

**EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS CATALIZADA POR COMPLEJOS SALEN-Mn
(III) INMOVILIZADOS EN UNA ARCILLA PILARIZADA CON ALUMINIO**



VIVIANA MORENO SERNA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2012**

**EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS CATALIZADA POR COMPLEJOS SALEN-Mn
(III) INMOVILIZADOS EN UNA ARCILLA PILARIZADA CON ALUMINIO**

VIVIANA MORENO SERNA

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de
Químico**

**Director:
Alfonso Enrique Ramírez Sanabria, Ph.D.
Grupo de Investigación en Catálisis
Departamento de Química**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2012**

El principio de la sabiduría es el temor de Dios

Salmo 111-10
Proverbios 1-7; 9-10

*“Nunca consideres el estudio como una obligación, sino
como una oportunidad para penetrar en el bello y
maravilloso mundo del saber”*

Albert Einstein

DEDICATORIA

Este trabajo es dedicado a mis padres, Luz Dora Serna y Heriberto Moreno, a mis hermanos Yeny Moreno Serna y Erick Julián Moreno Serna

Agradecimientos

Todo tiene su final y así como un día empecé con esta ilusión, el tiempo de concluir ha llegado, por esta razón quiero agradecer a todas las personas que contribuyeron a que este trabajo pudiera ser desarrollado con éxito.

Agradezco a Dios por ser mi guía, por ser mi fortaleza, iluminarme a lo largo de mi carrera y permitirme cumplir con uno de mis mayores sueños.

A mis padres Heriberto Moreno y Luz Dora Serna que con su amor, su apoyo y su valioso esfuerzo y entrega, hicieron realidad este sueño, y aunque han estado físicamente lejos, siempre los he sentido a mi lado. A mis hermanos con los que he crecido, compartido y vivido, gracias también por su apoyo. Gracias todos ustedes por ser mi motivo de superación.

Este trabajo de grado nace bajo la dirección del Dr. Alfonso E. Ramírez Sanabria. A él le debo mi formación como investigadora y profesional, por eso quiero darle un agradecimiento muy especial. A nadie que haya tenido la oportunidad de escucharlo se sorprenderá si afirmo que es uno de los profesores más entregados a su labor que he conocido, es un gran Maestro. Debo agradecerle por haberme acogido en el grupo de investigación, además por haberme brindado su confianza, su apoyo incondicional, pero sobretodo por transmitirme su extenso conocimiento y su pasión por la química y la catálisis. Igualmente quiero agradecer al profesor Luis Alfonso Vargas por acogerme en el laboratorio, por brindarme sus valiosos conocimientos, su colaboración y sus consejos sabios también tengo que decir que es un excelente maestro. Un agradecimiento al grupo de Catálisis en general. A Cris y Farid un agradecimiento especial puesto que pusieron de su parte para que este trabajo diario fuera más llevadero. Gracias por el apoyo, los cafés, las risas, y los momentos compartidos, por sus múltiples aportes. A Cris gracias por haberse convertido en mi amigo incondicional, por los grandes consejos y por animarme en todo momento.

A Diana Prado, Caterine Daza, Edwin Valencia, Omar Portilla, y a todos mis amigos y colegas que tantos buenos ratos me han ofrecido. Por compartir parte de sus vidas conmigo, por escucharme y hacerme reír en todo instante, además fueron una clave importante para mi desarrollo profesional y personal. Quiero agradecer especialmente a Misael Córdoba quien fue mi mejor amigo y mi mano derecha durante el desarrollo de toda mi carrera y de mi investigación, gracias por la colaboración y por compartir conmigo momentos muy especiales.

A todos los llevaré siempre en mi corazón.

Agradezco al Grupo de Investigación de Materiales Funcionales y Catálisis de la Universidad de Nariño en especial a la profesora Sonia Delgado y a Ana María García por permitirme desarrollar esta investigación a partir del suministro de los sólidos obtenidos y caracterizados en su trabajo y, además por su colaboración brindada.

Viviana Moreno Serna

TABLA DE CONTENIDO

	pág
INTRODUCCIÓN	
CAPITULO 1. Generalidades	
1.1 Resumen.....	13
1.2 Planteamiento del problema.....	15
1.3 Justificación.....	16
1.4 Objetivos.....	
1.4.1. Objetivo general.....	
1.4.2. Objetivos específicos.....	17
CAPITULO 2. Antecedentes	
2.1. Epoxidación de alquenos.....	19
2.1.1. Agentes oxidantes empleados en la epoxidación de alquenos.....	22
2.2. Catalizadores Homogéneos a base de complejos metálicos.....	25
2.2.1. Complejos tipo SALEN-Mn(III) como catalizadores homogéneos en la obtención de epóxidos.....	25
2.3. Arcillas pilarizadas como soportes catalíticos.....	27
2.4. Complejos tipo Salen-Mn(III) inmovilizados en arcillas pilarizadas como catalizadores en la epoxidación de alquenos.....	28
CAPITULO 3. Sección experimental	
3.1. Catalizadores.....	32
3.2. Caracterización de los catalizadores.....	35
3.2.1. Análisis de Área Superficial (A_{BET}).....	35
3.3. Reacciones de Epoxidación.....	36
3.3.1. Epoxidación de Ciclohexeno.....	36
3.3.2. Epoxidación de Oleato de Metilo.....	37
3.4. Seguimiento de las reacciones de epoxidación por Cromatografía de Gases....	37
3.4.1. Cuantificación de los productos de reacción.....	39
3.5. Evaluación de la estabilidad de los catalizadores.....	40
3.5.1. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-TF).....	40
3.5.2. Reuso de los catalizadores.....	41
CAPITULO 4. Epoxidación de olefinas con complejos Salen-Mn(III) inmovilizados	
4.1. Resultados y Análisis.....	43
4.1.2. Caracterización de los catalizadores por análisis de área superficial....	43

TABLA DE CONTENIDO

4.2. Acondicionamiento de la reacción.....	44
4.2.1. Reacción en ausencia de catalizador.....	44
4.2.2. Reacción en presencia de catalizador.....	45
4.2.2.1. Efecto del bicarbonato de sodio.....	47
4.2.2.2. Efecto de la relación H ₂ O ₂ /Ciclohexeno.....	49
4.3. Reacción de epoxidación de Ciclohexeno.....	50
4.3.1. Efecto del método de inmovilización de un tipo de complejo Salen-Mn(III) sobre una arcilla pilarizada con aluminio.....	51
4.3.1.1. [Mn(dtSALEN)]@Al-BVC como catalizador.....	51
4.3.1.2. [Mn(dtSALPEN)]@Al-BVC como catalizador.....	53
4.3.2. Efecto de los distintos tipos de complejos Salen-Mn (III) inmovilizados por un mismo método sobre una arcilla pilarizada con aluminio.....	55
4.3.3. Efecto del solvente en la epoxidación de ciclohexeno.....	58
4.4. Epoxidación de Oleato de metilo con adición lenta de H ₂ O ₂	60
4.5. Estabilidad de los Complejos Salen-Mn(III) inmovilizados.....	61
4.5.1. Medida de la estabilidad de los catalizadores por IR- TF.....	61
4.5.2. Reuso de los catalizadores.....	65
CONCLUSIONES	67
BIBLIOGRAFÍA	68

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág
Tabla 2.1. Reactividad del grupo epóxido para dar diferentes grupos funcionales.	19
Tabla 3.1. Lista de catalizadores empleados en el presente trabajo.	34
Tabla 3.2. Condiciones de trabajo para el análisis por cromatografía de gases de la reacciones de epoxidación.	39
Tabla 3.3. Tiempos de retención de los compuestos empleados en la reacción.	40
Tabla 4.1. Área de los catalizadores.	43
Tabla 4.2. Conversión de ciclohexeno en distintas cantidades de H ₂ O ₂	50
Tabla 4.3. Epoxidación de Ciclohexeno empleando complejos [Mn(dtSALEN)] y [Mn(dtSALPEN)] inmovilizados en Al-BVC.	51
Tabla 4.4. Epoxidación de Ciclohexeno empleando complejos I@Al-PILC, en presencia de <i>terc</i> -butanol.	58

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág
Figura 2.1. Reacción de epoxidación del ciclohexeno para la obtención de nylon-6,6.	22
Figura 2.2. Reacción general de epoxidación de alquenos	23
Figura 2.3. Mecanismo de epoxidación de alquenos con perácidos	23
Figura 2.4. Ciclo de epoxidación de alquenos con peróxido de hidrógeno como oxidante, catalizada con metales de transición	24
Figura 2.5. Estructura de ligantes Salen (1, 2 y 3) y Complejos M-(Salen) (4,5)	26
Figura 2.6. Representación esquemática de la pilarización de arcillas I. Arcilla natural II. Introducción de los pilares en la región interlamina de la arcilla III. Fijación de los pilares por tratamiento térmico	27
Figura 3.1. Estructura molecular de los complejos: (I) [Mn(dtSALEN)] y (III) [Mn(dtSALPEN)]	32
Figura 3.2. Métodos usados en la inmovilización del complejo SALEN-Mn (III) dentro de una arcilla pilarizada con aluminio	33
Figura 3.3. Equipo Quantochrome CHEMBET 3000	36

Figura 3.4. Montaje para la reacción de epoxidación del ciclohexeno	37
Figura 3.5. Shimadzu GC-14A equipado con un integrador CR-15A y con detector de ionización de flama (FID)	38
Figura 3.6. Espectrofotómetro IR-FT	41
Figura 4.1. Conversión de ciclohexeno en ausencia de catalizador	45
Figura 4.2. Conversión de ciclohexeno en presencia de catalizador SALEN-Mn(III) inmovilizado sobre Al-BVC	46
Figura 4.3. Influencia de la relación molar NaHCO_3 /sustrato en la conversión de ciclohexeno	47
Figura 4.4. Equilibrio entre NaHCO_3 y H_2O_2 para la formación del ión peroximonocarbonato	48
Figura 4.5. Comparación de la conversión de ciclohexeno en ausencia del catalizador y presencia de NaHCO_3	49
Figura 4.6. Conversión de ciclohexeno empleando: IA@Al-BVC, IB@Al-BVC y IC@Al-BVC.	52
Figura 4.7. Conversión de ciclohexeno empleando: a) I/A@Al-BVC, b) IIB@Al-BVC, c) IIC@Al-BVC	53
Figura 4.8. Epoxidación de ciclohexeno con $[\text{Mn}(\text{dtSALPEN})]@\text{Al-BVC}$	57
Figura 4. 9. Equilibrio entre NaHCO_3 y terc-Butanol para la formación del ión terc-butil peroximonocarbonato	59
Figura 4.10. Reacción de epoxidación del oleato de metilo	60
Figura 4.11. Conversión de oleato de metilo empleando catalizadores: IC@Al-BVC y IIC@Al-BVC	61
Figura 4.12. Espectro IR-TF de la arcilla de partida, Bentonita del Valle del Cauca, BVC	62
Figura 4.13. Espectro IR-TF de a) $[\text{Mn}(3,5\text{-dtSALEN})\text{Cl}]$ b) IA@Al-BVC c) IB@Al-BVC d) IC@Al-BVC	62
Figura 4.14. Espectro IR-TF de los catalizadores IA@Al-BVC, IB@Al-BVC y IC@Al-BVC después de la 1ª corrida catalítica	63
Figura 4.15. Espectro IR-TF de los catalizadores IIA@Al-BVC, IIB@Al-BVC y IIC@Al-BVC después de la 1ª corrida catalítica	64
Figura 4.16. Conversión de ciclohexeno empleando catalizadores IC@Al-BVC, y IIC@Al-BVC después de la 1ª corrida catalítica	66

INTRODUCCIÓN

La preocupación por los daños ocasionados al medioambiente ha hecho que en los últimos años surja un nuevo enfoque dentro de la química en general, que tiene por objetivo prevenir o minimizar la contaminación desde su origen, tanto a escala industrial como en los laboratorios de investigación. Así, la denominada *Química Sostenible* da un paso más allá de lo que sería el correcto tratamiento de los residuos potencialmente contaminantes que puedan generarse, y propone evitar la formación de dichos residuos así como propiciar la economía de tiempo, recursos y la fácil separación de los productos de la mezcla de reacción [1].

El presente trabajo nació bajo este contexto, en la búsqueda de la implementación y aportes a la *Química Sostenible*. Dentro del grupo de investigación en Catálisis de la Universidad del Cauca se han propuesto metodologías que permitan contribuir al desarrollo de la misma, en este sentido este trabajo busca proponer alternativas a los procesos existentes en la obtención de intermediarios químicos entre ellos los epóxidos, los cuales para su preparación requieren la utilización de catalizadores homogéneos y agentes oxidantes tóxicos, por lo que se generan problemas de separación e inactivación, fenómenos que conllevan al aumento de costos debido a la recuperación del producto del medio de reacción, la cual se efectúa con el empleo de solventes cuya deposición final puede ocasionar un impacto negativo sobre los ecosistemas naturales. Por tal motivo lo que se plantea en este trabajo es un proceso catalítico que recoge las propiedades de un catalizador homogéneo inmovilizado. Donde se logren conservar las propiedades catalíticas tanto homogéneas como heterogéneas y, el cual se combine con un agente oxidante más benigno como es el caso del peróxido de hidrógeno.

Con el fin de aportar e implementar al desarrollo de la química sostenible, este trabajo tiene como objeto el estudio de catalizadores homogéneos inmovilizados, en la reacción de epoxidación del ciclohexeno y del oleato de metilo. Para la

inmovilización previa de los catalizadores homogéneos en una arcilla pilarizada con aluminio, se usaron tres metodologías distintas.

El presente documento recoge los aspectos relevantes a esta investigación y por ello se encuentra dividido por capítulos. En el primer capítulo, se abordan generalidades del trabajo que justifican y muestran los objetivos cumplidos. En el capítulo 2, se detallan las generalidades sobre la reacción de epoxidación, así como también el empleo de complejos SALEN-Mn(III) inmovilizados en arcillas pilarizadas en esta reacción, particularmente para los sustratos escogidos y respaldado por la respectiva revisión bibliográfica. En el capítulo 3 se expone la metodología experimental, parte fundamental para el cumplimiento de los objetivos planteados, seguidamente en el capítulo 4 se analizan y discuten los resultados derivados de tal metodología experimental, explicando las propiedades del catalizador en la epoxidación de olefinas, aplicando y adecuando a su vez la información que se encuentra reportada en la literatura, esto para poder comparar nuestros resultados, y de esta manera realizar las respectivas conclusiones en el quinto capítulo. Las referencias bibliográficas se citan al final del documento.

CAPÍTULO 1

Generalidades

1.1. RESUMEN

Con el fin de conocer la influencia de la metodología empleada para soportar complejos en arcillas pilarizadas, se estudiaron seis catalizadores: dos complejos [Mn(dtSALEN)] y [Mn(dtSALPEN)], cada uno de ellos inmovilizado en Al-BVC (Bentonita del Valle del Cauca pilarizada con aluminio) por tres metodologías distintas, los cuales se evaluaron en la reacción de epoxidación del ciclohexeno, empleando peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Las condiciones de reacción así como el comportamiento del catalizador, actividad, selectividad y estabilidad fueron estudiadas. En una primera instancia se realizó el acondicionamiento de la reacción de epoxidación, para lo cual se emplearon diferentes cantidades de bicarbonato de sodio como co-catalizador, encontrándose de esta manera que a una relación molar NaHCO_3 /sustrato de 1 se obtiene la mayor conversión en solo 8 horas de reacción. Además un experimento realizado sin presencia de bicarbonato de sodio mostró que se obtiene epóxido en ausencia del catalizador solo hasta las 48 h de reacción. Así mismo también se encontró que la conversión de ciclohexeno a su epóxido correspondiente depende de la cantidad de H_2O_2 adicionada a la reacción, por tal razón se evaluó la relación molar de H_2O_2 /sustrato sobre la epoxidación del ciclohexeno, y los resultados mostraron que solo a una relación de 10 se obtienen buenas conversiones hacia el epóxido (99%).

En general todos los nuevos materiales, que se designaron como IA, IB, IC@Al-BVC y IIA, IIB, IIC@Al-BVC, correspondiente a los complejos dtSALEN-Mn(III) y dtSALPEN-Mn(III) respectivamente, evidencian una alta actividad catalítica en la epoxidación de ciclohexeno a temperatura ambiente usando H_2O_2 como agente oxidante en acetonitrilo, así como también una alta selectividad hacia el epóxido de ciclohexeno con significativos porcentajes de conversión. Se encontró que el tipo de inmovilización de los complejos sobre Al-BVC es influyente en la actividad, teniendo en cuenta que los dos tipos de complejos inmovilizados por el método C

fueron más activos en comparación con los métodos A y B, lo anterior debido a un mayor grado de inmovilización del complejo dentro de la estructura porosa, que a su vez guía a una menor lixiviación del mismo. Además se encontró que el tipo de complejo inmovilizado por un mismo método también influye en la actividad y selectividad del catalizador, teniendo en cuenta que el complejo I inmovilizado por las tres metodologías presenta mayores selectividades en comparación con el complejo II, tal vez debido a un mayor impedimento estérico por este último complejo. Los complejos más activos, I@Al-BVC y II@Al-BVC, empleados para la epoxidación del oleato de metilo también mostraron excelentes conversiones, demostrando que son también activos cuando se emplean olefinas con otros grupos funcionales y de cadena larga. Los catalizadores mostraron ser nuevamente activos en una segunda corrida catalítica, y además estables estructuralmente después de la reacción.

