

**ESTUDIO DEL GRADO DE FUNCIONALIZACIÓN DEL TiO<sub>2</sub> EN EL  
ANCLAJE COVALENTE DE UN COMPLEJO DE DIOXO MOLIBDENO**

**Henry Martínez Quiñonez**



**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**MAESTRÍA EN QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2015**

**ESTUDIO DEL GRADO DE FUNCIONALIZACIÓN DEL TiO<sub>2</sub> EN EL  
ANCLAJE COVALENTE DE UN COMPLEJO DE DIOXO MOLIBDENO**

**HENRY MARTÍNEZ QUIÑONEZ**

**Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de:**

***Magíster en Química***

**Directores:**

**Dr. FERNANDO MARTÍNEZ ORTEGA**

**Dr. EDGAR PÁEZ MOZO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESCUELA DE QUÍMICA**

**MAESTRÍA EN QUÍMICA**

**BUCARAMANGA**

**2015**

*A la vida, ese camino lleno de oportunidades y tropiezos que me ha  
conducido hasta este punto.*

*A Dios y su ejército de ángeles que siempre cuidan de mí.*

*A mi familia, especialmente a mi madre, por su amor incondicional.*

*A todos aquellos, que me han dado una mano cuando el camino parece  
largo y las fuerzas se agotan.*

*A mis amigos por su inagotable paciencia y comprensión.*

*“La vida no se ha hecho para comprenderla, sino para vivirla”*

*Jorge Santayana*

## AGRADECIMIENTOS

El trabajo experimental recogido en este libro se ha realizado en el Centro de Investigaciones en Catálisis de la Universidad Industrial de Santander, bajo la dirección del Dr. Edgar Páez Mozo y el Dr. Fernando Martínez Ortega, a quienes quiero agradecer su apoyo, dedicación, esfuerzo y confianza depositada para sacar adelante esta tesis.

Agradezco a la Universidad Industrial de Santander, por su apoyo económico mediante el proyecto 9313 de la Dief de Ciencias y por el crédito condonable que permitió el normal desarrollo de este proyecto de investigación.

Quiero hacer una mención especial a las profesoras Ángela Montaña y Martha Niño, por su tiempo y aportes para que este trabajo sea el mejor posible.

Igualmente, agradezco la confianza recibida como estudiante de postgrado en el CICAT, por los profesores Sonia Giraldo y Víctor Baldovino, y a cada uno de los miembros del CICAT, con quienes compartí excelentes momentos académicos y de formación personal.

A la participación y colaboración indispensable de Julián Sánchez y Brucxen Nuñez en el CICAT.

Una vez más agradezco a mi familia, especialmente a mi mamá, porque en sus ojos descubrí el significado de la palabra amor. A mi papá, a Rosario, a Mireya, a Mauricio y a Juan Sebastián, porque la vida nos unió como familia para compartir infinitos momentos inolvidables.

Como hasta ahora todo mi agradecimiento y respeto para mis primos Gloria y Carlos, aprendí tanto de sus consejos y de su ejemplo.

No pueden faltar mis agradecimientos a Viviana, a Mónica, a Julián, a Fabio y ahora a nuestra princesa Sofía, con ustedes descubrí el verdadero significado de la palabra amistad.

A mi amiga y compañera de lucha Sandra Pinto, por convertirse en mi madre adoptiva en la UIS.

A todas las personas de Guatiguará, especialmente a Linda, Oscar, Diego, Edison, María Isabel, Belkys, Yhitzak, Linney, Liseth, Carlos y Camilo, por todos aquellos consejos, ayudas y momentos compartidos.

Y como no agradecer a mis amigos 2062\_ \_ \_, los que nos arriesgamos y decidimos vivir del apasionante mundo de la química, ya son 9 años y espero que sean muchos años más.

## CONTENIDO

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	22
<b>CAPÍTULO 1. ASPECTOS GENERALES</b> .....	26
<b>1.1. MÉTODOS TRADICIONALES DE OXIDACIÓN</b> .....	27
1.1.1. Deshidrocloración alcalina .....	28
1.1.2. Proceso Halcon para la epoxidación de propileno .....	28
1.1.3. Procesos Halcon/ARCO y Shell .....	29
<b>1.2. MÉTODOS ALTERNATIVOS DE OXIDACIÓN</b> .....	30
1.2.1. Oxidación iniciada por radicales libres .....	30
1.2.2. Oxidación por formación de oxígeno singlete.....	31
1.2.3. Transferencia de átomos de oxígeno (TAO) .....	32
<b>1.3. OXIDACIÓN CON COMPLEJOS DE MOLIBDENO</b> .....	33
1.3.1. Las molibdeno-enzimas y su papel en la TAO .....	33
1.3.2. Complejos oxo-, peroxo- y dioxo-Mo(VI) .....	34
1.3.3. Heterogenización de las unidades activas dioxo-Mo(VI) .....	37
1.3.4. Sistemas híbridos MoO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	38
<b>1.4. OXIDACIÓN DE TERPENOS</b> .....	40
1.4.1. Oxidación del α-pineno .....	40
<b>CAPÍTULO 2. ÓXIDO DE TITANIO NANOESTRUCTURADO</b> .....	43
<b>2.1. MATERIALES NANOESTRUCTURADOS</b> .....	44
2.1.1. Nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	44
2.1.2. Métodos de preparación de los NNT.....	45
<b>2.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	46
2.2.1. Preparación de los nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	46
2.2.2. Caracterización de los nanotubos de TiO <sub>2</sub> .....	47
<b>2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	47
2.3.1. Análisis DRX.....	47
2.3.2. Análisis Raman.....	49
2.3.3. Análisis SEM.....	49

2.3.4. Fisorción de nitrógeno .....	52
2.3.5. Absorción UV-Vis RD.....	54

**CAPÍTULO 3. DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE GRUPOS HIDROXILO EN EL TiO<sub>2</sub> ..... 56**

<b>3.1. DENSIDAD DE GRUPOS HIDROXILO .....</b>	<b>57</b>
3.1.1. Densidad de grupos titanol (Ti-OH).....	57
<b>3.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>59</b>
3.2.1. Análisis IR-PAS .....	59
3.2.2. Procedimiento de sililación.....	60
3.2.3. Análisis termogravimétrico .....	60
3.2.4. Análisis Karl-Fisher .....	61
3.2.5. Determinación de los PAD's .....	61
<b>3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>62</b>
3.3.1. Deshidratación .....	63
3.3.2. Reacción de sililación .....	65
3.3.3. Análisis TGA.....	69
3.3.4. Determinación de los PAD's .....	71

**CAPÍTULO 4. FUNCIONALIZACIÓN DEL TiO<sub>2</sub> CON UN COMPLEJO DE DIOXO-MOLIBDENO(VI) ..... 73**

<b>4.1. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS .....</b>	<b>74</b>
<b>4.2. MÉTODOS DE HETEROGENIZACIÓN.....</b>	<b>74</b>
4.2.1. Fisorción de la especie activa.....	74
4.2.2. Encapsulación .....	75
4.2.3. Anclaje covalente.....	75
<b>4.3. INMOVILIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS MoO<sub>2</sub> EN LAS MATRICES DE TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>75</b>
<b>4.4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>78</b>
4.4.1. Análisis instrumental .....	78

4.4.2. Método A (anclaje del complejo sililado en el TiO <sub>2</sub> ).....	78
4.4.3. Preparación del 4,4'-dicarbotrimetilsililato-2,2'-bipiridina .....	79
4.4.4. Preparación del MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -4,4'-dicarbotrimetilsilil-2,2'-bipiridina .....	79
4.4.5. Anclaje covalente del complejo MoO <sub>2</sub> sililado sobre el TiO <sub>2</sub> .....	80
4.4.6. Método B (preparación del complejo sobre el TiO <sub>2</sub> sililado).....	80
4.4.7. Reacción de sililación del TiO <sub>2</sub> .....	81
4.4.8. Reacción del ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico con el TiO <sub>2</sub> trimetilsililado.....	81
4.4.9. Reacción entre el MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> y el ligando anclado 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/TiO <sub>2</sub> .....	81
<b>4.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>81</b>
4.5.1. Método A (anclaje del complejo sililado en el TiO <sub>2</sub> ).....	81
4.5.2. Anclaje covalente por el método A.....	84
4.5.3. Método B (preparación del complejo sobre el TiO <sub>2</sub> sililado) .....	88
4.5.4. Determinación de la cantidad de complejo MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ln anclado sobre el TiO <sub>2</sub> .....	92
<b>CAPÍTULO 5. REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE ÁTOMOS DE OXÍGENO.....</b>	<b>95</b>
<b>5.1. OXIDACIÓN FOTO-CATALÍTICA DE α-PINENO .....</b>	<b>96</b>
<b>5.2. FORMACIÓN FOTOESTIMULADA DE LAS ESPECIES OXIDATIVAS INTERMEDIARIAS SUPEROXO Y PEROXO-MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ln/TiO<sub>2</sub> CON OXÍGENO MOLECULAR .....</b>	<b>96</b>
<b>5.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>98</b>
5.3.1. Reacciones de foto-oxidación con complejos de dioxo-molibdeno(VI) soportados sobre TiO <sub>2</sub> .....	98
5.3.2. Foto-oxidación de α-pineno .....	98
5.3.3. Influencia de las propiedades texturales del soporte .....	99
5.3.4. Evaluación de la estabilidad de los catalizadores MoO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> .....	99
5.3.5. Formación de las especies oxidativas intermediarias superoxo y peroxo-MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ln/TiO <sub>2</sub> .....	99
<b>5.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>100</b>
5.4.1. Foto-oxidación de α-pineno .....	100
5.4.2. Influencia de las propiedades texturales del soporte .....	105

5.4.3. Evaluación de la estabilidad de los catalizadores $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ .....	106
5.4.4. Formación de las especies oxidativas intermediarias superoxo y peroxo- $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}/\text{TiO}_2$ .....	106
<b>6. CONCLUSIONES</b> .....	<b>114</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>116</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>127</b>

## Lista de Figuras

	<b>Pág.</b>
<b>Figura 1.</b> Catalizadores homogéneos preparados con diferentes ligandos. ....	35
<b>Figura 2.</b> Generación del flujo electrónico desde el $\text{TiO}_2$ hacia la unidad $\text{Mo=O}$ . .....	38
<b>Figura 3.</b> Cadena de producción de derivados importantes del $\alpha$ -pineno. ....	41
<b>Figura 4.</b> Patrones DRX de a) $\text{TiO}_2$ NP, b) $\text{TiO}_2$ NT(P-25) y c) $\text{TiO}_2$ NT(NP). ...	48
<b>Figura 5.</b> Espectro Raman de a) $\text{TiO}_2$ NP, b) $\text{TiO}_2$ NT(P-25) y c) $\text{TiO}_2$ NT(NP). .....	49
<b>Figura 6.</b> Imágenes SEM de los materiales de partida a) $\text{TiO}_2$ Degussa P-25, b) $\text{TiO}_2$ NP y de los NTs sintetizados con NaOH 10M a c) 2 h y d) 4 h de reacción. ....	50
<b>Figura 7.</b> Imágenes SEM de los NTTs obtenidos a partir de a) $\text{TiO}_2$ Degussa P-25 y b) $\text{TiO}_2$ NP. ....	51
<b>Figura 8.</b> Isotherma de adsorción-desorción de $\text{N}_2$ , b) distribución de tamaño de poro de los nanotubos $\text{TiO}_2$ NT(P-25) y $\text{TiO}_2$ NT(NP). .....	52
<b>Figura 9.</b> Espectro UV-Vis RD del $\text{TiO}_2$ NP, $\text{TiO}_2$ NT(P-25) y $\text{TiO}_2$ NT(NP). ....	54
<b>Figura 10.</b> Agentes sililantes usados en la sililación de los diferentes $\text{TiO}_2$ . ....	60
<b>Figura 11.</b> Espectro IR-PAS de los diferentes soportes sin deshidratar. ....	62
<b>Figura 12.</b> Tipos de grupos $-\text{OH}$ presentes en la superficie del $\text{TiO}_2$ . ....	63
<b>Figura 13.</b> Espectro IR-PAS de los diferentes $\text{TiO}_2$ después de tratamiento térmico a $100^\circ\text{C}$ durante a) 24 y b) 48 horas en vacío. ....	64
<b>Figura 14.</b> Espectro IR-PAS de los diferentes soportes de $\text{TiO}_2$ después de 24 horas de sililación con HMDS. ....	66

<b>Figura 15.</b> Espectro IR-PAS de los diferentes soportes de TiO <sub>2</sub> después de 48 horas de sililación con HMDS. ....	68
<b>Figura 16.</b> Espectro IR-PAS de los diferentes soportes de TiO <sub>2</sub> después de 48 horas de sililación con NTSA. ....	69
<b>Figura 17.</b> Distribución de afinidad protónica en función del pH para los diferentes soportes de TiO <sub>2</sub> . ....	72
<b>Figura 18.</b> Conexión covalente entre el soporte y el ligando por medio del conjunto ligando – conector. ....	76
<b>Figura 19.</b> Espectro IR-Pas del ligando (1), el ligando sililado (2) y el complejo sililado (3), siguiendo el método A. ....	82
<b>Figura 20.</b> Espectro RMN <sup>13</sup> C-CP-MAS del ligando (1), el ligando sililado (2) y el complejo sililado (3), siguiendo el método A. ....	84
<b>Figura 21.</b> Espectro IR-Pas del complejo MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ln anclado covalentemente sobre los diferentes TiO <sub>2</sub> mediante el método A. ....	85
<b>Figura 22.</b> Espectro Raman del complejo MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ln sililado (3) anclado covalentemente sobre los diferentes TiO <sub>2</sub> mediante el método A. ....	86
<b>Figura 23.</b> Espectro UV-Vis-RD del complejo MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ln anclado covalentemente sobre los diferentes TiO <sub>2</sub> mediante el método A. ....	87
<b>Figura 24.</b> Espectro RMN <sup>13</sup> C-CP-MAS del complejo MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ln anclado covalentemente sobre los diferentes TiO <sub>2</sub> mediante el método A. ....	88
<b>Figura 25.</b> Espectro IR-Pas del ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico anclado covalentemente sobre los diferentes TiO <sub>2</sub> siguiendo el método B. ....	89
<b>Figura 26.</b> Espectro IR-Pas del complejo MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ln anclado covalentemente sobre los diferentes TiO <sub>2</sub> mediante el método B. ....	90
<b>Figura 27.</b> Espectro Raman del complejo MoO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ln anclado covalentemente sobre los diferentes TiO <sub>2</sub> mediante el método B. ....	91

<b>Figura 28.</b> Espectro UV-Vis-RD del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}$ anclado covalentemente sobre los diferentes $\text{TiO}_2$ mediante el método B. ....	91
<b>Figura 29.</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ -CP-MAS del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ anclado covalentemente sobre los diferentes $\text{TiO}_2$ mediante el método B. ....	92
<b>Figura 30.</b> Perfil termogravimétrico del sistema $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/ $\text{TiO}_2$ obtenido por el método A. ....	93
<b>Figura 31.</b> Formación de óxido de $\alpha$ -pineno con el sistema $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}/\text{TiO}_2$ obtenido por a) el método A y b) por el método B. ....	102
<b>Figura 32.</b> Formación de óxido de $\alpha$ -pineno en reacciones continuas con el sistema $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}/\text{TiO}_2$ obtenido por a) el método A y b) por el método B. .	103
<b>Figura 33.</b> Formación de óxido de $\alpha$ -pineno en reacciones continuas con cantidades equimolares del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}$ anclado sobre el $\text{TiO}_2$ por el método A. ....	105
<b>Figura 34.</b> Reactividad de los complejos peroxo-Mo y superoxo-Mo. ....	107
<b>Figura 35.</b> Reactividad del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}_2/\text{TiO}_2$ . ....	108
<b>Figura 36.</b> Reactividad del sistema $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}_2/\text{TiO}_2$ empleando simultáneamente: tetralina y benzaldehído en a) ciclos c) continuo y trifenilfosfina y cloruro de tetrafenilfosfonio en b) ciclos y d) continuo. ....	109
<b>Figura 37.</b> a) seguimiento al sistema $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}_2/\text{TiO}_2$ por espectroscopía IR b) Espectros IR del sistema $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}_2/\text{TiO}_2$ reducido y reoxidado. ....	111
<b>Figura 38.</b> Espectro Raman del $\text{TiO}_2$ Degussa P-25, $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}/\text{TiO}_2$ "fresco", reducido, reoxidado y después de 4h de reacción. ....	112

## Lista de Tablas

	<b>Pág.</b>
<b>Tabla 1.</b> Reacciones de oxidación de interés industrial. ....	27
<b>Tabla 2.</b> Propiedades texturales de los nanotubos de TiO <sub>2</sub> . ....	53
<b>Tabla 3.</b> Determinación de grupos hidroxilo totales y funcionalizables. ....	70
<b>Tabla 4.</b> Determinación de agua fisisorbida en los diferentes soportes. ....	71
<b>Tabla 5.</b> Cuantificación de sitios –OH de los diferentes TiO <sub>2</sub> mediante los PAD's.....	72
<b>Tabla 6.</b> Vibraciones observadas en el espectro IR-PAS de los compuestos.....	83
<b>Tabla 7.</b> Concentración de complejo MoO <sub>2</sub> anclado sobre el TiO <sub>2</sub> .....	94
<b>Tabla 8.</b> Reacciones blanco en la foto-oxidación de α-pineno. ....	100
<b>Tabla 9.</b> Foto-oxidación continua de α-pineno con oxígeno y radiación.....	104
<b>Tabla 10.</b> Reuso del sistema MoO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> NT (NP)-A en la oxidación de α-pineno.....	106

## Listado de Esquemas

	<b>Pág.</b>
<b>Esquema 1.</b> Producción de óxido de etileno utilizando el proceso de deshidrocloración alcanina.....	28
<b>Esquema 2.</b> Producción de óxido de propileno mediante el método Halcon. ...	29
<b>Esquema 3.</b> Oxidación de olefinas mediante el proceso Shell. ....	29
<b>Esquema 4.</b> Oxidación de ciclohexeno iniciada por la formación de radicales $O^{\cdot-}$ .....	31
<b>Esquema 5.</b> Oxidación de propeno con $O_2$ – estimulado por altas temperaturas.....	32
<b>Esquema 6.</b> Oxidación foto-sensibilizada de $\alpha$ -pineno. ....	32
<b>Esquema 7.</b> Oxidación catalítica empleando MTO y peróxido de hidrógeno. ...	33
<b>Esquema 8.</b> Mecanismo de TAO propuesto por a) Mimoun y b) Sharpless. ...	34
<b>Esquema 9.</b> Reacciones TAO con diferentes complejos de Mo(VI). ....	36
<b>Esquema 10.</b> Reacciones TAO desde complejos $MoO_2$ con ligandos isotiocinato y ácido nicotínico hacia la trifenilfosfina.....	36
<b>Esquema 11.</b> Heterogenización de los complejos de dioxo-Mo(VI) sobre el $TiO_2$ . ....	37
<b>Esquema 12.</b> TAO hacia olefinas con el catalizador $MoO_2Cl_2Ln/TiO_2$ en reacciones de largo tiempo. ....	39
<b>Esquema 13.</b> Oxidación de $\alpha$ -pineno en presencia de MTO. ....	41
<b>Esquema 14.</b> Reacción de siliación del $TiO_2$ con HMDS. ....	65
<b>Esquema 15.</b> Formación de enlace covalente entre el soporte y el ligando. ...	75

<b>Esquema 16.</b> Anclaje covalente sobre el $\text{TiO}_2$ asistido por derivados trimetilsililados. ....	77
<b>Esquema 17.</b> Anclaje covalente por método A del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ -(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico) sobre $\text{TiO}_2$ .....	79
<b>Esquema 18.</b> Anclaje covalente por el método B del complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ -(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico) sobre $\text{TiO}_2$ .....	80
<b>Esquema 19.</b> Rutas de oxidación del $\alpha$ -pineno. ....	101
<b>Esquema 20.</b> Esquema propuesto para el ciclo catalítico del sistema $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}_2/\text{TiO}_2$ en ciclos de $\text{N}_2$ y radiación y $\text{O}_2$ en oscuridad. ....	113

## Lista de Abreviaturas

<b>Mo=O</b>	Unidad molibdeno-oxígeno
<b>MoO<sub>2</sub></b>	Centro activo dioxo-molibdeno
<b>MoO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub></b>	Sistema híbrido
<b>TAO</b>	Transferencia de átomos de oxígeno
<b>TBHP</b>	Terbutilhidroperóxido
<b>DMSO</b>	Dimetilsulfóxido
<b>PPh<sub>3</sub></b>	Trifenilfosfina
<b>Ln</b>	Ligando orgánico
<b>(e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>)</b>	Par electrón/hueco
<b>MoO<sub>2</sub> libre</b>	Dioxo-complejo de Mo(VI) sin anclar
<b>TiO<sub>2</sub> P25</b>	Óxido de Titanio Degussa P-25
<b>TiO<sub>2</sub> HT-400</b>	Óxido de Titanio preparado en condiciones hidrotérmicas
<b>TiO<sub>2</sub> SC-150</b>	Óxido de Titanio preparado bajo CO <sub>2</sub> supercrítico
<b>TiO<sub>2</sub> NP</b>	Óxido de Titanio nanopolvo
<b>TiO<sub>2</sub> NT(P-25)</b>	Óxido de Titanio nanotubular obtenido a partir del P-25
<b>TiO<sub>2</sub> NT(NP)</b>	Óxido de Titanio nanotubular obtenido a partir del NP
<b>OH<sub>a</sub></b>	Grupo hidroxilo aislado
<b>OH<sub>g</sub></b>	Grupo hidroxilo geminal
<b>OH<sub>pH</sub></b>	Grupo hidroxilo puente de hidrógeno
<b>BTMSU</b>	Bis-trimetilsilil-urea
<b>HMDS</b>	1,1,1,3,3,3-hexametildisilazano
<b>NTSA</b>	N-trimetilsilil(acetamida)
<b>IR-PAS</b>	Espectroscopía Infrarroja fotoacústica
<b>UV-vis RD</b>	Radiación ultravioleta-visible de reflectancia difusa
<b>RMN-CP/MAS</b>	RMN de sólidos con giro al ángulo mágico con polarización cruzada.

## RESUMEN

**TÍTULO:** ESTUDIO DEL GRADO DE FUNCIONALIZACIÓN DEL TiO<sub>2</sub> EN EL ANCLAJE COVALENTE DE UN COMPLEJO DE DIOXO MOLIBDENO \*

**AUTOR:** MARTÍNEZ QUIÑONEZ, Henry \*\*

**PALABRAS CLAVES:** Complejos de dioxomolibdeno, óxido de titanio, grupos hidroxilo, funcionalización superficial, oxidación selectiva.

### RESUMEN

Los complejos de dioxo-molibdeno soportados en el TiO<sub>2</sub> son capaces de promover la oxidación selectiva de arilalcanos y olefinas empleando oxígeno molecular y radiación UV-Vis. Sin embargo, la concentración del complejo soportado tiende a ser baja, lo que afecta consecuentemente su actividad. Dicho anclaje de los complejos de Mo se lleva a cabo a través de los grupos hidroxilo superficiales del TiO<sub>2</sub>, por lo tanto, la cantidad de complejo soportado depende de la concentración, distribución y accesibilidad de los grupos –OH, que a su vez dependen del método de preparación del soporte. En el presente trabajo se estudió la influencia de la densidad de grupos hidroxilo de diferentes tipos de TiO<sub>2</sub> en el anclaje covalente del complejo dioxo-dicloro-(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato) encontrando que una mayor cantidad de grupos –OH, generan una mayor cantidad de unidades dioxo-Mo soportadas. De este modo resultó beneficiosa la preparación de TiO<sub>2</sub> nanotubular, el cual al poseer una alta densidad de grupos hidroxilo, permitió anclar una mayor cantidad de complejo MoO<sub>2</sub>.

A su vez, este aumento en la cantidad de unidades dioxo-Mo permitió mejorar considerablemente las propiedades foto-catalíticas del sistema en la oxidación selectiva del  $\alpha$ -pineno, lo cual se vio reflejado en un aumento aproximado del 20 % en la conversión del sustrato, conservando la selectividad de la Transferencia de Átomos de Oxígeno.

---

\* Trabajo de investigación de Maestría en Química

\*\* Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Directores: Dr. Fernando Martínez Ortega, Dr. Edgar Páez-Mozo.

## ABSTRACT

**TITLE:** STUDY OF TiO<sub>2</sub> FUNCTIONALIZATION DEGREE IN THE COVALENT ANCHORING OF A DIOXO-MOLYBDENUM COMPLEX \*

**AUTHOR:** MARTÍNEZ QUIÑONEZ, Henry\*\*

**KEY WORDS:** Dioxomolybdenum complexes, titanium dioxide, hydroxyl groups, surface functionalization, selective oxidation.

### ABSTRACT

Dioxo-molybdenum complexes supported on TiO<sub>2</sub> are capable of promoting the selective oxidation of arylalkanes and olefins using molecular oxygen and UV-Vis radiation. However, the concentration of the complex supported tends to be low, which consequently affects its activity. Such anchoring of Mo complexes is carried out through the surface hydroxyl groups of the TiO<sub>2</sub>, therefore, the amount of complex supported depends on the concentration, distribution and accessibility of the -OH groups, which depends on the support preparation method. In this work we studied the influence of the hydroxyl groups density of different TiO<sub>2</sub> in the covalent attachment of the complex dioxo-dichloro (2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylate), finding that a greater amount of -OH, generate a larger amount of units dioxo-Mo supported. Thus proved beneficial preparation of nanotubular TiO<sub>2</sub>, which by having a high density of hydroxyl groups allowed a greater amount of MoO<sub>2</sub> complex anchored.

At the same time, this increase in the number of dioxo-Mo units allowed enhance greatly the photo-catalytic properties of the system in the selective oxidation of  $\alpha$ -pinene, which was reflected in an increase of approximately 20% in the substrate conversion, retaining the selectivity of the Oxygen Atom Transfer.

---

\* Graduate research work to obtain the degree of Master in Chemistry

\*\*Faculty of Sciences. Chemistry Department. Advisors: Dr. Fernando Martínez Ortega, Dr. Edgar Páez-Mozo.

## ***INTRODUCCIÓN***

## INTRODUCCIÓN

La oxidación aeróbica selectiva de compuestos orgánicos en condiciones sostenibles y ambientalmente amigables es una de las reacciones más ampliamente investigadas. En la actualidad existen numerosas rutas de oxidación, que en su mayoría emplean catalizadores homogéneos, heterogéneos y en una menor proporción se emplean sistemas biológicos. Sin embargo, a pesar de que el número de metodologías aumenta, aún permanecen algunos problemas asociados al desarrollo de éstos catalizadores como lo son la conversión, estabilidad y el uso de oxidantes limpios y no tóxicos, ya que aún se siguen empleando agentes oxidantes en cantidades estequiométricas generándose productos secundarios que en la mayoría de los casos son contaminantes (Baiker & Mallat, 2013).

El uso de oxígeno molecular en condiciones suaves de reacción se ha convertido en un desafío tecnológico, especialmente en las reacciones de oxidación selectiva. En la naturaleza la transferencia de átomos de oxígeno (TAO) se realiza a través de las molibdeno-enzimas, las cuales poseen la unidad activa dioxo-Mo. En este sentido se han preparado numerosos catalizadores bioinspirados de dioxo-Mo y se han evaluado en la oxidación selectiva de compuestos orgánicos en fase homogénea, mostrando una alta actividad y selectividad. Sin embargo, aún se presentan problemas de desactivación y recuperación del catalizador así como su inestabilidad en altas temperaturas, lo cual impide su aplicación a escala industrial. Por lo tanto, hay una creciente necesidad en desarrollar nuevas metodologías que permitan diseñar sistemas catalíticos con una alta estabilidad y selectividad.

La estrategia de la inmovilización covalente de catalizadores homogéneos sobre soportes sólidos inorgánicos ha mostrado un reciente crecimiento dado que permite combinar las ventajas de los catalizadores homogéneos (alta actividad y selectividad) con la fácil separación y recuperación que presentan los sistemas heterogéneos. Buscando un incremento en la estabilidad de los sistemas homogéneos, en nuestro laboratorio previamente se ha estudiado la inmovilización de complejos de dioxo-Mo sobre diferentes matrices inorgánicas,

encontrándose que el soporte evita la desactivación del catalizador por la formación de los dímeros  $\text{Mo}^{(V)}\text{-O-Mo}^{(V)}$ . Adicionalmente, las propiedades semiconductoras del  $\text{TiO}_2$  han permitido usar directamente  $\text{O}_2$  como agente oxidante, en foto-oxidaciones de arilalcanos usando radiación UV-Vis como fuente de activación (Páez et al., 2008).

La inmovilización de los complejos de molibdeno sobre el  $\text{TiO}_2$  se ha llevado a cabo empleando diferentes rutas (Van Heetvelde et al., 2013). Particularmente, en nuestro laboratorio se ha desarrollado un nuevo método de funcionalización de los grupos hidroxilo en el  $\text{TiO}_2$ , lo cual ha permitido la heterogenización de complejos de molibdeno usando como ligandos puente bipyridinas y bipyrazoles. La actividad de estos sistemas se ha evaluado en la TAO hacia compuestos como fosfinas, arilalcanos y olefinas en presencia de  $\text{O}_2$  y radiación UV-Vis.

A pesar de los resultados favorables obtenidos hasta el momento, uno de los mayores desafíos en este tipo de sistemas heterogéneos es lograr aumentar la cantidad de unidades activas soportadas al  $\text{TiO}_2$  y con ello aumentar el grado de conversión de estos sistemas catalíticos de oxidación con el fin de buscar aplicaciones industriales en el sector de la oxidación selectiva.

Con base en lo anterior y con el propósito de desarrollar nuevos catalizadores que puedan ser usados en la oxidación selectiva de olefinas, en el presente trabajo se propuso evaluar el grado de funcionalización del  $\text{TiO}_2$  con un complejo de dioxo-molibdeno, para lo cual fue necesario determinar la concentración de grupos hidroxilo en el  $\text{TiO}_2$ , evaluar y mejorar las condiciones del anclaje del complejo y finalmente evaluar su actividad en reacciones de TAO.

En el **capítulo 1** se presenta una breve recopilación de los métodos tradicionales de oxidación utilizados a nivel industrial en la oxidación de olefinas, así como las nuevas metodologías que involucran la activación y uso del oxígeno molecular como oxidante suave en reacciones de oxidación. Asimismo, se describe la evolución de los complejos de molibdeno y su avance hacia el desarrollo de los nuevos sistemas  $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ .

Gracias a su alta área superficial y por lo tanto mayor cantidad de sitios activos, las diferentes formas de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado han sido utilizadas en diferentes aplicaciones. De esta manera, en el **capítulo 2** se describe la síntesis y caracterización de nanotubos de TiO<sub>2</sub> mediante un método hidrotérmico. La caracterización de los nanotubos se realizó mediante DRX, Raman, UV-Vis (RD) y la morfología de la superficie mediante análisis SEM.

En el **capítulo 3** se muestran los resultados relacionados con la determinación de los grupos titanol (Ti-OH) en los diferentes soportes. Los grupos hidroxilo fueron clasificados como hidroxilo totales y funcionalizables y se cuantificaron mediante análisis TGA y titulación química, respectivamente. Igualmente, se describen los factores que se estudiaron para aumentar la cantidad de grupos hidroxilo funcionalizados. La sililación de los grupos -OH se verificó a través de espectroscopía IR-PAS.

Más adelante, en el **Capítulo 4** se presentan los resultados obtenidos en la síntesis del complejo de dioxo-Mo con ligandos bipyridínicos y su caracterización molecular y espectroscópica. Igualmente, se describen las dos metodologías empleadas en la funcionalización del TiO<sub>2</sub>, así como las variables que se tuvieron en cuenta en el proceso de anclado. Esta metodología está basada en reacciones de transesterificación entre los grupos carboxílicos del ligando y los grupos hidroxilo del TiO<sub>2</sub>. La formación del enlace covalente se evidenció mediante espectroscopía Infrarroja y Resonancia Magnética Nuclear <sup>13</sup>C en estado sólido (RMN-CP/MAS).

La actividad catalítica de los sistemas híbridos MoO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> fue evaluada en la oxidación selectiva del α-pineno. En el **capítulo 5** se presentan los resultados de oxotransferencia hacia el α-pineno, usando condiciones ambientalmente aceptables, enmarcadas dentro del contexto de la química verde, bajo condiciones suaves de presión y temperatura y utilizando oxígeno como agente oxidante. De igual forma, se propone una elucidación del mecanismo a través del cual ocurre la reoxidación del centro activo de Mo<sup>IV</sup>=O en presencia de O<sub>2</sub> mediante reacciones nucleofílicas y electrofílicas.

***CAPÍTULO 1***  
***ASPECTOS GENERALES***

## 1.1. MÉTODOS TRADICIONALES DE OXIDACIÓN

A la fecha, las reacciones de oxidación selectiva representan una gran parte de los procesos de producción de compuestos orgánicos de uso masivo, como se observa en la tabla 1 donde se muestran algunos productos de interés industrial obtenidos mediante la oxidación de olefinas. Sin embargo, aún existen muchas limitaciones y deficiencias sobre estos procesos, relacionadas con el uso de agentes oxidantes “exóticos” (en la mayoría de los casos en cantidades estequiométricas), recuperación y reuso del catalizador.

**Tabla 1.** Reacciones de oxidación de interés industrial (Urruchurto, 2014).

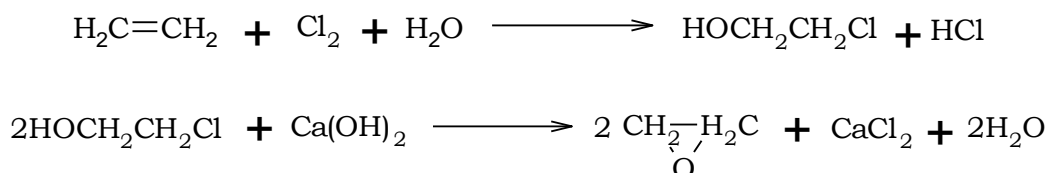
Reactivo	Producto de Interés	Catalizador	Agente Oxidante	Problema Principal
Estireno	Óxido de estireno	MOF-525-Mn	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Requiere isobutiraldehído (Brown et al., 2015)
Etilbenceno	Benzaldehído Acetofenona	MnO <sub>2</sub> α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> MnO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	TBHP/O <sub>2</sub>	130 °C/bajas conversiones (Lv et al., 2015)
Etileno	Óxido de etileno	Ag-Cu/α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Baja selectividad (Jayamurthy et al., 2014)
Propileno	Óxido de propileno	Ag-Cu/TiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Bajas conversiones y baja selectividad (Kalyoncu et al., 2015)
Limoneno	Óxido de limoneno	IndMo(CO) <sub>3</sub> Me	TBHP	Difícil separación del producto deseado (Abrantes et al., 2011)
Canfeno	Óxido de canfeno	MTO	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> UHP	Difícil separación del producto deseado (Michel, et Al., 2013)
α-pineno	Verbenona epoxipinano	Co(base Schiff)- MOR	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> TBHP UHP	Bajas conversiones por formación del diol como subproducto (Lu et al., 2015)

En los últimos años, la industria química tradicional ha empezado a reemplazar los procesos ambientalmente inaceptables por oxidaciones catalíticas mucho más limpias. La oxidación selectiva por vía catalítica ha permitido convertir los productos derivados del petróleo en productos con un mayor valor agregado en química fina. El desafío actual de la química verde es usar oxidantes suaves como el oxígeno molecular o el aire, empleando catalizadores de fácil recuperación y usando solventes no tóxicos (Tarasova et al., 2014).

A continuación se citan algunos de los procesos más comunes para la producción de compuestos oxigenados a partir de olefinas a nivel industrial:

### 1.1.1. Deshidrocloración alcalina

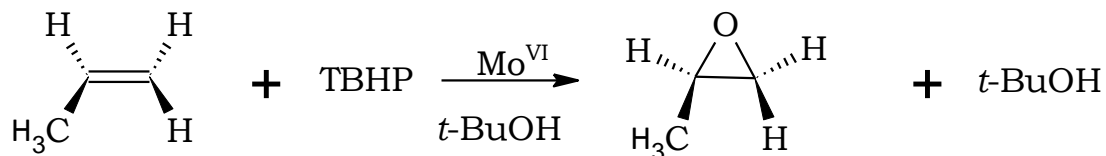
Durante los últimos 100 años, los procesos de oxidación estequiométrica, como la epoxidación de alquenos por perácidos y la preparación de epóxidos por deshidrocloración alcalina de clorhidrinas han sido ampliamente usados (esquema 1) (Sebastian et al., 2006). Sin embargo, tales procesos estequiométricos presentan varias desventajas como el costo de los reactivos y la generación de grandes cantidades de subproductos.



**Esquema 1.** Producción de óxido de etileno utilizando el proceso de deshidrocloración alcalina.

### 1.1.2. Proceso Halcon para la epoxidación de propileno

El proceso Halcon ha sido una de las invenciones más importantes en la aplicación industrial de la catálisis homogénea (esquema 2). En 1967, fue patentada por industrias Halcon la epoxidación de propileno en fase homogénea usando *t*-BuOH como solvente (y agente oxidante) a 120 °C y 40 bar de presión usando un catalizador de Mo<sup>VI</sup> (Venezia, 2013).

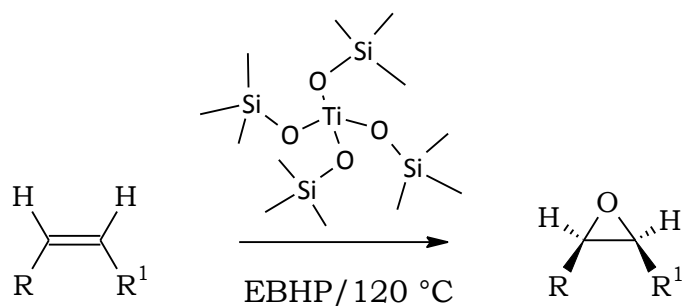


**Esquema 2.** Producción de óxido de propileno mediante el método Halcon.

Sin embargo, el uso de hidroperóxidos implica la producción de una molécula de alcohol por cada molécula de óxido de propileno en la etapa de epoxidación. De hecho se coproduce mucho más alcohol debido a la baja selectividad tanto en la auto-oxidación y como en las reacciones de epoxidación. De igual forma, este tipo de procesos a pesar de ser claramente catalíticos, requieren cantidades estequiométricas de agentes oxidantes.

### 1.1.3. Procesos Halcon/ARCO y Shell

A partir del proceso Halcon se han desarrollado dos nuevas metodologías conocidas como proceso Halcon/ARCO y proceso Shell que emplean etilbencen-hidroperóxido (EBHP) como oxidante, cuya producción se acerca al 33 % de la demanda actual de productos oxigenados (Drees, Hauser, Cokoja, & Kühn, 2013). Las diferencias en este caso son sustanciales y el proceso desarrollado por Shell se destaca por realizar las reacciones en lecho fijo. El EBHP es producido por la autooxidación de etilbenceno a 160 °C, lo que limita a que la conversión no supere el 15% (Campestrini & Tonellato, 2002).



**Esquema 3.** Oxidación de olefinas mediante el proceso Shell.

La epoxidación de propileno, catalizada en el proceso Shell por  $Ti^{IV}$  soportado sobre sílice ( $Ti/SiO_2$ ) y por una sal orgánica soluble de  $Mo^{VI}$  en el proceso de Halcon/ARCO, se opera en fase líquida a 100-120 °C (esquema 3). En ambos casos, el coproducto 1-feniletanol se deshidrata para producir estireno (Clerici & Ingallina, 1993).

