

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE COMPLEJOS TIPO
HALÓGENO (N, N' – Bis (SALICILEN) ETILENDIIMINA) MANGANESO (III), EN
LA SÍNTESIS DIRECTA DE CARBONATO DE ESTIRENO A PARTIR DE
ESTIRENO Y DIÓXIDO DE CARBONO

GABRIEL MORALES BASANTE

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES FUNCIONALES Y CATÁLISIS
SAN JUAN DE PASTO
2012

EVALUACIÓN ACTIVIDAD CATALÍTICA DE COMPLEJOS TIPO
HALÓGENO (N, N' – Bis (SALICILEN) ETILENDIIMINA) MANGANESO (III), EN
LA SÍNTESIS DIRECTA DE CARBONATO DE ESTIRENO A PARTIR DE
ESTIRENO Y DIÓXIDO DE CARBONO

GABRIEL MORALES BASANTE

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de químico

Directores:

SONIA XIMENA DELGADO
M. Sc. Química

LUIS ALEJANDRO GALEANO
M. Sc. Química, PhD Química

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES FUNCIONALES Y CATÁLISIS
SAN JUAN DE PASTO
2012

“Las ideas y conclusiones aportadas en la tesis de grado son responsabilidad exclusiva de sus autores”.

Art.1 del acuerdo No 324 de octubre 11 de 1966, emanado por honorable Consejo Superior de la Universidad de Nariño.

Nota de aceptación:

Ximena Delgado
Firma del director

Luis Alejandro Galeano
Firma del director

Dorian Polo
Firma del jurado

Carol Castillo
Firma del jurado

San Juan de Pasto, 23 de Noviembre de 2012

AGRADECIMIENTOS

A la Vicerrectoría de Investigaciones, Postgrados y Relaciones Internacionales – VIPRI de la Universidad de Nariño por la financiación de la investigación.

Al Grupo de Investigaciones en Materiales Funcionales y Catálisis - GIMFC de la Universidad de Nariño que lideró la formulación y ejecución de la investigación.

Al Laboratorio de Síntesis de Compuestos Organometálicos y Catálisis Homogénea de la Universidad del Valle que facilitó los equipos necesarios para llevar a cabo los ensayos catalíticos de esta investigación.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	18
1. OBJETIVOS	20
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	20
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	20
2. ESTADO DEL ARTE.....	21
2.1. COMPLEJOS TIPO Mn ^{III} -salen.....	21
2.2. DIÓXIDO DE CARBONO EN SÍNTESIS QUÍMICA.....	23
2.3. SÍNTESIS DIRECTA DE CARBONATOS ORGÁNICOS CÍCLICOS	25
2.3.1. Carbonatos orgánicos cíclicos	25
2.3.2. Actividad catalítica de complejos tipo Mn ^{III} -salen.....	28
3. METODOLOGÍA	32
3.1. SÍNTESIS DEL LIGANTE Y LOS COMPLEJOS	32
3.1.1. Síntesis del ligante N, N'- bis(saliciliden) etilendiimina (H ₂ salen)	32
3.1.2. Síntesis de los complejos tipo halógeno (N, N'-bis(salicilen) etilendiimina) manganeso (III) [Mn(salen)X] (X= Cl, Br o I)	32
3.2. CARACTERIZACIÓN DEL LIGANTE Y LOS COMPLEJOS.....	33
3.2.1. Espectrofotometría ultravioleta/visible.....	33
3.2.2. Espectroscopía infrarroja	33
3.2.3. Resonancia magnética nuclear	33
3.2.4. Cuantificación de manganeso por espectroscopía de absorción atómica ...	33

3.3. ENSAYOS CATALÍTICOS	33
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
4.1. RENDIMIENTO DEL LIGANTE Y LOS COMPLEJOS.....	35
4.2. CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DEL LIGANTE Y LOS COMPLEJOS	35
4.2.1. Espectros ultravioleta/visible del ligante y los complejos.....	35
4.2.2. Espectros infrarrojo del ligante y los complejos.....	36
4.2.3. Análisis del ligante por resonancia magnética nuclear	39
4.2.4. Contenido de manganeso en los complejos.....	41
4.3. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE LOS COMPLEJOS.....	41
CONCLUSIONES.....	49
RECOMENDACIONES.....	51
BIBLIOGRAFÍA.....	52
ANEXOS.....	56

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Vibraciones moleculares características del ligante y los complejos	38
Tabla 2. Contenidos de manganeso en los complejos	41
Tabla 3. Comportamiento catalítico de los complejos.	43

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura base de los complejos tipo Mn ^{III} -base de Schiff N ₂ O ₂	22
Figura 2. Mecanismo de reacción para la síntesis de la base de Schiff H ₂ salen.	22
Figura 3. Síntesis de complejos tipo [Mn(salen)X] (X = Cl, Br y I).	23
Figura 4. Modos de coordinación del CO ₂ a un centro metálico: (a) coordinación η^1 (C), (b) coordinación η^2 (C-O) y (c) coordinación η^1 (O)	25
Figura 5. Estructura molecular de la 1,3-dioxolan-2-ona	26
Figura 6. Mecanismo de la síntesis industrial de carbonatos orgánicos cíclicos a partir de epóxidos catalizada con bromuro de tetraetilamonio	26
Figura 7. Síntesis directa de carbonatos orgánicos cíclicos a partir de alquenos y CO ₂	27
Figura 8. Mecanismos de reacción para la epoxidación de alquenos con complejos Mn ^{III} -salen	30
Figura 9. Ciclo catalítico de la síntesis de carbonatos orgánicos cíclicos a partir de epóxidos y CO ₂ usando complejos tipo Mn ^{III} -salen	31
Figura 10. Espectros UV/Vis del ligante y los complejos	36
Figura 11. Espectros infrarrojo: (a) H ₂ salen, (b) [Mn(salen)Cl], (c) [Mn(salen)Br] y (d) [Mn(salen)I]	37
Figura 12. Resonancia magnética nuclear ¹ H-RMN del ligante	40
Figura 13. Resonancia magnética nuclear ¹³ C-RMN del ligante	40
Figura 14. Perfiles cromatográficos GC/FID característicos de los productos de reacción obtenidos en los ensayos catalíticos: (a) H ₂ O ₂ al 30 % y (b) PhIO	42
Figura 15. Formación de la especie activa Mn ^V =O	44
Figura 16. Posibles reacciones para la formación de los subproductos de reacción: (a) 1-fenil-1,2-etanodiol y (b) fenil-metilcetona	44

Figura 17. Ruta de reacción sugerida para la formación del subproducto benzaldehído	46
Figura 18. Reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada por complejos $[Mn(salen)X]$	46

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Procedimiento de cuantificación de manganeso por EAA.....	56
Anexo B. Preparación del agente oxidante iodosilbenceno	58
Anexo C. Números de onda de las bandas en los espectros IR de ligante y complejos.....	59
Anexo D. Espectros de masas de los productos identificados en los ensayos catalíticos.....	60

ABREVIATURAS

Abs	Absorbancia
AAS	Atomic absorption spectroscopy
¹³ C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
¹ H-RMN	Resonancia magnética nuclear protónica
<i>d⁴</i>	Configuración electrónica del centro metálico
<i>d-d</i>	Tipo de transiciones electrónicas en el centro metálico
EAA	Espectroscopía de absorción atómica
GC/FID	Cromatografía de gases/Detector de ionización de llama
GC/MS	Cromatografía de gases/Espectrometría de masas
H ₂ salen	N, N'-bis (salicilen) etilendiimina
In-situ	Generación en el medio de reacción
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier
Mn ^{III} -salen	Complejos manganeso (III) - ligante salen
[Mn ^{III} (salen)X]	Complejos tipo halógeno (N, N'-bis (salicilen) etilendiimina) manganeso (III)
[Mn(salen)X]	Complejos tipo halógeno (N, N'-bis (salicilen) etilendiimina) manganeso sintetizados
Mn ^V =O	Especie catalíticamente activa en la epoxidación de alquenos
MQE	Microanálisis químico elemental C, H, N.
NMR	Nuclear magnetic resonance
N ₂ O ₂	Esfera de coordinación de una base de Schiff
PhIO	Iodosilbenceno
PhI	Iodobenceno
RMN	Resonancia magnética nuclear
R _n	Grupos orgánicos sustituyentes
salen	Ligante N, N'-bis (salicilen) etilendiimina
scCO ₂	Dióxido de carbono supercrítico
TOF	Frecuencia de recambio
TON	Número de recambio
UV-Vis	Espectrofotometría ultravioleta visible
EAS	Espectroscopía de absorción de rayos X

RESUMEN

Se sintetizaron complejos tipo $[\text{Mn}(\text{salen})\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ y I) con rendimientos moderados (47-56%) y se caracterizaron mediante UV/vis, EAA, FT-IR y RMN. Los complejos se evaluaron en la epoxidación/carboxilación secuencial de estireno bajo diferentes condiciones de presión y temperatura en dos etapas: 8 MPa y 40 °C; y 1 MPa y 140 °C, con el fin de favorecer respectivamente la primera reacción seguida por acoplamiento del epóxido formado en presencia de scCO_2 actuando simultáneamente como disolvente y reactivo. Adicional a esto se comprobó el efecto de la naturaleza del agente oxidante empleando yodosilbenceno o peróxido de hidrógeno al 30 %. Los principales productos de reacción identificados por GC/MS fueron benzaldehído, fenil-metilcetona, 1-fenil-1,2-etanodiol, ácido benzoico y epóxido de estireno. La selectividad hacia el epóxido (intermedio en la síntesis de carbonato de estireno) resultó ser directamente proporcional a la electronegatividad del ligante halógeno presente en los complejos ($\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$), lo que probablemente se debe a que los ligantes halógeno altamente electronegativos favorecen la formación de la especie catalíticamente activa ($\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$) en la epoxidación del estireno. Por otro lado, la mayor selectividad se observó hacia el subproducto benzaldehído, asociado a la presencia de O_2 (subproducto de descomposición de los agentes oxidantes) en el sistema. Las bajas conversiones de estireno sugirieron que a las presiones manejadas en este trabajo, los complejos presentaron una baja solubilidad en el scCO_2 . Por lo tanto, quizá la escasa formación del epóxido de estireno impidió que en la segunda etapa del proceso (el acoplamiento del epóxido con CO_2) se obtuvieran cantidades detectables del carbonato de estireno.

Palabras clave: dióxido de carbono supercrítico, Mn-salen, epoxidación, carboxilación, acoplamiento de CO_2 .

ABSTRACT

[Mn(salen)X] (X = Cl, Br and I) complexes were prepared with moderate yields (47-56%) and then characterized by several techniques, including UV/Vis, AAS, FT-IR and NMR. The catalytic behavior of the complexes was assessed in the sequential epoxidation/carboxylation of styrene under two sets of temperature and pressure: 8 MPa and 40 °C; and 1 MPa and 140 °C in order to promote, respectively, the former reaction followed by coupling of the generated epoxide in presence of scCO₂ as solvent and reagent. Besides, the effect of the employed oxidizing agent on the catalytic behavior was studied by using either, iodosylbenzene or hydrogen peroxide 30%. The main reaction products benzaldehyde, phenylmethylketone, 1-phenyl-1,2-ethanediol, benzoic acid and styrene epoxide were identified by GC/MS. Increasing selectivities towards styrene epoxide (the intermediate in the synthesis of styrene carbonate) were found as a function of the electronegativity of the halogen ligand present in the complex (Cl>Br>I), which probably was due to the fact that the highly electronegative halogen ligands favor the formation of the species (Mn^V=O) catalytically active in the styrene epoxidation. In the other hand, the highest selectivity observed for the byproduct benzaldehyde in the former step of reaction has been explained in terms of the presence of O₂ in the reacting mixture (released by partial decomposition of the oxidizing agents). The low styrene conversions have been ascribed to the range of pressures used in this work, under which apparently the complexes exhibited pretty low solubilities into the scCO₂. Thus, the low concentrations formed of the intermediate styrene epoxide probably prevented that detectable amounts of the styrene carbonate were obtained after the second step of the process (the coupling of the epoxide with CO₂).

Keywords: supercritical carbon dioxide, Mn-salen, epoxidation, carboxylation, coupling with CO₂.

INTRODUCCIÓN

La búsqueda e implementación de estrategias ambientales que permitan detener el calentamiento global son imperativas en nuestros tiempos. Es así como diferentes áreas del conocimiento buscan mitigar y reducir las emanaciones de dióxido de carbono a la atmósfera, ya que éste es sin duda el gas de efecto invernadero producido en mayor volumen por actividades antrópicas, principalmente por el consumo de combustibles fósiles.

Los fundamentos del desarrollo sostenible y la química verde también se han comenzado a acoger de manera cada vez más decidida. Se pretende con esto diseñar productos y procesos industriales que generen y utilicen la menor cantidad de sustancias tóxicas y contaminantes para el medio ambiente, así como nuevos procesos tecnológicos que puedan aprovechar de manera sostenible tales emanaciones atmosféricas.

En este contexto, en los últimos años se ha incrementado notablemente el interés por la utilización del CO₂ en la industria, ya sea como solvente y/o como gas de síntesis en procesos químicos. Esto gracias a las propiedades fisicoquímicas particulares que presenta el CO₂ y a las numerosas ventajas que exhibe en su estado supercrítico frente al uso de solventes orgánicos convencionales y reactivos químicos tóxicos y costosos.

En este trabajo se presentan los resultados de una investigación enfocada en la utilización simultánea del CO₂ como gas de síntesis y solvente en la preparación de compuestos químicos de interés industrial como los carbonatos orgánicos cíclicos. Debido a que la obtención de tales compuestos a partir de un alqueno comprende dos etapas consecutivas: la epoxidación del alqueno seguida del acoplamiento del epóxido formado con CO₂, y que requiere el uso de catalizadores para ambas etapas, en esta investigación se ensayaron complejos de coordinación de manganeso (III)- base de Schiff conocidos comúnmente como tipo Mn^{III}-salen, como posibles catalizadores eficaces para activar las dos etapas de la reacción.

La formulación de la investigación se llevó a cabo atendiendo los principios de la química verde, con el fin de aportar información relevante al desarrollo de procesos químicos industriales eficientes y amigables con el medio ambiente. El trabajo se desarrolló dentro de la línea de investigación *compuestos de coordinación y catálisis homogénea* del Grupo de Investigación en Materiales

Funcionales y Catálisis – GIMFC de la Universidad de Nariño, y algunas de las actividades experimentales se llevaron a cabo gracias a la colaboración del Laboratorio de Compuestos Organometálicos y Catálisis Homogénea de la Universidad del Valle.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la actividad de complejos tipo halógeno (N, N' – bis (salicilen) etilendiimina) manganeso (III), en la síntesis directa de carbonato de estireno a partir de estireno y dióxido de carbono.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar el ligante H₂salen a partir de salicilaldehído y etilendiamina, y los complejos [Mn(salen)X] (X = Cl, Br e I) a partir del ligante H₂salen y una sal de manganeso.
- Caracterizar espectroscópicamente el ligante H₂salen y los complejos [Mn(salen)X] mediante: resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopía infrarroja (FT-IR) y espectroscopía de absorción atómica (EAA).
- Evaluar la actividad catalítica de los complejos obtenidos en la síntesis directa de carbonato de estireno a partir de estireno y dióxido de carbono y caracterizar los productos de los ensayos catalíticos por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS).

2. ESTADO DEL ARTE

2.1. COMPLEJOS TIPO Mn^{III}-salen

Existe un gran interés por la química de coordinación del manganeso y su similitud con los ciclos de oxidación catalítica que tienen lugar en sistemas biológicos. Los complejos mononucleares con el manganeso en estado de oxidación (+3) pueden estabilizarse empleando ligantes tipo base de Schiff, en donde el manganeso (III) presenta una configuración electrónica d^4 de espín alto y sus complejos son de geometría octaédrica con transiciones electrónicas $d-d$ permitidas. También sufren distorsiones de Jahn-Teller, propiedad que se aprovecha en estudios de rayos X para identificar el manganeso (III) en complejos con estados de oxidación mixtos¹.

Los complejos de manganeso (III) con bases de Schiff ó porfirinas como ligantes se han usado ampliamente como modelos de la enzima monooxidasas, ya que catalizan la transferencia de oxígeno a sustratos orgánicos y por esto resultan de suma importancia para estudios bioorgánicos y en el desarrollo de catalizadores eficientes para síntesis orgánica tanto a escala industrial como de laboratorio². Los complejos comúnmente conocidos como Mn^{III}-salen consisten en una base de Schiff del tipo N₂O₂ coordinada al metal; en la figura 1 se muestra la estructura molecular de esta familia de complejos. Muchas investigaciones se han enfocado en estudiar el efecto de la naturaleza de los grupos orgánicos sustituyentes presentes en las posiciones R₁ y R₂ del ligante sobre la actividad catalítica en la epoxidación de alquenos³, el resultado ha sido la obtención de catalizadores con valores de conversión de sustrato y selectividades estereoquímicas definidas para diferentes tipos de alquenos.