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La síntesis orgánica a nivel industrial se ha constituido como una de las principales herramientas para la obtención de gran variedad de compuestos de interés. Particularmente la síntesis de epóxidos, permite la obtención de una gran variedad de intermediarios versátiles en múltiples reacciones de interés industrial. Para este propósito se han venido empleando catalizadores metálicos en fase homogénea que conllevan a una serie de problemas ambientales y económicos. Actualmente los avances hacia el mejoramiento de los procesos de epoxidación se centran en la heterogenización de complejos que han sido activos y selectivos en este tipo de procesos, tratando de reunir las características de un excelente catalizador: fácil recuperación del medio de reacción, alta actividad, selectividad y estabilidad [2]. Aunque se reportan muchos catalizadores heterogéneos a base de complejos metálicos, los complejos Salen-Mn(III) inmovilizados en arcillas pilarizadas han recibido atención últimamente debido a que reúnen eficientemente en un mismo catalizador la alta actividad asociada a complejos de transición tipo SALEN-Mn(III), con las excelentes propiedades texturales características de las arcillas modificadas [3], no obstante estas características pueden variar dependiendo de la forma como se inmovilice el complejo dentro de la matriz arcillosa. Es por esta razón que se propone contribuir al empleo de este tipo de catalizadores en la reacción de epoxidación de sustratos olefínicos tratando de evaluar la influencia en la actividad catalítica entre los métodos de inmovilización de los complejos, además de la diferencia entre tres tipos de complejos con distintos sustituyentes en el puente imino, inmovilizados por un mismo método. Este proyecto además se centra en el empleo de un agente oxidante benigno como el peróxido de hidrógeno, empleando una nueva metodología que no implique una desactivación fuerte del catalizador por el agua producida, y concluye cuál de estos catalizadores es el más adecuado para la obtención del 1,2-epoxiciclohexano y el 9,10-epoxiestearato de metilo, productos de alto valor comercial.

1.3. JUSTIFICACIÓN

La reacción de epoxidación de alquenos es una vía de gran utilidad para la obtención de compuestos intermediarios empleados en la preparación de una amplia variedad de productos químicos. Esto les hace que tengan particular interés en química fina y farmacéutica [4]. Por esta razón se han venido desarrollando rutas para la preparación de epóxidos bajo condiciones óptimas de reacción. En esta búsqueda de alternativas se ha encontrado que con el empleo de complejos metálicos se obtienen buenos rendimientos y buena selectividad. En especial la heterogenización como método de síntesis de nuevos catalizadores ha adquirido gran importancia en los últimos años ya que permite obtener un material que combina la alta actividad y selectividad de un catalizador que opera en fase homogénea con la fácil separación y reuso de los catalizadores heterogéneos, logrando todo esto mediante la inmovilización del primero sobre soportes sólidos porosos. Los complejos tipo SALEN-Mn (III) inmovilizados en arcillas pilarizadas cumplen con las características de un catalizador heterogéneo, siendo una propuesta interesante en el campo de la catálisis debido a la gran utilidad de este tipo de complejos como agentes activos en la reacción de epoxidación de alquenos [5], acompañados de las excelentes propiedades físicoquímicas de las arcillas pilarizadas con aluminio, además estos últimos requieren un interés particular debido a que no han sido lo suficientemente estudiadas como soportes catalíticos, en especial para los complejos ya mencionados.

El presente trabajo reporta por primera vez, un estudio comparativo entre complejos Salen-Mn (III) con diferentes sustituyentes en el puente imino ([Mn(dtSALEN)] y [Mn(dtSALPEN)]) inmovilizados por los mismos métodos, y la influencia del tipo de inmovilización de cada uno de estos complejos, en la actividad, selectividad y estabilidad catalítica de la reacción de epoxidación de olefinas.

1.4. OBJETIVOS

1.4.1. Objetivo General

Evaluar el comportamiento catalítico de seis catalizadores: dos complejos SALEN-Mn(III) y tres complejos SALPEN-Mn(III) inmovilizados cada uno en Al-BVC por tres metodologías distintas, frente a la reacción de epoxidación del ciclohexeno y el oleato de metilo, empleando peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

1.4.2. Objetivos específicos

1.4.2.1. Evaluar diferentes condiciones de reacción como son la cantidad de peróxido de hidrógeno adicionada, además del efecto del solvente (acetonitrilo y *terc*-butanol), el empleo de co-catalizadores y el tiempo de reacción.

1.4.2.2. Determinar el comportamiento catalítico de nueve complejos SALEN-Mn (III) inmovilizados en una arcilla pilarizada con aluminio en la epoxidación de ciclohexeno en las mejores condiciones de reacción (test de prueba)

1.4.2.3. Evaluar el comportamiento en la reacción de epoxidación del oleato de metilo para las mejores condiciones de reacción.

1.4.2.4. Determinar las propiedades catalíticas, actividad, selectividad y estabilidad de los catalizadores

1.4.2.5. Correlacionar los datos de actividad catalítica con las propiedades morfológicas, estructurales y/o superficiales de los sólidos.

CAPÍTULO 2

Antecedentes

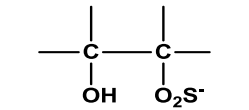
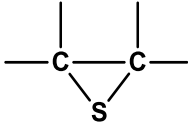
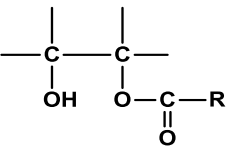
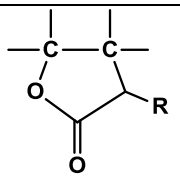
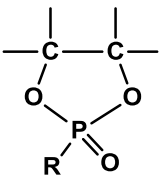
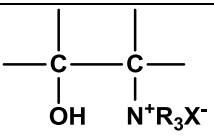
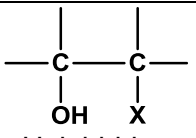
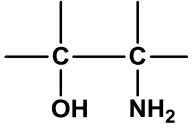
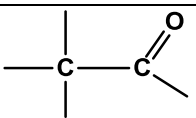
2.1. Epoxidación de alquenos

La importancia de la reacción de epoxidación de alquenos radica en que los epóxidos resultantes presentan numerosas aplicaciones. Estos compuestos son intermedios de síntesis, muy importantes debido a la gran variedad de reacciones que pueden sufrir, la mayoría de las cuales implica la apertura del anillo oxirano en condiciones ácidas y básicas [4]. En la Tabla 2.1 se muestran la mayoría de las transformaciones que ocurren en presencia de compuestos con hidrógenos activos, como son amonio, aminas, ácidos orgánicos, alcoholes y compuestos sulfúricos que permiten obtener una gran variedad de grupos funcionales de gran utilidad en síntesis orgánica [6].

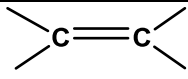
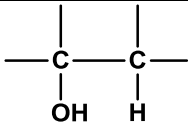
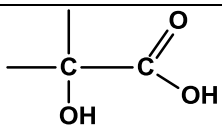
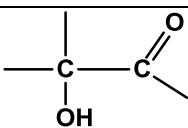
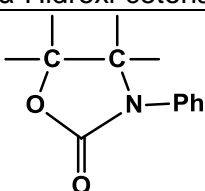
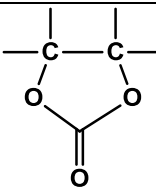
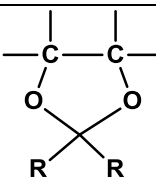
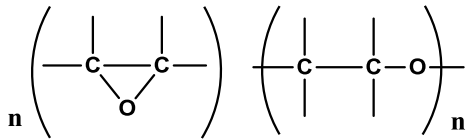
Tabla 2.1. Reactividad del grupo epóxido para dar diferentes grupos funcionales

Ejemplo	Reactivo ^a	Producto
1	H ₂ O	$\begin{array}{c} \quad \\ -C - C- \\ \quad \\ OH \quad OH \\ \text{Diol vecinal} \end{array}$
2	ROH	$\begin{array}{c} \quad \\ -C - C- \\ \quad \\ OH \quad OR \\ \beta\text{-Hidroxiéter} \end{array}$
3	HCN	$\begin{array}{c} \quad \\ -C - C- \\ \quad \\ OH \quad CN \\ \beta\text{-Hidroxinitrilo} \end{array}$
4	(Calor)	$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ C = C \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad \quad CH_2OH \\ \text{Alcohol alílico} \end{array}$
5	H ₂ S	$\begin{array}{c} \quad \\ -C - C- \\ \quad \\ OH \quad SH \\ \beta\text{-Hidroxitiol} \end{array}$

Antecedentes

6	SO_3^{-2}	 <p style="text-align: center;">β-Hidroxi sulfonato</p>
7	$\text{H}_2\text{N-CS-NH}_2$ RSCN	 <p style="text-align: center;">Episulfito</p>
8	RCOOH	 <p style="text-align: center;">β-Hidroxiester</p>
9	$\text{RCH}_2\text{-CO}_2\text{Et}$	 <p style="text-align: center;">Lactona</p>
10	$\text{R-PO(OR')}(OH)$	 <p style="text-align: center;">Ác. Diester-fosfónico</p>
11	NR_3/HX	 <p style="text-align: center;">Betaina</p>
12	HX	 <p style="text-align: center;">Halohidrina</p>
13	NH_3	 <p style="text-align: center;">Monoalcohol amina</p>
14	H^+ Ácido Lewis	 <p style="text-align: center;">Aldehído o cetona</p>

Antecedentes

15	PR_3	 Olefina
16	H_2/Cat	 Alcohol
17	Agente oxidante	 Ác. α -Hidroxi-carboxílico
18	$\text{CH}_3\text{-SO-CH}_3$	 α -Hidroxi-cetona
19	Ph-NCO	 N-fenil-oxazolidona
20	CO_2	 Carbonato
21	$\text{RO-CO-OR}'$	 1,3-Dioxolano
22	Polímero	

^a Reaccionando con un epóxido

La epoxidación del ciclohexeno es un ejemplo importante de la aplicación de epóxidos, puesto que es una reacción de alto interés, no solamente porque

funciona como un test de oxidación para evaluar la actividad de los catalizadores, sino también como un primer paso potencial en la síntesis del ácido adípico, cuya producción es necesaria para la fabricación de nylon-6,6 el cual se utiliza ampliamente en la industria, de acuerdo con una posible vía alternativa en la que el epóxido de ciclohexeno, el 1,2-epoxiciclohexano (Figura 2.1), sustituye a la ciclohexanona [7].

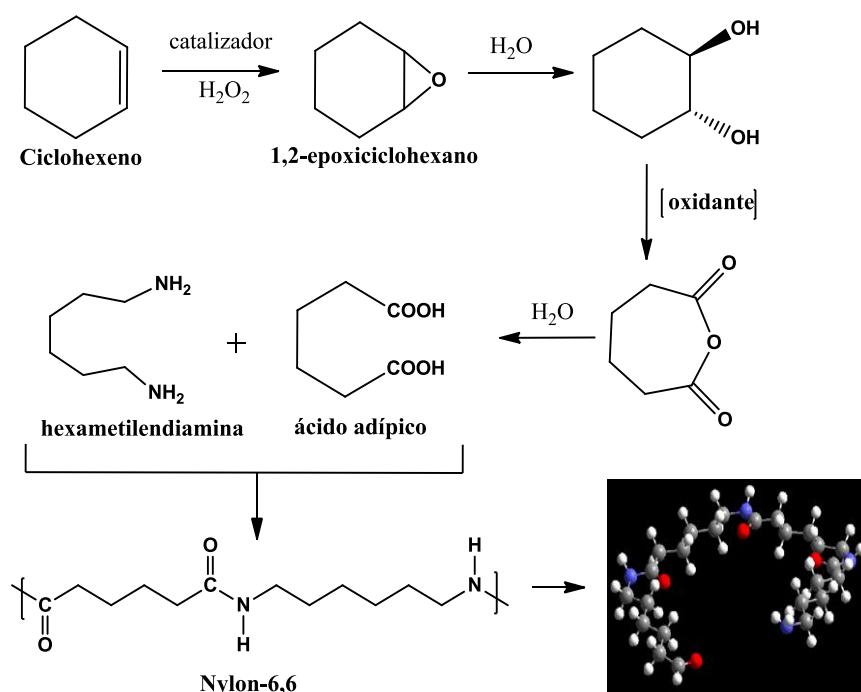


Figura 2.1. Reacción de epoxidación del ciclohexeno para la obtención de nylon-6,6

2.1.1. Agentes oxidantes empleados en la epoxidación de alquenos

La epoxidación de alquenos regularmente ha sido llevada a cabo utilizando cantidades estequiométricas de perácidos e hidroperóxidos orgánicos, como es el caso principal del ácido peroxiacético, el *m*-cloroperoxibenzoico y el *tert*-butilhidroperóxido, puesto que resultan ser oxidantes bastante eficientes [8]. Sin embargo el uso de este tipo de oxidantes no es un método limpio debido a las cantidades equivalentes de residuos de ácido generado durante el proceso (ver

figura 2.2), además el tema de seguridad asociado con el manejo de perácidos también es de suma importancia debido a que estos son muy explosivos [9]. Otros agentes oxidantes como el iodosilbenceno (PhIO) [10], hipoclorito de sodio (NaClO) [11], también han sido muy utilizados en las reacciones de epoxidación de alquenos.

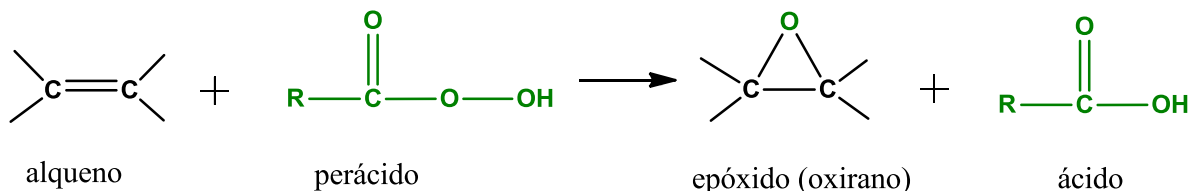


Figura 2.2. *Reacción general de epoxidación de alquenos*

Un perácido epoxida a un alqueno mediante una reacción electrofílica concertada donde se rompen y se forman varios enlaces al mismo tiempo (Figura 2.3) [12]. El mecanismo transcurre mediante una adición *syn* por lo cual la estereoquímica del alqueno de partida será preservada en el producto, esto quiere decir que puesto que la epoxidación transcurre en un solo paso, la molécula de alqueno no tiene la oportunidad de rotar y cambiar su geometría *cis* o *trans* (Figura 2.3). La epoxidación de alquenos es quimioselectiva, reaccionando mejor con los alquenos más sustituidos y presenta una elevada diastereoselectividad, epoxidando mejor la cara menos impedida del alqueno [12].

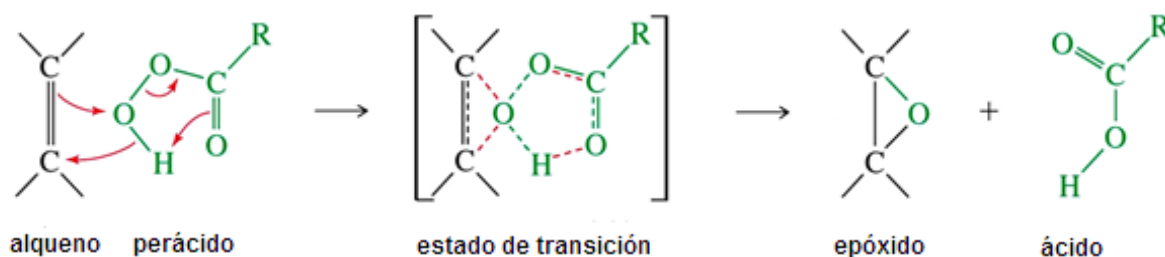


Figura 2.3. *Mecanismo de epoxidación de alquenos con perácidos*

El empleo de peróxido de hidrógeno es una opción medioambientalmente más atractiva ya que presenta importantes ventajas, como son: su único subproducto es el agua, además es más barato y de fácil acceso, lo cual lo hace un agente oxidante “más verde” [13]. La activación requerida para el peróxido de hidrógeno se lleva a cabo en presencia de un catalizador, el cual convierte al peróxido de hidrógeno en un oxidante más activo. La epoxidación de olefinas catalizada por metales de transición transcurre a través de un mecanismo peroxometal cuya fase limitante es la transferencia del oxígeno del agente oxidante electrofílico a la olefina nucleófila (Figura 2.4). Los centros metálicos no sufren ningún cambio en su estado de oxidación durante el ciclo catalítico, funcionando como un ácido de Lewis que acepta electrones del enlace O-O e incrementa el carácter electrofílico del peróxido [6].

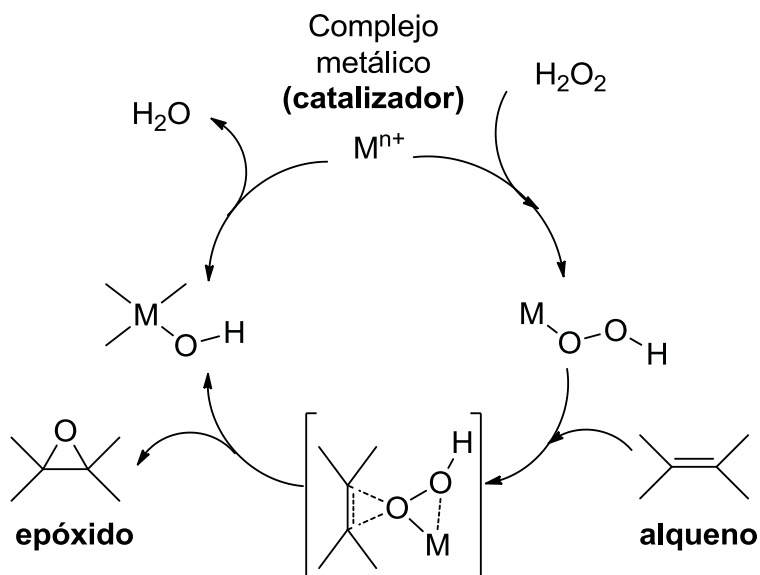


Figura 2.4. Ciclo de epoxidación de alquenos con peróxido de hidrógeno como oxidante, catalizada con metales de transición

Muchas investigaciones demuestran que las metodologías que incluyen adición gota a gota de peróxido de hidrógeno [14] así como el empleo de aditivos o co-

catalizadores, en presencia de este oxidante, tales como: imidazol, urea, acetato de amonio y bicarbonato de sodio resultan ser mucho más eficientes, en especial en sistemas catalíticos heterogéneos que emplean complejos inmovilizados, en los cuales el centro metálico puede sufrir hidrólisis y presentar una desactivación rápida en presencia del agua generada por el peróxido de hidrógeno, además se ha demostrado que confieren efectos importantes como, hacer que el medio sea ligeramente básico protegiendo a los epóxidos de la sensibilidad a la apertura del anillo [15-17].

2.2. Catalizadores Homogéneos a base de complejos metálicos

Una amplia gama de metales han sido empleados como catalizadores en fase homogénea en la reacción de epoxidación de alquenos, como es el caso de los metales de transición como el Mo (VI), Ti (IV), V (V), y Mn (III) entre otros [6]. Principalmente los complejos Salen-Mn (III) han tenido gran interés en la epoxidación selectiva de alquenos debido a su gran disponibilidad, bajos costos, y además de esto una alta actividad hacia la epoxidación de un gran rango de olefinas funcionalizadas [18].

