

2. METODOLOGÍA

El enfoque metodológico que se realizó en el presente trabajo de grado fue estructurado en cuatro etapas: 1-Síntesis y caracterización del epóxido de Indeno, 2-Montaje del método analítico para el seguimiento por Cromatografía de Gases (GC) de la reacción y los productos de oxidación de Indeno 3- Oxidación de Indeno catalizada por complejos de dioxomolibdeno anclados sobre soportes mesoporosos, 4- Desarrollo de reacciones de reúso con los catalizadores previamente utilizados. El trabajo experimental se realizó en el Centro de Investigaciones en Catálisis-CICAT de la Universidad Industrial de Santander ubicado en el parque tecnológico - UIS de Guatiguara.

El trabajo experimental se realizó con la colaboración del Profesor Nelson Castellanos del Grupo de Investigación en Nuevos Materiales y Energías Alternativas-GINMEA de la Universidad Santo Tomas, bajo la dirección del Doctor Fernando Martínez actualmente profesor de la Escuela de Química UIS.

2.1 SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1.1 Reactivos. Todos los reactivos utilizados (acetonitrilo, 2-trans-Bromo-Indanol, Indeno) fueron adquiridos comercialmente (MERCK, SIGMA-ALDRICH). El óxido de indeno se preparó a partir del 2-trans-Bromo-Indanol siguiendo un procedimiento previamente reportado en la literatura¹³⁷. La pureza de los compuestos (Indeno y óxido de indeno) fue determinada por cromatografía de gases.

2.1.2 Síntesis de los catalizadores. La preparación y caracterización de las matrices mesoporosas y el anclaje covalente del dioxodicluro-(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) Mo^{VI} sobre el TiO₂ fue realizado por el profesor Fernando Martínez Ortega en el laboratorio LACCO, de la Université de Poitiers-Francia, y su caracterización ha sido presentada en trabajos anteriores.⁹⁹ La síntesis es descrita a continuación.

2.1.2.1 Síntesis de TiO₂ mesoporoso. El TiO₂ mesoporoso fue preparado por el método de sol-gel bajo condiciones supercríticas de CO₂ a través de la hidrólisis-condensación de isopropóxido de titanio a 150°C bajo 30 MPa,⁹⁹

2.1.2.2 Anclaje covalente del complejo MoO₂Cl₂-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato sobre TiO₂ mesoporoso. El sistema MoO₂Cl₂-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato enlazado covalentemente a óxido de titanio (TiO₂) mesoporoso se preparó siguiendo un procedimiento previamente reportado¹⁶. A una suspensión de 1 g de TiO₂ (previamente deshidratado) en benceno se adiciona 3mL de hexametildisilazano, la mezcla se agitó por 24 h a temperatura ambiente. Luego, se filtró y se lavó con benceno y finalmente se secó al vacío. Una suspensión de TiO₂ previamente siliado (TiO₂ trimetilsililado) se le añadió una cantidad estequiometrica del ligando 4,4'-dicarboxí-2,2'-bipiridina. La mezcla se agitó durante 72 horas a temperatura ambiente, se filtró y se lavó con benceno. El TiO₂ funcionalizado con el ligando bipiridina se le adicionó una solución de MoO₂Cl₂ en THF, y se dejó reaccionar durante 12 horas. Luego, un sólido rosado se filtró y se lavó con abundante THF y CH₃CN, luego se secó al vacío para eliminar las trazas de solvente remanente.

2.1.3 Caracterización de los soportes de TiO₂. Los soportes de titanio mesoporosos se caracterizaron por difracción de polvo de rayos X (DRX) usando un difractómetro Bruker AXS D5005 y con radiación de Cu K (λ 1,5418), y por espectroscopia Raman usando un espectrómetro LabRAM HR800UV HORIBA

Jobin Yvon con un microscopio BXFM. Las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77K se midieron en un Micromeritics Tristar 3000. El método de Brunauer-Emmet-Teller (BET) se utilizó para calcular el área de superficie específica. El diámetro de poro se obtuvieron usando el método de Barret-Joyner-Halenda (BJH) en la rama de desorción de la isoterma y el volumen total de poros se obtuvo con una relación $P/P_0 = 0,95$.

El complejo de dioxo molibdeno covalentemente anclado sobre TiO_2 mesoporoso se caracterizó por espectroscopia de reflectancia total atenuada (ATR FT-IR) y espectroscopia UV-VIS en estado sólido. El análisis elemental de molibdeno se llevó a cabo con un espectrofotómetro de absorción atómica (AAS) Thermo S4. Las muestras se analizaron después de la digestión en ácido con una previa calcinación a 500 °C, ver tabla 2.

Tabla 2. Propiedades de los sólidos fotocatalíticos.

SOPORTE	$S_{bet}(m^2/g)$	$V_p(cm^3/g)$	$D_{BJH}(nm)$	Concentración de Mo (nmol/g)
TiO_2 -LF5M250	116	0.24	6 y 10	43

2.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL EPÓXIDO DE INDENO.

El sustrato ((+)-(1S,2R)-Indene Oxide) no es distribuido comercialmente y se sintetizó a partir del trans-2-bromo-indanol utilizando una metodología reportada¹³⁷. La síntesis se llevó de la siguiente manera, se pesaron 420 mg de 2-trans-bromo Indanol y se disolvieron en 250 mL de cloroformo; luego se preparó una solución básica con 28 gramos de KOH en 250 mL de agua. Se mezclaron ambas soluciones en un balón de 1000 mL, manteniendo la temperatura en 70 °C y agitación constante durante 2h posteriormente se enfrió y se separó la fase orgánica de la inorgánica, se eliminó el exceso de KOH con agua fría y

posteriormente se realizó una destilación a 70 °C en atmósfera reducida; luego, se secó el destilado en NaSO₄ anhidro durante toda una noche. Se filtró y se obtuvo un producto que se caracterizó por espectroscopia IR y RMN ¹H y ¹³C. confirmándose la obtención del óxido de Indeno.

2.3 MONTAJE DEL MÉTODO ANALÍTICO PARA EL SEGUIMIENTO DE LA REACCIÓN DE FOTO-OXIDACIÓN DE INDENO

El seguimiento de los productos de la foto-oxidación de Indeno se hizo por cromatografía de Gases (GC) en un equipo Hewlett Packard 6890 con columna polar HP INNOWAX de 0.32 mm de diámetro interno por 30 m de largo, recubierta por una fase de poli(etilenglicol) de 0,25 µm de espesor, con inyector a 250°C con una relación *Split-splitless* 20:1 y un detector FID a 250°C. Se tomaron muestras cada 120 minutos.

Los productos de oxidación fueron cuantificados, utilizando curvas de calibración con patrones de concentraciones dentro del rango de 0.001 a 0.015 M. (ANEXOS A, B y C)

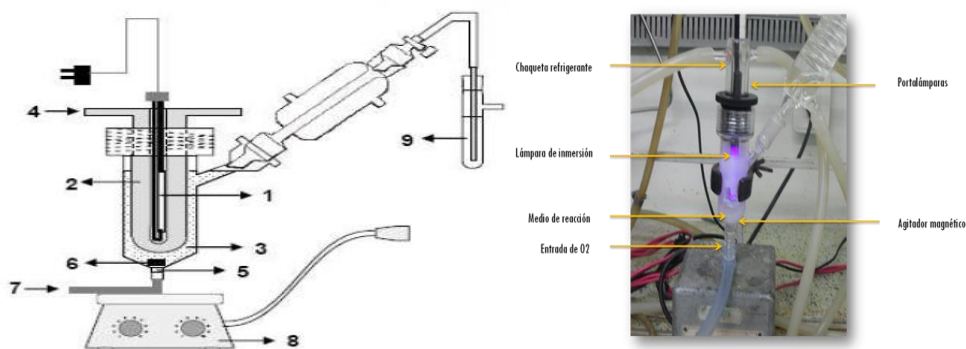
Los catalizadores usados en cada una de las reacciones fueron separados del medio de reacción por filtración, lavados con Acetonitrilo / acetona y secados a temperatura ambiente. El sólido usado fue caracterizado por espectroscopia IR y posteriormente usado en una nueva reacción de oxidación del Indeno, para evaluar su estabilidad, reactividad y capacidad de reúso de los catalizadores propuestos.

2.4 REACCIONES DE FOTO-OXIDACIÓN

2.4.1 Reacciones de control. Las reacciones de foto-oxidación se llevaron a cabo usando un micro-reactor tipo batch de 15mL (Ace-Glass modelo T-121m) con una lámpara UV-Vis ($\lambda \geq 360\text{nm}$, Pen ray UVP). Se usó una chaqueta de H_2O que se utiliza como filtró para remover la radiación IR. La temperatura de la reacción (19°C) se mantuvo constante en un baño termostatado (F25, Julabo). Las reacciones fueron realizadas con una solución de Indeno ($1 \times 10^{-2} \text{ M}$) en CH_3CN , utilizando 8 horas de irradiación en atmosfera de O_2 . Se realizaron reacciones de control así: radiación sin catalizador, catalizador sin radiación y soporte (TiO_2) sin complejo anclado. (ANEXOS C).

2.4.2 Foto-oxidación de Indeno catalizada por complejos de dioxomolibdeno anclados sobre soportes mesoporosos. Un procedimiento típico consistió en tomar 10 mL de una solución $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ de Indeno en CH_3CN , y 8 horas de irradiación, bajo atmósfera de oxígeno o nitrógeno según conveniencia, usando una masa de catalizador de 20 mg, ver figura 19.

Figura 18. Izquierda. Micro reactor tipo batch, 1. Lámpara de inmersión, 2. Chaqueta de Cuarzo, 3. Medio de reacción, 4. Entrada de refrigerante, 5. Membrana porosa, 6. Agitador magnético, 7. Entrada de gas (O_2/N_2), 8. Placa de agitación. Derecha. Descripción del montaje de reacción



2.5 EVALUACIÓN DEL REÚSO DEL CATALIZADOR

2.5.1 Reacciones de reúso del sistema MoO_2Cl_2 -Bipiridina/ TiO_2 -Mesoporoso.

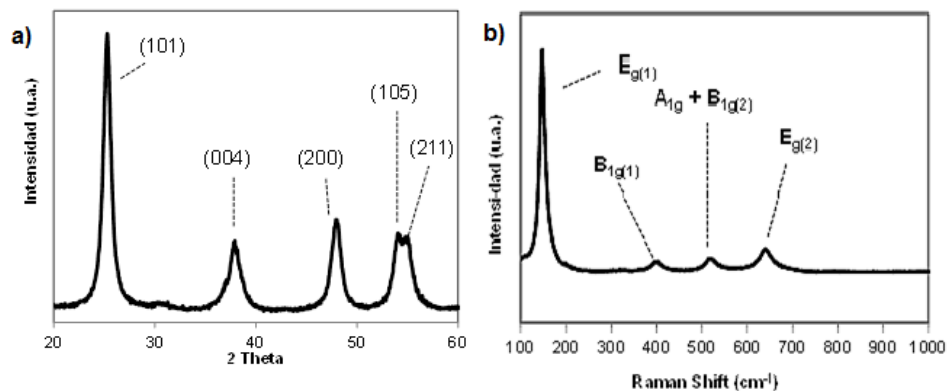
Una vez terminada cada reacción, el catalizador utilizado se separó de la solución de reacción haciendo pasar la solución a través de los filtros para jeringa. El sólido fue lavado con Acetonitrilo / Acetona para eliminar impurezas de la reacción. El sólido recuperado fue utilizado en una nueva reacción usando una nueva solución de indeno. Los catalizadores, antes y después de la reacción fueron analizados mediante espectroscopia Infrarrojo (IR), con el fin de observar si hay o no modificaciones de su estructura.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

3.1.1 Síntesis y caracterización del TiO₂ Mesoporoso. Un análisis inicial del sólido, utilizando difracción de rayos X (DRX) permitió la obtención de un patrón de difracción con señales 2θ a 25.2, 37.8, 47.9, 54.0 y 55.1, característicos de la fase cristalina Anatasa (Figura 19. Parte a)). Adicionalmente, un análisis por Espectroscopia Raman permitió corroborar la calidad cristalina del soporte de TiO₂. En el espectro Raman de la figura 26 se observan las bandas características a 146, 398, 517 y 639 cm^{-1} , que corresponden a los modos de vibración $E_{g(1)}$, $B_{1g(1)}$, $A_{1g} + B_{1g(2)}$ y $E_{g(2)}$ respectivamente¹³⁹⁻¹⁴¹.(Figura 19. Parte b).

