

**Oxidación Catalítica del Alcohol Bencílico con un Complejo de Cobre (I) Anclado sobre
TiO₂**

Damian Antonio Pedraza Daza

Trabajo de Grado para Optar el título de Químico

Director:

Fernando Martínez Ortega, Químico

Docteur en Chimie.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2019

Dedicatoria

A mi padre, al arte y a la ciencia.

Agradecimientos

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a cada uno de los profesores de la Escuela de Química quienes diariamente entregan todo como personas, orientadores y profesionales para nuestra formación integral. Especialmente a aquellos que con su creatividad me ayudaron a incrementar el amor por la ciencia e interesarme por lo desconocido: profesora Rosa Claudia, profesor Jorge Saúl, profesor Jaime Camargo, profesor Jairo René. Profesora Luz Ángela, profesor Alirio Palma, profesor Arnold Romero, profesor Claude Ewert. Profesora Verónica García, profesora Martha Niño, profesor Antonio Henao, profesora Marianny Combariza. A la profesora Elena Stashenko, por compartir en cada momento su conocimiento con pasión y cariño. Un agradecimiento especial al profesor Fernando Martínez Ortega por acogerme en el Centro de Investigaciones en Catálisis (CICAT). Por su comprensión como director y como ser humano. Por su paciencia, disposición, confianza y por enseñarme que en la ciencia hay que aprender a interpretar las evidencias porque los resultados no siempre dan como uno los comprende.

Al CICAT por brindar sus instalaciones y recursos para desarrollar este trabajo. Los profesores del centro: profesora Martha Eugenia Niño Gómez, profesor Víctor Gabriel Baldovino Medrano. Sus sugerencias, enseñanzas y compañía todo este tiempo enriquecieron mi formación. A la Universidad Industrial de Santander, la Vicerrectoría de Investigación y Extensión, la Facultad de Ciencias Básicas, mi querida Escuela de Química y mis colegas de la carrera.

A los colegas del CICAT, por toda su colaboración desinteresada. A mis compañeros de investigación y ocio por hacer de este tiempo una experiencia inolvidable entre risas y abrazos transformando los momentos difíciles en alegrías: Henry Martínez, Ana María Pinilla, María Isabel Carreño, Jerffersson Rodríguez, Andrés Gualdrón, Wendy Mancipe, Diana

Sánchez, Laura Díaz, Yhitzak Vásquez, Carlos Celis, Angélica Coconubo, Jonathan Rodríguez, Elizabeth Ayala, Káren Caballero, Mayerly Angulo, Víctor Stivenson Sandoval, Mauricio García, Tania Largo, Bru xen Núñez, Luis Andrés Restrepo, Rosa Jaime, Estéfany Pájaro, Carol Espinosa, Paula Rivera, Mery Hernández, Carolina Bareño.

Al arte. Especialmente, la música coral porque me brindó refugio e inspiración y sobre todo, conocer a las personas más excepcionales.

A Silva Juliana Caballero pour son soutien, son amitié et sa confiance.

A Deysi Juliana Arias Giraldo, por amistad y acompañarme en uno de los momentos más duros de mi vida, de mi carrera y ayudarme a retomar las fuerzas para continuar.

A Jessica Lorena Isaquita Rey, por brindarme esa amistad tan especial, sincera y escuchar (soportar) sin rechazo mis malestares. Por permitir disfrutar de espacios comunes para disfrutar y las diferencias para hacernos seres más sensibles.

A Yeison Leonardo Herrera Archila, por compartir más de doce años de amistad y hermandad: un camino lleno de experiencias gratas y dolorosas, de descubrimientos en la trascendencia humana y social y disfrutar de aquello que solo se puede ver con el corazón.

A mi familia cercana y lejana en distancia, que sin dudarlo me han brindado todo su apoyo y respaldo en cada etapa de mi vida. Especialmente, mi padre, a quien le debo mucho. Desde lo que soy hasta lo que no soy. Su empeño como padre y madre ha sido el mejor regalo que la vida me da. Por enseñarme tantas cosas aún sin pronunciar palabras y por la paciencia y credibilidad que deposita en este ser tan terco y a veces desagradecido.

A mí, por no rendirme y encontrar la manera de seguir adelante. Por dar todo lo que tengo y entender que la disciplina es más fuerte que la inteligencia.

¡A todos y todas, muchas y muchas Gracias!

Tabla de contenido

	Página
Introducción.....	19
1. Objetivos	21
1.1. Objetivo general.....	21
1.2. Objetivos específicos	21
2. Marco referencial	22
2.1. Marco de antecedentes: Cienciometría o estado del arte.....	22
2.2. Marco teórico.....	28
2.2.1. Oxidación Selectiva.....	28
2.2.2. Oxidación de Alcoholes	29
2.2.3. Complejos de Coordinación	29
2.2.4. Catalizadores Homogéneos	30
2.2.5. Catalizadores Heterogenizados	31
3. Metodología	32
3.1. Solventes y reactivos	32
3.2. Equipos, materiales y elementos de laboratorio	33
3.3. Metodología experimental	34
3.3.1. Síntesis de complejos anclado al TiO ₂	34
3.3.1.1. Deshidratación del TiO ₂ nanopolvo.....	34
3.3.1.2. Sililación de TiO ₂ (Obtención de trimetilsililato/TiO ₂).	34

3.3.1.3. Anclaje de ligandos en TiO ₂ sililado (Obtención de 2,2-bipiridin-4,4-dicarboxilato/TiO ₂).	35
3.3.1.4. Coordinación de cobre (I) en ligando anclado a TiO ₂	35
3.3.2. Síntesis del sistema homogéneo y oxidación catalítica del alcohol bencílico.....	36
3.3.3. Oxidación catalítica del alcohol bencílico con sistema heterogéneo.	37
3.3.4. Caracterización de catalizadores. En la Tabla 3 se indica las técnicas de caracterización y la metodología usada para el catalizador en solución y el sólido.	38
4. Análisis de resultados.....	40
4.1. Caracterización del sistema homogéneo y oxidación catalítica del alcohol bencílico	40
4.2. Caracterización del sistema catalítico heterogéneo y oxidación catalítica del alcohol bencílico.....	49
4.2.1. Análisis de la espectroscopia IR-ATR.	50
4.2.2. Análisis de la espectroscopia RMN CP-MAS de ¹³ C.....	53
4.2.3. Análisis por DRS.....	55
4.2.4. Análisis de los espectros EPR:	57
4.2.6. Oxidación catalítica del Alcohol Bencílico con (CuBr)(Bipy)/TiO ₂	60
5. Conclusiones	65
6. Recomendaciones.....	67
Referencias Bibliográficas	68
Apéndices.....	71

Lista de Figuras

Figura 1 Relación de publicaciones en el periodo de 1973-2019. Fecha de búsqueda: 12 de marzo de 2019. Fuente: Scopus (Elsevier). Periodo de observación: 1973-2017. Parámetros de búsqueda: TITLE-ABS-KEY ("Copper" AND "catalytic" AND "oxidation" AND "primary alcohols").	22
Figura 2. Relación de publicaciones en el periodo de 1973-2019. Fecha de búsqueda: 12 de marzo de 2019. Fuente: Scopus (Elsevier). Periodo de observación: 1973-2017. Parámetros de búsqueda: TITLE-ABS-KEY ("Copper" AND "catalytic" AND "oxidation" AND "primary alcohols").	23
Figura 3. Relación de publicaciones en el periodo de 1972-2019. Fecha de búsqueda: 12 de marzo de 2019. Fuente: Scopus (Elsevier). Periodo de observación: 1972-2019. Parámetros de búsqueda: TITLE-ABS-KEY ("Copper" AND "heterogeneous catalysis" AND "alcohols" AND "oxidation").	24
Figura 4. Relación de publicaciones en el periodo de 1973-2019. Fecha de búsqueda: 12 de marzo de 2019. Fuente: Scopus (Elsevier). Periodo de observación: 1973-2017. Parámetros de búsqueda: TITLE-ABS-KEY ("Copper" AND "heterogeneous catalysis" AND "alcohols" AND "oxidation").	24
Figura 5 Representación de la inmovilización de complejos metálicos sobre una superficie: (R) Molécula de enlace. (L) Ligandos. (M) Metal de transición.	31
Figura 6. Representación del proceso de sililación de la superficie de TiO ₂ con hexametildisilazano (Figura realizada por el autor en ChemDraw Professional 15.0).	35
Figura 7. Representación del proceso de anclaje de ligandos en la superficie de TiO ₂ sililado (Figura realizada por el autor en ChemDraw Professional 15.0).	35

Figura 8. Representación esquemática del proceso de coordinación de bromuro de cobre con N-metilimidazol y el ligando anclado al TiO ₂ (Figura realizada por el autor en ChemDraw Professional 15.0).	36
Figura 9. Oxidación aerobia del alcohol bencílico empleando el sistema Cu(I)/TEMPO.....	37
Figura 10. Montaje experimental del microfotoreactor de cuarzo tipo Batch con entrada inferior de gases, adaptador de corriente, chaqueta de inmersión de cuarzo, entrada y salida al sistema de refrigeración, lámpara UV de 3 mW y desprendimiento lateral para toma de muestra.....	38
Figura 11. Monitoreo a t=60 min de la reacción empleado como ligando 2,2-bipiridina.	41
Figura 12. Monitoreo de la reacción de oxidación catalítica del alcohol bencílico en función de los ligandos 2,2-bipiridina (línea azul), 4,4-dimetil-2,2-bipiridina (línea roja) y ácido 4,4-dicarboxi-2,2-bipiridina (línea negra) del catalizador en solución.	42
Figura 13. Fragmento del ciclo catalítico para la oxidación aeróbica del alcohol bencílico en la galactosa oxidasa. (A) Interacción del radical libre con el hidrógeno α alcohólico. (B) Ruptura homolítica de enlaces y abstracción del átomo de hidrógeno α . (Elaborado por el autor en ChemDraw 15.0. Extraído de Fabien)	43
Figura 14. Ciclo catalítico para la oxidación aeróbica del alcohol bencílico. (A) Complejo de Cu(+1), [(2,2-bipiridina)Cu(NMI)]Br. (B) Complejo de Cu(+2), [(2,2-bipiridina)CuOH(NMI)]Br.	44
Figura 15. Análisis ESI-MS de 40 μ M de complejo [(2,2-bipiridina)Cu(NMI)]Br en acetonitrilo.	45
Figura 16. Análisis ESI-MS del complejo [(2,2-bipiridina)Cu(NMI)]Br. Ampliación en m/z= 301 y m/z= 318.	46
Figura 17. Análisis de la fragmentación M/Z= 301 del complejo [(2,2-bipiridina)Cu(NMI)]Br.	47

Figura 18. Análisis de la fragmentación M/Z= 318 del complejo [(2,2-bipiridina)Cu(NMI)]Br.	48
Figura 19. Anclaje o heterogenización del catalizador en el dióxido de titanio (soporte). (A) Sililación de la superficie del soporte. (B) Anclaje de ligando biperidínico en soporte. (C) Coordinación del CuBr con los ligandos.	50
Figura 20. Comparación de espectros infrarrojos del proceso de anclaje de ligando biperidínicos en el TiO ₂ : sililación, anclaje de ligandos y coordinación de CuBr.	51
Figura 21. Comparación de espectros infrarrojos del ligando biperidínico libre y el anclado en el TiO ₂	52
Figura 22. Espectro RMN CP-MAS ¹³ C del ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-biperidina. Se indican la asignación de los carbonos a cada señal y la integración de picos.	54
Figura 23. Espectro RMN CP-MAS ¹³ C del 4,4'-dicarboxilato-2,2'-biperidina/TiO ₂ . Se indican la asignación de los carbonos a cada señal.	55
Figura 24. Espectro RMN CP-MAS ¹³ C del complejo (NMI)CuBr(4,4'-dicarboxilato-2,2'-biperidina)/TiO ₂ . Se indican la asignación de los carbonos a cada señal.	55
Figura 25. Imagen de la apariencia óptica del catalizador sintetizado.	56
Figura 26. Espectro DRS tomado para el catalizador heterogéneo.	56
Figura 27. Espectro EPR del catalizador heterogéneo ((NMI)CuBr(4,4'-dicarboxilato-2,2'-biperidina)/TiO ₂).	57
Figura 28. Voltamogramas cíclicos del catalizador heterogéneo en PIGE. Corriente vs potencial frente a Ag/AgCl, 3M KCl, en perclorato de sodio 0,1M pH ≈ 5 y purga de N ₂ (20 min * 0,5 mL/min): a) Electrodo PIGE; b) CuBr; c) (4,4'-dicarboxilato-2,2'-biperidina)/TiO ₂ ; d) (CuBr)(4,4'-dicarboxilato-2,2'-biperidina)/TiO ₂	59

- Figura 29. Voltamperogramas cíclicos corriente vs potencial frente a Ag/AgCl, 3M KCl, en perclorato de sodio 0,1M pH \approx 5 y purga de N₂ (20 min * 0,5 mL/min): (a) (Bipy)/TiO₂; (b) (CuBr)(Bipy)/TiO₂; (c) (NMI)(CuBr)(Bipy)/TiO₂.....60
- Figura 30 Monitoreo de la reacción de oxidación con (NMI)(CuBr)(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato)/TiO₂ (formación de moles de benzaldehído en el tiempo (nea discontinua azul). Además, se muestra el efecto del soporte TiO₂ (línea discontinua verde) y de la luz.62
- Figura 31. Monitoreo de la reacción de oxidación con (NMI)(CuBr)(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato)/TiO₂ e irradiación (formación de moles de benzaldehído en el tiempo – línea punteada azul.63
- Figura 32. Esquema de la ruta de oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído en tolueno con dióxido de titanio irradiado con luz ultravioleta, 2,2-bipiridin-4,4-dicarboxilato/TiO₂ e iones de cobre.64

Lista de Tablas

Tabla 1. <i>Especificaciones de reactivos y solventes</i>	32
Tabla 2. <i>Especificaciones de equipos y elementos de laboratorio</i>	33
Tabla 3. <i>Descripción de la metodología empleada en la técnica de caracterización de los catalizadores</i>	39
Tabla 4. <i>Tiempo de retención de sustancias empleadas en la reacción</i>	41
Tabla 5. <i>Asignación de los números de onda para cada grupo funcional según la etapa de síntesis</i>	52

Lista de apéndices

Apéndice A. Metodología de preparación de algunos ligando empleados para el sistema catalítico homogéneo.	71
Apéndice B. Procedimiento para la impregnación de polvos en PIGE.	73

Abreviaturas y acrónimos

ABC	Área bajo la curva
AT	<i>Agilent Technologies</i>
ABNO	9-Azabicyclo[3.3.1]nonane N-Oxyl
BC	Banda de conducción
Bipy	2,2'-bipiridina
BV	Banda de valencia
CICAT	Centro de Investigaciones en Catálisis
CV	<i>Cicly Voltametry</i> (Voltamperometría cíclico)
DFT	<i>Discrete Fourier Transform</i> (Transformada discreta de Fourier)
ESI	<i>Electrospray Ionization</i> (Ionización por electronebulización)
<i>et al.</i>	<i>et allí</i> (y otros)
GAO	Galactosa oxidasa
GC	<i>Gas Chromatography</i> (Cromatografía de gases)
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> (Orbital molecular ocupado de más energía)
IR-ATR	<i>Infrared spectroscopy with Attenuated total reflection</i> (Espectroscopia infrarroja con reflexión total atenuada)
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> (Orbital molecular no ocupado de más baja energía)
MS	<i>Mass Spectrometry</i> (Espectrometría de masas)
m/z	Relación masa/carga
NMI	N-metilimidazol

PIGE	<i>Paraffin Impregnated Graphite Electrode</i> (Electrodo de grafito impregnado con parafina)
RMN CP-MAS	<i>Cross-Polarization Magic Angle Spinning</i> (Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de Ángulo Mágico de Rotación)
TEMPO	2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxilo
TGA	<i>Thermogravimetric analysis</i> (Análisis termogravimético)
UV-DRS	<i>UV-Vis Diffuse Reflectance Spectroscopy</i> (Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa)

Resumen

TÍTULO: OXIDACIÓN CATALÍTICA DEL ALCOHOL BENCÍLICO CON UN COMPLEJO DE COBRE (I) ANCLADO SOBRE TiO₂ *

AUTOR: Damian Antonio Pedraza Daza **

Palabras clave: Catálisis, heterogenización, oxidación selectiva, complejos de coordinación.

DESCRIPCIÓN:

El desafío principal en este trabajo de investigación se encuentra en el diseño de un catalizador heterogenizado que emplee el oxígeno molecular, como materia oxidante, para la transformación selectiva de alcoholes primarios en aldehídos. Para ello se ha empleado como estrategias sintéticas: (1) heterogenizar catalizadores homogéneos para determinada reacción. (2) catalizadores biomiméticos que realicen la función química o reproduzcan la unidad catalítica de una enzima. En este trabajo se realizó la preparación de un complejo de cobre usando como ligando la bipyridina, la cual permite su anclaje covalente a la superficie del TiO₂. Previamente, se realizó un estudio de diversos sistemas catalíticos homogéneos, variando sustituyentes en uno de los ligandos del complejo de coordinación, para evaluar la oxidación selectiva del alcohol bencílico en benzaldehído. Dado que este tipo de ligandos posee propiedades de inducción electrónica, favorecen el transporte del flujo proveniente del TiO₂ hacia el complejo de cobre y así permitir la oxidación selectiva del alcohol bencílico, usando oxígeno molecular como oxidante y radiación UV como agente estimulante. Por esta razón, el objetivo de este trabajo fue realizar la oxidación catalítica del alcohol bencílico con el bromuro de 2,2-bipyridina-4,4-dicarboxilato de cobre anclado al TiO₂ y usando oxígeno molecular. Como método de caracterización de los productos de reacción obtenidos se empleó cromatografía de gases con detector FID con el método de curva de calibración y estándar interno.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director: Fernando Martínez Ortega, Químico, Docteur en Chimie

Abstract

TITLE: CATALYTIC OXIDATION OF BENZYL ALCOHOL WITH A COPPER COMPLEX (I) ANCHORED ON TiO₂ *

AUTHOR: Damian Antonio Pedraza Daza **

Keywords: Homogeneous and heterogeneous catalysis, selective oxidation, coordination complex.

DESCRIPTION:

The main challenge in this research work is in the design of a heterogenized catalyst that uses molecular oxygen, as an oxidizing material, for the selective transformation of primary alcohols into aldehydes. For this, synthetic strategies have been used: (1) heterogenize homogeneous catalysts for a given reaction. (2) biomimetic catalysts that perform the chemical function or reproduce the catalytic unit of an enzyme. In this work the preparation of a copper complex was carried out using bipyridine as a ligand, which allows its covalent anchoring to the surface of TiO₂. Previously, a study of various homogeneous catalytic systems, varying substituents in one of the ligands of the coordination complex, was conducted to evaluate the selective oxidation of benzyl alcohol in benzaldehyde. Since this type of ligand has electronic induction properties, they favor the transport of the flow from TiO₂ to the copper complex and thus allow the selective oxidation of benzyl alcohol, using molecular oxygen as an oxidant and UV radiation as a stimulating agent. For this reason, the objective of this work was to perform catalytic oxidation of benzyl alcohol with copper 2,2-bipyridine-4,4-dicarboxylate bromide anchored to TiO₂ and using molecular oxygen. As a method of characterizing the reaction products obtained, gas chromatography with FID detector was used with the calibration curve method and internal standard.

* Bachelor Thesis

** Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Director: Fernando Martínez Ortega, Químico, Docteur en Chimie

Introducción

Una de las necesidades de la industria es la transformación selectiva de alcoholes a determinados compuestos carbonílicos. La metodología clásica se basa en el uso estequiométrico de metales pesados, por ejemplo, cromo y manganeso (Tojo, 2006). Así mismo, los métodos convencionales también emplean especies como ácidos orgánicos, inorgánicos o solventes que conllevan a la generación de cantidades considerables de productos colaterales que pueden afectar el medio ambiente (Hill, Hoover, & Stahl, 2013). Aproximadamente, cada año se produce una cantidad industrial de 10^7 toneladas de aldehídos entre métodos catalíticos y convencionales (Arpe, 2011). Es así como se han realizado estudios empleando catalizadores que permiten usar agentes oxidantes y disolventes más amigables con el medio ambiente. Los complejos de coordinación de determinados metales favorece la activación del oxígeno molecular, el cual puede emplearse como oxidante en lugar de los agentes estequiométricos (Hoover & Sthal, 2011).

Por esta razón, el desafío se encuentra en el diseño de un catalizador heterogéneo que emplee el oxígeno molecular, como materia oxidante, para la transformación selectiva de alcoholes primarios en aldehídos y a su vez disminuya los residuos de reacción. Para ello se ha empleado como estrategia: (1) heterogenizar catalizadores homogéneos para determinada reacción (Heveling, 2012). (2) catalizadores biomiméticos que realicen la función química o reproduzcan la unidad catalítica de una enzima.