Debido al considerable interés que se ha despertado por generar nuevos sistemas catalíticos limpios que operen en condiciones suaves de reacción, se han desarrollado una serie de catalizadores para la oxidación selectiva de olefinas que permiten usar oxígeno molecular como agente oxidante (W. Wu et al., 2015). Sin embargo, la mayoría de estos procesos de oxidación con oxígeno molecular requieren condiciones drásticas de operación para activar al oxígeno molecular.

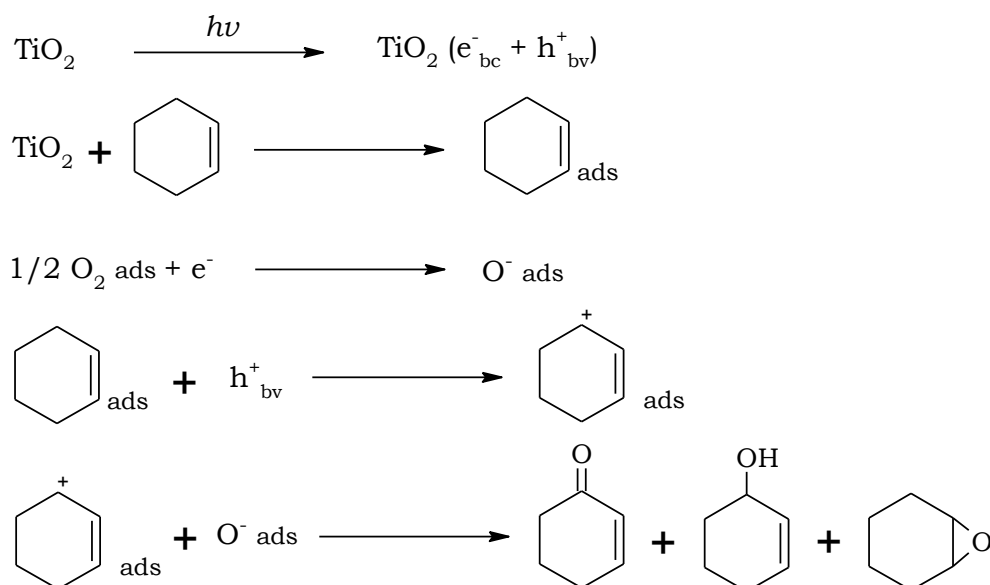
## **1.2. MÉTODOS ALTERNATIVOS DE OXIDACIÓN**

Las nuevas metodologías de oxidación se enfocan en la obtención de productos oxigenados sin formación sustancial de residuos tóxicos (mayor eficiencia atómica) (Colladon et al., 2006), reemplazando oxidantes químicos como *tert*-butil hidroperóxido (TBHP) por  $O_2$  molecular en condiciones suaves de reacción que hacen el proceso más atractivo desde el punto de vista económico y medioambiental (S. a. Hauser, Cokoja, & Kühn, 2013).

En general, los procesos de oxidación que usan oxígeno molecular como agente oxidante “suave” pueden clasificarse según el mecanismo de reacción:

### **1.2.1. Oxidación iniciada por radicales libres**

La oxidación de hidrocarburos iniciada por la presencia de radicales involucra una reacción en cadena. Estos procesos poseen baja quimio- y regio-selectividad debido a la alta reactividad de las especies radicalarias, aunque siguen siendo útiles para sustratos relativamente simples con una única posición reactiva. Un ejemplo común de este tipo de reacciones es la oxidación de ciclohexeno catalizada por  $TiO_2$  (Esquema 4) (Ouidri, Guillard, Caps, & Khalaf, 2010).

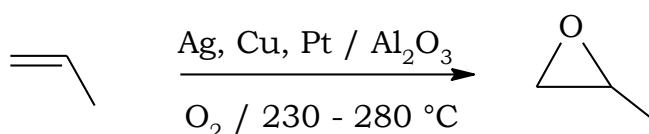


**Esquema 4.** Oxidación de ciclohexeno iniciada por la formación de radicales  $\text{O}^-$ .

### 1.2.2. Oxidación por formación de Oxígeno singlete

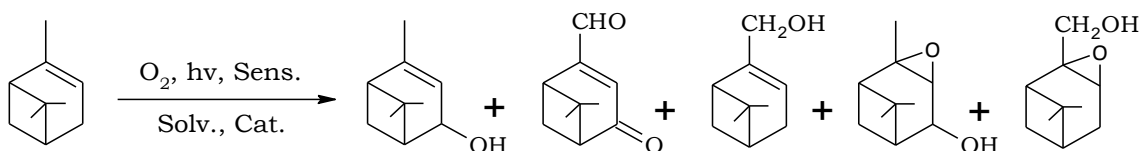
Tal como se ha publicado anteriormente, el uso alternativo de oxígeno molecular como oxidante primario en oxidaciones selectivas conlleva una serie de obstáculos considerables debido a la naturaleza triplete del oxígeno en su estado fundamental, lo que dificulta su reacción con compuestos orgánicos que en su gran mayoría se encuentran en un estado singlete (Foote, 1967). Por lo tanto, es necesario llevar al oxígeno desde su estado basal triplete hasta su primer estado excitado singlete. Experimentalmente se han propuesto varias rutas de activación que incluyen el uso de altas temperaturas o fotosensibilizadores (Kon et al., 2013).

Sin embargo, aquellos procesos catalíticos eficientes en donde se requiere de altas temperaturas para lograr la activación suelen ser altamente peligrosos. Los óxidos de etileno y propileno son producidos por la oxidación directa del etileno y propileno, respectivamente, en un reactor de lecho fijo, multitubular utilizando un catalizador de alúmina impregnado con Plata, Cobre o Platino (esquema 5) (Huber et al, 2013; O'Callaghan, 2014); en este caso, se consigue la activación del  $\text{O}_2$  con temperaturas que oscilan entre los 230 y 280 °C.



**Esquema 5.** Oxidación de propeno con  $\text{O}_2$  – estimulado por altas temperaturas.

Por otra parte, la foto-oxidación sensibilizada ocurre por dos vías bien establecidas: por transferencia de energía y por transferencia de electrones. Desafortunadamente, en muchos casos, las dos rutas de foto-oxidación ocurren simultáneamente. Aunque la oxidación foto-sensibilizada ha encontrado muchas aplicaciones en el campo de la síntesis, el control de la regio- y estereo selectividad son todavía un problema a superar, ya que la selectividad de las reacciones de oxidación no es alta. Un ejemplo de este tipo de activación se da en la oxidación del  $\alpha$ -pineno, en donde el  $\text{O}_2$  es activado mediante el uso de una sal sódica de *tetra*-cloro-*tetra*-iodo fluoresceína irradiada con una lámpara de sodio de alta presión (esquema 6) (You, 2011).



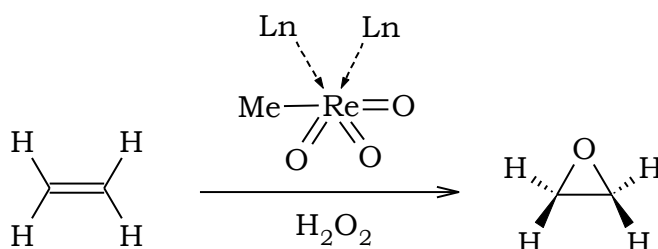
**Esquema 6.** Oxidación foto-sensibilizada de  $\alpha$ -pineno.

### 1.2.3. Transferencia de Átomos de Oxígeno (TAO)

En este caso la transferencia de átomos de oxígeno ocurre desde un dador de oxígeno hacia un sustrato orgánico que es generalmente una olefina. La reacción es catalizada generalmente por complejos mononucleares o multinucleares de metales de transición con ligandos tipo –oxo (Sadhukhan et al., 2014) ó –peroxo (Landaeta & Rodríguez-Lugo, 2015).

Múltiples investigaciones han demostrado que los complejos metal-oxo donan fácilmente un átomo de oxígeno, y se regeneran en la presencia de un agente oxidante (por ejemplo,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o peróxidos orgánicos) (Van Allsburg et al.,

2015). De este grupo de metales se destacan aquellos preparados con Ti, V, Mo, W y Re, con estados de oxidación altos (Punniyamurthy, Velusamy, & Iqbal, 2005). Entre aquellos catalizadores homogéneos más activos en la oxidación de olefinas se encuentran los basados en metiltrioxorenio (MTO), los cuales emplean peróxido de hidrógeno como oxidante (esquema 7) (Romão, Kühn, & Herrmann, 1997).



**Esquema 7.** Oxidación catalítica empleando MTO y peróxido de hidrógeno.

### 1.3. OXIDACIÓN CON COMPLEJOS DE MOLIBDENO

La tendencia de los centros metálicos para conducir reacciones de TAO ha sido observada en el campo de la biología y ha sido explotada en la industria química (Dobbek, 2011). Dentro el amplio número de procesos catalíticos de oxidación selectiva, se destacan aquellos que utilizan complejos de molibdeno, inspirados en su mayoría en las molibdeno-enzimas, las cuales se encargan de realizar la TAO a nivel biológico (Traar et al., 2014).

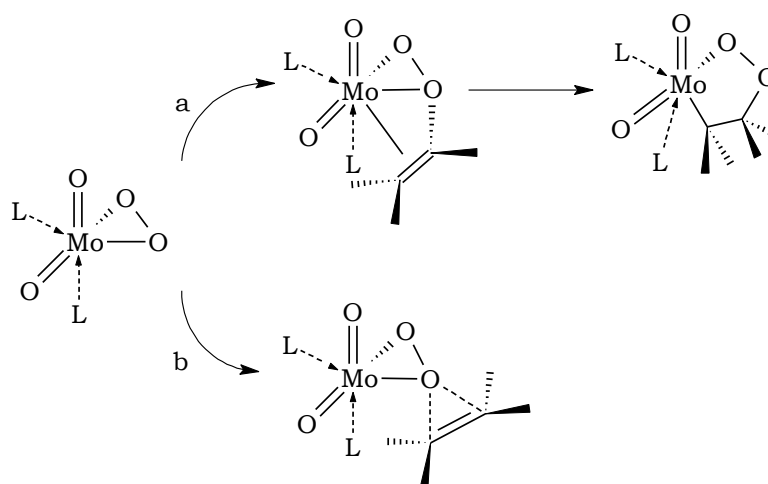
#### 1.3.1. Las molibdeno-enzimas y su papel en la TAO

En la mayoría de los sistemas biológicos, las enzimas involucradas en la TAO presentan centros activos de oxo-molibdeno (Majumdar & Sarkar, 2011; Moradi-Shoeili & Notash, 2013). Teniendo en cuenta la estructura de su centro activo, estas enzimas pueden ser clasificadas en tres familias diferentes, xantina oxidasa, sulfito oxidasa y DMSO reductasa (Hille, Nishino, & Bittner, 2011). La estructura de estas enzimas ha sido caracterizada por DRX (Majumdar & Sarkar, 2011). En todos los casos, el centro de molibdeno mononuclear está coordinado al menos a un grupo terminal –oxo. Hasta el momento la relación estructura–función no ha sido completamente entendida.

Por esta razón gran parte de la síntesis organometálica actual se ha centrado en la preparación de un amplio número de complejos bioinspirados en estos sistemas enzimáticos (Volpe & Mösch-Zanetti, 2012).

### 1.3.2. Complejos oxo-, peroxo- y dioxo-Mo (VI)

Los complejos oxo-, peroxo- y dioxo-Mo(VI) con ligandos de nitrógeno polidentado, azufre y oxígeno se consideran modelos valiosos de sitios activos de diferentes enzimas de molibdeno (Bagherzadeh et al., 2013). Dichos complejos han demostrado ser eficientes en las reacciones de oxidación con una amplia variedad de sustratos, incluyendo la epoxidación de olefinas (Rao et al., 2007), la oxidación de hidrocarburos saturados (Bagherzadeh et al., 2012) y la oxidación de sulfuros (Sheikhshoae et al., 2009).



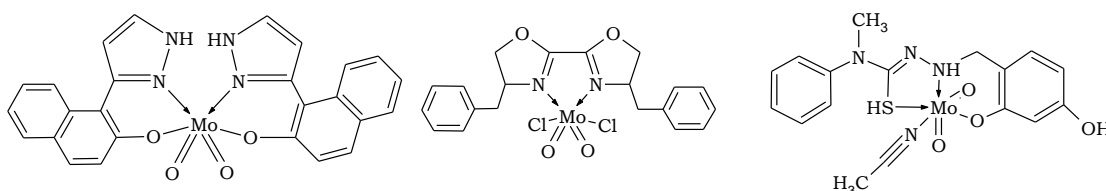
**Esquema 8.** Mecanismo de TAO propuesto por a) Mimoun y b) Sharpless.

En 1970, Mimoun et al. (Mimoun et al., 1970) demostraron el uso de complejos oxo-diperoxo molibdeno(VI) en la epoxidación de olefinas. Los resultados mostraron que los compuestos peroxo de metal podrían ser los responsables intermedios en las reacciones catalíticas para la transferencia de oxígeno. En el mecanismo de Mimoun, la olefina se une al metal, para luego coordinarse al enlace Mo-peroxo. Tras la eliminación reductora del metal-ciclo resultante, se obtienen el óxido del metal y el epóxido (Esquema 8.a). En 1977, Sharpless sugirió un mecanismo alternativo (Esquema 8.b) que implica la transferencia directa de oxígeno del peróxido coordinado a la olefina (Herbert et al., 2012).

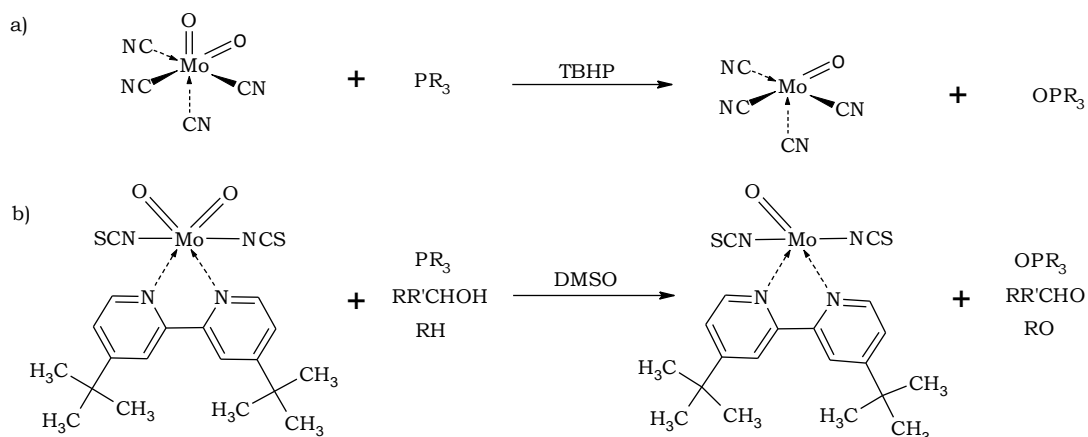
Los complejos de molibdeno han sido ampliamente usados, como catalizadores homogéneos, en procesos de oxidación de compuestos orgánicos. Una de las reacciones industriales más importantes es la epoxidación de propileno para lo cual se emplea un catalizador de Mo(VI) que se genera in situ a partir de  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  con alquilhidroperóxidos como donores de Oxígeno.

Una larga lista de catalizadores homogéneos basados en complejos de dioxo-molibdeno que emplean ligandos tipo bases de Schiff (Sui et al, 2007), arilóxido (Schachner et al., 2012), oxazolona (Brito et al., 2011), amino-bis-fenolato (Lei & Chelamalla, 2013) y tiosemicarbazona (Moradi-Shoeili et al., 2013) (figura 1), entre otros se han empleado en reacciones de oxidación selectiva. En su gran mayoría se emplea el TBHP como agente oxidante, pero todavía existen problemas asociados a su estabilidad junto con la recuperación del catalizador.

**Figura 1.** Catalizadores homogéneos preparados con diferentes ligandos.

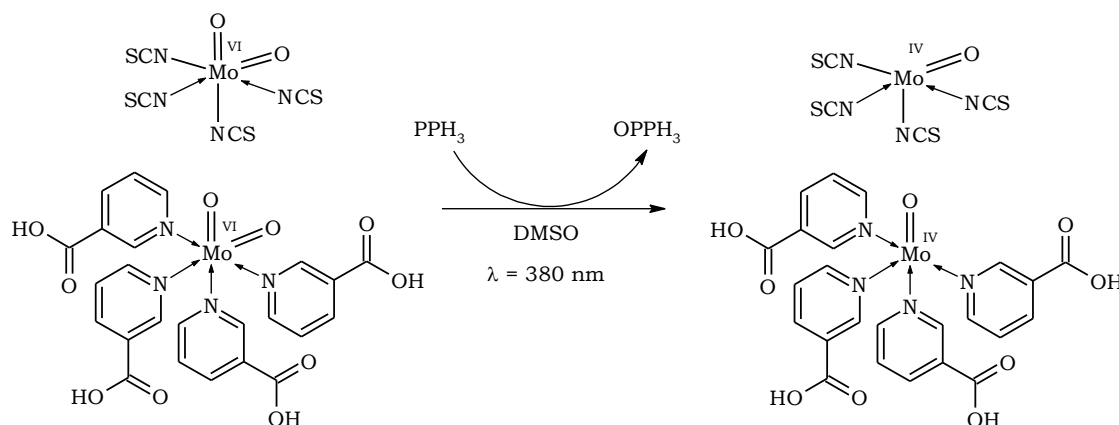


De manera paralela, en nuestro grupo de investigación se ha reportado la síntesis de diversos complejos de molibdeno, en un principio con ligandos tipo ciano (esquema 9.a) (Arzoumanian et al., 2006), los cuales exhiben una habilidad superior en la oxidación de fosfinas comparada con aquellos complejos con ligandos ditiocarbamato. También se han utilizado ligandos electrodonores con sustituyentes voluminosos como piridinas con grupos *tert*-butil en posición *para*- (esquema 9.b) (Arzoumanian et al., 2006). La mayor parte de estos trabajos, han pretendido desarrollar sistemas que permitan simular y estudiar el comportamiento de las enzimas naturales, mediante la síntesis de sus centros activos, unidos a ligandos que actúan como grupos protectores.



**Esquema 9.** Reacciones TAO con diferentes complejos de Mo(VI).

De igual forma se han preparado, caracterizado y evaluado complejos de molibdeno con ligandos tipo tiocianato y ácido nicotínico (esquema 10) (Arzoumanian, 1997), encontrando que estos sistemas tienen la capacidad de transferir átomos de oxígeno desde sus centros de molibdeno hacia la trifenilfosfina, empleando el DMSO como agente oxidante, empleando radiación de 380 nm en condiciones ambientales de presión y temperatura.



**Esquema 10.** Reacciones TAO desde complejos  $\text{MoO}_2$  con ligandos isotiocianato y ácido nicotínico hacia la trifenilfosfina.

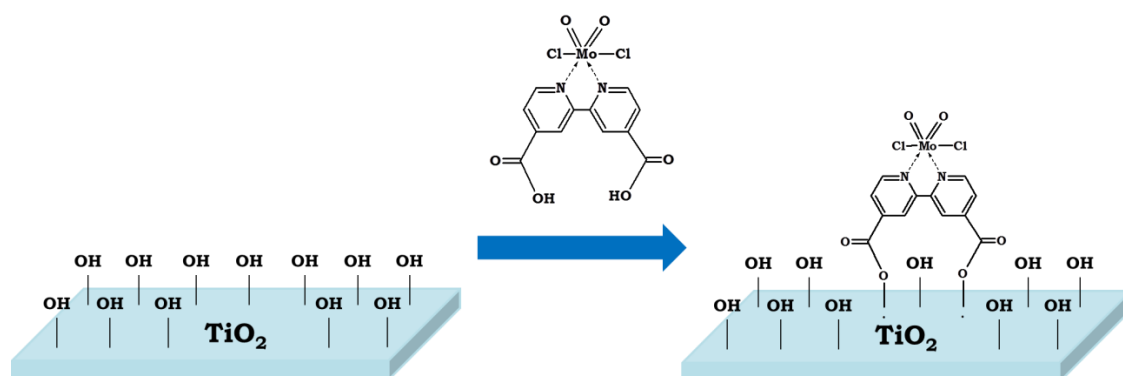
La preparación y evaluación de la actividad de diferentes complejos con una amplia variedad de ligandos ha permitido demostrar que tanto la disminución del carácter iónico como el uso de ligandos voluminosos y electrodonores en la esfera de coordinación del metal generan un incremento en la oxotransferencia.

Sin embargo, el principal inconveniente de estos sistemas es la baja estabilidad de la especie activa, relacionada con la formación de dímeros por la interacción entre los centros metálicos  $\text{Mo}^{(VI)}$  y  $\text{Mo}^{(IV)}$  obteniéndose la especie  $\text{Mo}^V\text{-O-Mo}^V$  (Amarante et al., 2012).

### 1.3.3. Heterogenización de las unidades activas dioxo-Mo (VI)

En contraste a lo observado sobre estos complejos bioinspirados, en la mayoría de las enzimas no se evidencia la formación de éstos dímeros, por el contrario, se observa que es fuertemente favorecida hacia los complejos de molibdeno mononucleares, mostrando que una de las funciones de la estructura proteica es la de prevenir la formación de estas especies.

En el grupo de investigación se logró evitar la formación de estas especies diméricas al soportar los complejos en el óxido de titanio y silica (esquema 11), cuya función principal es prevenir la formación de estas especies inactivas para la oxotransferencia (Arzoumanian, 1998).



**Esquema 11.** Heterogenización de los complejos de dioxo-Mo(VI) sobre el  $\text{TiO}_2$ .

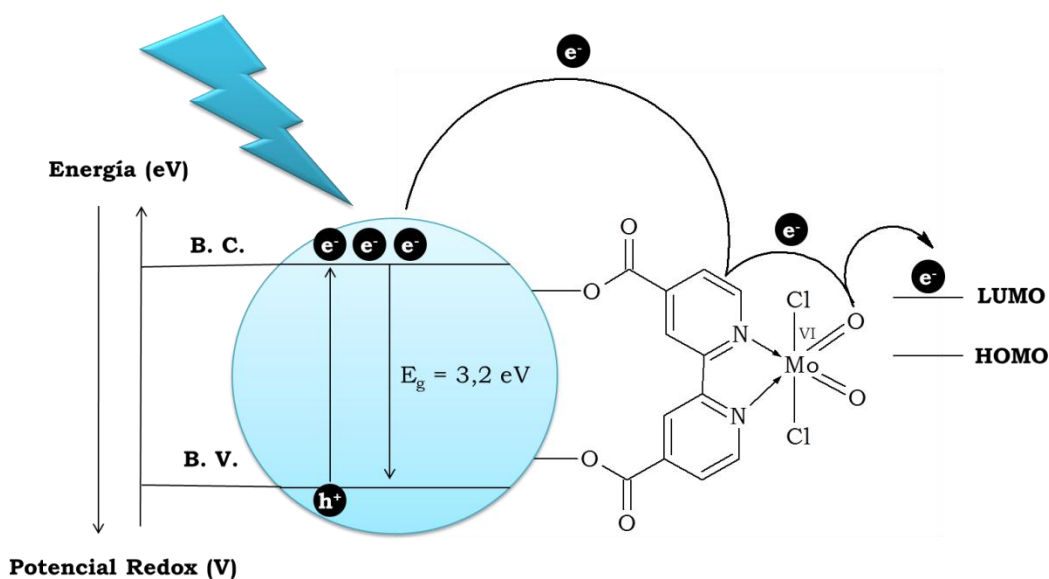
Esta combinación  $\text{MoO}_2$ /soporte ha resultado ventajosa con respecto a la estabilidad y reactividad de estos sistemas, llegando inclusive a niveles catalíticos en la oxotransferencia, pero utilizando donores de oxígeno como sulfóxidos, terbutilhidroperóxidos, peróxido de hidrógeno, etc.

### 1.3.4. Sistemas híbridos MoO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

Entre los diferentes sólidos inorgánicos, el óxido de titanio se destaca como uno de los semiconductores más estudiados, y uno de los más prometedores para la explotación de la energía solar (G. Kim, Lee, & Choi, 2015). El TiO<sub>2</sub> al ser irradiado con fotones cuya energía es igual o superior a la diferencia energética entre sus bandas de valencia y conducción (Band-Gap: 3,2 eV), genera transiciones electrónicas formando pares electrón-hueco ricos en energía en su superficie (Fujishima, Rao, & Tryk, 2000).

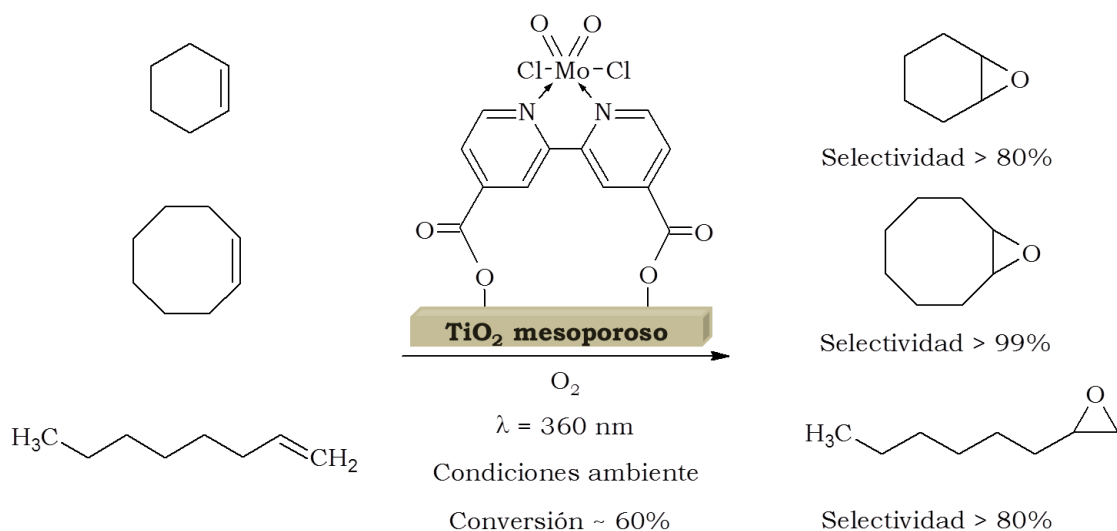
Si se tiene en cuenta que a nivel biológico la activación del oxígeno requiere la existencia de un sistema capaz de producir una corriente de electrones (Pushie, Cotelesage, & George, 2014), en nuestro caso, dicho flujo electrónico puede ser generado a partir de los electrones generados en la banda de conducción. De igual manera, tanto la formación del enlace covalente, como la elección de ligandos con superficies ricas en electrones favorecen el paso de los electrones hacia la unidad dioxo-Mo (figura 2).

**Figura 2.** Generación del flujo electrónico desde el TiO<sub>2</sub> hacia la unidad Mo=O.



En esa misma dirección y pretendiendo avanzar en el desarrollo del sistema catalítico  $\text{MoO}_2\text{X}_2\text{Ln}/\text{TiO}_2$ , se han ensayado diferentes modificaciones en busca de lograr un fotocatalizador más eficiente. Entre éstas se destaca la preparación de  $\text{TiO}_2$  mesoporosos y nanoestructurados, en donde gracias al menor tamaño de partícula y amplia área superficial se ha logrado aumentar la densidad de grupos hidróxilos superficiales, sitios requeridos para lograr el anclaje covalente del complejo  $\text{MoO}_2$  (D. S. Kim & Kwak, 2007).

Recientemente en el grupo de investigación se realizó un estudio sobre la estabilidad y selectividad del sistema  $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$  mesoporoso en la epoxidación de alquenos, realizando reacciones de larga duración (más 50 h) usando el complejo dioxo- $\text{Mo}^{(\text{VI})}$ -dicloro [4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina] soportado sobre diferentes  $\text{TiO}_2$  mesoporosos en presencia del  $\text{O}_2$  (esquema 12) (Martínez et al., 2013). Los resultados observados indicaron una alta estabilidad y selectividad en las reacciones de larga duración, lo cual indica la estabilidad del enlace covalente creado entre el soporte y el complejo.



**Esquema 12.** TAO hacia olefinas con el catalizador  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}/\text{TiO}_2$  en reacciones de largo tiempo.

## 1.4. OXIDACIÓN DE TERPENOS

Los monoterpenos y los terpenos bicíclicos tales como el limoneno, el canfeno y el  $\alpha$ -pineno se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza en diferentes árboles y plantas. En la actualidad se consideran como un recurso renovable prometedor, que puede ser transformado mediante procesos catalíticos en productos de interés para la química fina (S. A. Hauser, 2012). Además de tener el potencial para ser usado de manera general como fuente de carbono, los terpenos en su mayoría se utilizan como precursores de productos de interés comercial (Bakhvalov, Fomenko, & Salakhutdinov, 2008).

A nivel industrial, la oxidación de dichos terpenos ocupa un lugar importante ya que sus respectivos epóxidos son usados como materia prima en la preparación de fragancias, perfumes y sabores; además, son moléculas atractivas en las industrias sanitaria, cosmética, agroquímica, alimentaria y farmacéutica (Carari & Da Silva, 2014).

Sin embargo, la síntesis de sus respectivos epóxidos con altos rendimientos y selectividades sigue siendo un desafío científico. Los principales problemas que se han reportado son la formación de subproductos en el caso del óxido de limoneno y bajas conversiones en el caso del óxido de  $\alpha$ -pineno. En el caso del canfeno las dificultades asociadas a la epoxidación de alquenos de baja sustitución han hecho que su estudio sea menor (Golets et al., 2014).

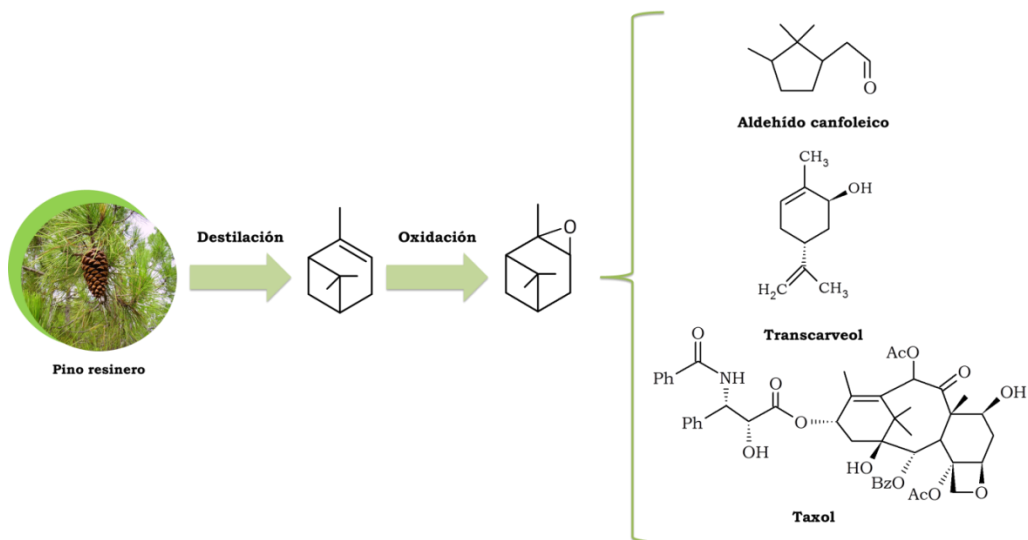
### 1.4.1. Oxidación de $\alpha$ -pineno

El  $\alpha$ -pineno es un monoterpeno conocido por ser un componente importante de algunas plantas aromáticas como la menta, la lavanda y el jengibre. También se extrae del aceite de trementina (350.000 ton/año), que es un producto secundario en la industria del papel (Zurich et al., 2011).

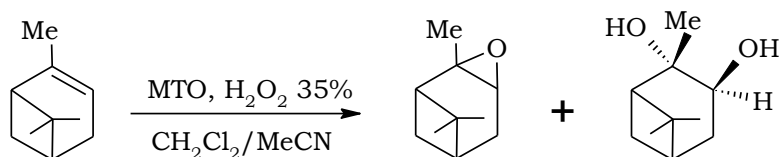
El óxido de  $\alpha$ -pineno es particularmente utilizado como material de partida para obtener diferentes sabores y fragancias (figura 3), por ejemplo, en la síntesis del aldehído canfoleico, un intermediario en la preparación de la fragancia de sándalo (Robles-Dutenhef et al., 2004). Asimismo, el óxido de  $\alpha$ -pineno se

emplea adicionalmente en la síntesis de transcarveol, un componente importante en la elaboración de las bases de perfumes y como componente para darle sabor a los alimentos. También actúa como intermediario en la síntesis del Taxol®, un fármaco utilizado en el tratamiento contra el cáncer (Bordoloi, Lefebvre, & Halligudi, 2007).

**Figura 3.** Cadena de producción de derivados importantes del  $\alpha$ -pineno.



La epoxidación de  $\alpha$ -pineno se ha estudiado ampliamente en fase homogénea. Entre los catalizadores homogéneos más aplicados en esta reacción, se destaca el uso del MTO. Sin embargo, la mayoría de las veces la epoxidación sufre o de bajas conversiones o bajos rendimientos debido a la formación subproductos (esquema 13) (Saladino et al., 2005). Diferentes modificaciones en el catalizador se han probado con el fin de superar esta problemática, aun así los niveles de conversión y selectividad no hacen rentable la producción del epóxido (Michel et al., 2011).



**Esquema 13.** Oxidación de  $\alpha$ -pineno en presencia de MTO.

Una amplia variedad de metales han sido probados en la epoxidación del  $\alpha$ -pineno. Por otra parte, el desarrollo de sistemas que incorporen las ventajas de la catálisis heterogénea ha ido en aumento en los últimos años. Las investigaciones han mostrado sistemas basados en Ti-MCM-41 (Cánepa, et al., 2011), Au-Cu, Au-Co y Au-Ru soportados sobre  $\text{TiO}_2$  (Ajaikumar et al., 2011),  $\text{Co/SiO}_2$  (Robles-Dutenhefner et al., 2004) zeolitas tipo Co-ZSM-5 (Tang et al., 2012)  $\text{Fe}^{3+}/\text{SiO}_2$  (Mao et al., 2008). En general, estas reacciones en batch utilizan TBHP,  $\text{H}_2\text{O}_2$  o mezclas TBHP/ $\text{O}_2$  como fuentes de oxígeno. Sin embargo, en su mayoría, la selectividad en las reacciones de oxidación favorece la formación de productos alílicos como la verbenona y el verbenol.

Teniendo en cuenta lo anterior y pretendiendo avanzar en la aplicación del sistema catalítico  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}/\text{TiO}_2$  en reacciones de oxidación con potencial aplicación a nivel industrial, hemos realizado un estudio acerca del grado de funcionalización del  $\text{TiO}_2$ , con el fin de aumentar la cantidad de unidades activas en el sistema híbrido. En este documento se recopilan los principales resultados de la identificación y cuantificación de los grupos hidroxilo en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , así como la preparación de un nuevo soporte de  $\text{TiO}_2$  con estructura nanotubular.

El trabajo incluye la determinación de grupos hidroxilo susceptibles de funcionalizar en la etapa de sililación utilizando dos agentes sililantes diferentes, así como la preparación y caracterización del sistema híbrido  $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ . El desarrollo de nuevos soportes con una mayor cantidad de grupos hidroxilo reactivos permitió aumentar la cantidad de unidades  $\text{MoO}_2$  ancladas covalentemente, hecho que se vio reflejado directamente en un incremento de la actividad catalítica.

***CAPÍTULO 2***  
***ÓXIDO DE TITANIO NANOESTRUCTURADO***

## 2.1. MATERIALES NANOESTRUCTURADOS

Tras el descubrimiento de los nanotubos de carbono (NTC) y su posterior aplicación debido a sus amplias ventajas, se ha prestado una gran atención sobre los materiales a escala nanométrica (El Saeed et al., 2015; B. Li et al., 2014). Gracias a la elevada área superficial, la estabilidad física y química y sus excelentes propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas las investigaciones se han enfocado en la preparación y aplicación de estos materiales (Rajasekar et al., 2013). Además de los NTC, se han reportado diversos materiales inorgánicos con estructura nanotubular en compuestos no oxidados como el nitruro de boro (BN) (Armaković et al., 2015) y el disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) (Maharaj & Bhushan, 2015) y en óxidos metálicos como el óxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) (Lin et al., 2015), el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Zhao et al., 2015), el óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) (Wang et al., 2015) y el óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) (Arruda et al., 2015; Pang et al., 2014). En nuestro caso, para poder lograr una mayor cantidad de unidades  $\text{MoO}_2$  ancladas sobre el  $\text{TiO}_2$  se requiere un soporte con una elevada cantidad de grupos  $-\text{OH}$  superficiales susceptibles de funcionalizar, por lo tanto, en este trabajo se exploró la síntesis de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  como un prometedor candidato gracias a su elevada área superficial.

### 2.1.1. Nanotubos de $\text{TiO}_2$

Entre los materiales nanoestructurados, el óxido de titanio nanotubular ( $\text{TiO}_2$  NTT) es uno de los materiales más prometedores. El  $\text{TiO}_2$  es un semiconductor que se puede aplicar en una amplia variedad de reacciones (Jang et al., 2014; Tian et al., 2014). Su uso en fotocatalisis heterogénea ha atraído un interés considerable gracias a su habilidad para absorber energía en el UV-Vis y producir transiciones electrónicas (Leong et al., 2014; Linsebigler et al., 1995). Una vez excitado, en la banda de conducción quedan electrones libres ( $e^-$ ) que pueden ser utilizados en diferentes reacciones químicas en la superficie (Par et al., 2013). En nuestro caso los electrones son aprovechados para generar un flujo electrónico (fotogenerado) útil en reacciones de Transferencia de Átomos de Oxígeno (TAO) (Castellanos et al., 2010).

Previamente se ha reportado que las propiedades fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$  se ven influenciadas significativamente por diferentes factores como la estructura cristalina, la porosidad, el tamaño de partícula, el volumen de poro y el área superficial específica. Entre las diversas morfologías del óxido de titanio (nanocintas, nanoflores, nanobarras y nanopartículas (Vlazan et al., 2015)), se sabe que las estructuras unidimensionales, tales como los nanotubos, poseen propiedades únicas y múltiples ventajas en su aplicación en reacciones fotocatalíticas.

En los nanotubos, la mayor proporción entre superficie/volumen permite reducir la tasa de recombinación de los pares electrón/hueco, aumentando la velocidad en la transferencia de carga a nivel interfacial (Moazeni et al., 2015), siendo estos efectos favorables en las reacciones fotocatalíticas (Xue et al., 2011).

### **2.1.2. Métodos de Preparación de los NTTs**

La preparación de los NTT se ha desarrollado ampliamente mediante el uso de templates, anodización y tratamiento hidrotérmico (H. Wu et al., 2015). Por una parte el uso de templates permite construir materiales que tienen una morfología regular y controlada tanto a nano como a micro-escala ajustando la morfología del template. Sin embargo, la aplicación extensiva de este método puede estar limitada por el costo y la caracterización deficiente del template (Liu et al., 2014). Por otra parte, bajo el método de anodización se pueden construir nanotubos de  $\text{TiO}_2$  altamente ordenados inmovilizados sobre la superficie de una lámina de titanio con un tamaño de poro controlable y buena uniformidad. No obstante, a pesar de que se han dedicado varias revisiones completas a tratar con detalle la fabricación, caracterización y aplicaciones de los NTTs, estos procesos de preparación utilizan soluciones de ácido fluorhídrico altamente tóxicas (Venkatachalam, 2013).