Figura 19. Caracterización del TiO₂ Mesoporoso. a) Espectroscopia DRX y b) Espectroscopia Raman



En nuestro caso el soporte utilizado para la obtención del sistema híbrido MoO₂/TiO₂ fue una matriz de TiO₂ mesoporoso, la cual, fue preparada a partir de una metodología previamente reportada. El método de síntesis usado está basado en la preparación de una suspensión sol-gel bajo CO₂ supercrítico.¹³⁸

La porosidad de la matriz mesoporosa fue investigada usando medidas de adsorción-desorción de Nitrógeno a 77K. Los resultados son presentados en la Tabla 3 y son comparados con los obtenidos para el mismo análisis del TiO₂ comercial Degussa P-25

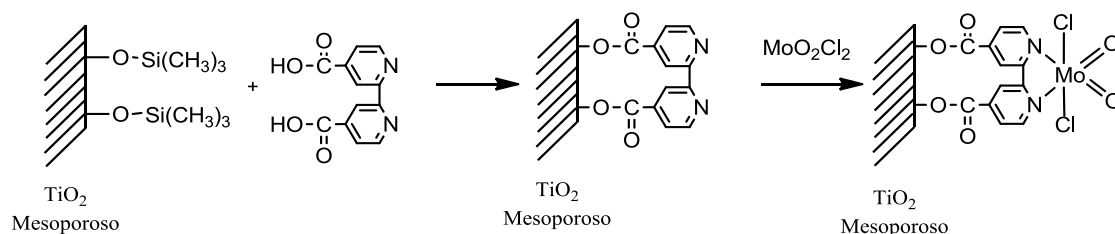
Tabla 3. Propiedades texturales del TiO₂ mesoporoso

Soporte de TiO ₂	S BET (m ² g ⁻¹)	V _p (cm ³ g ⁻¹)	Ø _p (nm)	OH (nm ⁻²)	OH (mmol g ⁻¹)
TiO₂ P-25	50	0,08	-	4.5	0.37
TiO₂ Mesoporoso	120	0,24	10	18.2	3.51

Un incremento significativo en el Área superficial (S BET) es observado al pasar de una estructura no porosa (TiO₂ P-25), a una estructura mesoporosa, llegando a 120 m²/gramo TiO₂. Los resultados también permiten corroborar la naturaleza mesoporosa del soporte al obtenerse un diámetro del poro de 10 nm.

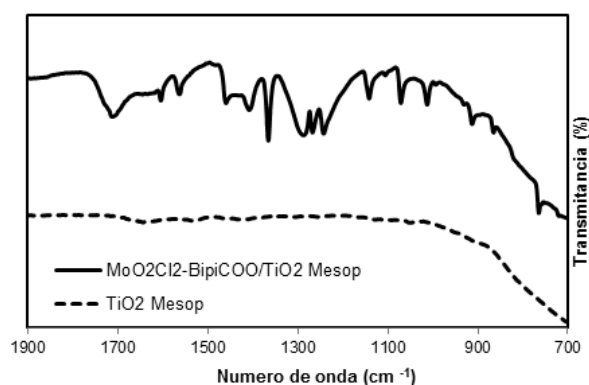
3.1.2 Síntesis y caracterización del complejo MoO₂Cl₂-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato enlazado covalentemente a óxido de titanio (TiO₂) mesoporoso. El anclaje covalente del complejo sobre la matriz de TiO₂ mesoporosa fue desarrollado a través de un método *onepot*, basado en el anclaje inicial ligando a la superficie mesoporosa y la posterior inserción de la unidad MoO₂Cl₂, tal y como se aprecia en la figura 20.

Figura 20. Ruta sintética para la obtención del sistema MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/ TiO_2 Mesoporoso



Una caracterización por espectroscopia infrarroja usando reflectancia total atenuada (ATR-IR) evidenció la presencia del complejo sobre la superficie del TiO_2 mesoporoso. Una asignación a las principales señales del complejo fue realizada, obteniendo las vibraciones simétricas y asimétricas de estiramiento de la unidad MoO_2 a 918 y 940 cm^{-1} . Se observaron las bandas de estiramiento relacionados con el grupo carboxilato del ligando en 1717 (C=O), 1271 (asimétrica COO^-) y 1125 cm^{-1} (simétrica COO^-). La vinculación covalente Ti-OOC- fue asignada por la señal a 1396 cm^{-1} y 1368 cm^{-1} del modo de vibración simétrico y asimétrico respectivamente (Figura 21).

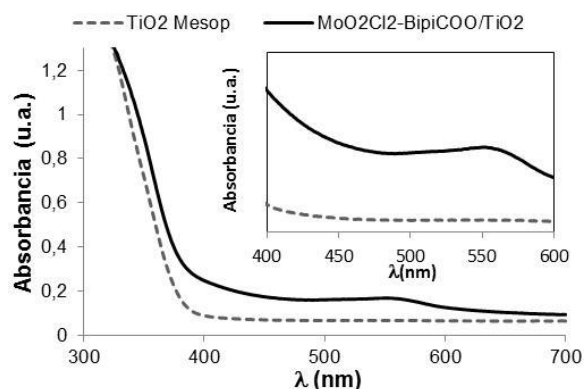
Figura 21. Espectro ATR-IR del TiO_2 mesoporoso (Línea a trazos) y del TiO_2 modificado con el complejo MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato



Un análisis por espectroscopia UV-Vis por reflectancia Total Atenuada en estado sólido, también nos suministró evidencia del sistema híbrido $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$

mesoporoso (Figura 22). El TiO_2 mesoporoso puro muestra una típica banda de absorción de TiO_2 en la región UV, como resultado de las transiciones de electrones desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) ($\text{O}_{2p} \rightarrow \text{Ti}_{3d}$).¹⁴³ Al comparar la matriz de TiO_2 antes y después de la modificación con el complejo de dioxomolibdeno (VI), una nueva banda de absorción se observa aproximadamente a 560 nm, que corresponde a la transición $n \rightarrow \pi$ del grupo $\text{Mo}=\text{O}$.

Figura 22. Espectro UV-Vis UV-Vis por reflectancia Total Atenuada en estado sólido del TiO_2 mesoporoso (Línea a trazos) y del TiO_2 modificado con el complejo MoO_2Cl_2 -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato. Una vista ampliada de la región UV-VIS es mostrada para notar la intensidad de la señal del grupo MoO_2 .

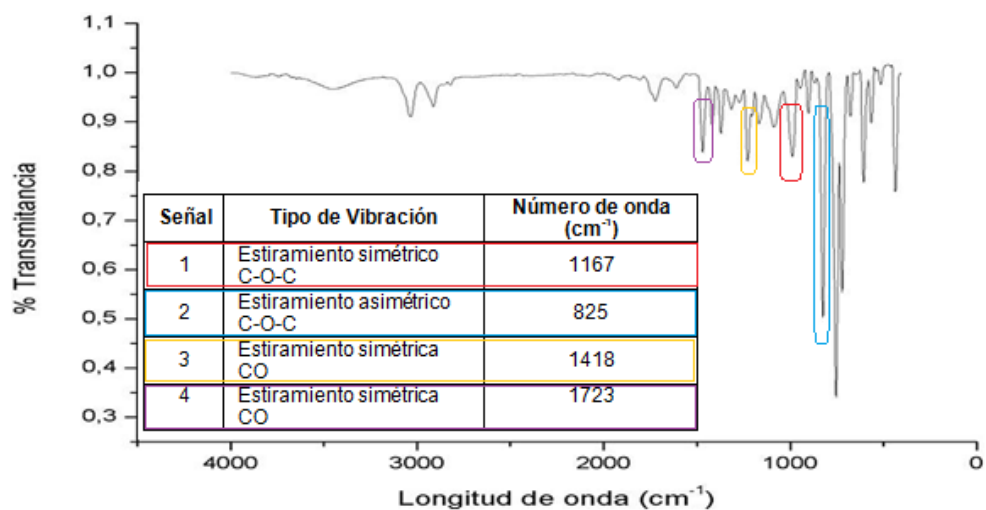


Por último, el análisis elemental de molibdeno por espectroscopia de absorción atómica nos indicó la concentración de molibdeno presente en el sólido, lo cual nos permite calcular que la cantidad de complejo anclado corresponde a $0,48 \text{ mmol g}^{-1}$ en el TiO_2 mesoporoso. Este valor fue utilizado para los cálculos catalíticos del porcentaje de formación de producto expresado como moles de producto obtenido por mol de complejos de dioxomolibdeno anclado para cada una de las reacciones en que fue evaluado el catalizador.

3.2 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE INDENO.

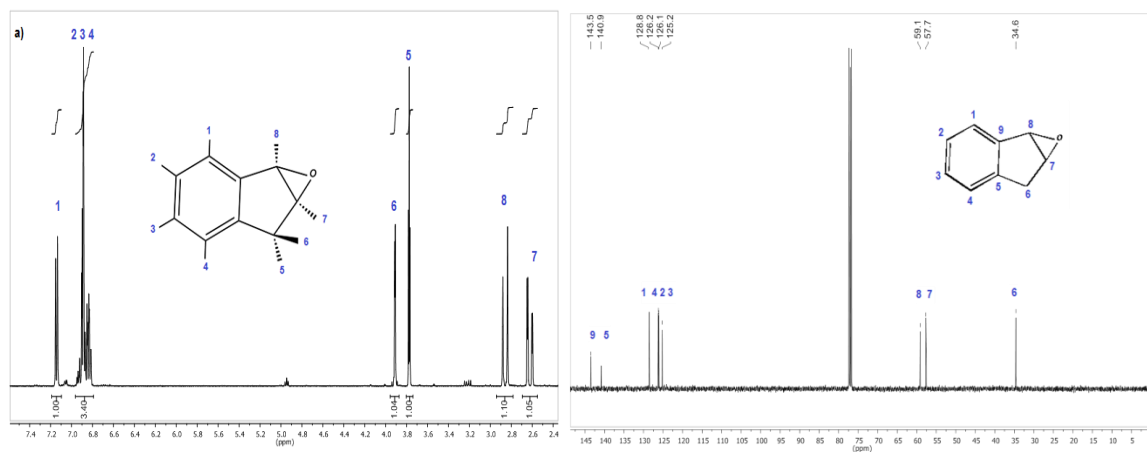
3.2.1 Síntesis del Óxido de Indeno. Una caracterización por espectroscopia infrarroja usando reflectancia total atenuada (ATR-IR) evidenció la formación del óxido de Indeno ya que se observaron las bandas características, ver figura 23.

Figura 23. Espectros IR del Óxido de Indeno



La caracterización por Resonancia Magnética Nuclear de ¹H y ¹³C nos confirma la formación del Óxido de Indeno, ver figura 24.

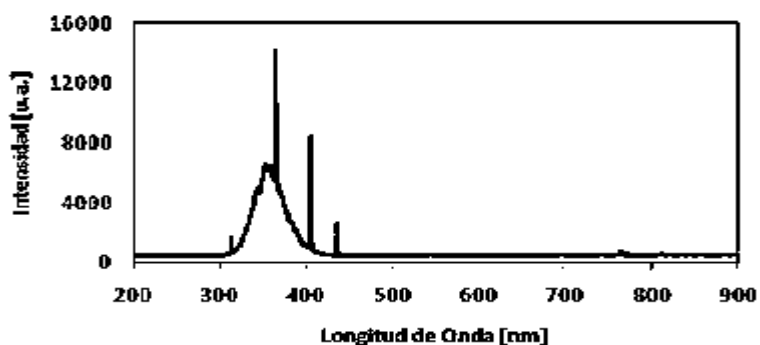
Figura 24. Espectros RMN del Óxido de Indeno: a) RMN ¹H b) RMN ¹³C



3.3 CONDICIONES INICIALES DE REACCIÓN

3.3.1 Caracterización espectral de la fuente de luz. En la figura 25 se observa el espectro de emisión de la lámpara UV-Vis de mercurio ($\lambda \geq 360\text{nm}$, Pen ray UVP) usada en las reacciones de fotooxidación.