La galactosa oxidasa (GAO), una metaloenzima de cobre, es capaz de transformar selectivamente una gran variedad de alcoholes primarios en sus correspondientes aldehídos con ayuda de un radical libre y se ha propuesto el uso de complejos de cobre basados en esta enzima para la oxidación de alcoholes primarios. En este trabajo se realizó la preparación de un complejo de cobre usando como ligando la bipyridina, la cual permite su anclaje covalente a la

superficie del TiO_2 . Dado que este tipo de ligandos posee propiedades de inducción electrónica, favorecen el transporte del flujo proveniente del TiO_2 hacia el complejo de Cu y así permitir la oxidación selectiva del alcohol bencílico, usando oxígeno molecular como oxidante y radiación como agente estimulante.

El trabajo de investigación desarrollado aquí con la heterogenización de un complejo de cobre en TiO_2 , permite la oxidación catalítica del alcohol bencílico a su correspondiente aldehído al usar oxígeno molecular como oxidante, fue guiado principalmente por los siguientes objetivos:

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Realizar la oxidación catalítica del alcohol bencílico con el bromuro de 2,2-bipiridina-4,4-dicarboxilato de cobre anclado al TiO_2 y usando oxígeno molecular.

1.2. Objetivos específicos

Estudiar el efecto de la radiación y TEMPO en la oxidación catalítica del alcohol bencílico con un complejo de cobre anclado al TiO_2 .

Comparar la actividad catalítica del complejo anclado y el complejo en solución para la oxidación del alcohol bencílico usando O_2 como agente oxidante.

2. Marco referencial

2.1. Marco de antecedentes: Cienciometría o estado del arte

Para estimar el número de investigaciones que se han desarrollado sobre la oxidación catalítica de alcoholes primarios con cobre, se buscó la producción científica existente desde el año 1973 hasta el año 2019 empleando la base de datos *Scopus (Elsevier)* (Véanse Figuras 1 y 2).

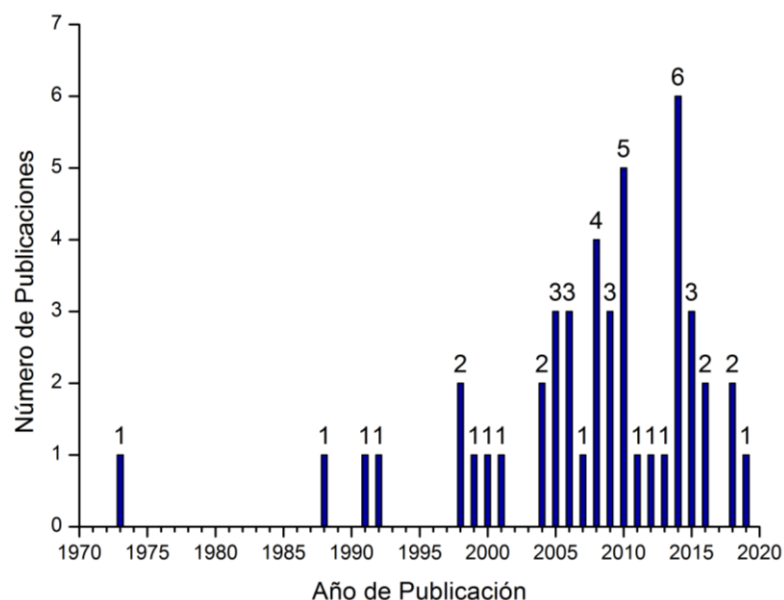


Figura 1 Relación de publicaciones en el periodo de 1973-2019. Fecha de búsqueda: 12 de marzo de 2019. Fuente: *Scopus (Elsevier)*. Periodo de observación: 1973-2017. Parámetros de búsqueda: *TITLE-ABS-KEY ("Copper" AND "catalytic" AND "oxidation" AND "primary alcohols")*.

En la *Figura 1*, se observa la relación de publicaciones científicas por año, desde 1973 hasta 2019, encontrando un total de 47 artículos científicos publicados. Se puede observar que el número de publicaciones es relativamente pequeño, siendo los años desde 2005 hasta el 2015 cuando más se publicó entre tres y cinco publicaciones por año. Las investigaciones tratan

desde temas como la estructura y reactividad de la GAO (cuyo centro activo es un complejo de cobre) y las aplicaciones en complejos de coordinación que tratan de imitar la función química de esta enzima (diseño biomimético) en la oxidación de alcoholes primarios con transferencia de electrones. También, se ha estudiado detalles del mecanismo de reacción como la estereoselectividad en el proceso de abstracción en el átomo de hidrógeno alcohólico y las aplicaciones del sistema enzimático en oxidaciones de diversos sustratos alcohólicos en condiciones aeróbicas.

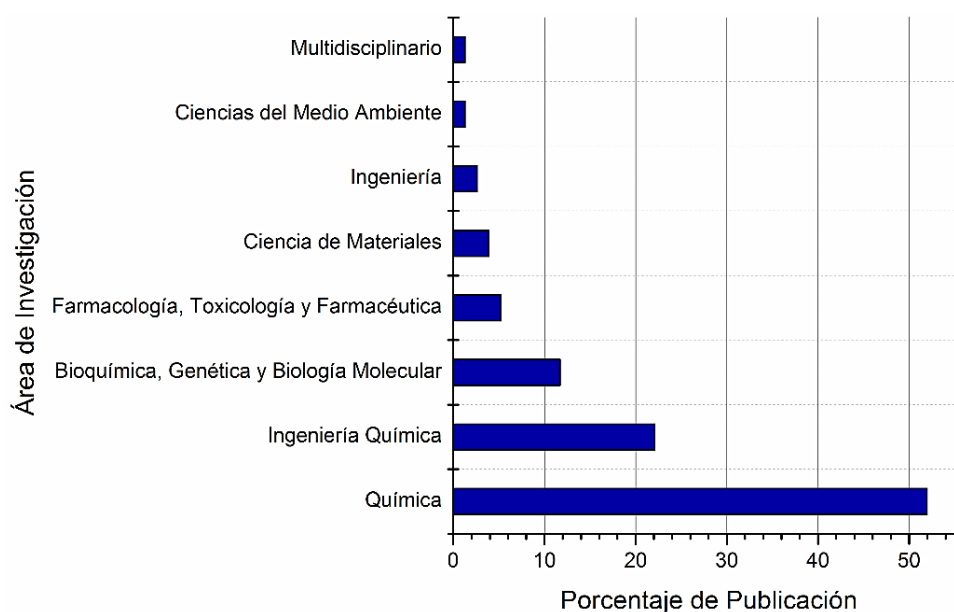


Figura 2. Relación de publicaciones en el periodo de 1973-2019. Fecha de búsqueda: 12 de marzo de 2019. Fuente: *Scopus (Elsevier)*. Periodo de observación: 1973-2017. Parámetros de búsqueda: *TITLE-ABS-KEY ("Copper" AND "catalytic" AND "oxidation" AND "primary alcohols")*.

En la *Figura 2*, se observan las áreas de investigación y su porcentaje respectivo de publicaciones; se aprecia que el 51% de las publicaciones corresponde al área de química.

Así mismo, para estimar el número de investigaciones que se han desarrollado sobre la oxidación catalítica heterogénea de alcoholes primarios empleando metales como el cobre, se

buscó la producción científica existente desde el año 1972 hasta el año 2019 empleando la base de datos *Scopus* (*Elsevier*) (Véanse Figuras 3 y 4).

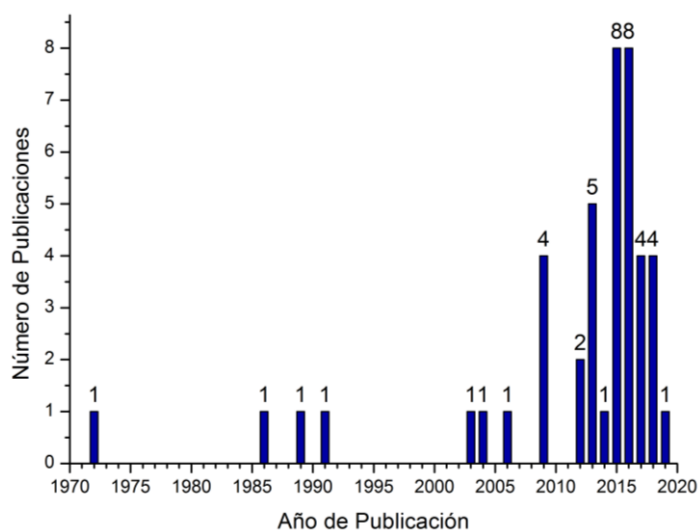


Figura 3. Relación de publicaciones en el periodo de 1972-2019. Fecha de búsqueda: 12 de marzo de 2019. Fuente: *Scopus* (*Elsevier*). Periodo de observación: 1972-2019. Parámetros de búsqueda: *TITLE-ABS-KEY ("Copper" AND "heterogeneous catalysis" AND "alcohols" AND "oxidation")*.

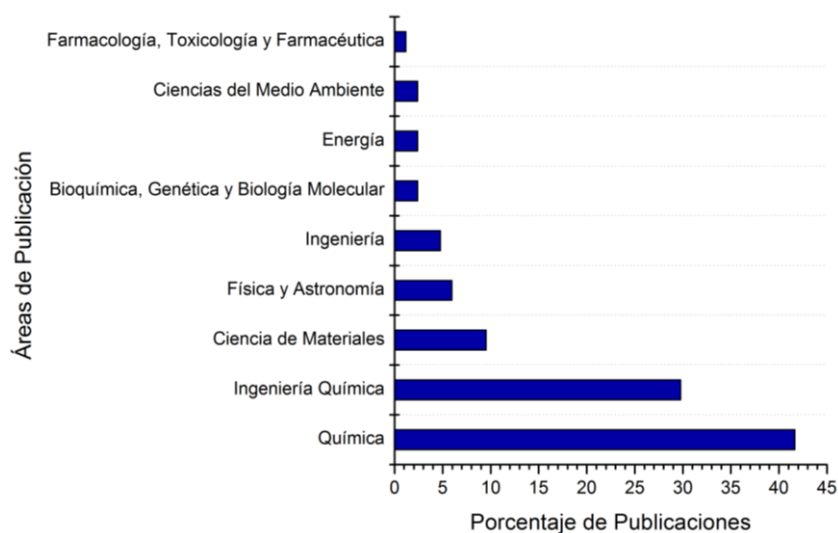


Figura 4. Relación de publicaciones en el periodo de 1973-2019. Fecha de búsqueda: 12 de marzo de 2019. Fuente: *Scopus* (*Elsevier*). Periodo de observación: 1973-2017. Parámetros de búsqueda: *TITLE-ABS-KEY ("Copper" AND "heterogeneous catalysis" AND "alcohols" AND "oxidation")*.

En la *Figura 3*, se observa la relación de publicaciones científicas por año, desde 1972 hasta 2019, con un total de 44 artículos científicos publicados. Se puede observar que el número de publicaciones también es relativamente pequeño, siendo los años desde 2008 hasta el 2018 cuando más se publicó entre cinco y ocho publicaciones por año.

En la *Figura 4*, se observan las áreas de investigación y su porcentaje respectivo de publicaciones; se aprecia que el 43% de las publicaciones corresponde al área de química y cercano de esta con un 30% al área de ingeniería química. Entre los estudios más importantes desarrollados sobre la oxidación catalítica heterogénea de alcoholes mediada por cobre se encuentran los siguientes:

La inmovilización de algunos complejos de cobre (II) en bentonita se empleó para llevar a cabo la oxidación de alcoholes como ciclohexanol, hexanol, alcohol bencílico y *trans*-2-hexen-1-ol usando *terc*-butilhidroperóxido como oxidante. Cuando emplearon el complejo $[\text{Cu}(\text{bipy})_2]^{+2}$ /bentonita obtuvieron altos porcentajes de conversión para el ciclohexanol con selectividad del 100% en la obtención de ciclohexanona (Alizadeh, M., Farzaneh, F., & Ghandi, M. (2003).).

Para la epoxidación de olefinas se utilizó la nanomorfología de carboxilatos aromáticos, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ (BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate), para proporcionar un catalizador de cobre heterogéneo y a su vez como ligandos que mejoran las actividades catalíticas en la reacción. Centrarón los estudios en la selectividad de la forma y el tamaño del catalizador en reacciones de epoxidación de olefinas y oxidación de alcoholes. Además, realizaron el análisis de estabilidad del catalizador con el re-uso sin evidenciar lixiviación de especies activas o pérdida significativa de actividad (Qi, Y., Luan, Y., Yu, J., Peng, X., & Wang, G. (2015)).

Por su parte *Sheldon, R. A. (2015)*, realizó un interesante estudio de la oxidación catalítica de alcoholes en medio acuoso. Detalló los aspectos más importantes de los metales de transición empleados en reacciones con complejos solubles o como metales soportados en

la interface entre la catálisis homogénea y heterogénea. De forma alternativa, mostró ejemplos de compuestos radicalarios tipo TEMPO (TEMPO = 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-N-oxilo) en conjunto con metales libres como el cobre como catalizadores eficientes para la oxidación de alcoholes empleando nitritos o ácido nítrico como co-catalizador. Finalmente, este autor empleó oxidasas para describir la oxidación aeróbica catalizada por enzimas; en particular, describió el sistema de lacasa/TEMPO debido a las posibles aplicaciones en las oxidaciones selectivas de dioles y carbohidratos derivados de recursos renovables.

Por otra parte, en un estudio *Zhao, H., Chen, Q., Wei, L., Jiang, Y., & Cai, M. (2015)* lograron realizar oxidaciones aeróbicas de alcoholes bencílicos y alílicos primarios hacia aldehídos. El catalizador desarrollado fue un complejo de cobre (I) y bipyridina inmovilizado en MCM-41 [MCM-41-bipy-CuI] (MCM = Mobil Composition of Matter No. 41). Emplearon como medio de reacción etanol a 50°C, amoníaco acuoso como base y aire como principal recurso oxidante. Así mismo, fue necesario radicales libres como co-catalizador; particularmente, emplearon TEMPO. La recuperación del catalizador fue posible mediante una simple filtración de la solución de reacción y se reutilizó durante al menos 10 ensayos consecutivos sin ninguna disminución en la actividad. Finalmente, los autores resaltaron que el sistema es atractivo para procesos ambientalmente sostenibles debido al uso de catalizadores heterogéneos reutilizables y reactivos con bajo impacto ambiental; por ejemplo, el aire como oxidante y el etanol como disolvente.

Recientemente se reportó un complejo de cobre modificado a través de una reacción de salicilaldehído [MIL-125(Ti)-NH₂-Sal-Cu] (MIL-125 = Material of Institut Lavoisier N°125). Se observó que la actividad catalítica incrementó notablemente con la incorporación del cobre y la base de schiff en comparación con el sólido sin modificar para la oxidación de 1-feniletanol con tert-butilhidroperóxido. Así mismo, se utilizó el catalizador para ensayar la oxidación del

alcohol bencílico, etilbenceno y otros alcoholes alicíclicos y alifáticos (Daliran, S., Santiago-Portillo, A., Navalón, S., Oveisi, A. R., Álvaro, M., Ghorbani-Vaghei, R., García, H. (2018)).

De acuerdo con la revisión bibliográfica realizada, es posible concluir que hay pocas investigaciones sobre complejos de cobre enlazados en sólidos, especialmente el dióxido de titanio. Sin embargo, a través del tiempo creció el interés por desarrollar sistemas catalíticos inspirados en la galactosa oxidasa, como los complejos de cobre, y enlazarlos en matrices sólidas para facilitar el reúso y mejorar los efectos de impacto ambiental. Por lo tanto, establecer modelos bioinspirados en las enzimas puede ser una gran alternativa para la oxidación catalítica de variedades de sustratos alcohólicos en condiciones de reacción aeróbicas y amigables con el medio ambiente.

Finalmente, es necesario realizar observaciones adicionales del sistema catalítico en solución para la oxidación de alcoholes. Estas indicaciones son importantes para tenerlas en cuenta en el análisis y la comparación de los sistemas catalíticos:

El mecanismo general del sistema (bipy)CuI/TEMPO difiere de otras reacciones de oxidación de alcohol catalizadas por TEMPO que involucran un intermedio de oxoammonio (TEMPO⁺). Las reacciones catalizadas por este sistema son más parecidas a la GAO, en la que el Cu(II) opera conjuntamente con un radical oxilo como oxidantes para mediar la reacción de oxidación de alcohol de dos electrones. Una diferencia entre los catalizadores sintéticos y los enzimáticos es que, por ejemplo, en la GAO, el centro mononuclear de Cu reacciona con O₂, mientras que el sistema catalítico (bipy)CuI/TEMPO implica la reacción de dos centros de Cu con O₂, asemejándose más a la activación de O₂ por las enzimas de Cu de tipo 3 binuclear, como la tirosinasa. Además, la GAO y los catalizadores biomiméticos generan peróxido de hidrógeno como subproducto, mientras que el otro produce agua. Estas similitudes y diferencias entre los catalizadores sintéticos y enzimáticos y sus implicaciones para el desarrollo de nuevas reacciones de oxidación aeróbica son dignas de investigación futura.

[Jessica M. Hoover, Bradford L. Ryland, and Shannon S. Stahl, Mechanism of Copper(I)/TEMPO-Catalyzed Aerobic Alcohol Oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 2357–2367, [dx.doi.org/10.1021/ja3117203](https://doi.org/10.1021/ja3117203)]

Con métodos computaciones DFT se identificó que para mecanismos homolíticos intra e intermoleculares se muestra favorecida la vía concertada de oxidación alcohólica de dos electrones que involucra un aducto η_1 -nitroxil-Cu. Además, racionaliza las leyes catalíticas determinadas experimentalmente y da explicación a los efectos estéricos y cinéticos en donde se emplean co-catalizadores como TEMPO y ABNO. A pesar que el sistema Cu/TEMPO es biomimético de la galactosa oxidasa, las conclusiones mecanísticas resaltan distinciones importantes por la fuerte evidencia de los intermediarios radicales en la reacción enzimática. [Bradford L. Ryland, Scott D. McCann, Thomas C. Brunold, and Shannon S. Stahl, Mechanism of Alcohol Oxidation Mediated by Copper(II) and Nitroxyl Radicals, *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 12166–12173, [dx.doi.org/10.1021/ja5070137](https://doi.org/10.1021/ja5070137)].

El Sistema a temperatura ambiente formado por (bipy)CuI/TEMPO y aire como oxidante, permite la oxidación aeróbica y selectiva de una amplia gama de alcoholes primarios, derivados alílicos, bencílicos, alifáticos y es, además, compatible con diferentes grupos funcionales. [Jessica M. Hoover and Shannon S. Stahl, Highly Practical Copper(I)/TEMPO Catalyst System for Chemoselective Aerobic Oxidation of Primary Alcohols, *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, 16901–16910, [dx.doi.org/10.1021/ja206230h](https://doi.org/10.1021/ja206230h)]

2.2. Marco teórico

2.2.1. Oxidación Selectiva. La industria, especialmente la farmacéutica, tiene un gran interés por desarrollar procesos de oxidación selectiva a gran escala ya que transforma específicamente el sustrato deseado. Por economía, muchos de estos productos químicos son

transformados por métodos tradicionales de oxidación, usando oxidantes estequiométricos que generan pequeños volúmenes de productos deseados con enormes cantidades de subproductos o residuos. En cambio, las rutas catalíticas favorecen la selectividad, aumentan la conversión y emplean agentes oxidantes más amigables con el ambiente en concordancia con la química verde (Oyama, Desikan, & Hightower, 1993).

2.2.2. Oxidación de Alcoholes. La oxidación, es una de las reacciones más importantes en la química orgánica para la obtención de sustratos de interés en la industria y el laboratorio. En particular, se desarrollan procesos de oxidación controlada de grupos funcionales específicos evitando que otros grupos propensos a la oxidación sean transformados. Por ejemplo, existen oxidaciones selectivas de alcoholes primarios para obtener los correspondientes aldehídos y limitar la producción de ácidos carboxílicos o dióxido de carbono (descarboxilación) (Smith, 2011).

Cuando la oxidación es mediada por un catalizador, se desea reemplazar los oxidantes tradicionales por oxígeno molecular, incluso aire, peróxidos orgánicos o agentes cooperantes como los radicales libres dependiendo de la estructura y mecanismo de oxidación. Por ejemplo, el TEMPO es un radical libre estable debido a que está protegido por cuatro carbonos cuaternarios que proporcionan entornos voluminosos. Junto con las sales de N-oxoamonio, son empleados para realizar oxidación selectiva de alcoholes hacia aldehídos o cetonas. Radicales análogos combinados con metales de transición permiten la oxidación controlada de muchos alcoholes, incluyendo alifáticos primarios y secundarios así como alcoholes alílicos y bencílicos (Bobbitt, 2010).