2.2.1. Complejos tipo SALEN-Mn(III) como catalizadores homogéneos en la obtención de epóxidos.

En 1864, Hugo Schiff describió el producto de la condensación entre un aldehído y una amina como una base de Schiff. Cuando dos equivalentes de salicilaldehído, o derivados de este, son combinados con un equivalente de una diamina (o 1,2-diaminas) se produce un quelato base de Schiff particular, llamado ligante SALEN el cual posee cuatro sitios de coordinación y dos sitios axiales abiertos a ligantes auxiliares (figura 2.5). Aunque el término SALEN fue usado originalmente solo para denotar las bases de Schiff tetradentadas derivadas de etilendiamina, en la actualidad el término tipo-SALEN es empleado en la literatura para describir la clase de ligante bis-base de Schiff tetradentado [O,N,N,O] [5]. Este tipo de

complejos son muy útiles en una gran variedad de transformaciones catalíticas, donde además esta clase de ligantes es capaz de transmitir información quiral para generar productos no racémicos en el proceso [5].

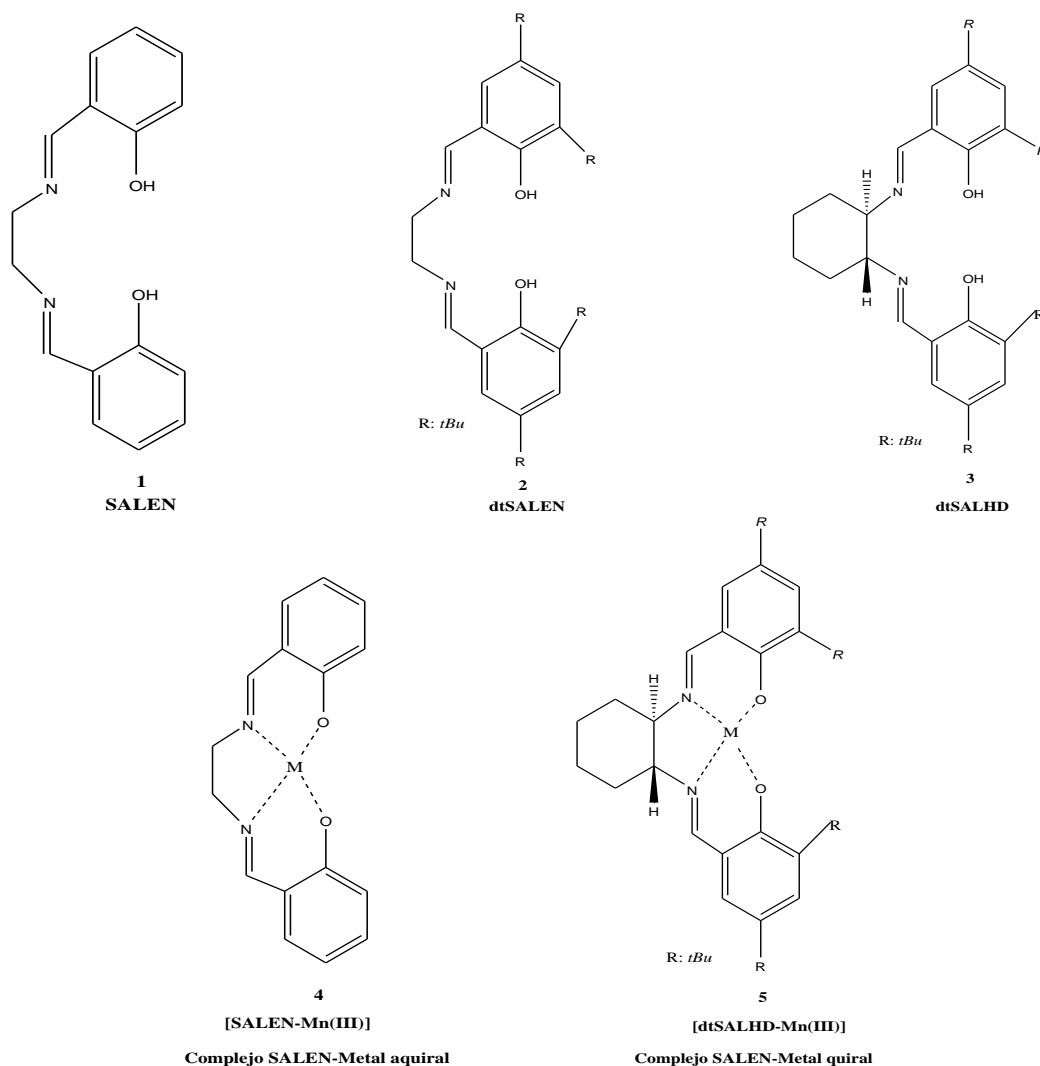


Figura 2.5. Estructura de ligantes Salen (1, 2 y 3) y Complejos M-(Salen) (4,5)

En 1983 Kochi [19], describió la primera aplicación de complejos SALEN-Cromo quirales en catálisis y en 1990 los complejos quirales SALEN-Manganeso fueron descritos por Katsuki y Jacobsen [18, 20, 21]. La síntesis cuidadosa y las investigaciones mecanísticas de esta clase de complejos metálicos han motivado

a continuar con el estudio de los mismos, teniendo en cuenta que son catalizadores que han mostrado alta actividad en la epoxidación selectiva de alquenos además de sus bajos costos de preparación.

2.3. Arcillas pilarizadas como soportes catalíticos

Las arcillas son filosilicatos hidratados de aluminio, con átomos ordenados en grupos de planos paralelos y unidos fuertemente entre sí en un arreglo laminar. Una propiedad importante de las arcillas, es que son capaces de sustituir al átomo de silicio (Si), situado en el centro de los tetraedros, por otro de menor carga como el aluminio (Al^{3+}), generando así una deficiencia de carga positiva, o un exceso de carga negativa en el tetraedro, la cual necesita ser compensada con otros cationes [22]. Esta propiedad permite modificar la naturaleza de su espacio interlaminar, lo que ha llevado justamente al desarrollo de arcillas pilarizadas interlaminares, conocidas también en la literatura como PILCs (*Pillared Interlayered Clays*).

La pilarización, como se esquematiza en la Figura 2.6, consiste en intercambiar los cationes originales que se encuentran en el espacio interlaminar de una arcilla (I) por un polication voluminoso parcialmente hidratado-hidroxilado (II), que tras calcinación, da lugar a un óxido estable formando pilares (III) que logran aumentar el espacio interlaminar del mineral manteniéndolo estable [23].

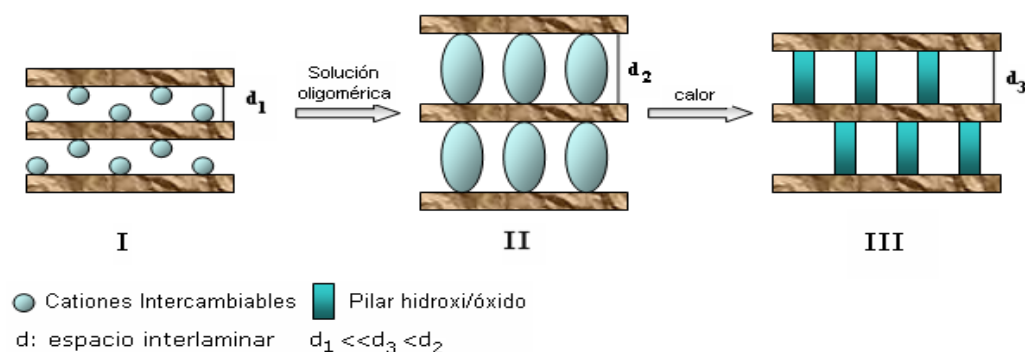


Figura 2.6. Representación esquemática de la pilarización de arcillas I. Arcilla natural II. Introducción de los pilares en la región interlaminar de la arcilla III. Fijación de los pilares por tratamiento térmico

A finales de los años 70 por la necesidad de contar con materiales con mayores dimensiones de poro se desarrollaron las arcillas químicamente modificadas o PILCs [24], es por esta razón que han recibido enorme atención, debido a su excelente desempeño como soportes catalíticos y sólidos activos, gracias principalmente, a sus propiedades texturales, alta superficie específica y volumen de microporos, acompañadas de una notable estabilidad térmica [23]. Estas características importantes de las arcillas pueden ser explotadas para ampliar estudios sobre inmovilización; actualmente pocos reportes sobre arcillas pilarizadas con aluminio han demostrado que sirven como soportes catalíticos de complejos SALEN-Mn (III) [25, 26]

2.4. Complejos tipo Salen-Mn (III) inmovilizados en arcillas pilarizadas como catalizadores en la epoxidación de alquenos

La heterogenización de complejos metálicos es un campo que ha adquirido gran importancia en catálisis ya que se ha venido usando en los últimos años por las ventajas que suponen la fácil separación y reuso del catalizador [27]. Es así como se han probado numerosos sólidos porosos inorgánicos como soportes para la inmovilización de complejos tipo Salen-Mn(III), entre los que se encuentran carbón activado [28], alúmina [29], sílica gel [30], zeolitas [31], laponitas [32], arcillas naturales y arcillas pilarizadas [33], entre otros. En términos de porosidad, las arcillas pilarizadas con aluminio presentan poros mas anchos que las zeolitas, por lo cual se puede facilitar la introducción y estabilización de este tipo de complejos de gran tamaño sin perturbar la estructura de los mismos, además de esto presentan propiedades hidrofóbicas intermedias entre zeolitas y carbones activados, propiedad relevante de soportes inorgánicos porosos; esto las convierte en materiales atractivos para la inmovilización de complejos activos en la reacción de epoxidación de alquenos como son los complejos tipo Salen-Mn(III).

Das *et al.* [25] reportaron la inmovilización de complejos SALEN– Mn(III) quirales en arcillas pilarizadas con aluminio; considerando que esta clase de arcillas presentaba diversas propiedades estructurales por sus áreas superficiales y dimensiones de poro, evaluaron la influencia de dichas características sobre la encapsulación quiral de complejos Salen-Mn(III) y su aplicación en la epoxidación de estireno con iodosilbenceno, logrando porcentajes de conversión moderados (40%), pero los catalizadores resultaron ser activos nuevamente después de su reuso.

Cardoso *et al.* [34] presentaron por primera vez tres metodologías diferentes para la inmovilización de un complejo SALEN-Mn(III) no quiral, con un ligante dtSALHD, empleando como agente oxidante el iodosilbenceno, que fue empleado en la epoxidación de estireno, los resultados mostraron que se pueden obtener buenas selectividades y además los tres catalizadores presentan una conversión similar. Este mismo autor también reporta la inmovilización de un complejo SALEN–Mn(III) no quiral, que involucra grupos fenilo voluminosos en los puentes imina en Al-PILCs. Cerca del 20% del complejo agregado inicialmente fue efectivamente inmovilizado en la matriz sólida, independiente del método de preparación usado. Los materiales obtenidos se comportaron como catalizadores quimioselectivos en la epoxidación de estireno en fase heterogénea a temperatura ambiente, usando iodosilbenceno como agente oxidante, y pudieron ser reusados hasta cuatro veces [26].

El trabajo realizado por el grupo GIMFC de UDENAR recopila la metodología de Cardoso, pero en este caso, diferentes complejos ([Mn(dtSALEN)], [Mn(dtSALHD)] y [Mn(dtSALPEN)]) fueron inmovilizados en una Al-PILC/BVC, cada uno por los tres tipos de metodología. En este caso la incursión de los complejos fue mayor, entre el 70 y el 90%, obteniéndose mayor eficiencia de inmovilización por los métodos B y C (intercalación-pilarización de la arcilla con Al, intercambio iónico con $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /formación *in-situ* del complejo por adsorción del ligante e

Antecedentes

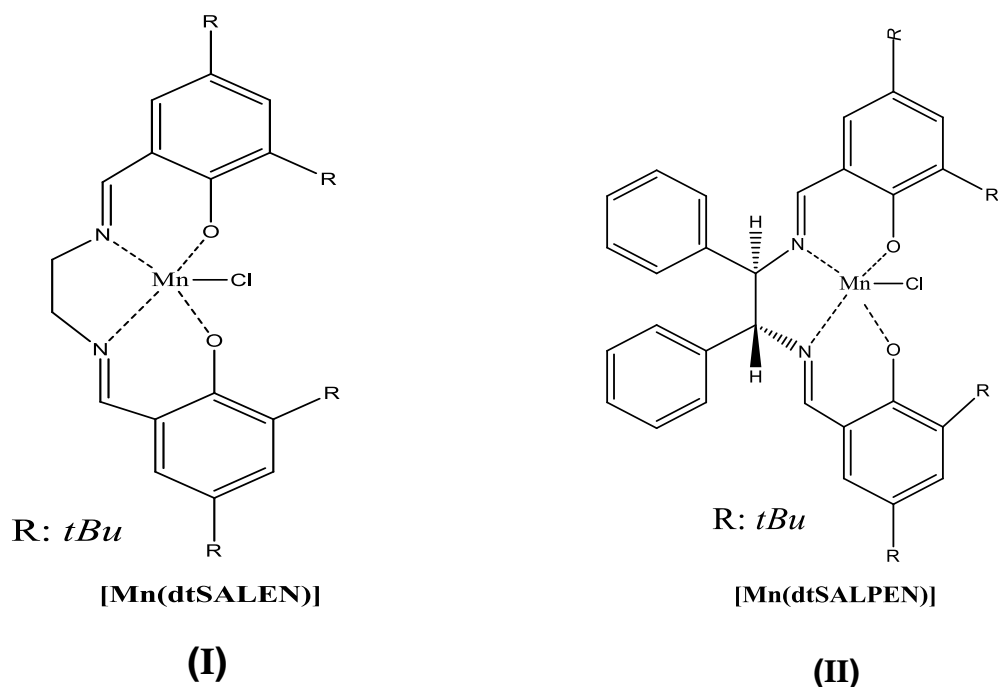
intercalación/encapsulación simultánea del complejo respectivamente) [35]. El presente trabajo muestra la continuidad de la investigación realizada por el grupo GIMFC, empleando este tipo de catalizadores, por primera vez en la reacción de epoxidación de ciclohexeno y oleato de metilo con un agente oxidante medioambientalmente amigable como lo es el peróxido de hidrógeno.

CAPÍTULO 3

Sección Experimental

3.1. Catalizadores

Los catalizadores que se emplearon en el presente estudio fueron previamente preparados y caracterizados por el Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis de la Universidad de Nariño (GIMFC), gracias al convenio existente por el Nodo Suroccidental de Catálisis (Universidad del Cauca, Universidad del Valle, y Universidad de Nariño). La metodología consistió primero en la síntesis de los complejos [Mn(dtSALEN)] y [Mn(dtSALPEN)] (Figura 3.1) y su análisis preliminar, luego la inmovilización sobre el soporte arcilloso (Figura 3.2), la cual se realizó mediante tres métodos distintos, y finalmente su caracterización fisicoquímica mediante las técnicas espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-FT), difracción de rayos X (DRX) y Espectrofotometría de absorción atómica (EAA) [35].



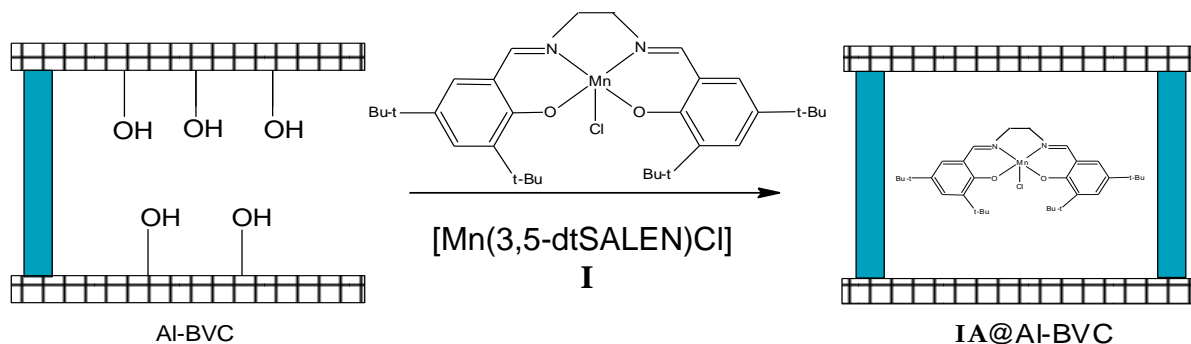
I: Cloruro [N,N-bis-(3,5-di-tercbutilsalicilideno)-etilendiamino] Manganeso (III)

II: Cloruro [N,N-bis-(3,5-di-tercbutilsalicilideno)-1,2-difeniletildiamino] Manganeso (III)

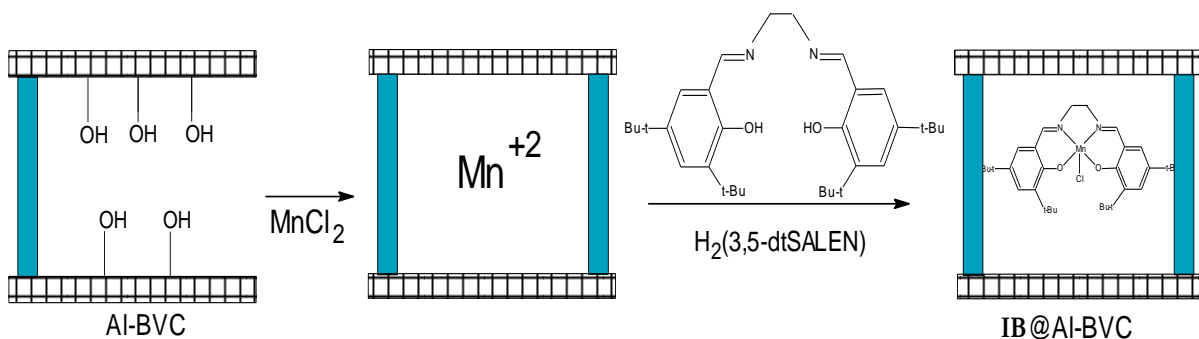
Figura 3.1. Estructura molecular de los complejos: (I) [Mn(dtSALEN)] y (III) [Mn(dtSALPEN)]

Sección experimental

Método A: Adsorción Directa del Complejo SALEN-Mn(III)



Método A: Intercambio iónico con $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, seguido de formación *in-situ* del complejo por adsorción del ligando $H_2(3,5\text{-dtSALEN})$



Método C: intercalación/encapsulación simultánea del complejo SALEN-Mn(III)

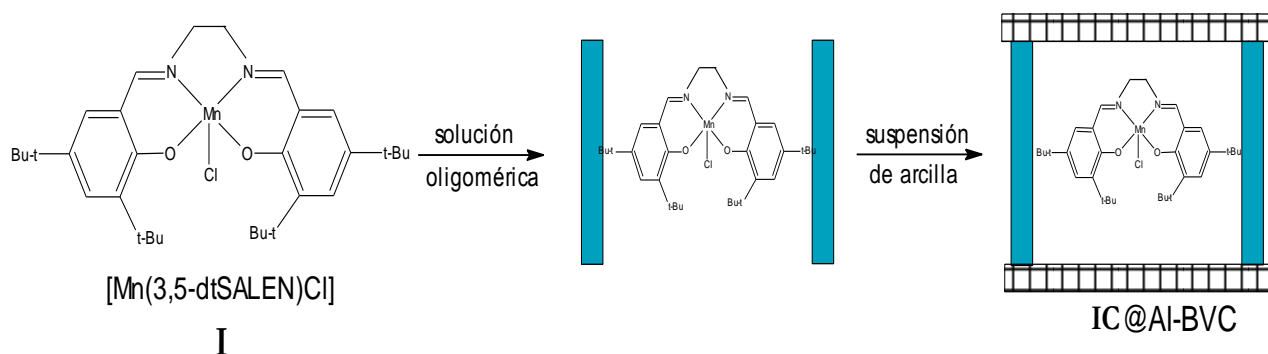


Figura 3.2. Métodos usados en la inmovilización del complejo SALEN-Mn (III) dentro de una arcilla pilarizada con aluminio¹

¹ Estos métodos de inmovilización fueron realizados también con $[Mn(dtSALPEN)]$.

