

SÍNTESIS E INMOVILIZACIÓN DE COMPLEJOS
SALEN-Mn(III) EN UNA ARCILLA COLOMBIANA PILARIZADA CON ALUMINIO Y
SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE EPOXIDACIÓN DE
CICLOHEXENO

JHOANA PATRICIA MONTENEGRO

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2011

SÍNTESIS E INMOVILIZACIÓN DE COMPLEJOS
SALEN-Mn(III) EN UNA ARCILLA COLOMBIANA PILARIZADA CON ALUMINIO Y
SU EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE EPOXIDACIÓN DE
CICLOHEXENO

JHOANA PATRICIA MONTENEGRO

Requisito parcial para obtener el título de Químico

Directora
Sonia Ximena Delgado
Magister en Ciencias Químicas

Codirector
Alfonso Ramírez
Doctor en Química Aplicada

UNIVERSIDAD DE NARIÑO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
SAN JUAN DE PASTO
2011

Las ideas y conclusiones aportadas en el presente trabajo de grado son responsabilidad exclusiva de los autores.

Artículo 1° del acuerdo No 324 del 11 de Octubre de 1966, emanado del Honorable Consejo Superior de la Universidad de Nariño.

Nota de Aceptación

Director

Jurado

Jurado

San Juan de Pasto, Noviembre de 2011

Dedicatoria

A Dios por estar siempre iluminando y guiando mi vida.
A mis padres por su amor, apoyo incondicional y comprensión en todos los momentos de mi carrera.
A mi hermoso hijo Davincho quien ha sido siempre mi motor de lucha y superación. Mi inspirador de alegría, ternura y amor.
A mi esposo Jhon Jairo quien estuvo a mi lado siempre apoyándome, colaborándome y consintiéndome siempre.
A mi hermano Wilmer por su apoyo en momentos difíciles y su valiosa amistad
A todos mis compañeros del GIMFC, con quienes disfruté de momentos inolvidables. Gracias por su colaboración y por su gran amistad
Mil y mil gracias...

AGRADECIMIENTOS

La autora expresa sus agradecimientos a:

La Vicerrectoria de Investigaciones, Postgrados y Relaciones Internacionales de la Universidad de Nariño (VIPRI), por brindar el soporte financiero para esta investigación.

Al Grupo de Investigación en Materiales Funcionales y Catálisis de la Universidad de Nariño, a la profesora Ximena Delgado y Alejandro Galeano por su dirección y asesoría en el estudio realizado.

Al Grupo de Investigación de Catálisis de la Universidad del Cauca, en especial a su director, el profesor Alfonso Ramírez, por su codirección y por su contribución en el desarrollo experimental de este trabajo.

A la Universidad de Nariño y en especial al Departamento de Química por permitir la formación de profesionales de alta calidad, excelencia y competencia.

Al personal de los laboratorios especializados de la Universidad de Nariño, Universidad del Valle, por permitir realizar los análisis de caracterización fisicoquímica requeridos en este trabajo.

A la Dra. Carolina Pazos Zarama y evaluadores por el tiempo dedicado a la revisión de este trabajo y sus valiosos aportes.

A todas las personas que me apoyaron, me brindaron su amistad y que contribuyeron en la consecución de esta meta alcanzada.

RESUMEN

En este trabajo se estudió la modificación de una esmectita colombiana con dos complejos base de Schiff-Mn (III) o también conocidos como complejos SALEN Mn(III), se evaluaron los efectos de la estructura del sustituyente intercalado en la arcilla. Para ello se sintetizaron dos complejos de coordinación: SALET-Mn y SALFEN-Mn, los cuales fueron caracterizados mediante diferentes técnicas espectroscópicas tales como Espectroscopia Ultravioleta-visible (UV-Vis), Espectroscopia Infrarroja (FTIR) y Resonancia Magnética Nuclear (^1H -RMN y ^{13}C -RMN). Los resultados de síntesis muestran altos porcentajes de rendimiento (80-95%) y sus análisis espectroscópicos permitieron la completa elucidación estructural de los mismos.

Además se probaron tres métodos de inserción del complejo dentro de la arcilla; Adsorción directa del complejo en la arcilla pilarizada (método A), Intercambio iónico y formación *in situ* del complejo por adsorción del ligante en la arcilla pilarizada (método B) e intercalación/encapsulación simultánea del complejo sobre la arcilla cruda (método C). Los sólidos así obtenidos se caracterizaron por Análisis Químico Elemental por Absorción Atómica (AA), Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC), Espectroscopia Infrarroja (FTIR) y Difracción de Rayos X (DRX-polvo).

Entre los resultados más relevantes se destaca que la modificación de la arcilla utilizando el complejo SALET-Mn por el método C, permitió la expansión de las láminas de la esmectita alcanzando un espaciado basal de 27,60 Å con el 36% de fracción de carga compensada con respecto a la CIC, mientras que utilizando el complejo SALFEN-Mn, los métodos A y C, permitieron expandir la fase interlamina de la arcilla a 18,03 Å con el 60-70% de fracción de carga compensada, facilitando notoriamente el acceso de las moléculas reactivas a los sitios activos del catalizador, otorgándoles aplicaciones potenciales como catalizadores soportados.

Los sólidos obtenidos se evaluaron en la reacción de epoxidación de ciclohexeno, obteniendo buenos resultados en el porcentaje de conversión (60-99%) y selectividad (82-99%) para la mayoría de los catalizadores. Además se evidenció un mayor incremento de estos parámetros utilizando el complejo SALFEN, lo que sugiere que el sustituyente en el puente diimina juega un papel importante en este tipo de reacciones.

ABSTRACT

In this work was studied the modification of a colombian smectite used two manganese (III) Schiff base complexes or also known as Mn(III)-Salen complexes. It was evaluated the effects of structure of the substituent intercalated into the clay. For this purpose, two coordination complexes were synthesized: SALET-Mn and SALFEN-Mn, which were characterized using various spectroscopic techniques such as UV-visible spectroscopy (UV-Vis), Infrared Spectroscopy (FTIR) and Nuclear Magnetic Resonance ($^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$). The synthesis of Mn(III)-Salen complexes show high yield (80-95%) and the spectroscopic analysis allowed the complete structural elucidation of them.

In the process of insertion of the complex into the clay were tested three methods: the direct adsorption of the complex into the pillared clay (method A), the Ion exchange and formation *in situ* of complex by ligand adsorption on the pillared clay (method B) and simultaneous intercalation/ encapsulation of the complex on the raw clay (Method C). The solids obtained were characterized by elemental chemical analysis by Atomic Absorption (AA), Cation Exchange Capacity (CEC), infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD-powder).

The analysis of the results of the structural properties of modified clay show that the modification of clay using the Salet-Mn complex by method C, allowed the major "swelling" of smectite reached a basal spacing of 27.60 Å corresponding for 36% of compensated charge fraction respect to the CIC, while, using the SALFEN-Mn complex, the methods A and C, allowed to expand the interlayer space to 18.03 Å corresponding for 60-70% of compensated charge fraction. This remarkable increasing of interlayer space offer more easy intake of reactive molecules to the active catalytic sites and giving potential applications as supported catalysts.

The solids obtained were evaluated in the reaction of epoxidation of cyclohexene obtaining good results in the conversion (60-99%) and selectivity(82-99%) rate for most of the catalysts. It remarkable, a greater increase of these parameters using the SALFEN complex, suggesting that the substituent in the diimine bridge plays an important role in the epoxidation reaction.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCION	18
1. OBJETIVOS	21
1.1 OBJETIVO GENERAL	21
1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	21
2. ESTADO DEL ARTE	22
2.1 ANTECEDENTES	22
2.2 CONSIDERACIONES TEÓRICAS	25
2.2.1 Arcillas.....	25
2.2.1.1 Estructura de las arcillas.	25
2.2.1.2 Pilarización de arcillas.....	29
2.2.2 Complejos SALEN como catalizadores	30
2.2.3 Catalizadores sólidos	31
2.2.3.1 Catalizadores soportados.....	32
2.2.3.2 Inmovilización de complejos SALEN-Mn(III) en arcillas	35
2.2.4 Epoxidación de olefinas	36
2.2.5 Caracterización fisicoquímica de ligantes y complejos metálicos.....	37
2.2.5.1 Espectroscopia de Absorción Atómica (AA)	37
2.2.5.2 Espectroscopia infrarroja (FTIR)	37
2.2.5.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	38

2.2.6 Caracterización fisicoquímica de arcillas.....	39
2.2.6.1 Capacidad de intercambio catiónico (CIC)	39
2.2.6.2 Análisis químico elemental por absorción atómica (AA).....	39
2.2.6.3 Difracción de rayos X (DRX)	40
2.2.6.4 Determinación de la superficie específica (BET).....	40
2.2.6.5 Análisis térmico	41
3. METODOLOGIA.....	42
3.1 SELECCIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA	42
3.2 PURIFICACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA	42
3.3 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	43
3.3.1 Síntesis de los complejos base de Schiff tipo SALEN-Mn (III).	43
3.3.1.1 Síntesis de cloruro-[N,N'-bis(3,5-di-terc-butilsalicilaldehído) etilendiiminato] Manganeseo (III) abreviado como SALET-Mn	43
3.3.1.2 Síntesis de cloruro-[N,N'-bis(3,5-di-terc-butilsalicilaldehído)fenilendiiminato] manganeseo(III), abreviado como SALFEN-Mn.....	45
3.3.2 Inmovilización de los complejos Tipo SALEN-Mn(III) sobre las Arcillas pilarizadas con Aluminio.....	45
3.3.2.1 Método A: Adsorción directa de los complejos sobre las arcillas previamente intercaladas/pilarizadas con aluminio	46
3.3.2.2 Método B: Intercalación-pilarización convencional de las arcillas con Al, intercambio iónico con MnCl ₂ ·4H ₂ O, seguido de formación in-situ del complejo por adsorción del ligante tipo SALEN bajo condiciones de reflujo.....	46
3.3.2.3 Método C: Intercalación/encapsulación simultánea de los mismos complejos sobre las arcillas crudas seguida de calcinación a 200°C.....	47
3.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS MATERIALES OBTENIDOS.....	48
4. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA DE LIGANTES Y COMPLEJOS SALEN-Mn (III).....	49

4.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)	49
4.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)	51
4.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	55
5. CARACTERIZACION FISICOQUÍMICA DE LOS SÓLIDOS MODIFICADOS..	60
5.1 ANÁLISIS ELEMENTAL POR ABSORCIÓN ATÓMICA (AA)	60
5.2 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC)	62
5.3 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)	64
5.4 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	66
5. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS EN LA REACCIÓN DE EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS.....	70
CONCLUSIONES.....	72
RECOMENDACIONES	73
PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN	74
BIBLIOGRAFIA	75
ANEXOS	80

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Representación esquemática de las capas tetraédricas (superior) y octaédrica (inferior)	26
Figura 2. Representación planar de las cadenas de tetraedros (izquierda) y el efecto de la sustitución isomórfica de un átomo de Si por Al (derecha)	26
Figura 3. Estructura de una montmorillonita	28
Figura 4. Esquemas de: a) estructura esmectita y b) estructura pilarizada; c) A-unidad laminar de la esmectita; B-superficie interna; C-unidad del pilar; D- espacio interlaminar; E- distancia lateral (interpilar); F- grupo funcional.	30
Figura 5. Preparación de ligantes SALEN y numeración de su fragmento fenólico	31
Figura 6. Complejos tipo SALEN-Mn (III). a. SALET-Mn b. SALFEN-Mn	43
Figura 7. Síntesis del complejo SALET-Mn	44
Figura 8. Síntesis del complejo SALFEN-Mn	45
Figura 9. Método A, Adsorción directa del complejo SALET-Mn (o SALFEN-Mn) sobre la Al-BVC	46
Figura 10. Método B, Intercalación-pilarización convencional de las arcillas con Al, intercambio iónico con $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, seguido de formación in-situ del complejo por adsorción del ligante tipo SALEN bajo condiciones de reflujo	47
Figura 11. Método C, Simultánea intercalación/encapsulación del complejo SALET-Mn (o SALFEN-Mn) en Al-BVC	48
Figura 12. Espectros UV-vis. (a) H_2 -SALET; (b) SALET-Mn	50
Figura 13. Espectros UV-vis. (a) H_2 -SALFEN, (b) Mn-SALFEN	50