La síntesis de estos complejos se realiza mediante la coordinación de una base de Schiff N₂O₂ al centro metálico. El ligante H₂salen (R₁ y R₂ = H) se ha sintetizado con rendimientos superiores al 90 %⁴ por reflujo de etilendiamina y salicilaldehído en etanol, en una relación molar 1:2. En la figura 2 se indica el mecanismo de esta reacción. En una primera etapa ocurre la adición nucleofílica del grupo amino al

¹ McCLEVERTY, J.; MEYER, T. Comprehensive Coordination Chemistry II. Vol. 5, 2nd ed. USA: Elsevier, 2005. p. 34-35.

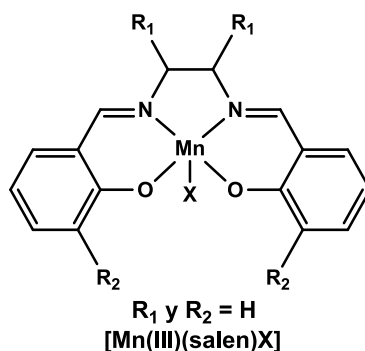
² *Ibíd.*, p. 34.

³ McGARRIGLE, E. M.; GILHEANY, D. G. Chromium- and manganese-salen promoted epoxidation of alkenes. En: Chemical Reviews. Vol. 105 (2005); p. 1563-1601.

⁴ SILVA, A.; FREIRE, C.; CASTRO, B. Modulation of the catalytic activity of manganese(III) salen complexes in the epoxidation of styrene: influence of the oxygen source. En: New Journal of Chemistry. Vol. 28 (2004); p. 253-260.

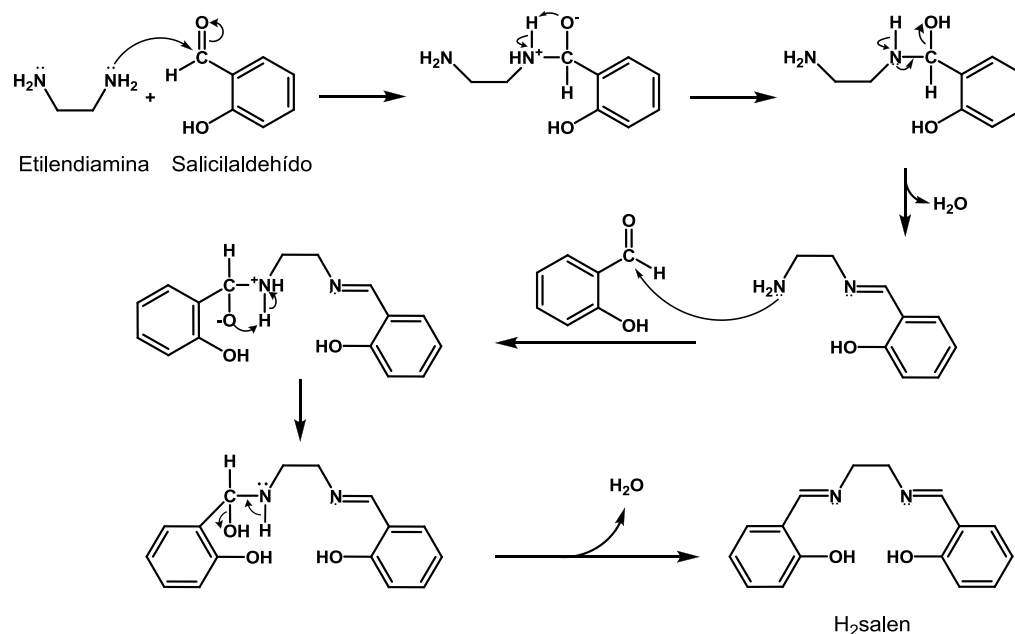
grupo carbonilo del salicilaldehído, seguida por la eliminación de agua en la formación del enlace imino (C=N). Esta reacción de condensación ocurre en ambos grupos amino de la etilendiamina⁵.

Figura 1. Estructura base de los complejos tipo Mn^{III}-base de Schiff N₂O₂.



Fuente: McGarrigle, E. M.; Gilheany, D. G. 2005.

Figura 2. Mecanismo de reacción para la síntesis de la base de Schiff H₂salen.

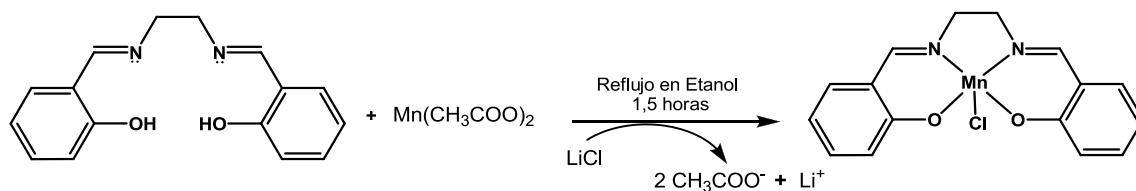


Fuente: Esta investigación

⁵ CAREY, F. Organic Chemistry, 4th ed. USA: McGraw-Hill Companies, 2000. p. 672-673

Los complejos $[\text{Mn}(\text{salen})\text{X}]$ se han obtenido mediante reflujo del ligante H_2salen con una sal de manganeso (II) en etanol, con rendimientos cercanos al 50 %⁶. La ecuación química que gobierna la síntesis de estos complejos se indica en la figura 3. Para la caracterización del ligante y los complejos se pueden emplear diversas técnicas espectroscópicas como infrarrojo (FT-IR), ultravioleta-visible (UV/Vis), de absorción atómica (EAA) y de absorción de rayos X (EAX). Igualmente han resultando útiles la resonancia magnética nuclear (RMN) y el microanálisis químico elemental (MQE)⁷⁻⁸.

Figura 3. Síntesis de complejos tipo $[\text{Mn}(\text{salen})\text{X}]$ (X = Cl, Br y I).



Fuente: Esta investigación

2.2. DIÓXIDO DE CARBONO EN SÍNTESIS QUÍMICA

El uso de dióxido de carbono como solvente o gas de síntesis se ha investigado de forma continua en el mundo académico e industrial desde los 50's del siglo anterior y se ha intensificado durante las últimas dos décadas debido a sus interesantes propiedades fisicoquímicas. Se trata de una sustancia no inflamable, abundante, de bajo costo y relativamente inocua e inerte. Además, a diferencia del agua, el CO₂ en estado supercrítico (scCO₂) es de un acceso relativamente fácil, puesto que su temperatura y presión crítica son moderadamente bajas: 36,7 °C y 7,37 MPa, respectivamente⁹.

⁶ JUTZ, F.; GRUNWALDT, J.-D.; BAIKER, A. Mn(III)(salen)-catalyzed synthesis of cyclic organic carbonates from propylene and styrene oxide in "supercritical" CO₂. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 94 (2008); p. 94-103

⁷ SILVA, A.; FREIRE, C.; CASTRO, B. Modulation of the catalytic activity of manganese (III) salen complexes in the epoxidation of styrene: influence of the oxygen source. Op. cit., p. 253-260.

⁸ JUTZ, F.; GRUNWALDT, J.-D.; BAIKER, A. Mn(III)(salen)-catalyzed synthesis of cyclic organic carbonates from propylene and styrene oxide in "supercritical" CO₂. Op. cit., p. 94-103

⁹ BECKMAN, E. Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing. En: Journal of Supercritical Fluids. Vol. 28 (2004); p. 121-191

Las propiedades fisicoquímicas del CO₂ se han conocido desde 1930, los datos están disponibles en la literatura y en la web como correlaciones de densidad, viscosidad, constante dieléctrica en función de la temperatura y la presión¹⁰⁻¹¹. En 1960 se conoció que el scCO₂ era capaz de remplazar solventes orgánicos convencionales de alcanos y cetonas. Con esto, y sumadas las propiedades fisicoquímicas y ambientales del CO₂, se suscitó un gran interés para su uso en procesos industriales como el procesamiento de alimentos y fármacos y en la síntesis de polímeros y nanopartículas. Además, su aprovechamiento no sólo se ha reducido a su papel como solvente, sino también como material de partida en la síntesis de compuestos orgánicos como ureas, ácidos carboxílicos, ésteres, isocianatos, carbonatos y alcoholes¹²⁻¹³.

Por otro lado, la molécula de CO₂ presenta una geometría lineal, en la cual los átomos de oxígeno actúan como bases débiles de Lewis enlazados al átomo de carbono, generando en éste un centro electrofílico. Así, las reacciones que presenta el CO₂ están dominadas por ataques nucleofílicos sobre el átomo de carbono. Sin embargo, el CO₂ es un compuesto muy estable y necesita de un importante suministro de energía para vencer la barrera termodinámica que supone su activación para reaccionar con otros compuestos. Esto genera ciertos inconvenientes y desventajas en su aprovechamiento como gas de síntesis¹⁴.

La coordinación directa de CO₂ a complejos de metales de transición es una de las formas conocidas más poderosas para activar la molécula de CO₂ de modo que experimente reacciones químicas. El átomo de carbono del CO₂ posee una hibridación *sp*, la diferencia de electronegatividad del oxígeno y el carbono causa una polarización negativa sobre los átomos de oxígeno y una carga parcial positiva sobre el átomo de carbono. Por lo tanto, se ha reportado que el CO₂ presenta distintas maneras de coordinación a un centro metálico, como se muestra en la figura 4¹⁵.

¹⁰ *Ibíd.*, p. 121-191

¹¹ NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Propiedades termofísicas de sistemas fluidos. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> (consultado 14 de septiembre, 2011)

¹² BECKMAN, E. Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing. *Op. cit.* p.121-191

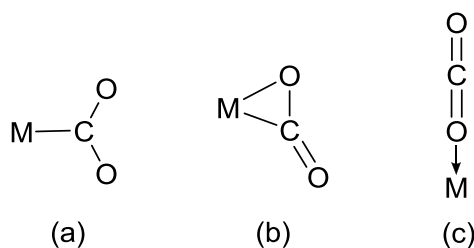
¹³ CREUTZ, C.; FUJITA, E. Carbon dioxide as a feedstock En: Carbon Management: Implications for R&D in the Chemical Sciences and Technology; BELL, A.; MARKS, T. Ed. Washington. D.C.: NATIONAL ACADEMIES PRESS. 2001. p. 83-92

¹⁴ *Ibíd.*, p. 83-92.

¹⁵ YIN, X.; MOSS, J. R. Recent developments in the activation of carbon dioxide by metal complexes. En: Coordination Chemistry Reviews. Vol. 181 (1999); p. 27-59

Los modos de coordinación η^2 (C-O) y η^1 (C) han sido determinados con estudios de rayos X de estructuras de complejos conocidos y aunque el modo de coordinación η^1 (O) no ha sido comprobado experimentalmente, aún es aceptado teóricamente¹⁶. Así, la catálisis homogénea usando complejos metálicos se convierte en una herramienta atractiva para el aprovechamiento de CO₂ en síntesis química.

Figura 4. Modos de coordinación del CO₂ a un centro metálico: (a) coordinación η^1 (C), (b) coordinación η^2 (C-O) y (c) coordinación η^1 (O)



Fuente: Yin, X.; Moss, J. R. 1999.

2.3. SÍNTESIS DIRECTA DE CARBONATOS ORGÁNICOS CÍCLICOS

2.3.1. Carbonatos orgánicos cíclicos: Son derivados del compuesto cíclico 1,3-dioxolan-2-ona (figura 5) y fueron descubiertos hace más de 60 años, sin embargo; su importante papel en la industria como reactivos intermedios o disolventes se conoce hace dos décadas¹⁷. El interés por estos productos radica en sus propiedades fisicoquímicas y ambientales, como son: (i) un elevado punto de ebullición e inflamación; (ii) bajos niveles de olor y toxicidad y, además, (iii) su biodegradabilidad¹⁸. Debido a estas propiedades, son usados en diferentes sectores industriales como solventes polares apróticos para las baterías de litio, resinas, limpiadores, cosméticos, e intermediarios para la síntesis de polímeros y fármacos¹⁹.

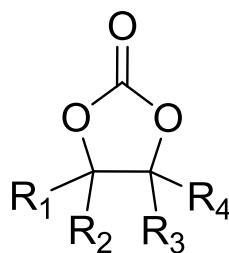
¹⁶ *Ibíd.*, p. 27–59

¹⁷ CLEMENTS, J. Reactive applications of cyclic alkylene carbonates. En: *Industrial and Engineering Chemistry Research*. Vol. 42 (2003); p. 663–674

¹⁸ *Ibíd.*, p. 663

¹⁹ SHAIKH, A. -A.; SIVARAM, S. Organic carbonates. En: *Chemical Review*. Vol. 96 (1996); p. 951-976.

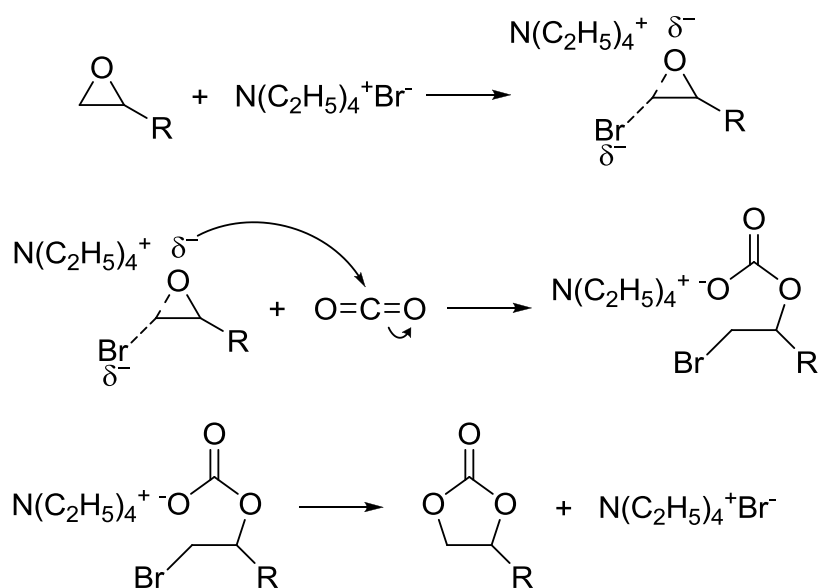
Figura 5. Estructura molecular de la 1,3-dioxolan-2-ona



Fuente: Clements, J. 2003.

Existen varios métodos para sintetizar los carbonatos orgánicos cíclicos, pero el acoplamiento de dióxido de carbono a epóxidos (derivados del oxirano) es el método más utilizado comercialmente. En esta ruta se usan generalmente derivados de un haluro de alquilamonio (por ejemplo el bromuro de tetraetilamonio) como catalizadores. En la figura 6 se indica el mecanismo de esta síntesis²⁰.

Figura 6. Mecanismo de la síntesis industrial de carbonatos orgánicos cíclicos a partir de epóxidos catalizada con bromuro de tetraetilamonio

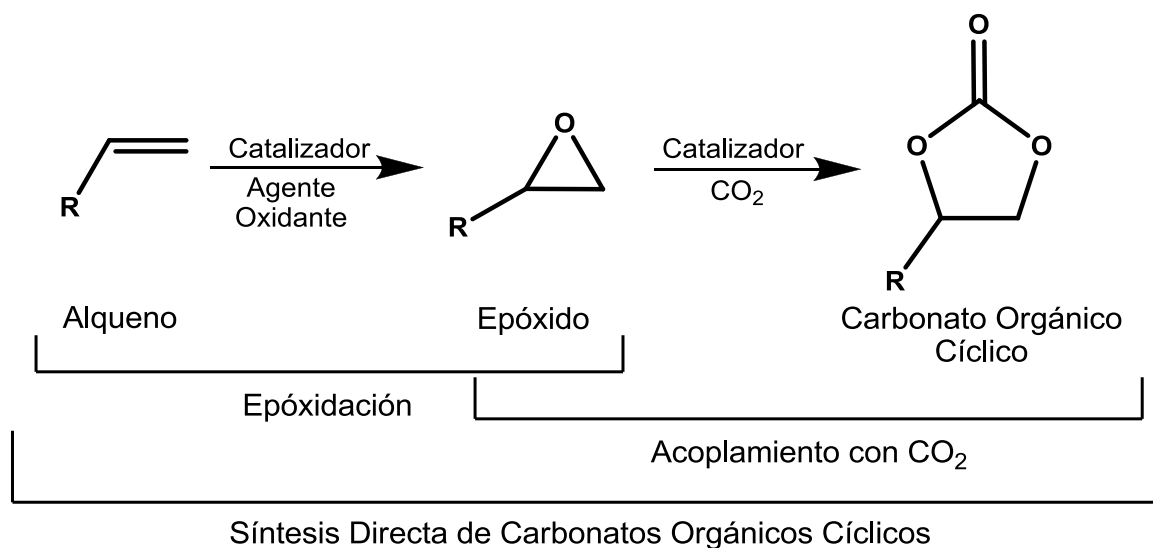


Fuente: Clements, J. 2003.