El método hidrotérmico es ampliamente utilizado para preparar diferentes catalizadores en la industria (Struzhko, 2011). Este método ha sido adaptado para producir grandes cantidades de NNTs con poros grandes y estructuras nanotubulares únicas. En los últimos años, las publicaciones se han enfocado

en la preparación y el estudio de las propiedades físico-químicas del TiO<sub>2</sub> nanoestructurado (Fen et al., 2011), la dependencia de las condiciones de síntesis y post-tratamiento (Yu et al., 2014), las modificaciones en la síntesis, propiedades y aplicaciones de nanoestructuras cristalinas unidimensionales de Ti-O a través del método hidrotérmico (Vu et al., 2014). Otros trabajos resumen las aplicaciones de los NNTs en fotocátalisis, electroquímica, preparación de nuevos materiales, células solares, almacenamiento de hidrógeno, y biomedicina (Rendón-Rivera et al., 2011).

Teniendo en cuenta lo anterior, a continuación se presentan los resultados de la síntesis de nanotubos de TiO<sub>2</sub> mediante tratamiento hidrotérmico. Durante la etapa de síntesis se varió el material de partida. La caracterización estructural de los NTTs se realizó mediante DRX, Raman y UV-Vis. Las propiedades morfológicas se determinaron mediante SEM y fisisorción de nitrógeno con el fin de observar la influencia de las condiciones de reacción en la estructura cristalina, el volumen de poro y el área superficial específica.

## **2.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

### **2.2.1. Preparación de los nanotubos de TiO<sub>2</sub>**

Los nanotubos de TiO<sub>2</sub> fueron sintetizados siguiendo el método descrito por Fen y col. (Fen et al., 2011). 5 g de TiO<sub>2</sub> P-25 fueron mezclados con 180 mL de una solución de NaOH 10 M. La mezcla fue agitada vigorosamente por una hora antes de ser llevada a un autoclave para ser calentada a 110 °C bajo presión autógena durante 90 h con agitación constante. Después de la reacción hidrotérmica, el precipitado resultante fue separado y enjuagado con una solución de HCl 0,1 M y agua desionizada por varias veces hasta conseguir que el valor de pH fuera de aproximadamente 7. El precipitado recogido fue secado a 110 °C durante toda la noche. Finalmente, los nanotubos fueron calcinados en aire a 400 °C por 2 h. Con el fin de observar la influencia que tiene el material de partida, se utilizó el TiO<sub>2</sub> nanopolvo (NP) Aldrich siguiendo el mismo método de síntesis usado en la preparación de los nanotubos de TiO<sub>2</sub> P-25.

## **2.2.2. Caracterización de los nanotubos de TiO<sub>2</sub>**

Para corroborar la fase cristalina de los nanotubos se utilizó la Difracción de Rayos-X (BRUKER D8 ADVANCE con geometría DaVinci, el cual emplea radiación Cu- $\alpha$  a 40 kV) en el rango de medición de 20 a 70°. La morfología de los NTTs fue caracterizada utilizando un microscopio electrónico de barrido (Quanta<sup>TM</sup> 650 FEG) operando a 20 kV. Los espectros Raman fueron obtenidos usando un Microscopio Confocal Raman, (LabRAM HR Evolution HORIBA Scientific, irradiado con un láser de longitud de onda 532 nm, a 10 mW de potencia de salida, objetivo 10X, tiempo de integración de 2 s y 10 acumulaciones).

Las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C fueron obtenidas usando un equipo Micromeritics 3Flex. Las muestras fueron degasificadas a 110 °C durante 8 h antes de realizar las mediciones Brunauer–Emmett–Teller (BET). El área superficial BET y la distribución del tamaño de poro (BJH) fueron determinadas a partir de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. Finalmente, las energías del Band-Gap fueron determinadas mediante espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (Shimadzu UV 2401PC).

## **2.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

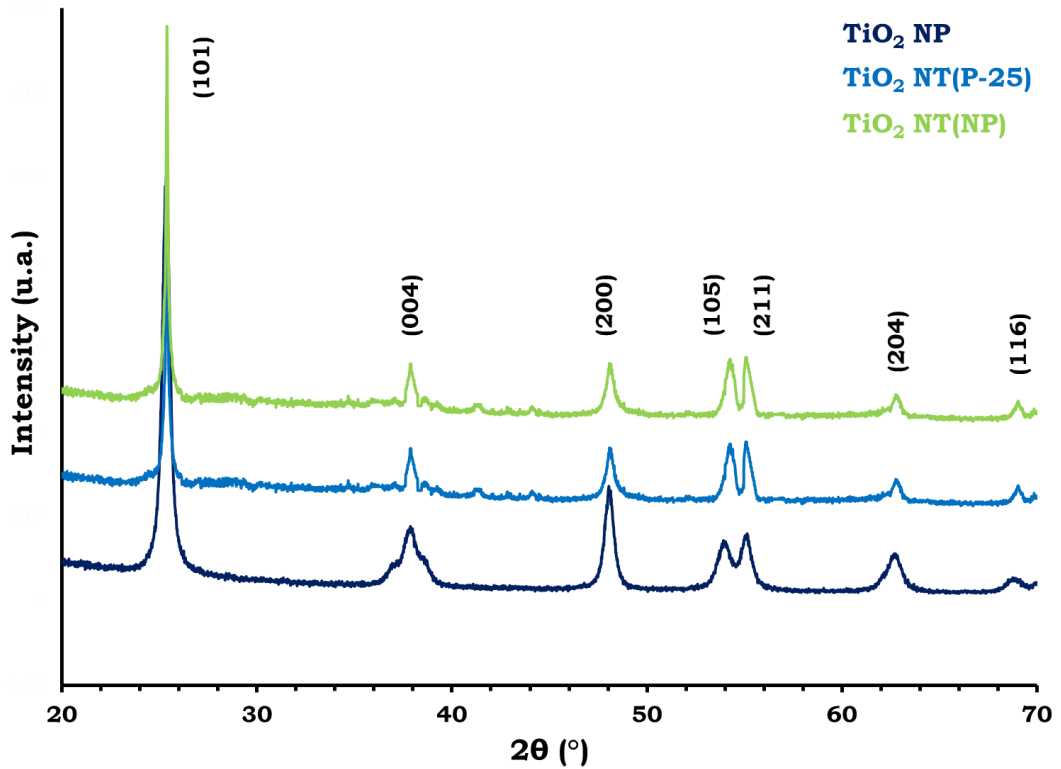
### **2.3.1. Análisis DRX**

Los polvos de TiO<sub>2</sub> Degussa P-25 y TiO<sub>2</sub> Aldrich con un diámetro promedio de 400 y 30,5 nm se transformaron hidrotérmicamente en nanotubos de TiO<sub>2</sub> a 110 °C durante 90 h.

La estructura cristalina de los materiales sintetizados fue evaluada por DRX tal como se muestra en la figura 4. El patrón de DRX del material de partida, TiO<sub>2</sub> NP, concuerda completamente con el obtenido para los NTTs, mostrando que no hay un cambio en la fase cristalina. Las señales observadas en los tres difractogramas a  $2\theta = 25.3, 38.0, 48.0, 53.8, 55.1, 62.7$  y  $69.0$  corresponden a los planos de la fase anatasa (101), (004), (200), (105), (211), (204) y (116),

respectivamente. Por lo tanto, la fase rutilo no es observada. El uso de la fase anatasa en fotocatalisis es apropiada gracias a su actividad química y óptica (Blasco, 2000).

**Figura 4.** Perfiles de DRX de a) TiO<sub>2</sub> NP, b) TiO<sub>2</sub> NT(P-25) y c) TiO<sub>2</sub> NT(NP).



El tamaño promedio de cristalito de los NTTs se calculó según la ecuación de Debye-Scherrer (Q. Chen, Du, Zhang, & Peng, 2002), dada como:

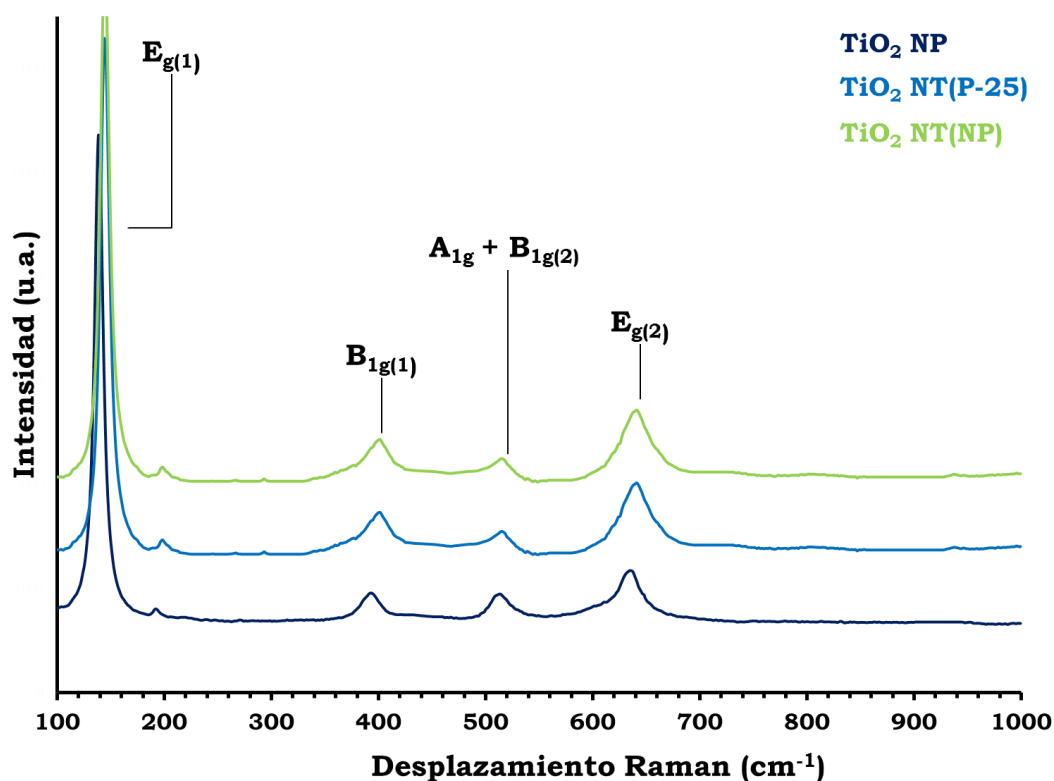
$$d_{DRX} = \frac{0,9 \lambda}{FWHM \cos \theta} \quad (1)$$

En donde  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X y  $\theta$  es el ángulo de difracción para el plano (101). El tamaño promedio del cristalito encontrado es de 9,2 nm para los TiO<sub>2</sub> NT(NP) y de 9,8 nm para los TiO<sub>2</sub> NT(P-25), este valor puede referirse al diámetro externo de los NTTs.

### 2.3.2. Análisis Raman

Con el fin de confirmar la fase cristalina de los nanotubos de óxido de titanio se realizó el análisis Raman (figura 5). El espectro Raman de los TiO<sub>2</sub> NT(P-25) y TiO<sub>2</sub> NT(NP) concuerda con el espectro del material de partida, TiO<sub>2</sub> NP. El espectro de los nanotubos confirma que el material está bien cristalizado en la fase anatasa sin ninguna impureza de rutilo. El espectro muestra una banda intensa a 146 cm<sup>-1</sup>, tres bandas de intensidad media a 396, 516, y 641 cm<sup>-1</sup>, y una banda tenue a 200 cm<sup>-1</sup>, las cuales corresponden a los modos vibracionales fundamentales del TiO<sub>2</sub> en fase anatasa (Nagaveni et al., 2004).

**Figura 5.** Espectro Raman de a) TiO<sub>2</sub> NP, b) TiO<sub>2</sub> NT(P-25) y c) TiO<sub>2</sub> NT(NP).

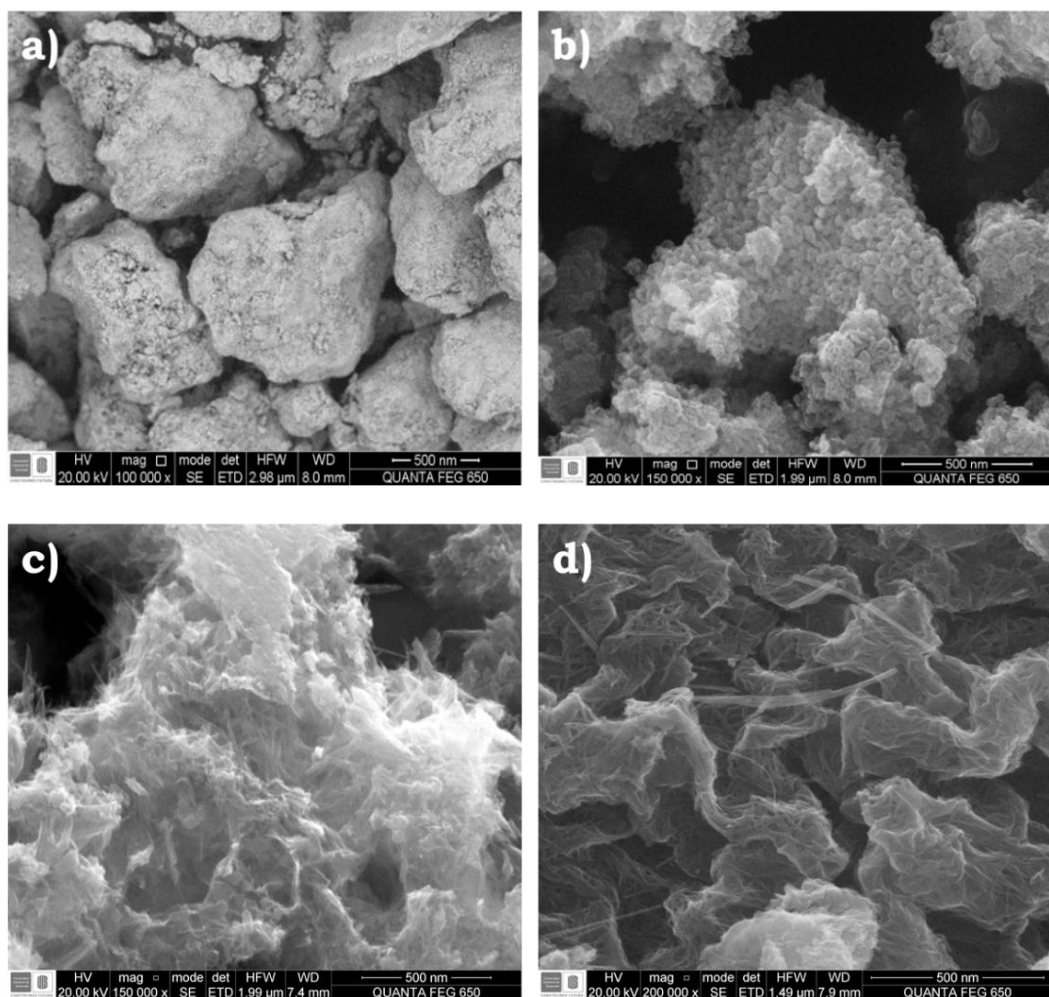


### 2.3.3. Análisis SEM

En las figuras 6a y 6b se observa la forma granular irregular de los materiales de partida. Las figuras 6c y 6d muestran las imágenes SEM de los NTTs, utilizando el TiO<sub>2</sub> NP como precursor, a diferentes tiempos de reacción (2 y 4 horas) con NaOH 10 M. Transcurridas 2 horas de reacción ya se observa la

formación, en pequeña medida, de algunas láminas y algunos nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con una longitud corta. A partir de las 4 horas de reacción se observa una mayor cantidad de nanotubos con una mayor longitud. Asimismo, se puede observar que los nanotubos se producen de manera aleatoria con una longitud que varía entre los 100 y 500 nm en promedio.

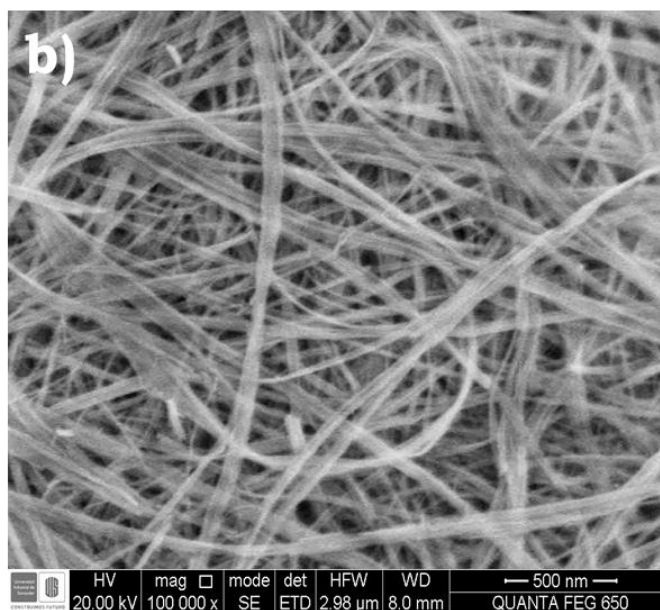
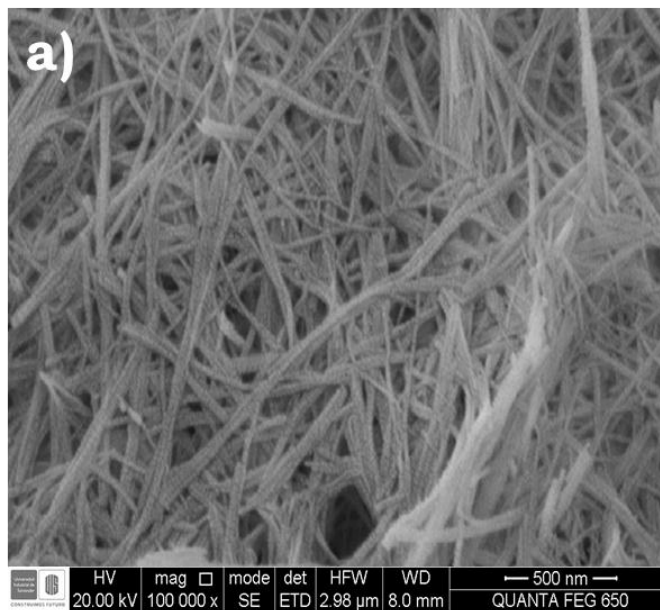
**Figura 6.** Imágenes SEM de los precursores a)  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25, b)  $\text{TiO}_2$  NP y de los NTTs sintetizados con  $\text{TiO}_2$  NP y  $\text{NaOH}$  10 M a c) 2 h y d) 4 h de reacción.



En la figura 7a y 7b se presentan las imágenes SEM de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  obtenidos después del tratamiento hidrotérmico, a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  y presión autógena, a partir del  $\text{TiO}_2$  P-25 [ $\text{TiO}_2$  NT(P-25)] y el nanopolvo  $\text{TiO}_2$  Aldrich [ $\text{TiO}_2$  NT(NP)], respectivamente. Al aumentar el tiempo de reacción a 90 horas se observa la formación de una gran cantidad de NTTs con un tamaño uniforme,

entrelazados y organizados al azar con un diámetro promedio de 9 para los  $\text{TiO}_2$  NT(NP) y 10 nm para los  $\text{TiO}_2$  NT(P-25), y longitudes que alcanzan los 500 nm. Los valores de diámetro promedio determinados por SEM concuerdan con el tamaño de cristalito calculado por DRX, confirmando que éste valor corresponde al diámetro externo de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 7.** Imágenes SEM de los NTTs obtenidos por tratamiento hidrotérmico a partir de NaOH 10 M y a)  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 y b)  $\text{TiO}_2$  NP después de 90 h de reacción.

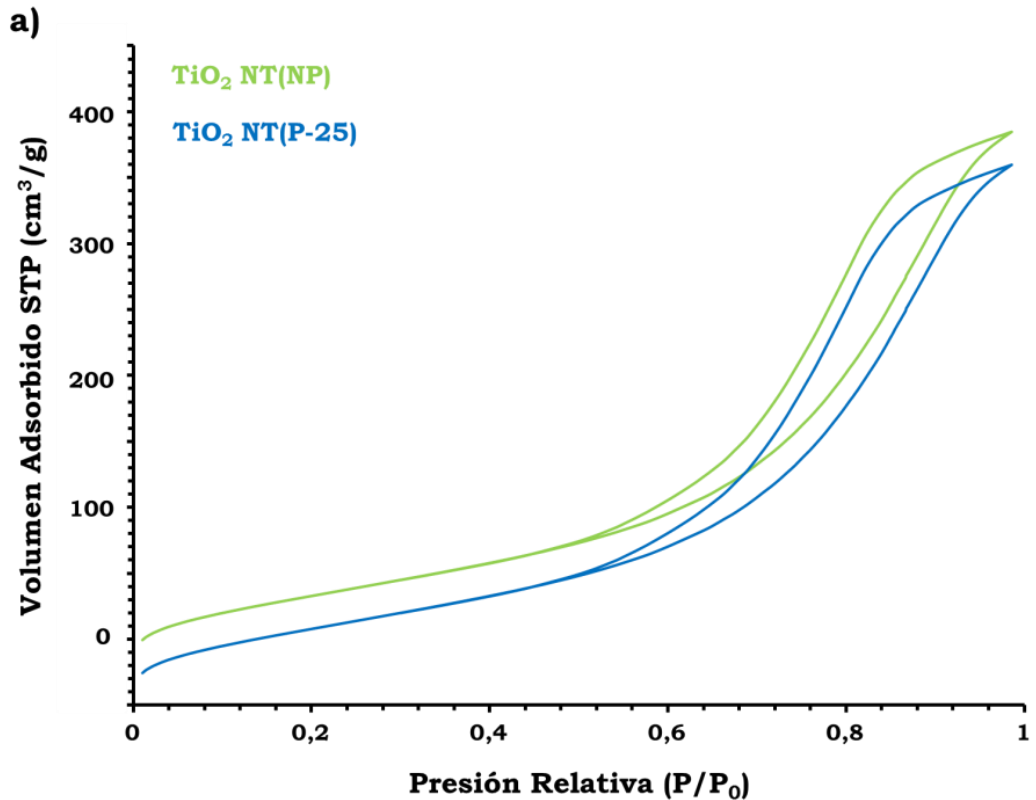


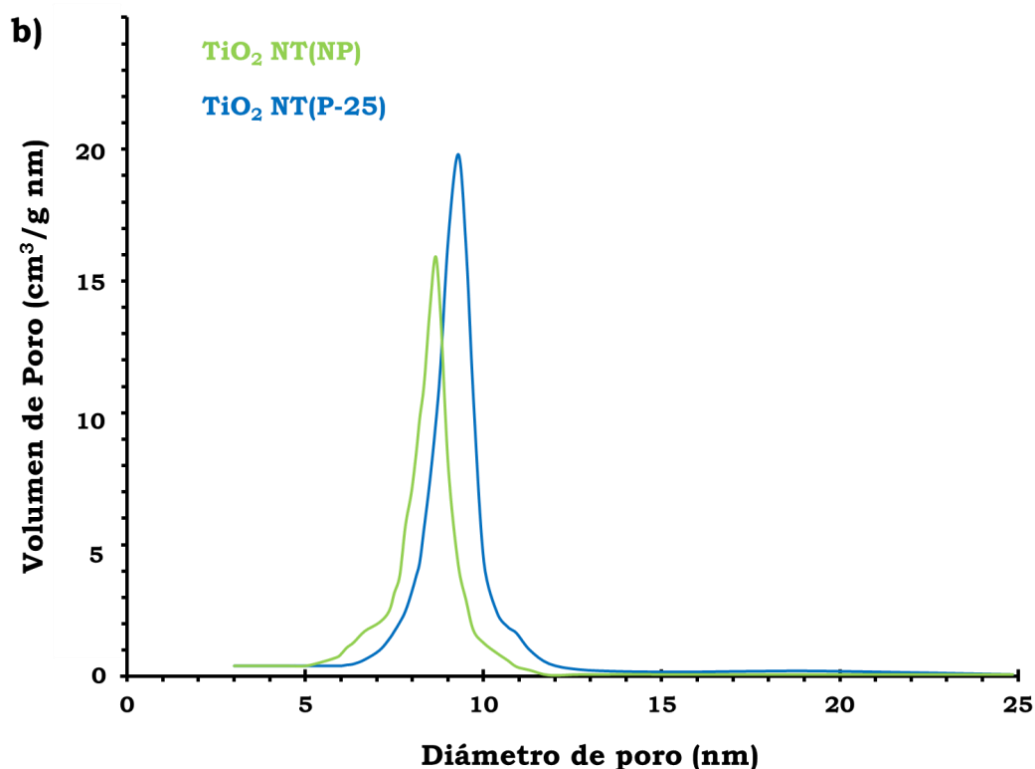
Las imágenes SEM de los nanotubos no muestran la presencia de partículas granulares de los precursores, lo cual indica que las partículas de  $\text{TiO}_2$  han sido transformadas completamente en nanotubos.

#### 2.3.4. Fisisorción de nitrógeno

En la figura 8 se presentan las isothermas de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  y las curvas de distribución de tamaño de poro de los nanotubos  $\text{TiO}_2$  NT(P-25) y  $\text{TiO}_2$  NT(NP). Las curvas de fisisorción concuerdan con isothermas tipo IV, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, con un gran bucle de histéresis H4 (figura 8a), indicando un grado variable en los poros (Farias et al., 2011).

**Figura 8.** a) Isotherma de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$ , b) distribución de tamaño de poro de los nanotubos  $\text{TiO}_2$  NT(P-25) y  $\text{TiO}_2$  NT(NP).





El área superficial específica de los nanotubos se incrementa considerablemente al pasar de 50 m<sup>2</sup>/g en el precursor TiO<sub>2</sub> P-25 a 213 m<sup>2</sup>/g en los NTT's del respectivo precursor. Asimismo, se observó un aumento en el área superficial de 213 m<sup>2</sup>/g a 330 m<sup>2</sup>/g al cambiar el precursor TiO<sub>2</sub> P-25 por el TiO<sub>2</sub> NP. Tanto el TiO<sub>2</sub> NT(P-25) como el TiO<sub>2</sub> NT(NP) presentan una distribución de tamaño de poro con un máximo entre los 8 y 9 nm (Fig. 8b), que podría atribuirse al diámetro interior de nanotubos de TiO<sub>2</sub>. Las propiedades texturales de los nanotubos se resumen en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Propiedades texturales de los nanotubos de TiO<sub>2</sub>.

Muestra	S BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (m <sup>3</sup> /g) <sup>a</sup>	Diámetro de poro (nm) <sup>a</sup>	Tamaño cristalito (nm) <sup>b</sup>	Eg (eV) <sup>c</sup>
TiO <sub>2</sub> NT(P-25)	213	0,82	9,3	9,8	2,84
TiO <sub>2</sub> NT(NP)	330	0,97	8,7	9,2	2,86

<sup>a</sup> Calculado mediante BJH.

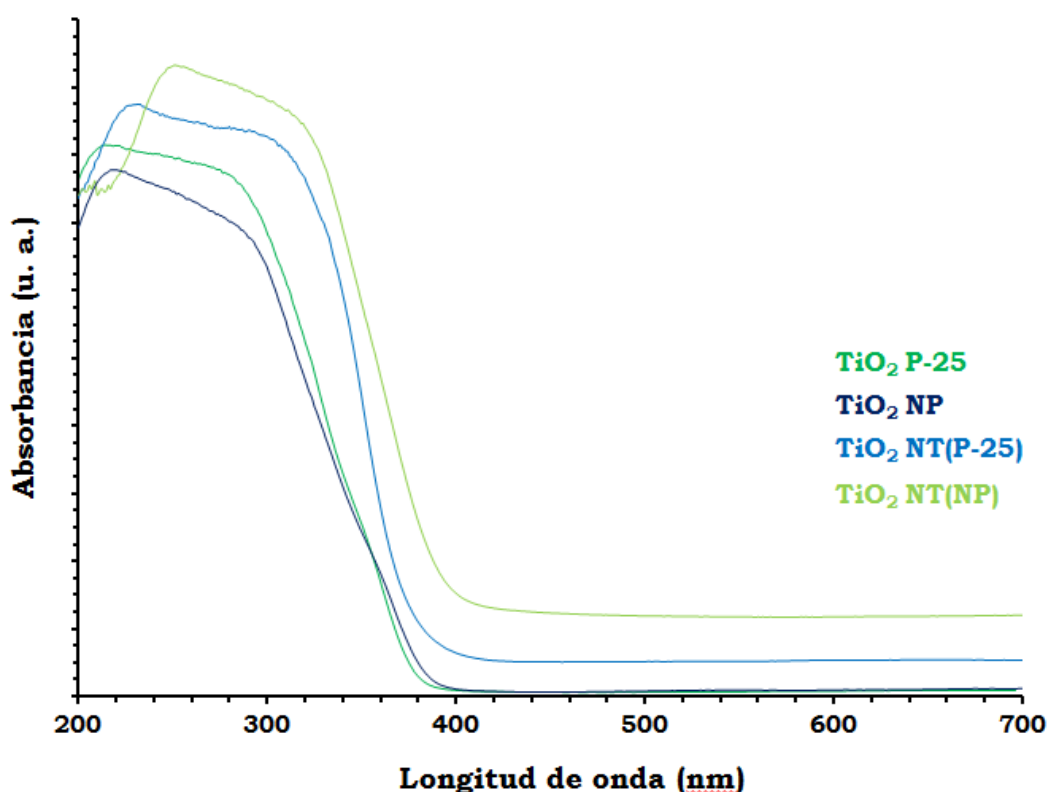
<sup>b</sup> Calculado con la ecuación de Scherrer.

<sup>c</sup> Calculado experimentalmente usando la ecuación de Kubelka. Valor promedio de 3 medidas (+0,02)

### 2.3.5. Absorción UV-Vis RD

Con el fin de observar la actividad óptica y los rangos de absorción de los nanotubos de óxido de titanio, se llevaron a cabo las mediciones de espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (UV-VIS RD), y los resultados se muestran en la Figura 9. La absorción se midió en el intervalo de longitud de onda de 200-700 nm. Si bien la forma del espectro es generalmente la misma, se observa que existen diferencias importantes en los bordes de absorción.

**Figura 9.** Espectro UV-Vis RD del  $\text{TiO}_2$  P-25,  $\text{TiO}_2$  NP,  $\text{TiO}_2$  NT(P-25) y  $\text{TiO}_2$  NT(NP).



En general, el  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa presenta una fuerte absorción alrededor de los 350 nm. En comparación, la absorción de los NTTs muestra un desplazamiento hacia la región del visible. Esto demuestra que el tratamiento hidrotérmico permitió modificar las características de absorción UV-Vis de las muestras de óxido de titanio. Por lo tanto, las propiedades ópticas de NTTs están estrechamente relacionadas con sus microestructuras (Li et al., 2014). En la Figura 9, los perfiles de absorción se extrapolaron al eje de longitud de onda,

produciendo cuatro intersecciones. Generalmente, la intersección representa el Band-Gap de las muestras utilizando la ecuación de Kubelka:

$$E_g = \frac{1240}{\lambda} \quad (2)$$

En donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la intersección. A partir de los cálculos, se encuentra que los precursores TiO<sub>2</sub> P-25 y TiO<sub>2</sub> NP tienen un band-gap típico de 3,10 y 3,18 eV, mientras que los NTTs exhiben una disminución en la magnitud del band-gap, con un valor de 2,84 y 2,86 eV, para los TiO<sub>2</sub> NT(P-25) y TiO<sub>2</sub> NT(NP), respectivamente, tal como se muestra en la Tabla 2.

***CAPÍTULO 3***  
***DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD DE***  
***GRUPOS HIDROXILO EN EL TiO<sub>2</sub>***

### **3.1. DENSIDAD DE GRUPOS HIDROXILO SUPERFICIALES**

La superficie de todos los metales y óxidos metaloides está cubierta por un grado variable de grupos hidroxilo, los cuales juegan un papel importante en las reacciones de inmovilización sobre los diferentes soportes (Mueller et al., 2003). Hasta el momento, la determinación de la cantidad de grupos –OH se ha hecho en diferentes tipos de sílica, cuantificando la cantidad de grupos silanol superficiales. De manera general, la determinación del número de grupos silanol es complicada debido a la fácil adsorción de agua sobre la sílica. Esta determinación se ha realizado mediante espectroscopía infrarroja (IR) (Vin et al., 2014), análisis termogravimétricos (TGA) (Capel-Sanchez et al., 2004), resonancia magnética nuclear (RMN) y métodos de modificación química como la sililación con diferentes agentes sililantes (Capel-Sanchez, 2010).

Particularmente, la espectroscopia IR es la técnica más comúnmente aplicada en el estudio de la hidroxilación superficial. Sin embargo, es difícil distinguir entre el agua adsorbida y los grupos hidroxilo superficiales. Para determinar la densidad del número de silanol, es necesaria una calibración con diferentes muestras que contengan cantidades conocidas de grupos –OH. Los análisis TGA acoplados con otros métodos son a menudo utilizados en reacciones de deshidroxilación y para estimar el número de grupos –OH en la superficie, este método se caracteriza por necesitar una preparación sencilla de la muestra y una alta velocidad en el análisis (Ide et al., 2013).

Un método muy conveniente para cuantificar la cantidad de grupos –OH está basado en la reacción de estos grupos con el hexadimetildisilano (HMDS), seguido por la titulación del  $\text{NH}_3$  liberado que es capturado en una solución de ácido bórico.

#### **3.1.1. Densidad de grupos titanol (Ti-OH)**

Hasta el momento muy pocos trabajos reportan la relación existente entre la densidad de grupos OH superficiales en el  $\text{TiO}_2$  y el grado de funcionalización con unidades activas, así como el efecto de algunas variables experimentales para aumentar la cantidad de unidades activas enlazadas covalentemente. Por

lo tanto, la determinación y caracterización de los grupos titanol en los diferentes soportes de  $\text{TiO}_2$  puede suministrar información importante sobre el proceso de funcionalización con las unidades activas  $\text{MoO}_2$ , que permita alcanzar cargas grandes de complejo anclado buscando una futura aplicación industrial en la oxidación selectiva, para lo cual se requieren catalizadores con alta estabilidad y selectividad.

El  $\text{TiO}_2$  presenta en su superficie un grado variable de grupos hidroxilo (grupos titanol) que puede cambiar considerablemente de acuerdo al método de preparación (B. a. Morrow & McFarlan, 1991). Estos grupos titanol son los principales sitios activos y sus propiedades (naturaleza, concentración, distribución, accesibilidad) determinan la reactividad química del soporte (Gallas et al., 2009). Por lo tanto, la variación de la densidad de estos grupos por uno u otro método permite cambiar sustancialmente las propiedades de su superficie (Zhuravlev, 1987).

Particularmente, la espectroscopia IR es la técnica más comúnmente aplicada en el estudio de la hidroxilación superficial (J. Chen et al., 2011). Sin embargo, es difícil distinguir entre el agua adsorbida y los grupos hidroxilo superficiales y por lo tanto es necesario deshidratar la muestra en alto vacío para poder observar las señales de los grupos  $-\text{OH}$  (Kellum & Smith, 1967). El análisis TGA es usado a menudo en reacciones de deshidroxilación y para estimar el número total de grupos  $-\text{OH}$  en la superficie (Anwander et al., 2000). Otro método conveniente para cuantificar la cantidad de grupos titanol está basado en la reacción de los grupos hidroxilo con hexadimetildisilano (HMDS) y la posterior titulación del amoníaco liberado de la reacción, sin embargo éste método nos permite determinar solamente la cantidad de  $-\text{OH}$ 's funcionalizables.

Adicionalmente, se ha reportado el uso de los potenciales de afinidad protónica (PADs) para localizar los sitios presentes en la superficie de un óxido que permiten la adsorción o desorción de protones que se encuentran en una solución, donde el medio es modificado por la adición de un ácido o una base. Estos sitios corresponden a los grupos hidroxilo superficiales (Contescu, 1994).

De igual forma, el contenido de agua es un parámetro clave cuando se desea realizar la funcionalización del  $\text{TiO}_2$ , a menudo no se desea la presencia de agua fisisorbida ya que interfiere en la reacción con los grupos hidroxilo (Mueller et al., 2003). Anteriormente se ha reportado la determinación del agua adsorbida en la superficie mediante titulación Karl-Fisher y su relación con la cantidad de grupos hidroxilo.

Basados en esta información, se decidió utilizar el análisis termogravimétrico, la sililación con HMDS, y posterior titulación del amoníaco, para determinar el número de grupos  $-\text{OH}$  totales y  $-\text{OH}$  funcionalizables, respectivamente. Las etapas de la sililación estuvieron acompañadas por un seguimiento mediante espectroscopía Infrarroja de Fotoacústica (IR-PAS). Además, se utilizó la titulación Karl-Fisher para determinar la cantidad de agua fisisorbida y la determinación de los PADs para corroborar los diferentes tipos de  $-\text{OH}$ .

## **3.2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

los reactivos fueron utilizados sin ningún tratamiento previo. El  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25 y el  $\text{SiO}_2$  Aldrich se utilizaron como materiales de referencia, gracias a que sus propiedades texturales y la cantidad de grupos hidroxilo son diferentes, con el fin de validar la información obtenida por cada método. El  $\text{TiO}_2$  mesoporoso, nombrado como  $\text{TiO}_2$  HT-400, fue preparado previamente mediante condiciones hidrotérmicas siguiendo la metodología reportada por Peng (Castellanos et al., 2012), mientras el  $\text{TiO}_2$  SC-150 fue preparado por una ruta sol-gel bajo  $\text{CO}_2$  supercrítico (Martínez et al., 2013). Con el objetivo de variar tanto las propiedades texturales como la cantidad de grupos hidroxilo superficiales, se prepararon los nanotubos  $\text{TiO}_2$  NT(P-25) y  $\text{TiO}_2$  NT(NP) mediante tratamiento hidrotérmico.

### **3.2.1. Análisis infrarrojo IR-PAS**

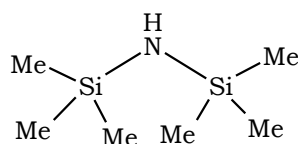
La espectroscopía IR-PAS ha sido previamente reportada como una técnica poderosa en la caracterización de la superficie de diferentes soportes.

Con el fin de observar las señales definidas de los grupos hidroxilo tipo puente, aislados y geminales se realizaron análisis de IR-PAS de los diferentes sólidos. Las muestras fueron deshidratadas a 100 °C durante 24 y 48 horas y conservadas en vacío hasta la toma de los espectros. En todos los casos fueron tomados 15 mg del soporte y llevados al portamuestras. De igual forma se realizó un análisis de los soportes después de la reacción de sililación.

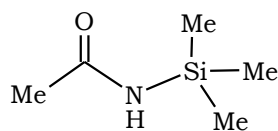
### 3.2.2. Procedimiento de sililación

El 1,1,1,3,3,3-Hexametildisilazano (HMDS) (Aldrich) fue utilizado como agente sililante. Una solución del HMDS en tolueno (40 mL) fue adicionada al TiO<sub>2</sub> (1g). La mezcla fue agitada bajo flujo de N<sub>2</sub> por 24 horas. Para determinar la cantidad de grupos hidroxilo funcionalizados, el amoníaco liberado fue recogido en una solución de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> al 2 % y posteriormente titulado con una solución de HCl 0,1N. Con el propósito de aumentar la cantidad de grupos –OH funcionalizados, se aumentó el tiempo de reacción a 48 horas y se varió el agente sililante por la N-(Trimetilsilil)-acetamida (NTSA) (figura 10). La reacción de sililación se realizó por triplicado en cada caso.