Figura 14. Espectros FTIR. (a) H ₂ -SALET; (b) Mn-SALET	52
Figura 15. Espectros FTIR. Ligante y Complejo SALFEN	53
Figura 16. RMN- ¹ H. Ligante H ₂ -SALET	56
Figura 17. Efectos desprotectores de los hidrógenos en un anillo aromático	58
Figura 18. RMN- ¹³ C. Ligante H ₂ -SALET	59
Figura 19. RMN- ¹ H. Ligante H ₂ -SALFEN	60
Figura 20. RMN- ¹³ C. Ligante H ₂ -SALFEN	61
Figura 21. FTIR para el complejo SALET-Mn libre y modificado por las tres metodologías de inserción	65
Figura 22. FTIR para el complejo SALFEN-Mn libre y modificado por las tres metodologías de inserción	66
Figura 23. Difractograma de la muestra de la arcilla natural	68
Figura 24. Patrones DRX para la esmectita modificada con el complejo SALET-Mn	69
Figura 25. Patrones DRX para la esmectita modificada con el complejo SALFEN-Mn	70
Figura 26. Reacción de epoxidación de ciclohexeno con peróxido de hidrógeno	71

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Posición de las principales bandas de vibración IR de ligantes SALEN	54
Tabla 2. Posición de las bandas de vibración características de complejos SALEN	54
Tabla 3. Análisis químico elemental por AA para la arcilla natural y sólidos modificados	61
Tabla 4. Capacidad de intercambio catiónico inicial (CIC) y residual (CIC _{res})	63
Tabla 5. Patrones de difracción de los minerales arcillosos	67
Tabla 6. Resultados epoxidación de ciclohexeno catalizada por complejos SALEN-Mn(III) en fase homogénea y heterogénea	71

LISTA DE ABREVIATURAS

m-CPBA/NMO	Ácido m-cloroperoxibenzoico/N-metilmorfolina
PILCs	Arcillas pilarizadas
BVC	Bentonita del Valle del Cauca
BVC-Al	Bentonita del Valle del Cauca pilarizada con Al
CIC	Capacidad de intercambio catiónico
CICres	Capacidad de intercambio catiónico residual
CA	Carbón activado
SALET-Mn	Cloruro-[N,N'-bis(3,5-ditercbutilsalicilaldehído)etilendiiminato] Manganeso (III)
SALFEN-Mn	Cloruro-[N,N'-bis(3,5-itercbutilsalicilaldehído)fenilendiiminato] manganeso(III)
VOCs	Compuestos orgánicos volátiles
DRX	Difracción de rayos X
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
AA	Espectroscopia de absorción atómica
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier
ICPS	Espectroscopia de plasma inductivamente acoplada
UV-vis	Espectroscopia ultravioleta visible
ee	Excesos enantioméricos
XRF	Fluorescencia de rayos X
GIMFC	Grupo de investigaciones en materiales funcionales y catálisis
SEM-EDAX	Microscopia electrónica de barrido acoplada a una microsonda de rayos X
meq	miliequivalentes
¹³ C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono 13
¹ H-RMN	Resonancia magnética nuclear protónica
SIB	Ship in a bottle
MCM	Mobil Crystalline Material
PhIO	Yodosilbenceno

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Cromatogramas de gases de la evaluación catalítica en la reacción de epoxidación de ciclohexeno

INTRODUCCION

En los últimos años, la industria química ha desarrollado un interés creciente en la utilización de catalizadores sólidos¹. Esto es, la transformación de catalizadores eficientes en fase homogénea hacia sistemas catalíticos que pueden ser fácilmente separados de la mezcla de reacción y reutilizados sin pérdida significativa de actividad y selectividad, conlleva un enorme interés tanto en el desarrollo tecnológico como en las repercusiones en materia de protección ambiental.

Se conoce que algunos complejos tipo base de Schiff-Mn (III), en combinación con diferentes agentes oxidantes, catalizan exitosamente la epoxidación de olefinas.^{2,3} La inmovilización del catalizador dentro de una fase sólida es una ruta de obtención de los catalizadores sólidos que ha tenido gran interés recientemente por sus ventajas en cuanto a la facilidad de separación del catalizador del medio de reacción⁴, a que pueden ser reutilizados con mayor facilidad y conservar en muy buena medida la eficiencia catalítica que caracteriza a los complejos originales⁵. En particular, el uso del método de “heterogenización” dentro de matrices inorgánicas de complejos metálicos catalíticamente activos ha mostrado alta selectividad y estabilidad de los complejos de coordinación en comparación con los catalizadores en fase homogénea.

Entre los soportes utilizados para la inmovilización de las especies activas se ha empleado exitosamente las arcillas tipo esmectita⁶. En estos materiales la inmovilización ocurre por encapsulación de sustancias catiónicas que son introducidas en un sistema pilarizado con el objeto de impedir su pérdida, para

¹ ROMERO, M.D, *et al.* Epoxidation of cyclohexene over basic mixed oxides derived from hydrotalcite materials: Activating agent, solvent and catalyst reutilization. En: *Microporous and Mesoporous Materials*. Agosto, 2008. vol 111, p. 243–253.

² KÚZNIARSKA, Iwona, *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*. Agosto, 2007. vol 278, p. 82-91.

³ CARDOSO, Beatriz, *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*. Septiembre, 2005. vol 86, p. 295–302.

⁴ SILVA, Ana Rosa, *et al.* Manganese(III) Salen complexes anchored onto activated carbon as heterogeneous catalysts for the epoxidation of olefins. En: *Microporous and Mesoporous Materials*. Diciembre, 2004. vol 68, p. 83–89.

⁵ ROMERO, M.D, *et al.* Epoxidation of cyclohexene over basic mixed oxides derived from hydrotalcite materials: Activating agent, solvent and catalyst reutilization. En: *Microporous and Mesoporous Materials*. Agosto, 2008. vol 111, p. 243–253.

⁶ ZHAO, Y.X; DING, M.Y and CHEN, D.P. Adsorption properties of mesoporous silicas for organic pollutants in water. En: *Analytica Chimica Acta*. Mayo, 2005. vol 542, p. 193-198.

protegerlos de la reacción con otros compuestos presentes al interactuar con medios fluidos o también para impedir que sufran reacciones de oxidación debido a la luz o al oxígeno. Las arcillas pilarizadas son obtenidas por un proceso de intercambio iónico entre los cationes interlaminares del material arcilloso y los polioxocaciones inorgánicas voluminosas derivados de la hidrólisis de cationes polivalentes (Al^{3+} , Zr^{4+} , Cr^{+3} , etc.). Por tratamiento térmico, estas especies poliméricas son transformadas en óxidos del metal correspondiente denominados pilares, que confieren a la arcilla buena estabilidad térmica, porosidad permanente y acceso a los sitios ácidos⁷.

En la medida en que se ha reportado que la actividad catalítica de los complejos SALEN-Mn(III) en la epoxidación de olefinas depende fuertemente de los efectos electrónicos, de tamaño y naturaleza de los sustituyentes presentes tanto en el fragmento diamina como en el fragmento aldehído, es de gran importancia establecer el peso relativo que puede presentar esta variable sobre el desempeño de estos complejos cuando son inmovilizados en una arcilla tipo bentonita pilarizada. Igualmente, es importante establecer cual es el efecto de la estrategia de inmovilización empleada para depositar los complejos en la matriz inorgánica, sobre la actividad y estabilidad de los sólidos resultantes.

Los dos complejos SALEN Mn (III) sintetizados se escogieron debido a que estudios anteriores⁸ han establecido que grupos voluminosos en las posiciones 3,3' de los ligantes SALEN pueden modificar significativamente la actividad de sus complejos con Mn, especialmente para aplicaciones enantioselectivas. Además se sugiere, que los grupos *tert*-butilo en los catalizadores de Jacobsen (tipo SALEN-Mn(III)) pueden limitar la formación de dímeros tipo μ -oxo inactivos de los complejos y así dar lugar a una mayor concentración efectiva en solución del complejo en su forma catalíticamente activa, comparada con la de otros complejos SALEN-Mn menos voluminosos⁹. Las propiedades catalíticas de los complejos SALEN-Mn también están modulados por la presencia de sustituyentes en el puente diimina (posición 8)¹⁰. Los resultados de algunos reportes¹¹ sugieren que posiblemente un complejo con un grupo fenilo penetre más en las estructuras microporosas, lo que puede explicarse por su mayor planaridad en comparación

⁷ NEWMAN, A and BROWN, G. The chemical constitution of clays. Chemistry of clays and clay minerals. Londres: Newman, A.C.D, 1987. 293-296 p.

⁸ PALUCKY, Michael, *et al.* The Mechanistic Basis for Electronic Effects on Enantioselectivity in the (Salen)Mn(III)-Catalyzed Epoxidation Reaction. En: Journal of the American Chemical Society. 1998. vol 120, p. 948-954.

⁹ McGARRIGLE. E. M. and GILHEANY. D.G. Chromium and Manganese Salen Promoted Epoxidation of Alkenes. En: Chemical Reviews. Abril, 2005. vol 105 no 5, p. 1563-1602.

¹⁰ BALEIZAO, Carlos and GARCIA, Hermenegildo. Chiral Salen Complexes: An overview to Recoverable and Reusable Homogeneous and heterogeneous Catalysts. En: Chemical Reviews. American Chemical Society. 2006. vol 106, p. 3987-4043.

¹¹ ROMERO, M.D, *et al.* Op. cit., p. 243-253.

con un complejo conteniendo un grupo ciclohexano en esa posición. Otro estudio¹² también ha mostrado, que los complejos con un grupo fenilo presentan un incremento dramático en la actividad catalítica comparado con un complejo sin sustituyente en el puente etano. Este hallazgo sugiere que una estructura más plana, como la otorgada por los sustituyentes aromáticos puede conllevar a una mayor actividad catalítica. Además, los efectos electrónicos del sustituyente aromático y su conjugación al parecer juegan un papel importante en la optimización de la actividad de este tipo de complejos.

Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores, el presente trabajo centra su atención en la modificación con complejos SALEN-Mn(III) de una bentonita proveniente del Valle del Cauca (BVC), con el fin de obtener materiales expandidos con alta estabilidad química del metal y alta actividad del mismo en la reacción de epoxidación de ciclohexeno con peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

¹² DOCTROW, Susan R, *et al.* Salen-Manganese Complexes as Catalytic Scavengers of Hydrogen Peroxide and Cytoprotective Agents: Structure-Activity Relationship Studies. En: Journal of Medicinal Chemistry. 2002. vol 45 no. 20, p. 4549-4558.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar dos complejos tipo SALEN-Mn(III) e Inmovilizarlos en una bentonita cálcica de origen colombiano y evaluar la actividad de los catalizadores obtenidos en la epoxidación de ciclohexeno

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

➤ Sintetizar los ligantes H₂-SALET, H₂-SALFEN y los complejos SALET-Mn, SALFEN-Mn y caracterizarlos mediante técnicas espectroscópicas: Ultravioleta visible (UV-Vis), infrarroja (FTIR), absorción atómica (AA) y resonancia magnética nuclear protónica y de carbono 13 (¹H- y ¹³C-RMN)

➤ Inmovilizar los complejos sintetizados en una bentonita cálcica proveniente del Valle del Cauca, mediante tres metodologías: A) Adsorción directa de los complejos tipo base de Schiff-Mn (III), sobre la arcilla previamente intercalada/pilarizada con aluminio, B) Pilarización de la arcilla con aluminio e intercambio iónico con MnCl₂.4H₂O, seguido de formación *in-situ* del complejo por adsorción del ligante tipo SALEN bajo condiciones de reflujo, e C) Intercalación/encapsulación simultánea de los mismos complejos sobre la arcilla cruda, seguida de calcinación a 200°C.

➤ Caracterizar fisicoquímicamente los materiales mediante: Análisis químico elemental por espectroscopia de absorción atómica (AA), capacidad de intercambio catiónico (CIC), espectroscopia infrarroja (FTIR) y difracción de rayos X en polvo (DRX).

➤ Evaluar la actividad de los catalizadores obtenidos en la epoxidación de ciclohexeno con peróxido de hidrógeno (H₂O₂), tanto en fase homogénea en el caso directo de los complejos, como en fase heterogénea para los sólidos, bajo las mismas condiciones de reacción.

2. ESTADO DEL ARTE

2.1 ANTECEDENTES

Los sistemas de encapsulación de complejos metálicos sobre sólidos inorgánicos suscitan gran interés, debido a la posibilidad de obtener estructuras estables con potenciales aplicaciones, principalmente en el área de la catálisis. Sin embargo, el empleo de arcillas pilarizadas como soportes de compuestos organometálicos se encuentra aún escasamente documentada, en contraste con otros aluminosilicatos y zeolitas.

En trabajos anteriores¹³, se ha comprobado la eficiencia de un catalizador soportado en arcillas tipo montmorillonita modificadas con los complejos SALEN-Mn(III), utilizando una amplia gama de alquenos con enantioselectividades comparables a las de sus homólogos en fase homogénea.