²⁰ CLEMENTS, J. Reactive applications of cyclic alkylene carbonates. Op. cit. p. 663–674

Recientemente, ha suscitado un enorme interés la exploración de una nueva ruta de síntesis que permita la obtención directa de los carbonatos orgánicos cíclicos a partir de alquenos y CO_2 , llevando a cabo de manera consecutiva las reacciones de epoxidación del alqueno y el acoplamiento del CO_2 con el epóxido formado, como se muestra en la figura 7. Esta ruta de síntesis presentaría importantes ventajas frente a la síntesis industrial actualmente empleada, incluyendo: (i) mayor accesibilidad a los alquenos, ya que son productos de menor toxicidad y menor costo en relación a los epóxidos; (ii) innecesaria separación y/o purificación del epóxido intermediario; (iii) una ruta en general más acorde con los principios de la química verde²¹⁻²². No obstante los resultados reportados hasta el momento son más bien modestos tanto en conversión como en selectividad hacia los carbonatos orgánicos cíclicos finales.

Figura 7. Síntesis directa de carbonatos orgánicos cíclicos a partir de alquenos y CO_2



Fuente: Esta investigación

Existen algunos reportes sobre la síntesis directa de carbonatos orgánicos cíclicos usando catalizadores en fase homogénea y heterogénea²³. Sun y col.²⁴

²¹ DAI, W.-L. y col. The direct transformation of carbon dioxide to organic carbonates over heterogeneous catalysts. En: Applied Catalysis A: General. Vol. 366 (2009); p. 2-12.

²² ROTHENBERG, G. Catalysis: concepts and green applications. Weinhei: Wiley-VCH, 2008. p. 1-10

²³ DAI, W.-L. y col. The direct transformation of carbon dioxide to organic carbonates over heterogeneous catalysts. Op. cit. p. 2-12.

empleando hidropéroxido de *terc*-butilo como agente oxidante y líquidos iónicos de halogenuros de tetrabutilamonio como catalizadores, obtuvieron el carbonato de estireno en una ruta directa con un rendimiento del 33% a 15 MPa y 80 °C, en 6 horas de reacción.

Por otra parte, Ono y col.²⁵ sintetizaron el mismo carbonato por una ruta *multietapa*, en la cual en una primera etapa el sistema de reacción se ajustó a las condiciones necesarias para llevar a cabo la epoxidación del estireno, mientras en la segunda etapa se ajustaron condiciones para promover la reacción de acoplamiento del epóxido de estireno con CO₂. Para esto emplearon sistemas catalíticos complejos de oxidantes orgánicos, líquidos iónicos y complejos metálicos de cobre y renio, alcanzando un rendimiento del 83 % bajo las siguientes condiciones secuenciales: (i) 30 °C por 2 horas (sin CO₂) y (ii) 80 °C, 3 MPa de CO₂ por 2 horas.

Xiang y col.²⁶ usando catalizadores de Au soportado en resinas de amberlita e hidropéroxido de *terc*-butilo como agente oxidante, lograron sintetizar el carbonato de estireno a partir de estireno en un ruta *multietapa*, alcanzando un rendimiento del 51 % en dos etapas: (i) 80 °C por 3 horas (sin CO₂), y (ii) 150 °C, 4 MPa de CO₂ por 4 horas.

De acuerdo a lo anterior, aunque la obtención de carbonatos orgánicos por el acoplamiento epóxidos a CO₂ puede llevarse a cabo eficiente y selectivamente, la ruta de síntesis directa de carbonatos orgánicos desde alquenos resulta ser un proceso que presenta un mayor cumplimiento de los principios de la química verde, y actualmente, se buscan catalizadores eficientes y selectivos en dicha ruta de síntesis, que permitan el desarrollo de un proceso verde a escala industrial²⁷.

2.3.2. Actividad catalítica de complejos tipo Mn^{III}-salen: Existen reportes recientes e independientes acerca de la actividad catalítica de los complejos [Mn(salen)X] para las reacciones de epoxidación de alquenos y acoplamiento de epóxidos con

²⁴ SUN, J.; FUJITA, S.-I.; BHANAGE, B.; ARAI, M. Direct oxidative carboxylation of styrene to styrene carbonate in the presence of ionic liquids. En: *Catalysis Communications*. Vol. 5 (2004); p. 83-87

²⁵ ONO, F. y col. Direct preparation of styrene carbonates from styrene using an ionic-liquid-based one-pot multistep synthetic process. En: *Applied Catalysis A: General*. Vol. 333 (2007); p. 107-113

²⁶ XIANG, D. y col. A novel route for synthesis of styrene carbonate using styrene and CO₂ as substrates over basic resin R201 supported Au catalyst. En: *Catalysis Today*. Vol. 148 (2009); p. 383-388.

²⁷ DAI, W.-L. y col. The direct transformation of carbon dioxide to organic carbonates over heterogeneous catalysts. *Op. cit.* p. 2-12.

CO₂, pero no sobre la síntesis directa de carbonatos orgánicos cíclicos a partir de alquenos y CO₂ en presencia de tales catalizadores.

En la epoxidación de alquenos catalizada con complejos tipo Mn^{III}-salen se han usado diversos agentes oxidantes como iodosilbenceno, peróxido de hidrógeno e hipoclorito de sodio alcanzando altas conversiones y selectividades, tanto con sistemas catalíticos operando en fase homogénea, como en fase heterogénea. Para este último caso, los complejos se han inmovilizado en materiales porosos, como las arcillas pilarizadas. La reacción se ha llevado a cabo generalmente a temperatura ambiente, presión atmosférica y con 2 a 3 equivalentes molares de agente oxidante por cada equivalente de alqueno. El tiempo de reacción ha oscilado entre 1,5 y 3 horas²⁸⁻²⁹.

Aún existe incertidumbre respecto al mecanismo de reacción de la epoxidación de alquenos catalizada con complejos de Mn^{III}. Algunos posibles mecanismos de reacción se muestran en la figura 8. Como se puede apreciar, en una primera etapa el Mn^{III} es oxidado formando la especie activa oxo (Mn^V=O) y, a partir de esta especie, se posibilitan las siguientes rutas hipotéticas: La ruta A corresponde a un mecanismo concertado de transferencia de oxígeno que conduce a un epóxido con configuración *cis*; la ruta B corresponde a un mecanismo de transferencia de oxígeno vía radicales libres que conduce a productos con configuraciones *cis* y *trans*, y la ruta C contempla la formación del intermedio metaloxoetano que conduce a un producto *cis*³⁰.

Por otro lado, Jutz y col.³¹ reportaron recientemente la actividad catalítica de los complejos tipo [Mn(salen)X] (X = Cl, Br o I) en la síntesis de carbonatos orgánicos cíclicos a partir de epóxidos y CO₂, alcanzando selectividades mayores al 98 % y conversiones del 70 y 92 % para la síntesis de los carbonatos de propileno y estireno, respectivamente. En general, la reacción se ha llevado a cabo en un equipo de alta presión entre 4 y 8 MPa a 140 ° C empleando una relación 1:4 de epóxido:CO₂ durante un tiempo de reacción relativamente corto (3 horas). Los

²⁸ CARDOSO, B. y col. 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. Vol. 86 (2004); p. 295-302

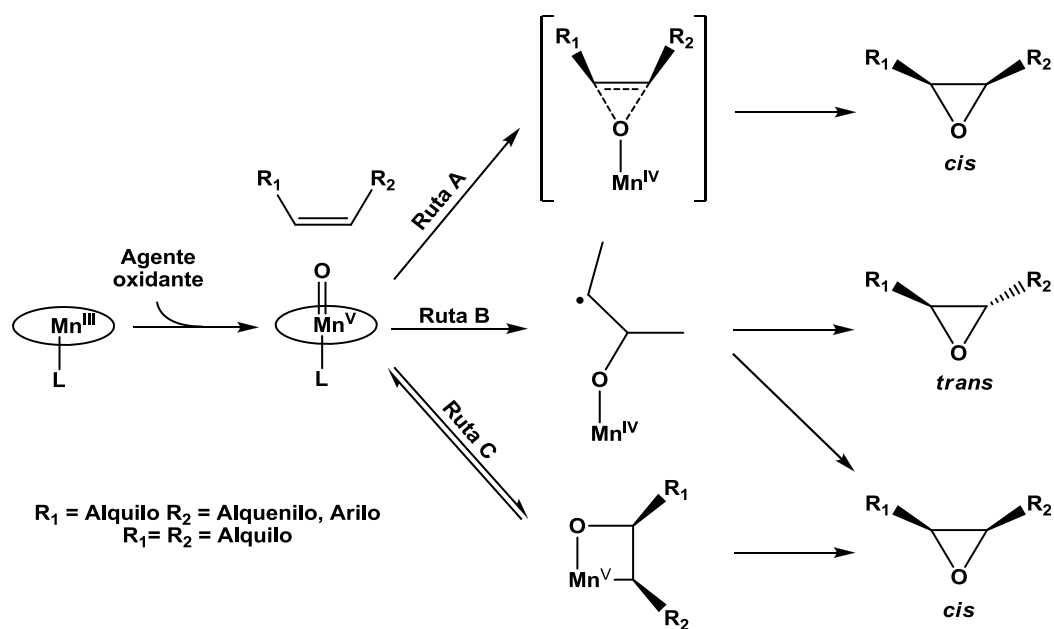
²⁹ SILVA, A.; FREIRE, C.; CASTRO, B. Modulation of the catalytic activity of manganese(III)-salen complexes in the epoxidation of styrene: influence of the oxygen source. Op. cit., p. 253-260.

³⁰ GARCIA, G. Enantioselective epoxidation of alkenes based upon the concept π-Interactions-facial recognition. Louvain, 2005, p. 98-100. Trabajo de investigación (Doctorado en Ciencias Químicas). Universidad Católica de Louvain.

³¹ JUTZ, F.; GRUNWALDT, J.-D.; BAIKER, A. Mn(III)(salen)-catalyzed synthesis of cyclic organic carbonates from propylene and styrene oxide in "supercritical" CO₂. Op. cit. p. 94-103

autores destacaron que la reacción puede llevarse a cabo a diferentes valores de presión siempre y cuando la proporción de epóxido:CO₂ se mantenga constante en 1:4. Aparentemente desviarse de ésta, ya se sea por deficiencia o exceso, significa disminuir drásticamente el rendimiento hacia el carbonato orgánico cíclico.

Figura 8. Mecanismos de reacción para la epoxidación de alquenos con complejos Mn^{III}-salen



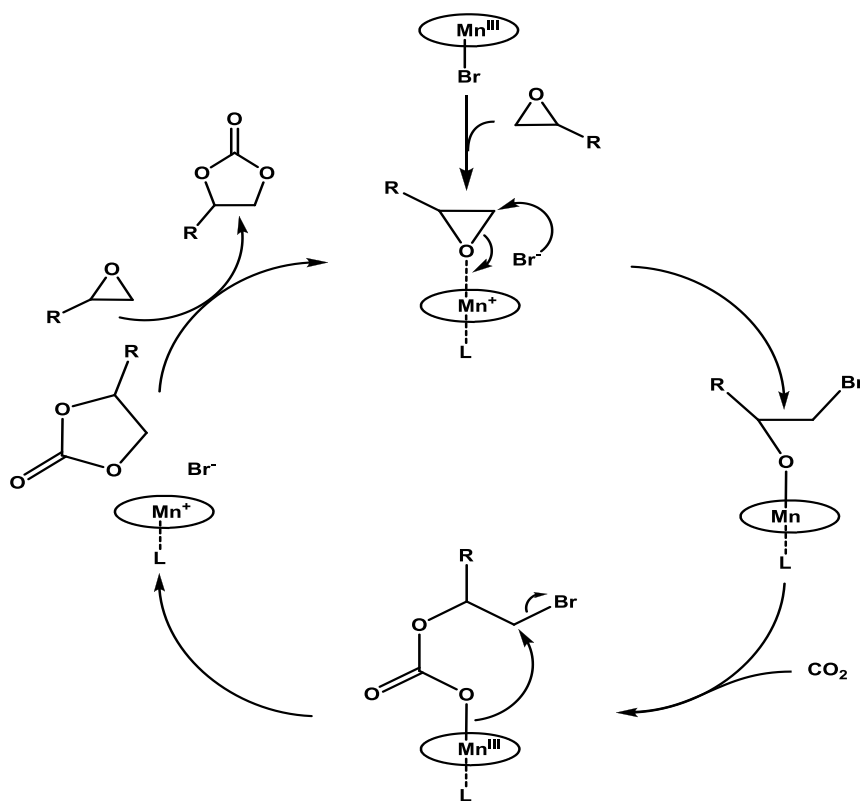
Fuente: Garcia, G. 2005.

Adicionalmente, Jutz y col.³² plantearon un mecanismo de reacción para el acoplamiento de epóxidos con CO₂, soportado en estudios de la reacción por espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) como se puede observar en la figura 9. De acuerdo a esto, en un primera etapa el epóxido se coordina al metal y de manera simultanea el haluro realiza un ataque nucleofílico sobre el carbono electrón-deficiente del epóxido coordinado generando un intermediario de geometría octaédrica. Luego ocurre la inserción de CO₂ generando una especie carbonato coordinada al manganeso. Finalmente, por medio de rearreglos

³² JUTZ, F.; GRUNWALDT, J.-D.; BAIKER, A. In-situ study of the Mn(III)(salen)Br catalyzed synthesis of cyclic organic carbonates from epoxides and CO₂. En: Journal molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 297 (2009); p. 63-72

intramoleculares se libera el carbonato orgánico cíclico. Una importante observación de esta aproximación es que el ion haluro deja de estar coordinado al metal y participa en reacciones con el sustrato, por lo que cabe esperar que la naturaleza del sustituyente halógeno pueda modificar significativamente la reactividad de este tipo de complejos en la carboxilación catalítica de epóxidos.

Figura 9. Ciclo catalítico de la síntesis de carbonatos orgánicos cíclicos a partir de epóxidos y CO₂ usando complejos tipo Mn^{III}-salen



Fuente: Jutz, F.; Grunwaldt, J.-D.; Baiker, A. 2009.

Estos reportes sugieren que la síntesis directa de carbonatos orgánicos cíclicos a partir de olefinas podría resultar exitosamente catalizada por complejos tipo Mn^{III}-salen. Por ende, en el presente trabajo se presentan los resultados del comportamiento catalítico de una serie de tales complejos en la mencionada reacción, empleando scCO₂ como disolvente y reactivo a la vez, y los agentes oxidantes yodosilbenceno y peróxido de hidrógeno, este último altamente disponible y económico.

3. METODOLOGÍA

3.1. SÍNTESIS DEL LIGANTE Y LOS COMPLEJOS

3.1.1. Síntesis del ligante N, N'- bis(saliciliden) etilendiimina (H₂salen): En un balón de dos bocas se adicionaron 163 mmoles de salicilaldehído en 250 mL de etanol. Esta disolución se colocó en reflujo a una temperatura aproximada de 90 °C con agitación constante y se adicionaron lentamente 75 mmoles de etilendiamina; se mantuvo el reflujo por 1,5 horas. Una vez culminado tal periodo de reacción, la mezcla se refrigeró por una noche. El precipitado formado se recolectó por filtración al vacío y se lavó con etanol frío³³. El sólido amarillo correspondiente al H₂salen se llevó a un desecador y se tomó su punto de fusión.