2.2.3. Complejos de Coordinación. Los complejos metálicos o de coordinación, son compuestos conformados por la interacción entre una entidad metálica central (átomo o ion) y

las moléculas o iones que la rodean. Por lo general, el complejo conserva su identidad estructural incluso en solución; en el caso contrario, puede producirse disociación parcial. (Basolo & Johnson).

Los complejos de coordinación se caracterizan por exhibir una amplia gama de colores. La variación de la cantidad y naturaleza del ligando a menudo modifica significativamente el color y también las características magnéticas del compuesto (Rodgers, 2003). En la teoría del campo cristalino, el par solitario de electrones no compartidos del ligando se modela como una carga negativa puntual o parcial, que repele electrones en los orbitales “d” del centro metálico. La naturaleza de los ligandos en el complejo afectan los rendimientos de las reacciones, es decir, tiene un efecto diferente en las constantes de equilibrio que sirve para clasificarlos en orden de su resistencia como bases de Lewis (Atkins & Shriver, 2010).

2.2.4. Catalizadores Homogéneos. La catálisis homogénea, por definición, es un sistema en el cual los sustratos de la reacción y el catalizador se encuentran juntos en la misma fase, generalmente líquida. En la mayoría de los casos, los catalizadores son complejos de coordinación que dependiendo de los metales empleados y las moléculas que lo rodean, direccionan la actividad y selectividad de la reacción.

La catálisis homogénea con complejos metálicos tiene algunas características (A.W. Castleman, 2012):

1. La posibilidad de revelar el mecanismo de acción del catalizador, su composición y la identificación de sus formas intermedias en el marco cualitativo, semicuantitativo y a veces niveles cuantitativos.

2. La capacidad de obtener cantidades prácticamente ilimitadas de sistemas catalíticamente activos y que actúan específicamente.

3. Mejora de la especificidad del catalizador y cambio dirigido de su actividad en el gasto de variaciones de parámetros medianos (naturaleza y número de iones metálicos, ligandos, carácter del disolvente, etc.).

4. Uso de la mayor parte o incluso de todas las moléculas de catalizador en la actividad catalítica.

5. Disminución de la rigidez de las condiciones del proceso.

6. Facilidad comparativa de la creación de procesos continuos.

(Albonetti, Mazzoni, & Cavani, 2015).

2.2.5. Catalizadores Heterogenizados. Los catalizadores basados en la inmovilización de un complejo metálico en matrices sólidas se denominan catalizadores híbridos. (Chorendorff & Niemantsverdriet, 2003). En algunos casos, el objeto principal es heterogenizar determinados catalizadores homogéneos para resolver el problema de la recuperación del catalizador del medio de reacción. Una de las técnicas de inmovilización implica la síntesis de compuestos en la superficie de la matriz: preparación de la superficie del soporte con un sitio de anclaje que contiene una función específica para unir mediante un enlace químico uno de los ligandos del catalizador homogéneo al soporte (*Figura 5*) (Yermakov, Kuznetsov, & Zakharov, 1981).

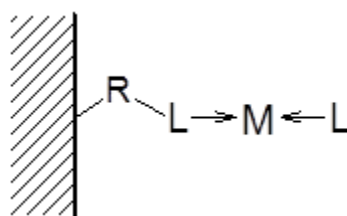


Figura 5 Representación de la inmovilización de complejos metálicos sobre una superficie:

(R) Molécula de enlace. (L) Ligandos. (M) Metal de transición.

Para apreciar las razones del interés actual de heterogenizar, es necesario observar las ventajas como la separación del catalizador del medio de reacción, la resistencia térmica, la estabilidad en una gran variedad de solventes, entre otras cosas. La matriz o soporte dispone de sitios activos que interaccionan con las moléculas, favoreciendo la selectividad. Los grupos funcionales orgánicos unidos a la superficie de sólidos o polímeros cristalinos están sujetos a restricciones espaciales que pueden alterar su reactividad química en relación con las moléculas pequeñas análogas. Por lo tanto, las propiedades químicas de los complejos metálicos enlazados a través de los grupos funcionales orgánicos pueden ser diferentes a sus análogos homogéneos. El objetivo a largo plazo de los catalizadores heterogenizados es alcanzar los rendimientos y selectividades de las enzimas (James, 1985).

3. Metodología

3.1. Solventes y reactivos

Tabla 1. *Especificaciones de reactivos y solventes*

NOMBRE	ESPECIFICACIONES
REACTIVOS	
2,2'-bipiridina	CAS 336-18-7, Sigma Aldrich, pureza 99%, PM 156,19
Ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico	CAS 6813-38-3, Sigma Aldrich, pureza 98%, PM 223,35
Bromuro cúprico (CuBr ₂)	CAS 7789-45-9, Sigma Aldrich, pureza 98%, PM 244,20
Sulfato de magnesio anhidro (MgSO ₄)	CAS 7487-88-9, J.T. Baker, pureza 99,8%, PM 120,37
Sulfito de sodio (Na ₂ SO ₃)	CAS 7757-83-7, Sigma Aldrich, pureza 98%, PM 126,04
Hidróxido de Sodio (KOH)	CAS 1310-73-2, Merck KGaA, pureza 99%, PM 40, 00
Dióxido de titanio anatasa nanopolvo (TiO ₂)	CAS 1317-70-0, Sigma Aldrich, pureza 99,7%, PM 79,87
Magnesio metálico (Mg)	CAS 7439-95-4, Sigma Aldrich, pureza 99,98%, PM 24,31
Iodo	CAS 7553-56-2, Sigma Aldrich, pureza 99,999%, PM 253,81
Bromuro de Potasio (KBr)	CAS 7758-02-3, Sigma Aldrich, grado FT-IR 99%, PM 119,00
1,3-Bis(trimethylsilyl)urea	CAS 18297-63-7, Sigma Aldrich, pureza 95%, PM 204,42

Perclorato de sodio (NaClO ₄)	CAS 7601-89-0, Sigma Aldrich , reactivo ACS 98,0%, PM 122,44
TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi)	CAS 2564-83-2, Alfa Aesar, pureza 98%, PM 156,25
Permanganato de potasio	CAS 7722-64-7, Sigma Aldrich, pureza 99,0%, PM 158,03
N-metilimidazol	CAS 616-47-7, Sigma Aldrich, pureza 99%, PM 82,10
Ácido sulfúrico	CAS 7664-93-9, Merck KGaA, pureza 95-97%, PM 98,08
Piridina	CAS 110-86-1, Merck KGaA, reactivo ACS Ph Eur, PM 79,1
4-metilpiridina	CAS 108-89-4, Sigma Aldrich, pureza 99%, PM 93,13
Alcohol bencílico	CAS 100-51-6, Sigma Aldrich, pureza 99%, PM 108,14
Benzaldehído	CAS 100-52-7, Sigma Aldrich, pureza 99%, PM 106,12
Cloruro de tionilo	CAS 7719-09-7, Sigma Aldrich, pureza 99%, PM 118,97
Ácido nítrico	CAS 7697-37-2, Sigma Aldrich, reactivo ACS 70%, PM 63,01
Ácido clorhídrico	CAS 7647-01-0, Sigma Aldrich, reactivo ACS 37%, PM 36,46
1,3,5-trimetilbenceno	CAS 108-67-8, Sigma Aldrich, estándar analítico, PM 120,19
Hexametildisilazano	CAS 999-97-3, Sigma Aldrich, pureza 99,99%, PM 161,39
SOLVENTES	
Acetona	CAS 67-64-1, J.T. Baker, reactivo ACS, PM 58,08
Diclorometano anhidro	CAS 75-09-2, Sigma Aldrich, anhidro 99,8%, PM 84,93
Acetonitrilo anhidro	CAS 75-05-8, Sigma Aldrich, anhidro 99,8%, PM 41,05
Tolueno anhidro	CAS 108-88-3, Sigma Aldrich, anhidro 99,8%, PM 92,14
Benceno anhidro	CAS 71-43-2, Sigma Aldrich, anhidro 99,8%, PM 78,11
Etanol anhidro	CAS 64-17-5, Sigma Aldrich, anhidro 99,8%, PM 46,07
Metanol anhidro	CAS 67-56-1, Sigma Aldrich, anhidro 99,8%, PM 32,04
Cloroformo	CAS 67-66-3, Sigma Aldrich, estándar secundario, PM 119,38
Éter etílico	CAS 69-29-7, Sigma Aldrich, para análisis ACS Ph Eur, PM 74,12
Agua mQ	Agua tipo 1, Millipore Corporation.

3.2. Equipos, materiales y elementos de laboratorio

Tabla 2. *Especificaciones de equipos y elementos de laboratorio*

NOMBRE	ESPECIFICACIONES
Cromatógrafo de gases	Hewlett Packard HP-6890-Series. Detector FID. Columna capilar Agilent Technologies HP-INNOWAX 30m*0,320mm*0,25µm.
Espectrofotómetro infrarrojo	Espectrómetro Thermo Scientific-Nicolet iS50 T con celda ART.
Espectrofotómetro ultravioleta-visible	Espectrofotómetro UV-Vis Hewlett Packard 8453

Analizador termogravimétrico.	Instrument Discovery TGA.
Potenciostato.	Potenciostato-Galvanostato Metrohm – AUTOLAB tipo PGSTAT302N serie AUT87129.
Analizador de caracterización superficial 3Flex.	Micromeritics Instrument Corporation. 3Flex serial #364; 4356 Communications Drive, Norcross, GA 30093, U.S.A
Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear para líquidos.	Espectrómetro RMN ^1H y ^{13}C Bruker Avance 400 MHz.
Equipo de Resonancia Magnética Nuclear para sólidos.	Espectrómetro Bruker Ascend 400 MHz CPMAS ^{13}C .
Espectrómetro de masas – ionización por electronebulización (ESI ⁺ -MS)	
Lámpara Ultravioleta	UVP Pen-Ray Lámpara de Mercurio de 360 nm.
Microfotoreactor de inmersión	Microfotoreactor de cuarzo de inmersión tipo batch de 10 mL, Age-Glass modelo T-121m

3.3. Metodología experimental

3.3.1. Síntesis de complejos anclado al TiO₂

3.3.1.1. Deshidratación del TiO₂ nanopolvo. Para permitir el anclaje de un complejo en la superficie del TiO₂, se requiere previamente realizar una deshidratación del TiO₂ nanopolvo, la cual se realizó a 100°C y 1×10^{-3} mbar durante 72 h y finalmente a 60 min en atmósfera de nitrógeno (10 mL/min).

3.3.1.2. Sililación de TiO₂ (Obtención de trimetilsililato/TiO₂) Para el anclaje del ligando de bipyridina y formar el complejo de Cu requiere una sililación previa de la superficie deshidrata del TiO₂ (ver Figura 6). En un balón de dos bocas se adicionó 1.0 g de TiO₂ nanopolvo deshidratado a 60 mL de tolueno deshidratado* y se agitó magnéticamente. Luego, se adicionó a la suspensión 300 μL de hexametildisilazano en atmósfera de nitrógeno (nitrógeno ultra puro grado 5.0; pureza e impureza del gas. N₂=99.999%) y se dejó reaccionar por 24 h. La mezcla se filtró, el sólido fue lavado con tolueno (2x25 mL) y se secó a temperatura ambiente.

*La deshidratación de solventes se realizó con CaCl_2 en un sistema formado por un balón fondo redondo y un embudo de adición a la temperatura de ebullición del mismo.

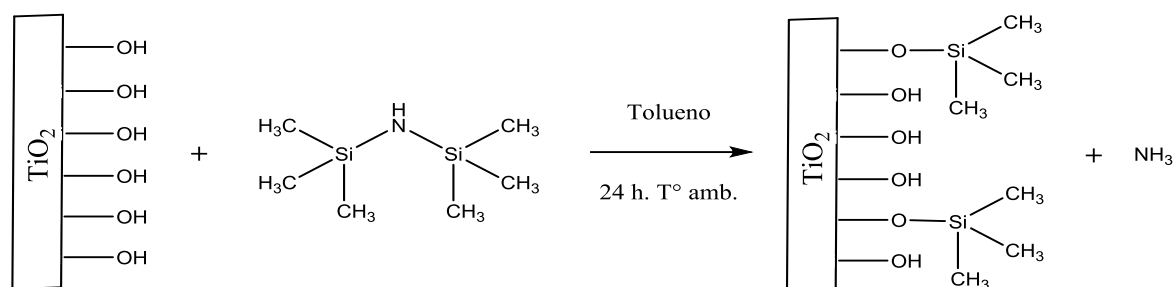


Figura 6. Representación del proceso de sililación de la superficie de TiO_2 con hexametildisilazano (Figura realizada por el autor en ChemDraw Professional 15.0).

3.3.1.3. Anclaje de ligandos en TiO_2 sililado (Obtención de 2,2-bipiridin-4,4-dicarboxilato/ TiO_2). A una suspensión de 1.0 g de trimetilsililato/ TiO_2 en 60 mL de tolueno deshidratado se adicionó 125 mg del ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico. La mezcla se dejó reaccionar por 72 h a temperatura ambiente con flujo de N_2 (10 mL/min). La mezcla se filtró, el sólido fue lavado con tolueno (2x25 mL) y se secó al ambiente (ver Figura 7).

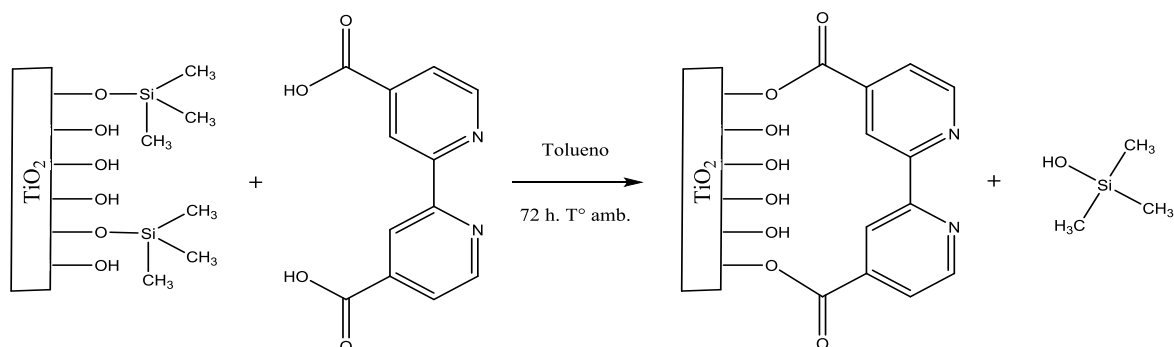


Figura 7. Representación del proceso de anclaje de ligandos en la superficie de TiO_2 sililado (Figura realizada por el autor en ChemDraw Professional 15.0).

3.3.1.4. Coordinación de cobre (I) en ligando anclado a TiO_2 . Se agregó 1.0 g de 2,2-bipiridin-4,4-dicarboxilato/ TiO_2 en 60 mL de tolueno deshidratado y atmósfera de nitrógeno, luego se adicionó 60.0 mg de CuBr^* , 700 μL de N-metilimidazol y se dejó reaccionar por 12

h a temperatura ambiente. La suspensión se filtró, se lavó el sólido con tolueno (2x25mL) y se secó a la temperatura ambiente (ver Figura 8).

*Preparación de CuBr: Se disolvió 1.0 g de CuBr₂ en agua mQ (Tipo 1) a temperatura ambiente con agitación magnética y luego se agregó 0,6 g Na₂SO₃ durante 30 min (o hasta observar una decoloración de la mezcla). Seguidamente se agregó 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado, se filtró y se secó a 50°C durante 10 min.

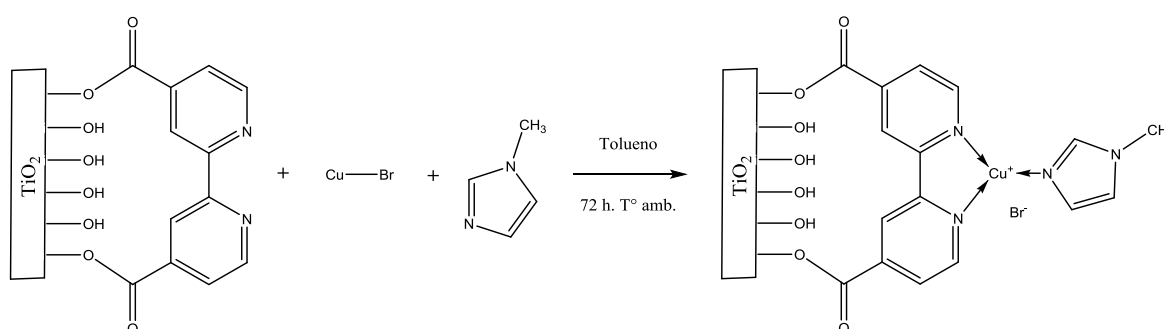


Figura 8. Representación esquemática del proceso de coordinación de bromuro de cobre con N-metilimidazol y el ligando anclado al TiO₂ (Figura realizada por el autor en ChemDraw Professional 15.0).

3.3.2. Síntesis del sistema homogéneo y oxidación catalítica del alcohol bencílico. En este trabajo se estudió el efecto del ligando sustituyente en el anillo bipyridínico en la oxidación catalítica del alcohol bencílico. Se usaron los ligandos 2R,2R'-bipyridínicos, N-metilimidazol (NMI), Bromuro Cuproso (CuBr) y cocatalizadores como el 2,2,6,6-tetrametilPiperidinil-N-Oxil (TEMPO). La preparación de algunos de los ligando se muestra en el Apéndice A.

La oxidación catalítica del alcohol bencílico al correspondiente aldehído, se realizó de acuerdo con el protocolo indicado por *Stalh*: la reacción se llevó a cabo en un Erlenmeyer, mezclando inicialmente 12 mL acetona con 270 μ L (2.60 mmol) de alcohol bencílico con agitación magnética constante. Posteriormente, se agregó 36 mg (0.26 mmol) de CuBr (Previamente reducido [15]), 35 mg (0.22 mmol) de 2,2'-bipiridina (se observó coloración de

la solución rojo oscuro), 40 mg (0.26 mmol) de TEMPO y 700 μ L de NMI. En cada adición de sólido, se agregó 3 mL de acetona hasta completar 22 mL de volumen. Se dejó reaccionar durante una hora hasta apreciar un cambio de coloración de rojo oscuro a una turbidez verde (esta apariencia óptica indica que la oxidación total del alcohol ha ocurrido) (*Figura 9*). El producto obtenido fue analizado y cuantificado por cromatografía de gases (Ver Anexo 1). El anterior procedimiento se repite para los ligandos 4,4-dimetil-2,2-bipiridina, ácido 4,4-dicarboxílico-2,2-bipiridina y éster dimetil-4,4-dicarboxilato-2,2-bipiridina.

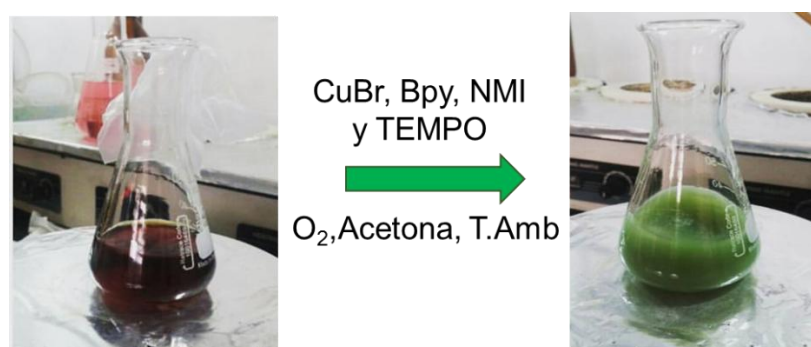


Figura 9. Oxidación aerobia del alcohol bencílico empleando el sistema Cu(I)/TEMPO.

La extracción del producto se realizó en un embudo de separación de 150 mL. Se agregó la mezcla de reacción seguida de 6 mL de agua desionizada. Luego se agregó 12 mL de diclorometano repartido en tres porciones de 4 mL. Las fases orgánicas fueron recogidas sobre sulfato de sodio anhidro. Posteriormente se retiró el sólido a través de filtración seguido de un lavado de 3 mL con acetona. Finalmente, el filtrado se aforó con acetona hasta 25 mL agregando previamente 150 μ L de 1,3,5-Trimetilbenceno (estándar interno).