Figura 25. Espectro de líneas de la lámpara UV-Vis de mercurio ($\lambda \geq 360\text{nm}$, Pen ray UVP)



El espectro de ésta lámpara comercial muestra las líneas de emisión características del mercurio. El mayor porcentaje de la radiación emitida está en la región del ultravioleta, señalando una línea de emisión principal a 360 nm. La energía producida por este tipo de radiación es capaz de producir las transiciones electrónicas en el TiO_2 y así generar los pares electrón-hueco (e/h^+)^{143,144}.

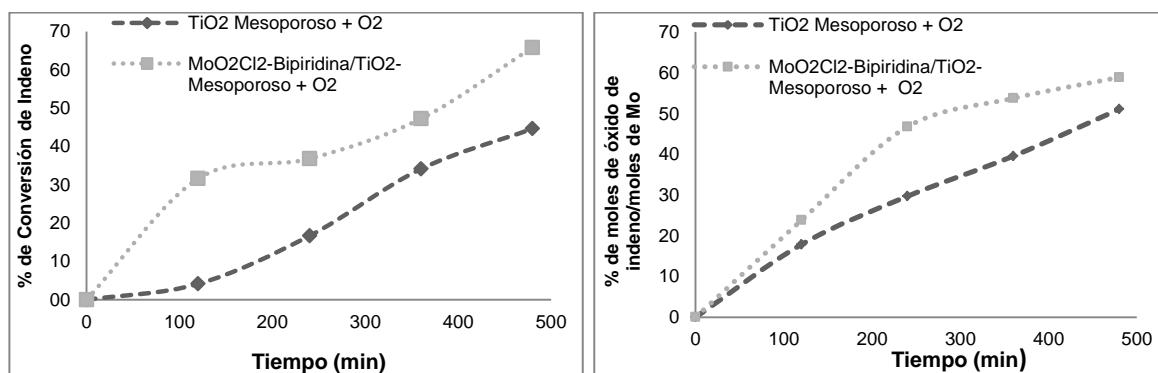
3.4 FOTOXIDACIÓN DEL INDENO POR EL SISTEMA MoO_2Cl_2 -BIPIRIDINA/ TiO_2 -MESOPOROSO EN PRESENCIA DE O_2 .

Las propiedades fotocatalíticas del sistema MoO_2Cl_2 -Bipiridina/ TiO_2 -Mesoporoso fueron evaluadas en la oxidación de Indeno en presencia de luz. Inicialmente, en las respectivas reacciones de control en ausencia de catalizador y en ausencia de

luz, no se evidencio la formación del respectivo óxido o de productos oxigenados, permitiendo corroborar la naturaleza fotocatalítica de la reacción.

Los resultados obtenidos por el sistema MoO_2Cl_2 -Bipiridina/ TiO_2 -Mesoporoso en la foto-oxidación de indeno en presencia de luz y O_2 molecular son presentados en la figura 26. Una comparación fue realizada con los resultados obtenidos en la foto-oxidación de Indeno en presencia del TiO_2 mesoporoso (sin complejo anclado) permitiendo observar el efecto de la unidad MoO_2 covalentemente anclada. La selectividad en ambos casos fue del 100% hacia el óxido de indeno sin observarse formación de productos oxigenados colaterales.

Figura 26. Foto-oxidación del Indeno por el sistema MoO_2Cl_2 -Bipiridina/ TiO_2 -Mesoporoso en presencia de O_2 . a) Conversión de Indeno; b) % de mol de Oxido de Indeno/mol de Mo en el tiempo de reacción.

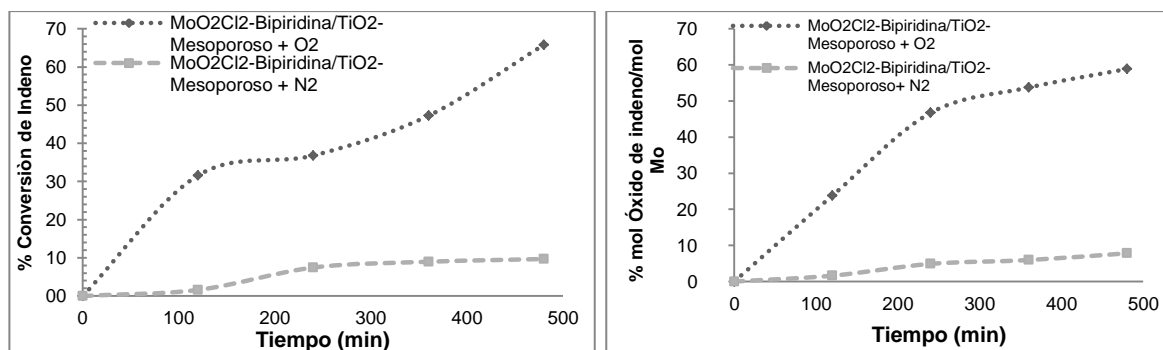


Un análisis detallado del % de conversión figura 26(izquierda) a la primera hora denota un incremento significativo de la conversión para el sistema MoO_2Cl_2 -Bipiridina/ TiO_2 -Mesoporoso el cual incrementa de un 4% para el TiO_2 mesoporoso a un 31% para el sistema MoO_2Cl_2 -Bipiridina/ TiO_2 -Mesoporoso. Al cabo de las 8 horas se observa igualmente un incremento de la conversión del sistema MoO_2Cl_2 -Bipiridina/ TiO_2 -Mesoporoso alcanzando un 66% de conversión del indeno. Además se resalta la selectividad del sistema MoO_2Cl_2 -Bipiridina/ TiO_2 -Mesoporoso en presencia de O_2 hacia el epóxido de Indeno, aumentando las primeras dos horas de un 30% para el TiO_2 mesoporoso a un 50% para el sistema

MoO₂Cl₂-Bipiridina/TiO₂ la relación de moles de óxido de indeno /mol de Mo figura 26 (derecha).

Una vez evidenciado el aumento en la reactividad del soporte mesoporoso al modificarlo con el complejo MoO₂Cl₂-Bipiridina-4,4-dicarboxilato, se estudió el efecto de la atmósfera (O₂ y N₂) en el medio de reacción. En todos los casos se observó la formación de óxido de Indeno como único producto del proceso de oxidación (Figura 27). Al comparar los porcentajes de conversión del indeno bajo atmosfera de N₂ con los de la atmosfera de O₂, la conversión de Indeno pasa de 10% para el sistema en presencia de N₂ al 67% para el sistema en presencia de oxígeno, evidenciando la función oxidante del oxígeno molecular en el sistema de reacción.

Figura 27. Foto-oxidación del Indeno por el sistema MoO₂Cl₂-Bipiridina/TiO₂-Mesoporoso en presencia de O₂ y N₂. Izq) Conversión de Indeno; Der) % de mol de Oxido de Indeno/mol de Mo en el tiempo de reacción.

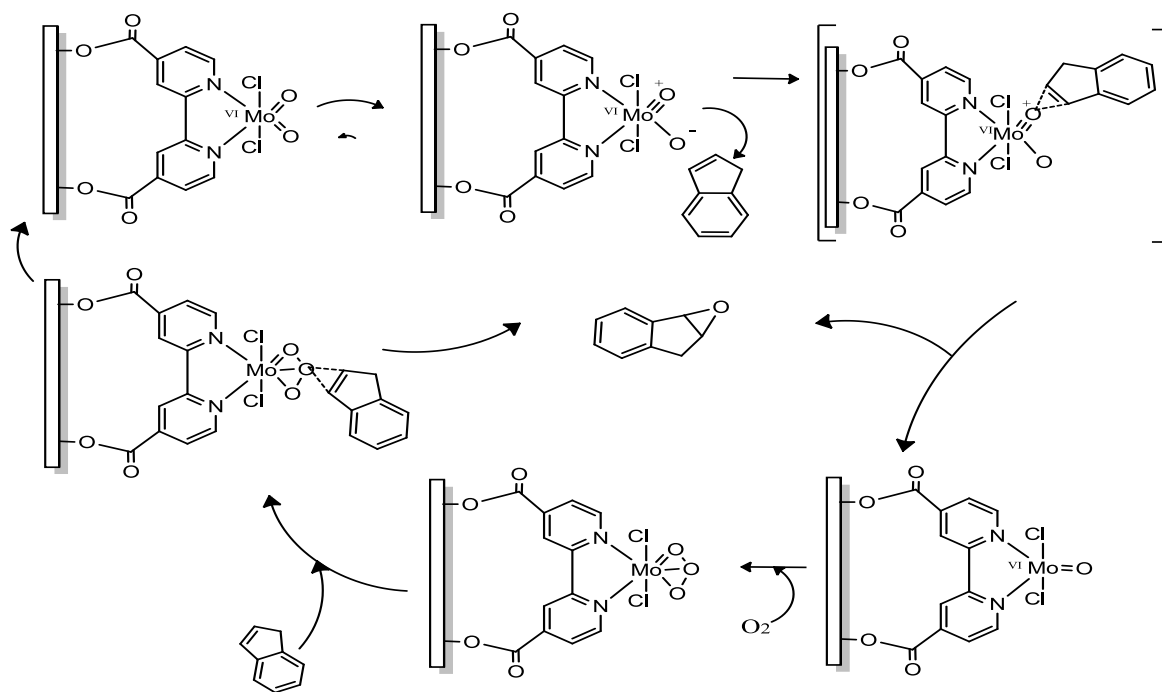


Además de la significativa conversión de Indeno podemos ver la formación del Oxido de Indeno. En presencia del sistema MoO₂Cl₂-Bipiridina/TiO₂-Mesoporoso, un incremento significativo en la formación del óxido de Indeno se presentó bajo atmósfera de O₂, pasando de 8% para el sistema en presencia de N₂ a un 60% de mol de Oxido de Indeno/mol de Mo en presencia de O₂ al final de la reacción (Figura 27 derecha). Se observa que la transferencia de oxígeno en atmosfera de

N_2 está por debajo de la estequiometría, lo cual sugiere que la TAO es lenta al usar el indeno como sustrato, ya que en otros compuestos como el etilbenceno la TAO en atmósfera de N_2 se da estequiométricamente⁴⁵.

3.4.1 Un esquema de la oxidación del Indeno por transferencia de átomos de oxígeno. Unos de los esquemas propuestos para la oxidación de olefinas se indican en la figura 28, donde se propone la formación del óxido por acción de un grupo metal-oxo, favorecido por el estado de alta valencia del metal, en este caso el MoO_2 , actúa como intermediario en la transferencia de átomos de oxígeno a las moléculas de Indeno, para dar la formación del Oxido de Indeno¹⁴⁵

Figura 28. Esquema de reacción propuesto para formación del Óxido de Indeno



La función MoO_2 gracias a la polaridad intrínseca de uno de sus grupos $Mo^{5+}=O^{5-}$ permite que el segundo enlace metal-oxo germinado transfiera carga parcial, concediéndole un carácter de triple enlace tipo $Mo=O^+$, de esta manera se

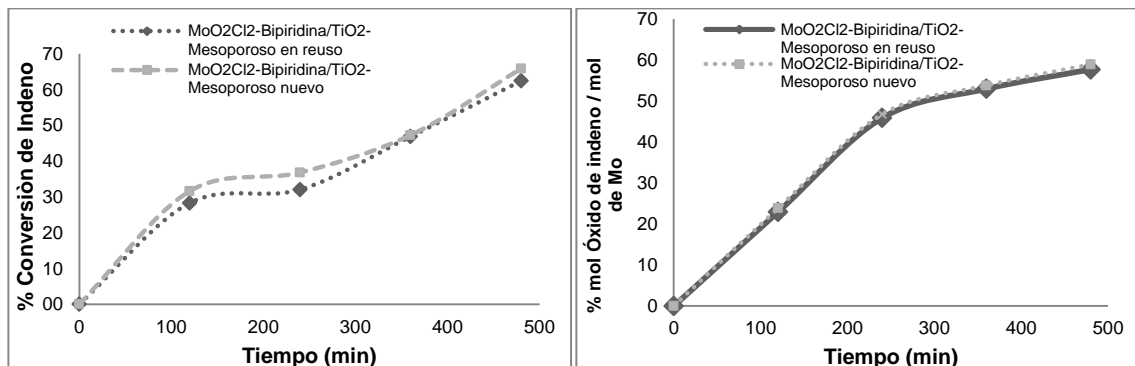
disminuye la basicidad del átomo de oxígeno, haciéndolo susceptible a un ataque nucleofílico, favoreciendo la salida de un átomo de oxígeno a partir de la unidad MoO_2 .¹⁴³

El mecanismo comienza con la reducción del centro metálico MoO_2 , luego de realizar la TAO y formar el epóxido de una molécula de Indeno. La epoxidación ocurre a través de la interacción del doble enlace del Indeno con el grupo $\text{Mo}=\text{O}$, formando un complejo intermediario de reacción; el oxígeno es transferido al Indeno mediante una transferencia de carga concertada. Una vez reducido a $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}$, el metal es capaz de reaccionar con una molécula de O_2 para formar la especie oxo-peroxo, $\text{MoO}(\text{O}_2)$. La unidad oxoperoxo- Mo^{VI} puede realizar una nueva TAO hacia otra molécula de Indeno formando el óxido de Indeno generando la unidad dioxo: $\text{Mo}^{\text{VI}}\text{O}_2$. Una vez terminado el ciclo catalítico, la unidad activa puede reiniciar un nuevo ciclo¹⁴⁴.