3.1.2. Síntesis de los complejos tipo halógeno (N, N'-bis(salicilen) etilendiimina) manganeso (III) [Mn(salen)X] (X= Cl, Br o I): Para la síntesis del complejo [Mn(salen)Cl] en un sistema reflujo a 90 °C con agitación constante se disolvieron 14,68 mmoles del ligante H₂salen en 70 mL de etanol. Una vez disuelto el ligante se adicionaron lentamente 22,02 mmoles de acetato de manganeso (II) tetrahidratado (Mn(OAc)₂·4H₂O) (previamente disueltos en 15 mL de etanol caliente), manteniendo atmósfera de nitrógeno durante este proceso. Se mantuvo el reflujo por 1 hora, tiempo durante el cual la disolución cambió de amarillo a marrón. En seguida, se adicionaron 29,36 mmol de LiCl (previamente disuelto en 15 mL de etanol caliente), manteniendo el reflujo por 30 minutos más. Una vez culminada la reacción la mezcla se enfrió y refrigeró por una noche³⁴. El precipitado formado se recuperó por filtración al vacío y se lavó con dos porciones de etanol. El sólido se almacenó en desecador.

En la preparación de los complejos [Mn(salen)Br] y [Mn(salen)I] se aplicó un procedimiento análogo al anterior, con la diferencia de que el LiCl se sustituyó respectivamente por NaBr y KI.

³³ SILVA, A.; FREIRE, C.; CASTRO, B. Modulation of the catalytic activity of manganese(III)-salen complexes in the epoxidation of styrene: influence of the oxygen source. *Op. cit.* p. 253-260.

³⁴ JUTZ, F.; GRUNWALDT, J.-D.; BAIKER, A. Mn(III)(salen)-catalyzed synthesis of cyclic organic carbonates from propylene and styrene oxide in "supercritical" CO₂. *Op. cit.* p. 94-103

3.2. CARACTERIZACIÓN DEL LIGANTE Y LOS COMPLEJOS

3.2.1. Espectrofotometría ultravioleta/visible: Los espectros UV/Vis se registraron a partir de una solución de muestra (ligante o complejo) en diclorometano usando un espectrofotómetro Thermo-Scientific® - Genesys 10Uv scanning. Los espectros obtenidos se analizaron con ayuda del programa VISIONlite®. Esta actividad se llevó a cabo en la Universidad de Nariño.

3.2.2. Espectroscopía infrarroja: Los espectros del ligante y los complejos se tomaron a partir de pastillas en KBr en el intervalo 400-4.000 cm^{-1} en un espectrofotómetro Nicolet FT-IR-6700. Los espectros obtenidos se analizaron con el programa EssentialFT-IR®. Esta actividad se llevó a cabo en la Universidad de Valle.

3.2.3. Resonancia magnética nuclear: Los análisis ^1H -RMN y ^{13}C -RMN se tomaron en un equipo Bruker® de 400 MHz empleando CDCl_3 como solvente. Los espectros obtenidos se analizaron con el programa MestreNova®. Esta actividad se llevó a cabo en la Universidad de Valle.

3.2.4. Cuantificación de manganeso por espectroscopía de absorción atómica: Se elaboró una recta de calibración de acuerdo al procedimiento del anexo A. El procedimiento para la cuantificación de manganeso en los complejos fue en general el siguiente: 10 mg de muestra se llevaron a digestión ácida (4 mL de HNO_3 al 68 % y 2 mL de HCl al 30 %) por 6 horas. Al finalizar la digestión, el residuo se disolvió y aforó con agua destilada hasta 100 mL, se aplicó dilución 1/10 y se dejó en reposo por 1 hora. Por último se tomó la absorbancia a 279 nm en un espectrofotómetro de absorción atómica PerkinElmer® 2380. Esta actividad se llevó a cabo en la Universidad de Nariño.

3.3. ENSAYOS CATALÍTICOS

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo en un reactor Parr® de 200 mL. Cuando se utilizó peróxido de hidrógeno como agente oxidante, se depositaron en el reactor 8,7 mmoles de estireno, 26,1 mmoles de H_2O_2 al 30 % (correspondientes a una relación sustrato:agente oxidante de 1:3) y 0,0469 mmoles del complejo a usar. Cuando se empleó iodosilbenceno se alimentó el reactor con 1 mmol de estireno, 2,3 mmoles de PhIO (disueltos en 2 mL de CH_2Cl_2 ; correspondiente a una relación sustrato:agente oxidante de 1:2,3) y 0,0162 mmoles de complejo a

usar. El PhIO se preparó previamente a partir de diacetoxiidobenceno según el procedimiento reportado en la literatura³⁵ y que se describe en el anexo B.

Una vez depositados los reactivos el reactor se alimentó con CO₂ gaseoso hasta obtener una presión interna de 8 MPa a 40 °C. Estas condiciones se mantuvieron por 3 horas con agitación magnética constante. Culminado el periodo de reacción, el reactor se enfrió a temperatura ambiente (20-25 °C) y se despresurizó lentamente hasta alcanzar una presión de 0,5 MPa; esto con el fin de garantizar una relación 1:4 de estireno:CO₂ para llevar a cabo la segunda etapa de la reacción, para la cual se aplicó calentamiento hasta 140 °C (~1 MPa). Estas condiciones se mantuvieron durante 3 horas bajo agitación constante. Culminado el tiempo de reacción, el reactor se enfrió hasta temperatura ambiente y se despresurizó lentamente hasta la presión atmosférica. Al residuo se le adicionaron 2 mL de CH₂Cl₂, clorobenceno (estándar interno) y óxido de manganeso para eliminar cualquier remanente de peróxido de hidrógeno. Se micro-filtró la muestra con membranas de 0,20 µm y se analizó por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC/MS) y cromatografía de gases con detector de ionización por llama (GC/FID).

Para la identificación de los productos de reacción por GC/MS se empleó un cromatógrafo HP 6890 con una columna capilar CP-Sil 8 CB LowBleed/MS (30 m, 0,25 mm, i.d.; 0,25) operando bajo las siguientes condiciones: rampa de temperatura de 40 °C (2 min), 10 °C/min, 300 °C (2 min); temperaturas de inyector y detector de 250 °C y 300 °C, respectivamente. La cantidad de muestra inyectada fue de 0,1 µL en modo split, empleando helio como gas de arrastre con un flujo de 1,6 mL/min. Esta actividad se llevó a cabo en la Universidad del Valle.

Para la cuantificación de los productos de reacción por GC/FID se empleó un cromatógrafo GC-17A Shimadzu® con una columna capilar DB5-MS (30 m, 0,25 mm, i.d.; 0,25) bajo las mismas condiciones de operación antes referidas, pero empleando un flujo de 1 mL/min de gas de arrastre. Esta actividad se llevó a cabo en la Universidad de Nariño.

³⁵ PIAGGIO, P. y col. Enantioselective epoxidation of (Z)-stilbene using a chiral Mn(III)-salen complex: effect of immobilisation on MCM-41 on product selectivity. En: Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, Vol. 10 (2000); p. 2008-2015.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. RENDIMIENTO DEL LIGANTE Y LOS COMPLEJOS

Se obtuvo un rendimiento del 95 % en la síntesis del ligante, lo cual obedece a la facilidad con que ocurre la reacción de condensación de la etilendiamina con salicilaldehído para generar la base Schiff H_2salen ³⁶. El punto de fusión del producto obtenido fue de 124 °C, valor muy próximo al reportado en la literatura (125,5 °C)³⁷, lo que sugirió un buen grado de pureza del producto.

Los rendimientos en la síntesis de los complejos fueron: 56 % para $[Mn(salen)Cl]$, 50 % para $[Mn(salen)Br]$ y 47 % para $[Mn(salen)I]$. Los modestos rendimientos se atribuyen a las pérdidas durante los procesos de filtración y lavado, así como de recristalización en el caso de $[Mn(salen)I]$. Sin embargo, estos rendimientos no están lejanos a los valores alcanzados por otros investigadores recientemente³⁸.

4.2. CARACTERÍSTICAS ESPECTROSCÓPICAS DEL LIGANTE Y LOS COMPLEJOS

4.2.1. Espectros ultravioleta/visible del ligante y los complejos: Los espectros UV/Vis del ligante y los complejos se muestran superpuestos en la figura 10. Las bandas intensas próximas a los 325 nm se atribuyen a las transiciones electrónicas tipo $\pi^* \leftarrow \pi$ y $\pi^* \leftarrow n$ de los anillos aromáticos del ligante y están presentes tanto en el espectro del ligante como en los espectros de los complejos. En los espectros de los complejos se evidencian dos hombros, correspondientes a bandas de transferencia de carga metal-ligante. Así, el hombro cercano a los 420 nm se debe a transiciones electrónicas $\pi^*_{(C=N)} \leftarrow d$ y el hombro cercano a los 490 nm a las transiciones electrónicas $d-d$; para este tipo de complejos de geometría piramidal base cuadrada son permitidas las transiciones ($d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{z^2}$), ($d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xy}$) y ($d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xz}, d_{yz}$)^{39,40,41}.

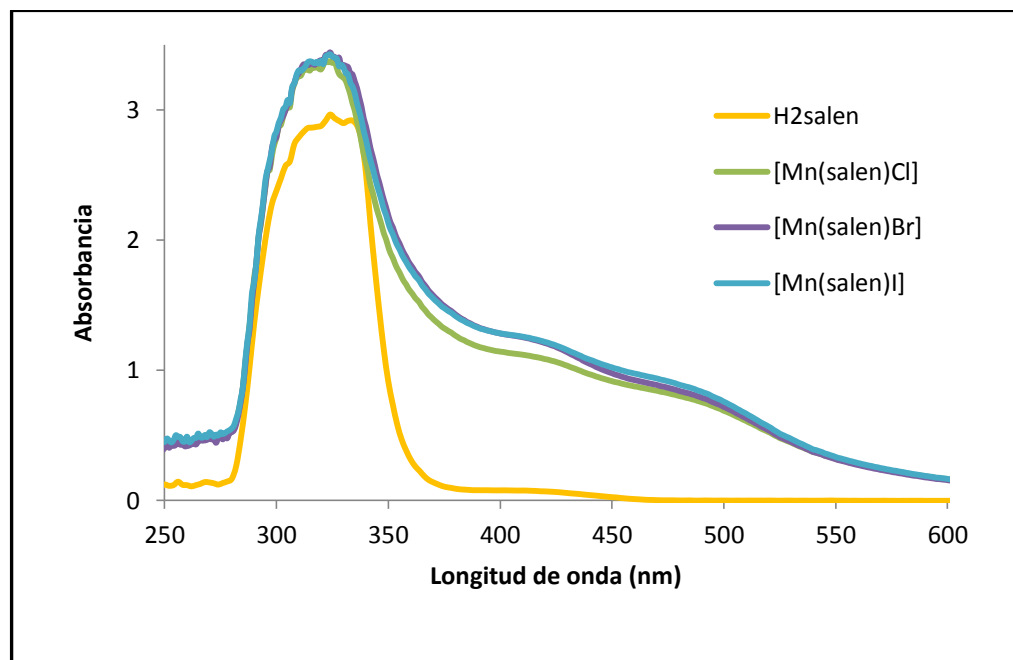
³⁶ GUPTA, K.C.; SUTAR, A. K. Catalytic activities of schiff base transition metal complexes. En: Coordination Chemistry Reviews. Vol. 252 (2008); p. 1420-1450

³⁷ LIDE, D. Handbook of chemistry & physics, 84th ed. USA: CRC PRESS. 2003. p. 3-57

³⁸ JUTZ, F.; GRUNWALDT, J.-D.; BAIKER, A. Mn(III)(salen)-catalyzed synthesis of cyclic organic carbonates from propylene and styrene oxide in "supercritical" CO₂. Op. cit. p. 94-103

³⁹ FETH, M. y col. Structural investigation of high-valent manganese-salen complexes by UV/Vis, Raman, XANES, and EXAFS Spectroscopy. En: Chemistry: A European Journal. Vol. 9 (2003); p.1348-1359

Figura 10. Espectros UV/Vis del ligante y los complejos



Fuente: Esta investigación

Lo anterior verifica la coordinación del nitrógeno del grupo imino (C=N) del ligante al centro metálico, así como la presencia del manganeso en estado de oxidación (+3). Esto es lo esperado teóricamente para los complejos de manganeso con la base de Schiff H₂salen.

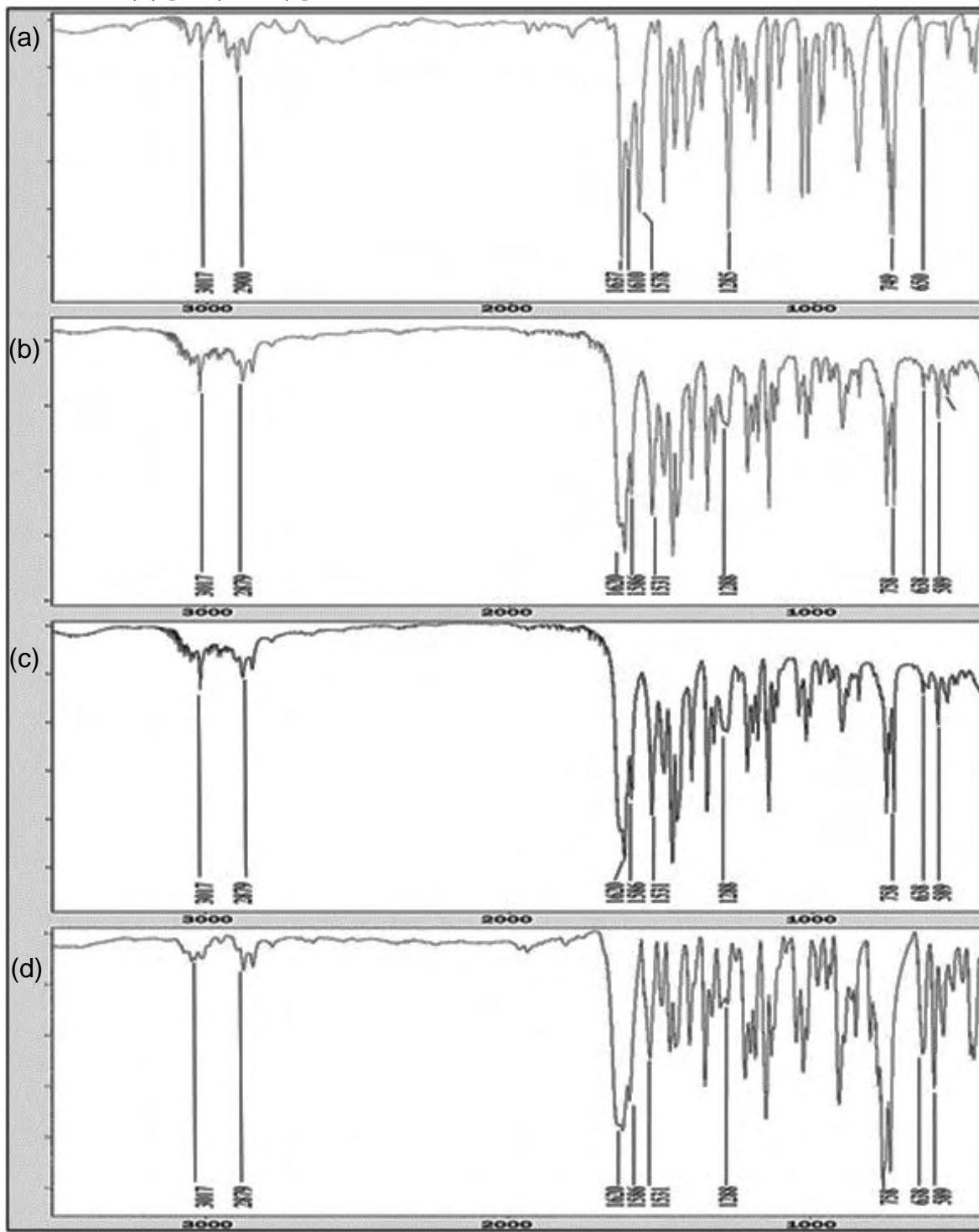
4.2.2. Espectros infrarrojo del ligante y los complejos: Los espectros infrarrojo se comparan en la figura 11; las frecuencias de las bandas encontradas para el ligante H₂salen se contrastaron con las reportadas en *Spectral Database for Organic Compounds*⁴², ratificando una buena correlación entre los máximos de absorción (ver Anexo C).

⁴⁰ SILVA, A.; FREIRE, C.; CASTRO, B. Modulation of the catalytic activity of manganese(III)-salen complexes in the epoxidation of styrene: influence of the oxygen source. Op. cit. p. 253-260.