Hasta el momento, los complejos SALEN-Mn(III) se han preparado principalmente para su aplicación como catalizadores en fase homogénea en la epoxidación de algunos alquenos sin funcionalizar, usando iodosilbenceno, hipoclorito de sodio, peróxido de hidrógeno, o alquilhidroperóxidos como agentes oxidantes.

Recientemente, la heterogenización de tales complejos está recibiendo gran atención y se han reportado varias aproximaciones a la inmovilización de complejos tipo SALEN-Mn(III) quirales sobre sólidos inorgánicos tales como silica, zeolitas, atrapamiento físico en membranas de polidimetilsiloxano, polímeros soportados, arcillas y carbón activado¹⁴. Estos materiales porosos presentan la posibilidad de recibir complejos moleculares de gran tamaño sin perturbar apreciablemente la estructura de los complejos, por lo cual es interesante su uso como soportes en la preparación de catalizadores sólidos.

DU, X.D. and YU, X.D.¹⁵, estudiaron la epoxidación selectiva de olefinas sin funcionalizar, catalizada por complejos tipo base de Schiff-Mn(III), modificando un sustituyente presente en la estructura como H, Cl, Br, NO₂, CH₃ u OCH₃. Los resultados mostraron que son catalizadores efectivos en la epoxidación de olefinas, cuando el sustituyente es Cl o Br la eficiencia catalítica fue mayor,

¹³ KURESHY, R.I, *et al.* Immobilization of diatonic Mn(III) Salen in the interlayers of montmorillonite clay for enantioselective epoxidation of nonfunctionalized alkenes. En: *Catalysis Letters*. 2003. vol 91, p. 207-210.

¹⁴ KÚZNIARSKA, Iwona, *et al.* Op. cit., p. 82-91

¹⁵ DU, Xiang-Dong and YU, Xian-Da. Selective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by unsymmetric Mn(III)-Schiff base complexes. En: *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Mayo, 1997. vol 126, p. 109-113.

cuando tenía grupos electroatrayentes (NO₂) o electrodonantes (OCH₃) se redujo esta actividad.

GBERY, G.; ZSIGMOND, A. and BALKUS, K.¹⁶, presentaron el primer ejemplo de un complejo metálico tipo SALEN- Mn atrapado en una zeolita MCM-22, el cual exhibió una actividad y enantioselectividad enormemente mejorada. Además, los resultados fomentaron posteriores investigaciones acerca de reacciones de oxidación asimétrica catalizada con este sistema.

CHOUDARY B.M, *et al.*¹⁷, prepararon catalizadores anclados en silica gel por enlaces covalentes para la epoxidación asimétrica de alquenos, mostrando mejores resultados comparados con su complejo homólogo en fase homogénea.

SILVA. Ana Rosa, *et al.*¹⁸, Inmovilizaron complejos tipo base de Schiff-Mn(III) sobre carbón activado (CA), evaluaron la eficiencia catalítica en epoxidación de alquenos. Sintetizaron dos catalizadores SALEN-Mn quirales con el mismo fragmento aldehído y grupo diamina diferente, denominados: (1R,2R)-cloro-[N,N'-bis(3,5-di-tert-butilsalicilaldehído)ciclohexanediaminato]manganeso(III) y (1R,2R) -cloro- [N,N'-bis (3,5-di-tert-butilsalicilaldehído)-1,2-bifeniletilenodi-aminato] manganeso, abreviados como CAT1 Y CAT2, respectivamente. El catalizador con el complejo CAT1 actuó de manera más eficiente que el catalizador con el complejo CAT2 en la epoxidación asimétrica de alquenos. Estos materiales fueron activos y enantioselectivos en la epoxidación de estireno y -metilestireno en diclorometano

ZHANG, H; ZHANG, Y and LI, C¹⁹, Estudiaron a los complejos SALEN Mn, los cuales fueron inmovilizados sobre diferentes polímeros rígidos vía grupos fenoxi y fenil sulfónico; los cuales fueron estables y pudieron ser reciclados en la reacción de epoxidación de olefinas.

CARDOSO, Beatriz, *et al.*²⁰, inmovilizaron complejos SALEN-Mn (III) sobre arcillas pilarizadas por procesos *in situ* y de pilarización/encapsulación simultáneas. Los catalizadores fueron probados en la epoxidación de estireno en fase heterogénea.

¹⁶ GBERY, Godefroy; ZSIGMOND, Agnes and BALKUS, Kenneth. Enantioselective epoxidations catalyzed by zeolite MCM-22 encapsulated Jacobsen's catalyst. En: *Catalysis Letters*. 2001. vol 74, p. 77-80.

¹⁷ CHOUDARY B.M, *et al.* Silica gel anchored chiral Mn(III)Salen complexes for enantioselective epoxidation of unfunctionalised olefins. En: *Catalysis Letters*. 2001. vol 76, p. 213-218.

¹⁸ SILVA. Ana Rosa, *et al.* Chiral manganese(III) Schiff base complexes anchored onto activated carbon as enantioselective heterogeneous catalysts for alkene epoxidation. En: *Carbon*. Mayo, 2005. vol 43, p. 2096-2105.

¹⁹ ZHANG, Huidong; ZHANG, Yanmei and LI, Can. Asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by Mn(Salen) axially immobilized onto insoluble polymers. En: *Tetrahedron: Asymmetry*. Mayo, 2005. vol 16, p. 2417-2423.

²⁰ CARDOSO, Beatriz, *et al.* Op. cit., p. 295-302

Los catalizadores preparados por pilarización/encapsulación simultánea fueron más estables a la reutilización que los catalizadores preparados por encapsulación *in situ*, probablemente, debido a la deshidroxilación incompleta de las especies oligoméricas intercalantes dada la menor temperatura de calcinación usada en su preparación, que podría promover importantes interacciones entre el complejo y la matriz.

DAS, Pankaj, *et al.*²¹, encapsularon complejos SALEN- Mn (III) sobre arcillas pilarizadas con aluminio y los aplicaron como catalizadores en la epoxidación de estireno en fase heterogénea, usando iodossilbenceno (PhIO) o ácido m-cloroperóxibenzoico/N-metilmorfolina (m-CPBA/NMO) como oxidantes. Los resultados mostraron que todos los materiales a base de arcillas pilarizadas son catalíticamente activos en la epoxidación de estireno, mostrando una conversión de estireno moderada. Sin embargo, los excesos enantioméricos (%ee) obtenidos usando estos catalizadores fue muy pobre, excepto para uno de los materiales usando PhIO como oxidante, donde se obtuvo un valor más alto que en la reacción en fase homogénea bajo las mismas condiciones de reacción.

KÚZNIARSKA, Iwona, *et al.*²², estudió la inmovilización directa versus el atrapamiento covalente de complejos SALEN-Mn(III) en arcillas pilarizadas con aluminio y su influencia sobre la epoxidación catalítica de estireno, utilizando iodossilbenceno como agente oxidante, obteniendo el mejor catalizador por el método de inmovilización directa.

ENRIQUEZ, J. y SILVA, L.²³, modificaron y caracterizaron arcillas colombianas con Al/Fe, Al/Cu y Al/Fe-Cu como sólidos activos en la oxidación catalítica húmeda de material orgánico biorefractario en medio acuoso diluido.

DELGADO, A. y CHAPAL, L.²⁴, sintetizaron y caracterizaron sólidos modificados con manganeso a partir de una bentonita del Valle del Cauca y realizó su evaluación en la oxidación catalítica de naranja de metilo en medio acuoso diluido.

²¹ DAS, Pankaj, *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. Enero, 2006. vol 248, p.135–143.

²² KÚZNIARSKA, Iwona, *et al.* Op. Cit., p. 82–91.

²³ ENRIQUEZ, Jesús y SILVA, Leidy. Modificación y caracterización de arcillas colombianas con Al/Fe, Al/Cu y Al/Fe-Cu como sólidos activos en la oxidación catalítica húmeda de material orgánico biorefractario en medio acuoso diluido. Trabajo de grado químico. San Juan de Pasto: Universidad de Nariño. Facultad de Ciencias exactas y naturales. Departamento de Química, 2008. 25-45 p.

²⁴ DELGADO, Angela y CHAPAL, Liliana. Síntesis y Caracterización de Sólidos Modificados con Manganeso a partir de una Bentonita del Valle del Cauca y su Evaluación Catalítica de Naranja de Metilo en Medio Acuoso Diluido. Trabajo de grado química. San Juan de Pasto. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química, 2009. 21-82 p.

Como se puede ver, la heterogenización de agentes activos, como estos complejos, se puede llevar a cabo en diferentes matrices inorgánicas. Sin embargo, las arcillas pilarizadas son matrices muy interesantes dado su bajo costo y alto desempeño como soportes catalíticos, esto gracias a sus propiedades fisicoquímicas; en el ámbito nacional resulta igualmente interesante establecer cuál es el verdadero potencial que pueden brindar materiales obtenidos a partir de una bentonita colombiana, como catalizadores en la reacción de interés.

2.2 CONSIDERACIONES TEÓRICAS

2.2.1 Arcillas^{25,26,27}. La arcilla desde el punto de vista químico-estructural es una roca sedimentaria consistente en mezclas de distintos minerales, esencialmente silicatos hidratados de aluminio, hierro o magnesio, junto a diversas impurezas, en forma de partículas cristalinas extremadamente pequeñas y en proporciones variables. Las arcillas de la familia de las esmectitas, representan un grupo de minerales, cuyas propiedades fisicoquímicas dependen de su estructura y del tamaño de grano muy fino (menor a 2 μm).

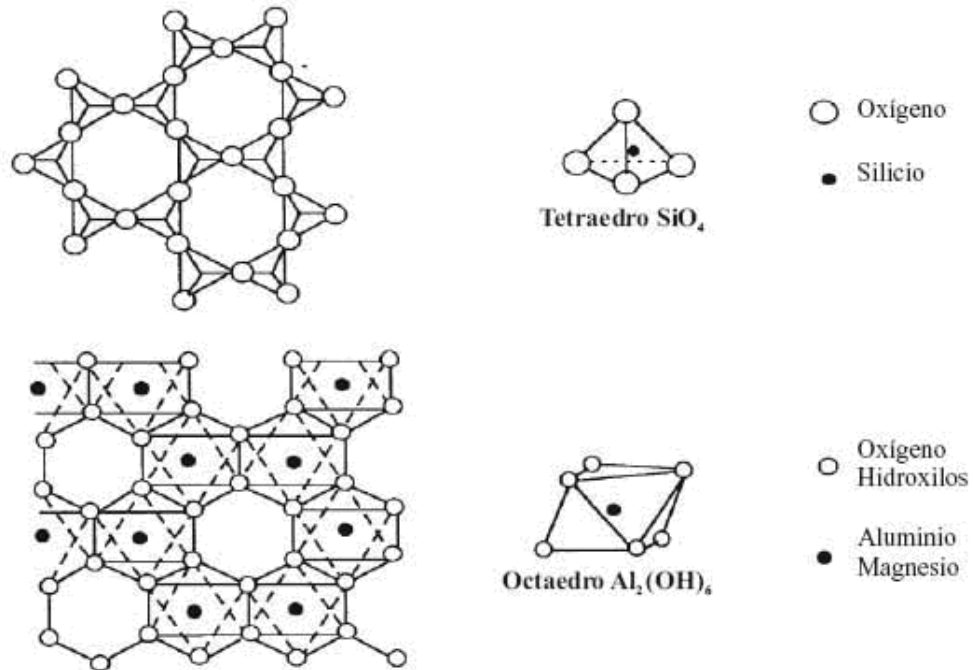
2.2.1.1 Estructura de las arcillas. La estructura cristalina de estas arcillas está formada principalmente por dos grupos: grupos de sílice tetraédricos y grupos de alúmina octaédricos. Los grupos del mismo tipo están unidos entre sí bajo un patrón hexagonal, formando capas de tetraedros y octaedros (Figura1). Una propiedad de estas arcillas es su posibilidad de sustituir al átomo de silicio (Si), situado en el centro de los tetraedros, por otro de menor carga, como el aluminio (Al^{3+}). Igualmente se puede reemplazar el aluminio de la capa octaédrica por otros elementos (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}), generando así un exceso de carga negativa en la estructura (carga interlamina), la cual necesita atraer a otros cationes para compensarse, por ejemplo Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , que constituyen los llamados cationes de cambio (Figura 2). Este fenómeno, denominado sustitución isomórfica, permite a estos filosilicatos tener propiedades superficiales de acidez e intercambio iónico tan importantes que, a ellas principalmente se deben las propiedades catalíticas de las arcillas. Los tetraedros se unen siguiendo las reglas de Pauling y Lowenstein formando redes de tetraedros que se extienden a lo largo y ancho formando láminas completas; de ahí se deriva la denominación de filosilicatos, o estructuras laminares presentes en estas arcillas.