**Figura 10.** Agentes sililantes usados en la sililación de los diferentes TiO<sub>2</sub>.



**Hexametildisilazano**  
**(disilazano)**



**N-(trimetilsilil)acetamida**  
**(monosilazano)**

### 3.2.3. Análisis Termogravimétrico

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en un analizador TA 2050. Los polvos de TiO<sub>2</sub> fueron calentados en atmósfera de nitrógeno de 25 °C a 120 °C a 10 °C/min, manteniendo esta temperatura por 10 min (etapa 1), y calentados ahora a 20 °C/min hasta 500 °C (etapa 2). En la etapa 1 se remueve el agua físicamente adsorbida. La etapa 2 representa la pérdida de peso por la eliminación total de los grupos –OH.

La densidad de grupos –OH fue calculada con la ecuación 3.1, usando la pérdida de peso en la etapa 2 del análisis TGA y su correspondiente área superficial.

$$\frac{\#OH}{nm^2} = \alpha \frac{\left[ \frac{(wt_{T_1} - wt_{T_2})}{\frac{MW_{H_2O}}{N_A}} \right]}{SSA \times wt_{T_1}} \quad (3.1)$$

Donde,  $wt_{T_1}$  es el peso del  $TiO_2$  a 120 °C,  $MW_{H_2O}$  es el peso molecular del agua,  $N_A$  es el número de Avogadro, y  $\alpha$  es un factor de calibración.

#### 3.2.4. Análisis Karl-Fisher

La determinación de la cantidad de agua fisisorbida en los soportes se realizó con un titulador coulométrico Karl Fisher 831 KF coulometer de Metrohm equipado con un electrodo generador con diafragma y su respectivo electrodo indicador. Las medidas se realizaron por triplicado para verificar su reproducibilidad.

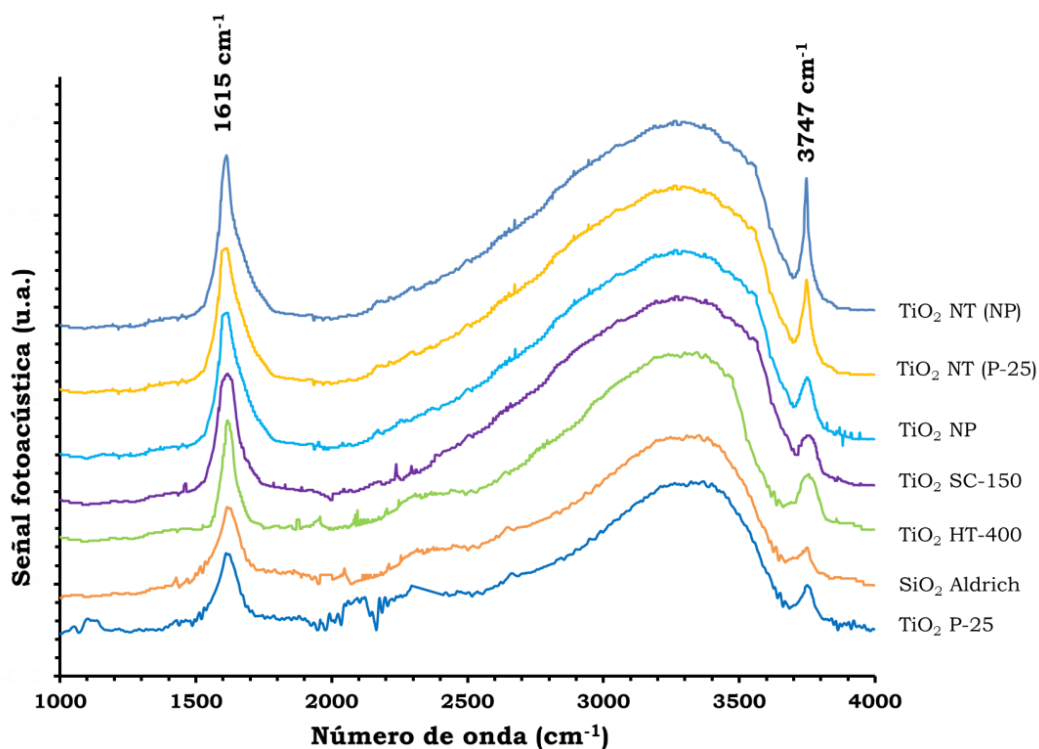
#### 3.2.5. Determinación de los PAD's

La caracterización PAD se realizó mediante una titulación potenciométrica utilizando el titulador TitroLine *alpha* (SCHOTT,  $\pm 0,001$  unidades de pH). Una muestra de 0,05 g de soporte con tamaño de partícula  $< 75 \mu m$  se suspendió en 50 mL de solución acuosa de  $NaNO_3$  0,1 M con agitación constante hasta estabilizar el pH. Luego, la suspensión se tituló con una solución de  $HNO_3$  0,1 N agrando volúmenes de 0,048 mL hasta alcanzar un pH de 3. Otra muestra de los soportes se tituló nuevamente con una solución de  $NaOH$  0,1 N hasta llegar a un pH de 11.

### 3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El seguimiento de la funcionalización de los grupos  $\text{-OH}$  se realizó mediante espectroscopía IR-PAS. Las bandas entre  $3000$  y  $3800\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los modos vibracionales de estiramiento de los enlaces O-H del agua fisisorbida y del agua quimisorbida (grupos  $\text{-OH}$ ) (Marucco et al., 2014). En la muestra sin deshidratar (figura 11) se observan dos señales principales, un pico estrecho cercano a los  $3740\text{ cm}^{-1}$  característico de los grupos titanol aislados ( $\text{OH}_a$ ) (Burneau et al., 1990) y una banda ancha entre los  $2600$  y  $3700\text{ cm}^{-1}$  asociada en gran parte a los grupos hidroxilo del agua fisisorbida (Han et al., 2012). Adicionalmente, se observa un pico a  $1615\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la flexión de los grupos  $\text{-OH}$  de las moléculas de agua fisisorbida (Morey et al., 2000). La mayor intensidad en las señales de los materiales mesoporosos ( $\text{TiO}_2$  HT-400 y  $\text{TiO}_2$  SC-150), el nanopolvo ( $\text{TiO}_2$  NP) y los nanotubos ( $\text{TiO}_2$  NT(P-25) y  $\text{TiO}_2$  NT(NP)) revelan su capacidad para retener grandes cantidades de agua fisisorbida debido a sus altas áreas superficiales.

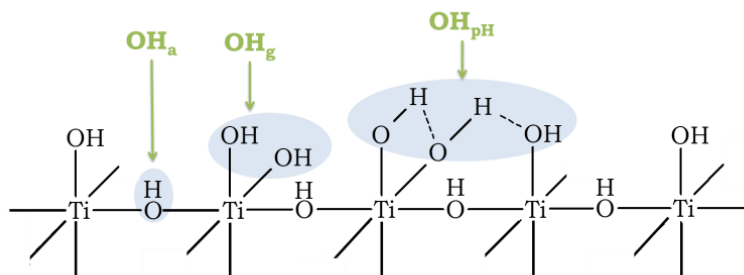
**Figura 11.** Espectro IR-PAS de los diferentes soportes sin deshidratar.



### 3.3.1. Deshidratación

Los diferentes  $\text{TiO}_2$  fueron deshidratados a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas en vacío y se mantuvieron en un desecador con el mismo vacío hasta realizar la toma de los espectros. Los espectros de los soportes deshidratados se muestran en la figura 13. La disminución de la banda correspondiente a la flexión de los grupos  $-\text{OH}$  del agua fisisorbida permite observar dos nuevos picos a  $3555$  y  $3750\text{ cm}^{-1}$  asociados a los grupos  $\text{Ti}-\text{OH}$  con interacciones tipo puente de hidrógeno ( $\text{OH}_{\text{pH}}$ ) (Ramakrishna et al., 2008) y a los grupos geminales ( $\text{OH}_g$ )  $\text{Ti}(\text{OH})_2$  (Morrow, 1998) respectivamente (figura 12).

**Figura 12.** Tipos de grupos  $-\text{OH}$  presentes en la superficie del  $\text{TiO}_2$ .

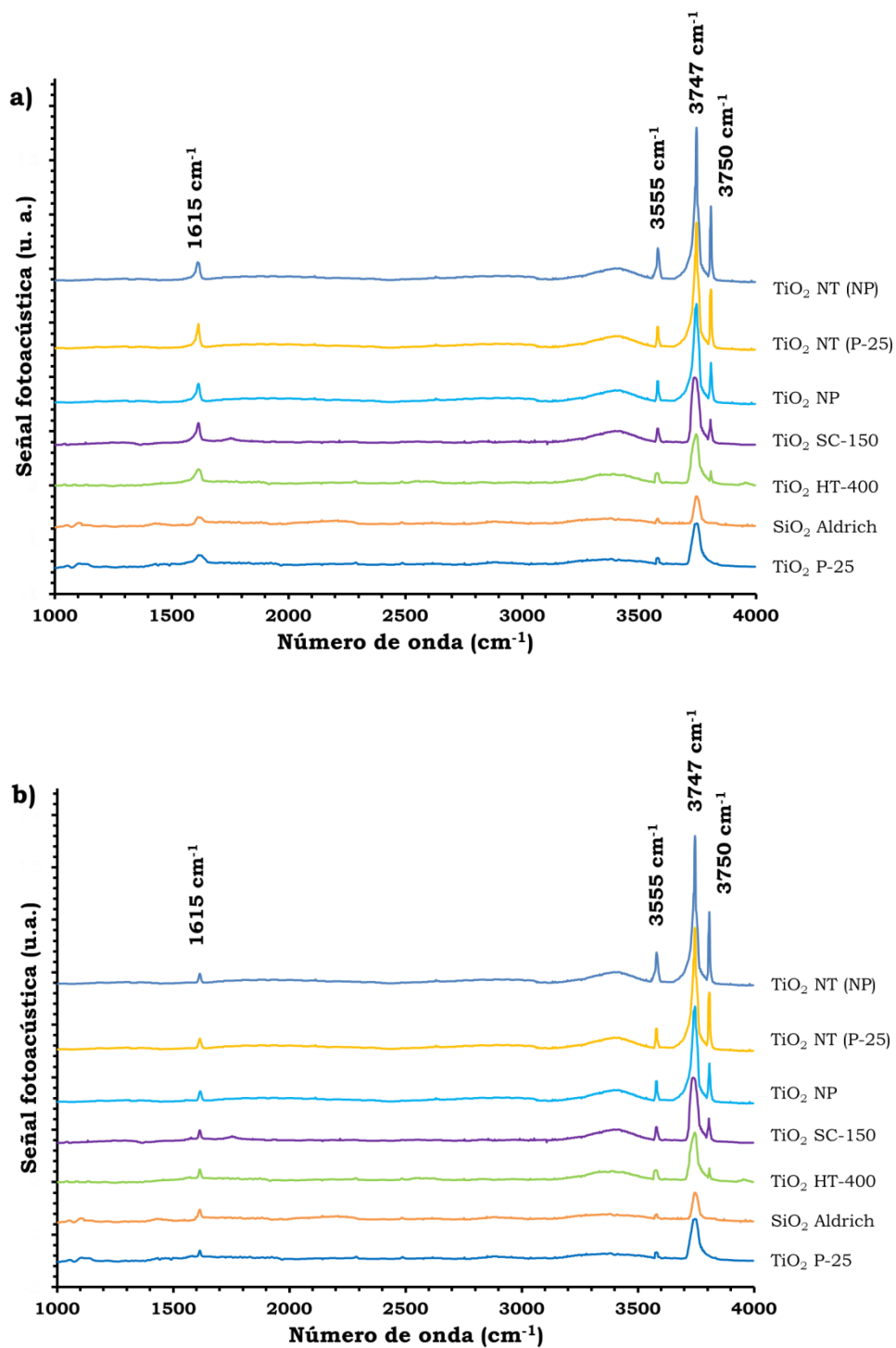


El pico a  $3747\text{ cm}^{-1}$  se mantiene luego del tratamiento térmico; el aumento de su intensidad puede ser explicado gracias a la condensación de dos grupos titanol geminales lo cual favorece la formación de los grupos titanol aislados (Fleischman, & Scott, 2011). De igual forma se observa una mayor intensidad relativa en todos los picos del espectro del  $\text{TiO}_2$  mesoporoso SC-150, el nanopolvo NP y los nanotubos NT(P-25) y NT(NP), siendo este último aquel que presenta una mayor intensidad en el pico a  $3750\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los grupos hidroxilo geminales.

La conservación de la señal a  $1615\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de agua fisisorbida aún después del tratamiento térmico. De acuerdo con estos resultados, se decidió aumentar el tiempo de deshidratación a 48 horas consiguiendo disminuir la cantidad de agua fisisorbida, lo cual se vio reflejado en una disminución en la intensidad de la señal a  $1615\text{ cm}^{-1}$  (figura 13b). En el caso de los nanotubos de  $\text{TiO}_2$  ocurre un atrapamiento de agua en su interior. Asimismo

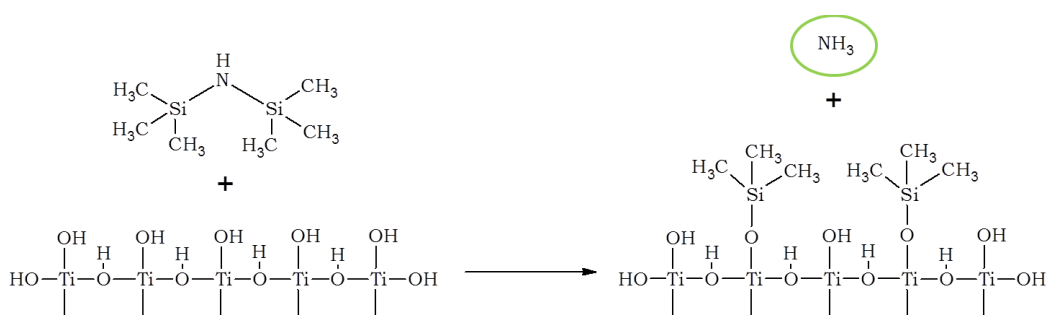
el TiO<sub>2</sub> NT(NP) presenta una disminución en la intensidad a 1615 cm<sup>-1</sup>, debido al menor diámetro interno de los nanotubos que permite atrapar una menor cantidad de agua en su interior.

**Figura 13.** Espectro IR-PAS de los diferentes TiO<sub>2</sub> después de tratamiento térmico a 100°C durante a) 24 y b) 48 horas en vacío.



### 3.3.2. Reacción de Sililación

Con el fin de determinar la cantidad de grupos hidroxilo susceptibles de funcionalizar (-OH's reactivos), se realizó un análisis detallado a la etapa de sililación. En este caso, el grado de funcionalización depende de la reactividad del agente sililante, de las limitaciones de difusión, y de factores estéricos (Deschner et al., 2010). Debido a su alta reactividad hacia los grupos titanol, se escogieron dos silazanos como agentes sililantes (Böhm et al., 2012). En una primera instancia, se sililaron los diferentes soportes de TiO<sub>2</sub> deshidratados empleando HMDS. La cuantificación de los grupos titanol por la reacción con el HMDS es una técnica típica de modificación química. Como se observa en el esquema 14, el HMDS reacciona rápidamente con los grupos hidroxilo que se encuentran en la superficie del TiO<sub>2</sub> produciendo NH<sub>3</sub> y sitios hidrofóbicos (Ti-O-Si-Me<sub>3</sub>) (Hara et al., 2012; Vyhmeister et al., 2014).

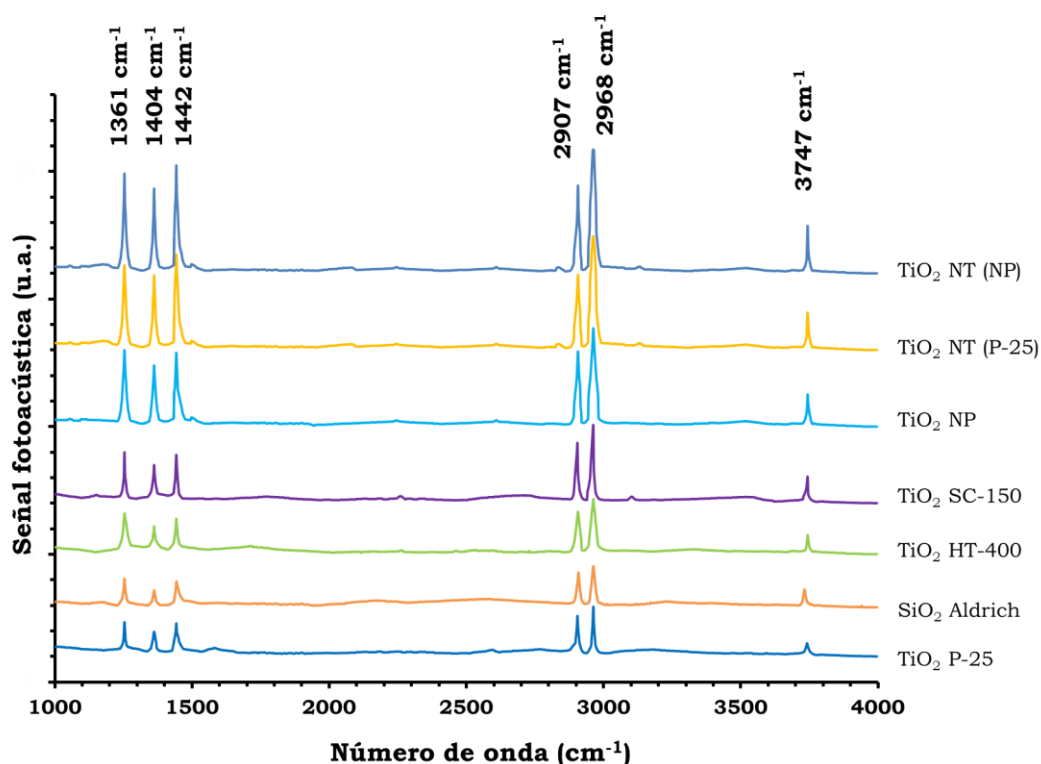


**Esquema 14.** Reacción de sililación del TiO<sub>2</sub> con HMDS.

La titulación con ácido clorhídrico del NH<sub>3</sub> liberado durante la sililación permitió cuantificar la cantidad de grupos hidroxilo funcionalizados (ver tabla 3). El TiO<sub>2</sub> P-25 y el SiO<sub>2</sub> Aldrich fueron usados como estándares para verificar la confiabilidad del método, encontrando que éste es reproducible y que la cantidad de grupos -OH concuerda con lo reportado en la literatura (Burneau et al., 1990; Mueller et al., 2003). De manera general, los resultados revelan que el aumento en el área superficial del TiO<sub>2</sub> produce un incremento en la cantidad de los grupos hidroxilo, siendo los nanotubos de TiO<sub>2</sub> NT(P-25) y NT(NP) los soportes que presentan el mayor grado de funcionalización.

Con el fin de corroborar la funcionalización de los grupos –OH se realizó el análisis IR-PAS de los soportes sililados. Los espectros, presentados en la figura 14 difieren notablemente de las muestras sin funcionalizar. Dos nuevas bandas bien definidas aparecen en 2907 y 2968  $\text{cm}^{-1}$ , debido a los modos vibracionales de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace C-H de los grupos –CH<sub>3</sub> formados en la superficie durante el proceso de sililación (M.C. Capel-Sanchez et al., 2010; Hara et al., 2012). Las señales a 1361 y 1442  $\text{cm}^{-1}$  son asignadas a la flexión simétrica y antisimétrica de los grupos -CH<sub>3</sub> (Vyhmeister et al., 2014). El pico a 1404  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al tijereteo acoplado con la deformación antisimétrica del grupo Si-CH<sub>3</sub>. Por otra parte, se observa la desaparición de las señales a 3555 y 3750  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a los grupos hidroxilo con interacciones de hidrógeno e hidroxilos geminales respectivamente, corroborando la funcionalización completa de estas dos clases de grupos –OH.

**Figura 14.** Espectro IR-PAS de los diferentes soportes de TiO<sub>2</sub> después de 24 horas de sililación con HMDS.



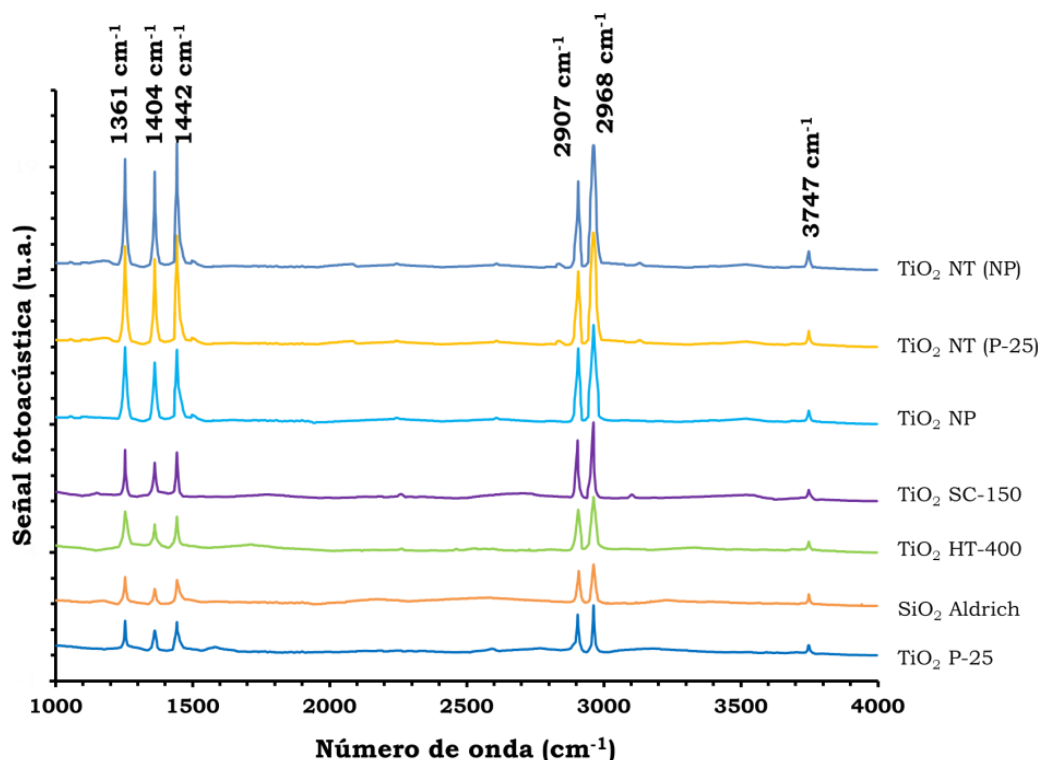
Asimismo, el pico a  $3747\text{ cm}^{-1}$  en las muestras sililadas, correspondiente a los grupos  $-\text{OH}_a$  [17], indica que no todos los grupos hidroxilo han sido funcionalizados. Los soportes mesoporosos  $\text{TiO}_2$  SC-150, el nanopolvo  $\text{TiO}_2$  NP y los nanotubos  $\text{TiO}_2$  NT(P-25) y NT(NP) presentan la mayor intensidad de esta señal, posiblemente debido a los grupos titanol situados al interior de los poros de los nanotubos (M C Capel-Sanchez et al., 2004).

Adicionalmente se observa la desaparición de la banda entre  $2600$  y  $3700\text{ cm}^{-1}$  y el pico a  $1615\text{ cm}^{-1}$  asociados al estiramiento y flexión de los grupos  $-\text{OH}$  del agua fisisorbida. Esto es debido al carácter hidrófobo de la superficie sililada, que inhibe la adsorción de agua en la superficie (Vyhmeister et al., 2014).

De igual forma se observa una correlación entre la intensidad de las señales de los grupos  $-\text{OH}$  (sin sililar) y los grupos  $-\text{CH}_3$  (después de sililar), encontrando que a medida que disminuye la intensidad de los grupos  $-\text{OH}$  (sin sililar) aumenta la intensidad de los grupos sililados; mostrando que nuevamente los  $\text{TiO}_2$  SC-150, NP, NT(P-25) y NT(NP) presentan las mayores intensidades, indicando que una mayor cantidad de grupos titanol superficiales favorece la funcionalización con los grupos  $\text{O-Si}(\text{CH}_3)_3$ .

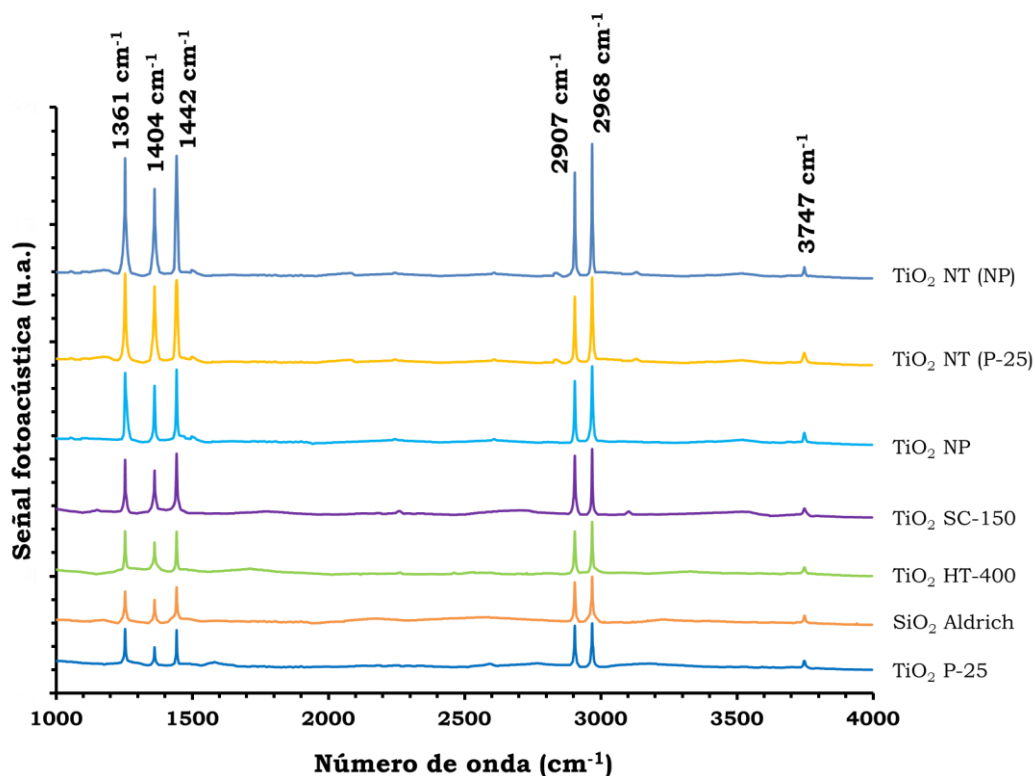
Con el fin de incrementar la cantidad de grupos  $-\text{OH}$  funcionalizados se aumentó el tiempo de reacción hasta 48 horas entre el HMDS y los diferentes sólidos. Como se observa en la tabla 3, a 48 horas de reacción se presenta la mayor cantidad de grupos hidroxilo sililados, este hecho se puede corroborar en una disminución considerable en la intensidad a  $3747\text{ cm}^{-1}$  (figura 15) correspondiente a los grupos hidroxilo aislados. Asimismo, se observó que por encima de las 48 horas de reacción no ocurre un aumento considerable en la funcionalización de los soportes.

**Figura 15.** Espectro IR-PAS de los diferentes soportes de TiO<sub>2</sub> después de 48 horas de sililación con HMDS.



Para observar el efecto del agente sililante se realizó una nueva reacción esta vez utilizando el monodisilazano NTSA durante 48 horas. Los resultados revelan un aumento en el grado de funcionalización, hecho corroborado mediante el método de titulación química (tabla 3). El espectro IR-PAS (figura 16) muestra las señales correspondientes a los grupos trimetilsil; los picos estrechos e intensos confirman una mayor funcionalización. Esta variación del agente sililante permitió corroborar una mayor reactividad para el NTSA (un monosilazano) respecto al HMDS (un disilazano) (Deschner et al., 2010).

**Figura 16.** Espectro IR-PAS de los diferentes soportes de TiO<sub>2</sub> después de 48 horas de sililación con NTSA.



### 3.3.3. Análisis TGA

Por otra parte, los análisis TGA permitieron determinar la cantidad de grupos hidroxilo totales. En la tabla 3 se comparan la cantidad de grupos hidroxilo determinada mediante análisis TGA (OH's totales) con la cantidad de OH's funcionalizados con HMDS luego de 24 (M1) y 48 (M2) horas de reacción, y la cantidad de OH's funcionalizados con NTSA. Como se observa en la tabla 3 la cantidad de grupos -OH funcionalizados por diferentes métodos siempre es menor a la cantidad de grupos hidroxilo totales.

Los resultados concuerdan con las observaciones hechas por espectroscopía IR-Pas, corroborando que a mayor área superficial, como es el caso del nanopolvo ( $\text{TiO}_2$  NP) y los nanotubos ( $\text{TiO}_2$  NT(P-25) y  $\text{TiO}_2$  NT(NP)), se obtiene una mayor cantidad de grupos  $-\text{OH}$  susceptibles de funcionalizar. Asimismo, se muestra que utilizando el NTSA como agente sililante (M3) se obtiene una mayor cantidad de grupos  $-\text{OH}$  funcionalizados, ratificando la mayor reactividad que poseen los monosilazanos.

**Tabla 3.** Determinación de grupos hidroxilo totales y funcionalizables.

SOPORTE	S BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	OH's/ $\text{nm}^2$ TOTALES <sup>a*</sup>	OH's/ $\text{nm}^2$ M1 <sup>b</sup>	OH's/ $\text{nm}^2$ M2 <sup>c</sup>	OH's/ $\text{nm}^2$ M3 <sup>d</sup>
$\text{TiO}_2$ P-25	50	5,4	4,8	5,0	5,2
$\text{SiO}_2$ Aldrich	109	4,9	4,6	4,6	4,6
$\text{TiO}_2$ HT-400	118	7,6	6,5	6,9	7,2
$\text{TiO}_2$ SC-150	120	19,3	15,1	16,8	17,4
$\text{TiO}_2$ NP	192	27,5	22,8	24,6	25,5
$\text{TiO}_2$ NT(P-25)	213	28,2	23,3	25,1	26,9
$\text{TiO}_2$ NT(NP)	330	31,6	26,3	28,5	30,3

<sup>a</sup> Calculados por TGA

<sup>b</sup> Calculados por titulación del  $\text{NH}_3$  liberado en la sililación con HMDS durante 24 horas.

<sup>c</sup> Calculados por titulación del  $\text{NH}_3$  liberado en la sililación con HMDS durante 48 horas.

<sup>d</sup> Calculados por titulación del  $\text{NH}_3$  liberado en la sililación con NTSA durante 48 horas.

La cantidad de grupos hidroxilo que permanecen sin funcionalizar puede ser explicada por dos razones, la primera, la proximidad entre los grupos hidroxilo geminales que permita la sililación de uno solo de los grupos  $-\text{OH}$  y la segunda, el tamaño voluminoso del agente sililante que no le permite ingresar al interior de los poros.

La determinación de agua fisisorbida en los diferentes soportes de  $\text{TiO}_2$  se muestran en la tabla 4. Los datos se presentan en porcentaje en peso de agua y muestran que la cantidad de agua fisisorbida aumenta de manera

proporcional con el área superficial. Entre los dos métodos se observa cierta concordancia, sin embargo, el método Karl-Fisher tiene una mayor sensibilidad para determinar pequeñas cantidades de agua (Kellum & Smith, 1967). Las propiedades hidrofílicas de los soportes pueden relacionarse con el contenido de agua (% en peso), en este caso los nanotubos TiO<sub>2</sub> NT(P-25) y TiO<sub>2</sub> NT(NP) presentan la mayor hidrofiliidad, ya que hay una mayor afinidad del agua por los grupos titanol accesibles (grupos hidroxilo aislados) (Gallas et al., 2009). Por lo tanto, una mayor cantidad de agua fisisorbida puede estar relacionada con una mayor cantidad de grupos –OH aislados en los soportes TiO<sub>2</sub> NT(P-25) y TiO<sub>2</sub> NT(NP).

**Tabla 4.** Determinación de agua fisisorbida en los diferentes soportes.

<b>SOPORTE</b>	<b>H<sub>2</sub>O (%)<sup>a</sup></b>	<b>H<sub>2</sub>O (%)<sup>b</sup></b>
TiO <sub>2</sub> P-25	2,3	2,4
SiO <sub>2</sub> Aldrich	1,9	2,0
TiO <sub>2</sub> HT-400	3,4	3,5
TiO <sub>2</sub> SC-150	3,7	3,8
TiO <sub>2</sub> NP	5,6	5,8
TiO <sub>2</sub> NT(P-25)	7,3	7,5
TiO <sub>2</sub> NT(NP)	9,6	9,8

<sup>a</sup> Calculada mediante análisis TGA.

<sup>b</sup> Calculada mediante análisis KF.

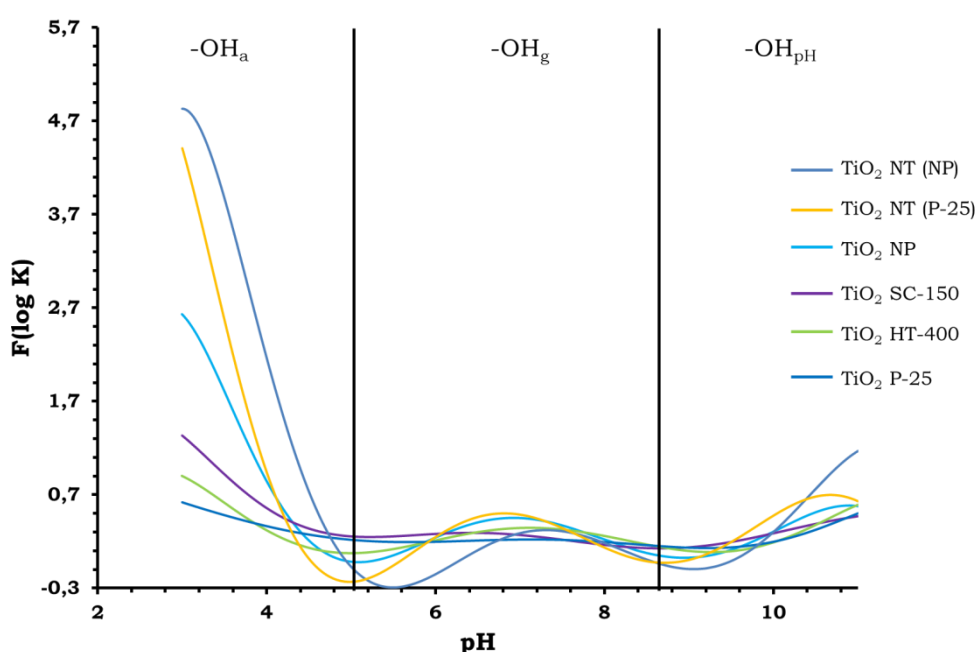
### 3.3.4. Determinación de los PAD's

En la figura 17 se presentan las curvas PAD de los diferentes sólidos de TiO<sub>2</sub>. A simple vista se evidencia la formación de tres picos correspondientes a los grupos –OH aislados, geminales y tipo puente de hidrógeno descritos anteriormente.

De la intensidad de los picos se puede inferir que en todos los soportes la cantidad de grupos –OH aislados es mayor a la cantidad de grupos –OH geminales y tipo puente de hidrógeno. La cuantificación de cada uno de los tipos de grupos –OH se hizo utilizando el área bajo la curva de cada uno de los

picos presentes en la distribución de afinidad protónica. Tal como se puede evidenciar en la tabla 5 la cantidad de grupos  $-OH_a > -OH_g > -OH_{pH}$ , este resultado concuerda con la intensidad de las señales obtenidas por IR-Pas para los diferentes tipos de grupos hidroxilo. Del mismo modo, la cantidad total de grupos hidroxilo obtenida por este método concuerda con el valor determinado mediante titulación química.

**Figura 17.** Distribución de afinidad protónica en función del pH para los diferentes soportes de  $TiO_2$ .



**Tabla 5.** Cuantificación de sitios  $-OH$  de los diferentes  $TiO_2$ .

SOPORTE	TIPO DE SITIOS $-OH$ (#OH's/nm <sup>2</sup> )			OH's/nm <sup>2</sup> TOTALES
	-OH <sub>a</sub>	-OH <sub>g</sub>	-OH <sub>pH</sub>	
TiO <sub>2</sub> P-25	2,2	1,8	1,3	5,3
TiO <sub>2</sub> HT-400	4,0	1,9	1,5	7,4
TiO <sub>2</sub> SC-150	14,8	2,3	1,6	18,7
TiO <sub>2</sub> NP	22,4	2,7	1,8	26,9
TiO <sub>2</sub> NT(P-25)	21,1	3,6	2,9	27,6
TiO <sub>2</sub> NT(NP)	22,8	3,3	4,4	30,5

***CAPÍTULO 4***  
***FUNCIONALIZACIÓN DEL TiO<sub>2</sub> CON UN***  
***COMPLEJO DE DIOXO-MOLIBDENO (VI)***

## **4.1. CATALIZADORES HETEROGÉNEOS**

La principal dificultad que presentan los catalizadores homogéneos está relacionada con la etapa de separación de los productos de reacción. Por lo tanto, a pesar de la alta selectividad y conversión que presentan éstos sistemas, muchos de estos catalizadores homogéneos no han sido comercializados. Para superar este problema se han desarrollado una gran variedad de estrategias entre las que se destaca la heterogenización de la fase activa (Hu et al., 2011). Estos nuevos sistemas híbridos combinan la alta selectividad y actividad de los sistemas homogéneos con la fácil separación y reusabilidad de los sistemas heterogéneos (Bordoloi, Mathew, Lefebvre, & Halligudi, 2008; Fonseca, Silva, & Neves, 2008).

## **4.2. MÉTODOS DE HETEROGENIZACIÓN**

Uno de los principales inconvenientes de los catalizadores heterogéneos está relacionado con su inestabilidad debido a la lixiviación de la fase activa durante el transcurso de la reacción. Por esta razón, el principal objetivo que se plantea es lograr un método efectivo de heterogenización que permita mantener la actividad y selectividad de la fase activa, logrando que ésta permanezca unida al soporte hasta finalizar la reacción. A continuación se mencionan las metodologías más utilizadas de heterogenización:

### **4.2.1. Fisisorción de la especie activa**

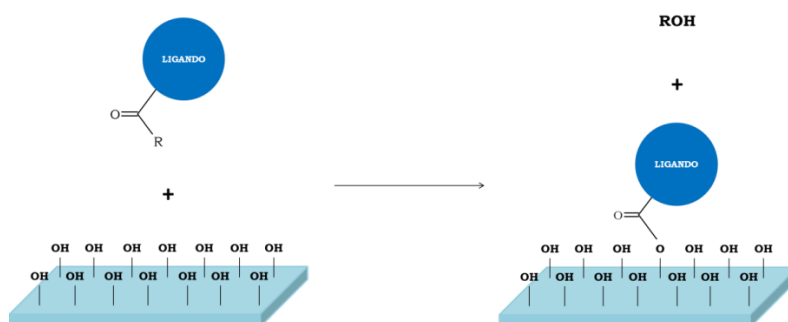
La fisisorción es un proceso de interacción física entre las moléculas o iones de una especie química y la superficie de otra. En el interior del material todos los enlaces químicos (iónicos, covalentes o metálicos) de los átomos están compensados, sin embargo en la superficie existe discontinuidades. Para estos enlaces incompletos es energéticamente favorable reaccionar con otras moléculas, por ello este fenómeno se dice que es espontáneo. La naturaleza exacta del enlace depende de las características de las especies implicadas, de ese modo podemos hablar de fisisorción, cuando la unión se debe a fuerzas atractivas débiles, generalmente de Van der Waals.