⁴¹ TAN, R. y col. Easily recyclable polymeric ionic liquid-functionalized chiral salen-Mn(III) complex for enantioselective epoxidation of styrene. En: *Journal Catalysis*. Vol. 263 (2009); p. 284-291

⁴² NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. Spectral database for organic compounds, national. SDBS; http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng No. 6008 (N,N'-disalicylideneethylenediamine) (consultado 14 de septiembre, 2011)

Figura 11. Espectros infrarrojo: (a) H_2salen , (b) $[Mn(salen)Cl]$, (c) $[Mn(salen)Br]$ y (d) $[Mn(salen)I]$



Fuente: Esta investigación

En la tabla 1 se muestra la asignación al tipo de vibración molecular de las bandas más representativas encontradas en los espectros. El ligante presenta una banda de vibración de deformación del grupo C-O-H ($\delta_{(C-O-H)}$) a 1610 cm^{-1} , ausente en los espectros de los complejos, lo cual verifica la coordinación de los oxígenos del ligante con el centro metálico para formar el enlace O-Mn, lo que a su vez conlleva a la ruptura del enlace O-H. La formación de este enlace se confirma por la presencia de las bandas de deformación del grupo C-O-Mn ($\delta_{(C-O-Mn)}$) a 1531 cm^{-1} y de la banda a 589 cm^{-1} correspondiente a la vibración simétrica del grupo Mn-O ($\nu_{s(Mn-O)}$)^{43,44,45}.

Tabla 1. Vibraciones moleculares características del ligante y los complejos

Vibración Molecular	H ₂ salen (cm ⁻¹)	[Mn(salen)Cl] (cm ⁻¹)	[Mn(salen)Br] (cm ⁻¹)	[Mn(salen)I] (cm ⁻¹)
$\nu_{s(Ar-H)}$	3.017	3.017	3.017	3.017
$\nu_{s(CH_2)}$	2.900	2.879	2.879	2.879
$\nu_{s(C=N)}$	1.637	1.620	1.620	1.620
$\delta_{(C-O-H)}$	1.610	<i>No presente</i>	<i>No presente</i>	<i>No presente</i>
$\nu_{as(C=C)}$	1.578	1.586	1.586	1.586
$\delta_{(C-O-Mn)}$	<i>No presente</i>	1.531	1.531	1.531
$\nu_{as(C-O)}$	1.285	1.288	1.288	1.288
$\delta_{(Ar-H)}$	749	758	758	758
$\delta_{(H-C-N)}$	650	638	638	638
$\nu_{s(Mn-O)}$	<i>No presente</i>	589	589	589

ν_s = tensión simétrica, ν_{as} = tensión asimétrica y δ = deformación.

Fuente: Esta investigación

En el intervalo de frecuencias medido no se evidencian bandas de vibración correspondientes a la interacción Mn-N. Sin embargo, en los espectros de los complejos, las bandas de vibración del grupo C=N ($\nu_{s(C=N)}$) y de deformación del

⁴³ LU, X.-H. y col. Synthesis, characterization and catalytic property of tetradentate schiff-base complexes for the epoxidation of styrene. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 250 (2006); p. 62-69.

⁴⁴ SILVA, A.; FREIRE, C.; CASTRO, B. Modulation of the catalytic activity of manganese(III)-salen complexes in the epoxidation of styrene: influence of the oxygen source. Op. cit. p. 253-260.

⁴⁵ TAN, R. y col. Easily recyclable polymeric ionic liquid-functionalized chiral salen-Mn(III) complex for enantioselective epoxidation of styrene. Op.cit. p. 284-291

grupo H-C-N ($\delta_{(H-C-N)}$) presentan desplazamientos hacia números de onda menores, es decir, el efecto esperado de establecerse una interacción Mn-N^{46,47,48}.

Además de lo anterior, se verificó la presencia de las demás señales características del ligante en los espectros de los complejos.

4.2.3. Análisis del ligante por resonancia magnética nuclear: Los diagramas ¹H-RMN y ¹³C-RMN obtenidos para el ligante se indican en las figuras 12 y 13, respectivamente. Para el ligante H₂salen se esperaban siete señales en el diagrama ¹H-RMN correspondientes a los siete hidrógenos con ambiente químico diferente presentes en la molécula, lo cual coincidió con lo obtenido experimentalmente. La asignación de las señales en la figura 12 se realizó teniendo en cuenta: (i) el desplazamiento químico; (ii) la multiplicidad (*s*: *singulete*, *d*: *doblete* y *m*: *multipléte*) y (iii) la intensidad de las señales⁴⁹.

La asignación de las señales de ¹H-RMN para el ligante se resume a continuación:

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) $\delta_{(ppm)}$: 3,95 (s, 4H, CH₂); 6,86-6,90 (m, 2H, Ar-H); 6,96-6,98 (d, 2H, Ar-H); 7,24-7,26 (d, 2H, Ar-H); 7,30-7,34 (m, 2H, Ar-H); 8,37 (s, 2H, H-C=N) y 13,23 (s, 2H, -OH).

Por otra parte, por ¹³C-RMN se esperaban ocho señales correspondientes al número de carbonos con diferente ambiente químico presentes en la molécula de H₂salen, lo cual también coincidió bastante bien con lo obtenido. La asignación de las señales en la figura 13 se realizó en base al desplazamiento químico de las mismas⁵⁰.

La asignación de las señales de ¹³C-RMN para el ligante se resume a continuación:

¹³C-RMN (400 MHz, CDCl₃) $\delta_{(ppm)}$: 59,8 (C1); 116,5 (C7); 118,6 (C3); 118,7 (C5); 131,5 (C4); 132,4 (C6); 161,0 (C8); 166,5 (C2).

⁴⁶ LU, X.-H. y col. Synthesis, characterization and catalytic property of tetradentate schiff-base complexes for the epoxidation of styrene. Op. cit. p. 62-69.

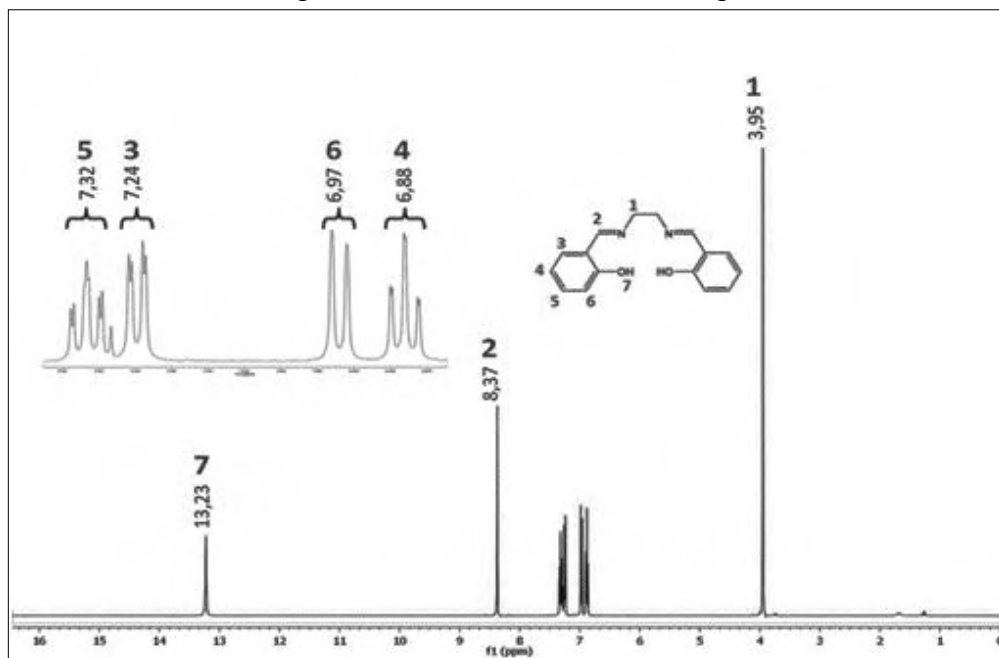
⁴⁷ SILVA, A.; FREIRE, C.; CASTRO, B. Modulation of the catalytic activity of manganese(III)-salen complexes in the epoxidation of styrene: influence of the oxygen source. Op. cit. p. 253-260.

⁴⁸ TAN, R. y col. Easily recyclable polymeric ionic liquid-functionalized chiral salen-Mn(III) complex for enantioselective epoxidation of styrene. Op.cit. p. 284-291

⁴⁹ SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D. Spectrometric identification of organic compounds. 7th Ed. USA: JOHN WILEY & SONS, Inc. 2005. p. 142

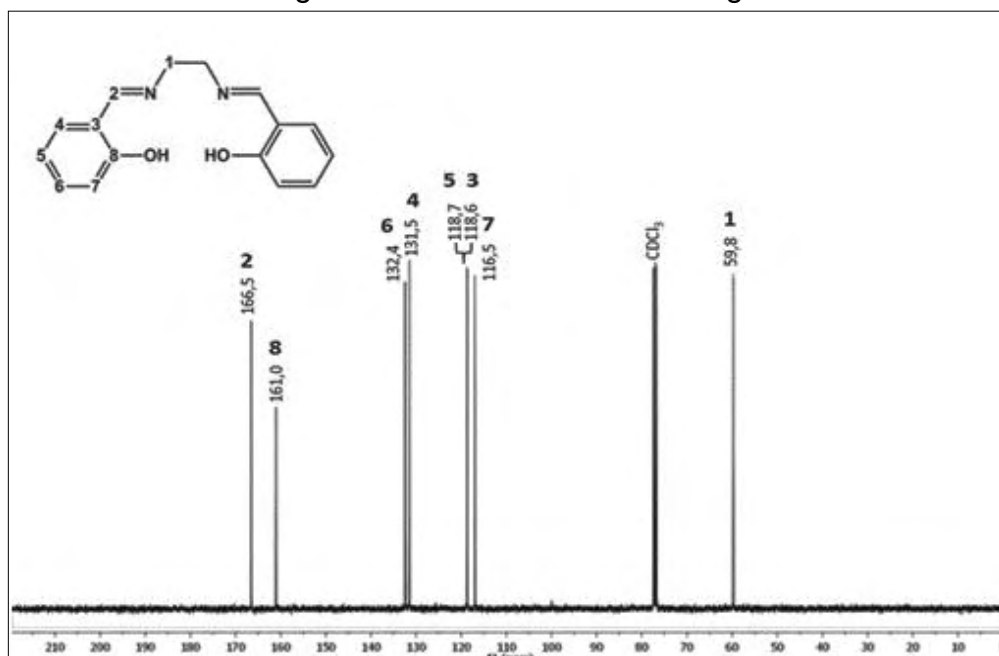
⁵⁰ Ibit., p. 218

Figura 12. Resonancia magnética nuclear ^1H -RMN del ligante



Fuente: Esta investigación

Figura 13. Resonancia magnética nuclear ^{13}C -RMN del ligante



Fuente: Esta investigación

Los desplazamientos químicos de las señales obtenidas mediante ^1H -RMN y ^{13}C -RMN presentaron, además, una buena correlación con los valores reportados en otras investigaciones y en bases de datos⁵¹⁻⁵².

4.2.4. Contenido de manganeso en los complejos: El contenido de manganeso en los complejos se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica (EAA). En la tabla 2 se puede apreciar que los contenidos experimentales fueron en todos los casos un poco inferiores a los esperados; esto se atribuye a remanentes del ligante H_2salen que no reaccionaron completamente con la sal de manganeso (II) para la formación de los complejos, y que no lograron ser eliminados en el proceso de purificación, disminuyendo por dilución el peso relativo del metal en la composición de los complejos.

Tabla 2. Contenidos de manganeso en los complejos

Complejo	Experimental (%p/p)	Esperado (% p/p)	Desviación (%)
[Mn(salen)Cl]	14,74	15,40	4,2
[Mn(salen)Br]	12,64	13,70	7,7
[Mn(salen)I]	11,33	12,26	7,6

Fuente: Esta investigación

4.3. COMPORTAMIENTO CATALÍTICO DE LOS COMPLEJOS

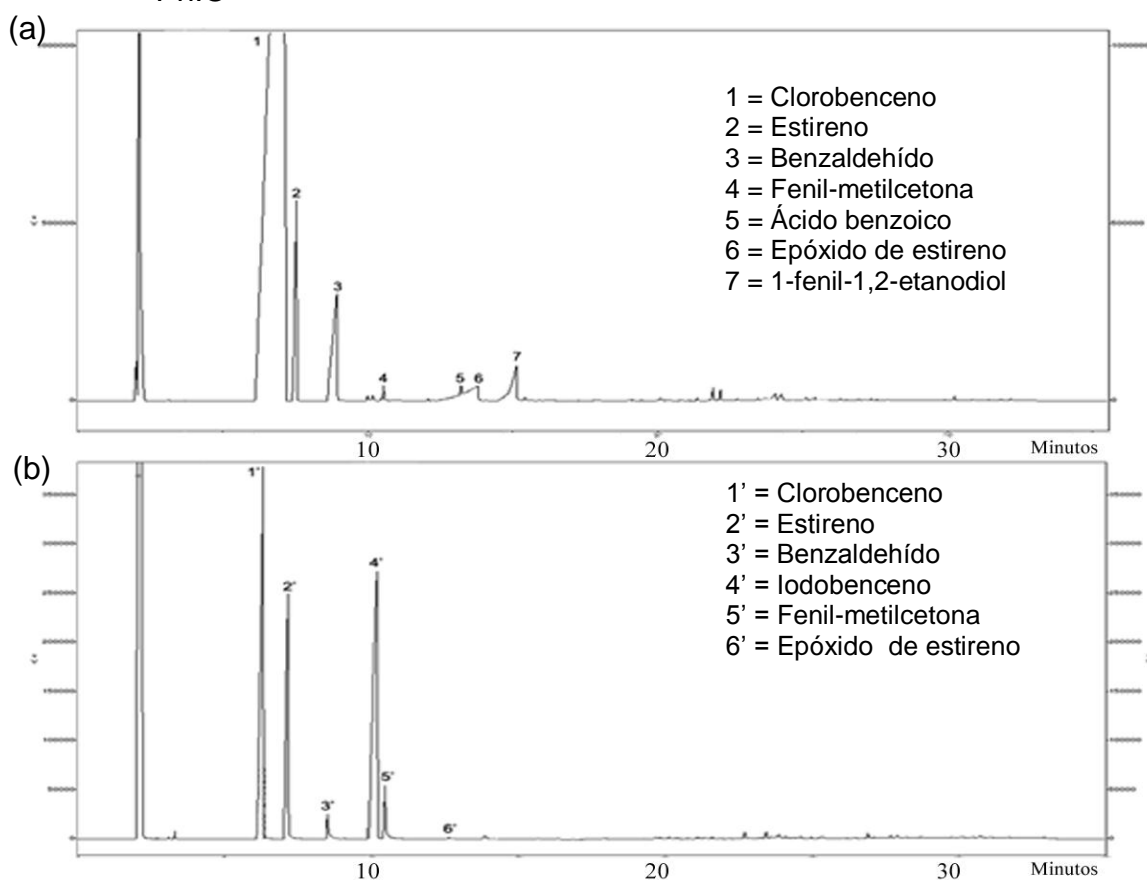
Los perfiles cromatográficos GC/FID de los productos de reacción obtenidos en los ensayos catalíticos se comparan en la figura 14 en función de la naturaleza del agente oxidante (H_2O_2 y PhIO). Los productos identificados por GC/MS correspondieron a aldehídos, cetonas, dioles y epóxidos. La identificación de estos compuestos se llevó a cabo por comparación de los espectros de masas con la librería WILEY7N2 teniendo en cuenta las fragmentaciones características que

⁵¹ NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. Spectral database for organic compounds, national. SDBS; http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng No. 6008 (N,N'-disalicylideneethylenediamine) (consultado 14 de septiembre, 2011)

⁵² JUTZ, F.; GRUNWALDT, J.-D.; BAIKER, A. Mn(III)(salen)-catalyzed synthesis of cyclic organic carbonates from propylene and styrene oxide in "supercritical" CO_2 . Op. cit. p. 94-103

experimentan. Los espectros de masas con su respectivo análisis aparecen en el anexo D.

Figura 14. Perfiles cromatográficos GC/FID característicos de los productos de reacción obtenidos en los ensayos catalíticos: (a) H₂O₂ al 30 % y (b) PhIO



Fuente: Esta investigación

El comportamiento catalítico de los complejos se puede valorar examinando los datos de conversión de estireno y selectividad hacia los compuestos identificados que se muestran en la tabla 3. La selectividad indicada hacia “otros” compuestos, se atribuye a diferentes oligómeros de estireno (dímeros y trímeros), que suelen formarse en este tipo de procesos y que no se alcanzan a apreciar en los

cromatogramas de GC/FID debido a su baja concentración, pero algunos de ellos se alcanzan a evidenciar por GC/MS⁵³.

Tabla 3. Comportamiento catalítico de los complejos.