²⁵ NEWMAN, A and BROWN, G. Op. cit., p. 293-296.

²⁶ BAILEY S. W, *et al.* Summary and recommendation of AIPEA nomenclature committee. En: Clays and Clay minerals.1980. vol 28, p. 73-78.

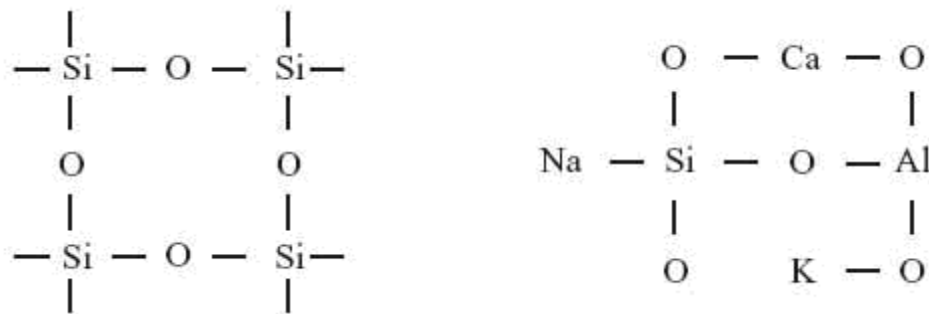
²⁷ PICASSO, Gino y SUN KOU, María del Rosario. Aplicaciones Tecnológicas de arcillas modificadas. En: Revista de la Sociedad Química del Perú. 2008. vol 74, p.57-74.

Figura 1. Representación esquemática de las capas tetraédricas (superior) y octaédrica (inferior)



Fuente: PICASSO G., Technological applications of modified clays

Figura 2. Representación planar de las cadenas de tetraedros (izquierda) y el efecto de la sustitución isomórfica de un átomo de Si por Al (derecha)



Fuente: PICASSO G., Technological applications of modified clays

Una característica importante es que los iones que sustituyen al Si^{4+} en la capa tetraédrica y al Al^{3+} en la capa octaédrica deben poseer un radio iónico adecuado para ajustarse dentro de la estructura. Por ejemplo, un catión Si^{4+} puede ser reemplazado por un Al^{3+} en la capa tetraédrica, y un catión Al^{3+} por un Mg^{2+} , Mn^{2+} ,

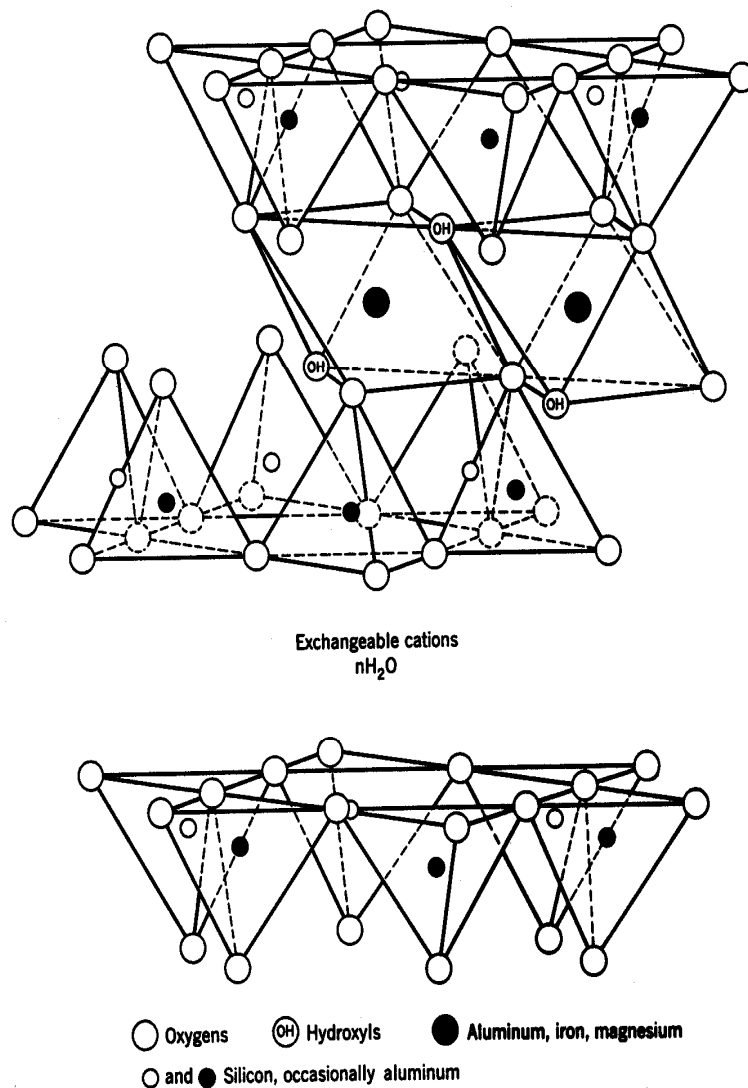
Fe^{2+} etc, en la capa octaédrica. La sustitución ocasiona una densidad de carga negativa sobre la superficie de las láminas, compensada por cationes que se alojan en el espacio interlaminar, son normalmente intercambiables, su cantidad constituye la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de una arcilla, y se expresa como los miliequivalentes (meq) de cationes intercambiables por 100 g de arcilla. La magnitud de la CIC permite dar una idea cualitativa y cuantitativa de la tendencia del mineral a la intercalación.

En la estructura de las arcillas, las unidades tetraédricas conforman arreglos hexagonales bidimensionales. Estas pueden condensarse con las capas octaédricas, en donde el empaquetamiento de un plano tetraédrico y otro octaédrico, se denomina de tipo 1:1; de dos tetraédricos y uno octaédrico tipo 2:1, etc. Los minerales de arcilla se clasifican en ocho grupos principales según el tipo de empaquetamiento, densidad de carga y tipo de cationes interlaminares (esmectitas, canditas, pirofilita, vermiculitas, illitas, micas, talco y serpenina). El grupo de las esmectitas (tipo 2:1) ver Figura 3, es el más utilizado en procesos de modificación de arcillas, ya que posee propiedades atractivas, tales como buena capacidad de hinchamiento, alto valor de CIC, estabilidad, apropiado tamaño de partícula, etc. Estas propiedades sin embargo, no se encuentran tan aprovechables en la arcilla natural; por esto es necesario realizar una modificación estructural de la esmectita precursora, según los fines (catalíticos o de adsorción), que se requieran. Dentro del grupo de las esmectitas, las del subgrupo de montmorillonitas (conocida comercialmente como bentonita) son las más difundidas en aplicaciones industriales, las cuales constituyen materiales de gran interés en nuestro país por su fácil disponibilidad y abundancia.

Cuando moléculas polares son insertadas entre las capas de una esmectita, las láminas se abren exponiendo de esta manera su superficie interna. Otra forma de aumentar el área expuesta es modificando la polaridad de la superficie mediante un tratamiento ácido y térmico (activación termoácida). Éste último permite, además, eliminar carbonatos y otros óxidos que se pueden encontrar como impurezas (que en forma natural contiene la arcilla), y lo más importante, es que genera centros ácidos (H_3O^+) que la convierte en un material con potenciales aplicaciones en adsorción y catálisis²⁸.

²⁸ TUESTA, Erika G, *et al.* Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. En: Revista de la Sociedad Química del Perú. 2005. vol 71 no 1, p. 26-36.

Figura 3. Estructura de una montmorillonita



Fuente: GARCÍA E., Las arcillas: propiedades y usos

Las arcillas presentan un conjunto de propiedades superficiales que responden a las características necesarias para un adsorbente y para un soporte de catalizador, como son: una alta superficie específica, capacidad de adsorción y homogeneidad en la distribución de centros superficiales. Estas propiedades, les confieren una gran importancia en la industria, en donde se aprovecha su capacidad como adsorbentes y como catalizadores, principalmente en la industria del petróleo. Se las emplea como adsorbentes para eliminar las impurezas en suspensión presentes en los productos de la destilación fraccionada de los crudos, y como catalizadores o soportes de catalizadores en reacciones de combustión de compuestos volátiles.

Otras propiedades de interés industrial, que se destacan entonces en las bentonitas²⁹, y las convierten en materiales únicos, son:

- La gran capacidad para formar geles con agua, de gran viscosidad y tixotropía, a bajas concentraciones de sólidos.
- Alta carga interlaminar.
- Alta capacidad de intercambio, cuyos cationes fácilmente pueden ser sustituidos por otros.
- Alta capacidad de hinchamiento
- Interacción favorable con compuestos orgánicos.

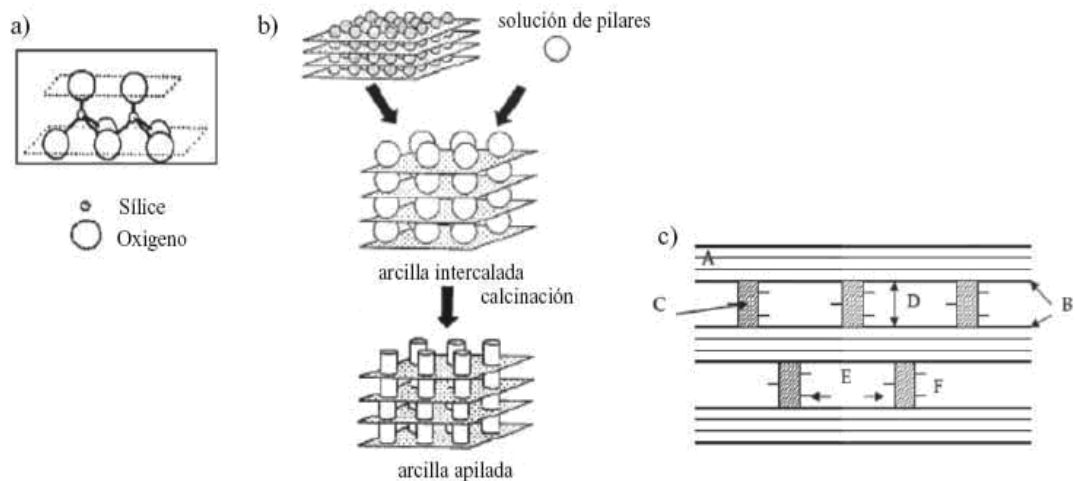
2.2.1.2 Pilarización de arcillas. Por la alta capacidad de hinchamiento y de intercambio catiónico, se puede llevar a cabo la intercalación de complejos catiónicos de gran tamaño (oligómeros o hidroxidaciones), que cuando son tratados térmicamente se transforman en agregados rígidos que pueden actuar como pilares de la estructura, manteniéndola abierta a temperaturas superiores a 200 °C (Figura 4). Con estos fundamentos surgió el concepto de arcillas pilarizadas o PILCs (pillared interlayered clays). La presencia de los pilares lleva a la formación de una red de microporos en los materiales. Además, presentan una distribución homogénea de microporosidad, con poros desde 4 a 9 Å, dependiendo de la naturaleza de las especies que actúan como pilares, lo que los hace capaces de adsorber y, en presencia de los sitios activos respectivos, transformar moléculas de gran tamaño. El tipo de pilar influye en el espacio interlaminar, mientras que la concentración de pilares lo hace sobre el diámetro de poro.

Las arcillas pilarizadas tienen características fisicoquímicas muy interesantes: espaciados basales de aproximadamente 18 Å, áreas superficiales específicas en promedio de 150 a 350 m²/g, diámetros de poro de 4-9 Å; propiedades todas adecuadas para la adsorción de hidrocarburos. Son materiales además con alta estabilidad térmica, gran porosidad y acidez Brønsted y Lewis modulable³⁰.

²⁹ PICASSO, Gino y SUN KOU, María del Rosario. Op. cit., p.57-74.

³⁰ VICENTE. M.A., *et al.* Preparation and characterisation of Mn- and Co-supported catalysts derived from Al-pillared clays and Mn- and Co-complexes. En: Applied Catalysis A: General. Abril, 2004. vol 267, p. 47–58.

Figura 4. Esquemas de: a) estructura esmectita y b) estructura pilarizada; c) A- unidad laminar de la esmectita; B-superficie interna; C-unidad del pilar; D- espacio interlaminar; E- distancia lateral (interpilar); F- grupo funcional.