Sección experimental

En la Tabla 3.1 se describen los catalizadores en más detalle.

Tabla 3.1. Lista de catalizadores empleados en el presente trabajo

Tipo de Catalizador	Código	Descripción
[Mn(dtSALEN)]/Al-BVC*	IA@Al-BVC	Sólido obtenido por adsorción directa del complejo [Mn(dtSALEN)] sobre la arcilla previamente intercalada/pilarizada con aluminio (Método A_SALEN)
	IB@Al-BVC	Sólido obtenido por intercalación-pilarización convencional de la arcilla con Al, intercambio iónico con MnCl ₂ .4H ₂ O, seguido de formación in-situ del complejo por adsorción del ligante H ₂ (dtSALEN) bajo condiciones de reflujo (Método B_SALEN)
	IC@Al-BVC	Sólido obtenido por pilarización/encapsulación simultánea del complejo [Mn(dtSALEN)] sobre la arcilla. (Método C_SALEN)
[Mn(dtSALPEN)]/Al-BVC	IIA@Al-BVC	Sólido obtenido por adsorción directa del complejo [Mn(dtSALPEN)] sobre la arcilla previamente intercalada/pilarizada con aluminio (Método A_SALPEN)
	IIB@Al-BVC	Sólido obtenido por intercalación-pilarización convencional de la arcilla con Al, intercambio iónico con MnCl ₂ .4H ₂ O, seguido de formación in-situ del complejo por adsorción del ligante H ₂ (dtSALPEN) bajo condiciones de reflujo (Método B_SALPEN)
	IIC@Al-BVC	Sólido obtenido por pilarización/encapsulación simultánea del complejo [Mn(dtSALPEN)] sobre la arcilla. (Método C_SALPEN)

***Al-BVC:** Arcilla natural, Bentonita del Valle del Cauca pilarizada con aluminio, precursor de pilarización: Solución intercalante de aluminio con relación de hidrólisis OH/Al = 2,4

3.2. Caracterización de los catalizadores

3.2.1. Análisis de Área Superficial (S_{BET})

Esta técnica permite medir el área superficial de los catalizadores mediante la adsorción y desorción de nitrógeno (N_2 como adsorbato), considerando la cantidad requerida para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica [36]. El área de la muestra se calculó utilizando el área conocida que ocupó cada molécula de nitrógeno a esas condiciones. Para determinar el área superficial de los sólidos se usó un equipo Quantochrome CHEMBET 3000; (Figura 3.3) y el procedimiento que se sigue corresponde primero a la adsorción y luego la desorción de nitrógeno a 77 K de las muestras, cuya masa aproximada fue de 0.1g. El tratamiento previo de la muestras incluye una desgasificación con flujo de los gases de corrida (Helio /Nitrógeno 70/30) a 190°C durante 2.5 h. El valor del área se calculó de acuerdo a la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) (Ecuación 1). El análisis fue llevado a cabo en el laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca.

$$St = \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \times \frac{A}{A_c} \times V_c \times 4.03 \text{ metros}^2$$
$$S = St/Wt \quad (1)$$

P= Presión parcial de adsorbato

P_0 = Presión Saturada de adsorbato

V_c = Volumen de Calibración

A= Señal del Área

A_c = Área de Calibración

Wt = Peso de la muestra desgasificada en gramos



Figura 3.3. *Equipo Quantochrome CHEMBET 3000*

3.3. Reacciones de Epoxidación

3.3.1. Epoxidación de Ciclohexeno

La reacción de epoxidación del ciclohexeno se llevó a cabo en el montaje que se muestra en la figura 3.4, este montaje consistió en un reactor tipo batch compuesto por una celda de cinco bocas, por una de las cuales había entrada de peróxido de hidrógeno, además esta celda está constituida por un sistema de entrada y salida de agua para garantizar que la reacción se mantuviera a una temperatura constante. Este sistema fue colocado sobre una plancha de calentamiento con agitación (marca Corning). La celda fue cargada primero con 3.0 mL de solvente, 1 mmol de ciclohexeno (Merck, 99%), 1 mmol de Bicarbonato de sodio (NaHCO_3 , Carlo Erba, 99%), para una relación molar NaHCO_3 /alqueno de 1 y posteriormente fueron adicionados 0.02g del catalizador. A esta mezcla, fueron adicionados 10 mmol peróxido de hidrógeno (Quim, 30%), para una relación molar H_2O_2 /alqueno de 10, la adición se llevó a cabo por goteo durante la reacción (adición de 2 gotas de H_2O_2 / hora, durante las primeras 5 horas de

Sección experimental

reacción). La mezcla de reacción fue agitada vigorosamente por 8 horas a temperatura ambiente y presión atmosférica.



Figura 3.4. Montaje para la reacción de epoxidación del ciclohexeno

3.3.2. Epoxidación de Oleato de Metilo

La reacción de epoxidación del Oleato de metilo se llevó a cabo en condiciones similares a las mostradas en el apartado anterior, conservando la relación molar NaHCO_3 /olefina y de H_2O_2 /olefina, al igual que las cantidades de solvente y de catalizador. La celda fue cargada primero con 3.0 mL de solvente, 1 mmol de Oleato de metilo (Alfa aesar, 80%), 1 mmol de Bicarbonato de sodio (NaHCO_3 , Carlo Erba, 99%). La mezcla de reacción fue agitada vigorosamente por 8 horas a temperatura ambiente y presión atmosférica.

3.4. Seguimiento de las reacciones de epoxidación por Cromatografía de Gases

Con el fin de cuantificar la formación del epóxido y de seguir el curso de la reacciones, se empleó la cromatografía de gases con detección por ionización de

Sección experimental

llama. Para determinar el porcentaje de conversión de cada catalizador, durante el experimento se tomaron de 0.1 mL de la solución con una jeringa hipodérmica a través de un filtro de 0.45 μm (Hydrophobic PTFE) e inmediatamente se analizaron por cromatografía de gases (GC-FID), primero se tomó una alícuota al inicio de la reacción y posteriormente cada hora hasta completar 8 horas de reacción. Estos análisis se realizaron con un equipo Shimadzu GC-14A equipado con un integrador CR-15A y con detector de ionización de flama (FID), equipo que se encuentra en el laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca (Figura 3.5). El producto deseado fue identificado por comparación con el tiempo de retención del estándar de epóxido. En la Tabla 3.4 se resumen las condiciones del análisis.



Figura 3.5. Shimadzu GC-14A equipado con un integrador CR-15A y con detector de ionización de flama (FID)

Sección experimental

Tabla 3.2. Condiciones de trabajo para el análisis por cromatografía de gases de la reacciones de epoxidación

Tipo de Columna		VF-1 15 m x 0.25 x 0,25 µm
Temperatura inyector (°C)		250
T detector (°C)		250
Gas de arrastre		N ₂ (5.0, Cryogas)
Flujo columna		0.80 mL/min
Flujo de Split		4.2 mL/min
Flujo de Purga		12.3 mL/min
Programa de temperatura	Separación de picos en reacción de epoxidación de ciclohexeno	60°C (4 min), 5 °C/min, 80 °C (4 min), 5°C /min, 120 °C (1 min), 30 °C/min, 150 °C (1 min), 20°C/min, 250°C/min (1 min)
	Separación de picos en reacción de epoxidación de Oleato de metilo	200°C (1 min), 10°C/min, 250°C (10 min), 10°C/min, 300°C(7 min)

3.4.1. Cuantificación de los productos de reacción

Antes de proceder al seguimiento de la reacción se realizó una curva de calibración para observar la respuesta de cada uno de los compuestos a analizar en la columna y el equipo: ciclohexeno, 1,2-epoxiciclohexano, 9,10-epoxiestearato de metilo y subproductos de la reacción. Para esto se prepararon concentraciones conocidas del sustrato y del producto, posteriormente a esto se hizo una inyección de 1 µL y con las áreas obtenidas se realizó la curva y se determinó el coeficiente de correlación y el factor de respuesta. Las medidas fueron realizadas en comparación de los compuestos con sus estándares, los tiempos de retención bajo las condiciones experimentales empleadas se muestran en la tabla 3.3.

Sección experimental

Tabla 3.3. Tiempos de retención de los compuestos empleados en la reacción

Compuesto	Tiempo de retención
Ciclohexeno	8.9
Acetonitrilo	10.9
<i>Terc</i> -Butanol	9.7
1,2-Epoxiciclohexano	14.5
Oleato de metilo	22.1
9,10-epoxiestearato de metilo	27.2

La conversión es expresada de acuerdo a la transformación de sustrato (ciclohexeno u oleato de metilo) empleando el factor de respuesta, obtenido de la curva de calibración, para determinar las mmoles iniciales ($t(o)$) y en un tiempo x ($t(x)$) del sustrato, Ecuación (2),

$$\% \text{ Conversión} = \frac{\text{mmol sustrato } t(o) - \text{mmol sustrato } t(x)}{\text{mmol sustrato } t(o)} * 100\% \quad (2)$$

La selectividad fue calculada mediante la relación resultante entre el epóxido y todos los productos de reacción, de acuerdo con el factor de respuesta, obtenido de la curva de calibración, para determinar las mmoles del producto de interés, Ecuación (2),

$$\% \text{ Selectividad al epóxido} = \frac{\text{mmol de epóxido}}{\sum \text{productos}} * 100\% \quad (3)$$

3.5. Evaluación de la estabilidad de los catalizadores

3.5.1. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (IR-TF)

Para analizar posibles cambios en el sistema catalítico luego de su empleo en la reacción de epoxidación se utilizó espectrometría Infrarroja con Transformada de

Sección experimental

Fourier IR-FT comparando las bandas entre 1690 y 1640 cm^{-1} y examinando los posibles cambios en las bandas entre 1060 y 1076 cm^{-1} . Las muestras fueron analizadas mediante la homogenización del sólidos con bromuro de potasio (KBr, Fisher, 99% grado espectroscópico), en un mortero de ágata. La mezcla se sometió a presión mediante un troquel de acero inoxidable-318 hasta formar una pastilla translúcida. La muestra fue analizada con un espectrofotómetro infrarrojo Nicolet IR-200 provisto del software EZOMINIC 32, Figura 3.6. El número de barridos fue de 32 a una resolución de $16\text{ cm}^{-1}/\text{s}$. Este análisis permitió detectar grupos importantes del soporte y de los catalizadores heterogenizados en la región de $1800\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a grupos ácidos en la estructura de la arcilla (Al-OH) y grupos atribuidos a los complejos Salen-Mn (III). Dicho análisis fue realizado en el Laboratorio de Catálisis de la Universidad del Cauca.



Figura 3.6. Espectrofotómetro IR-FT

3.5.2. Reuso de los catalizadores

Para saber si los catalizadores son activos nuevamente en la reacción de epoxidación del ciclohexeno, estos fueron separados de la mezcla de reacción y por centrifugación, se hacen lavados del catalizador primero dos veces con acetonitrilo y luego cinco veces con metanol, para garantizar la remoción de reactantes y productos. Posteriormente los catalizadores fueron nuevamente usados en la reacción de epoxidación del ciclohexeno empleando las mismas condiciones experimentales descritas en el apartado 3.3.1.

CAPÍTULO 4

Epoxidación de olefinas con Complejos Salen- Mn (III) inmovilizados

4.1. Resultados y Análisis

4.1.2. Caracterización de los catalizadores por análisis de área superficial (S_{BET})

Debido a que en catálisis heterogénea los procesos son superficiales, una característica principal que debe conocerse del catalizador es su área superficial (A_{BET}). En la Tabla 4.1 se indican los valores de área superficial tanto del soporte, Al-BVC, como los de los respectivos complejos inmovilizados en la arcilla pilarizada.

Tabla 4.1. Área de los catalizadores

Catalizador	A_{BET} (m ² /g)
Al-BVC	208
IA@Al-BVC	50
IB@Al-BVC	65
IC@Al-BVC	73
IIA@Al-BVC	38
IIB@Al-BVC	16
IIC@Al-BVC	55

Como puede observarse en la tabla anterior, es notorio que el área superficial de los catalizadores que corresponden inmovilizados en la arcilla pilarizada disminuye considerablemente en comparación con la arcilla pilarizada (Al-BVC), la cual no contiene el complejo. Esta disminución del área superficial en los catalizadores es atribuida a la presencia de los complejos en la estructura porosa de la arcilla pilarizada infiriendo que hay un taponamiento parcial de los poros que contribuyen al área interna de la arcilla. En especial los complejos pueden estar localizados tanto en los microporos como en los mesoporos de la arcilla, pero principalmente la microporosidad es más afectada [29,37] por lo cual se puede decir que el área superficial tiende a disminuir. También puede

deducirse de la tabla que en general los catalizadores que presentan menor área corresponden a los complejos inmovilizados con grupos fenilo en el puente imino (III), **II** @Al-BVC, esto se puede explicar de acuerdo a lo descrito por Silva *et al.* [37], el cual afirma que las grandes dimensiones del complejo **II** comparado con el **I**, son las que permiten que se de esta disminución, teniendo en cuenta que el complejo **II** puede ocupar mayor espacio dentro del poro. De la tabla 4.1 se puede evidenciar también en general que las mayores áreas superficiales se presentan en los catalizadores obtenidos por el método C, dicho resultado puede deberse al tipo de método empleado puesto que en este se da un proceso de intercalación o pilarización/encapsulación del complejo simultáneo, en el cual el complejo puede actuar como molde para la formación de la estructura de la arcilla, obteniéndose por lo tanto una mayor ampliación del poro y de esta manera un aumento en el área superficial en comparación con los métodos A y B.

4.2. Acondicionamiento de la reacción

4.2.1. Reacción en ausencia de catalizador

Teniendo en cuenta algunos reportes encontrados acerca del empleo de complejos SALEN-Mn(III) inmovilizados en arcillas pilarizadas con aluminio, se encontró que las reacciones de epoxidación de olefinas en presencia de un agente oxidante distinto al peróxido de hidrógeno, iodosilbenceno y empleando como sustrato el estireno, se lleva a cabo durante 24 y 48 horas [3,25]. Por esta razón en una primera etapa uno de los aspectos a estudiar en primera instancia, en la epoxidación del ciclohexeno empleando peróxido de hidrógeno, es el efecto de las condiciones propias bajo las cuales se efectúa la reacción; es así como se evalúa la posible influencia de factores importantes como la adición del agente oxidante, la temperatura y la agitación en ausencia de catalizador (reacción blanco). Luego de realizar una reacción blanco por 48 horas bajo condiciones como la adición del agente oxidante gota a gota, en relación molar H₂O₂/sustrato 10/1, con 3 mL de solvente (acetonitrilo), a

temperatura ambiente (25 °C) y presión atmosférica, se observó que no hay conversión de ciclohexeno a las condiciones especificadas, Figura 4.1. Además el resultado obtenido indica que la temperatura la presión y la presencia del agente oxidante, por si solas, no son suficientes para llevar a cabo la epoxidación y que se requiere de un catalizador para alcanzar la energía de activación necesaria para que se produzca el epóxido.

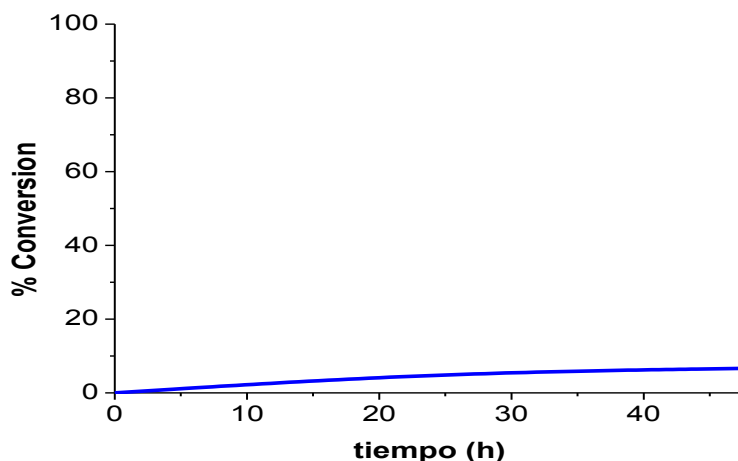


Figura 4.1. *Conversión de ciclohexeno en ausencia de catalizador*

4.2.2. Reacción en presencia de catalizador

Luego de realizar una reacción blanco, en una segunda etapa, la reacción se llevó a cabo durante el mismo tiempo (48 horas) y a las mismas condiciones, en presencia del catalizador [Mn(dtSALEN)]; una vez finalizada se observó que durante este mismo tiempo, se logra aumentar muy poco la conversión de la olefina y por tanto no existe gran diferencia a las conversiones obtenidas en ausencia de catalizador (Figura 4.2). Con este resultado se puede inferir que debido a que en este caso el peróxido de hidrógeno, adicionado gota a gota, es un agente oxidante menos activo, a las condiciones empleadas (temperatura ambiente y presión atmosférica), que el empleado por Das y Kuźniarska (iodosilbenceno) [3,25], en presencia solamente del catalizador y este oxidante, no es posible realizar eficientemente la epoxidación del ciclohexeno.