3.3.3. Oxidación catalítica del alcohol bencílico con sistema heterogéneo. En un microfotoreactor de inmersión de cuarzo (tipo batch de 15 mL, Age-Glass modelo T-121m) (*Figura 10*) se realizaron las reacciones de foto-oxidación con una lámpara de luz ultravioleta (3mW, $\lambda \geq 360$ nm). Se disolvió 40 μ L de alcohol bencílico en 10 mL de tolueno, 50 mg de catalizador (Complejo de Cu/TiO₂) y se agitó magnéticamente la solución. Luego, se inició un

flujo de oxígeno molecular (~ 1 mL/min, oxígeno de alta pureza grado 5,0) algunos minutos y se iluminó la solución con radiación ultravioleta. La reacción se realizó durante 480 minutos y se monitoreó cada 60 minutos y se analizó por GC la formación del producto. A partir de los 360 minutos se agregó 10 mg de TEMPO. Así mismo, se realizó como blancos de reacción en las mismas condiciones: sin catalizador, sin luz y solo TEMPO.

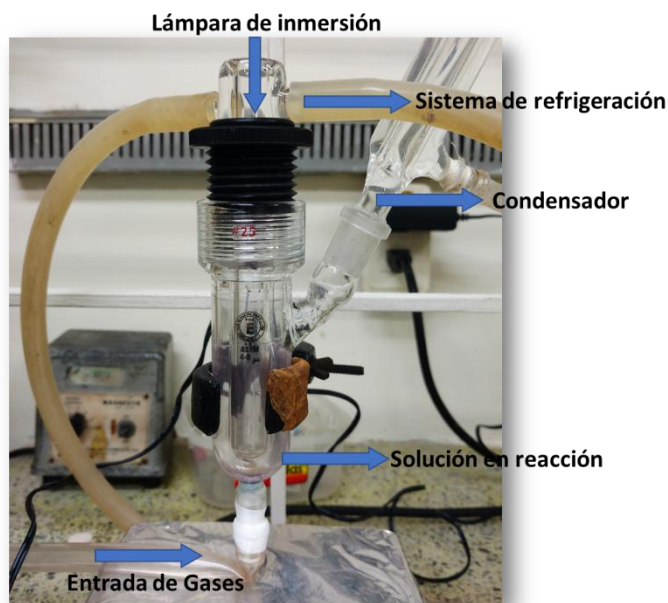


Figura 10. Montaje experimental del microfotoreactor de cuarzo tipo Batch con entrada inferior de gases, adaptador de corriente, chaqueta de inmersión de cuarzo, entrada y salida al sistema de refrigeración, lámpara UV de 3 mW y desprendimiento lateral para toma de muestra.

3.3.4. Caracterización de catalizadores. En la Tabla 3 se indica las técnicas de caracterización y la metodología usada para el catalizador en solución y el sólido.

Tabla 3. Descripción de la metodología empleada en la técnica de caracterización de los catalizadores.

TÉCNICA DE CARACTERIZACIÓN	DESCRIPCIÓN
	Catalizador Homogéneo
Ionización por Electronebulización acoplado a Espectrometría de Masas (ESI ⁺ - MS)	Se preparó una solución 40 μ M de complejo: 2,2'-bipiridina, N-metilimidazol y CuBr en acetonitrilo. La solución se inyectó en el analizador ESI-MS en modo positivo <i>UltraScan</i> 10 μ L/min. Corriente del capilar: 1807,032 nA y 2498,894 nA. Voltaje del capilar: -2000V y -4500V. Presión del nebulizador: 8,00 psi
	Catalizador Heterogéneo
Análisis Termogravimétrico	Masa inicial: 14,9139 mg de muestra. Porta-muestra de platino de 100 μ L. Flujo másico 50,0 mL/min N ₂ ; Temperatura de equilibrio 30,00 °C; Rampa 10,00 °C/min hasta 120,00 °C; Isoterma 10,00 min; Rampa 20,00 °C/min hasta 500.00 °C.
Espectroscopia Infrarroja	Se empleó celda ATR para cada análisis de infrarrojo. Se registraron 32 <i>scan</i> y se substrajo automáticamente el <i>background</i> del espectro final.
Resonancia Magnética Nuclear de sólidos CP-MAS- Bruker, 400 MHz	La operación de cada análisis se realizó a una frecuencia de resonancia de 101,6 MHz para ¹³ C.
Espectroscopia Ultravioleta-Visible de Reflectancia Difusa (DRS)	La determinación de la reflectancia de los sólidos se realizó a través de un barrido de 1000 hasta 200 nanómetros con velocidad de escaneo media cada 1 nm. Se utilizó láminas de cuarzo para prensar el material.
Voltamperometría Cíclica (CV) con PIGE (por sus siglas en inglés: electrodo de grafito impregnado con parafina)	Se registraron voltamperogramas cíclicos con barridos de potencial de -1.5 a 1.5 V (para la sal de cobre) y -0.8 a 0.8 V (para el resto de especies). Se empleó como electrodo de referencia Ag/AgCl, KCl 3M, en perclorato de sodio (NaClO ₄) 0,1M pH \approx 5 previamente purgado con una corriente de N ₂ (20 min * 0,5 mL/min) La adquisición de datos se realizó hacia potenciales menos positivos a 100 mVs ⁻¹ . La preparación de la muestra en PIGE se muestra en el Apéndice B .
Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)	Se empleó N-terc-Butil- α -fenilnitrona como trampa de spin. La muestra fue transferida a capilares de cuarzo de 100 μ L y fue medida cada hora en condiciones normales con una modulación de campo magnético de 100 kHz, microonda de potencia de 10 mW en un espectrómetro JEOL (JES-PE-3X) con modulación de amplitud de 5G.

El análisis de los productos de la reacción se realizó por Cromatografía de Gases:

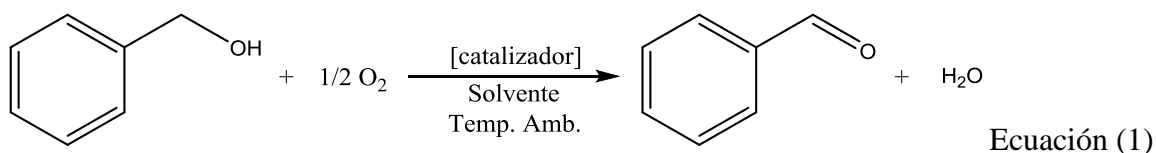
Columna capilar: HP-INNOWAX-(Polietilenglicol) 30m*0,320mm*0,25 μ m. Método:

Tinicio= 35°C. Rampa 10°/min hasta 60°C. Rampa 15°C/min, 210°C@1. min. Tfinal=210°C.

Presión N₂: 8,77 psi. Flujo 1,0 mL/min. Inyector: temperatura 210°C, 8,77 psi N₂, flujo total 46,6 mL/min. Split 20:1 flujo 42,6 mL/min. Volumen de muestra 1 μL. Detector: FID 210°C, H₂ 40 mL/min. Aire 300 mL/min. Flujo N₂ 7,0 mL/min.

4. Análisis de resultados

4.1. Caracterización del sistema homogéneo y oxidación catalítica del alcohol bencílico



En la Ecuación (1) se muestra la reacción general de oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído empleando el catalizador en solución. De acuerdo con la estequiometría de la reacción: por cada mol de alcohol bencílico se debe producir un mol de benzaldehído.

En el cromatograma indicado en la *Figura 11*, se realizó la asignación de las especies químicas a cada señal según la Tabla 4 para un tiempo de reacción de $t=60$ min. Así mismo, con la relación de área bajo la curva (ABC) (especie/estándar interno) se calculó las moles correspondientes empleando la ecuación de la curva de calibración para comprobar que el total de aldehído obtenido corresponde al total alcohol inicial:

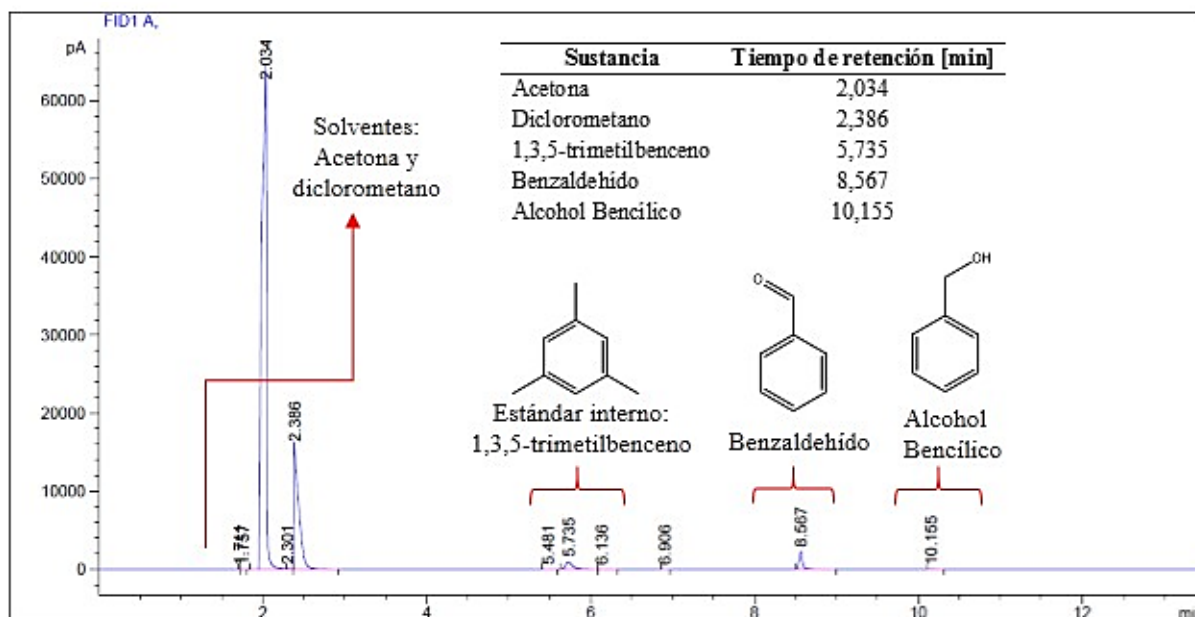


Figura 11. Monitoreo a $t=60$ min de la reacción empleado como ligando 2,2-bipiridina.

Tabla 4. *Tiempo de retención de sustancias empleadas en la reacción.*

Sustancia	Tiempo de retención [min]
Acetona	2,031
Diclorometano	2,401
1,3,5-trimetilbenceno	5,896
Benzaldehído	8,599
Alcohol Bencílico	10,255

En la Figura 12, se indica la formación del aldehído para cada uno de los ligandos 2,2-bipiridina, 4,4-dimetil-2,2-bipiridina, ácido 4,4-dicarboxílico-2,2-bipiridina y éster dimetil-4,4-dicarboxilato-2,2-bipiridina presentes en el catalizador.

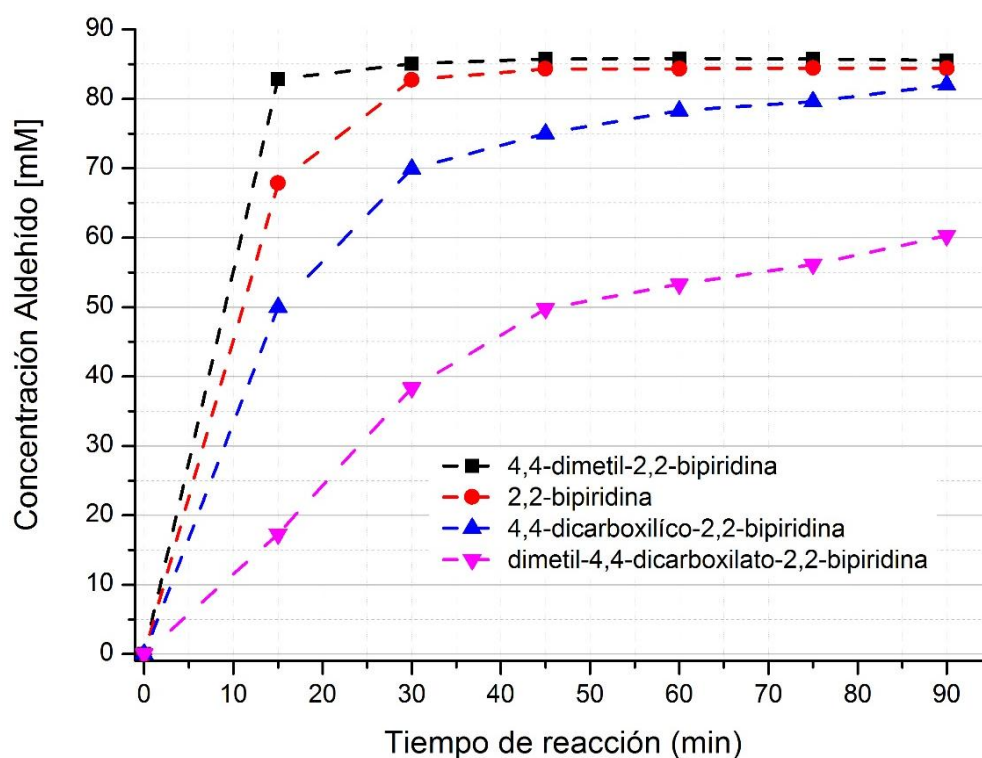


Figura 12. Monitoreo de la reacción de oxidación catalítica del alcohol bencílico en función de los ligandos 2,2-bipiridina (línea azul), 4,4-dimetil-2,2-bipiridina (línea roja) y ácido 4,4-dicarboxi-2,2-bipiridina (línea negra) del catalizador en solución.

Se observa que los ligandos tienen un efecto en la velocidad de conversión del alcohol en aldehído. Esta diferencia en la velocidad, se puede explicar según el efecto electro-donor o electro-atractor de los sustituyentes en los anillos aromáticos de cada uno de los ligandos. En este sentido, el grupo metilo es considerado un activador suave del anillo. Por el contrario, los ácidos carboxílicos y ésteres como sustituyentes lo desactivan fuertemente. La conversión observada de alcohol fue mayor para la 4,4-dimetil-2,2-bipiridina (anillo activado, 16 min) y menores para el ácido 4,4-dicarboxílico-2,2-bipiridina (anillo desactivado, 90 min) y el éster dimetil-4,4-dicarboxilato-2,2-bipiridina. También es importante resaltar que los grupos carboxílicos en solución tienden a formar puentes de hidrógeno generando dímeros y agregados que son menos activos.

En las oxidaciones aeróbicas catalíticas, basadas en gran medida en sistemas biomiméticos para activar O_2 como la galactosa oxidasa, permite la oxidación de alcoholes a aldehídos consistente con el mecanismo enzimático; estos sistemas emplean un co-catalizador de N-óxido radical que es un sustituto para el radical tirosilo en el sitio activo de la enzima. Luego, en este sistema, el TEMPO realiza este papel que facilita la extracción de un átomo de hidrógeno del alcohol, ver *Figura 13*.

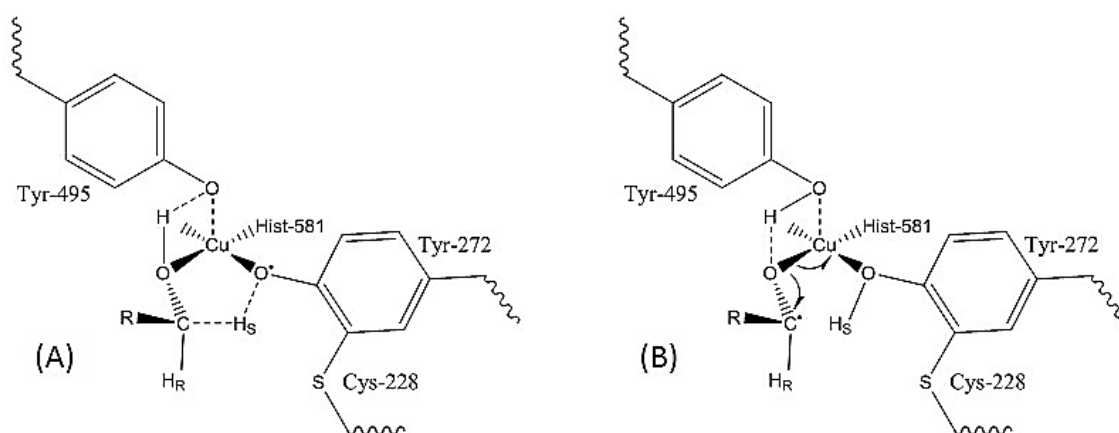


Figura 13. Fragmento del ciclo catalítico para la oxidación aeróbica del alcohol bencílico en la galactosa oxidasa. (A) Interacción del radical libre con el hidrógeno α alcoholístico. (B) Ruptura homolítica de enlaces y abstracción del átomo de hidrógeno α . (Elaborado por el autor en ChemDraw 15.0.)

Una vez el sustrato se coordina al cobre, el residuo de tirosina capta uno de los hidrógenos α del sustrato alcoholístico (*Figura 12-A*). Esta desprotonación es facilitada debido a la interacción entre el fenolato de Tyr-495 y el alcohol coordinado. Posteriormente ocurre la ruptura homolítica del enlace C-H_s promovida por el radical tirosinílico de Tyr-272, y la formación de un radical cetílico en el sustrato (*Figura 12-B*). Finalmente, una segunda ruptura homolítica ocurre en el enlace de coordinación del sustrato en el metal provocando la formación del aldehído y el cambio de oxidación en el cobre.

Los resultados observados del sistema catalítico en solución: [(2R,2R'-bipiridina)Cu(I)(NMI)]Br (R y R'= H, CH₃, COOH, COOMe) y TEMPO usado son consistentes con los trabajos realizados por otros autores ya que resultó muy activo en la oxidación selectiva del alcohol bencílico: en menos de dos horas de reacción, se formó completamente el benzaldehído empleando el oxígeno del aire como el agente oxidante, el cual se activa de acuerdo con el ciclo catalítico mostrado en la *Figura 14*.

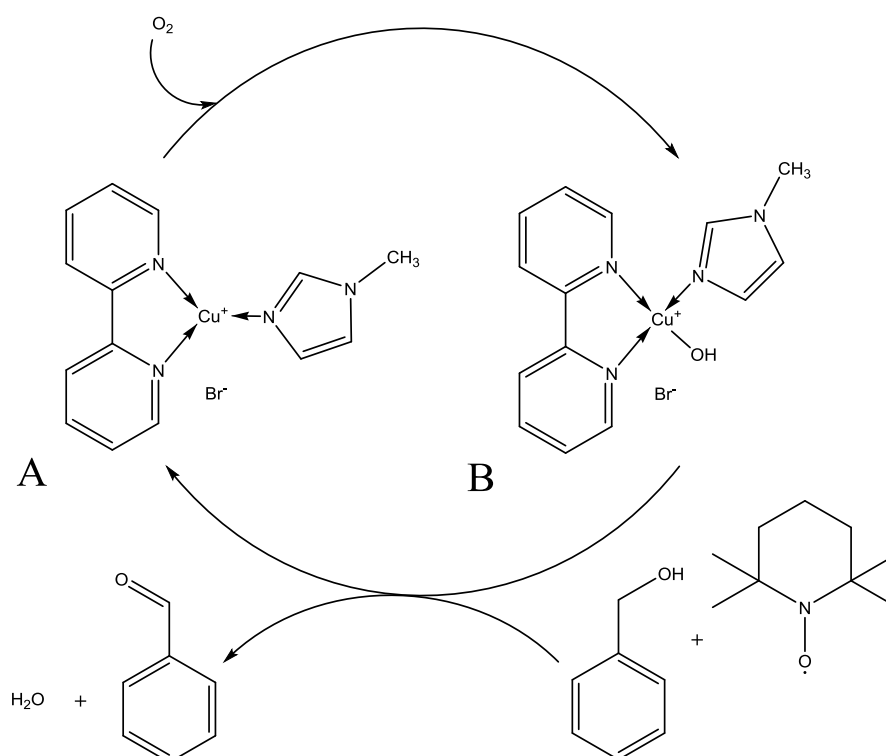


Figura 14. Ciclo catalítico para la oxidación aeróbica del alcohol bencílico. (A) Complejo de Cu(+1), [(2,2-bipiridina)Cu(NMI)]Br. (B) Complejo de Cu(+2), [(2,2-bipiridina)CuOH(NMI)]Br.

Finalmente, es de interés determinar las posibles especies del catalizador que se forman en la solución y evidenciar los complejos de Cu. En la *Figura 15* se muestra el perfil de ESI⁺-MS de una solución 40 μ M de [(2,2-bipiridina)Cu(NMI)]Br en acetonitrilo. Se identificó la formación de dos especies metálicas, consistentes con el ciclo catalítico en solución; además se identificaron otros complejos de cobre por su comparación con patrones isotópicos.