#### 4.2.2. Encapsulación

Existen dos estrategias distintas, la denominada “ship in a bottle approach” en la que se sintetizan los complejos catalíticos dentro de las cavidades de los materiales (mesoporosos y zeolitas) y la que consiste en la acumulación de un sol-gel líquido o de un polímero orgánico en torno al complejo metálico (Erdem et al., 2001).

#### 4.2.3. Anclaje covalente

Este método consiste en la formación de enlaces covalentes entre el complejo metálico y el correspondiente soporte (Yang et al., 2014). Según la metodología más extendida, el enlace se establece entre un ligando estable adecuadamente funcionalizado y la superficie del soporte (Pérez-Ferreras, 2006). Para el caso particular, de los soportes tipo metal-óxido ricos en grupos hidroxilos en su superficie, los sistemas catalíticos se heterogenizan por un proceso de transesterificación, tal como se muestra en el esquema 15.



**Esquema 15.** Formación de enlace covalente entre el soporte y el ligando.

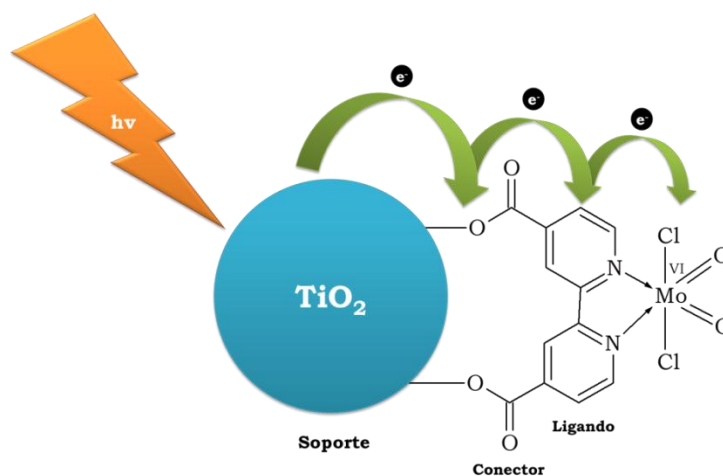
#### 4.3. INMOVILIZACIÓN DE LOS COMPLEJOS $\text{MoO}_2$ EN LAS MATRICES DE $\text{TiO}_2$

La inmovilización de diferentes complejos de molibdeno sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  se ha logrado mediante las diferentes rutas mencionadas anteriormente. Sin embargo, las investigaciones han demostrado que el anclaje covalente le confiere mayor estabilidad al sistema  $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ , requisito necesario en las reacciones oxidativas de largo tiempo y de reuso del catalizador (Kalyanasundaram & Gra, 1998).

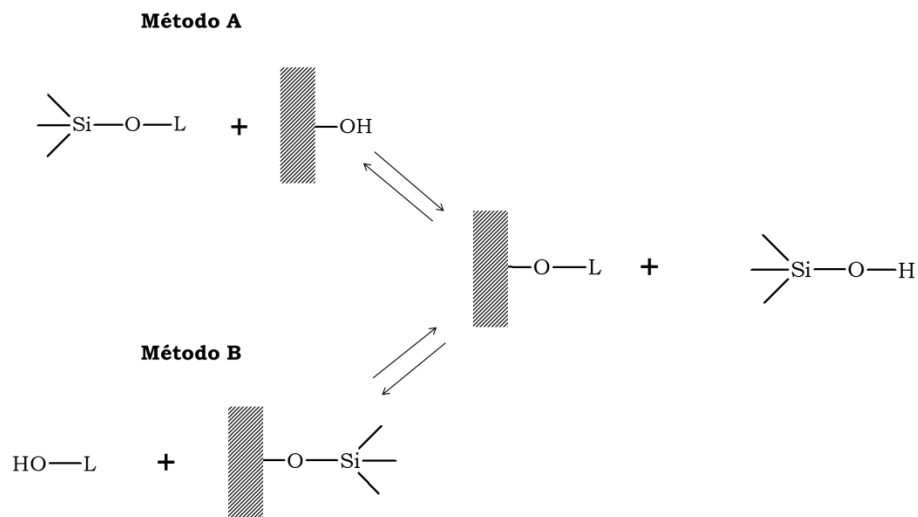
Hasta el momento, se han empleado distintos métodos para insertar grupos funcionales orgánicos en el  $\text{TiO}_2$ , que en su mayoría implican la reacción de organosilanos con los grupos hidroxilo superficiales de la matriz (Park et al., 2013; Saraiva, Fernandes, Nunes, Nunes, & Calhorda, 2014).

En nuestro caso, para la formación del sistema  $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ , la selección tanto del ligando como del conector se ha realizado teniendo en cuenta los siguientes parámetros: 1- el ligando debe ser derivatizado con grupos estables (conector), 2- que permita la formación de enlaces covalentes con la superficie del semiconductor, 3- que esté en la capacidad de generar complejos dioxo libres y 4- que pueda servir como agente de transferencia electrónica (Nunes et al., 2003). Por esta razón se han escogido como ligandos sistemas bipyridínicos con grupos carboxílicos que han permitido realizar el anclaje covalente sobre el  $\text{TiO}_2$  (Arzoumanian et al., 2010; Castellanos et al., 2011).

**Figura 18.** Conexión covalente entre el soporte y el ligando por medio del conjunto ligando – conector.



El proceso de inmovilización estudiado anteriormente en el CICAT (Castellanos et al., 2012), involucra la reacción entre la función hidroxilo trimetilsililada del ligando deseado, con los grupos  $-\text{OH}$  presentes en la superficie del  $\text{TiO}_2$ . En esta reacción de transésterificación, se obtiene el ligando unido a la superficie del óxido y trimetilsilanol, que irreversiblemente da los productos hexametildisiloxano y agua, los cuales son fácilmente eliminados con vacío (esquema 16, método A).



**Esquema 16.** Anclaje covalente sobre el  $\text{TiO}_2$  asistido por derivados trimetilsililados.

Alternativamente, se puede modificar la función hidroxilo del soporte (o grupo titanol), con el grupo trimetilsilil y hacer reaccionar esta unidad con los grupos -OH del ligando (esquema 15, método B). Por esta ruta, se logra el mismo producto enlazado covalentemente a la superficie del soporte (Sharma et al., 2012). Es importante resaltar que el material obtenido por ambos métodos, es de distinta naturaleza que el de una molécula simplemente adsorbida, ya que una vez se elimina el trimetilsilanol, lo que corresponde a la pérdida de un oxígeno y un átomo de hidrógeno por cada sitio titanol, no es posible la desorción de la especie anclada, hecho que nos certifica el carácter covalente del enlace formado (Abrantes et al., 2004).

A pesar de los grandes avances que se han logrado con estos sistemas catalíticos heterogéneos, el principal problema que presentan está relacionado con incrementar la cantidad de unidades activas ( $\text{MoO}_2$ ) soportadas al  $\text{TiO}_2$ . Un hecho que hasta ahora no ha sido estudiado durante la etapa de inmovilización es el efecto que tiene la densidad de grupos hidroxilo superficiales en el anclado y la dispersión de los complejos de  $\text{Mo(VI)}$ . En este capítulo se relaciona la cantidad de grupos hidroxilo funcionalizables con el número de unidades  $\text{MoO}_2$  que finalmente se logran anclar al  $\text{TiO}_2$ .

#### **4.4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

Todos los reactivos empleados fueron adquiridos comercialmente (Merck, Sigma-Aldrich, J.T. Baker, Carlo Erba) y fueron usados sin posterior purificación, a menos que se indique lo contrario. Las reacciones de síntesis de ligandos bipyridínicos sililados y complejos de dioxo-Mo se realizaron en una línea estándar de vacío y atmósfera de N<sub>2</sub>. Todos los disolventes fueron cuidadosamente desgasificados antes de su uso, mediante burbujeo de N<sub>2</sub>.

Todos los polvos de TiO<sub>2</sub> fueron deshidratados a 100°C y vacío (5x10<sup>-5</sup> mbar) por 48 horas, inmediatamente antes de su uso.

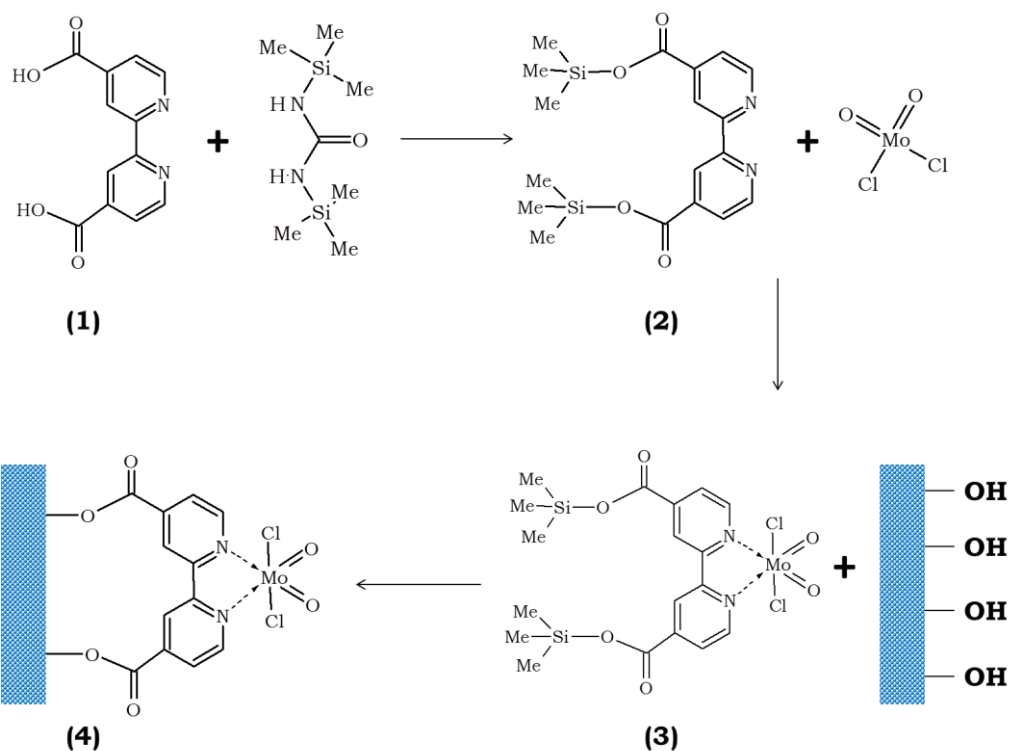
##### **4.4.1. Análisis instrumental**

Los análisis IR fueron llevados a cabo en un espectrómetro Bruker Tensor 27. Los espectros Uv-vis de reflectancia difusa fueron medidos en un espectrómetro UV-Vis RD (Shimadzu UV 2401PC). Todos los espectros RMN-CPMAS fueron obtenidos en un espectrómetro RMN Bruker Advance 400 MHz, operando a una frecuencia de resonancia de 101.6 MHz para <sup>13</sup>C.

La cantidad de unidades activas ancladas en los diferentes TiO<sub>2</sub> fue cuantificada por termogravimetría (TGA), en un analizador termogravimétrico TA 2050, con una rampa de calentamiento de 10°C/min, bajo flujo de N<sub>2</sub>, desde 25°C a 800°C. Para corroborar esta cantidad, se realizó la digestión de la muestra con una mezcla de ácido clorhídrico y perclórico durante 4 horas, con el posterior análisis de molibdeno por absorción atómica utilizando un equipo Thermo S Series.

##### **4.4.2. Método A (anclaje del complejo sililado en el TiO<sub>2</sub>)**

La ruta A (esquema 17) inicia con la sililación del ligando bipyridínico, seguido por la complejación con la sal de dioxo-dicloro de Molibdeno (VI). Una vez formado el complejo, se realiza el anclaje sobre la superficie del TiO<sub>2</sub>, previamente deshidratado (Castellanos et al., 2012).



**Esquema 17.** Anclaje covalente por método A del complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ - $(2,2'$ -bipiridina-4,4'-dicarboxílico) sobre  $\text{TiO}_2$ .

#### 4.4.3. Preparación del 4,4'-dicarbotrimetilsililato-2,2'-bipiridina

Se dispersaron en un balón de fondo redondo de dos bocas, 0.5 mmol (0.120 g) del ácido 4,4'-dicarboxi-2,2'-bipiridina (1) en 40 mL de tolueno. A la suspensión se le adicionaron 0.5 mmol (0.102 g) del agente sililante bistrimetilsilil-urea y se dejó reaccionar por cuatro horas en reflujo. La mezcla se filtró y el disolvente se evaporó en vacío obteniéndose el sólido blanco (2).

#### 4.4.4. Preparación del $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ -4,4'-dicarbotrimetilsilil- 2,2'-bipiridina

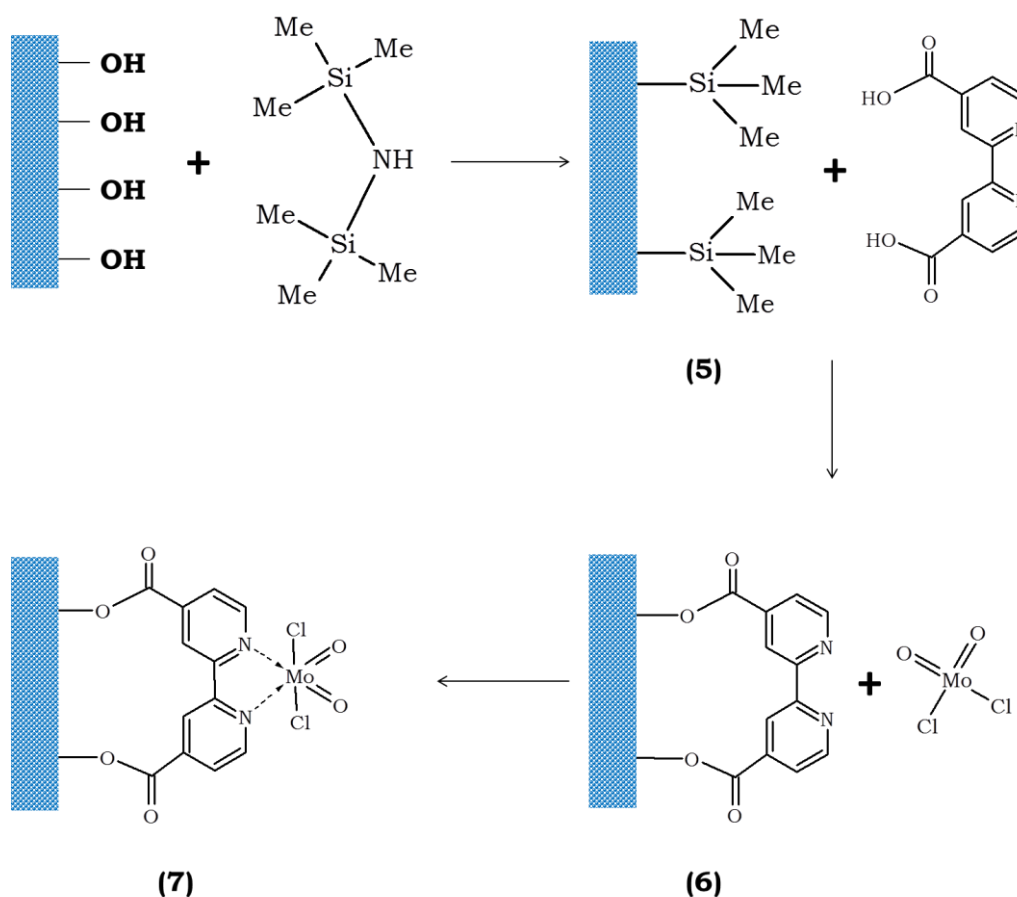
Una disolución de tolueno (40 mL) que contenía 0.5 mmol de 4,4'-dicarbotrimetilsililato-2,2'-bipiridina se adicionó sobre una suspensión de tolueno que contenía 0.5 mmol de  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  y la mezcla se dejó reaccionar por cuatro horas observándose la desaparición del  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  y la formación de una disolución transparente. Al evaporar el disolvente se observó la aparición de un producto sólido blanco (3).

#### 4.4.5. Anclaje covalente del complejo MoO<sub>2</sub> sililado sobre el TiO<sub>2</sub>

Una disolución de tolueno (40 mL) que contenía 0.5 mmol (0.294 g) del complejo dioxo-dicloro-molibdeno-(dicarbotrimetilsililato-2,2-bipiridina), se adicionó sobre 1 g de TiO<sub>2</sub> previamente deshidratado en vacío. La suspensión se dejó reaccionar por 12 horas a temperatura ambiente. La disolución se filtró, el sólido se lavó cuidadosamente con tolueno (2 x 30 ml) obteniéndose el producto (4) método A.

#### 4.4.6. Método B (preparación del complejo sobre el TiO<sub>2</sub> sililado)

La ruta B (esquema 18), inicia con la sililación del TiO<sub>2</sub>, seguida por el anclaje del ligando bipiridínico. Una vez anclado el ligando, prosigue la formación del complejo con la sal dioxo-dicloro Molibdeno (VI) (Castellanos et al., 2012).



**Esquema 18.** Anclaje covalente por el método B del complejo MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-(2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico) sobre TiO<sub>2</sub>.

#### **4.4.7. Reacción de sililación del TiO<sub>2</sub>**

Se utilizaron los polvos de TiO<sub>2</sub> sililados (5) utilizados para la determinación de –OH's, descrita en el capítulo 3.

#### **4.4.8. Reacción del ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico con TiO<sub>2</sub> trimetilsililado**

A una suspensión de tolueno del recientemente preparado Trimetilsililato/TiO<sub>2</sub> (1.0 g), se adicionaron 0.122 g del ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico (0.5 mmol, 100% exceso). La mezcla se dejó reaccionar por 72 horas a temperatura ambiente. La mezcla se filtró, el sólido se lavó con tolueno y se secó en vacío obteniéndose (6).

#### **4.4.9. Reacción entre MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y el ligando anclado 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/ TiO<sub>2</sub>**

Una suspensión de tolueno con 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/TiO<sub>2</sub> (1.0 g), se adicionó a una suspensión de tolueno de MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.100 gr., 0.5 mmol). La mezcla fue agitada por 72 horas a temperatura ambiente, la disolución filtrada y el sólido rosado claro obtenido se lavó cuidadosamente con tolueno (2 x 25 mL) y se secó en vacío. Producto (7) obtenido por el método B.

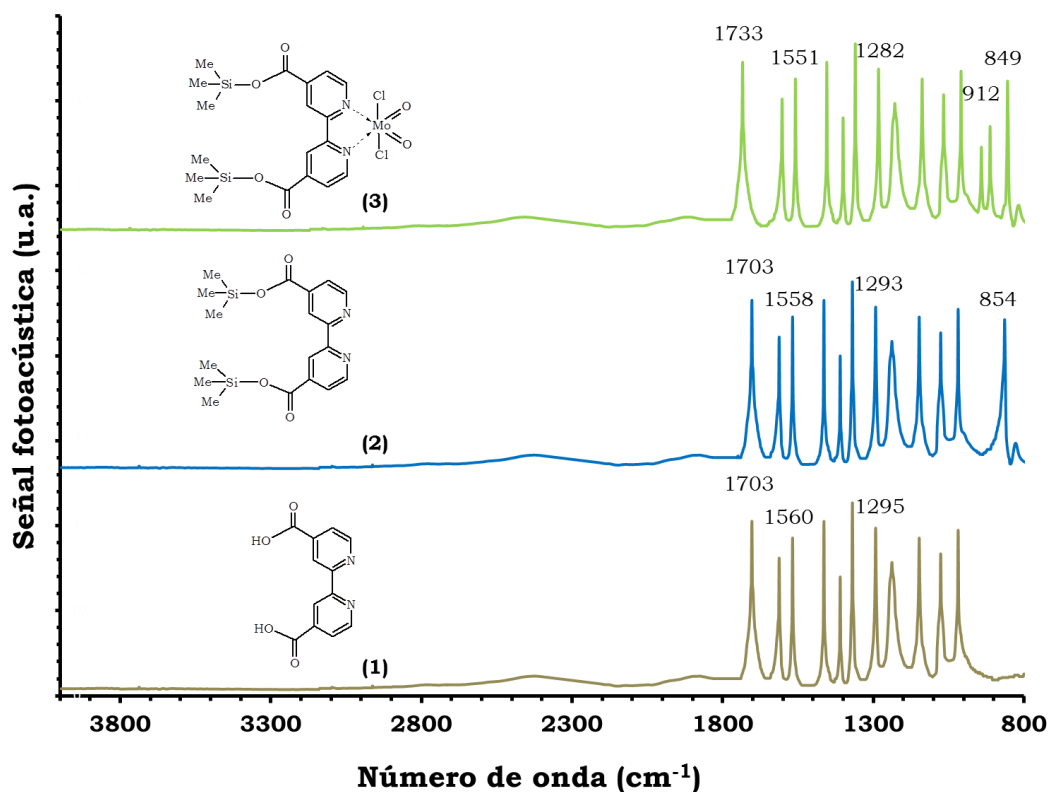
### **4.5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **4.5.1. Método A (anclaje del complejo sililado sobre el TiO<sub>2</sub>)**

Esta ruta inicia con la sililación del ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico. La sililación de (1) se realizó en presencia de bis-trimetilsililurea (BTMSU) como agente sililante, seguida por la complexación en presencia del MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Los espectros IR-PAS de los ligandos bipiridínicos se midieron y se compararon con el espectro del complejo de MoO<sub>2</sub>. En la figura 19 se muestran los espectros de los ligandos (1) y (2) y del complejo sililado (3).

En el espectro IR-PAS del complejo sililado (3), tanto las bandas del doble enlace piridínico C=N, como las bandas del grupo C-O del ligando, se desplazaron a números de onda más bajos, debido a la coordinación del metal con el nitrógeno bipyridínico (Neves et al., 2015; Páez et al., 2008). Sin embargo, la señal del grupo carbonilo (C=O) alrededor de  $1700\text{ cm}^{-1}$  presenta un fuerte desplazamiento a números de onda más altos en comparación con los ligandos libres, producto de la interacción del ligando con el centro metálico. La señal correspondiente a los grupos Si-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> se evidencia en el espectro de los compuestos sililados (2) y (3) a  $854$  y  $849\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. De igual forma, los picos correspondientes a las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo MoO<sub>2</sub> se observan a  $943$  y  $912\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente (Neves et al., 2015; Vrdoljak et al., 2014), ver tabla 6.

**Figura 19.** Espectro IR-Pas del ligando (1), el ligando sililado (2) y el complejo sililado (3), siguiendo el método A.



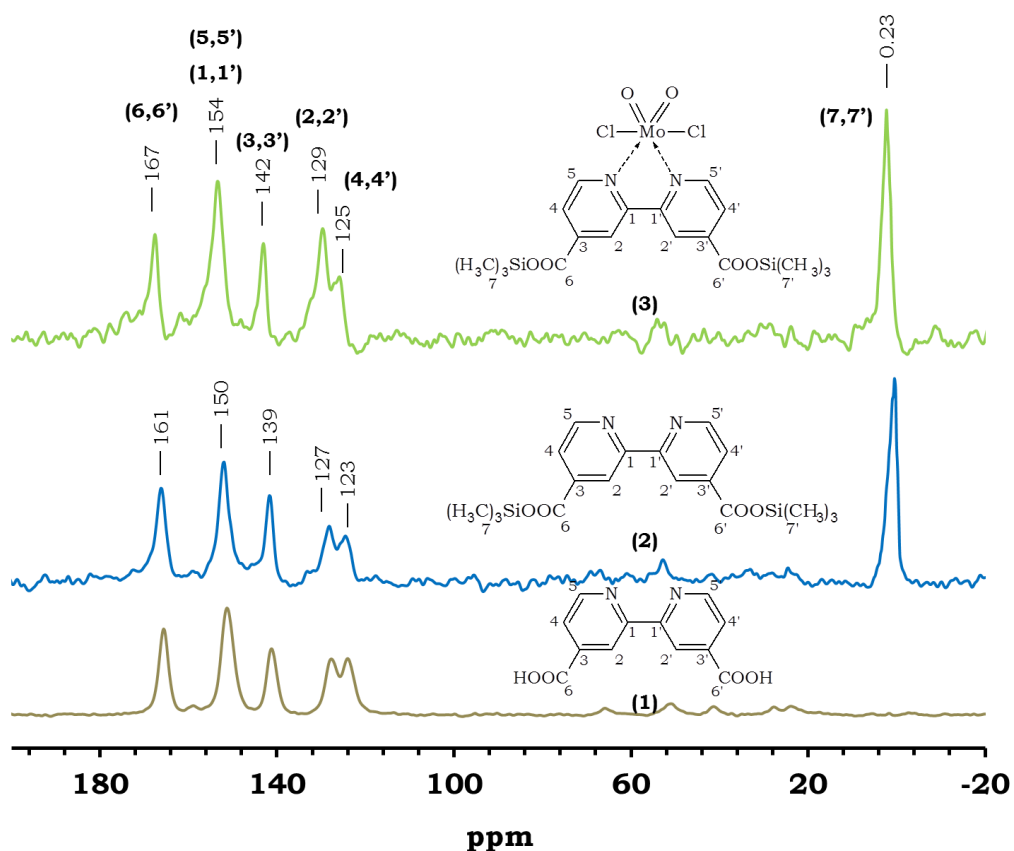
**Tabla 6.** Vibraciones observadas en el espectro IR-PAS de los compuestos.

<b>Tipo de vibración</b>	<b>Ligando (1)</b>	<b>Ligando sililado (2)</b>	<b>Complejo sililado (3)</b>	<b>Complejo anclado (4)</b>
Vibración Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-	854	849	-
Vibración MoO <sub>2</sub>	-	-	912 943	918 949
Estiramiento del anillo piridínico	1012	1014	1015	1017
Tensión del anillo piridínico	1071	1077	1073	1075
Estiramiento Ti-O-C (=O)	1123 1295	1126 1293	1124 1282	1129 1284
Tijereteo Ti-O-C=O	1365 1398	1367 1400	1366 1397	1370 1404
Estiramiento C-O	1464	1465	1456	1458
Estiramiento C=C y C=N del anillo	1560 1605	1558 1603	1551 1598	1553 1602
Estiramiento C=O carboxílico	1703	1703	1733	1735

Para corroborar la sililación y complejación del ligando bipyridínico Se utilizó la técnica de RMN de <sup>13</sup>C CP-MAS. Los espectros RMN <sup>13</sup>C CP-MAS de los ligandos (1) y (2) y del complejo (3) son presentados en la figura 20.

En el espectro RMN <sup>13</sup>C-CP-MAS de (1), (2) y (3) se presenta la asignación para cada uno de los átomos de carbono. Las 5 señales observadas en el espectro de (1), corresponden a los 6 átomos de carbono presentes en la molécula. Esto se debe a que solo se genera una señal para los carbonos 1 y 5 adyacentes al nitrógeno, debido a su similar acoplamiento con el heteronúcleo (Shan, Zhao, Goswami, Eichhorn, & Rillema, 2001; Zakeeruddin, Nazeeruddin, & Gra, 1999).

**Figura 20.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS del ligando (1), el ligando sililado (2) y el complejo sililado (3), siguiendo el método A.



Por otra parte, las señales obtenidas en +0.09 y +0.23 ppm en el caso del ligando sililado (2) y el complejo sililado (3) respectivamente, son características de los carbonos metálicos unidos a átomos de silicio (grupos trimetilsilil) (Tempelman, De Rodrigues, Van Eck, Magusin, & Hensen, 2015).

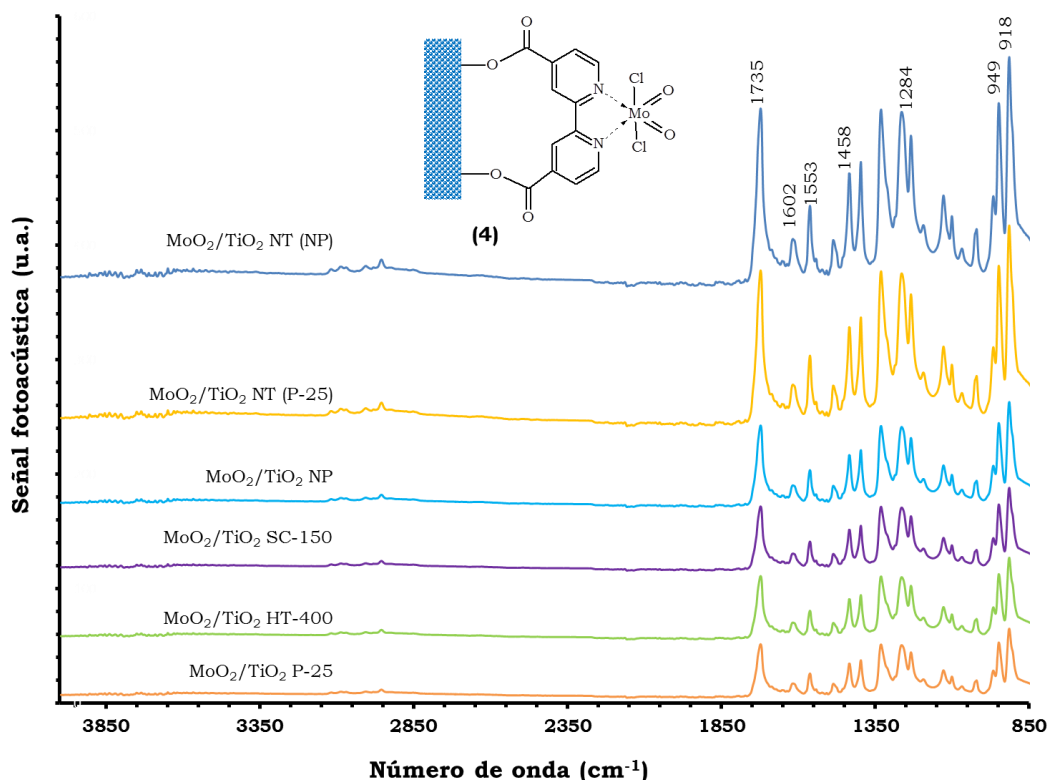
#### 4.5.2. Anclaje covalente por el método A

El complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato anclado sobre los diferentes  $\text{TiO}_2$  (4), fue caracterizado por espectroscopia IR-PAS. La coordinación del complejo a la superficie del  $\text{TiO}_2$  se puede evidenciar por las bandas entre  $1750$  y  $900\text{ cm}^{-1}$  (tabla 6). El espectro IR-PAS en esta región espectral se presenta en la figura 21, en donde se superponen las señales del complejo sobre los 6 soportes de  $\text{TiO}_2$  utilizados. La intensidad de los picos nos

permite proponer que hay una mayor cantidad de complejo soportado covalentemente sobre los nanotubos TiO<sub>2</sub> NT (P-25) y TiO<sub>2</sub> NT (NP), los cuales presentan la mayor cantidad de grupos –OH tal como se describió en el capítulo 3.

Por lo tanto, la transesterificación entre el complejo sililado (**3**) y los grupos hidroxilo en los diferentes TiO<sub>2</sub> permitió lograr el anclaje covalente del complejo a través de la función carboxilato.

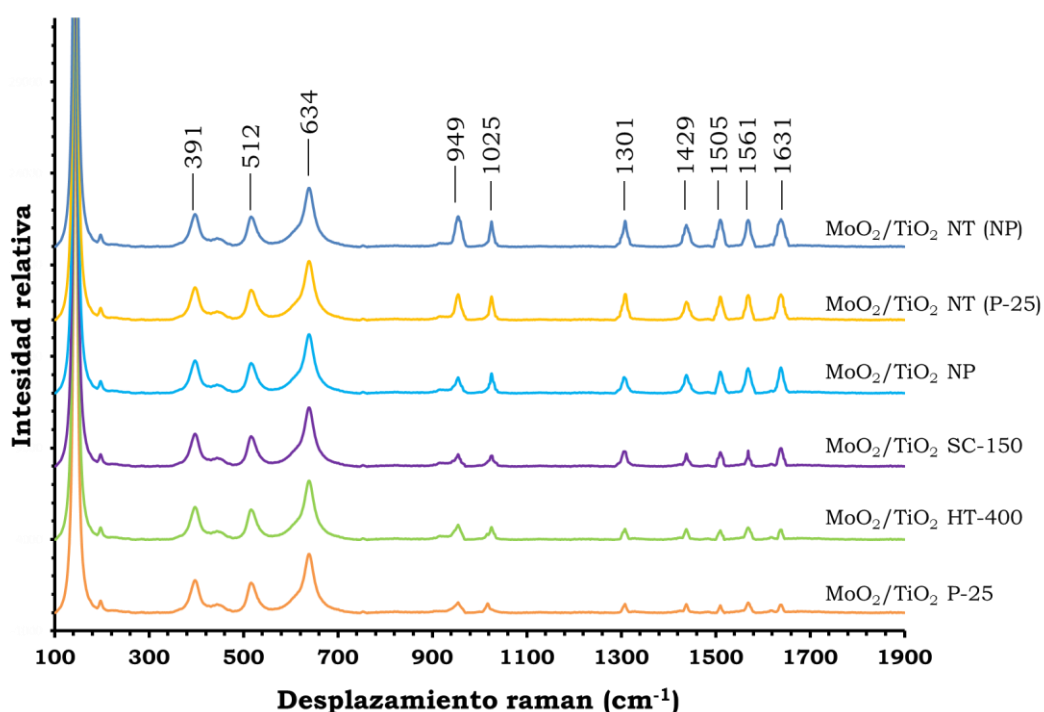
**Figura 21.** Espectro IR-Pas del complejo MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ln anclado covalentemente sobre los diferentes TiO<sub>2</sub> mediante el método A.



Adicionalmente, el complejo MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ln anclado covalentemente sobre el TiO<sub>2</sub> fue caracterizado por espectroscopía Raman. En la figura 22 se muestran los espectros Raman de todos los sistemas fotocatalíticos obtenidos por el método A. las señales a 145, 391, 512 y 643 cm<sup>-1</sup> corresponden a los modos E<sub>g(1)</sub>, B<sub>1g(1)</sub>, A<sub>1g</sub> + B<sub>1g(2)</sub> y E<sub>g(2)</sub> de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> (Stergiopoulos et al., 2008). Además, los espectros Raman contienen las bandas de tensión simétrica del

anillo bipyridínico a 1631, 1561, 1505, 1429 y 1301  $\text{cm}^{-1}$  y la vibración de respiración del anillo a 1025  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (Zhang, Pan, Briggs, Thrash, & Kerr, 2008). La vibración simétrica del enlace Mo=O se observa a 949  $\text{cm}^{-1}$  (Bagherzadeh, Zare, Salemnoush, Özkar, & Akbayrak, 2014). La intensidad de las señales en Raman concuerda con la observación hecha por IR, en donde se presume una mayor cantidad de complejo anclado en los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

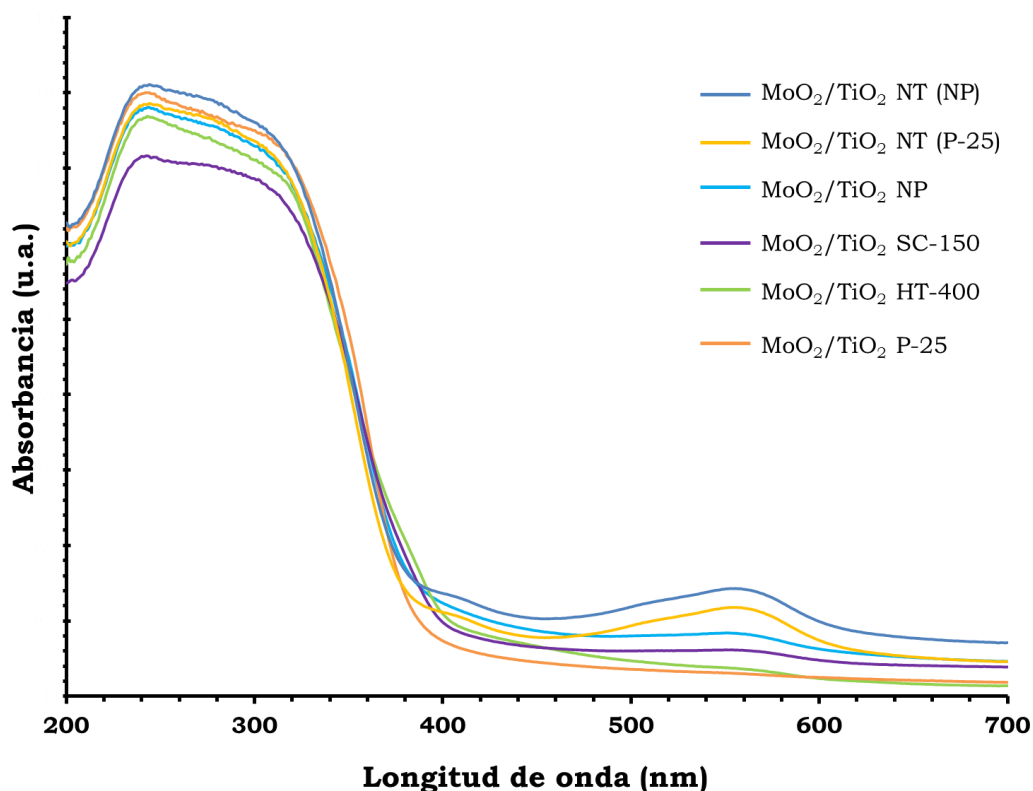
**Figura 22.** Espectro Raman del complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}$  sililado (3) anclado covalentemente sobre los diferentes  $\text{TiO}_2$  mediante el método A.



La espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis RD) proporciona una evidencia adicional del anclaje covalente. En la figura 23 se muestra el espectro UV-Vis RD de los soportes modificados con el complejo de dioxo-molibdeno (VI). Una banda intensa de absorción correspondiente al band gap del  $\text{TiO}_2$  se observa entre los 200 y 400 nm, como resultado de las transiciones electrónicas de la banda de valencia hacia la banda de conducción ( $\text{O}_{2p} \rightarrow \text{Ti}_{3d}$ ) (Umrao et al., 2014). De igual forma, se observa una banda de absorción a los 560 nm debida a las transiciones tipo  $n \rightarrow \pi^*$  del grupo Mo=O (Günyar et

al., 2009; Nunnib, 1990). En este caso, nuevamente se puede relacionar la absorción de la banda a 560 nm con la cantidad de complejo anclado en los diferentes TiO<sub>2</sub>. Los nanotubos TiO<sub>2</sub> NT (P-25) y TiO<sub>2</sub> NT (NP) se destacan entre los demás por la mayor cantidad de unidades activas MoO<sub>2</sub> ancladas.