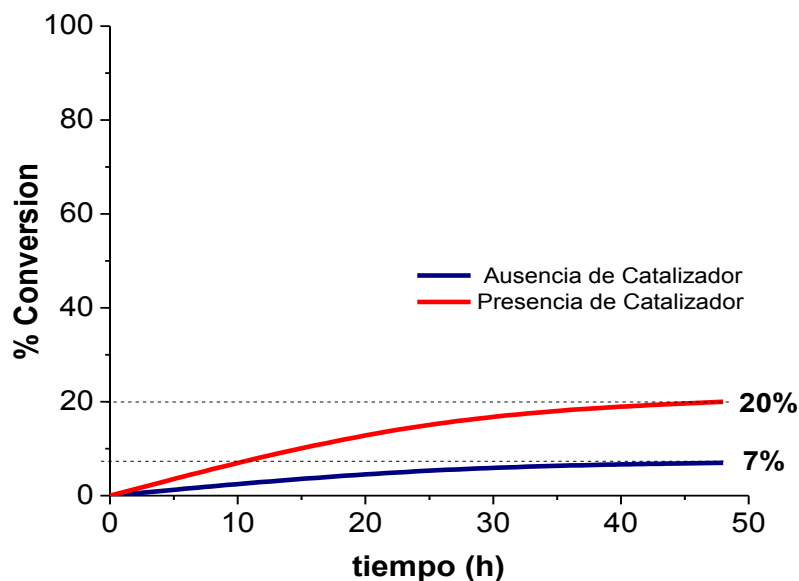


Figura 4.2. Conversión de ciclohexeno en presencia de catalizador SALEN-Mn(III) inmovilizado sobre Al-PILC

Al tener en cuenta lo anterior se buscaron reportes que evidenciaran el empleo de peróxido de hidrógeno en la epoxidación catalítica empleando complejos SALEN-Mn(III), sin embargo es bien sabido que en sistemas catalíticos que incorporan manganeso como metal activo y H_2O_2 como agente oxidante surgen muchas limitaciones debido a la competencia de los productos de descomposición de este (agua) por el centro activo llevando a una inactivación del centro metálico [38].

Algunos reportes como el de Yao *et al.* [39] demuestran que el bicarbonato de sodio resulta ser un buen aditivo o co-catalizador en reacciones de epoxidación con peróxido de hidrógeno, puesto que permite una buena activación del mismo, esto se demuestra por los porcentajes de conversión a epóxido obtenidos en menor tiempo que la reacción realizada sin la presencia de $NaHCO_3$. Considerando el trabajo realizado por Yao y otros autores [40] que sustentan que el empleo de este aditivo resulta ser positivo en la reacción de epoxidación y, además cuando se emplean complejos a base de manganeso [41] inmovilizados [38], la utilización de $NaHCO_3$ como co-catalizador en la

reacciones realizadas en este trabajo es crucial en la obtención de buenas conversiones.

4.2.2.1. Efecto del bicarbonato de sodio

Para encontrar las mejores condiciones para la reacción de epoxidación de ciclohexeno y entender el efecto de la presencia de NaHCO_3 como aditivo, los experimentos catalíticos fueron realizados con distintas cantidades del aditivo. La relación molar de NaHCO_3 /sustrato (ciclohexeno) fue variada, 0.1, 1 y 2. Los resultados obtenidos muestran que cuando se aumenta la cantidad de bicarbonato de sodio en relación mmolar de 0.1 a 1 la velocidad de epoxidación es similar, pero al final de la reacción el porcentaje de conversión del sustrato es mayor cuando se emplea 1mmol del aditivo (92% vs 99%). Además comparado con la reacción en ausencia de NaHCO_3 , en la cual el tiempo de reacción fue de 48 h y sin buena conversión del sustrato, en este caso se obtuvieron buenos resultados. Sin embargo, cuando la relación mmolar aumenta a 2 la conversión no incrementa mucho después de las 8 h, sino que es mucho menor (77%) comparada a la relación de NaHCO_3 /sustrato de 1 .

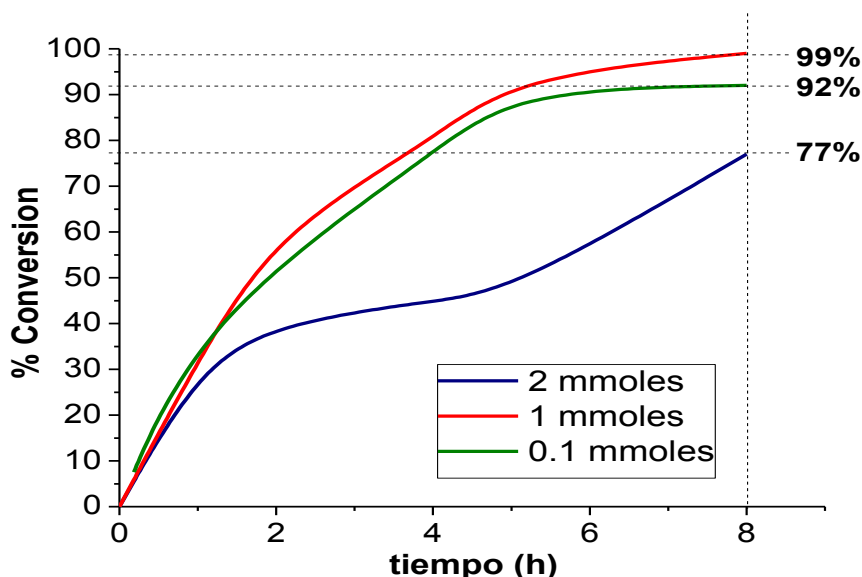


Figura 4.3. Influencia de la relación molar NaHCO_3 /sustrato en la conversión de ciclohexeno

Ghorbanloo *et al.* [38] obtuvieron resultados similares y concluyeron que para obtener una conversión alta de epoxicicloocteno, se debe tener la misma relación NaHCO_3 /sustrato que la encontrada en este trabajo. Esto permite afirmar la eficiencia de las reacciones en presencia de este co-catalizador en cantidad de 1 mmol.

Lane B *et al.* [16] muestran que la clave de las reacciones de epoxidación en las cuales se emplea peróxido de hidrógeno y bicarbonato de sodio está en la formación del *ión peroximonocarbonato* (Figura 4.4), el cual es un nucleófilo más reactivo que el H_2O_2 , además el equilibrio resultante en la formación de este ión se da en pocos minutos lo cual permite que el tiempo de reacción se disminuya en comparación con una reacción en la cual no se emplee el co-catalizador. La máxima eficiencia obtenida empleando una relación mmolar de 1, se da en un rango de pH de 7-9, valor cercano a la neutralidad en el cual se forma el ion activo.

Teniendo en cuenta lo descrito por Lane, del resultado obtenido anteriormente se pudo concluir que la relación NaHCO_3 /alqueno adecuada corresponde a 1mmol ya que permite que se forme el ion peroximonocarbonato necesario para llevar a a cabo su activación, mientras que si se emplea una cantidad más alta del mismo (2 mmol) la conversión se ve afectada, el cambio de pH en la solución es brusco y en este caso el valor de pH se hace mayor, esto se da porque al emplear una cantidad considerable de HCO_3^- , la desprotonación y la descomposición de HCO_4^- a CO_3^{2-} llegan a ser significativas a valores de pH mayores de 9, de esta forma la concentración de HCO_4^- decrete gradualmente y el equilibrio se ve afectado (Figura 4.4).

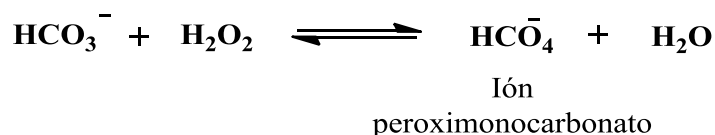


Figura 4.4. Equilibrio entre NaHCO_3 y H_2O_2 para la formación del ión peroximonocarbonato

Una reacción blanco realizada luego en presencia solamente del aditivo, teniendo en cuenta las mismas condiciones empleadas en ausencia de este, sin presencia del catalizador (Figura 4.5), demostró además que el bicarbonato de sodio por si solo permite obtener conversiones de ciclohexeno a su correspondiente epóxido, esto demuestra que el ion peroximonocarbonato formado, por si solo es activo, sin embargo los porcentajes de conversión son muy bajos comparados con los obtenidos en presencia tanto del aditivo como del catalizador empleado, es de esta manera que podemos darnos cuenta que la reacción de epoxidación de ciclohexeno en presencia de complejos SALEN-Mn(III) inmovilizados en una arcilla pilarizada es eficiente cuando se emplea como co-catalizador el bicarbonato de sodio.

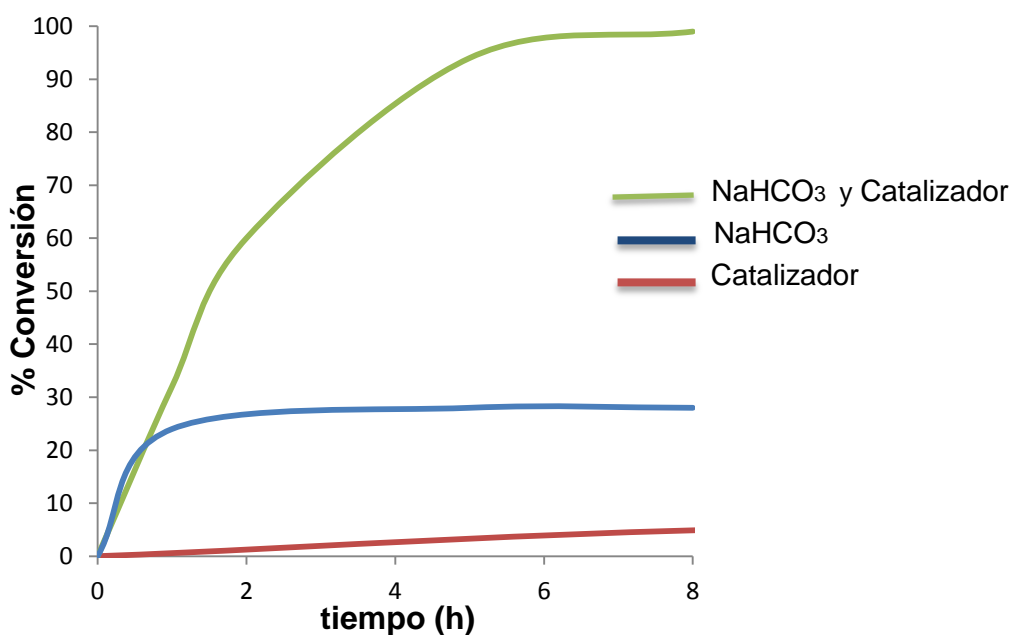


Figura 4.5. Comparación de la conversión de ciclohexeno en ausencia del catalizador y presencia de NaHCO₃

4.2.2.2. Efecto de la relación H₂O₂/Ciclohexeno

Además de evaluar el efecto del bicarbonato de sodio en la reacción, también se evaluó el progreso de la reacción de ciclohexeno para diferentes relaciones molares de oxidante y sustrato. Las relaciones mmolares H₂O₂/Ciclohexeno

consideradas para el estudio correspondieron a 4, 10 y 12, manteniendo una cantidad constante de ciclohexeno (1 mmol), de catalizador y de solvente a temperatura ambiente (25 °C) con adición gota a gota de peróxido de hidrógeno.

Después de variar la relación H_2O_2 se encontró que a una relación mmolar de de 4 no ocurre conversión, por el contrario cuando 10 mmoles de H_2O_2 fueron adicionadas, la conversión obtenida en presencia del catalizador fue igual a la encontrada utilizando una relación $NaHCO_3$ /alqueno de 1mmol (99%). Al evaluar luego una cantidad mayor del agente oxidante al medio de reacción, se observa que cuando se incrementa de una relación mmolar de 10 a 12 la conversión no cambia, es por esta razón que la relación H_2O_2 /Ciclohexeno de 10 es la adecuada (Tabla 4.2). Lo anterior se puede explicar ya que a un exceso de peróxido de hidrógeno puede llevar consigo mayor formación de productos de oxidación del ciclohexeno [42], además de la formación de agua generada por la descomposición del H_2O_2 la cual también puede contribuir a una disminución de la actividad del catalizador.

Tabla 4.2. Conversión de ciclohexeno en distintas cantidades de H_2O_2

Relación H_2O_2 /Ciclohexeno	% Conversión de Ciclohexeno
4	0
10	99
12	99

4.3. Reacción de epoxidación de Ciclohexeno

En el siguiente apartado se examinará el efecto de la inmovilización de los dos complejos SALEN-Mn(III) por las tres metodologías ($[Mn(dtSALEN)]@Al-BVC$ y $[Mn(dtSALPEN)]@Al-BVC$), además del efecto del tipo de complejo inmovilizado por un mismo método, al emplearlos como catalizadores en la epoxidación del ciclohexeno, teniendo en cuenta que el acondicionamiento de

la reacción arrojó como las mejores condiciones: adición lenta (gota a gota) de 10 mmol de peróxido de hidrógeno, 1 mmol de ciclohexeno y 1 mmol de bicarbonato de sodio como co-catalizador. Concretamente se estudió las propiedades del catalizador como son actividad, selectividad y estabilidad. Los resultados de la epoxidación de ciclohexeno a temperatura ambiente (25°C) son mostrados en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Epoxidación de Ciclohexeno empleando complejos [Mn(dtSALEN)] y [Mn(dtSALPEN)] inmovilizados en Al-BVC.

<i>Catalizador</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>Conversión^a</i> %	<i>Selectividad^{a,b}</i> %	<i>Rendimiento^{a,c}</i> %
IA@Al-BVC	8	99	63	62
IB@Al-BVC	8	99	63	62
IC@Al-BVC	8	99	70	69
IIA@Al-BVC	8	96	30	29
IIB@Al-BVC	8	97	26	25
IIC@Al-BVC	8	100	77	77

^a *Determinado por GC – FID*

^b $[A_{epóxido} / (A_{epóxido} + \sum A_{otros\ productos\ de\ reacción})] \times 100$, donde A es el área del pico obtenida por GC-FID.

^c $\%R = (\%Conversión \times \%Selectividad) / 100$

4.3.1. Efecto del método de inmovilización de un tipo de complejo SALEN-Mn(III) sobre una arcilla pilarizada con aluminio.

4.3.1.1. [Mn(dtSALEN)]@Al-BVC como catalizador

Una vez encontradas las mejores condiciones de reacción, en la epoxidación del ciclohexeno, los primeros catalizadores que se emplearon fueron IA@Al-BVC, IB@Al-BVC y IC@Al-BVC. Como se puede observar en la Tabla 4.3,

las conversiones alcanzadas por los tres catalizadores, al final de la reacción, son iguales (99 %), además el rendimiento obtenido hacia el epóxido es bastante alto (62-69 %), esto demuestra que los catalizadores son bastante activos en la reacción de epoxidación de ciclohexeno. Como se observa en la Figura 4.6, al inicio de la reacción la conversión obtenida por los tres catalizadores crece progresivamente, y este crecimiento se debe a que al inicio de la reacción el sustrato tiene que difundir primero hacia el sitio activo del catalizador, en este caso el complejo inmovilizado, sin embargo después de las 4 horas de reacción, la conversión se estabiliza en valores cercanos al 100%. Las tendencias de las gráficas de conversión realizadas para los tres catalizadores muestran tendencias muy similares, esto indica que el sustrato puede difundir hacia el sitio activo con la misma facilidad en los tres casos.

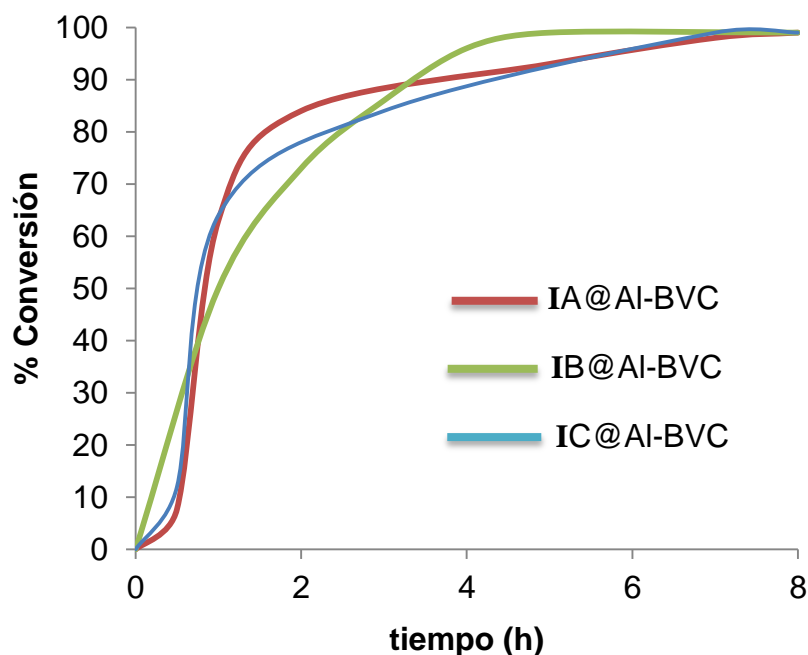


Figura 4.6. Conversión de ciclohexeno empleando: IA@Al-BVC, IB@Al-BVC y IC@Al-BVC.