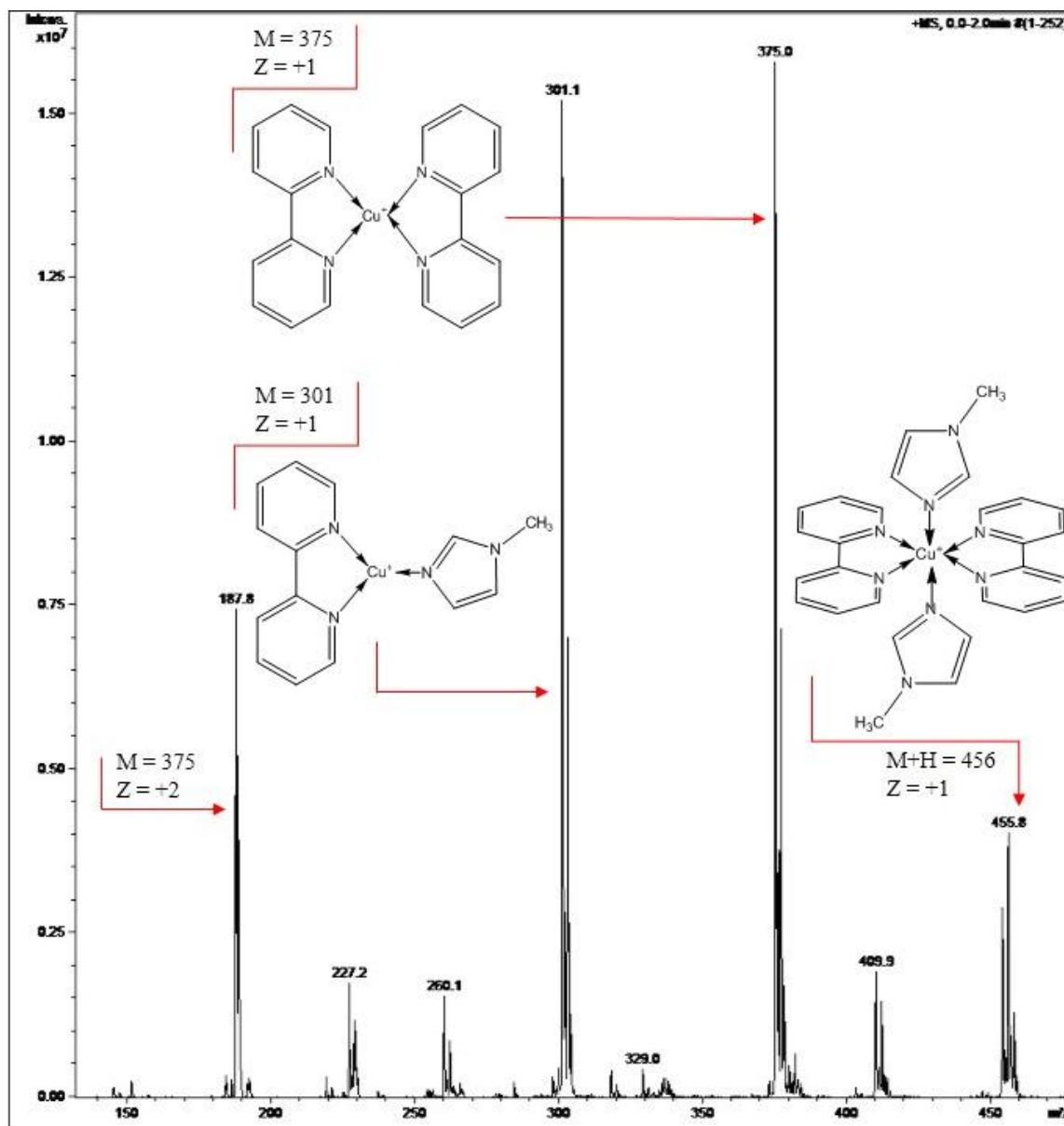


Figura 15. Análisis ESI-MS de 40 μM de complejo $[(2,2\text{-bipiridina})\text{Cu}(\text{NMI})]\text{Br}$ en acetonitrilo.

Las señales con relación $m/z = 301$ y $m/z = 318$ (ver Figura 15) son consistentes con dos estados intermedios del mecanismo catalítico (estructuras A y B de la Figura 14). La comparación de los patrones isotópicos experimentales se realizó mediante una simulación empleando la fórmula molecular de los dos complejos propuestos: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{Cu}$ ($[(2,2\text{-bipiridina})\text{Cu}(\text{NMI})]^+$; $m/z = 301$) y $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{OCu}$ ($[(2,2\text{-bipiridina})\text{CuOH}(\text{NMI})]^+$; $m/z = 318$).

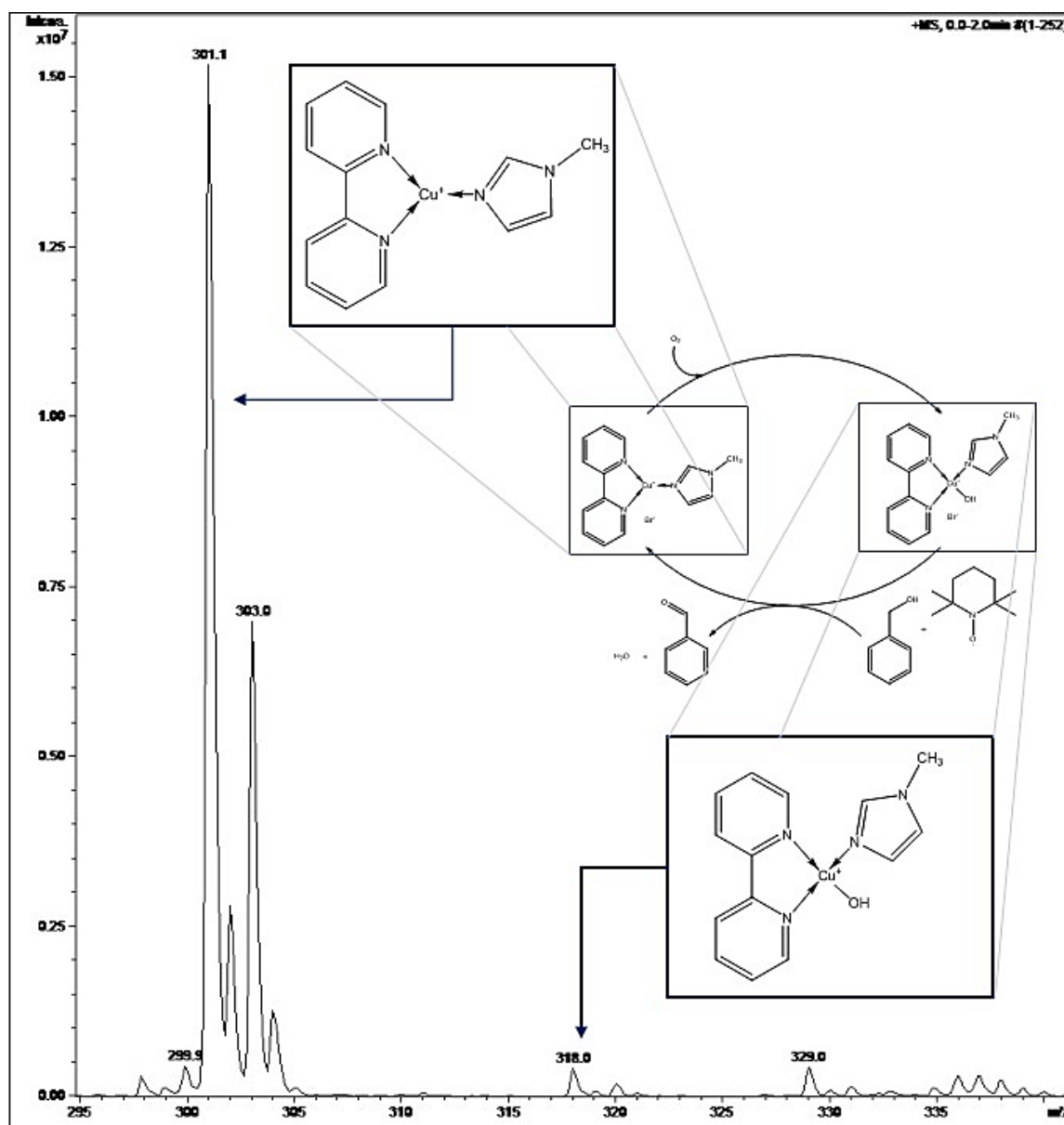


Figura 16. Análisis ESI-MS del complejo $[(2,2\text{-bipiridina})\text{Cu}(\text{NMI})]\text{Br}$. Ampliación en $m/z=301$ y $m/z=318$.

El análisis de los complejos fue detallado con la fragmentación a 4500V de las masas mencionadas anteriormente (301 y 318) (ver *Figura 16*). Se encontró que para $m/z=301$ se generan dos señales de fragmentación: $m/z=219$ (debida a la pérdida del NMI) y $m/z=237$ (debida a la pérdida de cobre) (ver *Figura 17*). Por su parte, para $m/z=318$ se generan tres señales de fragmentación: $m/z=219$ (debida a la pérdida de NMI y OH^-), $m/z=237$ (debida a

la pérdida de NMI) y $m/z = 282$ (debida a la pérdida de dos moléculas de agua) (ver *Figura 18*).

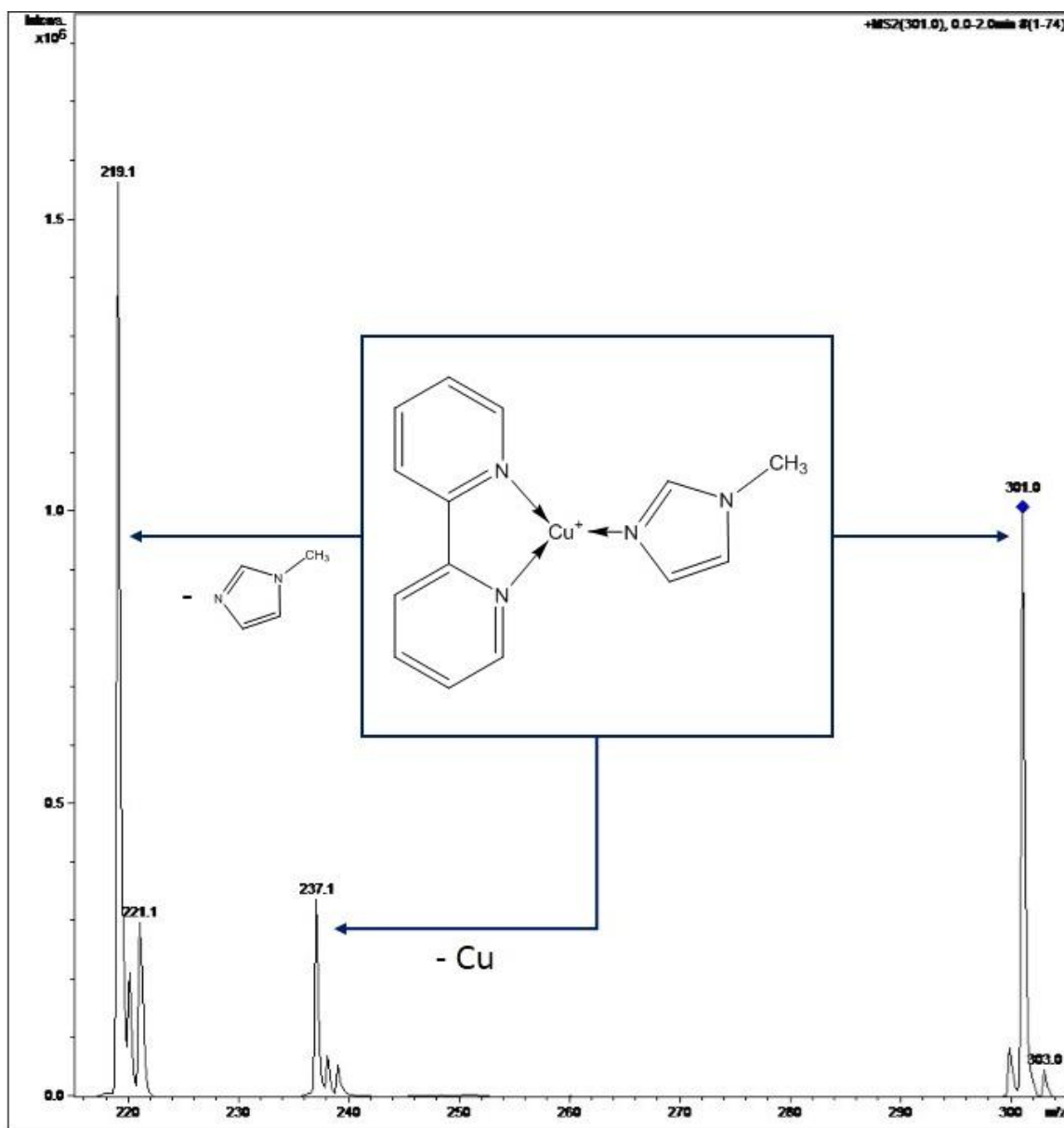


Figura 17. Análisis de la fragmentación $M/Z=301$ del complejo $[(2,2\text{-bipiridina})\text{Cu}(\text{NMI})]\text{Br}$.

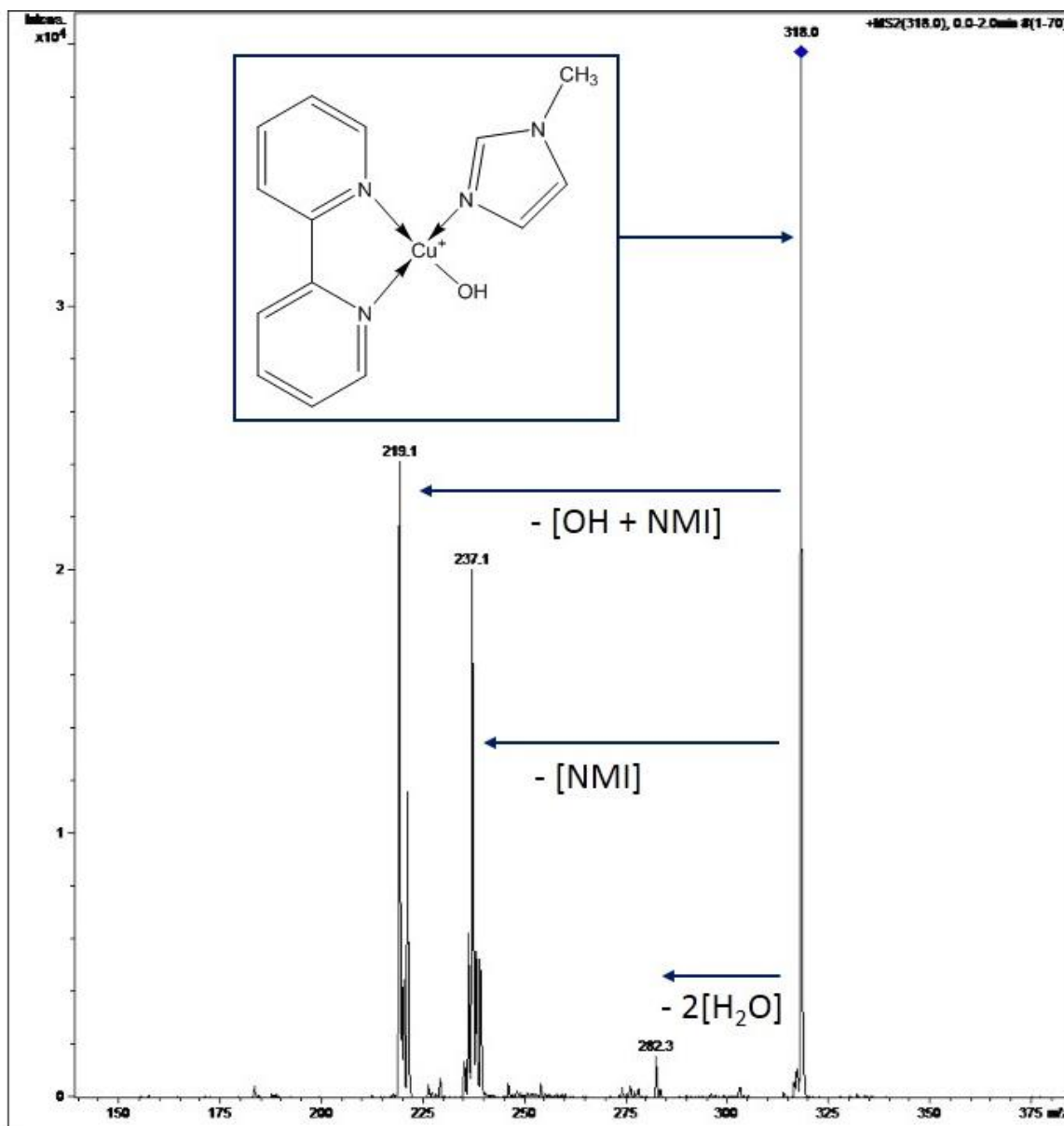


Figura 18. Análisis de la fragmentación $M/Z=318$ del complejo $[(2,2\text{-bipiridina})\text{Cu}(\text{NMI})]\text{Br}$.

Con base en los resultados se sugiere que la capacidad de ionizar el complejo $[(2,2\text{-bipiridina})\text{Cu}(\text{NMI})]^+$ es mayor que en el complejo $[(2,2\text{-bipiridina})\text{CuOH}(\text{NMI})]^+$. Así mismo, de acuerdo con las fragmentaciones realizadas y el análisis de las señales, se deduce que la bipyridina es el ligando con un enlace de coordinación más fuerte en comparación con los otros ligandos, quizá se debe a los dos nitrógenos que disponen de un par de electrones

libres; en otras palabras, la coordinación de moléculas de tipo “quelato” favorece la interacción con el cobre y consecuentemente su estabilidad.

La importancia de evidenciar los diferentes complejos y estados de oxidación generados en solución, radica en que cada uno cumple una la función específica dentro del proceso de oxidación del sustrato alcohólico: el cobre (I) es fundamental porque activa el oxígeno molecular, es decir, hay transferencia de un electrón formando la especie de cobre (II), que permite la oxidación del alcohol y posteriormente, con ayuda del cocatalizador (TEMPO), regresar al estado reducido. Estas aseveraciones son concordantes con las investigaciones detalladas reportadas en la literatura. En este trabajo se complementó con el efecto de los sustituyentes en los ligando bipyridínicos en la oxidación y la identificación de dos principales complejos metálicos que intervienen en el ciclo catalítico mediante la ESI⁺-MS. Además, de reconocer las diferentes geometrías del complejo, es una información valiosa para el diseño del catalizador heterogenizado, sobre todo en la rigidez del sistema y disponibilidad de la libertad espacial para adaptar las nuevas geometrías.

4.2. Caracterización del sistema catalítico heterogéneo y oxidación catalítica del alcohol bencílico

Inicialmente se realiza la caracterización del complejo de cobre (I) anclado al dióxido de titanio, de acuerdo al procedimiento de síntesis (sililación, anclaje y coordinación) seguido según la *Figura 19*.

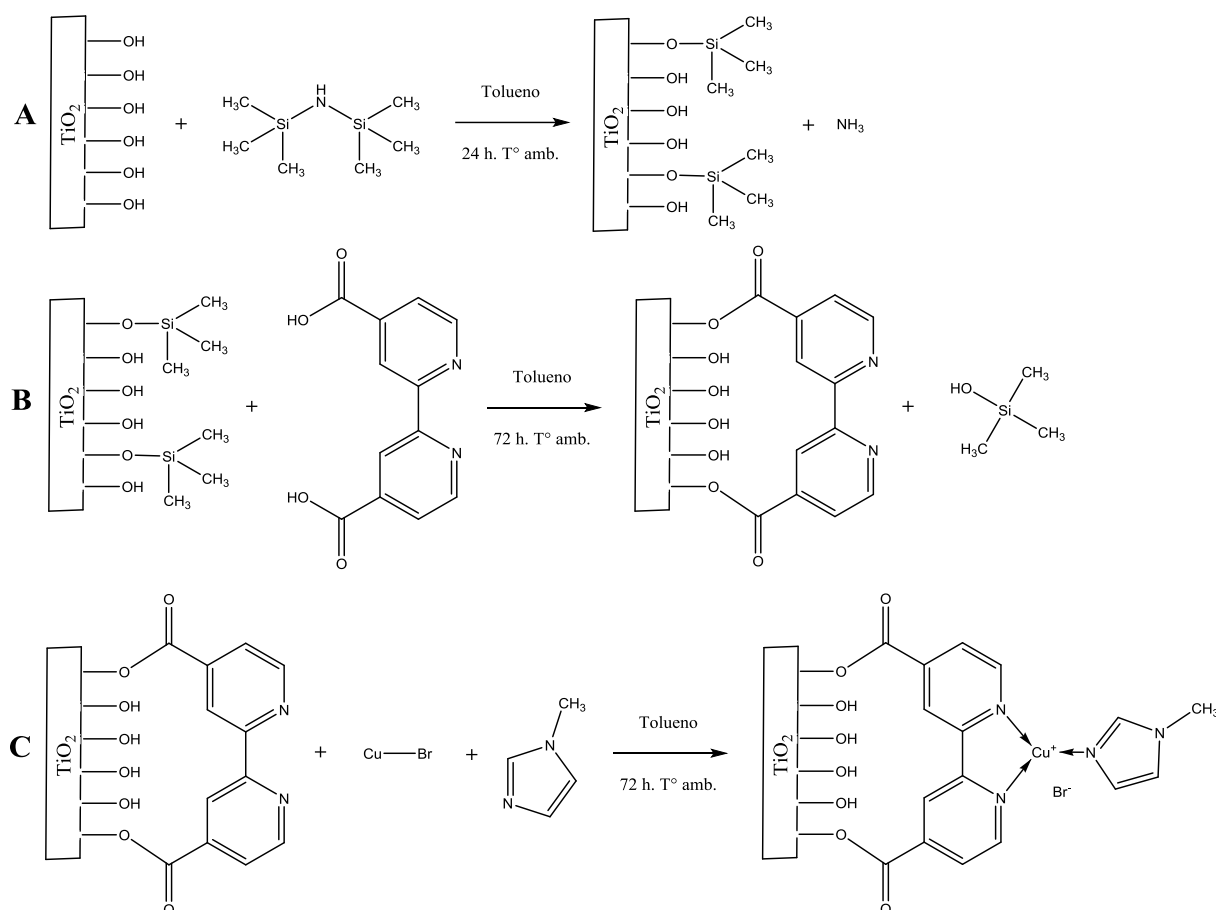


Figura 19. Anclaje o heterogenización del catalizador en el dióxido de titanio (soporte). (A) Sililación de la superficie del soporte. (B) Anclaje de ligando biperidínico en soporte. (C) Coordinación del CuBr con los ligandos.