3.5 REACCIONES DE REÚSO DEL SISTEMA MoO_2Cl_2 -BIPYRIDINA/ TiO_2 -MESOPOROSO

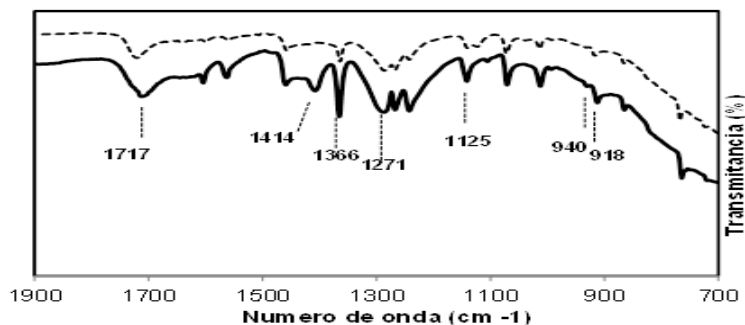
Con el objetivo de evaluar la estabilidad del centro activo MoO_2Cl_2 -Bipiridina y la ausencia de lixiviación, el sistema MoO_2Cl_2 -Bipiridina/ TiO_2 -Mesoporoso usado fue recuperado del sistema de reacción por filtración, lavado con acetonitrilo y acetona, y evaluado en una nueva reacción (reacciones de reuso) bajo las mismas condiciones de la reacción original (O_2 , luz, carga de catalizador).

Figura 29. Oxidación de Indeno con catalizador nuevo y con catalizador usado. Derecha % de moles de óxido de indeno/moles de Mo, izquierda % de conversión de Indeno.



Los resultados obtenidos evidenciaron la no pérdida de reactividad del catalizador (Figura 29). Los valores obtenidos tanto en la conversión del indeno como en el % de mol de óxido de indeno/mol de Mo permitieron evidenciar la participación del sistema MoO₂Cl₂-Bipiridina/TiO₂-Mesoporoso en el proceso de transferencia de átomos de oxígeno hacia el indeno. Una caracterización por espectroscopia Infrarroja del catalizador nuevo y usado corroboró la presencia del complejo anclado sobre la matriz mesoporosa de TiO₂. (Figura 30). Las señales alrededor de 900 cm⁻¹ (alargamiento MoO₂ asimétrico y simétrico) permiten identificar la unidad Mo=(O)₂ característica del sistema dioxo-molibdeno, ver figura 30.

Figura 30. Comparación de catalizador MoO₂Cl₂-2,2'-bipiridina-4,4'-COO/TiO₂ mesoporoso antes y después (línea a trazos) de la reacción catalítica



4. CONCLUSIONES

El estudio de la foto-oxidación de indeno catalizada por el complejo dioxomolibdeno-dicloro (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina)- anclado covalentemente sobre óxido de titanio mesoporoso, usando luz Ultravioleta visible (UV-VIS) y O₂ molecular como agente oxidante en la reacción, mostró una oxidación selectiva del indeno en condiciones de química verde: uso del O₂ como agente oxidante y el uso de luz como fuente de energía. Este sistema evitó el uso de agentes oxidantes como los alquil-hidroperóxidos. Además el reúso del catalizador evidencio que no se presentó una pérdida de la actividad en la transferencia de átomo de oxígeno, ni perdida de la selectividad, mostrando estabilidad por parte del complejo dioxomolibdeno-dicloro (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina)- anclado covalentemente sobre óxido de titanio mesoporoso, lo cual lo constituye una ventaja para ser usado como un proceso enmarcado en el concepto de química verde.

5. RECOMENDACIONES

El sistema foto-catalítico empleado mostro una alta actividad fotocatalítica en la transferencia de un átomo de oxígeno hacia el Indeno, con una selectividad hacia el Óxido de Indeno en condiciones de química verde. El siguiente paso sería evaluar si existe una selectividad quiral en la formación de los diferentes isómeros del óxido de Indeno ((+)-(1S, 2R)-óxido de Indeno y (+)-(1S, 2S)-óxido de Indeno), los cuales evidencian una aplicación.

BIBLIOGRAFIA

- ALTENBURGER R, WALTER H, GROTE M. What contributes to the combined effect of a complex mixture? *Environ Sci Technol.* 2004;38(23):6353-6362.
- ANDREI, K.Y.; AZIRIDINES and Epoxides in Organic Synthesis, Wiley-VCH, Wein-heim, 2006, pp. 185–186.
- ANPO M., DOHSHI S., KITANO M., HU Y, Photocatalysis on Titanuim Oxide-Base Catalysts Department of Applied Chemistry. Osaka Prefecture University.Sakai, Osaka, Japan.
- APRILE C, CORMA A, GARCIA H. Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ through spatial structuring and particle size control: From subnanometric to submillimetric length scale. *Phys Chem Chem Phys.* 2008;10(6):769-783.
- ARTHUR E M, DONALD T S. *Oxygen complexes and oxygen activation by transition metals.* New York: Plenum Press; 1988.
- ARZOUMANIAN H, AGRIFOGLIO G, KRENTZIEN H, CAPPARELLI M. Arylalkane oxidation by dioxo4,4'-di(tert-butyl)-2,2'-bipyridyl]molybdenum(VI) complexes. *J Chem Soc , Chem Commun.* 1995(6):655-656.
- ARZOUMANIAN H, BAKHTCHADJIAN R, ATENCIO R, BRICENO A, VERDE G, AGRIFOGLIO G. Characterization of a reduced molybdenum-oxo compound derived from an oxo-transfer process under stoichiometric conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2006;260(1–2):197-201.

- ARZOUMANIAN H, CASTELLANOS NJ, MARTÍNEZ FO, PÁEZ-MOZO EA, ZIARELLI F. Silicon-assisted direct covalent grafting on metal oxide surfaces: Synthesis and characterization of carboxylate N,N-ligands on TiO₂. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2010;2010(11):1633-1641.
- ARZOUMANIAN H, LOPEZ R, AGRIFOGLIO G. Synthesis and X-ray characterization of tetraphenylphosphonium tetrathiocyanatodioxomolybdate(VI): A remarkable oxo transfer agent. *Inorg Chem*. 1994;33(14):3177-3179.
- ARZOUMANIAN H. Molybdenum-oxo and peroxo complexes in oxygen atom transfer processes with O₂ as the primary oxidant. *Current Inorganic Chemistry*. 2011;1:140-145.
- ARZOUMANIAN H. Molybdenum-oxo chemistry in various aspects of oxygen atom transfer processes. *Coord Chem Rev*. 1998;178–180, Part 1(0):191-202.
- ARZOUMANIAN, H. *Coord. Chem. Rev.* 1998, 178-180, 191-202.
- B M. *Biomimetic oxidations catalyzed by transition metal complexes.* ; 2000:696.
- BASU P, KAIL BW, ADAMS AK, NEMYKIN VN. Quantitation of the ligand effect in oxo-transfer reactions of dioxo-mo(vi) trispyrazolyl borate complexes. *Dalton Trans*. 2013;42(9):3071-3081.
- BAUER, K.; GARBE, D.; SURBURG, H.; *Commun Fragrance and Flavour Materials*, fourthed., Wiley-VCH, Weinheim, 2001, pp. 143–145.

- BELL, D.; DAVIES, M.; FINNEY, F.; GEEN, G.; KINCEY, P.; MANN I. Tetrahedron Lett., 1996, 37, 3895.
- BRADDOCK RJ, CADWALLADER KR. Bioconversion of Citrusd-limonene. In: Vol 596. American Chemical Society; 1995:142-148. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-1995-0596.ch013>. doi:10.1021/bk-1995-0596.ch013.
- BRANDES, B.; JACOBSEN, E. J. Org. Chem. 1994, 59, 4378-4380.
- BRUNO SM, FERNANDES JA, MARTINS LS, et al. Dioxomolybdenum(VI) modified mesoporous materials for the catalytic epoxidation of olefins. *Catalysis Today*. 2006;114(2–3):263-271.
- BRUNO, S. M.; FERNANDES, J. A.; MARTINS, L. S.; GONÇALVES, I. S.; PILLINGER, M.; RIBEIRO-CLARO, P.; ROCHA, J.; VALENTE, A. *Catal. Today*, 2006, 114, 263.
- BUCKLE, D.; EGGLESTON, D.; PINTO, L.; SMITH, D.; TEDDER, J. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 1992, 2, 1161.
- C A, PAEZ MARTÍNEZ, F M, E P. *Transferencia de átomos de oxígeno fotocatalizada por complejos de dioxo-dibromo-(2,2'-dicarboxilato-4,4'-bipiridina) de mo(VI) soportados sobre TiO*. Universidad Industrial de Santander; 2007.
- CANALI, L.; SHERRINGTON, D. *Chem. Soc. Rev.*, 1999, 28, 85.
- CANN MC. Greening the chemistry lecture curriculum: Now is the time to infuse existing mainstream textbooks with green chemistry. In: Vol 1011. American

Chemical Society; 2009:93-102. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-2009-1011.ch006>.
doi:10.1021/bk-2009-1011.ch006.

- CASTELLANOS N, MARTÍNEZ F, LYNEN F, BISWAS S, VOORT P, ARZOUMANIAN H. Dioxygen activation in photooxidation of diphenylmethane by a dioxomolybdenum(VI) complex anchored covalently onto mesoporous titania. *Transition Metal Chemistry*. 2013;38(2):119-127.
- CASTELLANOS N, MARTÍNEZ F, PÁEZ-MOZO E, ZIARELLI F, ARZOUMANIAN H. BIS(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetate bound to titania and complexed to molybdenum dioxide as a bidentate N,N'-ligand. direct comparison with a bipyridyl analog in a photocatalytic arylalkane oxidation by O₂. *Transition Metal Chemistry*. 2012;37(7):629-637.
- CASTELLANOS, N.J.; MARTÍNEZ, F.; LYNEN, F.; BISWAS, S.; VAN DER VOORT, P.; ARZOUMANIAN, H. *Transition Met. Chem.* 2013, 38, 119–127.
- CHAUMETTE, P. ; MIMOUN, H ; SAUSSINE, L. ; FISCHER, J.; MITSCHLER, A. ; ORGANOMET, J. *Chem.* 1983, 250-291.
- CHAUMETTE, P.; MIMOUN, H; SAUSSINE, L.; FISCHER, J.; MITSCHLER, A.; ORGANOMET, J. *Chem.* 1983, 250-291.
- CORMA A, GARCÍA H. Lewis acids as catalysts in oxidation reactions: From homogeneous to heterogeneous systems. *Chem Rev.* 2002;102(10):3837-3892.
- CORMA A, GARCÍA H. Lewis acids: From conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis. *Chem Rev.* 2003;103(11):4307-4366.

- CRAIG H. *Activation and functionalization of alkanes.* ; 1995:372.
- CROSS RJ, NEWMAN PD, PEACOCK RD, STIRLING D. Chiral phosphinoylalcohol complexes of monooxobis(peroxo)molybdenum(VI) and their use as asymmetric oxidants. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 1999;144(2):273-284.
- CROSS, R.; NEWMAN, P.; PEACOCK, R.; STIRLING, D. J. *MOL. CATAL. A: Chem.* 1999, 144, 273-284.
- DENG, L.; JACOBSEN, E. J. *Org. Chem.* 1992, 57, 4320.
- DEUBEL, D.; FRENKING, G.; GISDAKIS, P.; HERRMANN, W.; RÖSCH N.; SUNDERMEYER, J. *Acc. Chem. Res.*, 2004, 37, 645.
- DIEBOLD U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports.* 2003;48(5–8):53-229.
- DIXIT, P.; SRINIVASAN, K. *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 4507.
- DORSEY, B.; LEVIN, R.; MCDANIEL, S.; VACCA, J.; GUARE, J.; DARKE, J.; ZUGAY, J.; EMINI, E.; SCHLEIF, W.; QUINTERO, J.; LIN, J.; CHEN, I.; HOLLOWAY, M.; FITZGERALD, P.; AXEL, M.; OSTOVIC, D.; ANDERSON, P.; HUFF, J. *J. Med. Chem.*, 1994, 37, 3443.
- ENEMARK JH, COONEY JJ, WANG J, HOLM RH. Synthetic analogues and reaction systems relevant to the molybdenum and tungsten oxotransferases. *Chem Rev.* 2004;104(2):1175-1200.