Ensayo	Conversión de Estireno (%)	Selectividad (%)					
		BA	FMC	AB	EE	FED	Otros
<i>Peróxido de hidrógeno al 30 %</i>							
[Mn(salen)Cl]	15,0	52,1	1,8	5,3	14,5	18,9	7,4
[Mn(salen)Br]	3,0	73,0	2,0	3,0	2,0	0,0	20,0
[Mn(salen)I]	2,5	90,0	2,8	4,0	0,0	0,0	3,2
<i>Iodosilbenceno en CH₂Cl₂</i>							
[Mn(salen)Cl]	9,0	66,1	4,7	0,0	16,7	0,0	12,6
[Mn(salen)Br]	7,1	69,4	0,0	0,0	4,2	0,0	26,3
[Mn(salen)I]	5,7	71,2	0,0	0,0	2,5	0,0	26,3

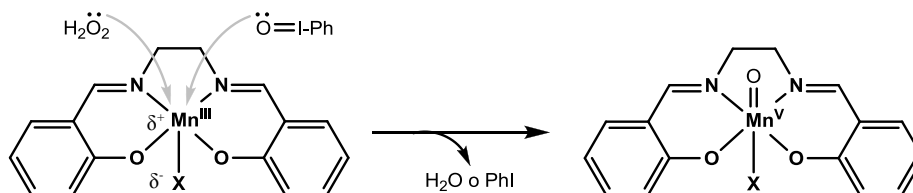
BA = Benzaldehído, FMC = Fenil-metilcetona, AB = Ácido benzoico, EE = Epóxido de estireno, FED = 1-fenil-1,2-etanodiol, y Otros = productos de la polimerización de estireno (dímeros y trímeros).

Fuente: Esta investigación

En primera medida, las conversiones de estireno muestran una tendencia creciente respecto a la electronegatividad del ligante halógeno del complejo, independiente de la naturaleza del agente oxidante. Esto puede estar relacionado con la interacción del complejo y el agente oxidante para formar la especie catalíticamente activa en la epoxidación del alqueno ($Mn^V=O$), según se indica en la figura 15. Una alta electronegatividad en el ligante halógeno ocasiona una mayor densidad de carga positiva en el centro metálico facilitando de esta manera el ataque nucleofílico del agente oxidante al centro metálico para la formación de la especie $Mn^V=O$, necesaria para catalizar la epoxidación del alqueno, según se ilustró en la figura 8. Esta hipótesis se fortalece al observar que la selectividad hacia el epóxido de estireno también presenta la misma tendencia frente a la electronegatividad del ligante halógeno en el complejo.

⁵³ JUTZ, F.; GRUNWALDT, J.-D.; BAIKER, A. Mn(III)(salen)-catalyzed synthesis of cyclic organic carbonates from propylene and styrene oxide in "supercritical" CO₂. Op. cit. p. 94-103

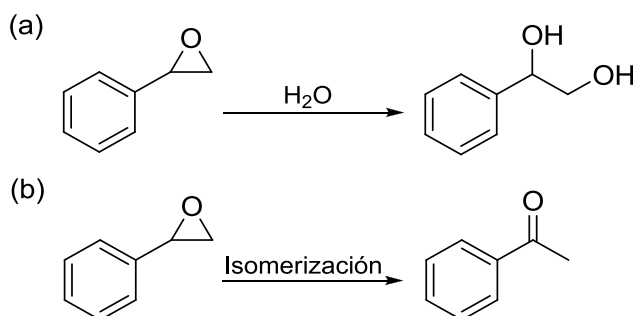
Figura 15. Formación de la especie activa $Mn^V=O$



Fuente: Esta investigación

Por otra parte, en la tabla 3 se evidencia que con H_2O_2 como agente oxidante se formaron ácido benzoico y 1-fenil-1,2-etanodiol, productos no identificados en las reacciones con PhIO. Esto se puede atribuir a la presencia de agua en el medio de reacción, debido a la descomposición del agente oxidante. Sun y col.⁵⁴ han propuesto una vía de reacción para la formación de 1-fenil-1,2-etanodiol, como se muestra en la figura 16(a). Los mismos autores también han sugerido la posible isomerización del epóxido para la formación de la fenil-metilcetona, como se muestra en la figura 16(b). La selectividad hacia la formación de estos productos de reacción no parece estar relacionada con la naturaleza del ligante halógeno en el complejo. Sin embargo, para poder establecer cual es realmente el factor preponderante que explica la formación de tales subproductos, se requiere llevar a cabo un número adicional de ensayos catalíticos que sobrepasa los propósitos del presente estudio.

Figura 16. Posibles reacciones para la formación de los subproductos de reacción: (a) 1-fenil-1,2-etanodiol y (b) fenil-metilcetona



Fuente: Sun, J. y col. 2009.

⁵⁴ SUN, J. y col. Reusable and efficient polymer-supported task-specific ionic liquid catalyst for cycloaddition of epoxide with CO_2 . En: *Catalysis Today*. Vol. 148 (2009); p. 361-367.

Otra importante observación sobre los datos de la tabla 3 es la mayor selectividad hacia el subproducto benzaldehído a medida que disminuye la electronegatividad del ligante halógeno en los complejos. Esto confirma que para favorecer tanto la conversión de estireno como la selectividad hacia el epóxido en presencia de complejos $[Mn(salen)X]$, conviene emplear Cl como ligante halógeno.

Por otra parte, como se documentó anteriormente, la síntesis directa de carbonatos orgánicos cíclicos por oxidación de olefinas en presencia de diferentes tipos de catalizadores, típicamente ha ofrecido muy bajos rendimientos debido a la baja selectividad hacia los respectivos carbonatos y a la alta incidencia de subproductos de la primera etapa de reacción, como benzaldehído y ácido benzoico⁵⁵. Arasasingham y col.⁵⁶ propusieron una ruta de reacción para explicar la formación de benzaldehído (figura 17). En la figura se observa que después de la unión del alqueno al complejo a través del oxígeno (etapa a), se puede dar la ciclación de la molécula orgánica para formar el epóxido (etapa b), pero la presencia de oxígeno molecular promueve la formación del peroxiradical orgánico (etapa c), que por un reordenamiento molecular produce el compuesto cíclico de la etapa d, que por fragmentación puede llevar a dos aldehídos (etapa e). Los aldehídos esperados por esta ruta para el estireno son benzaldehído y formaldehído; no obstante, este último no se observó en los espectros de masas posiblemente debido a su pérdida durante la despresurización del reactor una vez finalizados los ensayos catalíticos (punto de ebullición $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$).

El oxígeno molecular necesario para la formación del benzaldehído, pudo provenir de la descomposición del agente oxidante. La descomposición del H_2O_2 puede ser catalizada por el mismo complejo mediante una reacción que se asemeja a la efectuada por la catalasa, como se muestra en la figura 18⁵⁷⁻⁵⁸. En dicha reacción, la interacción de la especie activa del complejo ($Mn^V=O$) con H_2O_2 ocasiona dos hechos que desfavorecen la epoxidación del estireno: el primero es la desactivación de la especie $Mn^V=O$, responsable de catalizar la formación del

⁵⁵ DAI, W.-L. y col. The direct transformation of carbon dioxide to organic carbonates over heterogeneous catalysts. *Op. cit.* p. 2-12.

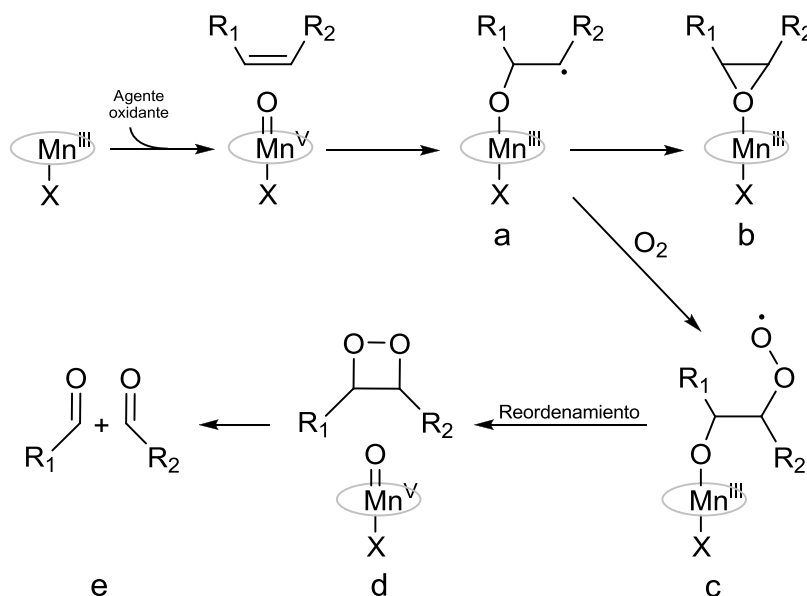
⁵⁶ ARASASINGHAM, R. D., He, G.-X.; BRUICE, T. C. Mechanism of manganese porphyrin-catalyzed oxidation of alkenes. Role of manganese(IV)-oxo species. *En: Journal of the American Chemical Society.* Vol. 115 (1993); p. 7985-7991.

⁵⁷ MARTINEZ-LORENTE, M. A. y col. Manganese porphyrins covalently bound to silica and montmorillonite K10 as efficient catalysts for alkene and alkane oxidation by hydrogen peroxide. *En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* Vol. 113 (1996); p. 343-353.

⁵⁸ FUCASSI, F. L. y col. α -Lipoic acid and glutathione protect against the prooxidant activity of SOD/catalase mimetic manganese salen derivatives. *En: Journal of Inorganic Biochemistry.* Vol. 101 (2007); p. 225-232.

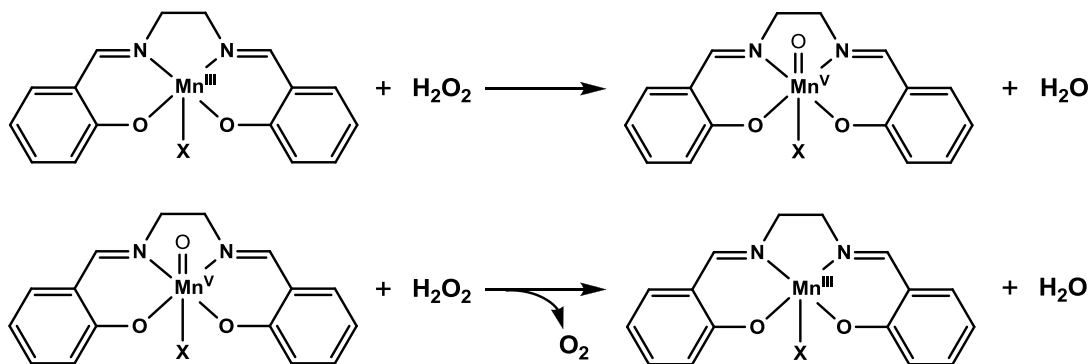
epóxido, y el segundo es la formación de O_2 , que como se ha mostrado favorece la formación de aldehídos (figura 17). En el caso del PhIO, éste también parece presentar una descomposición similar a la del H_2O_2 para formar O_2 y iodobenceno, favoreciendo la generación de los aldehídos.

Figura 17. Ruta de reacción sugerida para la formación del subproducto benzaldehído



Fuente: Arasasingham, R. D., He, G.-X.; Bruice, T. C. 1993.

Figura 18. Reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada por complejos $[Mn(salen)X]$



Fuente: Fucassi, F. L. 2007.

La proporcionalidad inversa entre la electronegatividad del ligante halógeno del complejo y la selectividad hacia benzaldehído puede entonces estar relacionada con la menor formación de la especie activa $Mn^V=O$, lo que a su vez conlleva a una mayor concentración remanente de agente oxidante susceptible a la descomposición hacia oxígeno molecular, promotor de la formación del subproducto benzaldehído.

Las diferencias de las selectividades hacia benzaldehído entre los ensayos realizados con H_2O_2 y PhIO, pueden estar asociadas a la polaridad de los agentes oxidantes así como a la relación molar estireno: agente oxidante (la cual fue mayor en los ensayos con H_2O_2).

Por otro lado, los datos de selectividad hacia el epóxido de estireno permiten inferir que el PhIO tiene un desempeño ligeramente superior como agente oxidante en la epoxidación del estireno, lo que podría estar relacionado con su baja polaridad, favoreciendo su solubilidad en el $scCO_2$ y la interacción con el sustrato. Este comportamiento del PhIO frente al H_2O_2 ha sido también evidenciado en la investigación de Gao y col.⁵⁹.

Las bajas conversiones de estireno obtenidas en los ensayos catalíticos se pueden deber a una baja solubilidad de los complejos en el $scCO_2$. Hay que tener en cuenta que los factores de solubilidad de los reactivos (estireno, agente oxidante y complejo) afectan de manera drástica el rendimiento de cualquier reacción química que se lleve a cabo en $scCO_2$ ⁶⁰. Gao y col.⁶¹ encontraron que los complejos tipo Mn-salen con grupos sustituyentes perfluorados presentan una mayor solubilidad en $scCO_2$ a presiones cercanas a los 25 MPa. Adicionalmente, realizaron los ensayos catalíticos de tales complejos en la epoxidación de estireno a 25 MPa y 40 °C, alcanzando rendimientos de epóxido de estireno de 66 y 100 % usando 2 y 4 equivalentes de PhIO, respectivamente.

Teniendo en cuenta lo anterior, y que los grupos sustituyentes perfluorados favorecen la solubilidad de un compuesto en $scCO_2$, al parecer a las presiones adoptadas en esta investigación (1 y 8 MPa para las dos etapas de la reacción, respectivamente), se puede suponer que la solubilidad de los complejos tipo

⁵⁹ GAO, C. y col. A green protocol for asymmetric epoxidation of olefins catalyzed by carbon Dioxide soluble chiral salen-Mn(III) complexes in supercritical CO_2 . En: Bulletin of the Korean Chemical Society. Vol. 30 (2009) p. 541-542.

⁶⁰ SUN, Y.-P. Supercritical fluid technology in materials science and engineering. New York: MARCEL DEKKER, Inc. 2002. p. 98-101

⁶¹ GAO, C. y col. A green protocol for asymmetric epoxidation of olefins catalyzed by carbon Dioxide soluble chiral salen-Mn(III) complexes in supercritical CO_2 . Op. cit. p. 541-542.

[Mn(salen)X] en el $scCO_2$ fue muy baja, desfavoreciendo las interacciones efectivas del complejo con el medio de reacción (sustrato y agente oxidante) y, por tanto, su actividad catalítica. Esto explicaría las bajas conversiones de estireno obtenidas en la presente investigación.

El hecho de que no se haya evidenciado la formación del carbonato de estireno en ninguno de los experimentos catalíticos se puede atribuir a la baja concentración de epóxido de estireno formado durante la primera etapa de reacción; Debido a esto, no se alcanzaron tampoco las relaciones molares epóxido: CO_2 apropiadas para la obtención del carbonato. Como se ha dicho, según Jutz y col.⁶² la relación molar epóxido de estireno: CO_2 ideal para la formación del carbonato de estireno es 1:4, y que desviaciones aún pequeñas respecto a este valor afectan drásticamente la producción del carbonato de estireno.

Por otro lado, Jutz y col.⁶³ también encontraron que la reacción de acoplamiento de epóxidos con CO_2 para la formación del correspondiente carbonato orgánico se favorece al disminuir la electronegatividad del ligante halógeno en el complejo. Lo anterior supone un serio inconveniente para lograr la síntesis directa de carbonatos orgánicos desde alquenos en presencia de catalizadores [Mn(salen)X], puesto que como se mencionó anteriormente, en esta investigación se encontró que la epoxidación del estireno se ve favorecida al aumentar la electronegatividad del ligante halógeno en los mismos complejos. Por tanto, se configura una tendencia opuesta de las dos etapas de reacción frente a la electronegatividad del ligante halógeno presente en el catalizador común.

Una posible solución sería el desarrollo de un catalizador sólido multifuncional en el cual se logren estabilizar a la vez, tanto el complejo modificado con el ligante halógeno más electronegativo, como también aquel con el menos electronegativo, posibilitando una alta eficiencia del catalizador en las dos etapas de la reacción, todavía bajo una configuración directa.

Los resultados obtenidos en esta primera investigación en el área llevada a cabo en el grupo GIMFC, esclarecen un poco más la potencial aplicación catalítica de los complejos Mn^{III} -salen en la síntesis directa de carbonatos orgánicos desde alquenos usando $scCO_2$ como solvente y reactivo, una ruta sin duda ambientalmente más segura y respetuosa de los principios de química verde.