En cuanto a la selectividad se puede apreciar en la Tabla 4.3 que los tres catalizadores presentaron valores altos al final de las 8 horas de reacción, sin embargo, el catalizador preparado por el método intercalación/encapsulación simultánea del complejo [Mn(dtSALEN)] sobre la arcilla (método C), muestra

una selectividad mayor hacia el epóxido (70%) en comparación con los métodos A y B que presentan una selectividad mas baja correspondiente al 63% para los dos casos. Estos resultados demuestran que el complejo [Mn(dtSALEN)] inmovilizado en Al-BVC es activo y selectivo por las tres metodologías empleadas, sin embargo cuando se emplea el método C, el valor correspondiente a la selectividad aumenta considerablemente.

4.3.1.2. [Mn(dtSALPEN)]@Al-BVC como catalizador

Luego de evaluar el complejo [Mn(dtSALEN)] inmovilizado en Al-BVC por las tres metodologías, se procedió a analizar el catalizador [Mn(dtSALPEN)]@Al-BVC. Como se observa en la Tabla 4.3 las conversiones obtenidas por los tres catalizadores son bastante altas (96%-100%). Efectivamente este resultado demuestra que los catalizadores son bastante activos en la reacción de epoxidación de alquenos (Figura 4.7). En este caso el catalizador IIC@Al-BVC es el que presenta una conversión completa de ciclohexeno (100%), mientras que para los catalizadores IIA@Al-BVC y IIB@Al-BVC, los porcentajes de conversión resultan ser un poco más bajos.

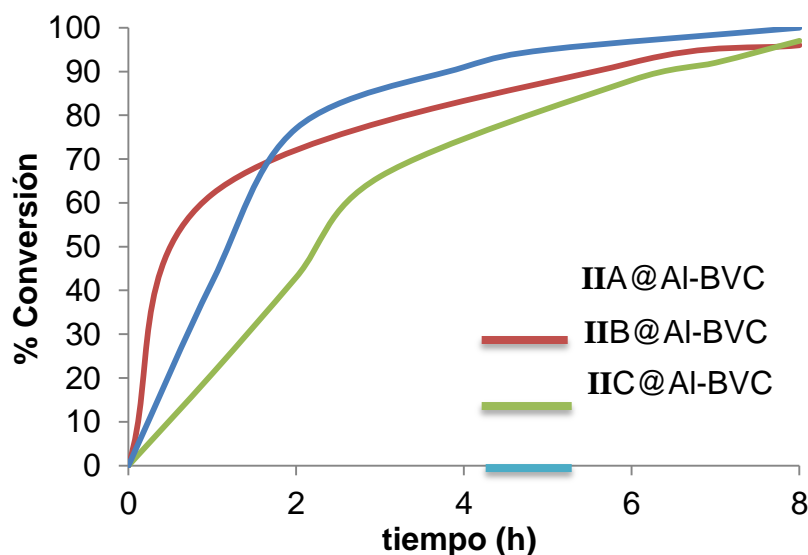
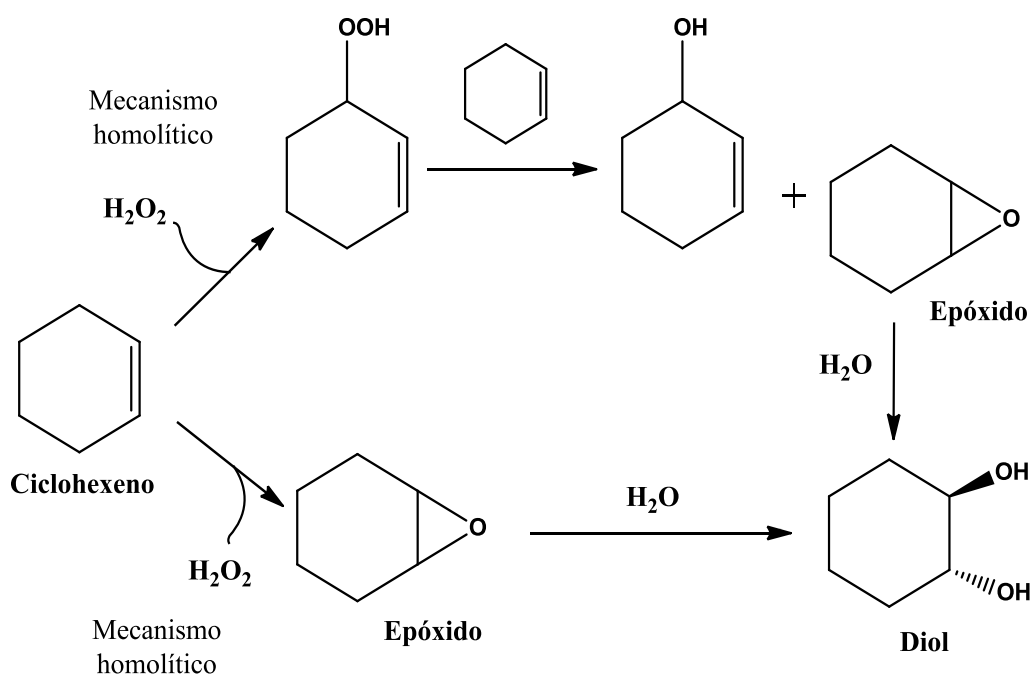


Figura 4.7. Conversión de ciclohexeno empleando: a) IIA@Al-BVC, b) IIB@Al-BVC, c) IIC@Al-BVC

La gran diferencia entre estos resultados obtenidos como puede observarse en la tabla 3, con respecto al método de inmovilización de los complejos empleados, radica en la selectividad. Los resultados de selectividad en general para los complejos inmovilizados por el método A y B son mucho menores comparados con el complejo inmovilizado por el método C, el cual muestra una selectividad mucho mayor (77%). Como es evidente el catalizador que resulta ser más selectivo, es el complejo [Mn(dtSALPEN)] inmovilizado por el método intercalación/encapsulación simultánea sobre la arcilla. Una explicación a este comportamiento puede deberse a que la selectividad de los catalizadores se ve afectada debido a la formación de otros productos de la oxidación de ciclohexeno, que se forman en primera instancia junto con el epóxido y pueden aparecer por una vía diferente a la homolítica para la obtención del epóxido. (Esquema 1).



Esquema 1. Epoxidación de ciclohexeno mediante vías homolítica y heterolítica

Los datos obtenidos para la reacción de epoxidación de ciclohexeno, se encuentran muy relacionados con los obtenidos por Cardoso *et al.* [26], puesto

que los mejores porcentajes de conversión, empleando iodosilbenceno como agente oxidante en la reacción de epoxidación del estireno, son los obtenidos por los métodos de intercalación/encapsulación simultánea sobre la arcilla de los complejos SALEN-Mn(III) sustituidos por grupos fenilo en el puente imino.

4.3.2. Efecto de los distintos tipos de complejos SALEN-Mn (III) inmovilizados por un mismo método sobre una arcilla pilarizada con aluminio.

A nivel de actividad, en general todos los catalizadores heterogéneos evidencian una alta conversión explicado probablemente por la presencia de los pilares en la estructura del aluminosilicato lo cuál estabiliza el complejo así como también impide la formación de dímeros inactivos que van en detrimento de su actividad catalítica.

Los datos sugieren que los catalizadores IC y IIC@Al-BVC preparados por el método que involucra el proceso de intercalación/encapsulación simultánea muestran valores similares de conversión, selectividad y rendimiento, en comparación con los sólidos preparados por los métodos A y B. Estos resultados son debidos probablemente, a que los complejos SALEN al ser inmovilizados a través de las metodologías antes mencionadas quedan adsorbidos en la superficie y son más fácilmente lixiviados en el medio de reacción lo cual se ve reflejado en la selectividad y actividad catalítica, comparado con los catalizadores preparados por un proceso de simultánea intercalación/pilarización causa un atrapamiento físico del complejo metálico haciendo que su lixiviación sea más difícil. Estos resultados concuerdan con estudios previos como el de Cardoso *et al.* [26] Kuźniarska-Biernacka *et al.* [43] concernientes a catalizadores tipo SALEN-Mn(III) inmovilizados en arcillas pilarizadas, donde se encontró que en procesos de formación del complejo por la metodología intercalación/pilarización, evidencian mayores porcentajes de conversión de alqueno con alta selectividad hacia el epóxido empleando como agente oxidante el iodosilbenceno.

De los datos obtenidos por el grupo GIMFC [35] para el % de inmovilización de Mn dentro de los sólidos arcillosos se puede observar que los sólidos modificados por pilarización/encapsulación simultánea de complejos tipo SALEN sobre la arcilla de partida (B y C) presentan porcentajes de inserción de Mn más altos respecto a los dos sólidos modificados por adsorción directa de complejos tipo SALEN sobre la arcilla previamente pilarizada con aluminio (Al-BVC). La inmovilización de complejos tipo SALEN-Mn (III) mediante las metodologías B y C permitió alcanzar valores del orden del 90% de eficiencia de inserción del metal, respecto a valores inferiores al 70% cuando se empleó la metodología de adsorción directa del complejo en la arcilla previamente pilarizada con aluminio. Esto explicaría porque con el método C se obtuvieron resultados más eficientes, a nivel de rendimiento, en la reacción de epoxidación del ciclohexeno para los dos complejos.

Los resultados también concuerdan con la caracterización DRX realizada por el grupo GIMFC, los cuales muestran una mejor intercalación para el complejo SALEN modificado por el método C manifestándose una posible intervención del complejo en la expansión de la arcilla al llevarse a cabo un proceso de cointercalación de Mn. En cuanto al material IA@Al-BVC, en donde el método de modificación involucrado consiste en una adsorción directa de los complejos tipo SALEN sobre la arcilla previamente pilarizada con Al, se obtuvo el menor desplazamiento de la reflexión d_{001} como evidencia de que no se llevó a cabo una eficiente expansión en la arcilla. Como consecuencia de ello se asumió que el complejo no se encuentra encapsulado dentro del espacio interlaminar sino que se encuentra adsorbido en la superficie [35]. Estos resultados muestran de tal manera que los complejos inmovilizados por el método A evidentemente pueden ser los más fácilmente lixiviados en comparación con los inmovilizados por el método C. Por otro parte los sólidos obtenidos por el método B@Al-BVC presentaron un desplazamiento similar al observado para la arcilla pilarizada (Al-BVC) esto implica que al llevarse a cabo la formación *in situ* del complejo dentro de la estructura laminar no se presenta una expansión adicional a la ya presente por efecto de la pilarización. [35].

Como se observó en los valores del área superficial, los catalizadores inmovilizados por el método C presentan una mayor área superficial, esto puede explicar la buena actividad hacia la epoxidación del ciclohexeno teniendo en cuenta, que por este método se da una mayor inserción del complejo activo por atrapamiento dentro de los poros, este puede actuar como molde para la estructura de la arcilla, obteniéndose una mayor ampliación del poro y por ende mayor área superficial, permitiendo de esta forma que el sustrato pueda entrar más fácilmente dentro de la estructura porosa de la arcilla (Figura 4.8).

Cabe destacar entonces que teniendo en cuenta que el empleo de tres estrategias de inmovilización de cada complejo tipo SALEN dentro de la bentonita de partida realizado por el grupo GIMFC, se realizó con el fin de obtener la mejor vía de síntesis en la heterogenización, de acuerdo a la caracterización fisicoquímica realizada por ellos y a los resultados obtenidos en el test catalítico en el grupo de Catálisis de la Universidad del Cauca, el mejor método de inmovilización para este tipo de complejos resulta ser el de encapsulación/pilarización simultánea.

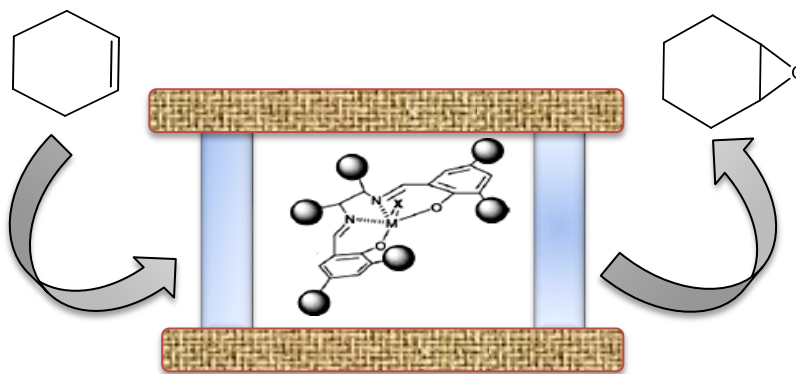


Figura 4.8. Epoxidación de ciclohexeno con $[Mn(dtSALPEN)]@Al-BVC$

Como se pudo observar anteriormente en la Tabla 4.3, los catalizadores correspondientes a $[Mn(dtSALEN)]@Al-BVC$ son los que presentan mayores selectividades y rendimientos del epóxido en comparación con los $[Mn(dtSALPEN)]@Al-BVC$, esto ocurre principalmente debido a grandes

obstáculos estéricos del complejo **II** en comparación con el complejo **I** [25], durante el transcurso de la reacción de epoxidación del ciclohexeno, teniendo en cuenta que el segundo complejo presenta sustituyentes voluminosos en el puente imino, como son los grupos fenilo. Los resultados permiten concluir de esta manera que efectivamente no solo existe un efecto del tipo de inmovilización en la reacción de epoxidación, sino que también el tipo de ligante en el complejo SALEN-Mn(III) también es influyente.

4.3.3. Efecto del solvente en la epoxidación del ciclohexeno

Los catalizadores que resultaron ser más activos y selectivos en presencia de acetonitrilo como solvente, empleando las mismas condiciones de reacción, que corresponden a los complejos **I@Al-PILC**, fueron evaluados en una segunda reacción catalítica, pero empleando como solvente en este caso *tert*-butanol. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4. Epoxidación de Ciclohexeno empleando complejos **I@Al-PILC**, en presencia de *tert*-butanol

Catalizador	Tiempo (h)	Conversión^a %	Selectividad^{a,b} %	
			<i>tert</i> -Butanol	Acetonitrilo
IA@Al-BVC	8	74	37	63
	16	76		
IB@Al-BVC	8	80	60	63
	16	86		
IC@Al-BVC	8	86	60	70
	16	92		

^a *Determinado por GC – FID*

^b $[A_{\text{epóxido}} / (A_{\text{epóxido}} + \sum A_{\text{otros productos de reacción}})] \times 100$, donde *A* es el área del pico obtenida por GC-FID.

^c $\%R = (\% \text{Conversión} \times \% \text{Selectividad}) / 100$

En la tabla anterior se puede apreciar que empleando este solvente, los porcentajes de conversión del ciclohexeno resultan ser más bajos en comparación con los obtenidos en presencia de acetonitrilo al finalizar las 8 h de reacción. Al observar los reportes de Lane. B y Burges. K [16] se observó que en presencia de *terc*-butanol como solvente la epoxidación del alqueno es más lenta por lo cual requiere mucho más tiempo para alcanzar una mayor conversión. De esta manera las reacciones se realizaron a un mayor tiempo (16 h), observándose que efectivamente la conversión alcanza un % parecido al obtenido en acetonitrilo para el caso del complejo I inmovilizado por el método C (Tabla 4.3). La lenta epoxidación es explicada por Lane, quien afirma que se debe a un ion que no es tan activo, el cual se forma en presencia del co-catalizador NaHCO_3 , y corresponde al ion *terc*-butil peroximonocarbonato, llevando a mayor tiempo la epoxidación del alqueno.

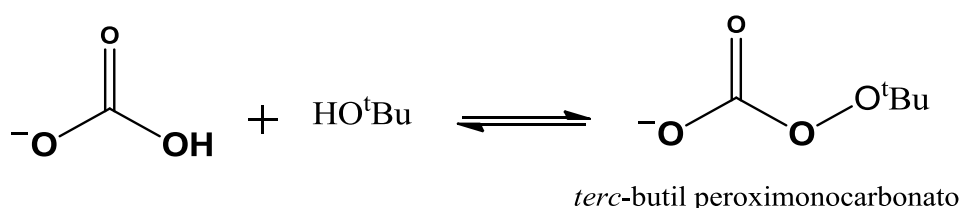


Figura 4. 9. Equilibrio entre NaHCO_3 y *terc*-Butanol para la formación del ión *terc*-butil peroximonocarbonato

Los resultados obtenidos de las selectividades en este caso no permiten realizar una comparación con los obtenidos en acetonitrilo puesto que debe hacerse a iso-conversión. Se puede decir, dentro de los datos obtenidos en la tabla 4.4, que con el catalizador IA@Al-BVC se obtienen conversiones más bajas en comparación con los demás catalizadores, esto evidencia una mayor lixiviación del complejo de la matriz arcillosa, debido a menor atrapamiento en la estructura porosa de Al-BVC (como se mencionó en el apartado 4.3.1.2)

Estos resultados nos permiten concluir que efectivamente existe un efecto del solvente en la reacción de epoxidación del ciclohexeno en cuanto a la

conversión del sustrato, obteniéndose mejores resultados cuando se emplea acetonitrilo como solvente en un menor tiempo de reacción.

4.4. Epoxidación de Oleato de metilo con adición lenta de H_2O_2

La reacción de epoxidación del oleato de metilo a su correspondiente epóxido el 9,10-epoxiestearato de metilo (Figura 4.10) también es de gran interés teniendo en cuenta que los esteres metílicos de ácidos grasos epoxidados de origen vegetal no sólo se utilizan en aplicaciones a gran escala (por ejemplo, plastificantes en polímeros, aditivos en lubricantes o componentes de los plásticos) [44], sino también como precursores de una serie amplia de compuestos de alto valor añadido (por ejemplo, en formulaciones específicas para lubricantes, cosméticos o aplicaciones bioquímicas) [45], además hay que contar con la contribución al aprovechamiento de materias primas renovables debido al empleo de sustratos derivados de esteres metílicos de ácidos grasos provenientes de aceites vegetales.

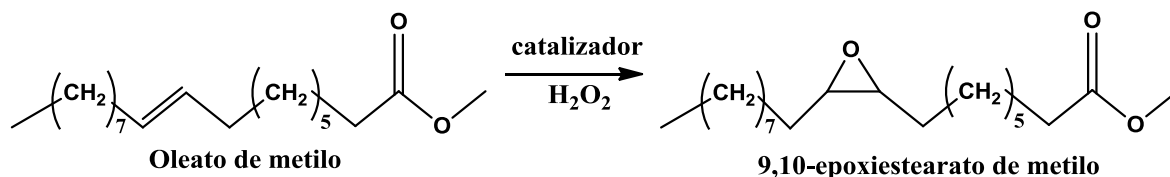


Figura 4.10. *Reacción de epoxidación del oleato de metilo*

Luego de realizar una evaluación de la actividad catalítica de los complejos SALEN-Mn(III) inmovilizados en Al-PILC en la reacción de epoxidación del ciclohexeno y encontrar que los complejos inmovilizados más activos corresponden a **I** y **IIC@Al-BVC**, se realizó la epoxidación del oleato de metilo empleando estos dos últimos catalizadores. Como se puede observar en la Figura 4.11 los dos catalizadores permiten obtener una alta conversión del sustrato, sin embargo como se evidencia en el grafico, una excelente conversión del oleato de metilo puede obtenerse desde las 4 h de reacción empleando **IC@Al-BVC**, mientras que porcentajes de conversión del 100% se evidencian solo después de las 5 horas de reacción utilizando **IIC@Al-BVC**.