- ENEMARK, J.; COONEY, J.; WANG, J.; HOLM, R. Chem. Rev. 2004, 104, 1175-1200.
- FAN, Q.; LI, Y.; CHAN, A. Chem. Rev., 2002, 102, 3385.
- FERREIRA P, GONÇALVES IS, KÜHN FE, et al. Mesoporous silicas modified with dioxomolybdenum(VI) complexes: Synthesis and catalysis. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2000;2000(10):2263-2270.
- FERREIRA, P.; GONÇALVES, I.; KÜHN, F.; LOPES, A.; MARTINS, M.; PILLINGER, M.; PINA, A.; ROCHA, J.; ROMAO, C.; SANTOS, A.; SANTOS, T.; VALENTE, A. EUR. J. Inorg. Chem. 2000, 2263-2270.
- FUJISHIMA A, RAO TN, TRYK DA. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2000;1(1):1-21.
- FUJISHIMA A, ZHANG X, TRYK DA. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*. 2008;63(12):515-582.
- G. R. HEARNE, J. ZHAO, A. M. DAWE, V. PISCHEDDA, M. MAAZA, M. K. NIEUWOUDT, P. KIBASOMBA, O. NEMRAOUI, J. D. COMINS, AND M. J. WITCOMB. Effect of grain size on structural transitions in anatase TiO₂: A raman spectroscopy study at high pressure, 134102 – published 12 october 2004. *Phys Rev B*. 2004;70:134102.
- GHARAH, N.; CHAKRABORTY, S.; MUKHERJEE, A.; BHATTACHARYYA, R. Chem. Commun., 2004, 2630.
- GHARAH, N.; DREW, M.; BHATTACHARYYA, R. *Transition Met. Chem.*, 2009, 34, 549.

- GRASSELLI RK. Advances and future trends in selective oxidation and ammoxidation catalysis. *Catalysis Today*. 1999;49(1–3):141-153.
- GRASSELLI, R. *Catal. Today*. 1999, 49, 141.
- GRIGOROPOULOU, G.; CLARK, J.H.; ELINGS, J.A. *Green Chem.* 2003, 1–7.
- HEINZE K, MARANO G, FISCHER A. Experimental and theoretical study of a truly functional biomimetic molybdenum oxotransferase analogue system. *J Inorg Biochem.* 2008;102(5–6):1199-1211.
- HENCH LL, WEST JK. THE SOL-GEL PROCESS. *Chem Rev.* 1990;90(1):33-72.
- HERBERT, M.; MONTILLA, F.; ÁLVAREZ E.; GALINDO, A. *Dalton Trans.*, 2012, 41, 6942–6956
- HILLE R. The mononuclear molybdenum enzymes. *Chem Rev.* 1996;96(7):2757-2816.
- HILLE R. The reaction mechanism of oxomolybdenum enzymes. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics.* 1994;1184(2–3):143-169.
- HILLE, R. *Biochim. Biophys. Acta.* 1994, 1184, 143-169
- HILLE, R. *Chem. Rev.* 1996, 96, 2757-2816.

- HOLM RH, Solomon EI, Majumdar A, Tenderholt A. Comparative molecular chemistry of molybdenum and tungsten and its relation to hydroxylase and oxotransferase enzymes. *Coord Chem Rev.* 2011;255(9–10):993-1015.
- HOLM RH. Metal-centered oxygen atom transfer reactions. *Chem Rev.* 1987;87(6):1401-1449.
- HOLM RH. The biologically relevant oxygen atom transfer chemistry of molybdenum: From synthetic analogue systems to enzymes. *Coord Chem Rev.* 1990;100(0):183-221.
- HOLM, R. *Chem. Rev.* 1987, 87, 1401-1449.
- HOLM, R. *Coord. Chem. Rev.* 1990, 100, 183-221.
- HOLM, R.; Solomon, E.; Majundar, A.; Tenderhof, A. *Coord. Chem. Rev.* 2011, 255, 993-1015.
- HU X, CASTRO-RODRIGUEZ I, MEYER K. Dioxygen activation by a low-valent cobalt complex employing a flexible tripodal N-heterocyclic carbene ligand. *J Am Chem Soc.* 2004;126(41):13464-13473.
- HUGHES, D.; SMITH, G.; LIU, J.; DEZENY, G.; SENANAYAKE, C.; LARSEN, R.; VERHOEVEN, T.; REIDER, P. *J. Org. Chem.*, 1997, 62, 2222.
- ITO, Y.; KATSUKI, T. *Chem. Soc. Jpn.*, 1999, 72, 603.
- IVIN, K.; MOL, J. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, London. 1997.

- JACOBSEN, E. In *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Ojima, I., Ed.; VCH: New York, 1993; pp. 159-202.
- JACOBSEN, E.; DENG, L.; FURUKAWA, L.; MARTÍNEZ, L. *Tetrahedron* 1993, 50, 4323.
- JACOBSEN, E.; ZHANG, W.; MUCI, A.; ECKER, J.; DENG, L. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 7063-7064.
- JIA M, SEIFERT A, BERGER M, GIEGENGACK H, SCHULZE S, THIEL WR. Hybrid mesoporous materials with a uniform ligand distribution: Synthesis, characterization, and application in epoxidation catalysis. *Chem Mater.* 2004;16(5):877-882.
- JIA M, SEIFERT A, THIEL WR. Mesoporous MCM-41 materials modified with oxodiperoxo molybdenum complexes: Efficient catalysts for the epoxidation of cyclooctene. *Chem Mater.* 2003;15(11):2174-2180.
- JIA, M.; SEIFERT, A.; BERGER, M.; GIEGENGACK, H.; SCHULZE, S.; THIEL, W. *Chem. Mater.* 2004, 16, 877.
- JIA, M.; SEIFERT, A.; THIEL, W. *Chem. Mater.* 2003, 15, 2174.
- JORGENSEN, K. A. *Chem. Rev.* 1989, 89, 431.
- JOSHI VS, NANDI M, ZHANG H, HAGGERTY BS, SARKAR A. Isolation and x-ray crystal structure of a dimeric molybdenum(V) oxo complex containing a bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methane ligand: An unusual case of dioxygen activation. *Inorg Chem.* 1993;32(7):1301-1303.

- K I, J M. *Olefin metathesis and metathesis polymerization.* ; 1997:496.
- KAES C, KATZ A, HOSSEINI MW. Bipyridine: The most widely used ligand. A review of molecules comprising at least two 2,2'-bipyridine units. *Chem Rev.* 2000;100(10):3553-3590.
- KATSUKI, T. *Coord. Chem. Rev.*, 1995, 140, 189.
- KATSUKI, T.; SHARPLESS, K. J. *Am. Chem. Soc.*, 102, 1980, 5974
- KELLY S, POLLAK FH, TOMKIEWICZ M. Raman spectroscopy as a morphological probe for TiO₂ aerogels. *J Phys Chem B.* 1997;101(14):2730-2734.
- KIRILLOVA MV, KIRILLOV AM, REIS PM, SILVA JAL, FRAÚSTO DA SILVA JJR, POMBEIRO AJL. Group 5–7 transition metal oxides as efficient catalysts for oxidative functionalization of alkanes under mild conditions. *Journal of Catalysis.* 2007;248(1):130-136.
- KOTOV, ST.V.; BALBOLOV, E. *J. MOL. CATAL. A: Chem.* 176, 2001, 41–48
- KRISHNA M., JINSE S., RAKSH V. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 274, (2007) 33.
- KÜHN FE, SANTOS AM, ABRANTES M. Mononuclear organomolybdenum(VI) dioxo complexes: Synthesis, reactivity, and catalytic applications. *Chem Rev.* 2006;106(6):2455-2475.

- KURESHY, R.; KHAN, N.; ABDI, S.; AHMAD, I.; SINGH, S.; JASRA, R. J. *Catal.*, 2004, 221, 234.
- LABINGER JA. Selective alkane oxidation: Hot and cold approaches to a hot problem. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004;220(1):27-35.
- LARROW, J.; ROBERTS, E.; VERHOEVEN, T.; RYAN, K.; SENANAYAKE, C.; REIDER, P.; JACOBSEN, E. *Org Syn.*, 1999, 76, 46.
- LEADBEATER, N.; MARCO, M. *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3217.
- LEE, L.; MUCI, A.; JACOBSEN, E. *Tetrahedron Lett.*, 1991, 32, 5055.
- MAITI, S.; DINDA, S.; Bhattacharyya, R. *Tetrahedron Lett.*, 2008, 49, 6205.
- MAITI, S.; DINDA, S.; NANDI, M.; BHAUMIK, A.; BHATTACHARYYA, R. J. *MOL. CATAL. A: Chem.*, 2008, 287, 135.
- MARTIN, V.; WOODARD, S.; KATSUKI, T.; YAMADA, Y.; IKEDA, M.; SHARPLESS, K. J. *Am. Chem. Soc.*, 1981, 103 (20), pp 6237–6240.
- MARTINEZ H, CÁCERES M. MARTINEZ F. *Epoxidación fotoinducida de ciclohexeno, cicloocteno y 1-octeno con el complejo dioxo-dicloro (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de mo (VI) soportado sobre TiO*. Tesis de grado en química. . Universidad Industrial de Santander; 2012.
- MATSUOKA M, ANPO M. Applications of environmentally friendly TiO₂ photocatalysts in green chemistry: Environmental purification and clean energy

production under solar light irradiation. In: *Handbook of green chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2010. 10.1002/9783527628698.hgc015.

- MIMOUN, H. J. MOL. Catal., 1980, 7, 1;
- MIMOUN, H.; ROCH, I.; SAJUS, L. SOC. Chim. Fr., 1969, 5, 1481;
- MIMOUN, H.; ROCH, I.; SAJUS, L., Tetrahedron, 1970, 26, 37.
- MITSURU IIMUTA AND HERMAN ZIFFER *J. Org. Chem.*, Vol. **43**, No. 23, 1978, 4540-4542.
- MOJTABA BAGHERZADEH, LALEH TAHSINI, REZA LATIFI, L. KEITH WOO, *Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 3698–3702
- N.J. CASTELLANOS, F. MARTINEZ (CODIR), E. PAEZ-MOZO (DIR), Estudio del Efecto de Ligandos N-Heterocíclicos Insaturados en la Oxo-Transferencia Fotoinducida por complejos del Tipo MoO₂Cl₂Ln/TiO₂. Tesis de grado Doctorado en Química. Universidad Industrial de Santander, (2011).
- NUNES CD, PILLINGER M, VALENTE AA, LOPES AD, GONÇALVES IS. Preparation and catalytic properties of a new dioxomolybdenum(VI) complex covalently anchored to mesoporous MCM-48. *Inorganic Chemistry Communications*. 2003;6(9):1228-1233.
- NUNES CD, PILLINGER M, VALENTE AA, ROCHA J, LOPES A, GONÇALVES IS. Dioxomolybdenum(VI)-modified mesoporous MCM-41 and MCM-48 materials for the catalytic epoxidation of olefins. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2003;2003(21):3870-3877.