4.2.1. Análisis de la espectroscopia IR-ATR. En la Figura 20 se indica los espectros I.R-ATR tomados para cada una de las etapas de formación del complejo en la superficie del TiO_2 . Se observó la sililación del TiO_2 por la presencia del alargamiento asimétrico y simétrico de los grupos metilos ($2900\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$). También se evidencia la presencia en la superficie del TiO_2 la biperidina, ya que se observan las bandas del C-H aromático (3050 cm^{-1}), la presencia de C=C y C=N del anillo aromático ($1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) y del grupo carbonilo (C=O) alrededor de 1750 cm^{-1} . Al formar el complejo de Cu, se observa un cambio significativo del espectro IR, pero la presencia de las bandas no permiten concluir la

presencia del complejo de Cu. En la Tabla 5 se resume la asignación de bandas a los grupos funcionales característicos.

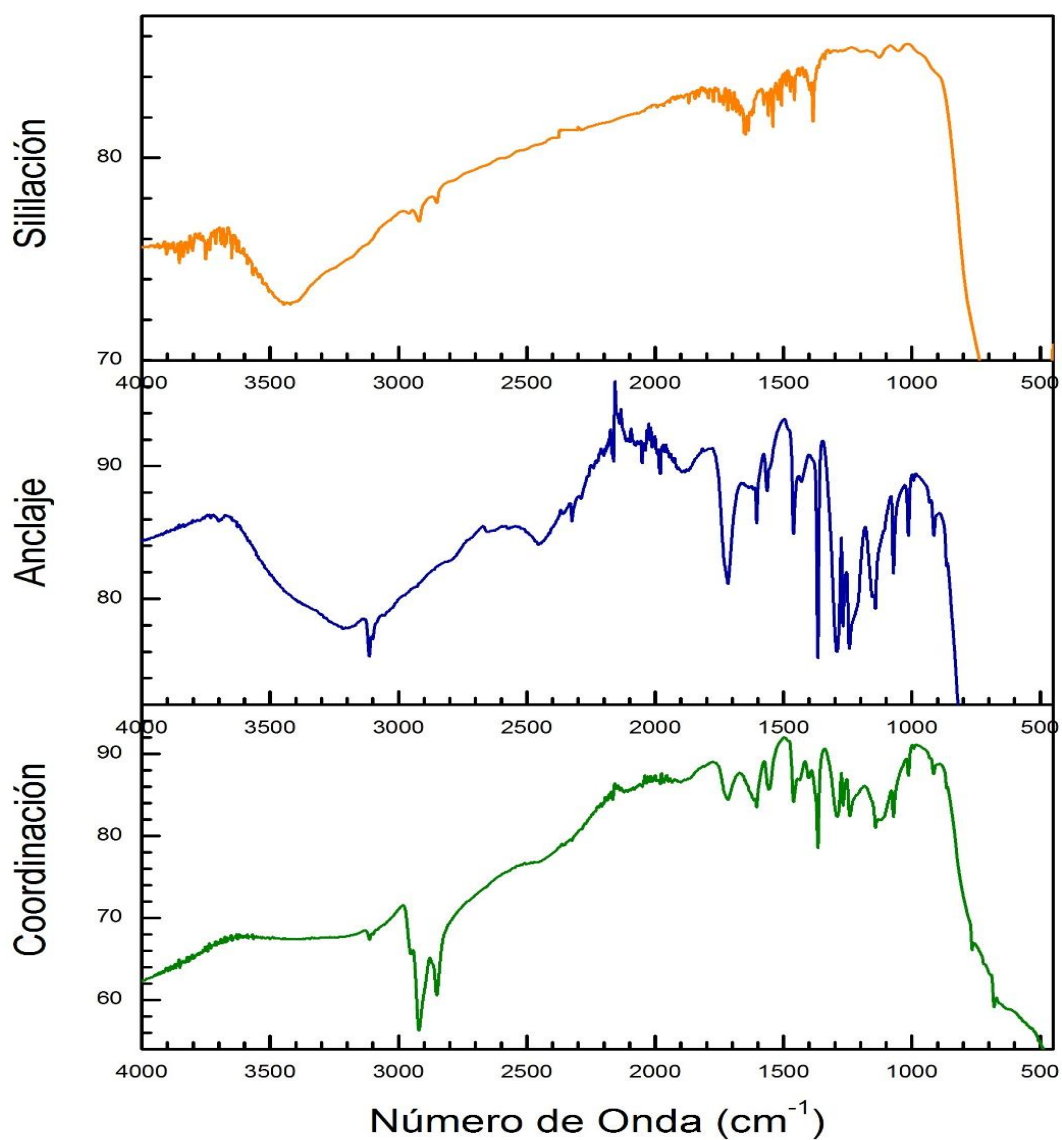


Figura 20. Comparación de espectros infrarrojos del proceso de anclaje de ligando bipyridínicos en el TiO₂: sillilación, anclaje de ligandos y coordinación de CuBr.

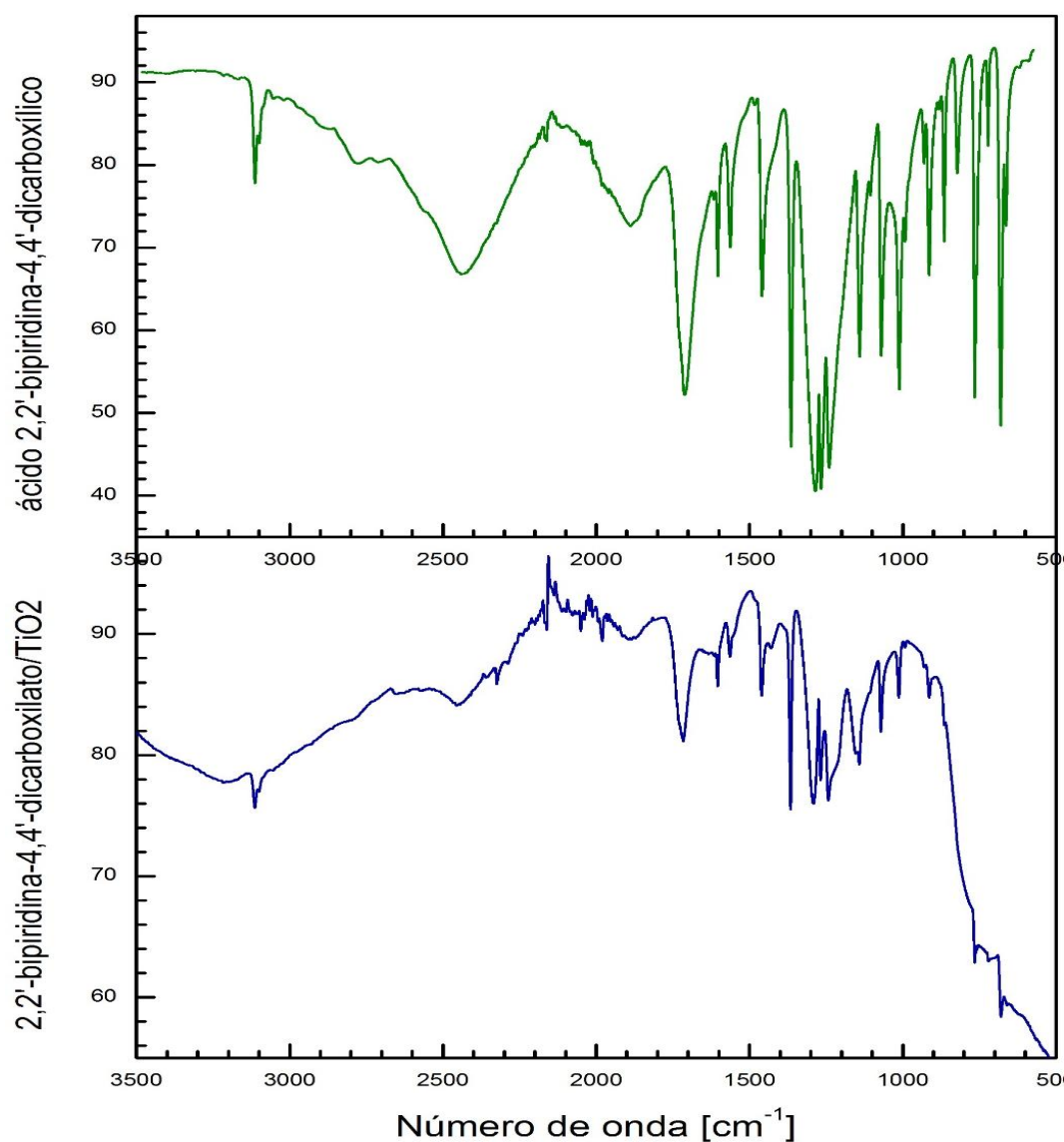


Figura 21. Comparación de espectros infrarrojos del ligando bipyridínico libre y el anclado en el TiO_2 .

Tabla 5. Asignación de los números de onda para cada grupo funcional según la etapa de síntesis.

PROCESO	ENLACE ASOCIADO	NÚMERO DE ONDA [cm^{-1}]
Sililación del soporte	C-H (CH_3)	2959
	Si-O-Si	2871
Ligando bipyridínico no enlazado	Si-O-Si	900-1100
	C-H (Aromático)	3100
		1295
		1241

		912
		861
	-C=N-	1459
	-C=O	1710
	-C-O	1365
	-COOH	2431
		3250
Anclaje de ligando bipyridínico	C-H (Aromático)	3100
		1295
		1241
		912
		861
	-C=N-	1459
	-C=O	1710
	-C-O	1365
	-COOH	2431
		3250
Coordinación de la sal de cobre y ligandos	C-H (Aromático)	3100
		1286
		1241
		763
		679
	C-H (CH ₃)	2952
		2920
		2866
		2850
	-C=N-	1462
	-C=O	1720
	-C-O	1363

4.2.2. Análisis de la espectroscopia RMN CP-MAS de ¹³C: En el espectro RMN CP-MAS de ¹³C del ácido-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico (*Figura 22*) presenta cinco señales debidas a la simetría de la molécula. Los grupos de carbonos simétricos se numeraron como 5-5' (124 ppm), 3-3' (127,83 ppm), 4-4' (141,22 ppm), combinación de 2-2' y 6-6' (151,52 ppm) y 7-7' (165,83 ppm). Para el caso del ligando bipyridínico, se esperaba que la señal en 151 ppm se desdoblara en dos contribuciones independientes debido a la rotación que se puede presentar en el enlace de los carbonos 2 y 2'. Al realizar la integración de cada señal, se verificó que su valor numérico corresponde con la cantidad de átomos de carbono indicados en los grupos mencionados anteriormente.

Así mismo, en el espectro RMN CP-MAS de ^{13}C del 4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina/ TiO_2 (Figura 23) se esperaba encontrar un desplazamiento en las señales, con respecto al ligando no enlazado, debido a que se modificó el ambiente químico de la molécula y la rigidez del sistema; en este sentido, es más probable encontrar que la contribución de los carbonos 2-2' y 6-6' aparezca en una sola señal. Sin embargo, en el espectro aparecen señales en posiciones muy similares, para establecer un enlace covalente entre la bipiridina y el dióxido de titanio. Al realizar la integración de cada señal, se verificó que su valor numérico corresponde con la cantidad de átomos de carbono indicados en cada grupo.

Finalmente, en el espectro RMN CP-MAS de ^{13}C del (NMI) CuBr (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina)/ TiO_2 (Figura 24) se presentaron señales idénticas a las anteriores con notables diferencias en el ruido y la resolución. El cambio del ambiente químico, por la coordinación del cobre con las moléculas de bipiridina, implicaría diferencias en las señales incluso si el ligando se encuentra no enlazado en la superficie.

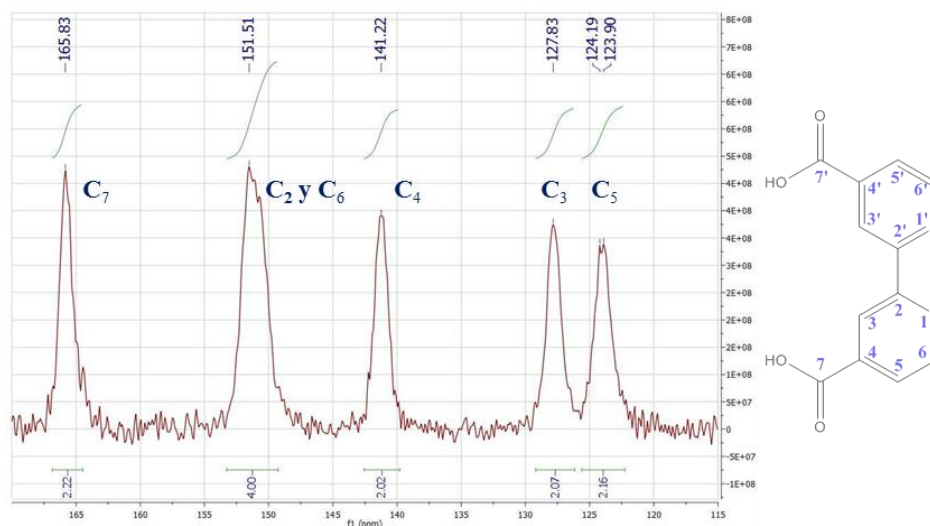


Figura 22. Espectro RMN CP-MAS ^{13}C del ácido 4,4'-dicarboxílico-2,2'-bipiridina. Se indican la asignación de los carbonos a cada señal y la integración de picos.

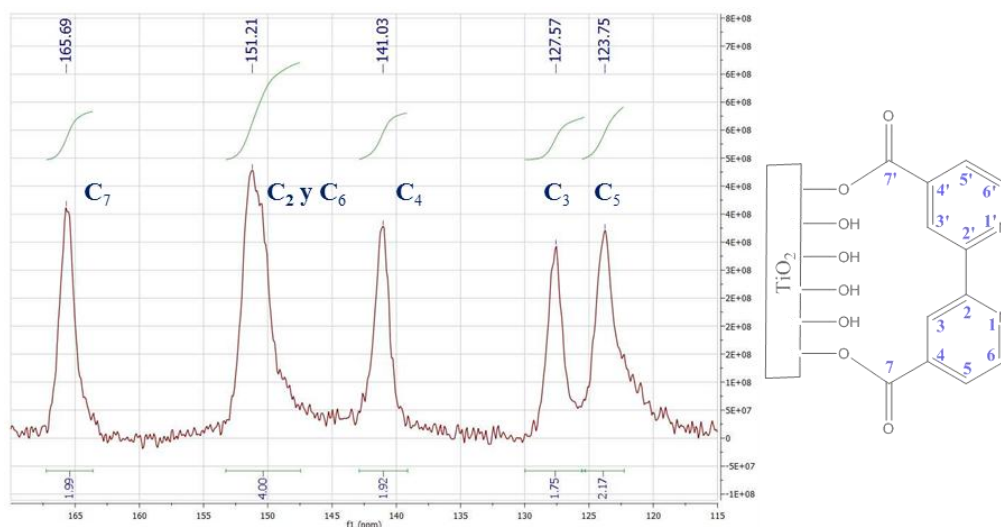


Figura 23. Espectro RMN CP-MAS ^{13}C del 4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina/ TiO_2 . Se indican la asignación de los carbonos a cada señal.

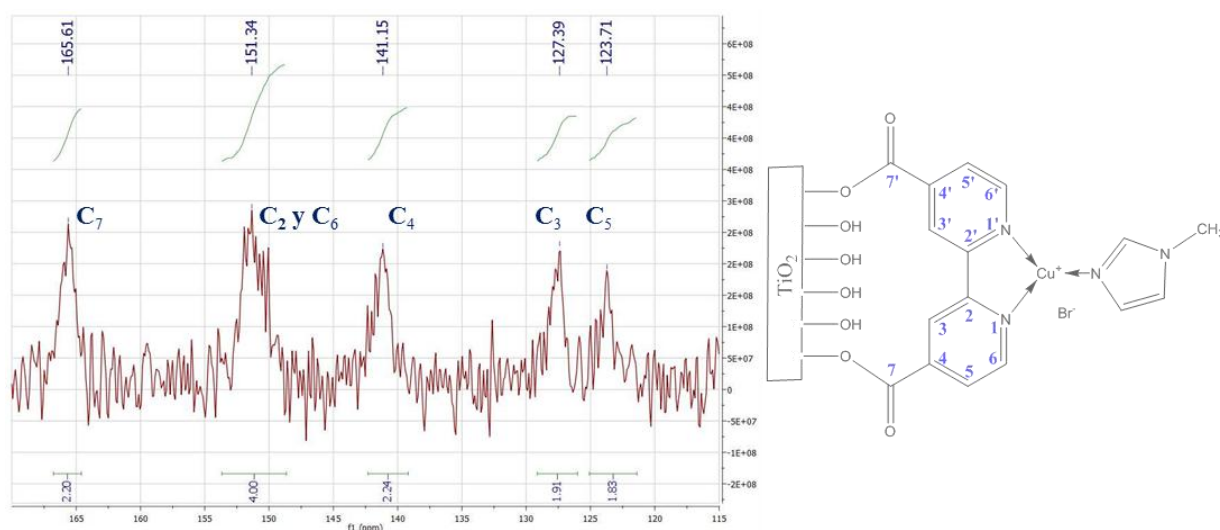


Figura 24. Espectro RMN CP-MAS ^{13}C del complejo (NMI) CuBr (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina)/ TiO_2 . Se indican la asignación de los carbonos a cada señal.

4.2.3. Análisis por DRS. La apariencia visual del catalizador sintetizado

[(NMI) CuBr (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina)/ TiO_2] se muestra en la *Figura 25*; y al realizar su espectro UV-Vis de reflectancia difusa, se observa que hay una banda de absorción amplia (350 -600 nm) (*Figura 26*). Esta transición posiblemente este asociada a la

transferencia electrónica entre el metal y ligando bipyridinico, alrededor de 480 nm y la absorción fuerte debida al TiO_2 , que inicia alrededor de 350 nm. Esto indicaría la presencia del complejo, ya que el TiO_2 es compuesto blanco que no absorbe en el visible.



Figura 25. Imagen de la apariencia óptica del catalizador sintetizado.

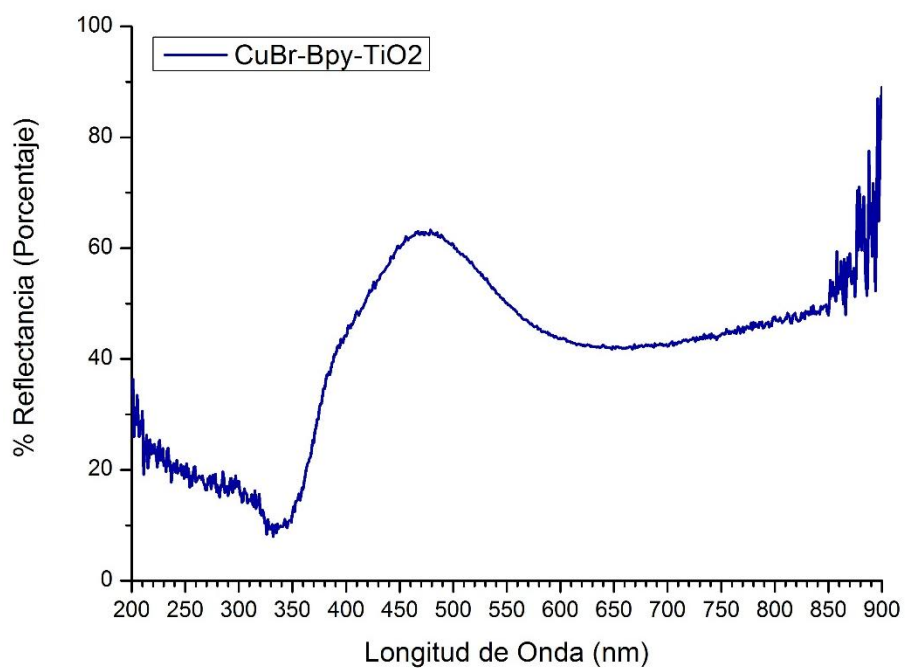
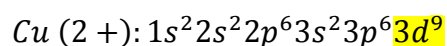
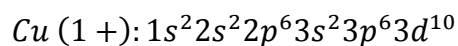
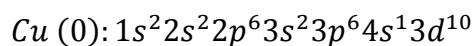


Figura 26. Espectro DRS tomado para el catalizador heterogéneo.