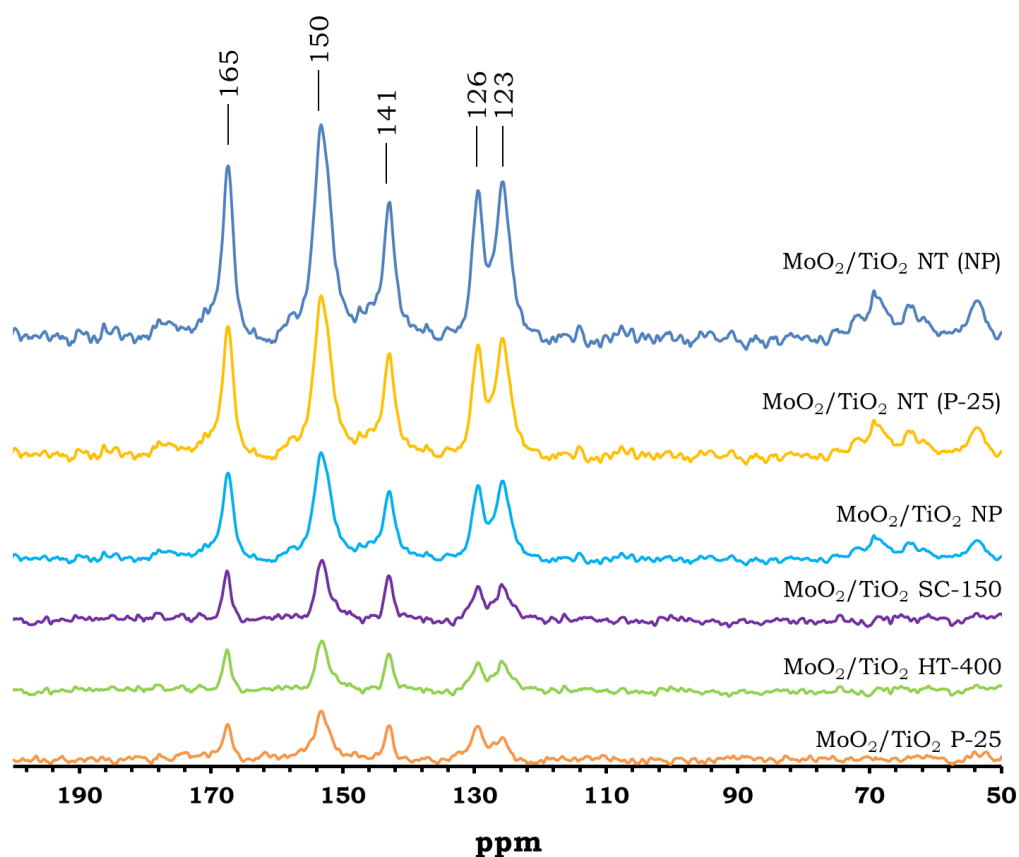
**Figura 23.** Espectro UV-Vis-RD del complejo MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ln anclado covalentemente sobre los diferentes TiO<sub>2</sub> mediante el método A.



Finalmente, el anclaje covalente siguiendo el método A fue corroborado por espectroscopía RMN <sup>13</sup>C-CP-MAS. En la figura 24 se presentan los espectros RMN <sup>13</sup>C-CP-MAS de los diferentes soportes de TiO<sub>2</sub> modificados con el complejo de MoO<sub>2</sub>. La formación del éster inorgánico (C(O)-O-Ti<sup>4+</sup>) se pone en manifiesto por la resonancia a 165 ppm, señal desplazada en comparación con el complejo libre (**3**) (figura 20). Asimismo, los átomos de carbono del anillo

piridínico se observan en la región entre 153-125 ppm pero nuevamente desplazados en comparación con el complejo libre (3), lo cual indica claramente que el ligando bipyridínico está unido a la especie Mo=O y anclado covalentemente a la superficie de los diferentes TiO<sub>2</sub>.

**Figura 24.** Espectro RMN <sup>13</sup>C-CP-MAS del complejo MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ln anclado covalentemente sobre los diferentes TiO<sub>2</sub> mediante el método A.

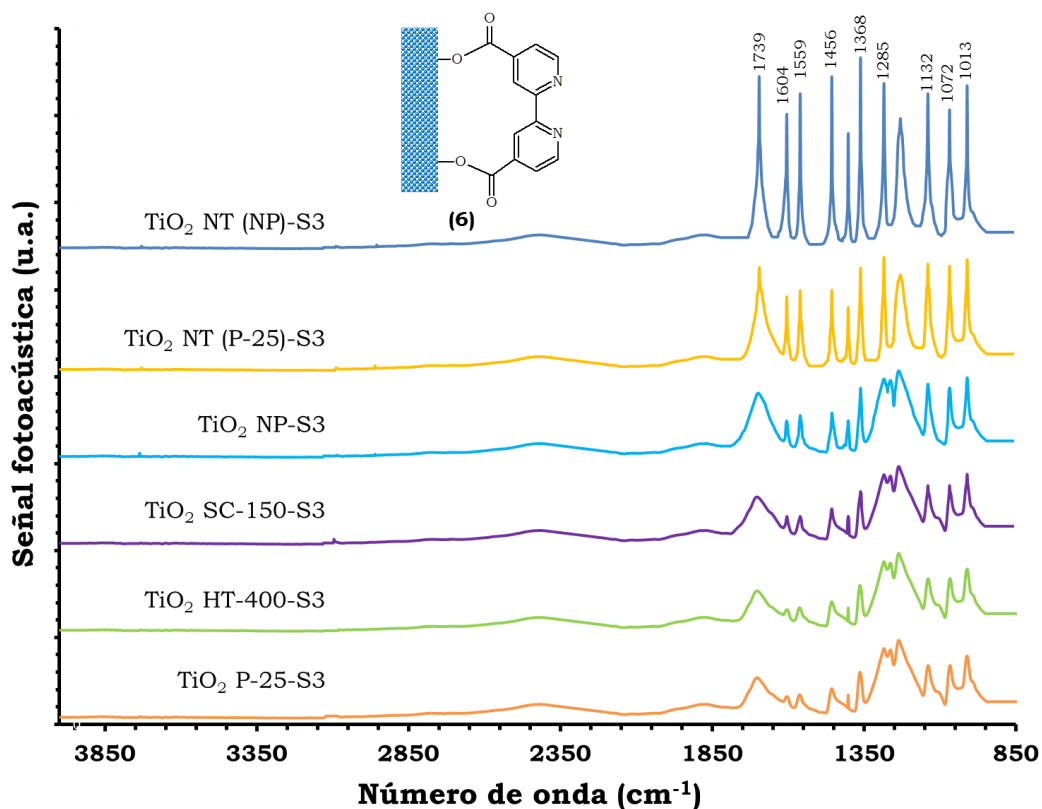


#### 4.5.3. Método B (preparación del complejo sobre el TiO<sub>2</sub> sililado)

Siguiendo la ruta B, los diferentes soportes sililados obtenidos usando el método 3 de sililación (capítulo 3), fueron modificados con el ácido 2-2'-bipiridin-4-4'-dicarboxílico. Los espectros IR-PAS de los diferentes TiO<sub>2</sub> mostrados en la figura 25 permiten evidenciar el anclaje covalente del ácido sobre el TiO<sub>2</sub>.

Las señales observadas entre 1000 y 1800  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las principales vibraciones del ligando bipyridínico mencionadas previamente en la tabla 6. La ausencia de señales alrededor de 2900  $\text{cm}^{-1}$  confirma la funcionalización de todos los grupos trimetilsilil.

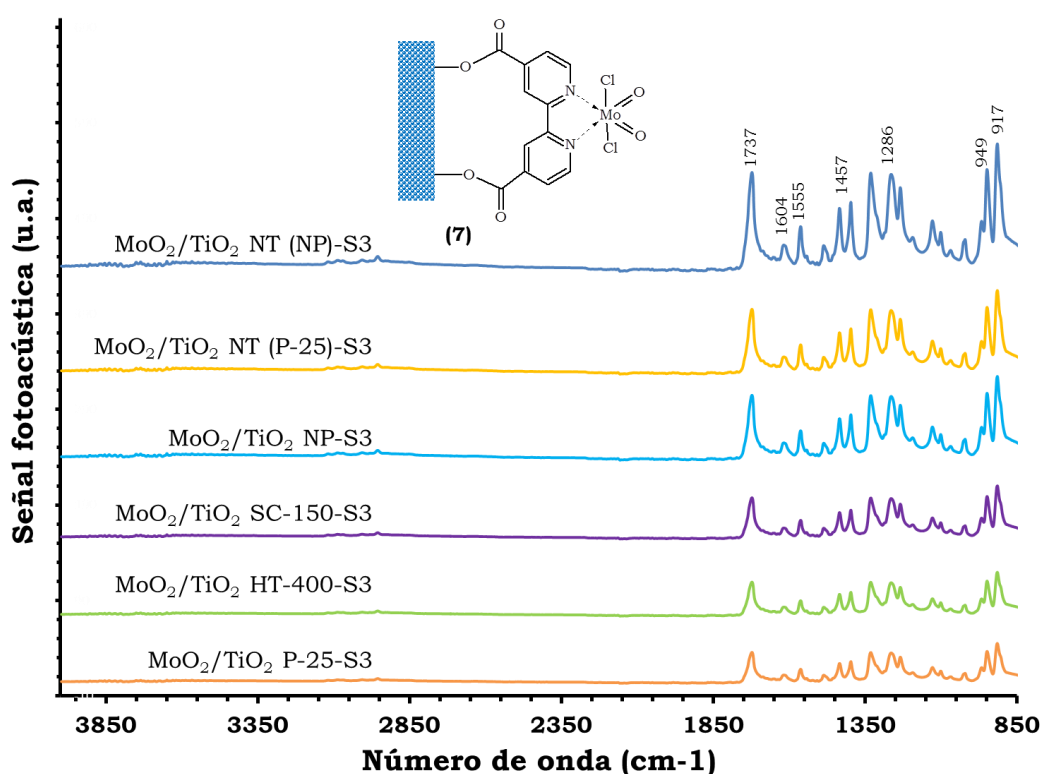
**Figura 25.** Espectro IR-Pas del ácido 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxílico anclado covalentemente sobre los diferentes  $\text{TiO}_2$  siguiendo el método B.



El espectro IR del complejo (7) obtenido por el método B (figura 26), permite corroborar la presencia del complejo en la superficie. En el espectro se observa la presencia de las vibraciones asignadas a las funciones C=O (1739  $\text{cm}^{-1}$ ), C=C (1604  $\text{cm}^{-1}$ ), C=N (1559  $\text{cm}^{-1}$ ), COO (1394 y 1225  $\text{cm}^{-1}$ ) y Mo=O (949 y 917  $\text{cm}^{-1}$ ), ya discutidas en la caracterización de los sistemas (3) y (4),

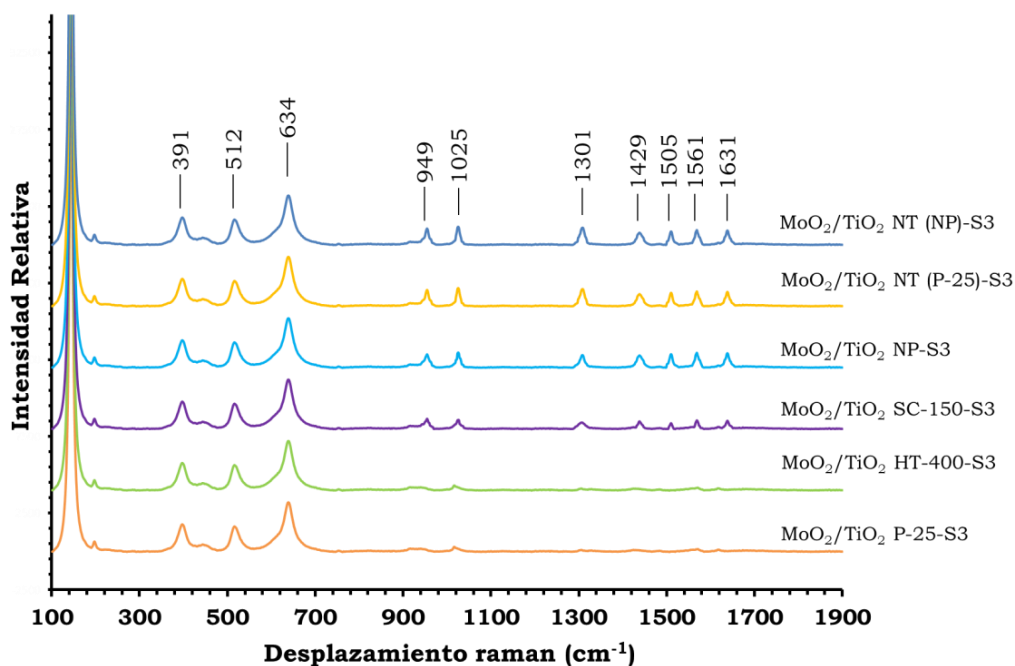
obtenido por el método A. Sin embargo, las intensidades de las bandas y la resolución del espectro difieren, debido a la menor cantidad de complejo anclado obtenido por el método B.

**Figura 26.** Espectro IR-Pas del complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}$  anclado covalentemente sobre los diferentes  $\text{TiO}_2$  mediante el método B.

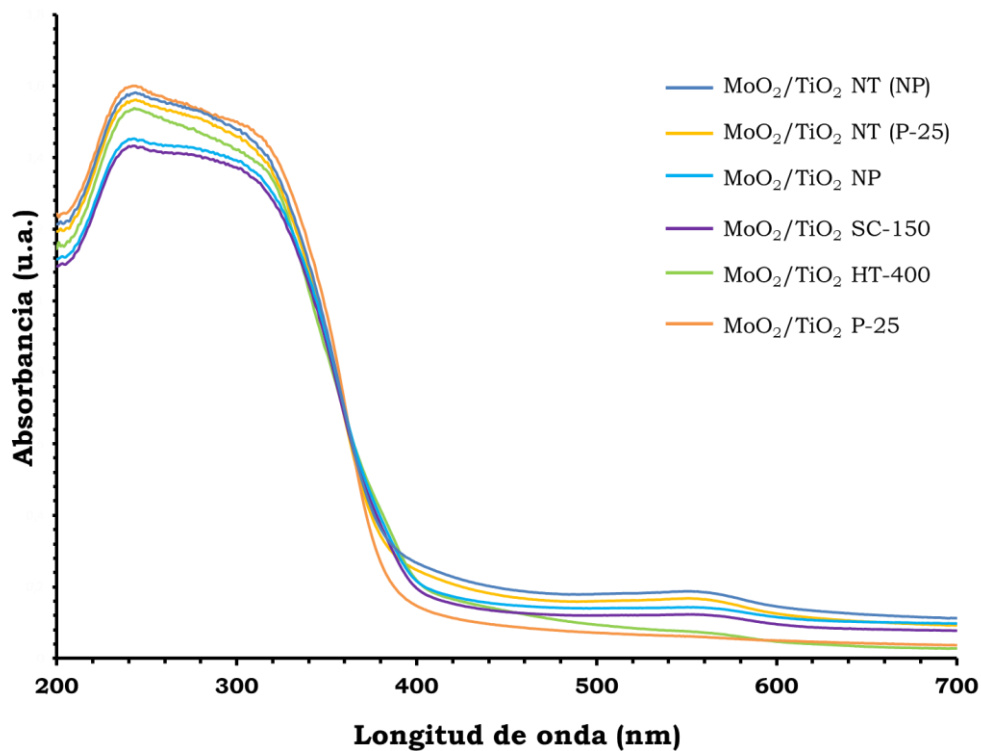


Los espectros Raman y UV-Vis RD de los sistemas  $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$  obtenidos por el método B se presentan en las figuras 27 y 28 respectivamente. El análisis de los espectros permite concluir que por el método B se obtiene el mismo sistema preparado por el método A. Sin embargo la cantidad de complejo anclado covalentemente al  $\text{TiO}_2$  es menor por la ruta B.

**Figura 27.** Espectro Raman del complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}$  anclado covalentemente sobre los diferentes  $\text{TiO}_2$  mediante el método B.

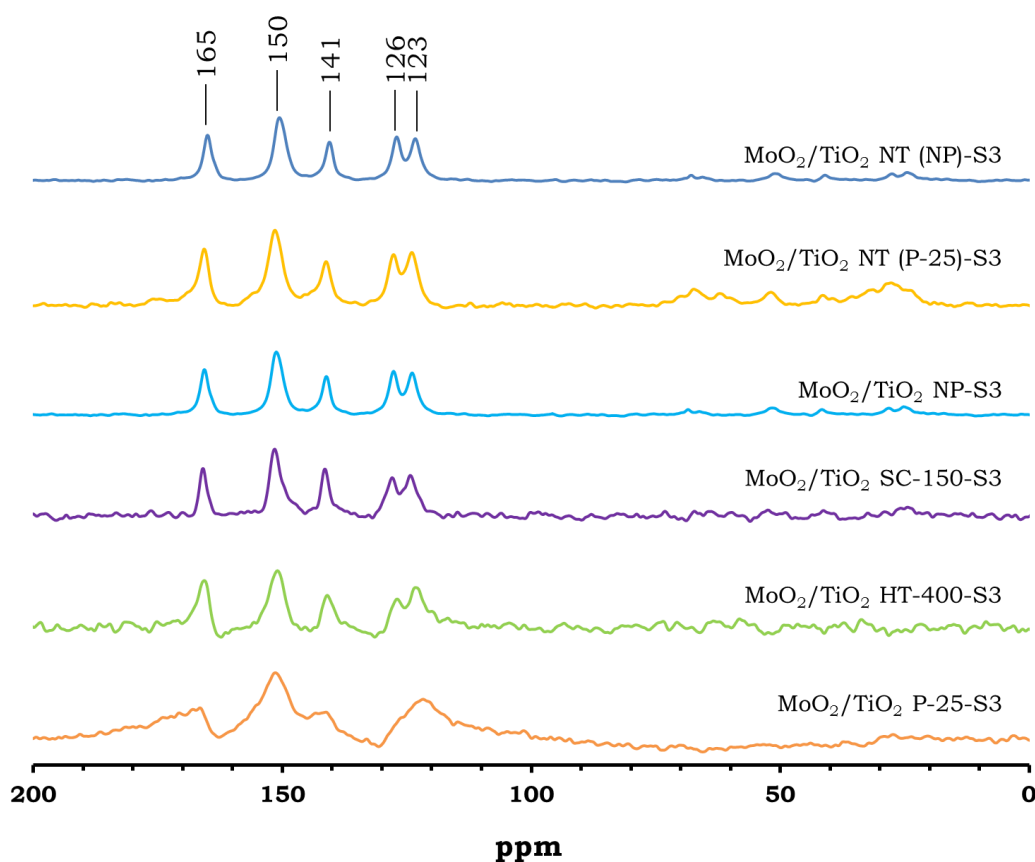


**Figura 28.** Espectro UV-Vis-RD del complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}$  anclado covalentemente sobre los diferentes  $\text{TiO}_2$  mediante el método B.



El espectro RMN  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS mostrado en la figura 29 permite corroborar la modificación de los diferentes soportes de  $\text{TiO}_2$  con el complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}$  siguiendo la ruta B. Asimismo, el desplazamiento químico y la amplitud de las señales del material anclado permite confirmar la formación de un enlace covalente y que no se trata de una especie simplemente adsorbida.

**Figura 29.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$ -CP-MAS del complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$  anclado covalentemente sobre los diferentes  $\text{TiO}_2$  mediante el método B.

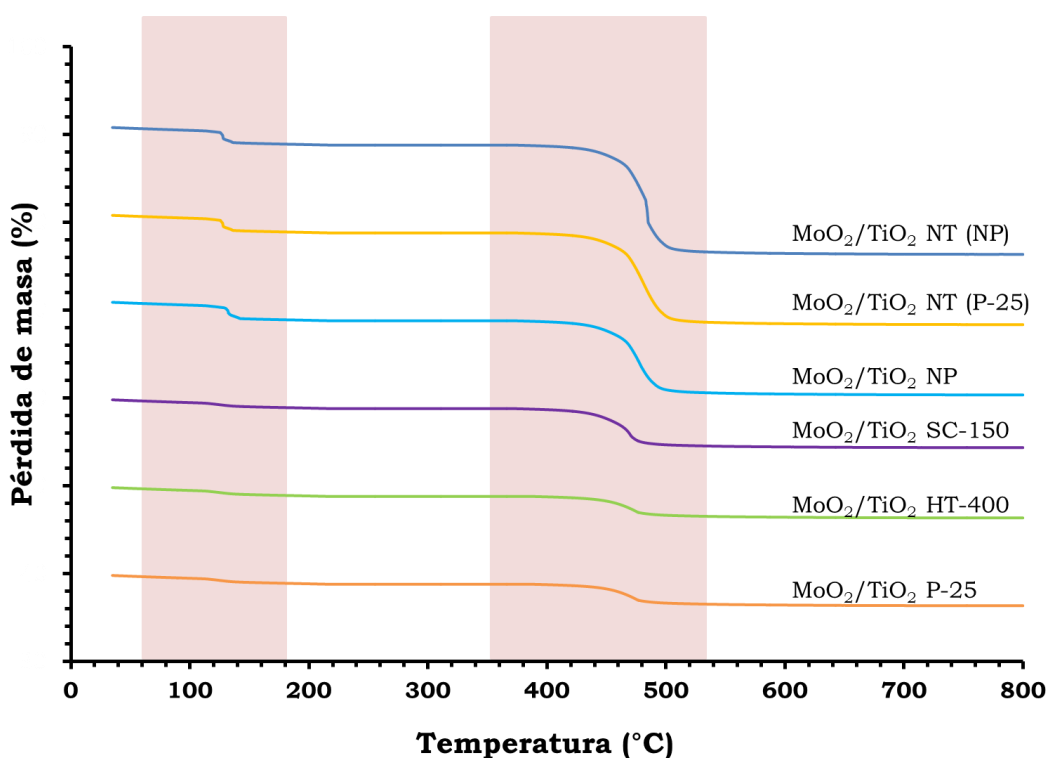


#### 4.5.4. Determinación de la cantidad de complejo $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}$ anclado sobre el $\text{TiO}_2$

La concentración del complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{-2,2'}$ -bipiridina-4,4'-dicarboxilato anclado al  $\text{TiO}_2$ , siguiendo tanto el método A como el método B de funcionalización, fue determinada mediante TGA y análisis elemental de molibdeno. En la figura 30 se observa el perfil de descomposición térmica de los sistemas  $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$  obtenidos por el método A.

La primera etapa (80–150 °C) corresponde al proceso de eliminación del agua fisisorbida. La segunda etapa (410–530 °C) está asociado a la descomposición del complejo. Este mismo comportamiento se observa para los sistemas MoO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> obtenidos por el método B. Asimismo, no se observa la pérdida de masa por ningún otro producto estable presente en el soporte.

**Figura 30.** Perfil termogravimétrico del sistema MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxilato/TiO<sub>2</sub> obtenido por el método A.



Adicionalmente, se realizó el análisis elemental de molibdeno, previa digestión de los sistemas MoO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> con una mezcla de ácido nítrico/perclórico durante 4 horas. En la tabla 7 se comparan las concentraciones del complejo obtenidas por TGA y análisis elemental de molibdeno. Los resultados permiten concluir que el método A permite obtener una mayor cantidad de unidades MoO<sub>2</sub> soportadas.

Sin embargo, siguiendo el método B se puede observar que la cantidad de complejo anclado está directamente relacionado con la cantidad de grupos –OH funcionalizables. De este modo, los soportes sililados por el método 3 (S3), con NTSA durante 48 horas, presentan la mayor cantidad de complejo anclado.

**Tabla 7.** Concentración de complejo MoO<sub>2</sub> anclado sobre el TiO<sub>2</sub>.

Compuesto	Método	OH's/nm <sup>2*</sup>	MoO <sub>2</sub> (mmol/g)**	MoO <sub>2</sub> (mmol/g) <sup>†</sup>
TiO <sub>2</sub> P-25	A	-	0,29	0,28
	B – S1	4,8	0,15	0,14
	B – S2	5,0	0,17	0,16
	B – S3	5,2	0,22	0,22
TiO <sub>2</sub> HT-400	A	-	0,38	0,38
	B – S1	6,5	0,21	0,20
	B – S2	6,9	0,26	0,24
	B – S3	7,2	0,32	0,31
TiO <sub>2</sub> SC-150	A	-	0,67	0,66
	B – S1	15,1	0,52	0,50
	B – S2	16,8	0,57	0,56
	B – S3	17,4	0,60	0,60
TiO <sub>2</sub> NP	A	-	0,89	0,88
	B – S1	22,8	0,72	0,72
	B – S2	24,6	0,76	0,74
	B – S3	25,5	0,81	0,81
TiO <sub>2</sub> NT (P-25)	A	-	0,95	0,94
	B – S1	23,3	0,81	0,80
	B – S2	25,1	0,84	0,82
	B – S3	26,9	0,89	0,89
TiO <sub>2</sub> NT (NP)	A	-	1,05	1,05
	B – S1	26,3	0,86	0,86
	B – S2	28,5	0,90	0,89
	B – S3	30,3	0,94	0,92

\*Cantidad de grupos –OH funcionalizables, calculados por el método químico.

\*\* Concentración de unidades MoO<sub>2</sub> determinada mediante análisis TGA

† Concentración de unidades MoO<sub>2</sub> determinada mediante análisis elemental de Mo.

***CAPÍTULO 5***  
***REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE***  
***ÁTOMOS DE OXÍGENO***

## 5.1. OXIDACIÓN FOTOCATALÍTICA DE A-PINENO

Los terpenos son compuestos de interés comercial, dada su actividad como insecticidas naturales y agentes antimicrobiales. Además, se constituyen en moléculas de partida para la síntesis de muchos compuestos de alto valor agregado (De Carvalho & Da Fonseca, 2006). Los monoterpenos  $\alpha$ -pineno y limoneno son de gran importancia en las industrias farmacéutica, de perfumes, fragancias y saborizantes y como materias primas en síntesis orgánicas (Balcerzak, Lipok, Strub, & Lochyński, 2014; Getrey, Krieg, Hollmann, Schrader, & Holtmann, 2014).

La oxidación del doble enlace del  $\alpha$ -pineno compite con la oxidación en la posición alílica. El predominio de una reacción con respecto a la otra depende de la naturaleza de la olefina y de la estabilidad relativa de los productos oxidados formados (Fhima, Gomes, & Antunes, 1997).

Teniendo en cuenta que el sistema  $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$  conduce reacciones de foto-oxidación a través de la Transferencia de Átomos de Oxígeno (TAO) y que se ha logrado aumentar la cantidad de complejo anclado al  $\text{TiO}_2$ , en este trabajo se propuso evaluar la TAO hacia el  $\alpha$ -pineno, prestando un interés particular a la selectividad, conversión y estabilidad del sistema foto-catalítico.

## 5.2. FORMACIÓN FOTOESTIMULADA DE LAS ESPECIES OXIDATIVAS INTERMEDIARIAS SUPEROXO Y PEROXO- $\text{MoO}_2\text{CL}_2\text{Ln}/\text{TIO}_2$ CON OXÍGENO MOLECULAR

La activación del dioxígeno a nivel biológico se realiza por las molibdoenzimas, facilitando la transferencia de oxígeno hacia compuestos orgánicos (Ching et al., 2014). Este sistema ha inspirado la preparación de catalizadores, en cuyo caso la activación del oxígeno requiere varias etapas, como la unión del  $\text{O}_2$  a un centro metálico reducido, formándose las especies metálicas superoxo y peroxo, que permiten la posterior oxidación de un sustrato mediante el rompimiento del enlace O-O.

Los complejos de dioxo-Molibdeno ( $\text{MoO}_2$ ) juegan un papel muy importante en sistemas biológicos (Cozzolino et al., 2012; Majumdar & Sarkar, 2011; Holm, 1990). Las molibdeno-enzimas, poseen unidades  $\text{Mo}=\text{O}$  en sus sitios activos y su estudio ha inspirado la síntesis de catalizadores “bioinspirados” que intentan emular la transferencia selectiva de oxígeno (Fayed, Elsayed, El-Hendawy, & Mostafa, 2014; Hammes et al., 2004; Judmaier et al., 2012; Judmaier, Sala, Belaj, Volpe, & Mösch-Zanetti, 2013).

En las investigaciones realizadas sobre los compuestos bioinspirados de dioxo-Mo, nuestro grupo ha logrado preparar complejos con ligandos bipyridinicos y bipyrazolicos, estos se han anclado covalentemente al  $\text{TiO}_2$ , con el fin de aumentar su estabilidad y se han evaluado en reacciones de oxotransferencia de trifenilfosfina, arilalcanos y alquenos (Castellanos et al., 2012; Páez et al., 2008, 2009), permitiendo el uso del oxígeno como agente oxidante. En consecuencia, es necesario identificar y caracterizar las especies oxidantes intermedias con el fin de obtener una descripción detallada del mecanismo de reoxidación fotoestimulada de la unidad activa  $\text{Mo}^{\text{IV}}=\text{O}$ . Los posibles intermedios de reoxidación molibdeno-oxígeno involucrados pueden ser: Mo-superoxo (coordinación terminal) y Mo-peroxo (coordinación lateral) (J. Cho, Woo, & Nam, 2010; Herbert et al., 2012; J.-G. Liu et al., 2010).

Estudios previos acerca de la reactividad de los complejos metal-superoxo han propuesto que pueden catalizar reacciones de naturaleza electrofílica como la transferencia de átomos de oxígeno. Mientras, los complejos tipo metal-peroxo catalizan reacciones nucleofílicas, como la deformilación de aldehídos (Chen et al., 2012; K.-B. Cho et al., 2014; Jo et al., 2008; Yokoyama & Nam, 2013).

Teniendo en cuenta lo anterior, se decidió estudiar las especies oxidantes formadas durante la reoxidación del sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}_2$  anclados al  $\text{TiO}_2$ , durante la transferencia fotoestimulada de átomos de oxígeno en la oxidación selectiva de compuestos orgánicos empleando el  $\text{O}_2$ . Se estudió la reactividad de los catalizadores  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}/\text{TiO}_2$  empleando sustratos que orientan reacciones electrofílicas (tetralina y trifenilfosfina) y nucleofílicas (benzaldehído y cloruro de tetrafenilfosfonio).

### 5.3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Todos los reactivos:  $\alpha$ -pineno, óxido de  $\alpha$ -pineno, trifenilfosfina, óxido de trifenilfosfina, n-tridecano, cloruro de tetrafenilfosfonio, óxido de tetrafenilfosfonio, formaldehído, ácido fórmico, tetralina, tetralona y tetralol fueron adquiridos comercialmente y purificados por filtración en una columna de sílica antes de realizar las foto-oxidaciones. Todos los solventes fueron exhaustivamente desgasificados antes de su uso con burbujeo de  $N_2$ .

#### 5.3.1. Reacciones de foto-oxidación con complejos de dioxo-molibdeno(VI) soportados sobre $TiO_2$

En primera instancia se evaluó la Transferencia de Átomos de Oxígeno (TAO) desde el complejo de dioxo-molibdeno(VI) soportado sobre  $TiO_2$  hacia el  $\alpha$ -pineno. Tal como se muestra en el esquema 19, se escogió el  $\alpha$ -pineno como molécula modelo, por tener un solo doble enlace y por lo tanto un solo producto de oxidación por vía TAO. Asimismo, se eligieron los sistemas  $MoO_2/TiO_2$  obtenidos por el método A y aquellos preparados por el método B, provenientes de la ruta de sililación 3.

#### 5.3.2. Foto-oxidación de $\alpha$ -pineno

Las reacciones fotocatalíticas se llevaron a cabo usando un microreactor batch de 15 mL (ACEGLASS) equipado con una lámpara de mercurio (UV PenRay,  $\lambda \geq 360$  nm, anexo A) a 19 °C. La solución de  $\alpha$ -pineno en  $CH_3CN$  ( $1 \times 10^{-2}$  M) fue desoxigenada con burbujeo de  $N_2$  (2h) antes de la adición del catalizador (15 mg). Se realizaron dos tipos de foto-reacciones: 1) las primeras se realizaron en ciclos alternados de 5 h de radiación en atmósfera de  $N_2$  y de 12h de oscuridad en  $O_2$ . Cada ciclo de radiación-oscuridad fue repetido 3 veces consecutivas; 2) a continuación se realizaron reacciones continuas de radiación en  $O_2$  de 18h. Adicionalmente, se realizaron reacciones blanco (sin luz, sin catalizador y con  $TiO_2$  sin modificar).

### **5.3.3. Influencia de las propiedades texturales del soporte**

Con el fin de evaluar la influencia de las propiedades texturales de los soportes de  $\text{TiO}_2$  se realizaron reacciones de foto-oxidación de  $\alpha$ -pineno empleando cantidades equimolares de las unidades  $\text{MoO}_2$  ancladas en los soportes preparados.

### **5.3.4. Evaluación de la estabilidad de los catalizadores $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$**

En este caso se escogió el sistema  $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$  NT(NP) por ser el más activo en términos de conversión en la foto-oxidación de  $\alpha$ -pineno. Una vez terminada cada reacción, el sólido utilizado se separó por filtración de la solución de reacción. Una vez extraída la mayor cantidad de solución, el sólido fue lavado cuidadosamente con acetona. Luego de evaporada la acetona el fotorreactor fue calentado hasta  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durante una hora, con el fin de eliminar las trazas de acetona remanentes en el sólido. La reacción fue iniciada con otros 10 ml de solución de  $\alpha$ -pineno bajo las mismas condiciones de reacción. Este proceso fue repetido 5 veces.

### **5.3.5. Formación de las especies oxidativas intermediarias superoxo y peroxo- $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}/\text{TiO}_2$**

Las reacciones foto-catalíticas se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones descritas en la oxidación del  $\alpha$ -pineno. En este caso, la reactividad de los catalizadores  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}/\text{TiO}_2$  se evaluó empleando sustratos que orientan reacciones electrofílicas (tetralina y trifenilfosfina) y nucleofílicas (benzaldehído y cloruro de tetrafenilfosfonio).

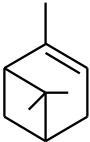
Se realizaron reacciones durante 16 h continuas con los mismos sustratos. Con el fin de encontrar algún efecto competitivo entre las especies formadas se realizaron ensayos empleando una solución de igual concentración con dos sustratos (un orientador nucleofílico y otro electrofílico) al mismo tiempo. El seguimiento de las especies reoxidadas formadas en esta reacción se realizó por FT-IR y Raman.

## 5.4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

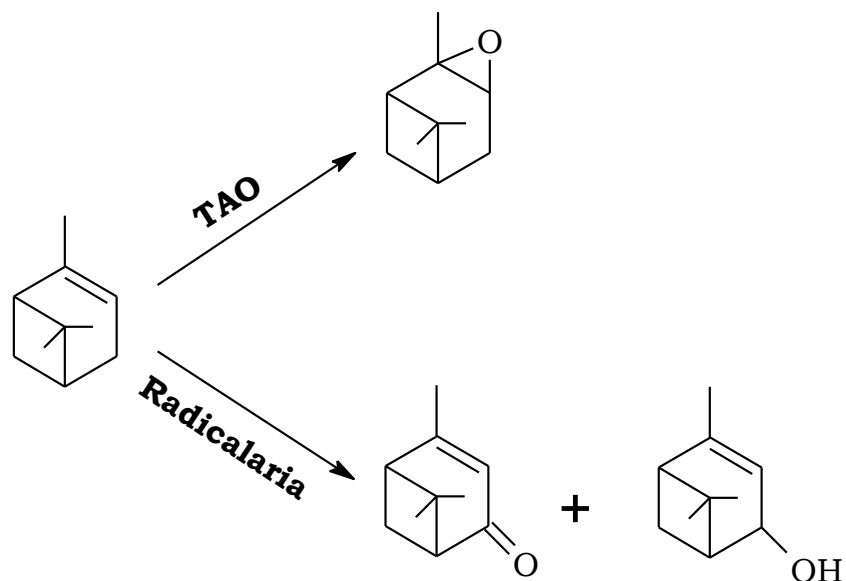
### 5.4.1. Foto-oxidación de $\alpha$ -pineno

Con el fin de verificar las propiedades fotocatalíticas mostradas por los sistemas  $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$ , se evaluó la capacidad de oxotransferencia en la oxidación de  $\alpha$ -pineno empleando radiación sin catalizador, catalizador sin radiación y soporte sin complejo anclado; mostrando que tanto en ausencia de radiación como de sólido, no ocurre la reacción (tabla 8). Por otra parte, la conversión de los soportes sin funcionalizar no supera el 10% al cabo de 5h.

**Tabla 8.** Reacciones blanco en la foto-oxidación de  $\alpha$ -pineno

sustrato	Catalizador	$\Lambda=$ (360 nm)	Conv. (%)	Selectividad (%)		
				epóxido	cetona	alcohol
	-	Si	-	-	-	-
	$\text{TiO}_2$ P-25	No	-	-	-	-
	$\text{TiO}_2$ P-25	Si	2,6	4	86	10
	$\text{TiO}_2$ HT-400	Si	2,9	6	85	9
	$\text{TiO}_2$ SC-150	Si	3,5	5	87	8
	$\text{TiO}_2$ NP	Si	6,8	4	84	12
	$\text{TiO}_2$ NT(P-25)	Si	8,7	6	86	8
	$\text{TiO}_2$ NT(NP)	Si	9,2	7	85	8

Cuando se utilizan los diferentes soportes de  $\text{TiO}_2$  sin funcionalizar en las foto-oxidaciones, la selectividad de la reacción se orienta hacia la producción de la verbenona y el verbenol. La formación de estos productos de oxidación usando acetonitrilo como solvente, puede ser explicada mediante un mecanismo fotoinducido de radicales libres mediado por el dióxido de titanio (esquema 19) (Casuscelli et al., 2008; You, Yin, Mao, Liu, & Luo, 2011b).