- NUNES CD, VALENTE AA, PILLINGER M, et al. MCM-41 functionalized with bipyridyl groups and its use as a support for oxomolybdenum(vi) catalysts. *J Mater Chem.* 2002;12(6):1735-1742.
- NUNES, C.; VALENTE, A.; PILLINGER, M.; FERNANDES, J.; ROCHA, J.; GONÇALVES, I.; ROMAO, C. J. *Mater. Chem.* 2002, 12, 1735-1742.
- NUNES, C.; VALENTE, A.; PILLINGER, M.; LOPES, A.; GONÇALVES, I.; *Inorg. Chem. Commun.* 2003, 6, 1228-1233.
- NUNES, C.; VALENTE, A.; PILLINGER, M.; ROCHA, J.; LOPES, A.; GONÇALVES, I. *EUR. J. Inorg. Chem.* 2003, 3870-3877.
- PÁEZ CA, CASTELLANOS NJ, MARTÍNEZ O. F, et al. Oxygen atom transfer photocatalyzed by molybdenum(VI) dioxodibromo-(4,4'-dicarboxylate-2,2'-bipyridine) anchored on TiO₂. *Catalysis Today.* 2008;133–135(0):619-624.
- ARKER JC, SIEGEL RW. Calibration of the raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO. *Appl Phys Lett.* 1990;54:943.
- ANOPARTICLES with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity. *J Phys Chem B.* 2005;109(11):4947-4952.
- PIETSCH MA, HALL MB. Theoretical studies on models for the oxo-transfer reaction of dioxomolybdenum enzymes. *Inorg Chem.* 1996;35(5):1273-1278.
- RAPPE AK, GODDARD WA. Hydrocarbon oxidation by high-valent group VI oxides. *J Am Chem Soc.* 1982;104(12):3287-3294.

- RAPPE AK, GODDARD WA. Olefin metathesis - a mechanistic study of high-valent group VI catalysts. *J Am Chem Soc.* 1982;104(2):448-456.
- ROBERTS SA, YOUNG CG, KIPKE CA, et al. Dioxomolybdenum(VI) complexes of the hydrotris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borate ligand. synthesis and oxygen atom transfer reactions. *Inorg Chem.* 1990;29(19):3650-3656.
- ROSSITER, B.; KATSUKI, T.; SHARPLESS, K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103 (2), pp 464–465
- SCHULTZ BE, HOLM RH. Kinetics of oxygen atom transfer in an analog reaction system of the molybdenum oxotransferases. *Inorg Chem.* 1993;32(20):4244-4248.
- SENANAYAKE, C. *Aldrichimica Acta* 1998, 31, 3.
- SHARMA R.K., PANDEY A., GULATI S., *Polyhedron*, 45, (2012) 86.
- SHARMA, R.; PANDEY, A.; GULATI, S. *Polyhedron* 45, 2012, 86–93.
- SHARPLESS K.; TOWNSEND, J. J. *Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 295.
- SHAW PE. Review of quantitative analyses of citrus essential oils. *J Agric Food Chem.* 1979;27(2):246-257.
- SHELDON R. *Metal-catalyzed oxidations of organic compounds*. New York: Academic Press; 1981.

- Shilov AE. *Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes*. A. E. shilov and G. B. shul'pin. *kluwer academic publishers, dordrecht, 2000*. New York: ; 2000.
- SIENEL, G.; RIETH, R.; ROWBOTTOM, K.T.; In: B. Elvers Ed., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- Silva, A.; Freire, C.; Castro, B. *New J. Chem.*, 2004, 28, 253.
- SILVA, A.; VITAL, J.; FIGUEIREDO, J.; FREIRE, C.; CASTRO, B. *New J. Chem.*, 2003, 27, 1511.
- SILVA, A.; VITAL, J.; FIGUEIREDO, J.; FREIRE, C.; CASTRO, B., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2004, 68, 83.
- SILVA, R.; BUDARIN, V.; CLARK, J.; FREIRE, C.; CASTRO, B. *Carbon* 2005, 43, 2096.
- SILVA, R.; FREIRE, C.; CASTRO, B. *Carbon* 2004, 42, 3027;
- SILVA, R.; WILSON, K.; CLARK, J.; FREIRE, C. *MICROPOR. Mesopor. Mater.*, 2006, 91, 128.
- SIMÁNDI LI. *Advances in catalytic activation of dioxygen by metal complexes*. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands; 2003.
- SONG, C.; LEE, S. *Chem. Rev.* 2002, 19, 3495.
- SONG, C.; LEE, S. *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3495.

- SRINIVASAN, K.; MICHAUD, P.; KOCHI, J. J. AM. Chem. Soc., 1986, 108, 2309.
- THIEL, W.; ANGSTL M.; HANSEN, N. J. MOL. CATAL. A: Chem., 1995, 103, 5
- TOPICH J, LYON JT. Ligand control of cis-dioxomolybdenum(VI) redox chemistry: Kinetic and activation parameter data for oxygen atom transfer. *Inorg Chem.* 1984;23(20):3202-3206.
- U. Diebold Surface Science Reports. 2003, 48, 53-229.
- VACCA, J.; Dorsey, B.; Schleif, W.; Levin, R.; McDaniel, S.; Darke, P.; Zugay, J.; Quintero, J.; Blahy, O.; Roth, E.; Sardana, V.; Schlabach, A.; Graham, P.; Condra, J.; Gotlib, L.; Holloway, M.; Lin, J.; Chen, I.; Vastag, K.; Ostovic, D.; Anderson, P.; Emini, E.; Huff, J. Proc. Natl. Acad. Sci., USA 1994, 91, 4096.
- VOS, D.; DAMS, M.; SELS, B.; JACOBS, P. CHEM. Rev., 2002, 102, 3615.
- WANG K, WEI M, MORRIS M, ZHOU H, HOLMES J. Mesoporous titania nanotubes: Their preparation and application as electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv Mater.* 2007;19(19):3016-3020.
- YU J, MA T, LIU S. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ aggregates by embedding carbon nanotubes as electron-transfer channel. *Phys Chem Chem Phys.* 2011;13(8):3491-3501.

- ZEINAB Moradi-Shoeili , Davar M. Boghaei, Mojtaba Amini, Mojtaba Bagherzadeh, Behrouz Notash *Inorganic Chemistry Communications* 27 (2013) 26–30
- ZOU X, LI G, WANG K, LI L, SU J, CHEN J. Light-induced formation of porous TiO₂ with superior electron-storing capacity. *Chem Commun.* 2010;46(12):2112-2114.

REFERENCIA BIBLIOGRÁFICAS

1. Labinger JA. Selective alkane oxidation: Hot and cold approaches to a hot problem. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004;220(1):27-35.
2. Kirillova MV, Kirillov AM, Reis PM, Silva JAL, Fraústo da Silva JJR, Pombeiro AJL. Group 5–7 transition metal oxides as efficient catalysts for oxidative functionalization of alkanes under mild conditions. *Journal of Catalysis*. 2007;248(1):130-136.
3. Shilov AE. *Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes*. A. E. shilov and G. B. shul'pin. kluwer academic publishers, dordrecht, 2000. New York: ; 2000.
4. Craig H. *Activation and functionalization of alkanes*. ; 1995:372.
5. Holm RH. Metal-centered oxygen atom transfer reactions. *Chem Rev*. 1987;87(6):1401-1449.
6. Holm RH. The biologically relevant oxygen atom transfer chemistry of molybdenum: From synthetic analogue systems to enzymes. *Coord Chem Rev*. 1990;100(0):183-221.
7. Hille R. The mononuclear molybdenum enzymes. *Chem Rev*. 1996;96(7):2757-2816.
8. Hille R. The reaction mechanism of oxomolybdenum enzymes. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*. 1994;1184(2–3):143-169.
9. Enemark JH, Cooney JJ, Wang J, Holm RH. Synthetic analogues and reaction systems relevant to the molybdenum and tungsten oxotransferases. *Chem Rev*. 2004;104(2):1175-1200.
10. Arzoumanian H. Molybdenum-oxo chemistry in various aspects of oxygen atom transfer processes. *Coord Chem Rev*. 1998;178–180, Part 1(0):191-202.
11. Holm RH, Solomon EI, Majumdar A, Tenderholt A. Comparative molecular chemistry of molybdenum and tungsten and its relation to hydroxylase and oxotransferase enzymes. *Coord Chem Rev*. 2011;255(9–10):993-1015.

12. Grasselli RK. Advances and future trends in selective oxidation and ammoxidation catalysis. *Catalysis Today*. 1999;49(1–3):141-153.
13. Cross RJ, Newman PD, Peacock RD, Stirling D. Chiral phosphinoalcohol complexes of monooxobis(peroxo)molybdenum(VI) and their use as asymmetric oxidants. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1999;144(2):273-284.
14. K I, J M. *Olefin metathesis and metathesis polymerization*. ; 1997:496.
15. Kühn FE, Santos AM, Abrantes M. Mononuclear organomolybdenum(VI) dioxo complexes: Synthesis, reactivity, and catalytic applications. *Chem Rev*. 2006;106(6):2455-2475.
16. Rappe AK, Goddard WA. Hydrocarbon oxidation by high-valent group VI oxides. *J Am Chem Soc*. 1982;104(12):3287-3294.
17. Rappe AK, Goddard WA. Olefin metathesis - a mechanistic study of high-valent group VI catalysts. *J Am Chem Soc*. 1982;104(2):448-456.
18. B M. *Biomimetic oxidations catalyzed by transition metal complexes*. ; 2000:696.
19. Pietsch MA, Hall MB. Theoretical studies on models for the oxo-transfer reaction of dioxomolybdenum enzymes. *Inorg Chem*. 1996;35(5):1273-1278.
20. Heinze K, Marano G, Fischer A. Experimental and theoretical study of a truly functional biomimetic molybdenum oxotransferase analogue system. *J Inorg Biochem*. 2008;102(5–6):1199-1211.
21. Arzoumanian H. Molybdenum-oxo and peroxo complexes in oxygen atom transfer processes with O₂ as the primary oxidant. *Current Inorganic Chemistry*. 2011;1:140-145.
22. Schultz BE, Holm RH. Kinetics of oxygen atom transfer in an analog reaction system of the molybdenum oxotransferases. *Inorg Chem*. 1993;32(20):4244-4248.
23. Kaes C, Katz A, Hosseini MW. Bipyridine: The most widely used ligand. A review of molecules comprising at least two 2,2'-bipyridine units. *Chem Rev*. 2000;100(10):3553-3590.

24. Altenburger R, Walter H, Grote M. What contributes to the combined effect of a complex mixture? *Environ Sci Technol.* 2004;38(23):6353-6362.
25. Arzoumanian H, Lopez R, Agrifoglio G. Synthesis and X-ray characterization of tetraphenylphosphonium tetrathiocyanatodioxomolybdate(VI): A remarkable oxo transfer agent. *Inorg Chem.* 1994;33(14):3177-3179.
26. Braddock RJ, Cadwallader KR. Bioconversion of Citrusd-limonene. In: Vol 596. American Chemical Society; 1995:142-148. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-1995-0596.ch013>. doi:10.1021/bk-1995-0596.ch013.
27. Roberts SA, Young CG, Kipke CA, et al. Dioxomolybdenum(VI) complexes of the hydrotris(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)borate ligand. synthesis and oxygen atom transfer reactions. *Inorg Chem.* 1990;29(19):3650-3656.
28. Arzoumanian H, Agrifoglio G, Krentzien H, Capparelli M. Arylalkane oxidation by dioxo4,4'-di(tert-butyl)-2,2'-bipyridyl]molybdenum(VI) complexes. *J Chem Soc , Chem Commun.* 1995(6):655-656.
29. Joshi VS, Nandi M, Zhang H, Haggerty BS, Sarkar A. Isolation and x-ray crystal structure of a dimeric molybdenum(V) oxo complex containing a bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methane ligand: An unusual case of dioxygen activation. *Inorg Chem.* 1993;32(7):1301-1303.
30. Topich J, Lyon JT. Ligand control of cis-dioxomolybdenum(VI) redox chemistry: Kinetic and activation parameter data for oxygen atom transfer. *Inorg Chem.* 1984;23(20):3202-3206.
31. Basu P, Kail BW, Adams AK, Nemykin VN. Quantitation of the ligand effect in oxo-transfer reactions of dioxo-mo(vi) trispyrazolyl borate complexes. *Dalton Trans.* 2013;42(9):3071-3081.
32. Arzoumanian H, Bakhtchadjian R, Atencio R, Briceno A, Verde G, Agrifoglio G. Characterization of a reduced molybdenum-oxo compound derived from an oxo-transfer process under stoichiometric conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2006;260(1–2):197-201.