Fuente: PICASSO G., Technological applications of modified clays

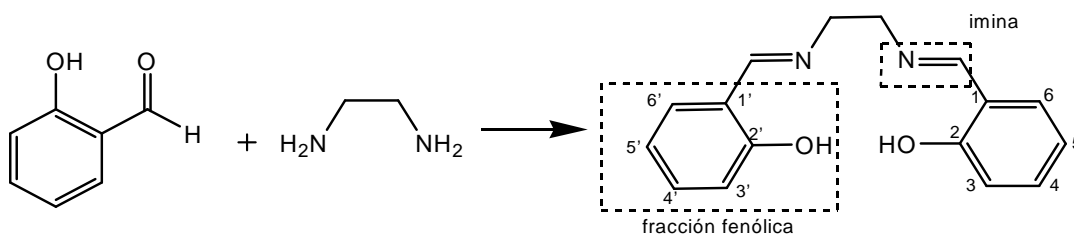
La preparación de las arcillas pilarizadas comprende dos pasos esenciales: Un intercambio inicial de los cationes originales de la arcilla por oligocaciones inorgánicas parcialmente hidratados-hidroxilados, seguida por una calcinación capaz de deshidratarlos transformándolos en óxidos que se fijan covalentemente a las láminas estructurales de la arcilla. Los parámetros más importantes que afectan la formación y las propiedades finales de los oligocaciones son de manera muy general: la concentración inicial del ión metálico, el grado de hidrólisis que a su vez controla el tamaño promedio y carga eléctrica de oligocaciones, la temperatura y tiempo de envejecimiento, la naturaleza del contraíón empleado y el método de preparación.

2.2.2 Complejos SALEN como catalizadores. La palabra "SALEN" es un acrónimo ampliamente utilizado para denotar a una familia de compuestos con un fragmento tipo bisimina a partir de una estructura derivada de la N, N'-bis (salicilidina)etilendiamina.

Como se indica en el Figura 5, los ligantes SALEN son generalmente obtenidos por la condensación de un salicilaldehído con una 1,2-diamina. El grupo funcional imina es generalmente conocido como base de Schiff. Las bases de Schiff están entre los más generales N ligantes, ya que la basicidad del par electrónico N con hibridación sp^2 , aunque menor que la de las aminas (hibridación sp^3), se adecúa perfectamente a la forma de los complejos con iones metálicos.

El grupo salicilideno imina es propenso a sufrir hidrólisis catalizada por ácidos, volviendo al correspondiente salicilaldehído y diamina en presencia de agua. Sin embargo, la estabilidad de las bases de Schiff aumenta considerablemente debido a la coordinación con iones metálicos y la formación de los respectivos complejos metálicos. Por esta razón, en contraste a los ligantes SALEN, los complejos SALEN-metálicos pueden ser empleados en solventes o incluso en un medio acuoso, sin experimentar hidrólisis.

Figura 5. Preparación de ligantes SALEN y numeración de su fragmento fenólico



Fuente: Esta investigación

Se ha reportado que se han sintetizado complejos tipo SALEN con la mayoría de los metales de transición. La lista incluye, entre otros metales: Mn, Cr, Co, V, Cu, Ti, Ru, Pd, Au, Zn y Al. Dependiendo de la coordinación N_2O_2 o $\text{N}_2\text{O}_2\text{X}$ alrededor del centro metálico, los complejos en general muestran una geometría cuadrada planar distorsionada o piramidal de base cuadrada, respectivamente. La coordinación en geometría octaédrica distorsionada $\text{N}_2\text{O}_2\text{X}_2$ ha sido muy a menudo postulada para los intermediarios que participan en los mecanismos de reacción de catalizadores a base de complejos SALEN-metálicos.

Los complejos tipo SALEN se han aplicado como catalizadores de muchos tipos de reacciones, incluida la reacción de epoxidación de alquenos, apertura del anillo del epóxido, aziridinación, hidrogenaciones selectivas, cianosililación carbonílica, adición de iminas, entre otras³¹.

2.2.3 Catalizadores sólidos. Corresponden con frecuencia a sólidos o mezclas de sólidos que modifican la velocidad de una reacción química sin experimentar cambios significativos en su propia estructura. Esta definición sin embargo es limitada, considerando que las características de los catalizadores pueden cambiar con el tiempo de uso, que puede variar de minutos hasta años. El término sólido tiene que ser entendido en un significado más amplio incluyendo, por ejemplo, soluciones de ácido sulfúrico o fosfórico inmovilizados en soportes porosos, o catalizadores que contienen una fase activa adsorbida. En catálisis heterogénea, el catalizador permanece en una fase diferente a la de las sustancias que

³¹ BALEIZAO, Carlos and GARCIA, Hermenegildo. Op. cit., p. 3987-4043

reaccionan, comúnmente como un sólido en contacto con reactivos en fase gaseosa o en una solución líquida. Los catalizadores sólidos suelen contar con metales en su forma de óxidos como sitios activos, aunque también pueden estar en forma elemental.

El gran número de variables involucradas en la preparación de catalizadores sólidos se pueden simplificar en una serie de parámetros elementales que presentan analogías entre diferentes métodos de preparación, incluyendo básicamente métodos de alta temperatura y métodos en solución. Con ellos se puede modificar la estructura del catalizador para mejorar principalmente la estabilidad química y/o térmica así como su desempeño catalítico en términos de conversión y selectividad en las reacciones de interés, hacia los productos deseados; más aún, la naturaleza y estabilidad de la especie activa es siempre el factor decisivo en el desempeño exitoso de un sólido como catalizador³².

El uso de sólidos inorgánicos tiene algunas ventajas sobre otros tipos de soportes empleados en la preparación de catalizadores sólidos. La estabilidad térmica y química de los soportes inorgánicos los hace compatibles con la más amplia gama de reactivos y condiciones experimentales. Asimismo, la resistencia mecánica de los sólidos hacen estas partículas inorgánicas menos propensas al desgaste debido a la agitación y ataque del solvente durante su uso en un reactor químico bajo condiciones normales de operación.

Dependiendo de la interacción complejo-soporte, la inmovilización de los complejos sobre o dentro de soportes inorgánicos se clasifican en: (1) encapsulación dentro de zeolitas utilizando una metodología general, conocida como síntesis "ship in a bottle" (SIB), donde el complejo es mecánicamente inmovilizado; (2) inmovilización por interacciones bipolares débiles o coulómbicas fuertes, donde en este último caso, el complejo es absorbido por intercambio iónico sobre el soporte de tipo aniónico o catiónico, y (3) unión por enlace covalente del ligante y el soporte, que requiere la funcionalización previa a la formación de los complejos, para permitir la inmovilización³³.

2.2.3.1 Catalizadores soportados^{34,35}. Los catalizadores soportados consisten en uno o más componentes catalíticamente activos depositados en un soporte de alta área superficial y distribución apropiada de tamaño de poros. El propósito principal en la preparación de este tipo de catalizadores es alcanzar una alta dispersión del componente activo mientras se estabiliza contra la sinterización. Los catalizadores

³² CAMPANATI, M; FORNASARI, A and VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. En: *Catalysis Today*. 2003. vol 77, p. 299–314.

³³ BALEIZAO, Carlos and GARCIA, Hermenegildo. Op. cit., p. 3987-4043.

³⁴ VICENTE. M.A., *et al.* Op cit., p. 47–58.

³⁵ CAMPANATI, M; FORNASARI, A and VACCARI, A. Op cit., p. 299–314.

soportados tienen una fase activa dispersa sobre un portador, la reacción catalítica ocurre en la superficie interna (es decir en los poros) del sólido; un buen catalizador soportado combina una dispersión relativamente alta, con un alto grado de estabilidad térmica y química del sitio activo, en las condiciones de la reacción de interés.

Los métodos más comunes para la preparación de catalizadores soportados son: impregnación, intercambio iónico y adsorción. Sin embargo, en los últimos años se han venido desarrollando estrategias más sofisticadas para insertar y estabilizar una fase activa dentro de un soporte catalítico; entre estas se pueden considerar la microencapsulación, la unión covalente con el soporte mediante funcionalización previa de la superficie, y la pilarización misma, en donde la modificación con oligocaciones mixtas constituye una forma muy eficiente de inmovilizar sitios metálicos con alta dispersión y estabilidad dentro de un material laminar.

- *Impregnación:* La síntesis de catalizadores impregnados ocurre en una serie de pasos sucesivos, dentro de los cuales se encuentra la deposición sobre el soporte de la especie responsable del sitio activo, usualmente un complejo de coordinación o una sal del metal, por medio de una disolución; los soportes más comunes son alúmina, sílica, zeolitas, aluminosilicatos y carbón activado. Las arcillas pilarizadas también se han utilizado recientemente como soportes catalíticos para la impregnación con diversas fases activas tales como Cu, Fe, Al, Zr y Ni entre otros. El proceso incluye la impregnación con la disolución de una sal metálica, el secado, la calcinación y, eventualmente, un paso final de reducción, si así lo demanda el estado de oxidación del sitio activo de interés.

- *Intercambio Iónico:* Consiste en sustituir un ión A que se encuentre en interacción electrostática con la superficie de un soporte por otro ión B. El soporte debe poseer capacidad de intercambio iónico, de las especies iónicas que correspondan. El sólido se dispersa en un exceso (comparado al volumen del poro) de una solución que contiene los iones B. Los iones B penetran gradualmente los poros del soporte, mientras los iones A pasan a la disolución, hasta que se establece un equilibrio que corresponde a una distribución dada de los dos iones entre la superficie del sólido y la disolución o medio continuo. Por ejemplo, usando una disolución de una sal apropiada a 100 C (alta temperatura para incrementar la velocidad de cambio), es posible preparar la forma ácida de una zeolita intercambiando NH_4^+ por Na^+ , realizando posteriormente una calcinación.

- *Adsorción:* Permite el anclaje de un precursor sobre un soporte. La adsorción se utiliza para denominar todos los procesos donde las especies iónicas o neutras en solución, son atraídas electrostáticamente o por interacciones de Van der Waals por la superficie del sólido. Los sólidos con capacidad de intercambio iónico son

ideales para soportar un amplio espectro de sustancias activas (por ejemplo; las zeolitas, arcillas catiónicas o hidróxidos dobles). La mayoría de los soportes de óxidos cuando están suspendidos en una solución acuosa, desarrollan una carga superficial dependiente del pH. Estos óxidos pueden exhibir una tendencia diferente hacia la adsorción de cationes, aniones o especies neutras; así, en general cationes son adicionados en soluciones básicas y aniones en soluciones ácidas. La carga superficial de un óxido depende de su punto isoeléctrico así como del pH y de la fuerza iónica de la solución. Por último, aún si las especies a ser inmovilizadas no cuentan con una carga neta, pueden interactuar con la superficie del soporte siguiendo un mecanismo de simple adsorción física o química mediada por interacciones de Van Der Waals, aunque mucho menos fuertes o específicas.

Se encuentran numerosos reportes sobre catalizadores de manganeso, preparados a partir de sales simples y complejos sobre muy diversos tipos de soporte para ser aplicados a reacciones rédox como oxidación de monóxido de carbono, descomposición de monóxido de nitrógeno, descomposición de ozono, oxidación de metano, etileno, amonio y óxido nitroso, combustión de metano y VOCs (compuestos orgánicos volátiles), epoxidación de etileno y descomposición de peróxido de hidrógeno, entre otros. La preparación de catalizadores a base de manganeso y su caracterización es de gran interés en la actualidad. GANDÍA, L; VICENTE, M. and GIL, A³⁶, sintetizaron y caracterizaron óxido de manganeso soportado en arcillas previamente pilarizadas con aluminio o zirconio, por medio de impregnación húmeda con $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, seguida de calcinación; el procedimiento permitió una buena distribución del precursor sobre la superficie de las arcillas pilarizadas alcanzando incluso la red porosa interna. La intercalación con acetato de zirconio generó sólidos con mayor espaciado basal y estabilidad térmica. Posterior a la calcinación se detectó la presencia de MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4 y se estableció una débil interacción entre los óxidos de manganeso y las PILCs de partida. Una buena alternativa la constituye la impregnación a partir de precursores organometálicos como acetilacetato de manganeso (II) y acetato de manganeso, en donde disminuye la superficie específica de las PILCs en el paso inicial, pero luego de la calcinación vuelve a crecer evidenciándose la formación de pequeñas partículas de Mn_2O_3 y Mn_3O_4 ³⁷. No obstante, el rango de microporos y mesoporos se ve afectado por igual luego del paso de calcinación. La actividad catalítica de estos materiales en la oxidación completa de acetona presentó el siguiente orden ascendente: Arcillas pilarizadas con Al < Arcillas no pilarizadas < Arcillas pilarizadas con Zr.