⁶² JUTZ, F.; GRUNWALDT, J.-D.; BAIKER, A. Mn(III)(salen)-catalyzed synthesis of cyclic organic carbonates from propylene and styrene oxide in "supercritical" CO_2 . Op. cit. p. 94-103

⁶³ *Ibíd.*; p. 94-103

CONCLUSIONES

Los complejos tipo $[\text{Mn}(\text{salen})\text{X}]$ son sencillos de obtener y presentan estabilidad al aire y la luz, lo que los hace productos accesibles y fáciles de manipular. Además, estos complejos presentaron actividad catalítica en reacciones de oxidación de alquenos a las condiciones manejadas en este trabajo.

La conversión de estireno y la selectividad hacia epóxido de estireno (intermedio en la síntesis directa de carbonato de estireno a partir de estireno y CO_2) presentaron una proporcionalidad directa frente a la electronegatividad del ligante halógeno en los complejos tipo $[\text{Mn}(\text{salen})\text{X}]$. De esta manera el complejo $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ presenta al mejor desempeño como catalizador de la epoxidación de estireno.

El incremento de la selectividad hacia benzaldehído y la menor selectividad hacia epóxido de estireno al disminuir la electronegatividad del ligante halógeno en los complejos citados, sugieren que la activación del complejo para la reacción de epoxidación del alqueno se favorece al usar un ligante halógeno altamente electronegativo ($\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$), dado que se verifica una mayor formación de la especie activa $\text{Mn}^{\text{V}}=\text{O}$.

Las solubilidades de los complejos tipo $[\text{Mn}(\text{salen})\text{X}]$ y de los agentes oxidantes juegan un papel fundamental sobre la actividad catalítica que pueden exhibir los mismos en la epoxidación de estireno en scCO_2 .

El iodosilbenceno desempeña una mejor función como agente oxidante en la epoxidación de estireno usando complejos tipo $[\text{Mn}(\text{salen})\text{X}]$ como catalizadores, posiblemente debido a que su menor polaridad favorece su solubilidad en scCO_2 .

La presencia de agua y oxígeno molecular en el sistema son factores que se deben evitar, ya que promueven la formación de subproductos de reacción como ácido benzoico y 1-fenil-1,2-etanodiol. La formación del subproducto fenilmetilcetona se puede deber a la isomerización del epóxido de estireno formado, a causa de la variación de presión y temperatura que tuvieron lugar para alcanzar las condiciones supercríticas.

Las reacciones consecutivas de epoxidación de alquenos y el acoplamiento de epóxidos con CO_2 , que se requieren para la obtención directa de carbonatos orgánicos a partir de alquenos y dióxido de carbono, se ven favorecidas de

manera inversa con la nucleofilicidad del ligante halógeno de los complejos tipo $[\text{Mn}(\text{salen})\text{X}]$, esto es, mientras la epoxidación se favorece por el orden $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, el acoplamiento de epóxidos con CO_2 se ve favorecido por un orden inverso al anterior, es decir, $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$.

RECOMENDACIONES

Realizar estudios específicos sobre las condiciones óptimas para incrementar la solubilidad de los diferentes reactivos (sustrato, agente oxidante y complejos) en $scCO_2$. Esto aportaría información muy valiosa para hacer realidad la síntesis directa de carbonatos orgánicos a partir de alquenos en $scCO_2$.

Investigar la síntesis de complejos que presenten en su estructura grupos sustituyentes que disminuyan su polaridad, favoreciendo así su solubilidad en $scCO_2$.

Una vez establecidas las condiciones óptimas de presión y temperatura para mejorar la solubilidad de los complejos Mn^{III} -salen en $scCO_2$, llevar a cabo otros ensayos catalíticos que permitan esclarecer sus propiedades catalíticas en la síntesis directa de los carbonatos orgánicos cíclicos a partir de alquenos.

Realizar estudios cinéticos que complementen lo evidenciado aquí sobre el efecto del ligante halógeno presente en los complejos $[Mn(salen)X]$, en la formación de la especie activa $Mn^V=O$.

BIBLIOGRAFÍA

ARASASINGHAM, R. D.; HE, G.-X.; BRUICE, T. C. Mechanism of manganese porphyrin-catalyzed oxidation of alkenes. Role of manganese(IV)-oxo species. EN: Journal of the American Chemical Society. Vol. 115 (1993); p. 7985-7991.

BECKMAN, E. Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing. En: Journal of Supercritical Fluids. Vol. 28 (2004); p. 121–191

CARDOSO, B.; PIRES, J., CARVALHO, A. P.; KUZNIARSKA, I.; SILVA, A. R.; CASTRO, B.; FREIRE, C. 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. Vol. 86 (2004); p. 295-302

CLEMENTS, J. Reactive applications of cyclic alkylene carbonates. En: Industrial and Engineering Chemistry Research. Vol. 42 (2003); p. 663–674

CREUTZ, C.; FUJITA, E. Carbon Dioxide as a Feedstock En: Carbon management: Implications for R&D in the chemical sciences and technology; BELL, A.; MARKS, T. Ed. Washington. D.C.: NATIONAL ACADEMIES PRESS. 2001. p. 83-92

DAI, W.-L.; LUO, S.-L.; YIN, S.-F.; AU, C.-T. The direct transformation of carbon dioxide to organic carbonates over heterogeneous catalysts. En: Applied Catalysis A: General. Vol. 366 (2009); p. 2-12.

FETH, M.; BOLM, C.; HILDEBRAND, J. P.; KÖHLER, M.; BECKMANN, O.; BAUER, M.; RAMAMONJISOA, R.; BERTAGNOLLI, H. Structural investigation of high-valent manganese-salen complexes by UV/Vis, Raman, XANES, and EXAFS Spectroscopy. En: Chemistry: A European Journal. Vol. 9 (2003); p. 1348-1359

FUCASSI, F. LOWE, J. E.; PAVEY, K. D.; SHAH, S.; FARAGHER, R. G.; GREEN, M.; PAUL, F.; O'HARE, D.; CRAGG, P. J. α -Lipoic acid and glutathione protect against the prooxidant activity of SOD/catalase mimetic manganese salen derivatives. En: Journal of Inorganic Biochemistry. Vol. 101 (2007); p. 225-232.

GAO, C.; SHIN, W.; HAN, J.; HAN, D.; CHARI, A.; KIM, H.; AHN, K.-H. A green protocol for asymmetric epoxidation of olefins catalyzed by carbon Dioxide soluble

chiral salen-Mn(III) complexes in supercritical CO₂. En: Bulletin of the Korean Chemical Society. Vol. 30 (2009) p. 541-542.

GARCIA, G. Enantioselective epoxidation of alkenes based upon the concept of π -Interactions-facial recognition. Louvain, 2005, p. 98-100. Trabajo de investigación (Doctorado en Ciencias Químicas). Universidad Católica de Louvain.

GUPTA, K.C.; SUTAR, A. K. Catalytic activities of schiff base transition metal complexes. En: Coordination Chemistry Reviews. Vol. 252 (2008); p. 1420-1450

JUTZ, F.; GRUNWALDT, J.-D.; BAIKER, A. In situ study of the Mn(III)(Salen)Br catalyzed synthesis of cyclic organic carbonates from epoxides and CO₂. En: Journal molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 297 (2009); p. 63-72

JUTZ, F.; GRUNWALDT, J.-D.; BAIKER, A. Mn(III)(salen)-catalyzed synthesis of cyclic organic carbonates from propylene and styrene oxide in "supercritical" CO₂. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 94 (2008); p. 94-103

LIDE, D. Handbook of chemistry & physics, 84th ed. USA: CRC PRESS. 2003. p. 3-57

LU, X.-H. XIA, Q.-H.; ZHAN, H.-J.; YUAN, H.-X.; YE, C.-P.; SU, K.-X.; XU, G. Synthesis, characterization and catalytic property of tetradentate schiff-base complexes for the epoxidation of styrene. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 250 (2006); p. 62-69.

MARTINEZ-LORENTE, M. A.; BATTIONI, P.; KLEEMISS, W.; BARTOLI, J. F.; MANSUY, D. Manganese porphyrins covalently bound to silica and montmorillonite K10 as efficient catalysts for alkene and alkane oxidation by hydrogen peroxide. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol. 113 (1996); p. 343-353.

McCLEVERTY, J.; MEYER, T. Comprehensive Coordination Chemistry II. Vol. 5, 2nd ed. USA: Elsevier, 2005. 497. p.

McGARRIGLE, E. M.; GILHEANY, D. G. Chromium- and manganese-salen promoted epoxidation of alkenes. En: Chemical Reviews. Vol. 105 (2005); p. 1563-1601.

NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. Spectral database for organic compounds, national. SDBS;

http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng No. 6008 (N,N'-disalicylideneethylenediamine) (consultado 14 de septiembre, 2011)

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Propiedades termofísicas de sistemas fluidos. <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> (consultado 14 de septiembre, 2011)

PIAGGIO, P.; McMORN, P.; MURPHY, D.; BETHELL, D.; BULMAN, P.; HANCOCK, F.; SLY, C.; KERTON, O.; HUTCHINGS, G. Enantioselective Epoxidation of (Z)-Stilbene Using a Chiral Mn(III)-salen Complex: Effect of Immobilisation on MCM-41 on product selectivity. En: *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, Vol. 10 (2000); p. 2008-2015.

ROTHENBERG, G. *Catalysis: concepts and green applications*. Weinhei: Wiley-VCH, 2008. p. 1-10

SHAIKH, A.-A.; SIVARAM, S. Organic carbonates. En: *Chemical Review*. Vol. 96 (1996); p. 951-976.

SILVA, A.; FREIRE, C.; CASTRO, B. Modulation of the catalytic activity of manganese (III) salen complexes in the epoxidation of styrene: influence of the oxygen source. En: *New Journal of Chemistry*. Vol. 28 (2004); p. 253-260.

SILVERSTEIN, R.; WEBSTER, F.; KIEMLE, D. *Spectrometric identification of organic compounds*. 7th Ed. USA: JOHN WILEY & SONS, Inc. 2005. p. 142

SUN, J.; CHENG, W.; FAN, W.; WANG, Y.; MENG, Z.; ZHANG, S. Reusable and efficient polymer-supported task-specific ionic liquid catalyst for cycloaddition of epoxide with CO₂. En: *Catalysis Today*. Vol. 148 (2009); p. 361-367.

SUN, Y.-P. *Supercritical fluid technology in materials science and engineering*. New York: MARCEL DEKKER, Inc. 2002. p. 98-101

TAN, R.; YIN, D.; YU, N.; ZHAO, H.; YIN, D. Easily recyclable polymeric ionic liquid-functionalized chiral salen-Mn(III) complex for enantioselective epoxidation of styrene. En: *Journal Catalysis*. Vol. 263 (2009); p. 284-291

XIANG, D.; LIU, X.; SUN, J.; XIAO, F.-S.; SUN, J. A novel route for synthesis of styrene carbonate using styrene and CO₂ as substrates over basic resin R201 supported Au catalyst. En: *Catalysis Today*. Vol. 148 (2009); p. 383-388.

YIN, X.; MOSS, J. R. Recent developments in the activation of carbon dioxide by metal complexes. En: *Coordination Chemistry Reviews*. Vol. 181 (1999); p. 27–59

ANEXOS

Anexo A. Procedimiento de cuantificación de manganeso por EAA

A 10 mL de una solución patrón de 1.000 ppm de Mn se le adicionaron 4 mL de HNO₃ al 68 %, 2 mL de HCl al 30 % y se aforó a 100 mL con agua destilada. A partir de esta disolución de 100 ppm de Mn se prepararon las soluciones estándar que se indican en la siguiente tabla:

Preparación de soluciones estándar

Concentración del estándar de Mn (ppm)	Disolución de H ₃ BO ₃ / CsCl (mL)*	Disolución de 100 ppm Mn (mL)	Aforado con agua destilada (mL)
0,0	25	0,00	50
0,5	25	0,25	50
1,0	25	0,50	50
1,5	25	0,75	50
2,0	25	1,00	50
2,5	25	1,25	50

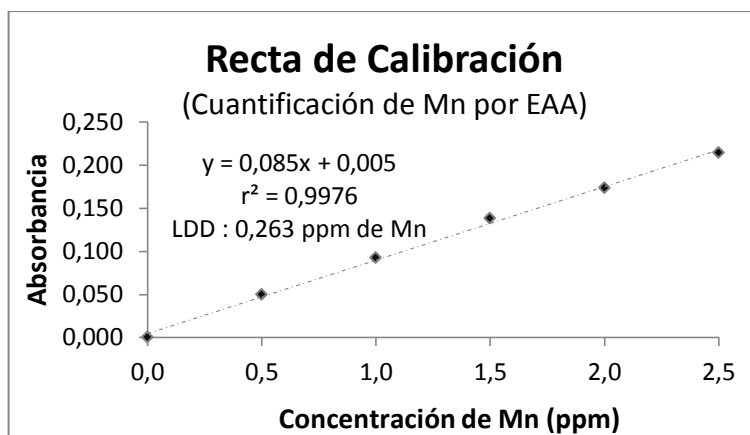
* Solución de 4 % de H₃BO₃ y 2 g/L CsCl en agua destilada, utilizada para evitar la ionización del metal.

Estas soluciones estándar se dejaron en reposo por una hora y se tomó su absorbancia a 279 nm en un espectrofotómetro de absorción atómica PerkinElmer® 2380. Los resultados se indican en la siguiente tabla:

Resultados de absorbancia de las soluciones estándar (recta de calibración)

Solución Estándar de Mn (ppm)	Absorbancia 1	Absorbancia 2	Absorbancia Promedio
0,0	0,000	0,000	0,000
0,5	0,047	0,052	0,050
1,0	0,094	0,091	0,093
1,5	0,137	0,139	0,138
2,0	0,176	0,171	0,174
2,5	0,215	0,214	0,215

La recta de calibración obtenida con los datos de la anterior tabla, fue la siguiente:



Los resultados para el cálculo de manganeso en los complejos se resumen en la siguiente tabla.

Resultados de cuantificación de manganeso

Muestra	Abs	[Manganeso] (ppm)	% de Mn (experimental)	% de Mn (teórico)	Error relativo
[Mn(salen)Cl]	0,143	1,622	14,745	15,403	4,3
[Mn(salen)Br]	0,134	1,516	12,635	13,696	7,7
[Mn(salen)I]	0,111	1,246	11,328	12,260	7,6

Anexo B. Preparación del agente oxidante iodosilbenceno

El iodosilbenceno se preparó adicionando lentamente 6,5 mL de NaOH 3 M a 4,6 mmol de diacetoxiodobenceno, bajo una agitación constante por 15 minutos. Culminado este tiempo, la mezcla dejó en reposo por 45 minutos. A continuación, el sólido formado se lavó 2 veces con porciones de 5 mL de agua destilada. Finalmente, la purificación se realizó macerando el sólido amarillo con 6,5 mL de cloroformo y se dejó secar por una noche.

Anexo C. Números de onda de las bandas en los espectros IR de ligante y complejos

$H_2salen_{(Teórico)}$: 2931, 2901, 2870, 2726, 2636, 1637, 1611, 1578, 1499, 1462, 1456, 1420, 1372, 1318, 1294, 1285, 1249, 1221, 1200, 1151, 1115, 1107, 1043, 1022, 982, 972, 937, 900, 874, 858, 775, 758, 750, 744, 648 cm^{-1}

$H_2salen_{(Experimental)}$: 3053, 3017, 2932, 2900, 2871, 2732, 2636, 1637, 1610, 1578, 1499, 1463, 1457, 1419, 1373, 1317, 1285, 1249, 1220, 1198, 1150, 1115, 1107, 1042, 1024, 980, 972, 937, 900, 876, 858, 774, 758, 749, 744, 650, 563, 487, 472 y 430 cm^{-1} .