4.2.4. Análisis de los espectros EPR. El análisis del espectro EPR del catalizador sintetizado, confirma la presencia de un complejo de cobre (II) debido a que tiene un electrón en los orbitales “*d*” desapareado y el Cu(I) no es paramagnético:



Esta configuración de electrones en los orbitales “*d*” otorgan a la muestra la propiedad paramagnética para ser detectada a través de la técnica. Además, teniendo en cuenta la teoría del campo cristalino, la coloración que presentan los metales de transición van para configuraciones electrónicas desde d^1 hasta d^9 a menos que ocurra transferencia de carga $M \rightarrow L$; en esta transferencia, las absorciones son transiciones de alta energía que emiten coloración visible a bajas frecuencias que en los espectros no se visualizan por las fuertes transiciones.

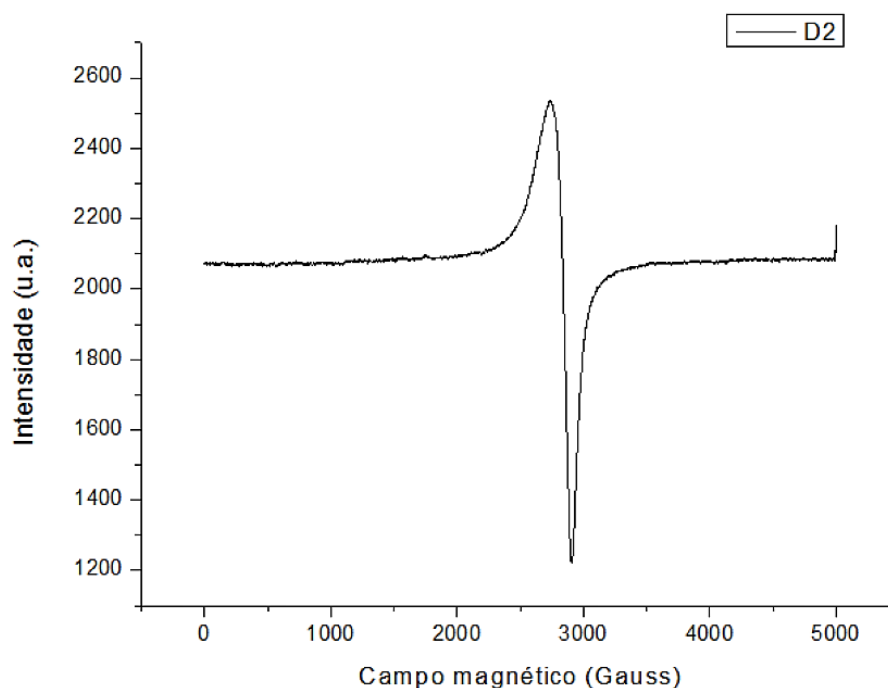


Figura 27. Espectro EPR del catalizador heterogéneo ((NMI)CuBr(4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina)/TiO₂).

Con el perfil electrónico del EPR obtenido (*Figura 27*), se calculó el parámetro “g” para las especies de cobre presentes en el catalizador. Para un electrón libre, el valor del parámetro g es de 2,003 unidad. En el caso del cobre(II) el electrón desapareado puede residir en el orbital $d_{x^2-y^2}$ o d_{z^2} lo cual genera un aumento en el valor del parámetro de 2,505, el factor de g para los complejos de Cu(II) (sistema d^9 , $S= 1/2$) es mayor que 2.0023 para cuando la geometría es alargada octaédrica, cuadrada piramidal o cuadrado planar, el estado fundamental es el orbital dx^2-y^2 [Vol. 83 No. 8; pp1229-1232, August 2006 • Journal of Chemical Education].

4.2.5. Análisis por CV. El estudio de los iones de Cu(I)-Cu(II) y los complejos con bipyridina fueron depositados sobre un electrodo de grafito impregnado con parafina “PIGE” (por sus siglas en inglés: *Paraffin Impregnated Graphite Electrode*), los electrovoltamogramas y las condiciones de medición son indicados en la *Figura 28*. El perfil de la sal de cobre (CuBr) reveló dos corrientes amplias de reducción (*Figura 28b-1-2*) y una corriente de oxidación por dos procesos (la señal no es simétrica y se observan variaciones generando dos contribuciones a la corriente de oxidación *Figura 28b-3-4*). Las señales de Cu(II) en PIGE son poco reversibles y están fuertemente afectadas por la interacción de Cu-halógeno; la separación de picos catódicos y anódicos puede ser causada por un efecto específico de los aniones bromuro y perclorato, que están presentes en la solución, con la fuerte atracción de especies cargadas positivas tales como $(Cu)^{2+}$, $(CuX)^+$. (Libuse Trnkova, Lenka Zerzankova, Filip Dycka, Radka Mikelova, Frantisek Jelen *Sensors (Basel)* 2008 Jan; 8(1): 429–444. Published online 2008 Jan 24.). Por su parte, el 4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipyridina/TiO₂ “(Bipy)/TiO₂” presentó un voltamperograma similar al generado por el PIGE y las diferencias son atribuidas al proceso $Ligando + e^- + H^+ \rightarrow Ligando-H$ (reducción: *Figura 28-c-1*). Sin embargo, no se observó el proceso de oxidación debido a que posiblemente el potencial de

barrido no fue lo suficiente para llevarlo a cabo o posiblemente la cantidad de material adherido en la superficie del electrodo de trabajo se desprendió. Finalmente, el $(\text{CuBr})(4,4'$ -dicarboxilato-2,2'-bipiridina)/ TiO_2 “ $(\text{CuBr})(\text{Bipy})/\text{TiO}_2$ ” reveló corrientes redox más definidas características de un proceso *cuasireversible*: la diferencia de potencial entre el proceso es de 0,239 V (ver *Figura 28-d*). Al comparar este perfil con los anteriores, se puede inferir que existe una interacción entre el cobre y los ligandos debido a la forma del ciclo y la cantidad de procesos redox: reducción $\text{Cu(II)} + e^- \rightarrow \text{Cu(I)}$ (*Figura 28-d-1*) y oxidación $\text{Cu(I)} \rightarrow \text{Cu(II)} + e^-$ (*Figura 28-d-2*).

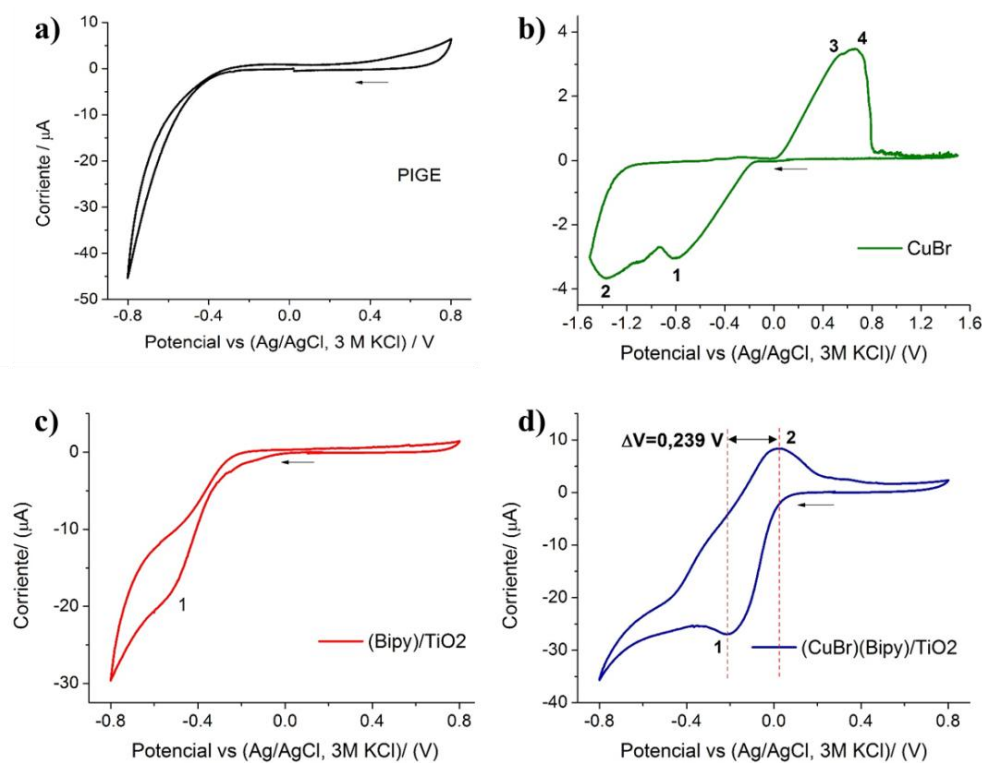


Figura 28. Voltamogramas cíclicos del catalizador heterogéneo en PIGE. Corriente vs potencial frente a Ag/AgCl , 3M KCl , en perclorato de sodio 0,1M $\text{pH} \approx 5$ y purga de N_2 (20 min * 0,5 mL/min): a) Electrodo PIGE; b) CuBr ; c) $(4,4'$ -dicarboxilato-2,2'-bipiridina)/ TiO_2 ; d) $(\text{CuBr})(4,4'$ -dicarboxilato-2,2'-bipiridina)/ TiO_2 .

En la *Figura 29* se muestra la comparación entre los sistemas: $(\text{Bipy})/\text{TiO}_2$ (a), $(\text{CuBr})(\text{Bipy})/\text{TiO}_2$ (b) y $(\text{NMI})(\text{CuBr})(\text{Bipy})/\text{TiO}_2$ (c). Se puede notar el efecto del cobre

observándose un proceso cuasireversible, con distancia redox de 0,239 V. Cuando se adiciona el NMI, provoca una disminución de la distancia entre picos redox (0,202 V), es decir, una óxido-reducción más cuasireversible y, por la forma del ciclo, se asocia un proceso más estable.

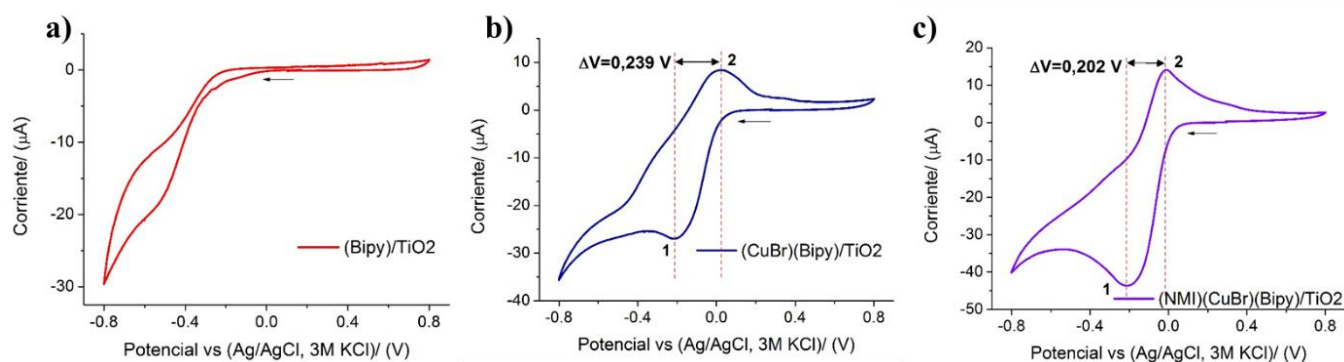
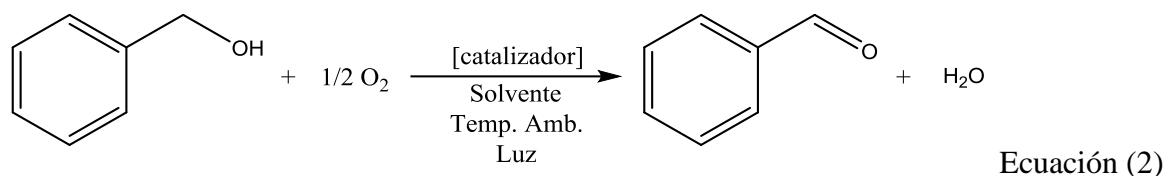


Figura 29. Voltamperogramas cíclicos corriente vs potencial frente a Ag/AgCl, 3M KCl, en perclorato de sodio 0,1M pH \approx 5 y purga de N₂ (20 min * 0,5 mL/min): (a) (Bipy)/TiO₂; (b) (CuBr)(Bipy)/TiO₂; (c) (NMI)(CuBr)(Bipy)/TiO₂.

En resumen, a través de la caracterización realizada por espectroscopia infrarroja y resonancia magnética nuclear de sólidos, la formación de un enlace covalente entre la bipyridina y el TiO₂ y la coordinación del bromuro cuproso la bipyridina e imidazol no es concluyente. El análisis EPR indica la formación de un complejo de Cu(II) y el análisis electroquímico es congruente ya que resultados indican que la mayoría de especies de cobre su estado de oxidación (2+).

4.2.6. Oxidación catalítica del Alcohol Bencílico con (CuBr)(Bipy)/TiO₂. La reacción de oxidación del alcohol bencílico empleando el catalizador heterogéneo, se realizó en las mismas condiciones del sistema catalítico en solución con oxígeno molecular y radiación UV para generar una corriente de electrones, ecuación 2. Así mismo, se agregó TEMPO (co-catalizador) al medio de reacción para ver su efecto en las condiciones anteriormente descritas.



De acuerdo con la reacción, por cada mol de alcohol bencílico se debe producir un mol de benzaldehído. El seguimiento de la formación del benzaldehido se muestra en las *Figura 30* y *Figura 31* con el sistema (NMI)(CuBr)(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato)/TiO₂ empleando irradiación y oxígeno molecular como principal oxidante.

En *Figura 30*, se observó inicialmente que el sistema sin radiación no es activo, pero a partir de la primera hora hay ligera formación de aldehído (3,85%). El efecto del TiO₂, solo se observa cuando el sistema es iluminado a partir de la segunda hora, hay un incremento lineal del aldehído hasta 9% ($1,16 \cdot 10^{-4}$ moles) durante 6 horas (línea discontinua verde) asociado al efecto fotocatalítico del TiO₂. Sin embargo, en presencia del catalizador: (NMI)(CuBr)(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato)/TiO₂, se observó un incremento significativo del aldehído que se diferencia significativamente con respecto al solo TiO₂ (línea discontinua azul), sugiriendo un efecto catalítico por parte de (NMI)(CuBr)(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato)/TiO₂, teniendo en cuenta que la reacción se realizó sin adición del TEMPO.

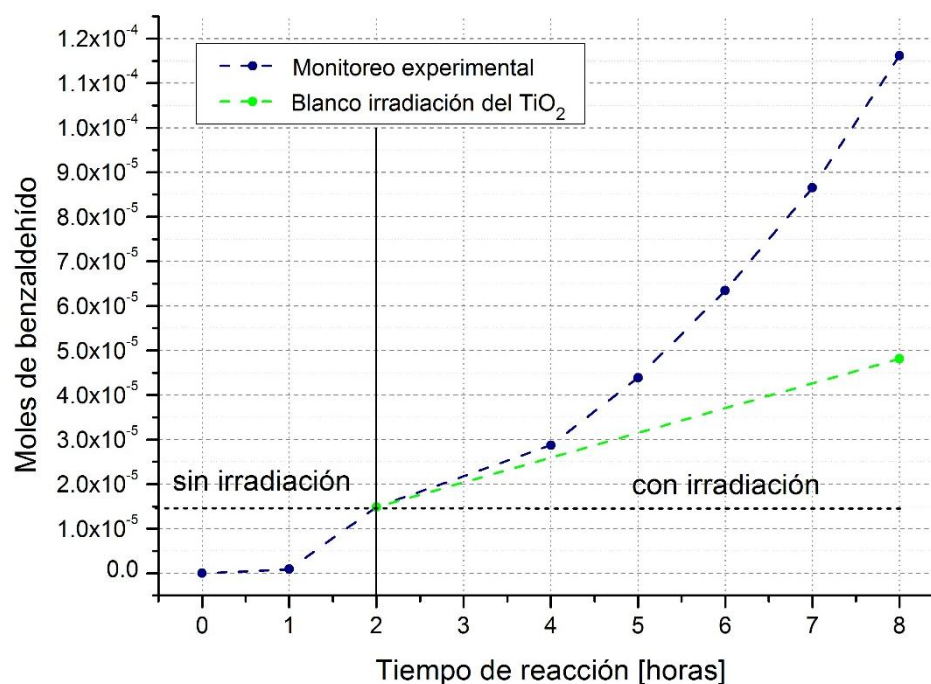


Figura 30. Monitoreo de la reacción de oxidación con (NMI)(CuBr)(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato)/TiO₂ (formación de moles de benzaldehído en el tiempo (línea discontinua azul). Además, se muestra el efecto del soporte TiO₂ (línea discontinua verde) y de la luz.

En la Figura 31 se indica la formación del benzaldehído (línea discontinua azul) durante seis horas con irradiación y sin la presencia del TEMPO, el cual se adicionó durante la siguiente hora adicional. Se observa que hay un efecto del TiO₂ ($6 \cdot 10^{-6}$ moles/h, línea discontinua verde), pero es mucho menor con respecto al catalizador: (NMI)(CuBr)(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato)/TiO₂ e igualmente el efecto del TEMPO sin sistema catalítico es muy pequeño ($2 \cdot 10^{-5}$ moles/h, línea discontinua roja). Teniendo en cuenta que la estequiometría de la reacción indica una producción de $3,85 \cdot 10^{-4}$ moles de benzaldehído, la producción máxima obtenida a las 6 horas de reacción (con solo irradiación) fue $1,82 \cdot 10^{-4}$ moles (47%). Una vez se adicionó TEMPO, se monitoreó una hora adicional y se obtuvo un total de $2,87 \cdot 10^{-4}$ moles (75%), es decir, la adición de TEMPO implicó un incremento adicional de benzaldehído del 28%. Por lo tanto, la corrección de moles de benzaldehído producido a las 6 horas fue $1,76 \cdot 10^{-4}$

4 moles (45,6%) y con la adición de TEMPO durante una hora de reacción fue de $2,25 \cdot 10^{-4}$ moles (58,5%), es decir, un efecto del 12,9%, al restar el efecto del TiO_2 y TEMPO.

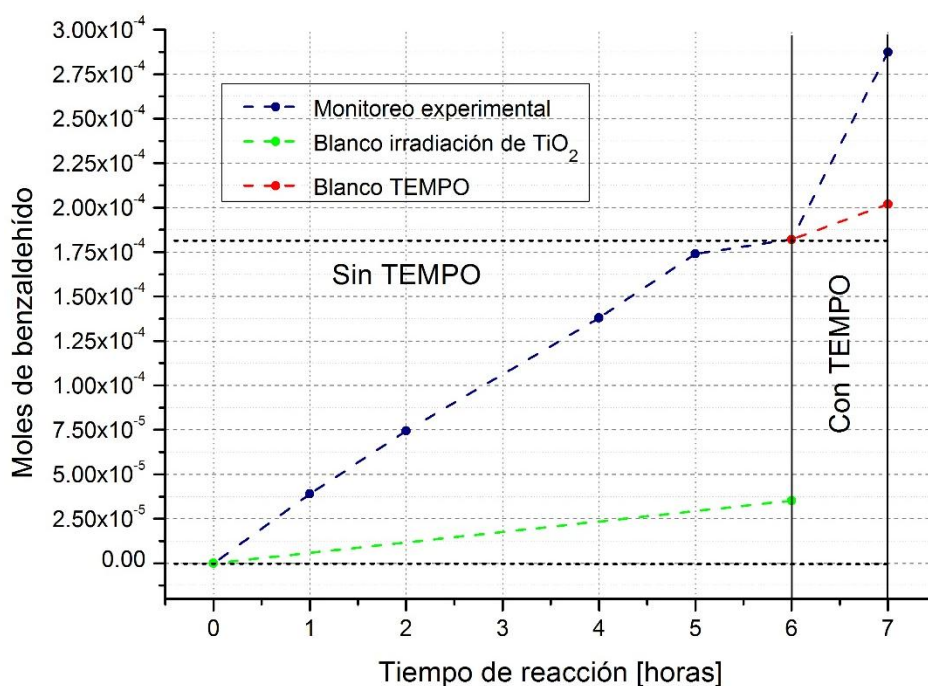


Figura 31. Monitoreo de la reacción de oxidación con $(\text{NMI})(\text{CuBr})(2,2'$ -bipiridina-4,4'-dicarboxilato)/ TiO_2 e irradiación (formación de moles de benzaldehído en el tiempo – línea punteada azul).