33. Corma A, García H. Lewis acids as catalysts in oxidation reactions: From homogeneous to heterogeneous systems. *Chem Rev.* 2002;102(10):3837-3892.
34. Corma A, García H. Lewis acids: From conventional homogeneous to green homogeneous and heterogeneous catalysis. *Chem Rev.* 2003;103(11):4307-4366.
35. Ferreira P, Gonçalves IS, Kühn FE, et al. Mesoporous silicas modified with dioxomolybdenum(VI) complexes: Synthesis and catalysis. *European Journal of Inorganic Chemistry.* 2000;2000(10):2263-2270.
36. Nunes CD, Valente AA, Pillinger M, et al. MCM-41 functionalized with bipyridyl groups and its use as a support for oxomolybdenum(vi) catalysts. *J Mater Chem.* 2002;12(6):1735-1742.
37. Matsuoka M, Anpo M. Applications of environmentally friendly TiO₂ photocatalysts in green chemistry: Environmental purification and clean energy production under solar light irradiation. In: *Handbook of green chemistry.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2010. 10.1002/9783527628698.hgc015.
38. Nunes CD, Pillinger M, Valente AA, Rocha J, Lopes A, Gonçalves IS. Dioxomolybdenum(VI)-modified mesoporous MCM-41 and MCM-48 materials for the catalytic epoxidation of olefins. *European Journal of Inorganic Chemistry.* 2003;2003(21):3870-3877.
39. Nunes CD, Pillinger M, Valente AA, Lopes AD, Gonçalves IS. Preparation and catalytic properties of a new dioxomolybdenum(VI) complex covalently anchored to mesoporous MCM-48. *Inorganic Chemistry Communications.* 2003;6(9):1228-1233.
40. Bruno SM, Fernandes JA, Martins LS, et al. Dioxomolybdenum(VI) modified mesoporous materials for the catalytic epoxidation of olefins. *Catalysis Today.* 2006;114(2-3):263-271.
41. Jia M, Seifert A, Thiel WR. Mesoporous MCM-41 materials modified with oxodiperoxo molybdenum complexes: Efficient catalysts for the epoxidation of cyclooctene. *Chem Mater.* 2003;15(11):2174-2180.

42. Jia M, Seifert A, Berger M, Giegengack H, Schulze S, Thiel WR. Hybrid mesoporous materials with a uniform ligand distribution: Synthesis, characterization, and application in epoxidation catalysis. *Chem Mater*. 2004;16(5):877-882.
43. C A, Paez Martínez, F M, E P. *Transferencia de átomos de oxígeno fotocatalizada por complejos de dioxo-dibromo-(2,2'-dicarboxilato-4,4'-bipiridina) de mo(VI) soportados sobre TiO*. Universidad Industrial de Santander; 2007.
44. Páez CA, Castellanos NJ, Martínez O. F, et al. Oxygen atom transfer photocatalyzed by molybdenum(VI) dioxodibromo-(4,4'-dicarboxylate-2,2'-bipyridine) anchored on TiO₂. *Catalysis Today*. 2008;133–135(0):619-624.
45. N.J. Castellanos, F. Martinez (codir), E. Paez-Mozo (dir), Estudio del Efecto de Ligandos N-Heterocíclicos Insaturados en la Oxo-Transferencia Fotoinducida por complejos del Tipo MoO₂Cl₂Ln/TiO₂. Tesis de grado Doctorado en Química. Universidad Industrial de Santander, (2011).
46. Arzoumanian H, Castellanos NJ, Martínez FO, Páez-Mozo EA, Ziarelli F. Silicon-assisted direct covalent grafting on metal oxide surfaces: Synthesis and characterization of carboxylate N,N-ligands on TiO₂. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2010;2010(11):1633-1641.
47. Castellanos N, Martínez F, Páez-Mozo E, Ziarelli F, Arzoumanian H. Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetate bound to titania and complexed to molybdenum dioxide as a bidentate N,N'-ligand. direct comparison with a bipyridyl analog in a photocatalytic arylalkane oxidation by O₂. *Transition Metal Chemistry*. 2012;37(7):629-637.
48. Shaw PE. Review of quantitative analyses of citrus essential oils. *J Agric Food Chem*. 1979;27(2):246-257.
49. Hench LL, West JK. The sol-gel process. *Chem Rev*. 1990;90(1):33-72.
50. Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2000;1(1):1-21.
51. Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*. 2003;48(5–8):53-229.

52. Fujishima A, Zhang X, Tryk DA. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*. 2008;63(12):515-582.
53. Sheldon R. *Metal-catalyzed oxidations of organic compounds*. New York: Academic Press; 1981.
54. Arthur E M, Donald T S. *Oxygen complexes and oxygen activation by transition metals*. New York: Plenum Press; 1988.
55. Simándi LI. *Advances in catalytic activation of dioxygen by metal complexes*. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands; 2003.
56. Hu X, Castro-Rodriguez I, Meyer K. Dioxygen activation by a low-valent cobalt complex employing a flexible tripodal N-heterocyclic carbene ligand. *J Am Chem Soc*. 2004;126(41):13464-13473.
57. Aprile C, Corma A, Garcia H. Enhancement of the photocatalytic activity of TiO₂ through spatial structuring and particle size control: From subnanometric to submillimetric length scale. *Phys Chem Chem Phys*. 2008;10(6):769-783.
58. Wang K, Wei M, Morris M, Zhou H, Holmes J. Mesoporous titania nanotubes: Their preparation and application as electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv Mater*. 2007;19(19):3016-3020.
59. Zou X, Li G, Wang K, Li L, Su J, Chen J. Light-induced formation of porous TiO₂ with superior electron-storing capacity. *Chem Commun*. 2010;46(12):2112-2114.
60. Castellanos N, Martínez F, Lynen F, Biswas S, Voort P, Arzoumanian H. Dioxygen activation in photooxidation of diphenylmethane by a dioxomolybdenum(VI) complex anchored covalently onto mesoporous titania. *Transition Metal Chemistry*. 2013;38(2):119-127.
61. Martínez H, Cáceres M. Martínez F. *Epoxidación fotoinducida de ciclohexeno, cicloocteno y 1-octeno con el complejo dioxo-dicloro (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de Mo(VI) soportado sobre TiO₂*. Tesis de grado en química. Universidad Industrial de Santander; 2012.
62. Cann MC. Greening the chemistry lecture curriculum: Now is the time to infuse existing mainstream textbooks with green chemistry. In: Vol 1011. American

- Chemical Society; 2009:93-102. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-2009-1011.ch006>.
doi:10.1021/bk-2009-1011.ch006.
63. Sienel, G.; Rieth, R.; Rowbottom, K.T.; In: B. Elvers Ed., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
 64. Bauer, K.; Garbe, D.; Surburg, H.; *Commun Fragrance and Flavour Materials*, fourthed., Wiley-VCH, Weinheim, 2001, pp. 143–145.
 65. Grigoropoulou, G.; Clark, J.H.; Elings, J.A. *Green Chem.* 2003, 1–7.
 66. Andrei, K.Y.; *Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006, pp. 185–186.
 67. Kotov, St.V.; Balbolov, E. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 176, 2001, 41–48
 68. Jorgensen, K. A. *Chem. Rev.* 1989, 89, 431.
 69. Chaumette, P. ; Mimoun, H ; Saussine, L. ; Fischer, J.; Mitschler, A. ; *Organomet, J. Chem.* 1983, 250-291.
 70. Katsuki, T.; Sharpless, K. *J. Am. Chem. Soc.*, 102, 1980, 5974
 71. Rossiter, B.; Katsuki, T.; Sharpless, K. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103 (2), pp 464–465
 72. Martin, V.; Woodard, S.; Katsuki, T.; Yamada, Y.; Ikeda, M.; Sharpless, K. J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103 (20), pp 6237–6240.
 73. Jacobsen, E. In *Catalytic Asymmetric Synthesis*, Ojima, I., Ed.; VCH: New York, 1993; pp. 159-202.
 74. Jacobsen, E.; Zhang, W.; Muci, A.; Ecker, J.; Deng, L. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 7063-7064.
 75. Brandes, B.; Jacobsen, E. *J. Org. Chem.* 1994, 59, 4378-4380.
 76. Ito, Y.; Katsuki, T. *Chem. Soc. Jpn.*, 1999, 72, 603.
 77. Deng, L.; Jacobsen, E. *J. Org. Chem.* 1992, 57, 4320.
 78. Jacobsen, E.; Deng, L.; Furukawa, L.; Martínez, L. *Tetrahedron* 1993, 50, 4323.
 79. Buckle, D.; Eggleston, D.; Pinto, L.; Smith, D.; Tedder, J. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 1992, 2, 1161.
 80. Bell, D.; Davies, M.; Finney, F.; Geen, G.; Kincey, P.; Mann I. *Tetrahedron Lett.*, 1996, 37, 3895.

81. Lee, L.; Muci, A.; Jacobsen, E. *Tetrahedron Lett.*, 1991, 32, 5055.
82. Hughes, D.; Smith, G.; Liu, J.; Dezeny, G.; Senanayake, C.; Larsen, R.; Verhoeven, T.; Reider, P. *J. Org. Chem.*, 1997, 62, 2222.
83. Senanayake, C. *Aldrichimica Acta* 1998, 31, 3.
84. Vacca, J.; Dorsey, B.; Schleif, W.; Levin, R.; McDaniel, S.; Darke, P.; Zugay, J.; Quintero, J.; Blahy, O.; Roth, E.; Sardana, V.; Schlabach, A.; Graham, P.; Condra, J.; Gotlib, L.; Holloway, M.; Lin, J.; Chen, I.; Vastag, K.; Ostovic, D.; Anderson, P.; Emini, E.; Huff, J. *Proc. Natl. Acad. Sci., USA* 1994, 91, 4096.
85. Dorsey, B.; Levin, R.; McDaniel, S.; Vacca, J.; Guare, J.; Darke, J.; Zugay, J.; Emini, E.; Schleif, W.; Quintero, J.; Lin, J.; Chen, I.; Holloway, M.; Fitzgerald, P.; Axel, M.; Ostovic, D.; Anderson, P.; Huff, J. *J. Med. Chem.*, 1994, 37, 3443.
86. Larrow, J.; Roberts, E.; Verhoeven, T.; Ryan, K.; Senanayake, C.; Reider, P.; Jacobsen, E. *Org. Syn.*, 1999, 76, 46.
87. Katsuki, T. *Coord. Chem. Rev.*, 1995, 140, 189.
88. Srinivasan, K.; Michaud, P.; Kochi, J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, 108, 2309.
89. Silva, A.; Freire, C.; Castro, B. *New J. Chem.*, 2004, 28, 253.
90. Dixit, P.; Srinivasan, K. *Inorg. Chem.*, 1988, 27, 4507.
91. Vos, D.; Dams, M.; Sels, B.; Jacobs, P. *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3615.
92. Song, C.; Lee, S. *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3495.
93. Kureshy, R.; Khan, N.; Abdi, S.; Ahmad, I.; Singh, S.; Jasra, R. *J. Catal.*, 2004, 221, 234.
94. Fan, Q.; Li, Y.; Chan, A. *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3385.
95. Silva, A.; Vital, J.; Figueiredo, J.; Freire, C.; Castro, B. *New J. Chem.*, 2003, 27, 1511.
96. Silva, A.; Vital, J.; Figueiredo, J.; Freire, C.; Castro, B., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2004, 68, 83.
97. Holm, R. *Chem. Rev.* 1987, 87, 1401-1449.
98. Holm, R. *Coord. Chem. Rev.* 1990, 100, 183-221.
99. Hille, R. *Biochim. Biophys. Acta.* 1994, 1184, 143-169

100. Enemark, J.; Cooney, J.; Wang, J.; Holm, R. *Chem. Rev.* 2004, 104, 1175-1200.
101. Hille, R. *Chem. Rev.* 1996, 96, 2757-2816.
102. Holm, R.; Solomon, E.; Majundar, A.; Tenderholf, A. *Coord. Chem. Rev.* 2011, 255, 993-1015.
103. Arzoumanian, H. *Coord. Chem. Rev.* 1998, 178-180, 191-202.
104. Grasselli, R. *Catal. Today.* 1999, 49, 141.
105. Cross, R.; Newman, P.; Peacock, R.; Stirling, D. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1999, 144, 273-284.
106. Ivin, K.; Mol, J. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, London. 1997.
107. Mimoun, H.; Roch, I.; Sajus, L. *Soc. Chim. Fr.*, 1969, 5, 1481;
108. Mimoun, H.; Roch, I.; Sajus, L., *Tetrahedron*, 1970, 26, 37.
109. Mimoun, H. *J. Mol. Catal.*, 1980, 7, 1;
110. Chaumette, P.; Mimoun, H; Saussine, L.; Fischer, J.; Mitschler, A.; *Organomet, J. Chem.* 1983, 250-291.
111. Thiel, W.; Angstl M.; Hansen, N. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 1995, 103, 5
112. Gharah, N.; Chakraborty, S.; Mukherjee, A.; Bhattacharyya, R. *Chem. Commun.*, 2004, 2630.
113. Maiti, S.; Dinda, S.; Bhattacharyya, R. *Tetrahedron Lett.*, 2008, 49, 6205.
114. Gharah, N.; Drew, M.; Bhattacharyya, R. *Transition Met. Chem.*, 2009, 34, 549.
115. Maiti, S.; Dinda, S.; Nandi, M.; Bhaumik, A.; Bhattacharyya, R. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2008, 287, 135.
116. Deubel, D.; Frenking, G.; Gisdakis, P.; Herrmann, W.; Rösch N.; Sundermeyer, J. *Acc. Chem. Res.*, 2004, 37, 645.
117. Sharpless K.; Townsend, J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 295.
118. Herbert, M.; Montilla, F.; Álvarez E.; Galindo, A. *Dalton Trans.*, 2012, 41, 6942–6956
119. Leadbeater, N.; Marco, M. *Chem. Rev.*, 2002, 102, 3217.
120. Canali, L.; Sherrington, D. *Chem. Soc. Rev.*, 1999, 28, 85.