Los valores bajos de conversión obtenidos por el segundo catalizador al inicio de la reacción, comparado con el primero concuerdan, esto indica que tal vez debido al impedimento estérico del complejo **II**, la conversión de un sustrato muy voluminoso como el oleato de metilo sea más lenta. Los buenos resultados de conversión obtenidos permiten evidenciar que efectivamente ambos complejos inmovilizados por el método C siguen siendo activos, aun cuando se emplean sustratos de cadena larga y con otros grupos funcionales.

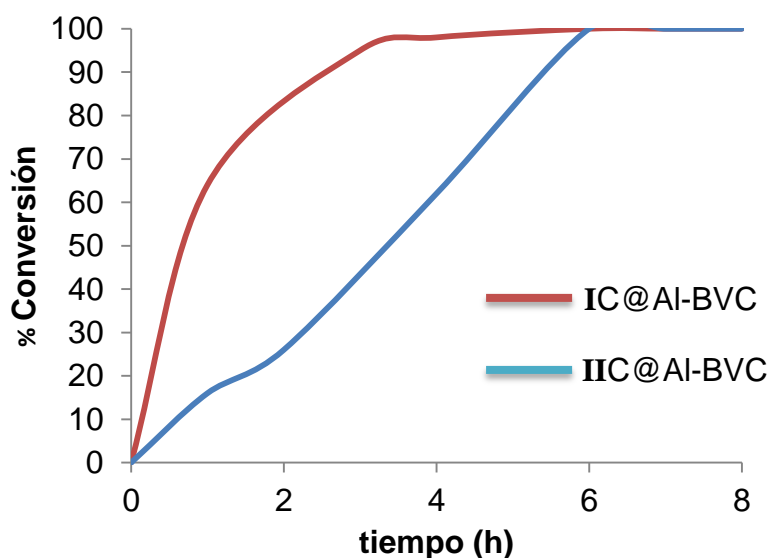


Figura 4.11. Conversión de oleato de metilo empleando catalizadores: *IC@Al-BVC* y *IIC@Al-BVC*

4.5. Estabilidad de los Complejos SALEN-Mn(III)

4.5.1. Medida de la estabilidad de los catalizadores por IR-TF

Con el fin de observar diferencias en la estructura de los catalizadores antes y después de su uso, se tomó un espectro infrarrojo a todos los catalizadores empleados en la reacción de epoxidación de ciclohexeno. En las Figura 4.12, 4.13 y 4.14 se muestra en los espectros IR-FT de Al-BVC y del complejo tipo SALEN **I**, inmovilizados por los métodos de heterogenización respectivos que

se denotaron como A, B y C, antes y después de la reacción de epoxidación del oleato de metilo correspondientemente.

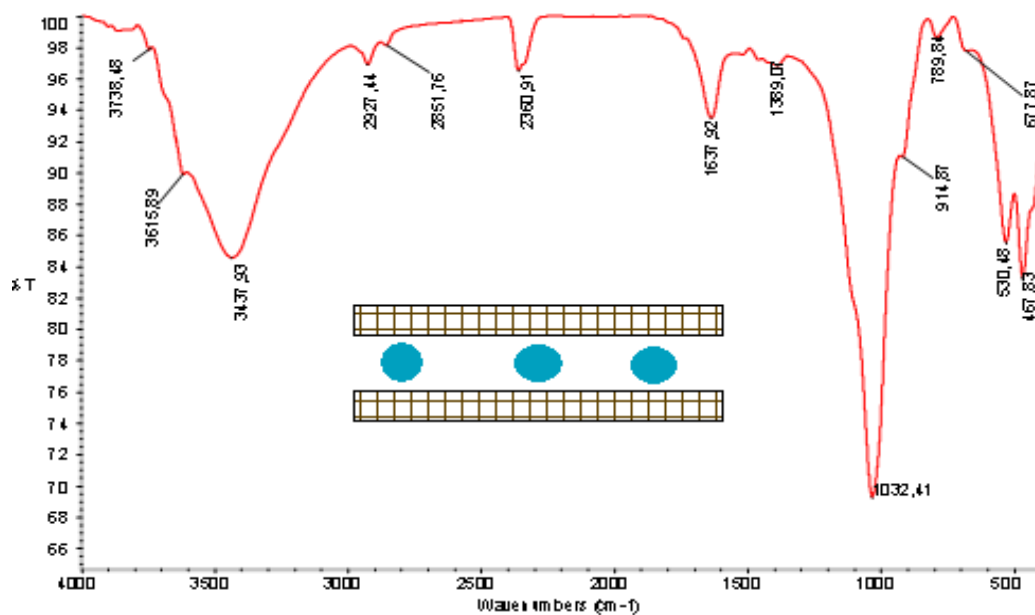


Figura 4.12. Espectro IR-TF de la Bentonita del Valle del Cauca pilarizada [35]

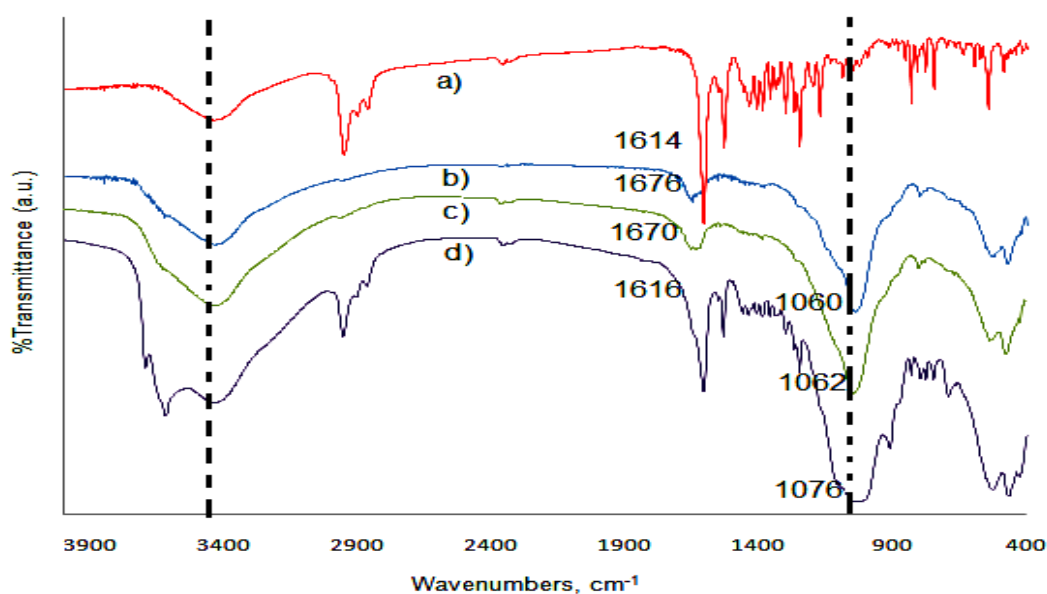


Figura 4.13. Espectro IR-TF de a) $[Mn(3,5\text{-dtSALEN})Cl]$ b) IA@Al-BVC c) IB@Al-BVC d) IC@Al-BVC [35]

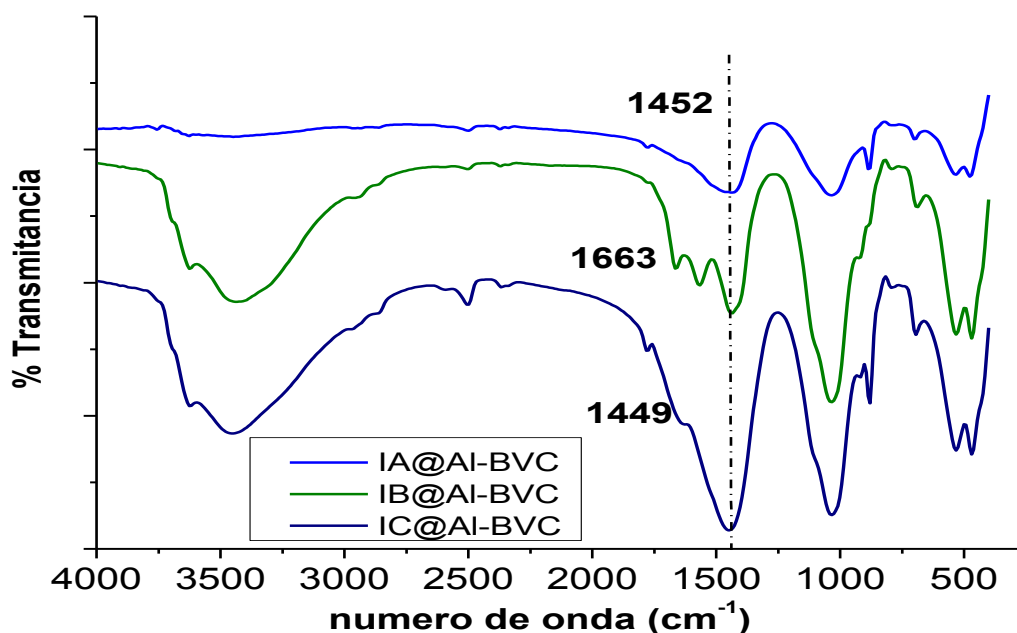


Figura 4.14. Espectro IR-TF de los catalizadores IA@Al-BVC, IB@Al-BVC y IC@Al-BVC después de la 1ª corrida catalítica

El espectro de los tres tipos de catalizadores evidencia que después del uso de estos en la primera corrida catalítica se da un ampliamiento de las bandas en la región de 1660 a 1400 cm^{-1} correspondiente al rango de frecuencia originado por las vibraciones de tensión correspondientes al grupo imino ($-\text{C}=\text{N}$), C-N y C-O; estas observaciones sugieren que el complejo pudo haber presentado una descomposición [26]. En el caso del complejo IC@Al-BVC existe una mayor ampliación de esta banda, teniendo en cuenta que puede existir una distorsión del complejo como consecuencia de las limitaciones físicas impuestas por la matriz, dado a su mayor grado de atrapamiento dentro del poro, como fue observado por Kuźniarska-Biernacka *et al.* [43].

Los espectros también muestran que no existen cambios estructurales dentro de la matriz de la arcilla pilarizada, como se puede observar no hay cambios en las bandas correspondientes a las banda de vibraciones de tensión de los grupo hidroxilo (O-H) en Al-OH y Si-OH, entre 3700-3300 cm^{-1} y vibraciones de

tensión asimétrica del enlace SiO_2 tetraédrico en la región de 1000 cm^{-1} generado cuando la sustitución de Si por Al es baja. Alrededor de 915 cm^{-1} también se observa que no hay cambios en la banda de baja intensidad asignada a las vibraciones de tensión del enlace Al-OH y Si-OH y un hombro en 790 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones de deformación del enlace Si-O en el tetraedro laminar. Sin embargo se puede observar en el espectro correspondiente al complejo **IA@Al-BVC** que los pilares pueden ser menos rígidos puesto que se observa una gran disminución de la banda Al-OH y Si-OH, entre $3700\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ y esto conlleva a una mayor lixiviación del complejo, de acuerdo a resultados similares obtenidos por Cardoso *et al.* [26].

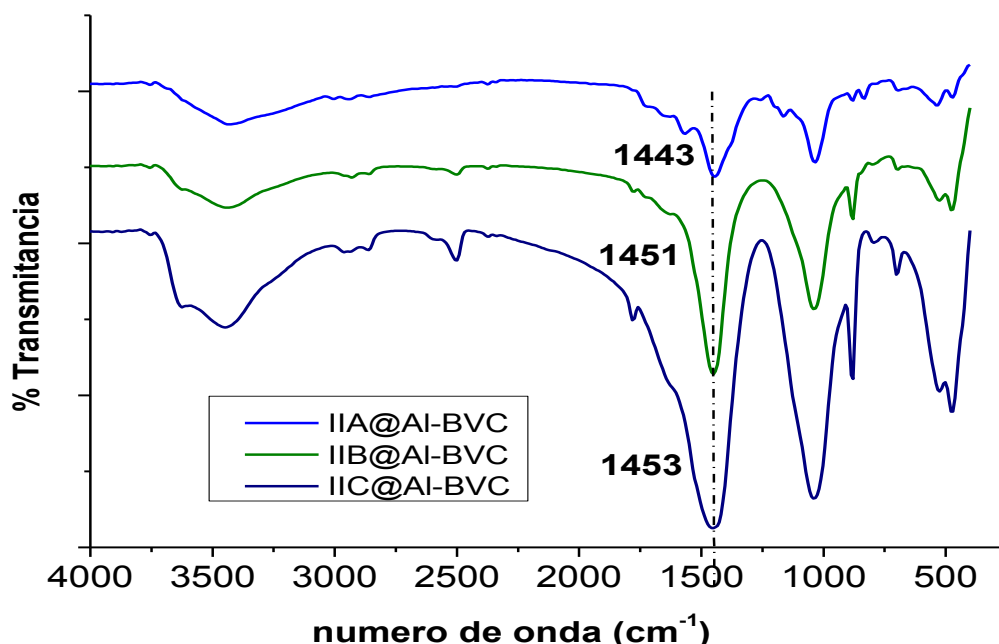


Figura 4.15. Espectro IR-TF de los catalizadores **IIA@Al-BVC**, **IIB@Al-BVC** y **IIC@Al-BVC** después de la 1ª corrida catalítica

En la Figura 4.16 se pueden observar también los espectros IR-FT correspondientes a los complejos **IIA@Al-BVC**, **IIB@Al-BVC** y **IIC@Al-BVC**. Los espectros resultan ser similares con respecto a los mostrados anteriormente, esto permite concluir que los dos complejos inmovilizados por las tres metodologías después de la primera corrida catalítica también pueden

sufrir una descomposición o distorsión. Además tampoco existen cambios estructurales en Al-BVC, por lo cual se puede deducir que existe una muy buena rigidez de los pilares de la arcilla y por tanto presentan son estabilidad frente a las condiciones de reacción empleadas.

4.5.2. Reuso de los catalizadores

Luego de examinar la estabilidad de los catalizadores examinando, los complejos inmovilizados se quiso evaluar si los catalizadores son nuevamente activos en una segunda reacción de epoxidación del ciclohexeno, para ello se emplearon los catalizadores que presentaron mayor conversión y selectividad en presencia de acetonitrilo: IC@Al-BVC, y IIC@Al-BVC, teniendo en cuenta además que los resultados por IR-FT, permiten afirmar que los complejos inmovilizados por el método C pueden sufrir una mayor descomposición que los materiales inmovilizados por el método A.

Los catalizadores mantuvieron una buena conversión de ciclohexeno después de su reuso, tanto para el caso del complejo I como del II inmovilizados por el método C (catalizadores más activos en las primeras corridas catalíticas) como se observa en la Figura 4.16. Esto sugiere que los complejos presentan una marcada estabilidad y tal vez el decrecimiento leve de los porcentajes de conversión se deba a una lixiviación y/o desactivación de los complejos.

La desactivación de los centros catalíticos puede ocurrir por la descomposición de los complejos dentro de la matriz por el agente oxidante (como se observó en los espectros IR-FT de los catalizadores) o por reacciones paralelas que involucran la formación de especies diméricas μ -oxo-Mn(IV) [46], las cuales son inactivas hacia la epoxidación de ciclohexeno. Referencias bibliográficas [25, 26, 28] indican además que este tipo de catalizadores pueden ser empleados hasta cuatro veces después de su recuperación del medio de reacción en una primera corrida catalítica, sin pérdida de su actividad y selectividad.

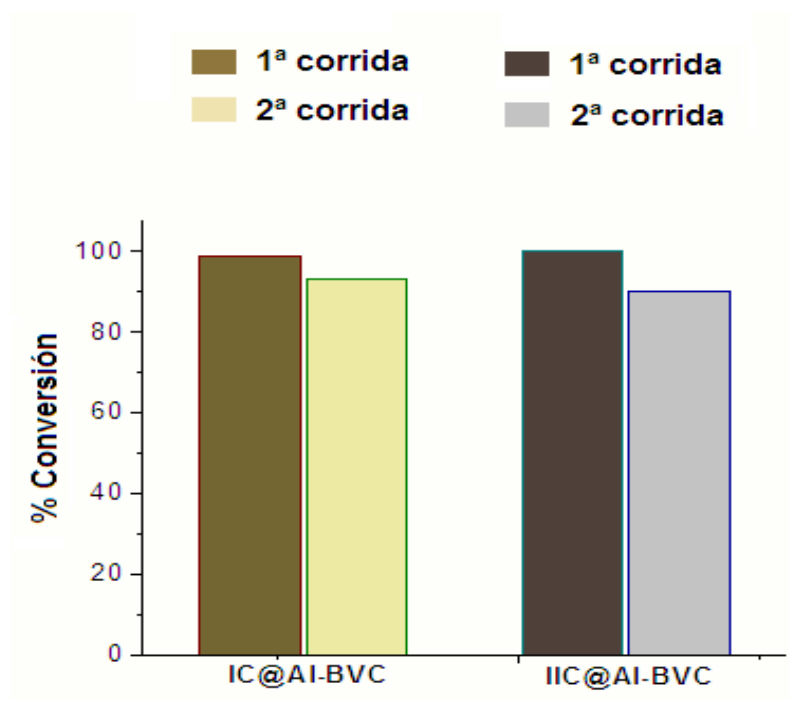


Figura 4.16. Conversión de ciclohexeno empleando catalizadores IC@Al-BVC, y IIC@Al-BVC después de la 1ª corrida catalítica

CONCLUSIONES

Se logró encontrar las mejores condiciones para las reacciones de epoxidación con peróxido de hidrógeno como agente oxidante, que consisten en la adición gota a gota del agente oxidante y NaHCO_3 como co-catalizador, de la reacción manteniendo constantes las cantidades de sustrato y de catalizador. La cantidad de agente oxidante adicionada al medio de reacción también tuvo un efecto muy importante sobre la reacción de epoxidación.