Por otra parte, de los reportes cromatográficos, se detectó que con el tiempo apareció un nuevo pico a los 11,3 minutos, aumentando su concentración con el tiempo y se identificó como el ligando NMI, el progresivamente paso a la solución. Se podría especular que este se coordinó inicialmente al complejo de Cu.

Para explicar la actividad catalítica de $(\text{NMI})(\text{CuBr})(2,2'$ -bipiridina-4,4'-dicarboxilato)/ TiO_2 durante la oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído se recurrió algunas de las observaciones descritas por la literatura para sistema catalíticos similares en reacciones de oxidación realizadas en medio orgánico y luz ultravioleta, ver *Figura 32* [Y. Zhang, Z. Wang, and X. Lang, Merging the visible light photocatalysis of dye-sensitized TiO_2

with TEMPO: The selective aerobic oxidation of alcohols, Catal. Sci. Technol., 2017, DOI: 10.1039/C7CY01510K]

Al irradiar el sistema catalítico con luz UV, se transfiere un electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción en el dióxido de titanio, generando el par electrón-hueco. Este electrón es capturado por el oxígeno molecular generando el anión superóxido que posteriormente podrá oxidar el alcohol bencílico. Así mismo, las moléculas de bipyridina pueden absorber esta radiación y excitar un electrón al LUMO, el cual puede pasar a la BC del TiO_2 , y formar un catión radical. Este proceso puede ocurrir de dos maneras: (1) si la energía del LUMO de la bipyridina es mayor que la BC del dióxido de titanio, los electrones son inyectados en la BC que mediante el proceso de recombinación par electrón-hueco compensa la deficiencia electrónica en la banda de valencia (*Figura 32-A*). (2) Si la energía del LUMO de la bipyridina es menor que la BC del dióxido de titanio, los electrones podrían ser inyectados directamente en la BV para compensar su deficiencia electrónica (*Figura 32-B*). Adicionalmente, los iones de Cu(I) podrían donar un electrón al catión radical de la bipyridina oxidándose a Cu(II) , el cual junto con el anión superóxido provocarían la oxidación del alcohol bencílico en benzaldehído y liberando, posiblemente, peróxido de hidrógeno.

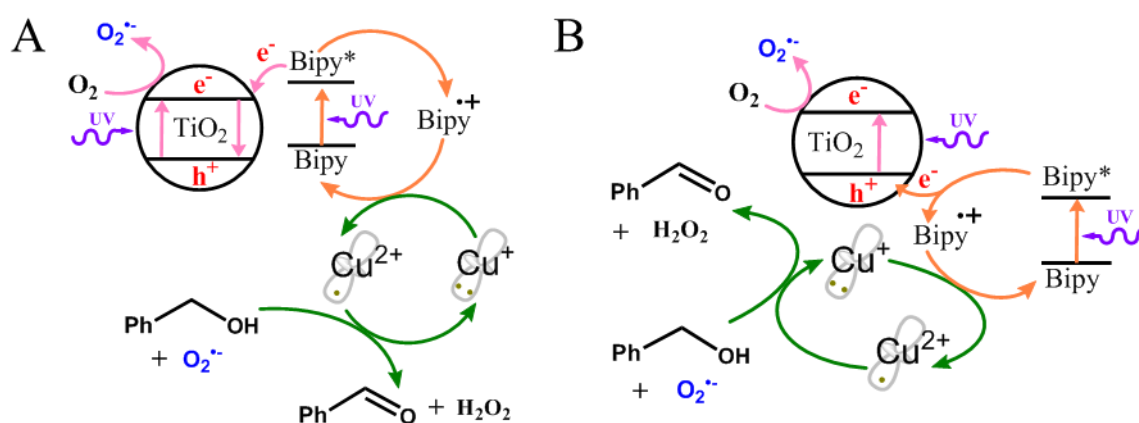


Figura 32. Esquema de la ruta de oxidación del alcohol bencílico a benzaldehído en tolueno con dióxido de titanio irradiado con luz ultravioleta, 2,2-bipiridin-4,4-dicarboxilato/ TiO_2 e iones de cobre.

Los resultados observados en la fotooxidación catalítica sin el uso de TEMPO, ha sido estudiado por otros autores cuyos resultados proponen el uso del catalizador sin TEMPO. La oxidación aeróbica de alcoholes catalizada con cobre desarrollada evidenció una selectividad complementaria a los sistemas basados en Cu/TEMPO y una alta actividad catalítica con sustratos estéricamente activados o no. La vía mecanística constituye una importante extensión de los estudios biomiméticos relacionados con la tirosinasa y sienta las bases para una variedad de aplicaciones sintéticas más allá de los sustratos nativos de la enzima. [Boran Xu, Jean-Philip Lumb, and Bruce A. Arndtsen, A TEMPO-Free Copper-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols, *Angew.Chem.Int. Ed.* 2015, 54,4208 –4211].

5. Conclusiones

Se observó que para el sistema catalítico en solución hay un efecto del ligando bipyridínico en la reacción de oxidación ya que los sustituyentes donores de densidad electrónica en los anillos heterocíclicos (por ejemplo, el grupo metilo) permiten alcanzar el equilibrio de la reacción más rápido que los sustituyentes atractores de densidad electrónica (por ejemplo, ácido carboxílico o éster). Además, con el perfil de masas del catalizador en solución, se logró identificar la formación de los dos complejos de coordinación intermediarios presente en el ciclo catalítico: [(NMI)(Cu)(2,2'-bipiridina)]Br y [(NMI)(CuOH)(2,2'-bipiridina)]Br, que permiten la conversión selectiva del alcohol bencílico en benzaldehído es del 100% empleando TEMPO y oxígeno del aire como principal oxidante a temperatura ambiente.

La caracterización espectroscópica (I.R, ^{13}C -RNM y UV-Vis) del catalizador heterogéneo no fue lo suficientemente concluyente para determinar la formación de un enlace covalente entre el complejo de Cu(I) bipyridina con la superficie del dióxido de titanio. Sin

embargo, los espectros de EPR y UV-VIS de reflectancia difusa, permitieron evidenciar la presencia del cobre como cobre (II) en el catalizador heterogéneo.

La oxidación catalítica del alcohol bencílico a benzaldehído con sistema heterogéneo se evidenció mediante un efecto fotocatalítico que permitió usar el oxígeno molecular, como agente oxidante. Pero, cuando se adicionó el TEMPO se incrementó la formación del benzaldehído. Indicando que el sistema catalítico heterogéneo puede realizar la oxidación en presencia de la luz y sin TEMPO, se requiere estudiar un procedimiento de síntesis que permita establecer un enlace covalente del complejo de Cu al TiO₂ y controlar el estado de oxidación del Cu.

6. Recomendaciones

Mejorar la ruta sintética: se debe garantizar el vacío del sistema de reacción (para eliminar la presencia de agua y oxígeno) y garantizar el proceso de la síntesis en atmósferas inerte (nitrógeno o helio).

Garantizar el estado de oxidación del Cobre: Cu (I) necesita de un ambiente químico y electrónico que favorezca su estabilidad: el Cu (I) es diamagnético ($3d^{10}$), las coordinaciones posibles son 2 (geometría lineal), 3 (geometría trigonal) o 4 (geometría tetraédrica). Además, el metal se estabiliza por ligandos “blandos” que contienen átomos de azufre y/o de nitrógeno (iminas, piridinas, cisteína, histidina). El Cu (II) es paramagnético ($3d^9$), las coordinaciones posibles son 4 (usualmente geometría cuadrado planar), 5 (geometría bipirámide de base triangular o pirámide de base cuadrada) o 6 (geometría octaédrica) con presencia del efecto de Jahn-Teller que excluye el octaedro regular, para definir si el Cu(II) que fue la especie observada tiene un rol importante en la reacción fotocatalítica.

Referencias Bibliográficas

- Albonetti, S., Mazzoni, R., & Cavani, F. (2015). *Homogeneous, Heterogeneous and Nanocatalysis*.
- Arpe, H.-J. (n.d.). *Biogas from Waste and Renewable Resources Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy Catalysis for Sustainable Energy Production Planning and Integration of Refinery and Petrochemical Operations Hydrogen and Fuel Cells*.
- Atkins, & Shriver. (2010). *Inorganic Chemistry*. W. H. Freeman and Company New York, (June).
- Basolo, F., & Johnson, R. C. (n.d.). *Coordination Chemistry*.
- Bobbitt, J. M. (2010). Oxoammonium Salt Oxidations of Alcohols. *TCIMail*, (146), 2–15.
- Cotton, F. a., & Wilkinson, G. (1972). *Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.11.019>
- da Silva, J. A. L., da Silva, J. J. R. F., & Pombeiro, A. J. L. (2011). Oxovanadium complexes in catalytic oxidations. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(19–20), 2232–2248. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.05.009>
- Gamez, P., Arends, I. W. C. E., Reedijk, J., & Sheldon, R. a. (2003). Copper(II)-catalysed aerobic oxidation of primary alcohols to aldehydes. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, (19), 2414–5. <https://doi.org/10.1039/b305941c.13>
- Heveling, J. (2012). Heterogeneous catalytic chemistry by example of industrial applications. *Journal of Chemical Education*, 89, 1530–1536. <https://doi.org/10.1021/ed200816g>
- Hill, N. J., Hoover, J. M., & Stahl, S. S. (2013). Aerobic alcohol oxidation using a copper(I)/TEMPO catalyst system: A green, catalytic oxidation reaction for the undergraduate organic chemistry laboratory. *Journal of Chemical Education*, 90(I), 102–105. <https://doi.org/10.1021/ed300368q>
- Hoover, J. M., & Stahl, S. S. (2011). Supporting Information for “A Highly Practical Copper (I)/TEMPO Catalyst System for Chemoselective Aerobic Oxidation of Primary Alcohols.” *Journal of the American Chemical Society*, 133(I), S1–S74.
- Krishnan, S., Bagdanoff, J. T., Ebner, D. C., Ramtohul, Y. K., Tambar, U. K., & Stoltz, B. M. (2008). Pd-catalyzed enantioselective aerobic oxidation of secondary alcohols: Applications to the total

- synthesis of alkaloids. *Journal of the American Chemical Society*, 130(41), 13745–13754.
<https://doi.org/10.1021/ja804738b>
- Leeuwen, P. W. N. M. Van. (2004). *Homogeneous Catalysis Understanding Art. KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS* (Vol. 30). <https://doi.org/10.2307/1320653>
- Liu, S., & Xiao, J. (2007). Toward green catalytic synthesis-Transition metal-catalyzed reactions in non-conventional media. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 270(1–2), 1–43.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.01.003>
- Markó, I. E., Giles, P. R., Tsukazaki, M., Brown, S. M., & Urch, C. J. (1996). Copper-Catalyzed Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones: An Efficient, Aerobic Alternative. *Science*, 274(5295), 2044–2046. <https://doi.org/10.1126/science.274.5295.2044>
- Oyama, S. T., Desikan, A. N., & Hightower, J. W. (1993). Research Challenges in Selective Oxidation, 1–14.
- Parmeggiani, C., & Cardona, F. (2012). Transition metal based catalysts in the aerobic oxidation of alcohols. *Green Chemistry*, 14(3), 547. <https://doi.org/10.1039/c2gc16344f>
- Punniyamurthy, T., & Rout, L. (2008). Recent advances in copper-catalyzed oxidation of organic compounds. *Coordination Chemistry Reviews*, 252(1–2), 134–154.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.04.003>
- Rodgers, G. E. (2003). *Descriptive Inorganic, Coordination & Solid-State Chemistry*.
- Semmelhack, M. F., Schmid, C. R., Cortés, D. a., & Chou, C. S. (1984). Oxidation of Alcohols to Aldehydes with Oxygen and Cupric Ion, Mediated by Nitrosonium Ion. *Journal of the American Chemical Society*, 106(22), 3374–3376. <https://doi.org/10.1021/ja00323a064>
- Sheldon, R. ., Arends, I. W. C. ., & Dijkman, a. (2000). New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis. *Catalysis Today*, 57(1–2), 157–166.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00317-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00317-X)
- Smith, M. B. (2011). *Organic Synthesis* (Third Edit).
- Steves, J. E., Preger, Y., Martinelli, J. R., Welch, C. J., Root, T. W., Hawkins, J. M., & Stahl, S. S. (2015). Process Development of CuI/ABNO/NMI-Catalyzed Aerobic Alcohol Oxidation. *Organic Process Research and Development*, 19(11), 1548–1553.

<https://doi.org/10.1021/acs.oprd.5b00179>

TOJO, G. (2006). *Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones. Current.*

Yermakov, Y. I., Kuznetsov, B. N., & Zakharov, V. A. (1981). *Catalysis by Supported Metal Complexes.*

Zhan, B.-Z., & Thompson, A. (2004). Recent developments in the aerobic oxidation of alcohols.

Tetrahedron, 60(674), 2917–2935. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2004.01.043>

Zultanski, S. L., Zhao, J., & Stahl, S. S. (2016). Practical Synthesis of Amides via Copper/ABNO-Catalyzed Aerobic Oxidative Coupling of Alcohols and Amines. *Journal of the American Chemical Society*, 138(20), 6416–6419. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b03931>

Apéndices

Apéndice A. Metodología de preparación de algunos ligando empleados para el sistema catalítico homogéneo.

Antes de comenzar con las etapas descritas en el proyecto, se realizó la síntesis de algunos ligandos necesarios para realizar ensayos de los sistemas catalíticos. A continuación se describe la metodología empleada:

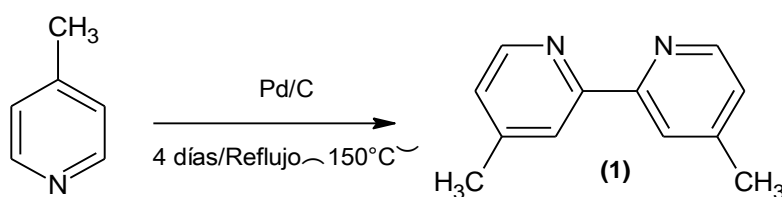
Síntesis de la 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina a partir de la 4-metilpiridina.

En un balón fondo redondo se adicionó 70 mL (0,719 moles) de Picolina* con 8,010 g de catalizador Pd/C al 10% y se llevó a reflujo durante 4 días. Seguidamente se adicionó 50 mL de benceno y se calentó a reflujo durante 30 min adicionales. La solución se filtró y lavó en caliente con benceno tres veces. Se redujo el volumen del filtrado obtenido y se enfrió en un baño de hielo que precipitó un sólido de color blanco separado por filtración y lavado con agua (Masa obtenida: 2,920 g (16 mmol), rendimiento de reacción del 9%. Punto de fusión: 171 °C). La caracterización por IR muestra: 1590 (C=C); 1550 (C=N); 1102(C-H). Por ¹H-RMN (400 MHz; CDCl₃), δ 8.50 (d, J = 5.0 Hz), 8.19 (s), 7.09 (dd, J = 5.0, 0.9 Hz), 2.39 (s). Y ¹³C-RMN (101 MHz; CDCl₃): δ 155.96 (s), 148.82 (s), 148.01 (s), 124.54 (s), 121.90 (s), 77.31 (s), 77.00 (s), 76.68 (s), 21.07 (s).

* Se destiló previamente con hidróxido de potasio la Picolina (4-metilpiridina).

** El catalizador se activó previamente a 200 °C en atmosfera de nitrógeno durante toda la noche.

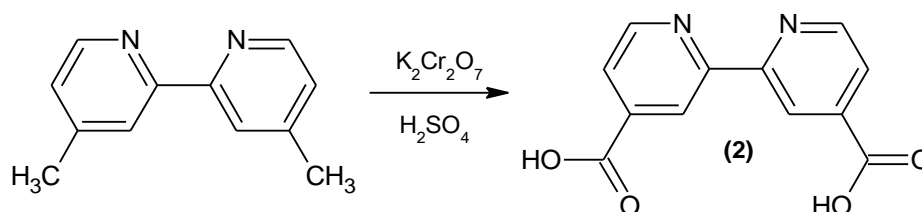
La reacción general se muestra a continuación.



Síntesis del ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico a partir de la 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina.

En un Erlenmeyer de 500 mL se mezcló 100 mL de ácido sulfúrico concentrado (98%) y 2.010 g (10.9 mmol) de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina. Lentamente se adicionó 10,05 g de dicromato de potasio controlando la temperatura entre 70 y 80 °C. Posteriormente la reacción se mantuvo a una temperatura de 40°C durante 30 min presentando una coloración verde oscuro y se adicionó 200 mL agua desionizada. Se obtuvo un sólido amarillo claro, lavado con abundante agua y se purificó por reflujo con 200 mL de ácido nítrico al 40% durante 4 h. Una vez terminada el tiempo de reacción se llevó a un baño de hielo y se adicionó 50 mL de agua fría. El sólido blanco precipitado se lavó tres veces con agua (3x100mL) y acetona (3x100mL). (Masa obtenida: 2.201 g, rendimiento del 84%). El sólido fue caracterizado por IR (ART): 1704 (C=O); 1603 (C=C); 1562 (C=N); 1363 (COO⁻); 1140(C-H). Por ¹³C NMR-CPMAS (101 MHz) δ 165.83 (s), 151.51 (s), 141.22 (s), 127.83 (s), 123.90 (s).

La reacción general se muestra a continuación.

**Síntesis de la 4,4'-dicarbometoxi-2,2'-bipiridina a partir del ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico.**

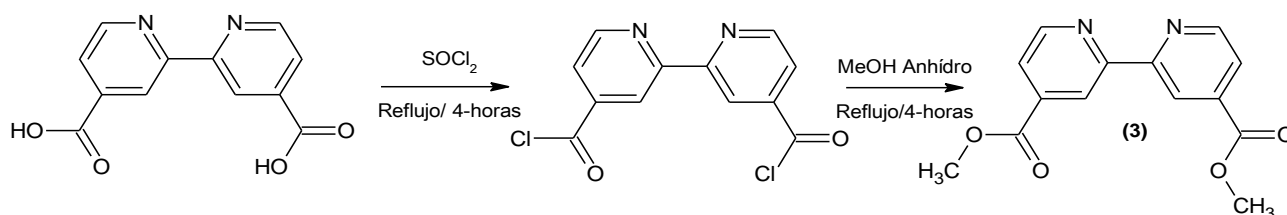
Se mezcló 0.510 g (2.05 mmol) del ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico con 20 mL de cloruro de tionilo* y se calentó a reflujo durante 4 h con agitación constante. El exceso de cloruro de tionilo fue destilado y el sólido residual se mezcló con 20 mL de metanol** y se llevó nuevamente a reflujo durante 4 h. Finalmente, se destiló el exceso de alcohol hasta la formación de un sólido blanco que fue recristalizado con acetona/cloroformo. (Masa obtenida:

0.281 g, rendimiento del 55%). El espectro IR (ART) indicó las siguientes bandas: 1728 (COOCH_3); 1591 ($\text{C}=\text{C}$); 1557 ($\text{C}=\text{N}$); 1359 (COO^-); 1124 ($\text{C}-\text{H}$).

* El cloruro de tionilo (SOCl_2) fue destilado dos veces previamente.

** El metanol previamente se secó con yodo y magnesio metálico.

La reacción general se muestra a continuación.



Apéndice B. Procedimiento para la impregnación de polvos en PIGE.

Para impregnar materiales sólidos en forma de polvo sobre el PIGE es necesario pulir con una lija muy fina una de las superficies circulares del electrodo hasta formarse un efecto espejo (A). Una vez, con la parafina distribuida uniformemente en la superficie del electrodo, se realiza presión sobre el polvo disperso en una superficie plana y limpia (B). Finalmente, se observa que el polvo es adherido por la parafina en la superficie del electrodo (C). Para el montaje experimental de la voltamperometría cíclica se necesita que el PIGE acabado de preparar no sea sumergido; se requiere solo del contacto entre el electrolito y la muestra de manera que se forma un menisco de tensión superficial (D). El electrodo de trabajo debe estar lo más cerca posible del PIGE (E). Finalmente, se introduce un electrodo auxiliar o de referencia que en este caso fue un electrodo de grafito (F).