³⁶ GANDÍA, LM; VICENTE, MA and GIL, A. Preparation and characterization of manganese oxide catalysts supported on alumina and zirconia-pillared clays. En: Applied Catalysis A: General. Octubre, 2000. vol 196 no 2, p. 281–292.

³⁷ GIL, A; VICENTE, M.A and GANDÍA, L.M. Effect of the nature and structure of pillared clays in the catalytic behaviour of supported manganese oxide. En: Catalysis Today. Enero, 2006. vol 112, p. 117–120.

2.2.3.2 Inmovilización de complejos SALEN-Mn(III) en arcillas. La inmovilización por microencapsulación es un proceso mediante el cual ciertas especies activas son introducidas y atrapadas dentro de un enrejado cristalino, que permite el acceso y contacto con otras sustancias pero que impida físicamente su pérdida. Esta estrategia de inmovilización permite proteger estas especies activas por ejemplo de reacciones de oxidación debido a la luz o al oxígeno. Una ventaja adicional es que un compuesto encapsulado puede liberarse gradualmente desde la matriz en donde se encuentra atrapado o reaccionar dentro de los canales estructurales de la matriz hospedera sin necesidad de dispersarse en el medio de reacción. Se utiliza el término de microencapsulación especialmente cuando se emplean sustancias de bajo peso molecular o en pequeñas cantidades³⁸.

La selección del proceso de encapsulación debe considerar el tamaño de partícula, las propiedades fisicoquímicas del agente encapsulante y de la sustancia a encapsular, la aplicación objetivo para el material microencapsulado, el mecanismo de reacción y los costos. Los sistemas de encapsulación de complejos metálicos sobre diversos tipos de sólidos son de enorme interés debido al gran número de potenciales aplicaciones en diferentes áreas de la catálisis.

La encapsulación de complejos metálicos en sólidos porosos como las arcillas pilarizadas, combina las ventajas asociadas a algunas características de estos soportes como los diámetros de poro y el espacio interlaminar, con las propiedades electrónicas y estereoquímicas de los complejos y puede conducir a una alta selectividad hacia ciertos productos con una estructura precisa; Entre los métodos utilizados para la inmovilización de complejos SALEN-Mn, se encuentra la adsorción directa de los complejos sobre una arcilla previamente intercalada/pilarizada (denotado como método A) que permite mantener abierta las láminas estructurales de la arcilla mediante agregados rígidos que actúan como pilares, para la incorporación posterior del complejo metálico. Así mismo, la encapsulación es un procedimiento para la incorporación de complejos SALEN-Mn en los micro o mesoporos de los silicatos usando el método ligante flexible, el cual se refiere a la síntesis del complejo de manganeso de manera *in situ* en las cavidades de la matriz por la reacción del ligante con los cationes metálicos intercambiables (método intercambio iónico, denotado como método B).

Además, se puede evaluar la posibilidad de adelantar el proceso de encapsulación de los complejos metálicos simultáneamente con el de pilarización (denotado como método C).

³⁸ YAÑEZ FERNÁNDEZ, J.; SALAZAR MONTOYA, J.A.; et al. Aplicaciones biotecnológicas de la microencapsulación. En: Avance y Perspectiva. Vol. 21(2002); p.313 – 319.

Sin embargo, la aplicación de arcillas pilarizadas para hospedar compuestos organometálicos microencapsulados está escasamente documentada, en contraste con la de otros aluminosilicatos como las zeolitas³⁹.

2.2.4 Epoxidación de olefinas^{40,41}. Los epóxidos son importantes intermediarios orgánicos, porque sufren reacciones de apertura de anillo, con una variedad de reactivos para dar productos orgánicos mono o bi-funcionales. Los epóxidos se utilizan en la síntesis a nivel de laboratorio e industrial de un amplio espectro de compuestos químicos, tales como resinas, pinturas, adhesivos, diluyentes, entre otros. En particular, los 1-epóxidos son muy importantes para la industria química en general, mientras que los epóxidos más sustituidos son precursores comunes en la síntesis de productos estructuralmente más complejos de química fina. En general, los epóxidos pueden ser preparados mediante la oxidación controlada de olefinas con peróxido de hidrógeno o alquilhidroperóxidos, catalizada con compuestos solubles de metales de transición. El uso de catalizadores sólidos en la reacción de epoxidación es uno de los retos más atractivos como una ruta más amigable con el medio ambiente para acceder a este tipo de compuestos tan importantes.

Los epóxidos pueden ser convertidos fácilmente en poliéteres, dioles, aminoalcoholes, todos estos compuestos de interés industrial. Por esta razón uno de los retos más interesantes actualmente en catálisis es desarrollar catalizadores sólidos activos, estables y selectivos en esta reacción. En las últimas décadas se han investigado diversos sistemas catalíticos que contienen tanto metales de transición como elementos de los grupos principales. Se ha observado que los hidroperóxidos convierten las olefinas en epóxidos en presencia de iones de metales de transición como Mo^{4+} , W^{4+} , V^{5+} , Ti^{4+} , Mn^{4+} , Fe^{3+} y Re^{7+} , así como Ag^+ para el óxido de etileno.

Recientemente, se ha descubierto que el peróxido de hidrógeno en presencia de cantidades catalíticas de compuestos de arsénico y alúmina también reacciona con olefinas para dar epóxidos.

Los catalizadores de manganeso por su parte son muy activos en fase homogénea, pero requieren el uso de acetato de etilo como solvente y no son tan eficaces sobre olefinas altamente sustituidas.

³⁹ SILVA, Ana Rosa; FREIRE, Cristina and CASTRO, Baltazar de. 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*. 2004. vol 28, p. 253-260.

⁴⁰ ZHAO, Y.X; DING, M.Y and CHEN, D.P. *Op cit.*, p. 193-198.

⁴¹ PEÑA, W.F., *et al.* Epoxidación catalítica de 1-hexeno con alúmina y peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Universidad del Cauca. Popayán

2.2.5 Caracterización fisicoquímica de ligantes y complejos metálicos

2.2.5.1 Espectroscopia de Absorción Atómica (AA). La espectroscopia de absorción atómica se basa en el principio de que los átomos libres en estado fundamental pueden absorber la luz a una cierta longitud de onda. La absorción es específica, por lo que cada elemento absorbe a longitudes de onda características. La AA es una técnica analítica aplicable al análisis de trazas de elementos metálicos en minerales, muestras biológicas, metalúrgicas, farmacéuticas, aguas, alimentos y de medio ambiente.

En química analítica, la espectroscopia de absorción atómica es una técnica para determinar la concentración de un elemento metálico determinado en una muestra. Puede utilizarse para analizar la concentración de más de 62 metales diferentes en una solución.

La técnica hace uso de la espectroscopia de absorción para evaluar la concentración de un analito en una muestra. Se basa en gran medida en la ley de Beer-Lambert.

En resumen, los electrones de los átomos en el atomizador pueden ser promovidos a orbitales más altos por un instante mediante la absorción de una cantidad de energía (es decir, luz de una determinada longitud de onda). Esta cantidad de energía (o longitud de onda) se refiere específicamente a una transición de electrones en un elemento particular, y en general, cada longitud de onda corresponde a un solo elemento.

Como la cantidad de energía que se pone en la llama es conocida, y la cantidad restante en el otro lado (el detector) se puede medir, es posible, a partir de la ley de Beer-Lambert, calcular cuántas de estas transiciones tienen lugar, y así obtener una señal que es proporcional a la concentración del elemento que se mide⁴².

2.2.5.2 Espectroscopia infrarroja (FTIR)⁴³. Para que haya una transición en el IR, debe haber un cambio en el momento dipolar de la molécula (ya sea en su magnitud o en su localización), el cual se produce al inducir vibraciones en el enlace. La frecuencia de las vibraciones puede obtenerse fácilmente por medio de la ley de Hooke:

⁴² SKOOG, Douglas A., *et al.* Química analítica. 7 ed. México.D.F.: McGraw–Hill. 2000. 647-649 p.

⁴³ NAKAMOTO, Kasuo. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, New York: John Wiley & Sons, 1997. 258-296 p.

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Donde ν es la frecuencia de la vibración
 m es la masa reducida
 k es la constante de fuerza para el enlace
 c es la velocidad de la luz

Es decir, las frecuencias de las transiciones vibracionales están determinadas por las masas de los átomos constituyentes, la geometría molecular y las fuerzas interatómicas.

La constante k se relaciona con la fuerza del enlace, por consiguiente aumenta con el orden de enlace, es decir, es mayor para un triple enlace que para uno doble, y a su vez esta es mayor que para uno sencillo. Así mismo, se observa que a medida que las masas de los átomos aumentan, aumenta la masa reducida y por lo tanto disminuye la frecuencia de vibración. Se concluye entonces que los átomos más pesados vibran a menores frecuencias.

Por otra parte, el estado de oxidación de un grupo es el factor más importante para predecir la frecuencia de absorción. Como regla general, a medida que aumenta la carga en el átomo central, el átomo se hace más electronegativo, entonces la constante de fuerza aumenta y por lo tanto la frecuencia de absorción también aumenta. Entre mayor sea la diferencia de electronegatividades de los átomos que forman el enlace, mayor será la frecuencia de absorción.

En forma general, puede decirse que en los complejos metálicos se presentan vibraciones que se originan en el ligante ($4000-650 \text{ cm}^{-1}$) y otras a menor frecuencia que se originan en los enlaces metal-ligante ($650-50 \text{ cm}^{-1}$).

2.2.5.3 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)⁴⁴. Representa una de las técnicas más importantes en la determinación estructural de compuestos químicos, la interacción del momento magnético nuclear con un campo magnético externo B_0 , que conduce a la generación de un diagrama formado por diferentes niveles energéticos. La transición entre estos niveles puede ser detectada, amplificada y registrada en lo que sería una línea espectral o señal de resonancia. De esta forma, se generan los espectros de RMN para compuestos con núcleos de momento magnético distinto de cero, entre los que se encuentran el protón (^1H), y otros como ^{13}C , ^{14}N y ^{15}N . Es importante saber que para un mismo tipo de núcleo, las frecuencias de resonancia son distintas ya que los entornos químicos son diferentes. De aquí se define el desplazamiento químico.

⁴⁴ WEININGER, Stephen J y STERMITZ, Frank R. Química Orgánica. Barcelona: Reverté, 1988.134 p.

Los experimentos de RMN sirven para asignar señales del esqueleto de una molécula orgánica relacionando los picos observados según el tipo de experimento que se diseñe.

Toda la información obtenida a través de estos experimentos, combinado con el uso de otras técnicas espectroscópicas, hace posible actualmente la determinación de complejas estructuras moleculares de productos naturales, compuestos sintéticos o semisintéticos y biomoléculas de gran peso molecular como pueden ser péptidos, proteínas, oligosacáridos o ácidos nucleicos.

2.2.6 Caracterización fisicoquímica de arcillas

2.2.6.1 Capacidad de intercambio catiónico (CIC). Las esmectitas son capaces de cambiar fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus cristales, en los espacios interlaminares, o en otros espacios interiores de las estructuras, por otros existentes en soluciones acuosas envolventes. Esto significa que pueden captar ciertos cationes (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.) y retenerlos en un estado intercambiable, es decir que esos iones pueden intercambiarse por otros cationes si los minerales arcillosos son tratados con una solución acuosa de dichos iones. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) se puede definir como la suma de todos los cationes de cambio que un mineral puede adsorber por unidad de masa a un determinado pH. La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es una estimación de la capacidad de las arcillas para retener cationes de soluciones acuosas con el mismo pH, fuerza iónica y constante dieléctrica. La CIC es una medida indirecta del total de cargas negativas presentes en la superficie del aluminosilicato, que pueden ser generadas por sustituciones isomórficas dentro de la estructura, enlaces insaturados en los bordes y superficies externas, o por disociación de los grupos hidroxilo accesibles⁴⁵.

2.2.6.2 Análisis químico elemental por absorción atómica (AA). La composición química de los sólidos se puede obtener por medio de diversas técnicas como la espectroscopia de plasma inductivamente acoplada (ICPS), fluorescencia de rayos X (XRF) o más recientemente a nivel de superficie por microscopia electrónica de barrido acoplada a una microsonda de rayos X (SEM-EDAX). Sin embargo, también es posible determinarla mediante menos sofisticadas como la espectroscopia por absorción atómica (AA).

Para el análisis químico de aluminosilicatos como las arcillas, es necesario aplicar un paso previo de disolución del sólido con ácido fluorhídrico, aplicando una

⁴⁵ GALEANO, Luis Alejandro. Caracterización y modificación de mica colombiana y su evaluación catalítica en reacciones de catálisis ácida. Trabajo de grado químico. Bogotá D. C.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química, 2000. 20-97 p.

metodología previamente estandarizada en el grupo GIMFC de la Universidad de Nariño⁴⁶.