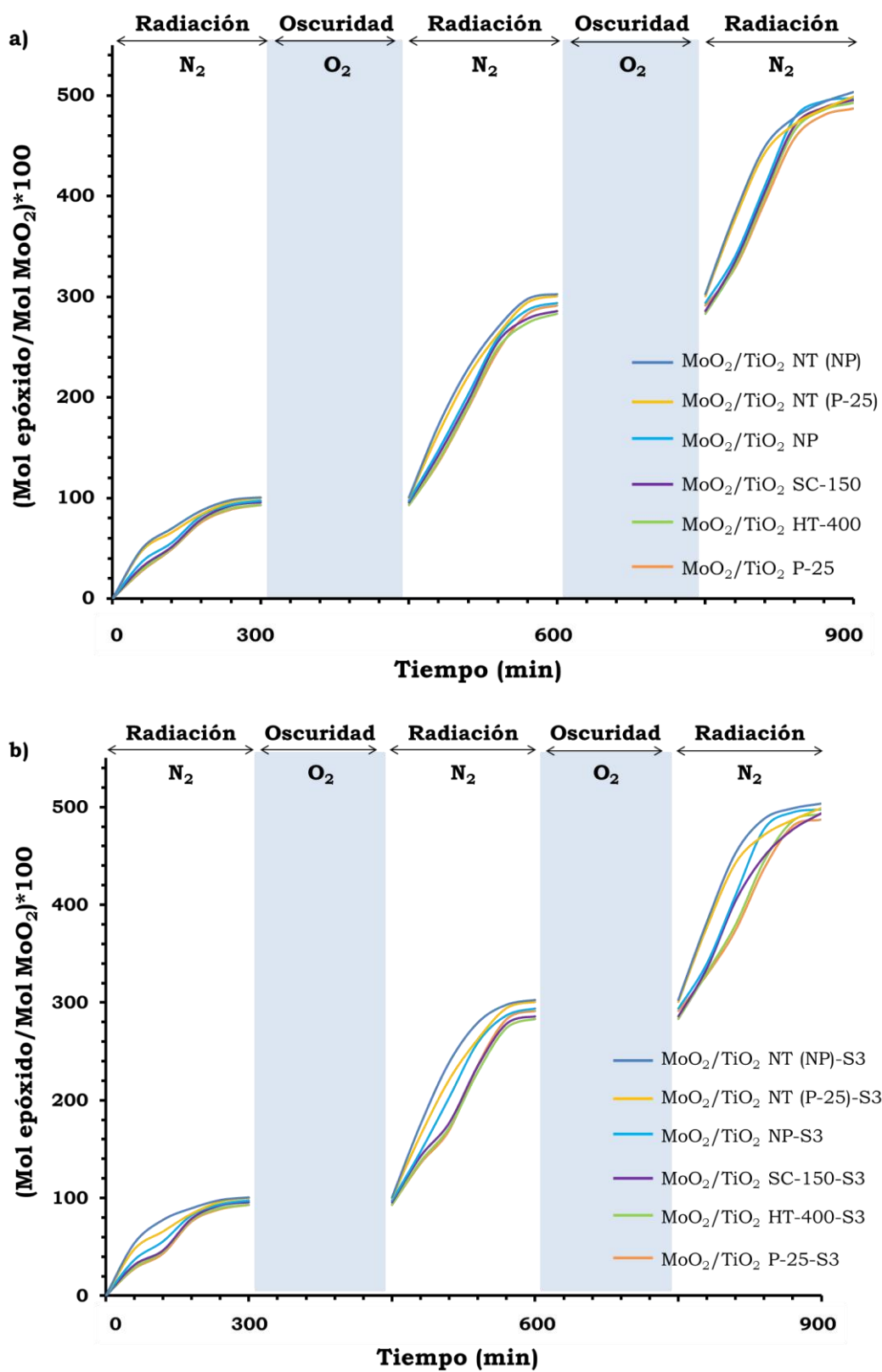


**Esquema 19.** Rutas de oxidación del  $\alpha$ -pineno.

Con el fin de evaluar la TAO desde el complejo de dioxo-molibdeno (VI) sobre los diferentes soportes de  $\text{TiO}_2$  hacia el  $\alpha$ -pineno, se llevaron a cabo reacciones de foto-oxidación en ciclos de radiación con  $\text{N}_2$  y oscuridad con  $\text{O}_2$ . En la figura 31 se muestran los resultados obtenidos, expresados en mol de producto por mol de unidad  $\text{MoO}_2$ . La formación mayoritaria del óxido de  $\alpha$ -pineno muestra una predilección en la selectividad de la reacción hacia la formación de los productos por vía TAO. La formación de verbenona por vía radicalaria es menor al 10 % en todos los casos. El ciclo catalítico está formado en una primera parte, por la presencia de luz UV-Vis y  $\text{N}_2$  en donde se produce la TAO estequiométrica (1 mol de epóxido por 1 mol de la unidad  $\text{MoO}_2$ ) desde el complejo de dioxo-Mo(VI) hacia el sustrato.

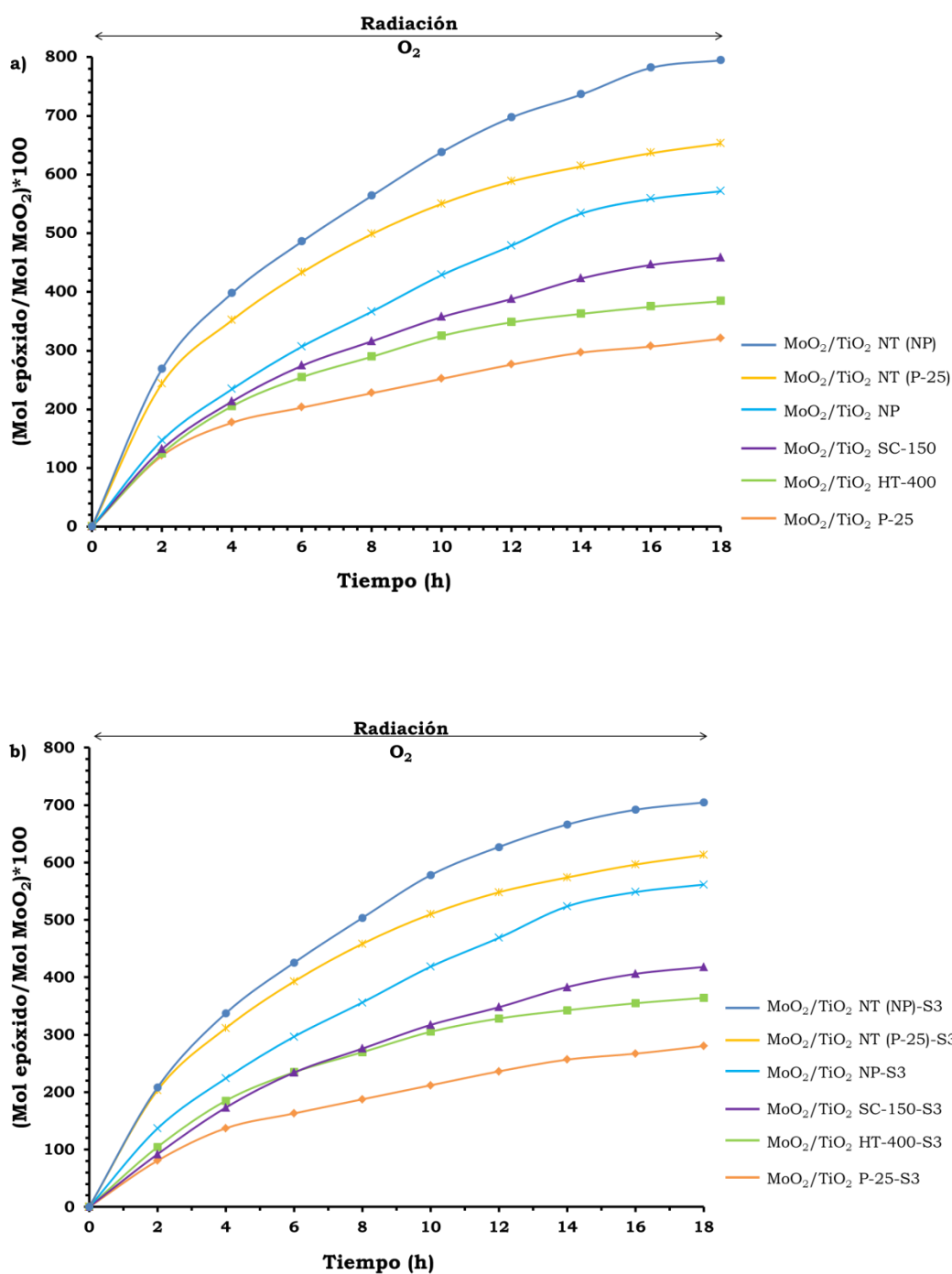
En estas reacciones por ciclos, durante el período de burbujeo de  $\text{O}_2$  en oscuridad las especies reducidas de  $\text{MoO(IV)}$  interaccionan con el oxígeno molecular para formar las especies oxidativas intermediarias  $\text{MoO(O}_2)$  (Bang et al., 2014). En todos los casos, al finalizar el segundo y tercer ciclo de radiación la relación “mol epóxido/mol  $\text{MoO}_2$ ” aumenta al doble, hecho que permite proponer la presencia de dos átomos de oxígeno disponibles para oxidar dos moléculas de sustrato.

Figura 31. Formación de óxido de  $\alpha$ -pineno con el sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}/\text{TiO}_2$  obtenido por a) el método A y b) por el método B.



La estabilidad de los sistemas catalíticos  $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$  fue verificada en reacciones continuas de oxidación de  $\alpha$ -pineno bajo radiación y burbujeo constante de oxígeno durante 18 horas. En la figura 32 se muestra la formación del óxido de  $\alpha$ -pineno en presencia de los diferentes sistemas fotocatalíticos.

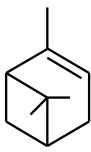
**Figura 32.** Formación de óxido de  $\alpha$ -pineno en reacciones continuas con el sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}/\text{TiO}_2$  obtenido por a) el método A y b) por el método B.



Al parecer, existe una fuerte influencia de los catalizadores híbridos  $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$  sobre la conversión de  $\alpha$ -pineno. En la tabla 9 se presentan los resultados fotocatalíticos de los diferentes sistemas en la oxidación de  $\alpha$ -pineno en términos de conversión y selectividad. En la mayoría de los casos la conversión es superior al 60 %. En todos los casos la selectividad hacia la formación de óxido de  $\alpha$ -pineno es superior al 90 %, lo cual ratifica la oxidación por vía TAO. Es importante resaltar que el sistema  $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$  NT(NP) presenta un aumento cercano al 20 % en la conversión, conservando su alta selectividad, esto debido al aumento de la cantidad del complejo dioxo-Mo anclado en los nanotubos de  $\text{TiO}_2$ .

El sistema nanotubular  $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$  NT (NP) resulta ser el más activo con respecto a los otros catalizadores basados en otros tipos de  $\text{TiO}_2$ . Tal comportamiento podría estar relacionado con una mayor cantidad de especies dioxo-Mo(VI) soportadas sobre la superficie del  $\text{TiO}_2$  nanotubular. El  $\text{TiO}_2$  NT (NP) muestra la mayor densidad superficial de grupos hidroxilo necesarios para lograr el anclaje del complejo  $\text{MoO}_2(\text{VI})$ , y por lo tanto el mayor contenido de unidades dioxo-Mo(VI) ancladas covalentemente.

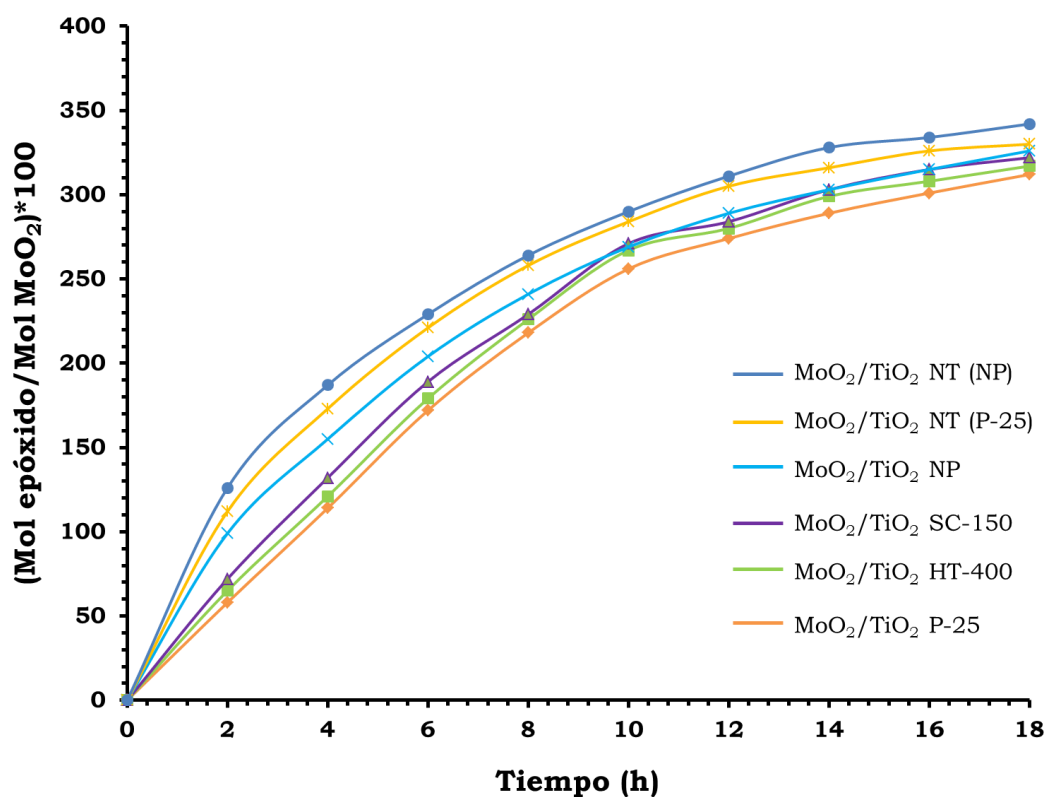
**Tabla 9.** Foto-oxidación continua de  $\alpha$ -pineno con oxígeno y radiación

Sustrato	Catalizador $\text{MoO}_2$	Conversión (%)	Selectividad (%)	
			Epóxido	Cetona
	$\text{TiO}_2$ P-25-A	58	91	9
	$\text{TiO}_2$ P-25-B	55	90	10
	$\text{TiO}_2$ HT-400-A	63	93	7
	$\text{TiO}_2$ HT-400-B	60	92	8
	$\text{TiO}_2$ SC-150-A	67	91	9
	$\text{TiO}_2$ SC-150-B	64	93	7
	$\text{TiO}_2$ NP-A	72	93	7
	$\text{TiO}_2$ NP-B	69	91	9
	$\text{TiO}_2$ NT(P-25)-A	77	92	8
	$\text{TiO}_2$ NT(P-25)-B	74	93	7
	$\text{TiO}_2$ NT(NP)-A	83	93	7
	$\text{TiO}_2$ NT(NP)-B	79	91	9

#### 5.4.2. Influencia de las propiedades texturales del soporte

Con el fin de evaluar la influencia de las propiedades texturales del soporte en el curso de la reacción se utilizaron cantidades equimolares de las unidades  $\text{MoO}_2$  soportadas en los diferentes  $\text{TiO}_2$  siguiendo el método A. Como lo muestra la figura 33, a pesar de que la concentración de complejo anclado es diferente para todos los sistemas, cuando se utilizan cantidades equimolares de la unidad activa  $\text{MoO}_2$  la cantidad de óxido de  $\alpha$ -pineno formado al finalizar la reacción es similar. Sin embargo, se observa que durante las primeras tres horas de reacción los sistemas  $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$  NP, NT(P-25) y NT(NP) muestran una mayor formación del epóxido.

**Figura 33.** Formación de óxido de  $\alpha$ -pineno en reacciones continuas con cantidades equimolares del complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}$  anclado sobre el  $\text{TiO}_2$  por el método A.



### 5.4.3. Evaluación de la estabilidad de los catalizadores MoO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

El reuso de los sistemas híbridos fue estudiado con el fin de evaluar su estabilidad, ya que puede ser un criterio económico importante en las aplicaciones industriales de los foto-catalizadores. La estabilidad del sistema MoO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> NT (NP) fue evaluada usando el catalizador en 6 reacciones consecutivas de epoxidación. El catalizador fue separado de la mezcla de reacción por filtración, lavado con acetona y secado después de ser usado. El catalizador fue reutilizado en seis reacciones consecutivas (tabla 10) sin ninguna pérdida significativa de su actividad. Los complejos de molibdeno homogéneos no se pueden recuperar, mientras que los catalizadores heterogéneos pueden ser filtrados y reutilizados múltiples veces sin una pérdida significativa de su actividad catalítica. Esta estabilidad puede relacionarse al fuerte enlace covalente de las unidades de dioxomolibdeno sobre la matriz de TiO<sub>2</sub> a través de los grupos –OH en su superficie.

**Tabla 10.** Reuso del sistema MoO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> NT (NP)-A en la oxidación de  $\alpha$ -pineno.

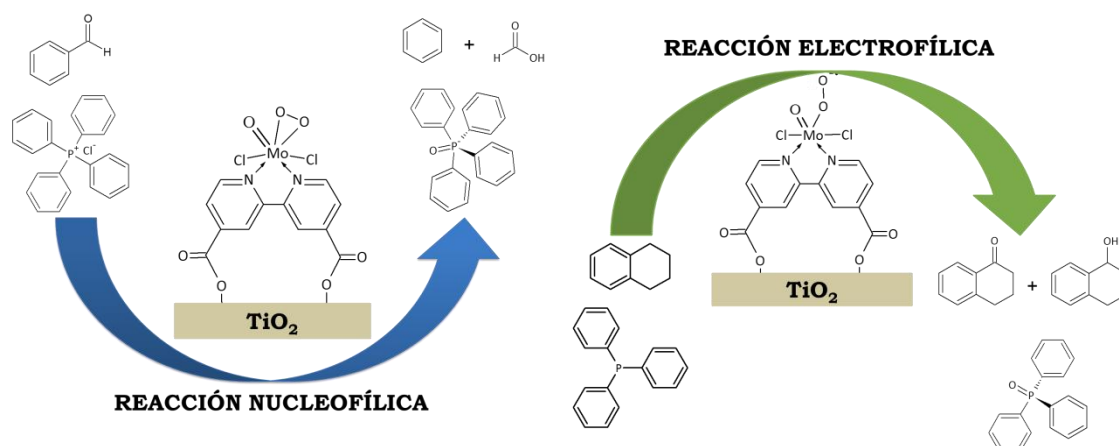
Ensayo	Tiempo (h)	Conversión (%)	Selectividad (%)	
			Epóxido	Cetona
1	16	84	93	7
2	16	84	92	8
3	16	84	92	8
4	16	83	91	9
5	16	83	93	7
6	16	83	93	7

### 5.4.4. Formación de las especies oxidativas intermediarias superoxo y peroxo-MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>

Con el fin de proponer un mecanismo de reoxidación del centro metálico reducido MoO(IV) en presencia de O<sub>2</sub>, se evaluó la actividad del sistema MoO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> (P-25) con diferentes sustratos. Como se observa en la figura 34 se

utilizaron el benzaldehído y el cloruro de tetrafenilfosfonio como sustrato orientadores de reacciones nucleofílicas, características de la especie intermediaria peroxo-Mo. Por otra parte la tetralina y la trifenilfosfina permitieron orientar reacciones electrofílicas, características de la especie intermediaria superoxo-Mo (Chiang et al., 2015).

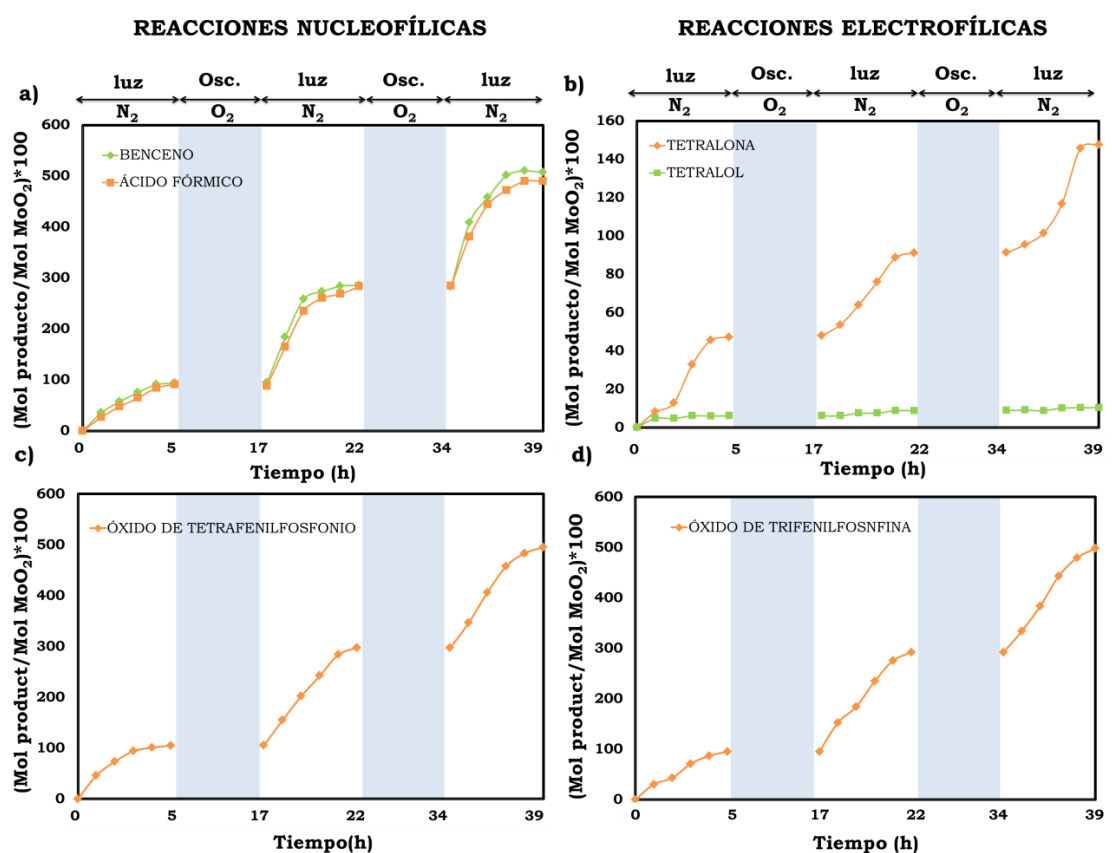
**Figura 34.** Reactividad de los complejos peroxo-Mo y superoxo-Mo.



La reacción de deformilación del benzaldehído con el sistema dioxo-molibdeno/ $\text{TiO}_2$  sugiere la presencia de la especie peroxo-Mo, ver figura 35a. Al finalizar el primer ciclo de radiación en  $\text{N}_2$  se obtuvo la cantidad estequiométrica de productos. A continuación, el complejo reducido ( $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}$ ) fue reoxidado en atmósfera  $\text{O}_2$  y oscuridad por 12h. El aumento en la formación de benceno y ácido fórmico en los ciclos posteriores, sugieren que la especie reoxidada ( $\text{Mo-O}_2$ ) peroxo es capaz de orientar la reacción nucleofílica. Con el fin de corroborar la formación de la especie peroxo-Mo se escogió el cloruro de tetrafenilfosfonio como nuevo sustrato (figura 35c), la formación de 500 moles de óxido/mol  $\text{MoO}_2$  al finalizar la reacción sugieren nuevamente la presencia de la especie peroxo-Mo.

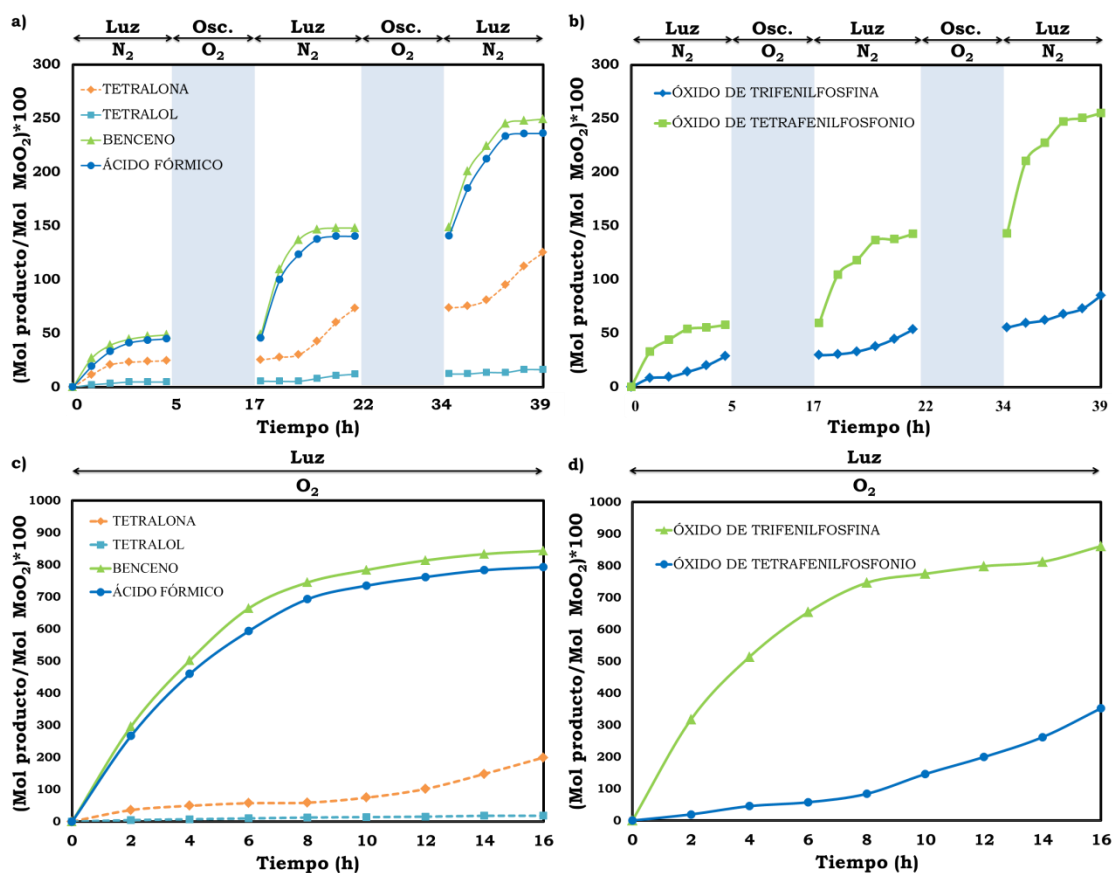
Por otra parte, la oxidación selectiva de la tetralina nos permite sugerir la formación de la especie superoxo-Mo. Como se observa en la figura 35b, el sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}_2/\text{TiO}_2$  (P-25) permite la formación de tetralona y tetralol. El seguimiento de las moles de producto/mol  $\text{MoO}_2$ , nos muestra la formación de aproximadamente 50 moles de tetralona/mol de  $\text{MoO}_2$  al finalizar el primer ciclo de radiación ( $\text{N}_2$ ). Posteriormente, el complejo reducido ( $\text{Mo}^{\text{IV}}\text{O}$ ) fue reoxidado en atmósfera  $\text{O}_2$  y oscuridad por 12h. Una vez formada la especie reoxidada ( $\text{Mo}-\text{O}_2$ ), se observa en los siguientes ciclos un incremento en la formación de tetralona, indicando que su formación es mediada por la especie (superoxo-Mo). Adicionalmente, se realizó la oxidación de trifenilfosfina (figura 35d) obteniendo alrededor de 500 mol de óxido de trifenilfosfina/mol de  $\text{MoO}_2$  como único producto de reacción.

**Figura 35.** Reactividad del complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}_2/\text{TiO}_2$  empleando a) benzaldehído b) tetralina c) cloruro de tetrafenilfosfonio d) trifenilfosfina en ciclos de radiación en atmósfera de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  en oscuridad.



Con el fin de observar el favorecimiento en la formación de alguna de las dos especies oxidativas intermediarias (peroxo-Mo y superoxo-Mo) se evaluó la reactividad del sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}_2/\text{TiO}_2$  con la presencia simultánea de un orientador nucleofílico y otro electrofílico en ciclos de radiación en  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  en oscuridad. En una primera reacción se utilizó al mismo tiempo el benzaldehído y la tetralina (figura 36.a) y en una segunda reacción se usó la trifenilfosfina y el cloruro de tetrafenilfosfonio (fig. 36b). Los resultados indican que la formación de benceno y ácido fórmico y de óxido de tetrafenilfosfonio (productos nucleofílicos) se ve favorecida en la primera y segunda reacción respectivamente en comparación con la formación de tetralona y óxido de trifenilfosfina (productos electrofílicos).

**Figura 36.** Reactividad del sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}_2/\text{TiO}_2$  empleando simultáneamente: tetralina y benzaldehído en a) ciclos c) continuo y trifenilfosfina y cloruro de tetrafenilfosfonio en b) ciclos y d) continuo.



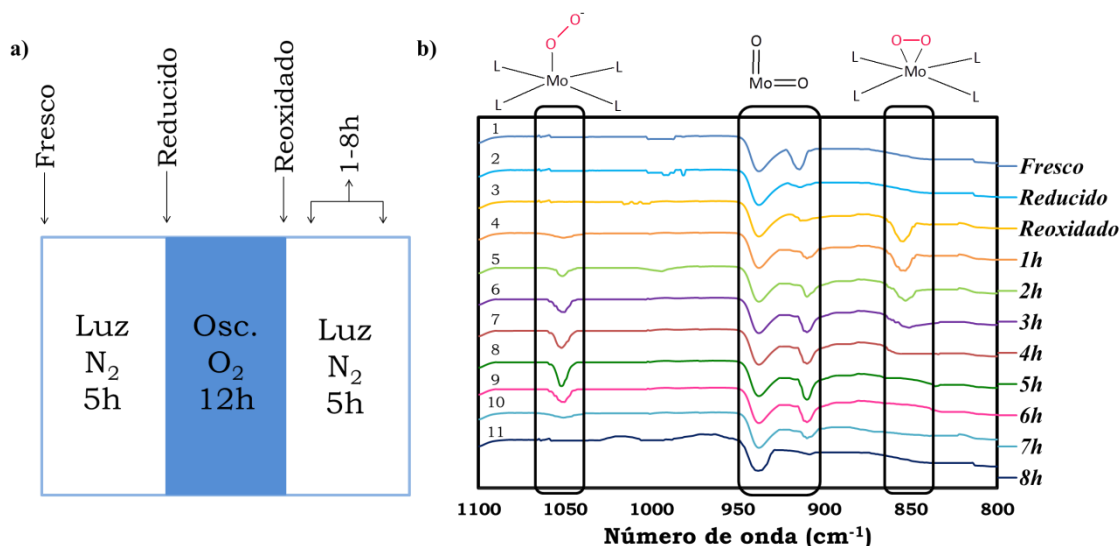
Adicionalmente, en ambos casos se observó que a medida que avanza la reacción se alcanza un equilibrio en la formación de los productos nucleofílicos, orientados por la especie peroxo-Mo y al mismo tiempo se presenta un aumento progresivo en la formación de los productos electrofílicos, orientados por la especie superoxo-Mo.

Igualmente, se evaluó la reactividad del sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}_2/\text{TiO}_2$  en reacciones en continuo de 16 h en atmósfera de  $\text{O}_2$  con la presencia simultánea de benzaldehído y tetralina (figura 36c) y trifenilfosfina y cloruro de tetrafenilfosfonio (figura 36d). Los resultados muestran nuevamente una preferencia por la formación de los productos nucleofílicos en las primeras horas de reacción hasta alcanzar el equilibrio. En general, después de 8 horas de reacción se observa un aumento significativo de los productos electrofílicos.

Con el propósito de darle una explicación a los resultados encontrados se realizó un seguimiento al sólido mediante espectroscopía IR, separando el catalizador de la mezcla tetralina/benzaldehído. Las muestras sólidas fueron tomadas: (1) – al catalizador fresco, (2) – al catalizador reducido, después de 5 h de reacción bajo una atmósfera de  $\text{N}_2$  y UV-Vis, (3) – al catalizador reoxidado, después de 12 h en oscuridad y  $\text{O}_2$ , (4) – al catalizador en atmósfera de  $\text{N}_2$  y UV-Vis (muestras 4 - 11), tomadas cada hora de reacción (figura 37a).

La comparación entre los espectros “fresco” y “reducido” (figura 37b) del sistema  $\text{MoO}_2/\text{TiO}_2$  muestra una disminución en la banda a  $915\text{ cm}^{-1}$ , debido a la TAO hacia el sustrato orgánico. El espectro del sistema reducido confirma la presencia de un solo átomo de oxígeno unido al centro metálico ( $\text{Mo}=\text{O}$ ;  $948\text{ cm}^{-1}$ ) (Amarante et al., 2014; Páez et al., 2009). El espectro del sistema reoxidado muestra la aparición de una señal correspondiente a la especie peroxo ( $\text{Mo}-(\text{O}-\text{O})$ ;  $856\text{ cm}^{-1}$ ) (Bagherzadeh et al., 2013) la cual disminuye a medida que avanza la reacción.

**Figura 37.** a) seguimiento al sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}_2/\text{TiO}_2$  por espectroscopía IR b) Espectros IR del sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}_2/\text{TiO}_2$  reducido y reoxidado.

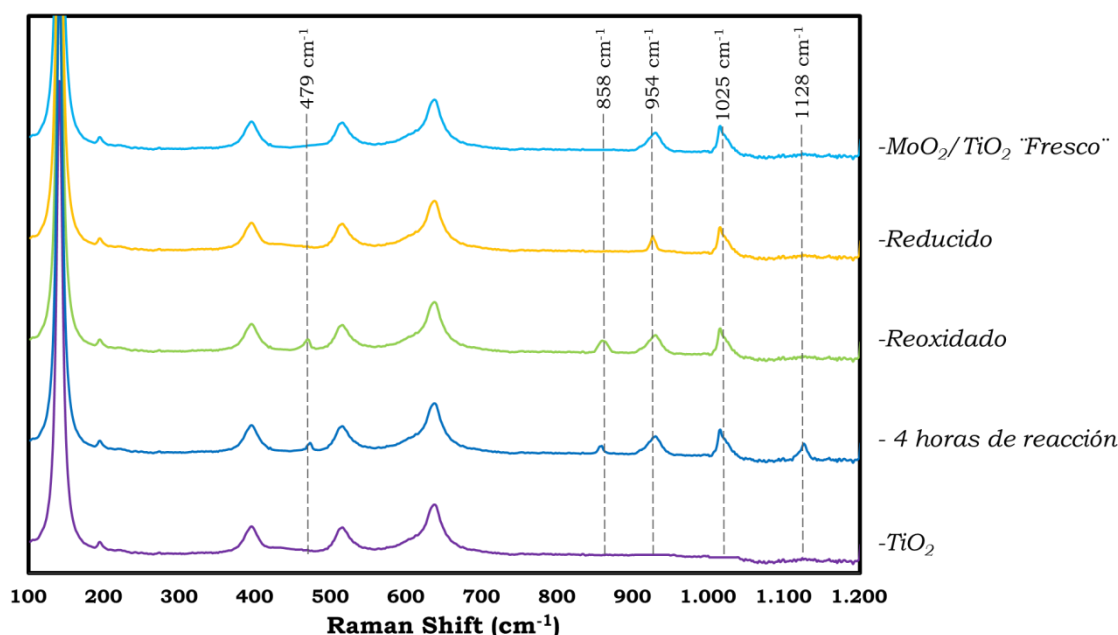


Por otra parte, a partir de la primera hora de reacción se empieza a formar la señal correspondiente a la especie superoxo ( $\text{Mo-O-O}^-$ ;  $1054\text{ cm}^{-1}$ ) (Wolk et al., 2013); la señal alcanza su máxima intensidad a las 5 horas de reacción y a continuación disminuye hasta desaparecer. A las 8 horas de reacción el espectro del sistema revela la reducción completa del sistema fotocatalítico.

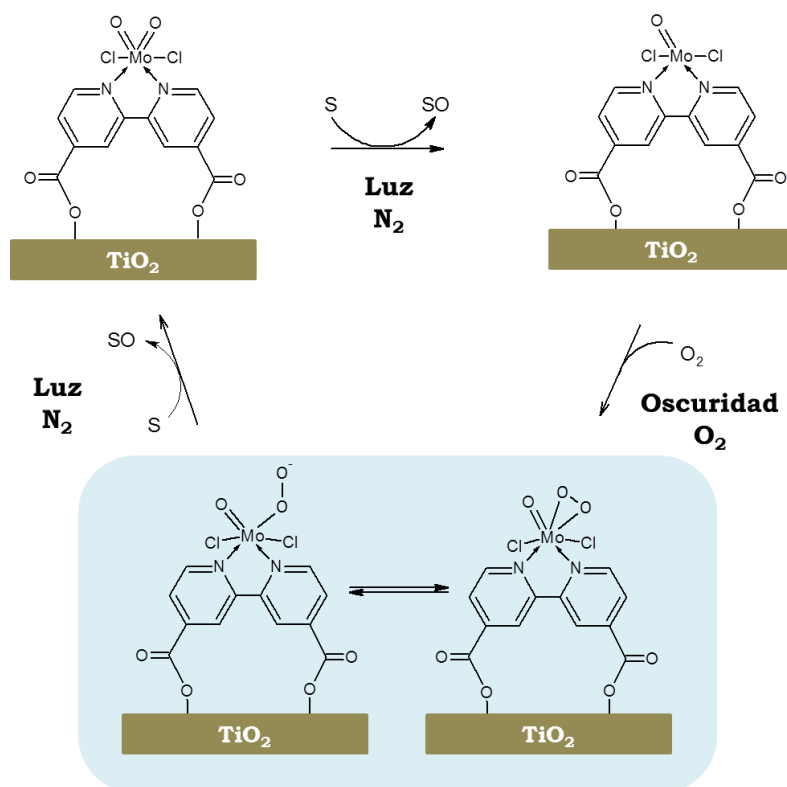
Con el fin de corroborar la presencia de las especies peroxo-Mo y superoxo-Mo se realizaron análisis por espectroscopía Raman (figura 38), la muestra “fresca” muestra una banda a  $954\text{ cm}^{-1}$  asociada al estiramiento simétrico del grupo  $\text{Mo(=O)}_2$ , esta señal también aparece en los espectros de las muestras reducida, reoxidada y después de 4h de reacción; las muestras reoxidadas y después de 4h de reacción muestran las bandas correspondientes a la especie peroxo-Mo a  $479\text{ cm}^{-1}$  (Mo-O) and  $858\text{ cm}^{-1}$  (O-O) (Ohta, Liu, & Naruta, 2013). La banda a  $1128\text{ cm}^{-1}$  (O-O) en la muestra “4h después de reacción” indica la presencia de la especie superoxo-Mo (Chiang et al., 2015) de acuerdo con los

resultados IR. La señal a  $1025\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la respiración del anillo bipyridínico del ligando (Castellanos et al., 2012). Los resultados Raman concuerdan tanto con la relación de formación de productos nucleofílicos y electrofílicos, como con los resultados IR.

**Figura 38.** Espectro Raman del  $\text{TiO}_2$  Degussa P-25,  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}/\text{TiO}_2$  “fresco”, reducido, reoxidado y después de 4h de reacción.



Los resultados obtenidos nos permiten plantear un esquema de reacción similar al propuesto por Dewar y Chatt (Oyama, 2008). Como se observa en el esquema 20, la unidad  $\text{Mo}^{(\text{VI})}\text{O}_2$  es capaz de oxidar a una molécula de sustrato. Una vez reducida, la especie  $\text{Mo}^{(\text{IV})}\text{O}$  es reoxidada con  $\text{O}_2$  en oscuridad, dando lugar a la formación de las especies oxidativas intermediarias peroxo-Mo y superoxo-Mo. Siendo la especie peroxo-Mo la predominante después de realizada la reoxidación. Sin embargo, encontramos evidencia de la formación de la especie superoxo-Mo a medida que avanza la reacción.



**Esquema 20.** Esquema propuesto para el ciclo catalítico del sistema  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}_2/\text{TiO}_2$  en ciclos de  $\text{N}_2$  y radiación y  $\text{O}_2$  en oscuridad.

Una posible explicación del equilibrio alcanzado en los productos nucleofílicos y el pausado aumento de la producción de los productos electrofílicos a lo largo de la reacción puede deberse a que en estos complejos existe un efecto estructural del ligando en posición axial, en el cual el grupo peroxo está más propenso a abrirse y convertirse en superoxo. *Annaraj y col.* han indicado que ligandos con alta densidad electrónica atraen al ión metálico hacia ellos, lo cual se manifiesta en un aumento de la tensión del anillo del peroxo (aumento de la repulsión) desplazando el equilibrio  $\text{peroxo} \leftrightarrow \text{superoxo}$  hacia la formación de la especie superoxo (Annaraj et al., 2009).

## 6. CONCLUSIONES

Los nanotubos de óxido de titanio con una elevada área superficial se han sintetizado a través de un método hidrotérmico sencillo. Las imágenes SEM confirman que los NTTs tienen un diámetro promedio entre 9 y 10 nm. Los resultados de DRX y Raman confirman que se mantiene la fase anatasa de los precursores. Además, el área superficial específica y el tamaño promedio de poro para ambos NTTs son significativamente más altos en comparación con los polvos de partida. Asimismo, se observa que la energía de band-gap de los NTTs (2,86 eV) disminuye en comparación con la energía del precursor (3,18 eV). En consecuencia, los nanotubos de óxido de titanio son candidatos adecuados para ser usados como soportes en reacciones de fotocatalisis.