121. Silva, R.; Freire, C.; Castro, B. *Carbon* 2004, 42, 3027;
122. Silva, R.; Budarin, V.; Clark, J.; Freire, C.; Castro, B. *Carbon* 2005, 43, 2096.
123. Silva, R.; Wilson, K.; Clark, J.; Freire, C. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2006, 91, 128.
124. Song, C.; Lee, S. *Chem. Rev.* 2002, 19, 3495.
125. Ferreira, P.; Gonçalves, I.; Kühn, F.; Lopes, A.; Martins, M.; Pillinger, M.; Pina, A.; Rocha, J.; Romao, C.; Santos, A.; Santos, T.; Valente, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000, 2263-2270.
126. Nunes, C.; Valente, A.; Pillinger, M.; Fernandes, J.; Rocha, J.; Gonçalves, I.; Romao, C. *J. Mater. Chem.* 2002, 12, 1735-1742.
127. Nunes, C.; Valente, A.; Pillinger, M.; Rocha, J.; Lopes, A.; Gonçalves, I. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 3870-3877.
128. Nunes, C.; Valente, A.; Pillinger, M.; Lopes, A.; Gonçalves, I.; *Inorg. Chem. Commun.* 2003, 6, 1228-1233.
129. Bruno, S. M.; Fernandes, J. A.; Martins, L. S.; Gonçalves, I. S.; Pillinger, M.; Ribeiro-Claro, P.; Rocha, J.; Valente, A. *Catal. Today*, 2006, 114, 263.
130. Jia, M.; Seifert, A.; Thiel, W. *Chem. Mater.* 2003, 15, 2174.
131. Jia, M.; Seifert, A.; Berger, M.; Giegengack, H.; Schulze, S.; Thiel, W. *Chem. Mater.* 2004, 16, 877.
132. Sharma, R.; Pandey, A.; Gulati, S. *Polyhedron* 45, 2012, 86–93.
133. U. Diebold *Surface Science Reports.* 2003, 48, 53-229.
134. Mojtaba Bagherzadeh, Laleh Tahsini, Reza Latifi, L. Keith Woo, *Inorganica Chimica Acta* 362 (2009) 3698–3702
135. Zeinab Moradi-Shoeili, Davar M. Boghaei, Mojtaba Amini, Mojtaba Bagherzadeh, Behrouz Notash *Inorganic Chemistry Communications* 27 (2013) 26–30
136. Castellanos, N.J.; Martínez, F.; Lynen, F.; Biswas, S.; Van Der Voort, P.; Arzoumanian, H. *Transition Met. Chem.* 2013, 38, 119–127.
137. Mitsuru Imuta and Herman Ziffer *J. Org. Chem.*, Vol. **43**, No. 23, 1978, 4540-4542.

138. Peng T, Zhao D, Dai K, Shi W, Hirao K. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity. *J Phys Chem B*. 2005;109(11):4947-4952.
139. Kelly S, Pollak FH, Tomkiewicz M. Raman spectroscopy as a morphological probe for TiO₂ aerogels. *J Phys Chem B*. 1997;101(14):2730-2734.
140. G. R. Hearne, J. Zhao, A. M. Dawe, V. Pishedda, M. Maaza, M. K. Nieuwoudt, P. Kibasomba, O. Nemraoui, J. D. Comins, and M. J. Witcomb. Effect of grain size on structural transitions in anatase TiO₂: A raman spectroscopy study at high pressure, 134102 – published 12 october 2004. *Phys Rev B*. 2004;70:134102.
141. Parker JC, Siegel RW. Calibration of the raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO. *Appl Phys Lett*. 1990;54:943.
142. Yu J, Ma T, Liu S. Enhanced photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ aggregates by embedding carbon nanotubes as electron-transfer channel. *Phys Chem Chem Phys*. 2011;13(8):3491-3501.
143. ANPO M., DOHSHI S., KITANO M., HU Y, Photocatalysis on Titanuim Oxide-Base Catalysts Department of Applied Chemistry. Osaka Prefecture University. Sakai, Osaka, Japan.
144. Sharma R.K., Pandey A., Gulati S., *Polyhedron*, 45, (2012) 86.
145. Krishna M., Jinse S., Raksh V. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 274, (2007) 33.

ANEXOS

Anexo A. Curva De Calibración Para El Indeno

Se usaron patrones de Indeno. Las soluciones se realizaron en balones de 10 mL, con concentraciones que se encontraban entre 1×10^{-3} y 1×10^{-2} M utilizando Acetonitrilo como solvente. Se determinaron las respectivas áreas de cada compuesto para graficar y hallar la ecuación de la recta, por la cual se regía la concentración.

Figura A. Curva de Calibración del Indeno

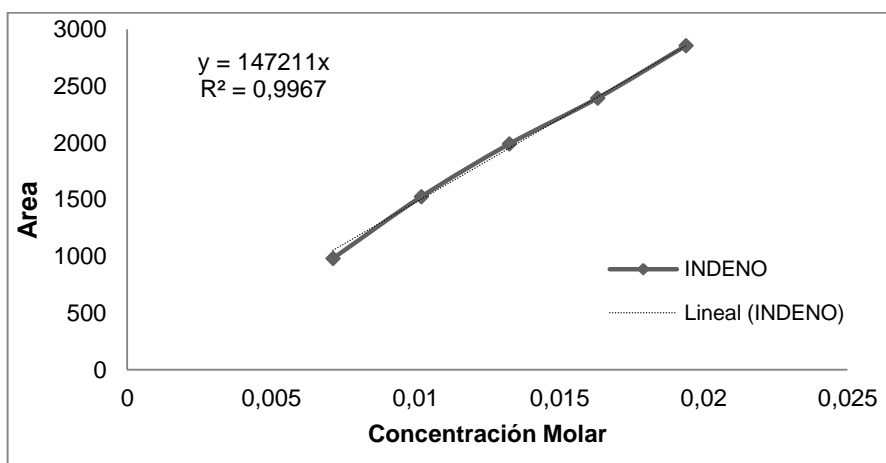


Tabla A. Valores para determinar la ecuación de la recta.

Concentración de Indeno	Área de indeno
0.0194	2853.6
0.0163	2392.5
0.0133	1989.2
0.0102	1523.3
0.0071	980.1

Anexo B. Curva De Calibración Para El Óxido De Indeno

Se usaron patrones de Óxido de Indeno. Las soluciones se realizaron en balones de 10 mL, con concentraciones que se encontraban entre 1×10^{-3} y 1×10^{-2} M utilizando Acetonitrilo como solvente. Se determinaron las respectivas áreas de cada compuesto para graficar y hallar la ecuación de la recta, por la cual se rige la concentración.

Figura B. Curva de Calibración del Óxido de Indeno

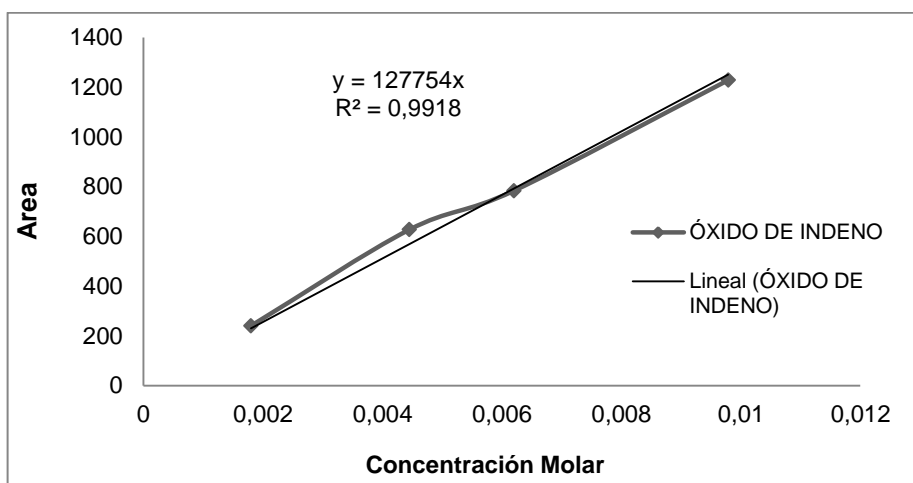


Tabla B. Valores para determinar la ecuación de la recta. para el óxido de Indeno

Concentración del Óxido de Indeno	Área óxido Indeno
0.0098	1227.8
0.0062	783.1
0.0044	626.6
0.0018	240.3

Anexo C. Cromatograma De La Epoxidación Del Indeno Con El Complejo Anclado Al Tio₂ Mesoporoso En Presencia De Oxígeno

Cromatograma tomado de la foto-oxidación del Indeno de acuerdo al método cromatográfico especificado anteriormente.

Figura C.

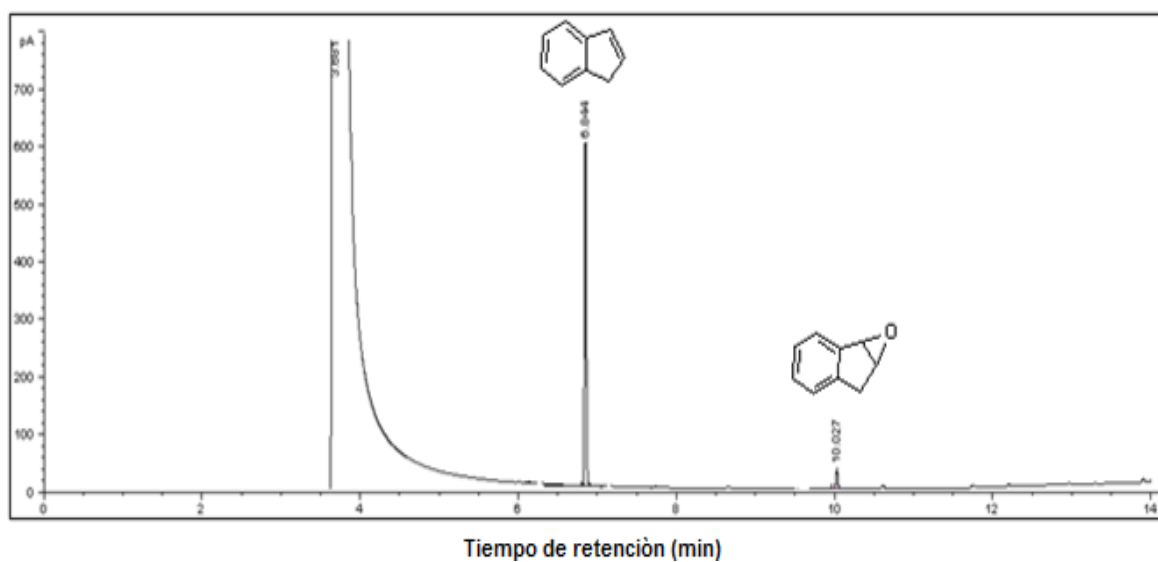


Tabla C. Tiempos de retención de los compuestos de la oxidación del Indeno

Sustrato	Tiempo de retención
Acetonitrilo(solvente)	3,999
Indeno	6,9444
Óxido de Indeno	10,027