2.2.6.3 Difracción de rayos X (DRX). Los rayos X son generados cuando un rayo electrónico acelerado y focalizado en un campo de alta tensión, bombardea un objetivo estacionario o rotacional. Cuando los electrones entran en colisión con los átomos del objetivo, estos últimos difractan las ondas si los átomos están arreglados de una manera periódica, como en el caso de un cristal. Las ondas difractadas constituyen un patrón de interferencia con máximos (picos) característicos para cada fase cristalina, que se conoce como difractograma⁴⁷. En el caso de los aluminosilicatos, la difracción de rayos X es útil para determinar la estructura cristalográfica del material e identificar los minerales constituyentes de una arcilla.

2.2.6.4 Determinación de la superficie específica (BET). El estudio de la fisisorción de nitrógeno sobre la superficie de un sólido, isotermas de adsorción y desorción, permiten caracterizar la textura de un sólido mediante la evaluación de su superficie específica, precisar la morfología de las partículas y el tamaño y aún distribución de los poros que existen, así como medir el volumen poroso. BET permite a partir de la adsorción física de gases, calcular la superficie específica de un sólido. La superficie específica se refiere a la extensión de la superficie interna y externa accesible a un adsorbente y se reporta por 1g de sólido (m^2/g). La medida de la cantidad de nitrógeno adsorbido a una temperatura próxima al punto de ebullición del nitrógeno se relaciona con la superficie del material. La medida se realiza a partir de la isoterma de adsorción que se obtiene registrando el volumen de gas adsorbido mientras se varía su presión relativa (P/P_0)⁴⁸. La superficie específica es un parámetro importante en la caracterización de catalizadores sólidos, debido a que la actividad depende en gran medida de la disponibilidad que tienen los sitios activos para recibir los sustratos adsorbidos.

⁴⁶ GÓMEZ, Sandra Patricia. Estudio de la influencia de la carga interlamina de esmectitas, sobre las propiedades fisicoquímicas de arcillas pilarizadas con el sistema Al/Fe. Trabajo de grado Química. San Juan de Pasto: Universidad de Nariño. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química. 2007, 20-35 p. Pasto. 2007.

⁴⁷ DELGADO, Juan Carlos. Síntesis y caracterización de perovskitas $LoTi_{1-x}M_xO_3$ (M=Fe, Cu, Mn) y evaluación de sus propiedades catalíticas en las reacciones de oxidación de metil naranja y fenol en medio acuoso diluido. Trabajo de grado químico. San Juan de Pasto. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química, 2007. 49-57 p.

⁴⁸ LOMBARDI, B; DAPINO, M.A y TORREZ, R.M. Aproximación al valor de superficie específica por un método manual y simple. En: Jornadas SAM - CONAMET – AAS. 2001, p. 251-256.

2.2.6.5 Análisis térmico. La técnica es particularmente útil para propósitos de identificación de arcillas, cuando se ha realizado previamente el análisis químico y de DRX, ya que los diagramas térmicos de minerales esmectíticos, suelen diferenciarse en función de factores como la naturaleza de los cationes de compensación y el grado y tipo de sustitución isomórfica que prevalece en los mismos.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica termoanalítica similar al análisis térmico diferencial, en la cual se identifican los eventos térmicos de la muestra problema comparando la energía necesaria para mantener dicha muestra a la misma temperatura que al material de referencia, en la medida en que el sistema se somete a una rampa de temperatura determinada⁴⁹.

⁴⁹ GALEANO, Luis Alejandro. Caracterización y modificación de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación en la oxidación catalítica de fenol. Trabajo de grado Maestría en ciencias. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química, 2003. 2-79 p.

3. METODOLOGIA

3.1 SELECCIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA

Se empleó como material de partida una bentonita cálcica proveniente del Valle del Cauca (BVC), debido a que de este mineral se encuentran estudios previos en cuanto a su composición mineral, química, estructural y morfológica, que precisan que se trata efectivamente de un sólido expandible con altos valores de capacidad de intercambio catiónico, buena estabilidad y apropiados tamaños de partícula. Además, presenta una baja concentración (menor a 5% en cada caso) de cuarzo y feldespato como principales impurezas. Así mismo, es de interés, el estudio de aplicaciones químicas que le dan un valor agregado a este tipo de materiales que pese a su disponibilidad y abundancia en nuestro país han sido subutilizados y desaprovechados.

La composición química de la bentonita expresada en su forma de óxidos en base seca ha sido establecida con anterioridad⁵⁰: 59.3% SiO₂, 24.2% Al₂O₃, 9.98% Fe₂O₃, 0.048% MnO, 0.62% CaO, 3.01% MgO, 0.20% Na₂O, 0.56% K₂O (% en peso).

3.2 PURIFICACIÓN DEL MATERIAL DE PARTIDA

El material de partida se sometió a un procedimiento de purificación⁵¹ con el fin de favorecer el contenido de material expandible y eliminar otras fases minerales que suelen estar presentes en las bentonitas naturales como fases contaminantes tales como cuarzo, feldespato y minerales no expandibles como serpentina, talco y pirofilita. El procedimiento se realizó con el menor cambio estructural posible a la fracción arcillosa del material. Para esto, se llevó a cabo la depuración de la fracción con diámetro de partícula menor o igual a 2µm, en el cual se aplicó un sencillo método con base en diferencias en la velocidad de sedimentación; para ello se tuvo en cuenta la ley de Stokes, que es una relación numérica de la velocidad a la que cae una partícula por acción de la gravedad bajo la resistencia de un fluido viscoso. De acuerdo a esta ecuación la velocidad aproximada de sedimentación de una partícula esférica con diámetro de partícula $d_p = 2\mu\text{m}$ en una suspensión acuosa es de 10cm/8 horas a 20 °C. Entonces, se preparó una suspensión de 2L de arcilla cruda en agua destilada a razón de 2 g/L, se agitó

⁵⁰ GALEANO, Luis; GIL, Antonio and VICENTE, Miguel. Preparation of Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-pillared clays: Effect of the atomic active metal ratio on the physicochemical properties and the catalytic wet peroxide oxidation of the azo dye orange. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2009. vol 100, p. 271-281.

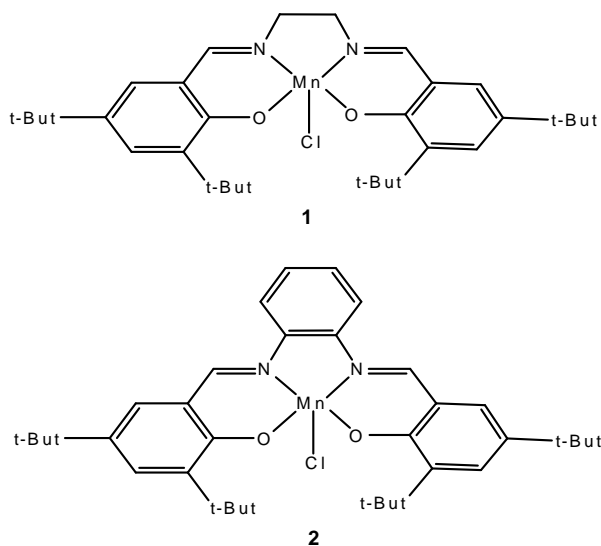
⁵¹ Ibid., p.271-281

vigorosamente durante 12 horas, se dejó en reposo por 16 horas, al cabo de este tiempo se retiró los 20cm superiores del recipiente. Se completó nuevamente el volumen inicial con agua destilada y se repitió el procedimiento hasta la ausencia de material suspendido en los 20cm superiores. Las suspensiones obtenidas se secaron a 60 °C.

3.3 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

3.3.1 Síntesis de los complejos base de Schiff tipo SALEN-Mn (III). Como se ha mencionado una de las características atractivas de los catalizadores tipo SALEN es que su desempeño puede ser modulado de manera sencilla, variando la naturaleza de los sustituyentes en el ligante (tamaño y efectos electrónicos), directamente sobre los precursores diamina y el salicilaldehído. Por ello se prepararon dos complejos tipo SALEN-Mn (III) con diferente sustituyente en el puente diimina los cuales se observan en la Figura 6.

Figura 6. Complejos tipo SALEN-Mn (III). (1) SALET-Mn (2) SALFEN-Mn



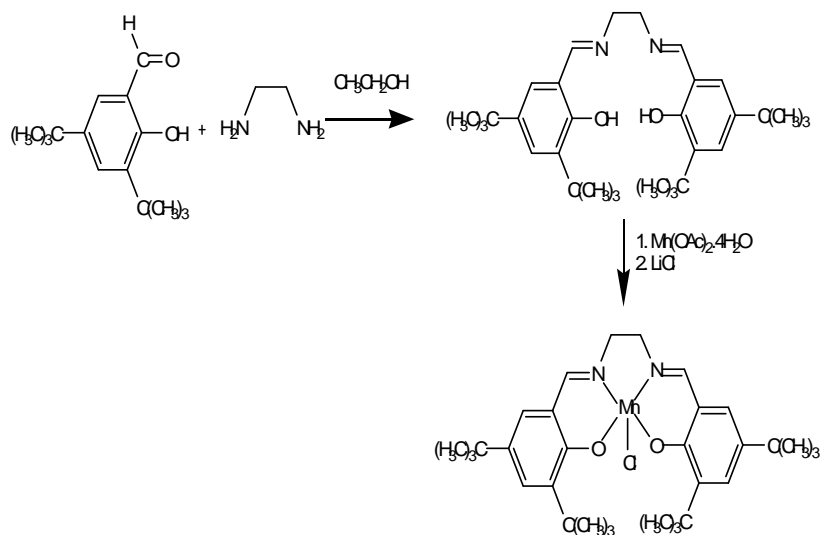
Fuente: Esta investigación

3.3.1.1 Síntesis de cloruro-[N,N'-bis(3,5-di-terc-butilsalicilaldehído) etilendiiminato] Manganeso (III) abreviado como SALET-Mn. El ligante N,N'-bis(3,5-di-terc-butilsalicilaldehído)etilendiimina, H₂-SALET, se preparó adicionando $3,2 \times 10^{-3}$ mol (0,75g) de 3,5-di-terc-butilsalicilaldehído a una solución que contiene $1,6 \times 10^{-3}$ mol

(0,17g) de etilendiamina en 20mL etanol absoluto caliente. La mezcla se calentó a reflujo por 1 hora. Los sólidos cristalinos amarillos fueron colectados por filtración y lavados con 5mL etanol al 95%.

Para la obtención del complejo SALET-Mn (Figura 7) se redisolvió $1,29 \times 10^{-3}$ mol (0,7g) del ligante anteriormente sintetizado en etanol absoluto caliente para dar una solución 0.1 M y se adicionó $2,58 \times 10^{-3}$ mol (0,63g) de $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, esta solución se mantuvo en reflujo durante 1 hora. Después de este tiempo, se adicionó $3,87 \times 10^{-3}$ mol (0,16g) de LiCl y la mezcla se calentó a reflujo durante 40 minutos adicionales. Se enfrió la mezcla a 0°C . El complejo de Mn se presentó como cristales de color marrón oscuro, los cuales se lavaron muy bien con agua, se aislaron por filtración y se secaron al vacío⁵².

Figura 7. Síntesis del complejo SALET-Mn



Fuente: Esta investigación

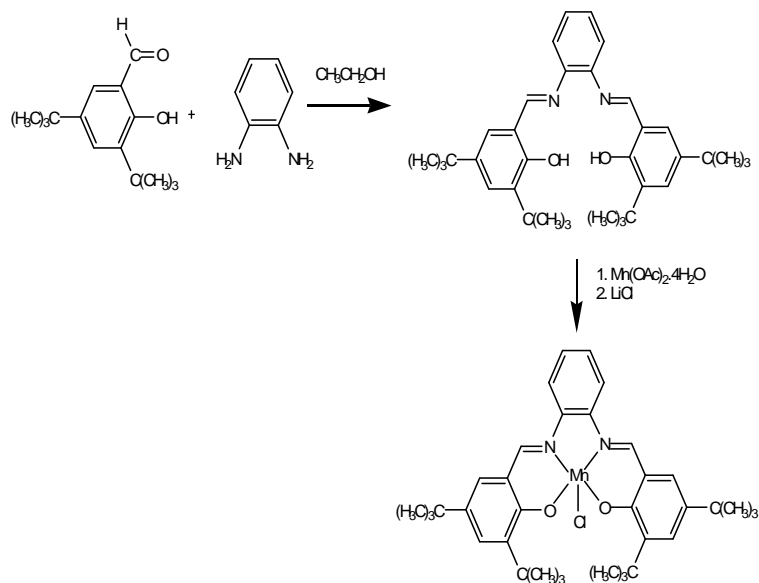
⁵² ZHANG, Huidong; ZHANG, Yanmei and LI, Can. Asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by Mn(Salen) axially immobilized onto insoluble polymers. En: Tetrahedron: Asymmetry. Mayo, 2005. vol 16, p. 2417–2423.