Los catalizadores empleados en la reacción de epoxidación de ciclohexeno, mostraron un excelente desarrollo catalítico en cuanto a actividad estabilidad y rendimiento. En el caso de la selectividad, el complejo $[\text{Mn}(\text{dtSALEN})]@\text{AI-BVC}$ inmovilizado por las tres metodologías permite obtener mayores selectividades en comparación con $[\text{Mn}(\text{dtSALPEN})]@\text{AI-BVC}$, evidenciándose un efecto del tipo de sustituyente en el puente imino. Además también se encontró que existe un efecto del tipo de inmovilización para los dos tipos de complejos (**I** y **II**), puesto que el método C permitió obtener mejores conversiones y selectividades en comparación con el A y el B.

Cuando los complejos **I** y **II** inmovilizados por el método C se emplearon en la reacción de epoxidación del oleato de metilo mostraron un gran desempeño, por lo cual este tipo de catalizadores resultaron ser también activos frente a la epoxidación de sustratos de cadena larga y con otros grupos funcionales.

Además el estudio del cambio de solvente, empleando solamente los catalizadores tipo **I** inmovilizados por las tres metodologías, permitió encontrar que existe un efecto en la actividad del catalizador, teniendo en cuenta que se obtuvieron menores porcentajes de conversión.

Finalmente se logró determinar que todos los catalizadores empleados son estables estructuralmente después de la primera corrida catalítica. Además, los catalizadores obtenidos por el método de pilarización/encapsulación, método C, pueden ser reusados en una segunda corrida catalítica puesto que siguen siendo altamente activos en la epoxidación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Centi, G., *et al.*, *Catalysis and sustainable (green) chemistry*. En: *Catalysis Today*, 2003. **77**(4): p. 287-297.
- [2]. Oyama T. S. Rates, Kinetics, and Mechanisms of Epoxidation: Homogeneous, Heterogeneous, and Biological Routes. En: *Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis*. Virginia: Elsevier B.V, 2008. .p.12.
- [3]. Kuźniarska-Biernacka, I., *et al.*, *Direct immobilisation versus covalent attachment of a Mn(III)salen complex onto an Al-pillared clay and influence in the catalytic epoxidation of styrene*. En: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007. **278**(1–2): p. 82-91.
- [4]. Guidotti, M., *et al.*, *Titanium–Silica Catalysts for the Production of Fully Epoxidised Fatty Acid Methyl Esters*. En: *Catalysis Letters*, 2008. **122**(1): p. 53-56.
- [5]. Cozzi, P.G., *Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects*. En: *Chemical Society Reviews*, 2004. **33**(7): p. 410-421.
- [6]. Carretero, G. J. *Tesis Doctoral*. Madrid: Universidad Complutense de Madrid. Departamento de Ingeniería Química. 2008. 15-22 p.
- [7]. Sato, K., *et al.*, *A "Green" Route to Adipic Acid: Direct Oxidation of Cyclohexenes with 30 Percent Hydrogen Peroxide*. En: *Science*, 1998. **281**(5383): p. 1646-1647.
- [8]. Sanchez, J., *et al.*, *Peroxides and Peroxide Compounds, Organic Peroxides*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 2000, John Wiley & Sons, Inc.
- [9]. Arends, I.W.C.E., *et al.*, *Recent Developments in Selective Catalytic Epoxidations with H₂O₂*. En: *Topics in Catalysis*, 2002. **19**(1): p. 133-141.
- [10]. Irie, R., *et al.*, *Catalytic asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins*. En: *Tetrahedron Letters*, 1990. **31**(50): p. 7345-7348.
- [11]. Cicchi, S., *et al.*, *Oxidation of hydroxylamines to nitrones catalyzed by (salen)Mn(III) complexes. Enantioselective synthesis of a protected cis-dihydroxypyrroline N-oxide with Jacobsen catalyst*. En: *Tetrahedron Letters*, 1999. **40**(10): p. 1989-1992.
- [12]. Wade, L.G., *Química orgánica*. In Editorial Pearson Education 1993, México: Segunda Ed. p. 368-370, 616-627
- [13]. Grigoropoulou, G., *et al.*, *Recent developments on the epoxidation of alkenes using hydrogen peroxide as an oxidant*. En: *Green Chemistry*, 2003. **5**(1): p. 1-7.
- [14]. Guidotti, M., *et al.*, *The use of H₂O₂ over titanium-grafted mesoporous silica catalysts: a step further towards sustainable epoxidation*. En: *Green Chemistry*, 2009. **11**(9): p. 1421-1427.
- [15]. Lane, B.S., *et al.*, *Metal-Catalyzed Epoxidations of Alkenes with Hydrogen Peroxide*. En: *Chemical Reviews*, 2003. **103**(7): p. 2457-2474.
- [16]. Lane, B.S., *et al.*, *Manganese-Catalyzed Epoxidations of Alkenes in Bicarbonate Solutions*. En: *Journal of the American Chemical Society*, 2002. **124**(40): p. 11946-11954.
- [17]. Yu, S., *et al.*, *Mn(II) complexes with tetradentate N₄ ligands: Highly efficient catalysts for the epoxidation of olefins with H₂O₂*. En: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2012. **353–354**(0): p. 185-191.

- [18]. Katsuki, T., *Catalytic asymmetric oxidations using optically active (salen)manganese(III) complexes as catalysts*. En: Coordination Chemistry Reviews, 1995. **140**(0): p. 189-214.
- [19]. Kochi, J.K., *Oxidation of Organic Substrates Catalyzed by Novel Mixed-Ligand Chromium(III) Complexes*. En: Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1983. **71**(2): p. 189-204.
- [20]. Jacobsen, E.N., *Enantioselective Epoxidation of Unfunctionalized Olefins Catalyzed by (Salen)manganese Complexes*. En: Journal of the American Chemical Society, 1990. **112**: p. 2801-2803.
- [21]. Jacobsen, E.N., *et al.*, *Enantioselective catalytic epoxidation of tetrasubstituted olefins*. En: Tetrahedron Letters, 1995. **36**(29): p. 5123-5126.
- [22]. Nagendrappa, G., *Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts*. En: Applied Clay Science, 2011. **53**(2): p. 106-138.
- [23]. Arellano, S., *et al.*, *Obtención, caracterización y estudio de la estabilidad térmica de las arcillas pilarizadas de aluminio*. En: Journal of the Mexican Chemical Society, 2000. **44**(3): p. 204-208.
- [24]. Mokaya, R. and W. Jones, *Pillared acid-activated clay catalysts*. Journal of the Chemical Society, En: Chemical Communications, 1994. (8): p. 929-930.
- [25]. Das, P., *et al.*, *Encapsulation of chiral Mn(III) salen complexes into aluminium pillared clays: Application as heterogeneous catalysts in the epoxidation of styrene*. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **248**(1-2): p. 135-143.
- [26]. Cardoso, B., *et al.*, *Mn(III) salen complex immobilised into pillared clays by in situ and simultaneous pillaring/encapsulation procedures: Application in the heterogeneous epoxidation of styrene*. En: Microporous and Mesoporous Materials, 2005. **86**(1-3): p. 295-302.
- [27]. Blaser, H.-U., *Heterogeneous catalysis for fine chemicals production*. En: Catalysis Today, 2000. **60**(3-4): p. 161-165.
- [28]. Cardoso, M., *et al.*, *Styrene epoxidation catalysed by manganese(III) salen complex supported on activated carbons*. En: Applied Catalysis A: General, 2005. **285**(1-2): p. 110-118.
- [29]. Gandía, L.M., *et al.*, *Preparation and characterization of manganese oxide catalysts supported on alumina and zirconia-pillared clays*. En: Applied Catalysis A: General, 2000. **196**(2): p. 281-292.
- [30]. Choudary, B.M., *et al.*, *Silica Gel Anchored Chiral Mn(III)Salen Complexes for Enantioselective Epoxidation of Unfunctionalised Olefins*. En: Catalysis Letters, 2001. **76**(3): p. 213-218.
- [31]. Chatterjee, D. and A. Mitra, *Olefin epoxidation catalysed by Schiff-base complexes of Mn and Ni in heterogenised-homogeneous systems*. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999. **144**(2): p. 363-367.
- [32]. Kuźniarska-Biernacka, I.e.a., *Organo-Laponites as novel mesoporous supports for manganese(III) salen catalysts*. En: Langmuir The Acs Journal Of Surfaces And Colloids 2005. **21**(23): p. 10825-10834.

- [33]. Binitha, N.N. and S. Sugunan, *Preparation, characterization and catalytic activity of titania pillared montmorillonite clays*. En: Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **93**(1–3): p. 82-89.
- [34]. Cardoso, B., et al., *Catalytic Properties of a Mn(III)-Salen Complex Immobilised in a Pillared Clay by Simultaneous Pillaring/Encapsulation Procedures*. En: European Journal of Inorganic Chemistry, 2005. (5): p. 837-844.
- [35]. García, A. Trabajo de Grado para optar al título de Químico. *Inmovilización de los complejos dtSALEN-Mn(III) y dtSALHD-Mn(III) en una arcilla pilarizada con aluminio y su evaluación catalítica en la reacción de epoxidación de ciclohexeno*. San Juan de Pasto: Universidad de Nariño. Colombia. Departamento de Química. 2011.
- [36]. Merkus, G. *Particle Size Measurements Fundamentals, Practice, Quality*. In Springer, Netherlands. 2009. p. 1-41
- [37]. Ji, R., et al., *Mesoporous Silica Supported Unsymmetric Chiral Mn(III) Salen Complex: Synthesis, Characterization and Effect of Pore Size on Catalytic Performance*. En: Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2010. **20**(4): p. 675-683.
- [38]. Das, P., et al., *Enantioselective Epoxidation of Alkenes by Jacobsen Catalyst Anchored onto Aminopropyl-functionalised Laponite, MCM-41 and FSM-16*. En: Catalysis Letters, 2009. **129**(3): p. 367-375.
- [39]. Ghorbanloo, M., H.H. Monfared, and C. Janiak, *The catalytic function of a silica gel-immobilized Mn(II)-hydrazide complex for alkene epoxidation with H₂O₂*. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2011. **345**(1–2): p. 12-20.
40. Yao, H. and D.E. Richardson, *Epoxidation of alkenes with bicarbonate-activated hydrogen peroxide*. En: J. Am. Chem. Soc., 2000. **122**(13): p. 3220-3221.
- [41]. Lane, B.S. and K. Burgess, *A cheap, catalytic, scalable and environmentally benign method for alkene epoxidations*. En: J. Am. Chem. Soc., 2001. **123**(12): p. 2933-2934.
- [42]. Agarwal, D.D., et al., *Epoxidation of alkenes catalysed by Mn(Schiff base) complexes*. En: Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1990. (6): p. 989-992.
- [43]. Qi, B., et al., *Catalytic epoxidation of alkenes with 30% H₂O₂ over Mn²⁺-exchanged zeolites*. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010. **322**(1–2): p. 73-79.
- [44]. Kuzniarska-Biernacka, I., et al., *Epoxidation of styrene by a manganese(III) salen complex encapsulated in an aluminium pillared clay*. En: New Journal of Chemistry, 2004. **28**(7): p. 853-858.
- [45]. Centi G., V.S.R.A., *Process Options for the Catalytic Conversion of Renewables into Bioproducts*, in *Catalysis for renewables: from feedstock to energy production*, Wiley-VCH, Editor 2007: Weinheim. p. 257.
- [46]. Hill, K., *Fats and oils as oleochemical raw materials*. En: Pure and Applied Chemistry, 2000. **72**(7): p. 1255–1264.
- [47]. Fraile, J.M., et al., *Clay-supported non-chiral and chiral Mn(salen) complexes as catalysts for olefin epoxidation*. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1998. **136**(1): p. 47-57.

ANEXO A

Divulgación de Resultados

Presentaciones realizadas en:

- Encuentro Nacional de Estudiantes de Química. 9 al 11 de Noviembre de 2011. Universidad Tecnológica de Pereira. Risaralda. Epoxidación de Olefinas catalizada por Complejos SALEN-Mn (III) inmovilizados en arcillas pilarizadas.

Está en consideración:

Presentación en:

- 30° Congreso Latinoamericano de Química, CLAQ – 2012 así como, en el 47° Congreso Mexicano de Química, y el 31° Congreso Nacional de Educación Química. Octubre 27 al 31, 2012. Cancún, Quintana Roo, MÉXICO. Empleo de complejos dtSALEN-MN(III) Y dtSALPEN-MN(III) encapsulados en una arcilla pilarizada en la epoxidación de alquenos con H_2O_2 .

Preparación de un artículo en:

- Revista de la academia Colombiana. Trabajos de Investigación en conjunto con la Universidad de Nariño. Título: Encapsulación de los complejos dtSALEN-Mn(III) y dtSALHD-Mn(III) en una arcilla pilarizada con aluminio y su evaluación catalítica en la epoxidación de ciclohexeno.

ANEXO B

Recomendaciones y futuros trabajos

Se pudo constatar, que existe un efecto del tipo de inmovilización del complejo y del sustituyente en el ligante en el puente imino. Un estudio centrado en estos parámetros, servirá para optimizar aún más las características ideales que pueda brindar finalmente este catalizador. Esto se puede hacer empleando también otras técnicas de caracterización, como complemento al estudio realizado en el grupo GIMFC de la Universidad de Nariño.

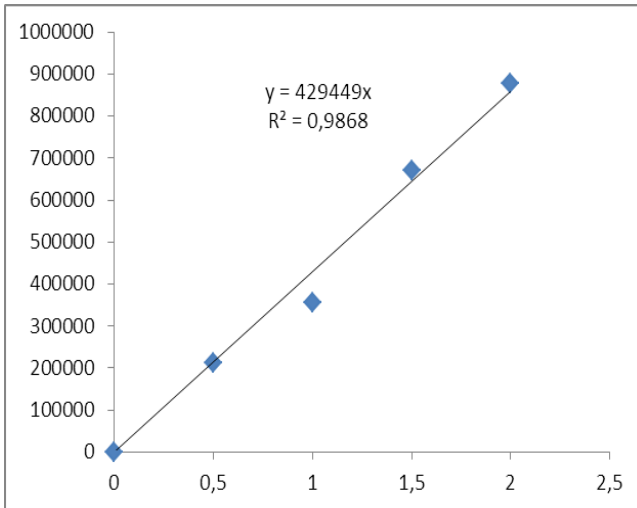
Para hacer un análisis más detallado de la estabilidad de los complejos inmovilizados dentro de la matriz arcillosa, realizar un seguimiento a la concentración de manganeso lixiviada en el medio de la reacción catalítica, para estimar la estabilidad química de los complejos en la matriz inorgánica.

Emplear los catalizadores en la reacción de epoxidación de otros sustratos, entre ellos sustratos quirales, para poder determinar el % exceso enantiomérico que puede ser obtenido.

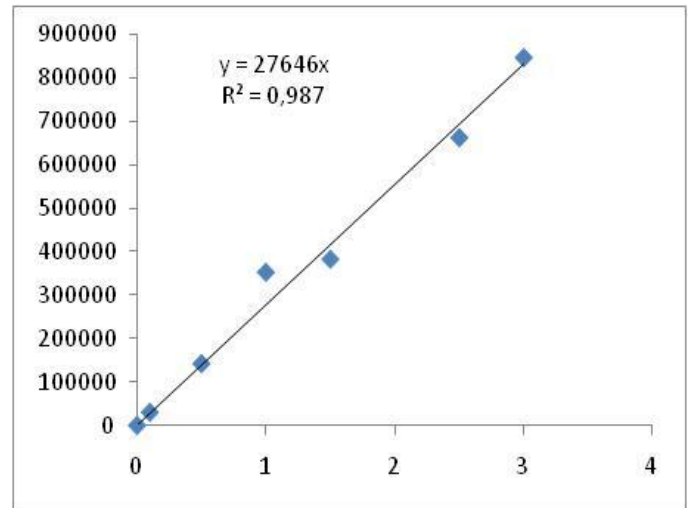
Al presentar los complejos Salen-Mn(III) inmovilizados en Al-BVC excelentes propiedades catalíticas, es imprescindible una ampliación del uso de este catalizador a otra gama de reacciones químicas.

ANEXO C

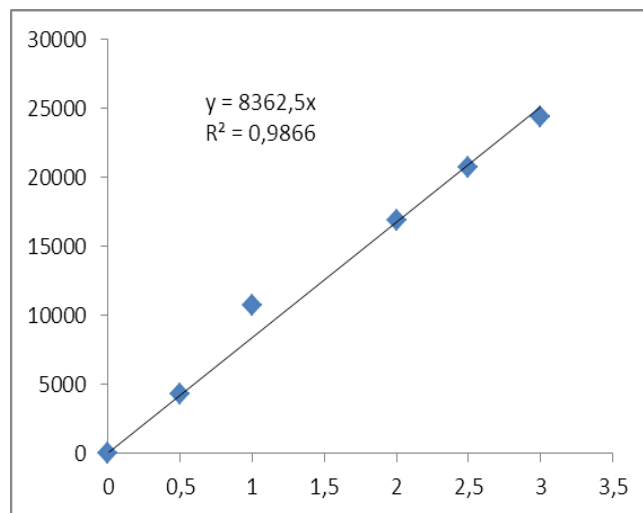
1) Curvas de Calibración obtenidas para la cuantificación de los sustratos y productos, área del pico obtenido por cromatografía de Gases vs concentración molar del estándar, **a) Ciclohexeno b) 1,2-epoxiciclohexano c) Oleato de Metilo**



a)



b)



c)

2) Cromatogramas obtenidos durante las reacciones de epoxidación del ciclohexeno y el oleato de metilo, correspondientes al **a)** inicio de la reacción de ciclohexeno (tiempo=0), **b)** blanco de NaHCO_3 , **c)** empleo de IC@Al-BVC en reacción de ciclohexeno, **d)** empleo de IIC@Al-BVC en reacción de ciclohexeno, **e)** inicio de la reacción de Oleato de metilo (tiempo=0), **f)** empleo de IC@Al-BVC en reacción de Oleato de metilo, **g)** empleo de IIC@Al-BVC en reacción de Oleato de metilo