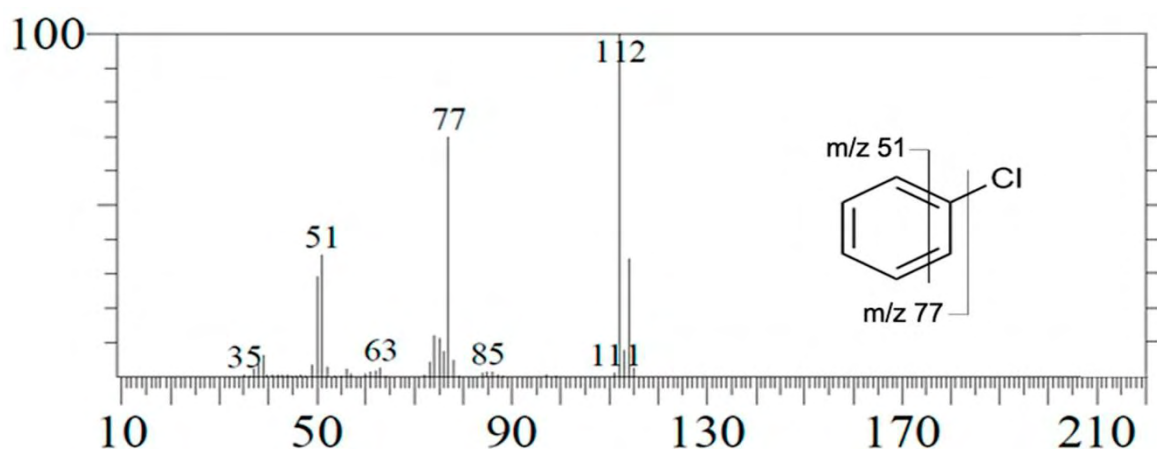
$[Mn(salen)Cl]_{(Experimental)}$: 3048, 3017, 2900, 2879, 2847, 2781, 2650, 1635, 1620, 1598, 1531, 1491, 1462, 1446, 1399, 1348, 1326, 1288, 1244, 1216, 1198, 1182, 1146, 1129, 1118, 1099, 1047, 1021, 1011, 976, 944, 932, 904, 886, 847, 776, 758, 747, 735, 638, 620, 589, 566, 558, 499, 449, 432 y 413 cm^{-1} .

$[Mn(salen)Br]_{(Experimental)}$: 3048, 3017, 2949, 2900, 2878, 2780, 2651, 1636, 1622, 1598, 1532, 1491, 1463, 1447, 1400, 1349, 1326, 1288, 1244, 1216, 1198, 1182, 1145, 1129, 1120, 1107, 1048, 1024, 1011, 976, 944, 933, 904, 868, 849, 777, 759, 747, 734, 639, 622, 588, 567, 559, 499, 449, 432 y 413 cm^{-1} .

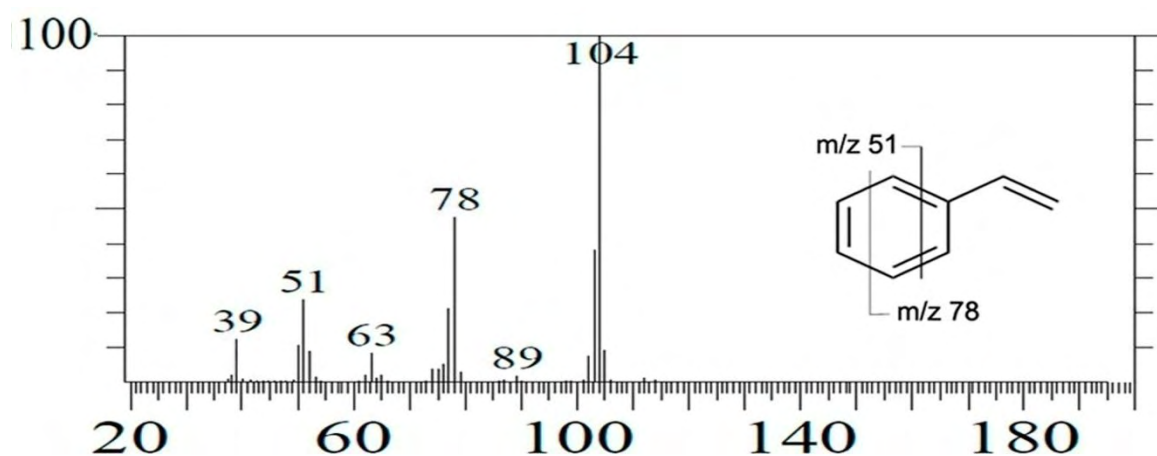
$[Mn(salen)I]_{(Experimental)}$: 3048, 3017, 2954, 2898, 2876, 2780, 2651, 1638, 1622, 1596, 1531, 1493, 1464, 1443, 1399, 1348, 1327, 1288, 1247, 1216, 1199, 1182, 1147, 1129, 1120, 1103, 1046, 1021, 1012, 976, 945, 930, 904, 863, 848, 801, 775, 758, 736, 626, 590, 559, 526, 494, 468, 458, 432 y 411 cm^{-1} .

Anexo D. Espectros de masas de los productos identificados en los ensayos catalíticos

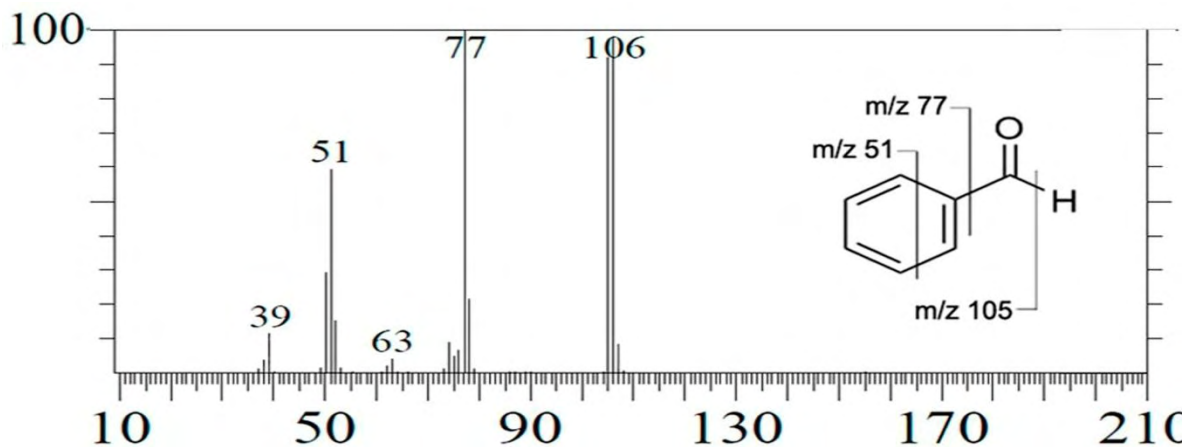
Picos 1 y 1' – Clorobenceno (*estándar interno*): En el espectro de masas correspondiente a los picos 1 y 1' se evidenció un pico m/z 112 asignado al ion molecular del compuesto clorobenceno, con picos isotópicos de m/z 113 (8,83 %) y m/z 114 (38,7 %). Las abundancias relativas fueron cercanas a las calculadas teóricamente 6,747 y 31,9, respectivamente. Los picos m/z 77 y 51 se asignaron respectivamente a los iones fragmento $C_6H_5^+$ y $C_4H_3^+$.



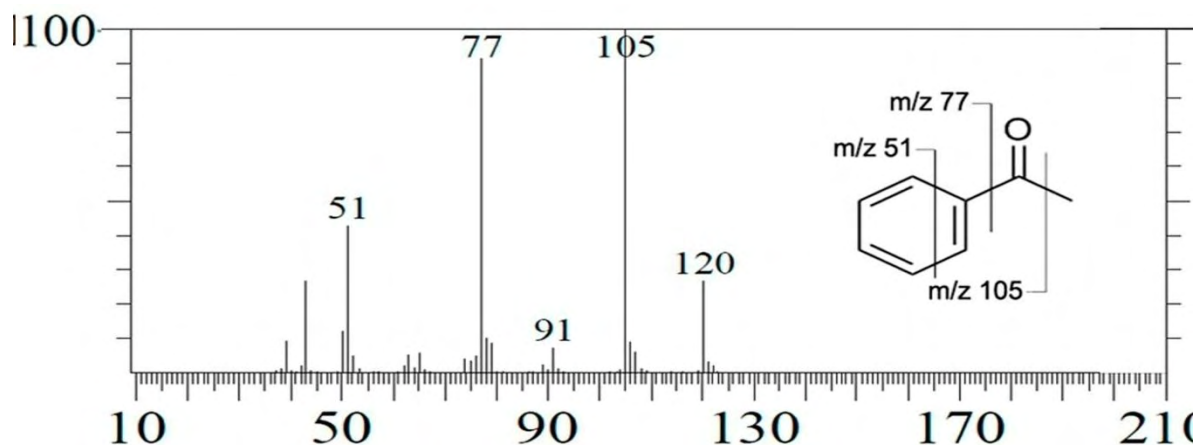
Picos 2 y 2' – Estireno (*sustrato*): En el espectro de masas correspondiente a los picos 2 y 2' se evidenció un pico m/z 104 asignado al ion molecular del compuesto estireno, este presentó un pico isotópico de m/z 105 (9,17 %). La abundancia relativa fue cercana a las calculada teóricamente 9,016%. Los picos m/z 78, 51 y 39 se asignaron respectivamente a los iones fragmento $C_6H_6^+$, $C_4H_3^+$ y $C_3H_3^+$.



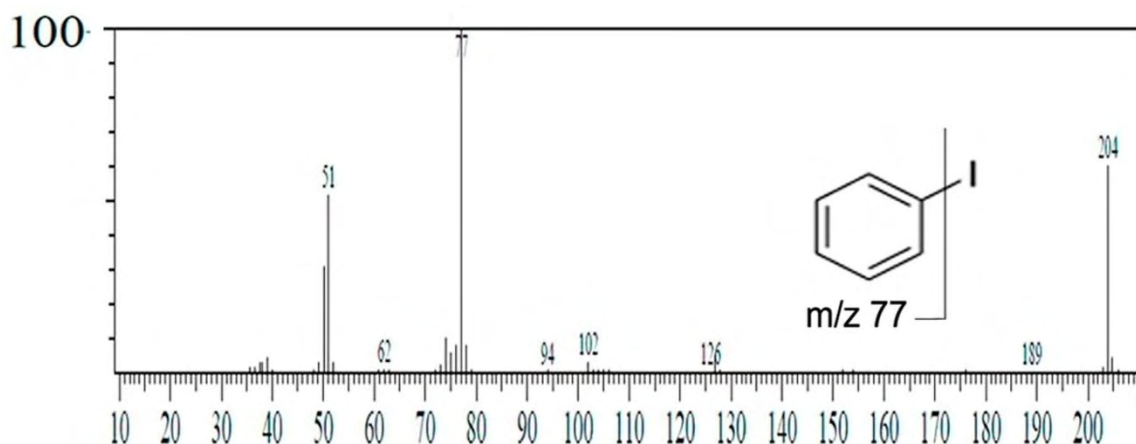
Picos 3 y 3' – Benzaldehído: En el espectro de masas correspondiente a los picos 3 y 3' se evidenció un pico m/z 106 asignado al ion molecular del compuesto benzaldehído, con un pico isotópico de m/z 107 (8,57 %). La abundancia relativa fue cercana a la calculada teóricamente 7,914 %. Los picos m/z 105, 77 y 51 se asignaron respectivamente a los iones fragmento $C_7H_5O^+$, $C_6H_6^+$ y $C_4H_3^+$.



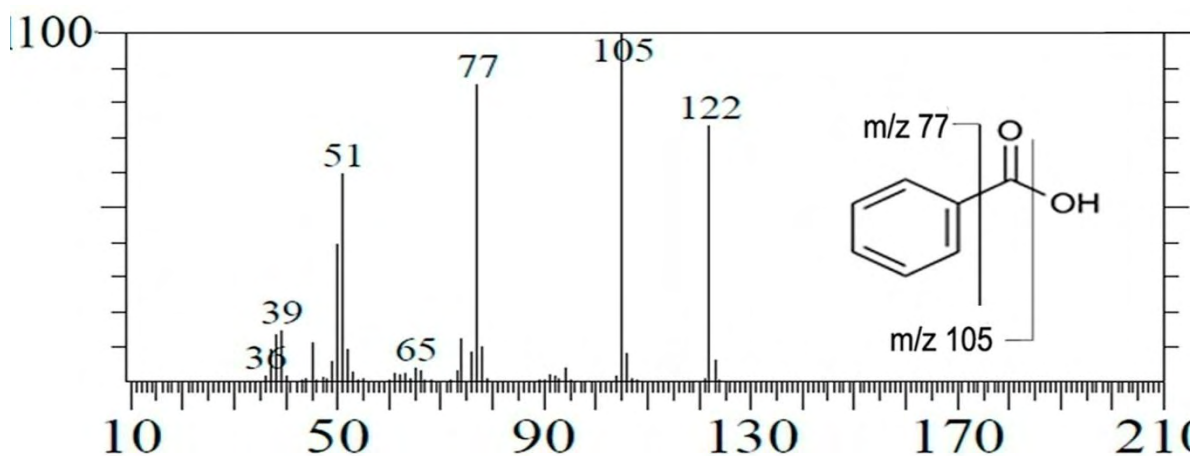
Picos 4 y 5' – Fenil-metilcetona: En el espectro de masas correspondiente a los picos 4 y 5' se evidenció un pico m/z 120 asignado al ion molecular del compuesto fenil-metilcetona, con un pico isotópico de m/z 121 (9,731 %). La abundancia relativa fue cercana a las calculada teóricamente 9,036 %. Los picos m/z 105, 77 y 51 se asignaron respectivamente a los iones fragmento $C_7H_5O^+$, $C_6H_6^+$ y $C_4H_3^+$.



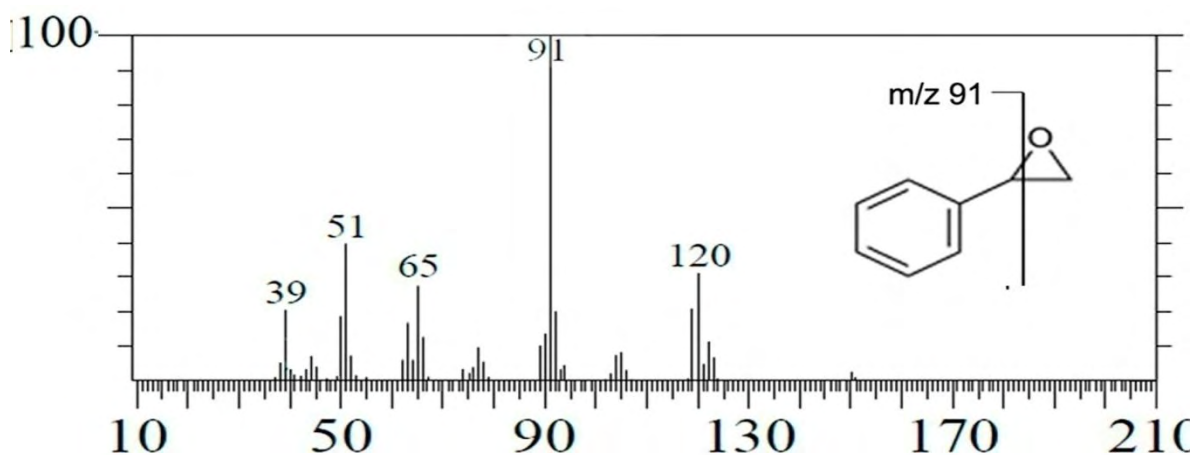
Pico 4' - Iodobenceno: En el espectro de masas correspondiente al pico 4' se evidenció un pico m/z 204 asignado al ion molecular del compuesto iodobenceno, con un pico isotópico de m/z 123 (4,11 %). El pico m/z 77 se asignó al ión fragmento $C_6H_5^+$.



Pico 5 - Ácido Benzoico: En el espectro de masas correspondiente al pico 5 se evidenció un pico m/z 122 asignado al ion molecular del compuesto ácido benzoico, con un pico isotópico de m/z 123 (7,41 %). La abundancia relativa fue cercana a la calculada teóricamente 7,914 %. Los picos m/z 105 y 77 se asignaron respectivamente a los iones fragmento $C_7H_5O^+$ y $C_6H_5^+$.



Pico 6 y 6' - Epóxido de estireno: En el espectro de masas correspondiente a los picos 6 y 6' se evidenció un pico m/z 120 asignado al ion molecular del compuesto óxido de estireno, con un pico isotópico de m/z 121 (6,20 %). La abundancia relativa fue cercana a la calculada teóricamente 7,914 %, respectivamente. Los picos m/z 119 y 91 se asignaron respectivamente a los iones fragmento $C_8H_7O^+$ y $C_7H_6^+$.



Pico 7 - 1-fenil-1,2-etanodiol: En el espectro de masas correspondiente al pico 7 se evidenció un pico m/z 138 asignado al ion molecular del compuesto 1-fenil-1,2-etanodiol, con los picos isotópicos de m/z 139 (9,45 %) y m/z 140 (1,84 %). Las abundancias relativas fueron cercanas a las calculadas teóricamente 9,086 y 0,08, respectivamente. Los picos m/z 107 y 77 se asignaron respectivamente a los iones fragmento $C_7H_7O^+$ y $C_6H_5^+$. El pico m/z 79 puede ser debido a una transposición de hidrógenos al anillo aromático generando un ion $[C_6H_5 + 2H]^+$.