Se lograron identificar y cuantificar tres tipos diferentes de grupos hidroxilo en la superficie del  $\text{TiO}_2$ : -OH aislados, -OH geminales y -OH tipo puente de hidrógeno, siendo los -OH aislados aquellos que se encuentran en mayor proporción. La determinación de la cantidad de grupos titanol en los polvos de  $\text{TiO}_2$  indica que un aumento en el área superficial incrementa la cantidad de grupos -OH, lo cual favorece directamente la cantidad de grupos trimetilsilano anclados a la superficie del soporte. De esta manera, el  $\text{TiO}_2$  NP y los nanotubos  $\text{TiO}_2$  NT(P-25) y  $\text{TiO}_2$  NT(NP) son los soportes que presentan la mayor cantidad de grupos hidroxilo y por lo tanto aquellos que presentan mayor grado de sililación.

Basados en las reacciones de transesterificación entre los grupos titanol del  $\text{TiO}_2$  y los grupos carboxilato del ligando, fueron implementadas dos metodologías que permitieron el anclaje covalente del complejo  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2$ -2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico. Asimismo, la densidad de grupos hidroxilo tiene una fuerte influencia en la concentración final del complejo  $\text{MoO}_2$  (VI), encontrándose que una mayor cantidad de grupos -OH funcionalizables permite aumentar el contenido de complejo anclado al soporte.

Se demostró que el complejo de dioxo-dicloro-Mo(VI)-[4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina] anclado sobre varias matrices de TiO<sub>2</sub> puede ser activo y selectivo en la epoxidación foto-asistida de  $\alpha$ -pineno. Además de la influencia de las propiedades texturales de los soportes de TiO<sub>2</sub>, la densidad de grupos hidroxilo superficiales, que actúan como ligandos en el anclaje del complejo de Mo(VI), tienen un impacto fuerte sobre la dispersión de las unidades MoO<sub>2</sub>(VI). Por esta razón, los nanotubos de TiO<sub>2</sub> muestran (que presentan una mayor cantidad de grupos –OH), después de su derivatización con los complejos dioxo-Mo(VI), la mayor actividad y selectividad hacia el epóxido, después de las diferentes reacciones de foto-oxidación de  $\alpha$ -pineno.

La activación del O<sub>2</sub> y posterior reoxidación de la especie reducida de Mo(IV) empleando el sistema fotocatalítico MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ln<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> evidenció la presencia de las especies intermediarias Mo-peroxo y Mo-superoxo al evaluarse su actividad en reacciones modelo electrofílicas y nucleofílicas, permitiendo proponer un mecanismo de reoxidación.

Las anteriores conclusiones parciales nos permitieron concluir de manera general que:

La identificación y cuantificación de los grupos hidroxilo superficiales susceptibles de funcionalizar en los diferentes soportes de TiO<sub>2</sub> permitió evidenciar un impacto favorable del número total de –OH's sobre la cantidad de complejo MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ln anclado covalentemente, es decir, una mayor cantidad de grupos –OH, generan una mayor cantidad de unidades dioxo-Mo soportadas. De este modo resultó beneficiosa la preparación de TiO<sub>2</sub> nanotubular, el cual al poseer una alta densidad de grupos hidroxilo, permitió anclar una mayor cantidad de complejo MoO<sub>2</sub>. A su vez, este aumento en la cantidad de unidades dioxo-Mo permitió mejorar considerablemente las propiedades fotocatalíticas del sistema en la oxidación selectiva del  $\alpha$ -pineno, lo cual se vio reflejado en un aumento aproximado del 20 % en la conversión del sustrato, conservando la selectividad de la TAO.

## BIBLIOGRAFÍA

Abrantes M., Bruno S. M., Tomé C., Pillinger M., Gonçalves I. S., and Valente A. A., *Catal. Commun.*, 15 (2011) 64.

Abrantes M., Gago S., Valente A., Pillinger M., Goncalves I., Santos T., Rocha J., and Romao C., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2004) 4914.

Ajaikumar S., Ahlkvist J., Larsson W., Shchukarev A., Leino A., and Kordas K., *Appl. Catal. A: Gen.*, 392 (2011) 11.

Alemaný L. J., Bañares M. A., Pardo E., Martín-Jimenez F. and Blasco J. M., *Mater. Charact.* 44 (2000) 271.

Amarante T. R., Neves P., Paz F. A. A., Valente A. A., Pillinger M., and Gonçalves I. S., *Dalton trans.*, 22, (2014) 6059.

Amarante T. R., Neves P., Paz F. A. A., Pillinger M., Valente A. A., and Gonçalves I. S., *Inorg. Chem. Commun.*, 20 (2012) 147.

Ambroziak K., Mbeleck R., He Y., Saha B., and Sherrington D. C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2009) 3293.

Annaraj J., Cho J., Lee Y. M., Kim S. Y., Latifi R., de Visser S. P., and Nam W., *Angew. Chem.*, 48 (2009) 4150.

Anwander R., Nagl I., Widenmeyer M., Groeger O., Palm C., and Ro T., *J. Phys. Chem. B.*, 104 (2000) 3532.

Armaković S., Armaković S. J., Pelemiš S. S., and Šetrajčić J. P., *Superlattices Microstruct.*, 79 (2015) 79.

Arruda L. B., Santos C. M., Orlandi M. O., Schreiner W. H., and Lisboa-Filho P. N., *Ceram. Int.*, 41 (2015) 2884.

Arzoumanian H., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 117 (1997) 471.

Arzoumanian H., *Coord. Chem. Rev.*, 178 (1998) 191.

Arzoumanian H., Agrifoglio G., Capparelli M. V., Atencio R., Briceño A., and Alvarez-Larena A., *Inorg. Chim. Acta*, 359, (2006) 81.

Arzoumanian H., Bakhtchadjian R., Agrifoglio G., Atencio R., and Briceño A., *Trans. Met. Chem.*, 31 (2006) 681.

Arzoumanian H., Castellanos N. J., Martínez F., Páez-Mozo E. A., and Ziarelli F., *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2010) 1633.

Bagherzadeh M., Amini M., Parastar H., Jalali-Heravi M., Ellern A., and Woo L. K., *Inorg. Chem. Commun.*, 20 **(2012)** 86.

Bagherzadeh M., Zare M., Amani V., Ellern A., and Keith Woo L., *Polyhedron*, 53 **(2013)** 223.

Bagherzadeh M., Zare M., Salemnoush T., Özkar S., and Akbayrak S., *Appl. Catal. A: Gen.*, 475 **(2014)** 55.

Baiker A. and Mallat T., *Catal. Sci. Technol.*, 3 **(2013)** 267.

Bakhvalov O. V., Fomenko V. V., and Salakhutdinov N. F., *Chem. Sustain. Develop.*, 16 **(2008)** 633.

Balcerzak L., Lipok J., Strub D., and Lochyński S., *J. Appl. Microbiol.*, 117 **(2014)** 1523.

Bang S., Park S., Lee Y. M., Hong S., Cho K. B., and Nam W., *Angew. Chem.*, 53 **(2014)** 7843.

Bian H., Ma S., Sun A., Xu X., Yang G., Gao J., Zhang Z., and Zhu H., *Superlattices and Microstruct.*, 81 **(2015)** 107.

Böhm O., Leitsmann R., Plänitz P., Radehaus C., Schaller M., and Schreiber M., *Comput. Theor. Chem.*, 991 **(2012)** 44.

Bordoloi A., Lefebvre F., and Halligudi S. B., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 270 **(2007)** 177.

Bordoloi A., Mathew N.T., Lefebvre F., and Halligudi S.B., *Microporous Mesoporous Mater.*, 115 **(2008)** 345.

Brito J. A., Ladeira S., Teuma E., Royo B., and Gómez M., *Appl. Catal. A: Gen.*, 398 **(2011)** 88.

Brown J. W., Nguyen Q. T., Otto T., Jarenwattananon N. N., Glöggler S., and Bouchard L. S., *Catal. Commun.*, 59 **(2015)** 50.

Bruno S. M., Fernandes J. A., Martins L. S., Gonçalves I. S., Pillinger, Ribeiro-Claro P., Rocha J., and Valente A. A., *Catal. Today*, 114 **(2006)** 263.

Burneau A., Ckdex F. V. L. N., Gallas J. P., and Lavalley J. C., *Langmuir*, 6 **(1990)** 1364.

Campestrini S. and Tonellato U., *Eur. J. Org. Chem.*, **(2002)** 3827.

Cánepa A. L., Herrero E. R., Crivello M. E., Eimer G. A., and Casuscelli S. G., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 347 **(2011)** 1.

Capel-Sanchez M. C., Barrio L., Campos-Martin J. M., and Fierro J. L. G., *J. Colloid Interface Sci.*, 277 (2004) 146.

Capel-Sanchez M.C., Campos-Martin J.M., and Fierro J.L.G., *Catal. Today*, 158 (2010) 103.

Carari D. M. and da Silva M. J., *Catal. Lett.*, 144 (2014) 615.

Castellanos N. J., Martínez F., Lynen F., Biswas S., Voort P., and Arzoumanian H., *Trans. Met. Chem.*, 38 (2012) 119.

Castellanos N. J., Estudio del Efecto de Ligandos N-Heterocíclicos Insaturados en la Oxo-Transferencia Fotoinducida por Complejos del Tipo MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Ln/TiO<sub>2</sub>. Trabajo de Doctorado en Química. UIS, (2011).

Casuscelli S. G., Eimer G. A., Canepa A., Heredia A. C., Poncio C. E., Crivello M. E., Perez C. F., Aguilar A., and Herrero E. R., *Catal. Today*, 133 (2008) 678.

Chen H., Cho K. B., Lai W., Nam W., and Shaik S., *J. Chem. Theory Comput.*, 8 (2012) 915.

Chen J., Franking R., Ruther R.E., Tan Y., He X., Hogendoorn S.R., and Hamers R.J., *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 27 (2011) 6879.

Chen Q., Du G. H., Zhang S., and Peng L. M., *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, 58 (2002) 587.

Chiang C., Kleespies S. T., Stout H. D., Meier K. K., Li P., Bominaar E. L., Que L., Mu E., and Lee W., *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2015) 10846.

Ching H. Y. V., Anxolabéhère-Mallart E., Colmer H.E., Costentin C., Dorlet P., Jackson T.A., Policar C., and Robert M., *Chemical Science*, 5 (2014) 2304.

Cho J., Woo J., and Nam W., *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2010) 5958.

Cho K. B., Kang H., Woo J., Park Y. J., Seo M. S., Cho J., and Nam W., *Inorg. Chem.*, 53 (2014) 645.

Clerici M. G. and Ingallina P., *J. Catal.*, 140 (1993) 71.

Colladon M., Scarso A., Sgarbossa P., Michelin R. A. and Strukul G., *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 14006.

Contescu C., Contescu A., Schramm C., Sato R. and Schwarz J.A., *J. Colloid Interface Sci.*, 165 (1994) 66.

- Cozzolino A.F., Tofan D., Cummins C.C., Temprado M., Palluccio T.D., Rybak-Akimova E.V., Majumdar S., Cai X., Captain B., and Hoff C.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 134 **(2012)** 18249.
- Cracker M., Herold R. H. M., Wilson A. E., Mackay M., Emeis C. A., and Hoogendoorn A. M., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 **(1996)** 2791.
- De Carvalho C. C. C. R. and da Fonseca M. M. R., *Biotech. Adv.*, 24 **(2006)** 134.
- De Jesús D., Martínez P., Andrés G., and Quiroga A., *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquía*, 57 **(2011)** 23.
- Deschner T., Liang Y., and Anwender R., *J. Phys. Chem.*, 114 **(2010)** 22603.
- Dobbek H., *Coord. Chem. Rev.*, 255 **(2011)** 1104.
- Drees M., Hauser S. A., Cokoja M., and Kühn F. E., *J. Organomet. Chem.*, 748 **(2013)** 36.
- El Saeed A. M, Fattah M. A., and Dardir M. M., *Prog. Org. Coat.*, 78 **(2015)** 83.
- Erdem B., Hunsicker R. A., Simmons G. W., Sudol E. D., Dimonie V.L., and El-aasser M. S., *Langmuir*, 17 **(2001)** 2664.
- Farias M., Martinelli M., and Rolim G. K., *Appl. Catal. A: Gen.*, 403 **(2011)** 119.
- Fayed A. M., Elsayed S. A., El-Hendawy A. M., and Mostafa M. R., *Spectrochim. Acta. Part A*, 129C **(2014)** 293.
- Fen L. B., Han T. K., Nee N. M., Ang B. C., and Johan M. R., *Appl. Surf. Sci.*, 258 **(2011)** 431.
- Fhima M., Gomes T., and Antunes O.A.C., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 121 **(1997)** 145.
- Fleischman S.D., and Scott S.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 133 **(2011)** 4847.
- Fonseca M., Silva C.J.R., and Neves I.C., *J. Alloys Compd.*, 454 **(2008)** 72.
- Foot S., *Acc. Chem. Res.*, 1 **(1968)** 104.
- Fujishima A., Rao T. N., and Tryk D. A., *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 1 **(2000)** 1.
- Gallas J. P., Goupil J. M., Vimont A., Lavalley J.C., Gil B., Gilson J.P., and Miserque O., *Langmuir*, 25 **(2009)** 5825.

- Gao Q., Wu X., Fan Y., and Zhou X., *J. Alloys Compd.*, 579 **(2013)** 322.
- Getrey L., Krieg T., Hollmann F., Schrader J., and Holtmann D., *Green Chem.*, 16 **(2014)** 1104.
- Golets M., Heterogeneously Catalyzed Valorization of Monoterpenes to High Value-Added Chemicals. Suecia, **(2014)**.
- Günyar A., Zhou M.D., Drees M., Baxter P.N.W., Bassioni G., Herdtweck E., and Kühn F.E., *Dalton trans.*, 40 **(2009)** 8746.
- Hammes B. S., Chohan B. S., Hoffman J. T., Einwächter S., and Carrano C. J., *Inorg. Chem.*, 43 **(2004)** 7800.
- Han Y., Kim H., Park J., Lee S., and Kim J., *Int. J. Hydrogen Energy*, 37, **(2012)** 14240.
- Hara K., Akahane S., Wiench J.W., Burgin B.R., Ishito N.,-Y. Lin V.S., Fukuoka A., and Pruski M., *J. Phys. Chem. C*, 116 **(2012)** 7083.
- Hauser S. A., Organorhenium and Organomolybdenum Oxides: Synthesis and Application as Olefin Epoxidation Catalysis. Trabajo de Doctorado en Ciencias. Universidad Técnica de Munich, **(2012)**.
- Hauser S. A., Cokoja M., and Kühn F. E., *Catal. Sci. Technol.*, 3 **(2013)** 552.
- Herbert M., Montilla F., Álvarez E., and Galindo A., *Dalton trans.*, 41 **(2012)** 6942.
- Hille R., Nishino T., and Bittner F., *Coord. Chem. Rev.*, 255 **(2011)** 1179.
- Holm R. H., *Coord. Chem. Rev.*, 100 **(1990)** 183.
- Hu Z., Fu X., Li Y., and Tu X., *Appl. Organomet. Chem.*, 25 **(2011)** 128.
- Huber S., Cokoja M., and Kühn F. E., *J. Organomet. Chem.*, 751 **(2014)** 25.
- Huber, S., Cokoja, M., & Kühn, F. E., *J. Organomet. Chem.*, **(2013)** 1.
- Ide M., El-Roz M., De Canck E., Vicente A., Planckaert T., Bogaerts T., Van Driessche I., Lynen F., Van Speybroeck V., Thybault-Starzyk F., and Van Der Voort P., *Phys. Chem. Chem. Phys. : PCCP*, 15 **(2013)** 642.
- Jang I., Park J. H., Song K., Kim S., Lee Y., and Oh S. G., *Mater. Chem. Phys.*, 147 **(2014)** 691.
- Jayamurthy M., Hayden P., and Bhattacharya A., *J. Catal*, 309 **(2014)** 309.

- Jo Y., Annaraj J., Seo M. S., Lee Y. M., Kim S. Y., Cho J., and Nam W., *J. Inorg. Biochem.*, 102 **(2008)** 2155.
- Judmaier M. E., Holzer C., Volpe M., and Mo N. C., *Inorg. Chem.*, 51 **(2012)** 9956.
- Judmaier M. E., Sala C. H., Belaj F., Volpe M., and Mösch-Zanetti N. C., *New Journal of Chemistry*, 37 **(2013)** 2139.
- Kalyanasundaram K. and Gra M., *Coord. Chem. Rev.*, 77 **(1998)** 347.
- Kalyoncu Ş., Düzenli D., Onal I., Seubsai A., Noon D., and Senkan S., *Catal. Commun.*, 61 **(2015)** 16.
- Kaur D., Manktala R., and Chahal K. K., *Indian J. Chem.*, vol. 49 **(2010)** 598.
- Kellum G.E. and Smith R.C., *Anal. Chem.*, 39 **(1967)** 341.
- Kim D. S. and Kwak S. Y., *Appl. Catal. A: Gen.*, 323 **(2007)** 110.
- Kim G., Lee S. H., and Choi W., *Appl. Catal. B: Environ.*, 162 **(2015)** 463.
- Kon Y. and Sato K., *Environm. and Energy, AIST Today*, 12 **(2012)** 12.
- Landaeta V. R. and Rodríguez-Lugo R. E., *Inorg. Chim. Acta*, **(2015)** *in press*.
- Lei X. and Chelamalla N., *Polyhedron*, 49 **(2013)** 244.
- Leonardi S., Russo V., Li Bassi A., Di Fonzo F., Murray T. M. Efstathiadis H., Agnoli A., Kunze-LiebhÄuser J., *Appl. Mater. Interfaces*, 116 **(2012)** 384.
- Leong K. H., Monash P., Ibrahim S., and Saravanan P., *Solar Energy*, 101 **(2014)** 321.
- Li B., Jin X., Zhu Y., Chen L., Zhang Z., and Wang X., *Inorg. Chim. Acta*, 419 **(2014)** 66.
- Li J., Wu L., Long L., Xi M., and Li X., *Appl. Surf. Sci.*, 322 **(2014)** 265.
- Lin Z., Yan X., Lang J., Wang R., and Kong L. B., *J. Power Sources*, 279 **(2015)** 358.
- Linsebigler A. L., Lu G., and Yates J. T., *Chem. Rev.*, 95 **(1995)** 735.
- Liu J. G., Shimizu Y., Ohta T., and Naruta Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 132 **(2010)** 3672.
- Liu N., Chen X., Zhang J., and Schwank J. W., *Catal. Today*, 225 **(2014)** 34.

Lu X. H., Lei J., Wei X. L., Ma X. T., Zhang T. J., Hu W., Zhou D., and Xia Q. H., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 400 **(2015)** 71.

Lv W., Yang L., Fan B., Zhao Y., Chen Y., Lu N., and Li R., *Chem. Eng. J.*, 263 **(2015)** 309.

Maharaj D. and Bhushan B., *Mater. Lett.*, 142 **(2015)** 207.

Majumdar A. and Sarkar S., *Coord. Chem. Rev.*, 255 **(2011)** 1039.

Mao J., Hu X., Li H., Sun Y., Wang C., and Chen Z., *Green Chem.*, 10 **(2008)** 827.

Martinez F., Martínez H., Caceres M. F., Páez E. A., Valange S., Barrault J., 11th European Congress on Catalysis - EuropaCat XII, Lyon, France, septembre 6th - 13th, **(2013)**.

Martinez H., Martínez F., Páez E. A., European Congress on Catalysis - EuropaCat XIII, Kazan, Rusia, **(2015)**.

Marucco A., Turci F., O'Neill L., Byrne H.J., Fubini B., and Fenoglio I., *J. Colloid Interface Sci.*, 419 **(2014)** 86.

Michel T., Betz D., Cokoja M., Sieber V., and Kühn F. E., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 340 **(2011)** 9.

Michel T., Cokoja M., and Kühn F. E., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 368 **(2013)** 145.

Mimoun H., Sere de Roch I., and Sajus L., *Tetrahedron*, 26 **(1970)** 37.

Moazeni M., Hajipour H., Askari M., and Nusseh M., *Mater. Res. Bull.*, 61 **(2015)** 70.

Moradi-Shoeili Z., Boghaei D. M., Amini M., Bagherzadeh M., and Notash B., *Inorg. Chem. Commun.*, 27 **(2013)** 26.

Morey M.S., Bryan J.D., Schwarz S., and Stucky G.D., *Chem. Mater.*, 12, **(2000)** 3435.

Morrow B.A., *J. Phys. Chem.*, no. 92 **(1998)** 5569..

Morrow B.A. and McFarlan A. J., *Langmuir*, 7 **(1991)** 1695.

Mueller R., Kammler H. K., Wegner K., and Pratsinis S. E., *Langmuir*, 11 **(2003)** 160.

Nagaveni K., Hegde M. S., Ravishankar N., Subbanna G. N., and Madras G., *Langmuir*, 20 **(2004)** 2900.

Nazari M., Golestani-Fard F., Bayati R., and Eftekhari-Yekta B., *Superlattices and Microstruct.*, 80 (2015) 91.

Neuenschwander U., Aerobic Oxidation of Olefins, in Particular Terpenes, Trabajo de Doctorado en Ciencias. Escuela Politécnica Federal de Zúrich, (2011).

Neves P., Gomes A.C., Amarante T.R., Paz F.A.A., Pillinger M., Gonçalves I. S., and Valente A.A., *Microporous Mesoporous Mater.*, 202 (2015) 106.

Nunes C. D., Pillinger M., Valente A.A., Lopes A.D., and Gonçalves I. S., *Inorg. Chem. Commun.*, 6 (2003) 1228.

Nunnib, C. M. (1990). -OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH=NN=CSNHN=CHC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH-o, 5(I), 3996–4001.

O'Callaghan N. and Sullivan J. A., *Appl. Catal. B: Environ.*, 146 (2014) 258.

Ohno T, Sarukawa K., Tokieda K, and Matsumura M, *J. Catal.*, 203 (2001) 82.

Ohta T., Liu J. G., and Naruta Y., *Coord. Chem. Rev.*, 257 (2013) 407.

Ouidri S., Guillard C., Caps V., and Khalaf H., *Applied Clay Science*, 48 (2010) 431.

Oyama S. T., *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*. Elsevier, (2008).

Páez C. A., Castellanos N.J., Martínez F., Ziarelli F., Agrifoglio G., Páez-Mozo E.A., and Arzoumanian H., *Catal. Today*, 133 (2008) 619.

Páez C. A., Lozada O., Castellanos N. J., Martínez F., Ziarelli F., Agrifoglio G., Páez-Mozo E. A., and Arzoumanian H., *J. Mol. Catal. A.*, 299 (2009) 53.

Pang Y. L., Lim S., Ong H. C., and Chong W. T., *Appl. Catal. A: Gen.*, 481 (2014) 127.

Park H., Park Y., Kim W., and Choi W., *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, 15 (2013) 1.

Pérez S., Preparación de carbenos N-heterocíclicos y sus complejos de Ru(II), Au(I) y Pd(II) solubles y heterogeneizados. Trabajo de Doctorado en Ciencias Químicas. Universidad Autónoma de Madrid, (2006).

Peri J. B., *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 2937.

Punniyamurthy T., Velusamy S., and Iqbal J., *Chem. Rev.*, 105 (2005) 2329.

- Pushie M. J., Cotelesage J. J., and George G. N., *Metallomics*, 6 (2014) 15.
- Rajasekar K., Thennarasu S., Rajesh R., Abirami R., Balkis Ameen K., and Ramasubbu A., *Solid State Sci.*, 26 (2013) 45.
- Ramakrishna Prasad M., Hamdy M.S., Mul G., Bouwman E., and Drent E., *J. Catal.*, 260 (2008) 288.
- Rao S. N., Kathale N., Rao N. N., and Munshi K. N., *Inorg. Chim. Acta*, 360 (2007) 4010.
- Rendón-Rivera A., Toledo-Antonio J. A., Cortés-Jácome M. A., and Angeles-Chávez C., *Catal. Today*, 166 (2011) 18.
- Robles-Dutenhefner P. A., da Silva M. J., Sales L. S., Sousa E. M., and Gusevskaya E. V., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 217 (2004) 139.
- Roduner E., Kaim W., Sarkar B., Urlacher V. B., Pleiss J., Gläser R., Einicke W. D., Sprenger G. A., Beifuß U., Klemm E., Liebner C., Hieronymus H., Hsu S. F., Plietker B., and Laschat S., *Chem. Cat. Chem.*, 5 (2013) 82.
- Romão C. C., Kühn F. E., and Herrmann W. A., *Chem. Rev.*, 97 (1997) 3197.
- Sadhukhan D., Maiti M., Zangrando E., Pathan S., Mitra S., and Patel A., *Polyhedron*, 69 (2014) 1.
- Saladino R., Andreoni A., Neri V., and Crestini C., *Tetrahedron*, 61 (2005) 1069.
- Saraiva M. S., Fernandes C. I., Nunes T. G., Nunes C.D., and Calhorda M.J., *J. Organomet. Chem.*, 751 (2014) 443.
- Scarso A. and Strukul G., *Catalytic Oxidation Processes*. Elsevier (2013) 177.
- Schachner J. A., Traar P., Sala C., Melcher M., Harum B. N., Sax A. F., Volpe M., Belaj F., and Mo N. C., *Inorg. Chem.*, 51 (2012) 7642.
- Sebastian J., Jinka K., and Jasra R., *J. Catal.*, 244 (2006) 208.
- Shan B., Zhao Q., Goswami N., Eichhorn D. M., and Rillema D. P., *Coord. Chem. Rev.*, 211 (2001) 117.
- Sharma R. K., Pandey A., and Gulati S., *Polyhedron*, 45 (2012) 86.
- Sheikhshoaie I., Rezaeifard A., Monadi N., and Kaafi S., *Polyhedron*, 28 (2009) 733.
- Stergiopoulos T., Ghicov A., Likodimos V., Tsoukleris D.S., Kunze J., Schmuki P., and Falaras P., *Nanotechnology*, 19 (2008) 235602.

Struzhko M. R. K. V. L., Bryksa V. P., Murashko A. V., and Il V. G., *Semiconductor Phys.*, 14 (2011) 21.

Sui Y., Zeng X., Fang X., and Fu X., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 270 (2007) 61.

Tang B., Lu X. H., Zhou D., Lei J., Niu Z. H., Fan J., and Xia Q. H., *Catal. Commun.*, 21 (2012) 68.

Tarasova N. P., Makarova A. S., Varlamova S. N., and Vavilov S. Y., *J. Cleaner Production*, 83 (2014) 491.

Tempelman C.H.L., de Rodrigues V.O., van Eck E. R. H., Magusin P.C.C.M., and Hensen E.J.M., *Microporous Mesoporous Mater.*, 203 (2015) 259.

Tian J., Zhao Z., Kumar A., Boughton I., and Liu H., *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 6920.

Traar P., Schachner J. A., Stanje B., Belaj F., and Mösch-Zanetti N. C., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 385 (2014) 54.

Umrao S., Abraham S., and Srivastava A., *RSC Adv.*, 4 (2014) 59890.

Urruchurto C. M., Oxidación selectiva de ciclohexeno sobre catalizadores de metales de transición soportados sobre haloisita. Trabajo de grado Maestría en Química. Universidad Nacional de Colombia, (2014).

Van Allsburg K. M., Anzenberg E., Drisdell W. S., Yano J., and Tilley T. D., *Chem. Eur. J.*, 21 (2015) 1.

Vin F., Iglesias-juez A., Illas F., and Ferna M., *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 1492.

Vlazan P., Ursu D. H., Irina-Moisescu C., Miron I., Sfirloaga P., and Rusu E., *Mater. Charact.*, 101 (2015) 153.

Volpe M. and Mösch-Zanetti N. C., *Inorg. Chem.*, 51 (2012) 1440.

Vrdoljak V., Pisk J., Agustin D., Novak P., Parlov Vuković J., and Matković-Čalogović D., *New J. Chem.*, 38 (2014) 6176.

Vu T. H. T., Au H. T., Tran L. T., Nguyen T. M. T., Tran T. T. T., Pham M. T., Do M. H., and Nguyen D. L., *J. Mater. Sci.*, 49 (2014) 5617.

Vyhmeister E., Reyes-Bozo L., Valdés-González H., Salazar J. L., Muscat A., Estévez L.A., and Suleiman D., *J. Supercrit. Fluids*, 90 (2014) 134.

Wang P., Du M., Zhu H., Bao S., Yang T., and Zou M., *J. hazard. mater.*, 286 (2015) 533.

Wei X. L., Lu X. H., Ma X. T., Peng C., Jiang H. Z., Zhou D., and Xia Q. H., *Catal. Commun.*, 61 **(2015)** 48.

Wolk A. B., Leavitt C. M., Fournier J. A., Kamrath M. Z., Wijeratne G. B., Jackson T. A., and Johnson M. A., *Inter. J. Mass Spectrom.*, 354 **(2013)** 33.

Wu W., Fu Z., Tang S., Zou S., Wen X., Meng Y., Sun S., Deng J., Liu Y., and Yin D., *Appl. Catal. B: Environ.*, 164 **(2015)** 113.

Wu H., Wang Y., Ma Y., Xiao T., Yuan D., and Zhang Z., *Ceram. Int.*, 41 **(2015)** 2527.

Xue W., Zhang G., Xu X., Yang X., Liu C., and Xu Y., *Chem. Eng. J.*, 167 **(2011)** 397.

Yang Y., Chattopadhyay S., Shibata T., Ren Y., Lee S., and Kan Q., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 392 **(2014)** 134.

Yokoyama A., Cho K. B., Karlin K. D., and Nam W., *J. Am. Chem. Soc.*, 135 **(2013)** 14900.

You K., Yin D., Mao L., Liu P., and Luo H., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 217 **(2011)** 321.

You K., Yin D., Mao L., Liu P., and Luo H., *Chin. J. Catal.*, 32 **(2011)** 1610.

Yoshihiro K. and Kazuhiko S., *AIST Today*, 12 **(2012)** 12.

Yu Y., Zhang P., Guo L., Chen Z., Wu Q., Ding Y., Zheng W., and Cao Y., *The J. Phys. Chem. C*, 118 **(2014)** 12727.

Zakeeruddin S.M., Nazeeruddin K., and Gra M., *Inorg. Chim. Acta*, 296 **(1999)** 250.

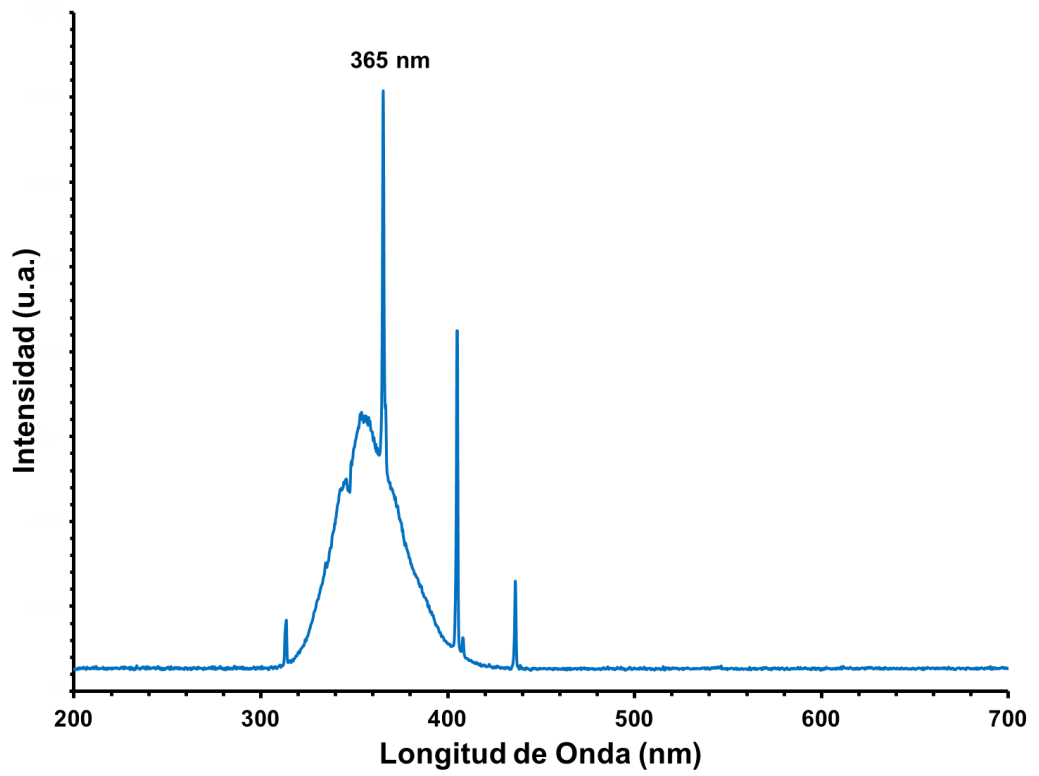
Zhang R., Pan J., Briggs E.P., Thrash M., and Kerr L.L., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 92 **(2008)** 425.

Zhao G., Xia L., Zhong B., Song L., and Wen G., *Ceram. Int.*, 41 **(2015)** 2590.

Zhuravlev L.T., *Langmuir*, 3 **(1987)** 316.

## ANEXOS

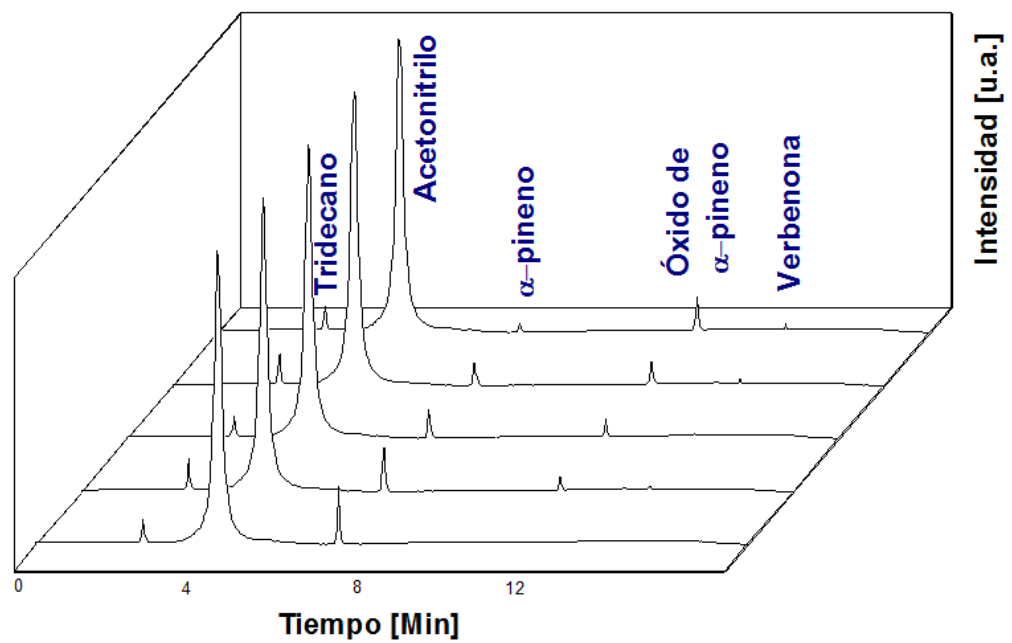
### Anexo A



**Figura A1.** Espectro de emisión de la lámpara UV PenRay de mercurio usada en las foto-oxidaciones.

## Anexo B

### Cromatogramas de productos de reacción



**Figura B1.** Productos de oxidación del  $\alpha$ -pineno.

## Anexo C

Trabajo presentado en el Congreso Iberoamericano de Catálisis, Medellín, Colombia. Septiembre 14 – 19 de 2014.



### Formación fotoestimulada de las especies superoxo y peroxo- $\text{MoO}_2\text{Cl}_2\text{Ln}_2/\text{TiO}_2$ con $\text{O}_2$ , mediante la oxidación de tetralina y benzaldehído.

Henry Martínez O.<sup>a</sup>, Edgar A. Páez-Mozo<sup>b</sup>, Fernando Martínez O.<sup>c</sup> \*

<sup>a,b,c</sup>Centro de Investigaciones en Catálisis – CICAT, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

Email: <sup>a</sup>henry.martinez1@correo.uis.edu.co, <sup>b</sup>edgarpaezmozo@gmail.com, <sup>c</sup>fmartine@uis.edu.co

#### Resumen

La activación del dióxígeno a nivel biológico se realiza por las molibdoenzimas, facilitando la transferencia de oxígeno hacia compuestos orgánicos. Este sistema ha inspirado la preparación de catalizadores, en cuyo caso la activación del oxígeno requiere varias etapas, como la unión del  $\text{O}_2$  a un centro metálico reducido, formándose las especies metálicas superoxo y peroxo entre otras, que permiten la posterior oxidación de un sustrato mediante el rompimiento del enlace O-O. En el presente trabajo se preparó un sistema catalítico bio-inspirado mediante el anclaje covalente del complejo dióxido-dicloro (4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina) de  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  sobre el  $\text{TiO}_2$  (Degussa P-25), el cual permite la transferencia fotoestimulada de átomos de oxígeno. El estudio se centra en examinar cuál es la especie de oxígeno formada durante la reoxidación fotoestimulada del centro activo del catalizador, por medio de la oxidación selectiva de tetralina (orientador de reacciones electrofílicas), y en la deformilación de benzaldehído (orientador de reacciones nucleofílicas). Los resultados revelan la presencia de las dos especies:  $\text{Mo}-(\text{O}-\text{O})$  (coordinación lateral peroxo y  $-\text{Mo}-$

## Anexo D

Trabajo aceptado en el Congreso Europeo de Catálisis, Kazan, Rusia.  
Agosto 30 – septiembre 4 de 2015.

---

*12<sup>th</sup> European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII, Kazan, Russia, 30 August – 4 September, 2015*

---

### Selective Photo-Oxidation of $\alpha$ -pinene with dioxo-Mo(VI) complex /TiO<sub>2</sub> with different textural properties

Martínez H.<sup>\*</sup>, Páez E.A., Martínez F.

*Cicat, Escuela de Química, UIS, Bucaramanga, Colombia*

\* [hmartinezquinonez@gmail.com](mailto:hmartinezquinonez@gmail.com)

---

Keywords: dioxoMo complex, titania nanotubes, surface functionalization, selective photo-oxidation

---

#### 1 Introduction

Dioxomolybdenum complexes anchored on TiO<sub>2</sub> are active on the selective photo-oxidation of hydrocarbons with O<sub>2</sub>, but the concentration of the Mo complex tend to be low, affecting its activity [1,2]. Anchoring is carried out through on the surface hydroxyl groups. The amount of Mo complex depends on the concentration and accessibility of the OH groups. The concentration, distribution and accessibility of OH groups influence the chemical reactivity of the support [1] which depends on the preparation method. In the present work the photo-assisted oxygen transfer to  $\alpha$ -pinene with O<sub>2</sub> with dioxo-dichloro-(4,4'-dicarboxylic acid-2,2'-bipyridine) Mo (IV) anchored on TiO<sub>2</sub>: a- commercial Degussa P-25, b- Aldrich nanopowder and c- synthesized TiO<sub>2</sub> nanotubes (with different textural properties and different amounts of hydroxyl groups on the surface) was evaluated.