3.3.1.2 Síntesis de cloruro-[N,N'-bis(3,5-di-tercbutilsalicilaldehido)fenilendiiminato]manganeso(III), abreviado como SALFEN-Mn. El ligante N,N'-bis(3,5-di-tercbutilsalicilaldehido)fenilendiimina, H₂-SALFEN, se preparó siguiendo el mismo procedimiento para la síntesis del ligante H₂-SALET pero empleando ortofenilendiamina en lugar de etilendiamina.

Igualmente para preparar el complejo SALFEN-Mn (figura 8) se siguió el mismo procedimiento del anterior complejo.

Los dos complejos SALET-Mn y SALFEN-Mn, se emplearon como especie activa, tanto en fase homogénea como en fase heterogénea cuando fueron inmovilizados dentro de la arcilla, en la reacción catalítica de epoxidación de ciclohexeno con peróxido de hidrógeno.

Figura 8. Síntesis del complejo SALFEN-Mn



Fuente: Esta investigación

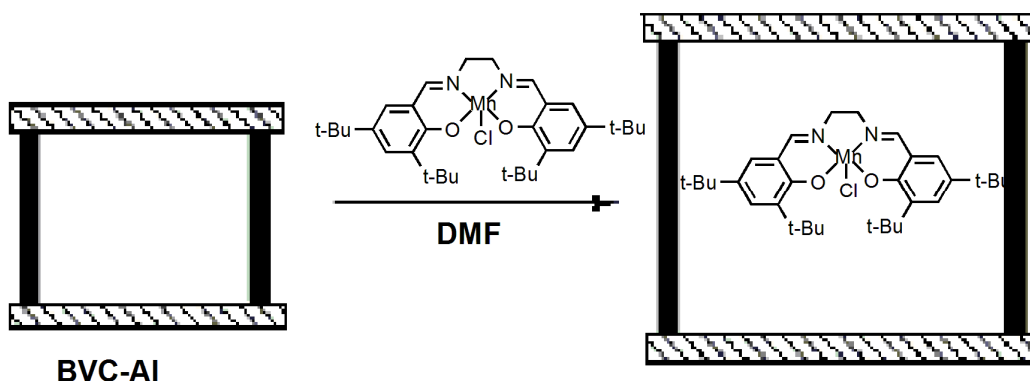
3.3.2 Inmovilización de los complejos Tipo SALEN-Mn(III) sobre las Arcillas pilarizadas con Aluminio. La inmovilización de los complejos SALEN-Mn(III) se llevó a cabo sobre una bentonita previamente pilarizada (Al-BVC), mediante tres metodologías denotadas como A, B y C que se exponen a continuación.

La modificación de la arcilla por intercalación-pilarización con Al, se ejecutó de acuerdo a las siguientes condiciones. Se modificaron suspensiones al 2,0% p/V de

la arcilla en agua destilada, con un precursor de intercalación preparado a partir de una solución 0,2M de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ conteniendo 20meq. Al/g arcilla, con relación de hidrólisis $\text{OH}/\text{Al} = 2,4$ y envejecido bajo agitación por 2 horas a 70°C , de acuerdo a metodología adaptada de un reporte anterior⁵³. Se adicionarán en todos los casos 0,5mmol/g arcilla de cada complejo tipo SALEN-Mn (III), carga estándar reportada en literatura⁵⁴.

3.3.2.1 Método A: Adsorción directa de los complejos sobre las arcillas previamente intercaladas/pilarizadas con aluminio⁵⁵. Una solución 1×10^{-3} M del complejo en N,N'-dimetilformamida, se agregó a cada arcilla previamente intercalada/pilarizada con Al y la mezcla se colocó en reflujo por 12 horas bajo agitación constante. El material resultante se separó por filtración, se lavó por centrifugación utilizando diclorometano para eliminar excesos del complejo, y finalmente se secó a 60°C y se trató a 120°C por dos horas. El sólido es llamado CAT-SALET_A o CAT-SALFEN_A, dependiendo del complejo utilizado. El proceso se puede observar esquemáticamente en la figura 9.

Figura 9. Método A, Adsorción directa del complejo SALET-Mn (o SALFEN-Mn) sobre la Al-BVC



Fuente: Esta investigación

3.3.2.2 Método B: Intercalación-pilarización convencional de las arcillas con Al, intercambio iónico con $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, seguido de formación *in-situ* del complejo por adsorción del ligante tipo SALEN bajo condiciones de reflujo⁵⁶. La generación *in*

⁵³ GALEANO, Luis Alejandro. Op. cit., p. 20-79.

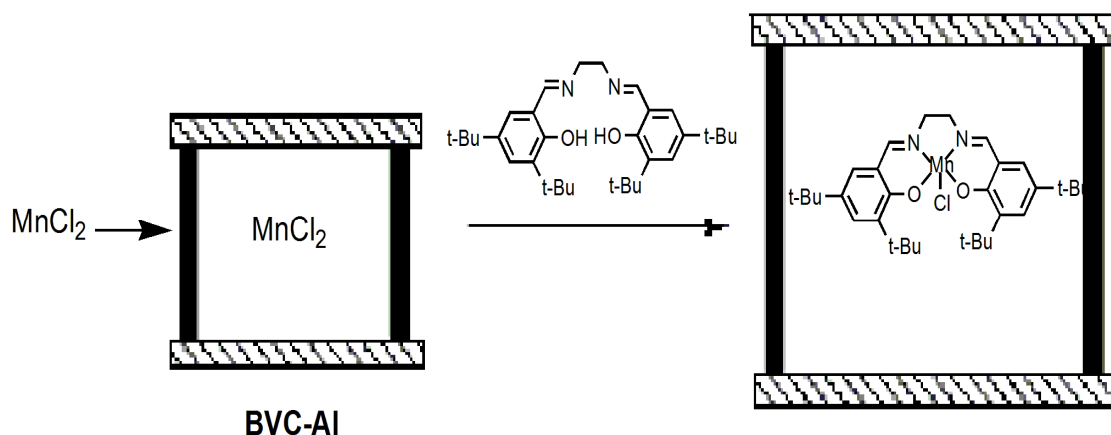
⁵⁴ ENRIQUEZ, Jesús y SILVA, Leidy. Op. cit., p. 25-45

⁵⁵ SILVA, Ana Rosa, *et al.* Op. cit., p. 83–89.

⁵⁶ NEWMAN, A and BROWN, G., Op. cit. p. 293-296.

situ del complejo SALEN se pudo lograr empleando una metodología de dos pasos en fase líquida (ver figura 10). *i*) A la arcilla previamente intercalada y pilarizada con Al se la trató con una solución 2M de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, utilizando 0,02 moles (3,96 g) de $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ y aforando a 10mL con agua destilada para una relación del 10% p/V, en condiciones de reflujo y agitación por 8 horas; se retiró el sobrenadante y se reemplazó el volumen eliminado con igual volumen de solución recién preparada y se repitió el procedimiento. Finalmente, se eliminó el sobrenadante, y se lavó el sólido resultante 4 veces con agua destilada por centrifugación *ii*) a continuación se adicionó a la suspensión 0,625 mmoles/g. arcilla de la base de Schiff (preparada en 3.3.1), disuelta previamente en $100cm^3$, y se sometió a 8 horas de reflujo, bajo agitación constante. El material resultante se lavó y centrifugó cinco veces con diclorometano, para eliminar el exceso adsorbido en la superficie. El sólido es llamado CAT-SALET_B o CAT-SALFEN_B, dependiendo del complejo utilizado.

Figura 10. Método B, Intercalación-pilarización convencional de las arcillas con Al, intercambio iónico con $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, seguido de formación in-situ del complejo por adsorción del ligante tipo SALEN bajo condiciones de reflujo



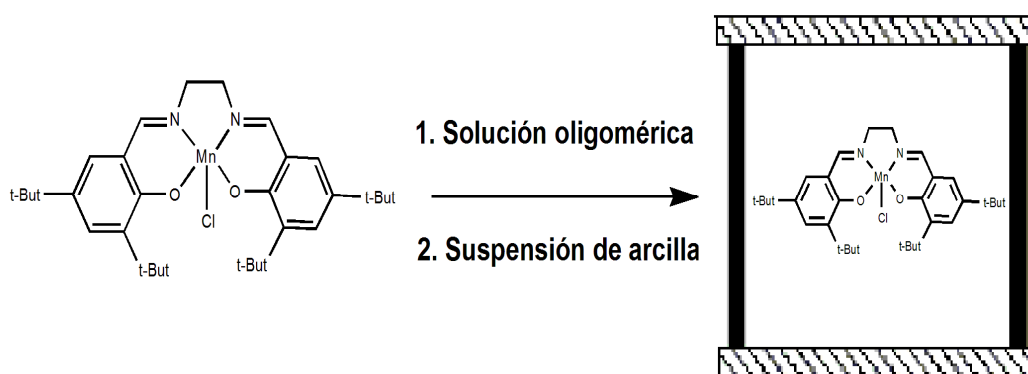
Fuente: Esta investigación

3.3.2.3 Método C: Intercalación/encapsulación simultánea de los mismos complejos sobre las arcillas crudas seguida de calcinación a $200^{\circ}C$ ⁵⁷. Una solución de 0,5mmol/g. arcilla de cada complejo en etanol se adicionó lentamente a la solución oligomérica preparada según metodología estándar, y la solución resultante se agregó gota a gota bajo fuerte agitación a una suspensión de arcilla al 2% previamente hinchada en agua por 24 horas. El sólido se recuperó por centrifugación y se lavó hasta conductividad del agua de lavado cercana a 20mS/cm, después se eliminó el exceso de complejo por doble extracción Soxhlet,

⁵⁷ Ibid., p. 293-296

primero con etanol y luego con diclorometano, hasta ausencia de complejo en la fase líquida; finalmente se secó a 60°C. Se calcinó una porción de cada sólido resultante a 200 °C por 2 horas (ver figura 11). El sólido es llamado CAT-SALET_C o CAT-SALFEN_C, dependiendo del complejo utilizado.

Figura 11. Método C, Simultánea intercalación/encapsulación del complejo SALET-Mn (o SALFEN-Mn) en Al-BVC



Fuente: Esta investigación

3.4 EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS MATERIALES OBTENIDOS

La evaluación catalítica de los materiales se llevó a cabo en la reacción de epoxidación de ciclohexeno, para establecer el factor que incide con respecto al agente oxidante se evaluó con peróxido de hidrógeno

La reacción de epoxidación se efectuó en un balón de fondo redondo de tres bocas unido a una trampa de Dean-Stark y a un condensador de reflujo. La mezcla de olefina, agente oxidante y acetato de etilo como disolvente en una relación de 0,5mmol/2,5mmol/5mL se colocaron en reflujo con agitación magnética durante 1hora. La solución de peróxido de hidrógeno anhidro se preparó *in situ* utilizando la trampa de Dean-Stark y se agregó en una relación molar olefina:peróxido de 1:5, suficiente para garantizar una conversión apropiada. Se requiere un exceso de peróxido de hidrógeno porque parte de este es descompuesto por el catalizador hacia agua y oxígeno. La reacción catalítica se

inició al agregar 50 mg de catalizador sólido y se continuó con el reflujo durante 6 horas. Se trabajó a presión atmosférica y temperatura de ebullición del sistema.

La reacción fue seguida por cromatografía de gases utilizando una columna capilar PBX-5. Sistema de inyección con división de flujo a una temperatura de 230°C, y un detector tipo FID a una temperatura de 270°C. El volumen inyectado fue de 0,5 µL de muestra cada vez. Las muestras recién tomadas se trataron previamente con una pequeña cantidad de dióxido de manganeso MnO₂ para descomponer el peróxido de hidrógeno remanente, y se les agregó un poco de sulfato de calcio para extraer el agua que se produce en la descomposición del peróxido. La mezcla se filtró antes de su inyección al cromatógrafo. A las 6 horas de reacción se recuperó el catalizador del medio por filtración al vacío⁵⁸.

4. CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE LIGANTES Y COMPLEJOS SALEN-Mn (III)

En este trabajo, los ligantes y complejos SALEN-Mn(III) se caracterizaron por espectroscopia ultravioleta, espectroscopia infrarroja y espectroscopia de resonancia magnética nuclear ¹H y ¹³C.

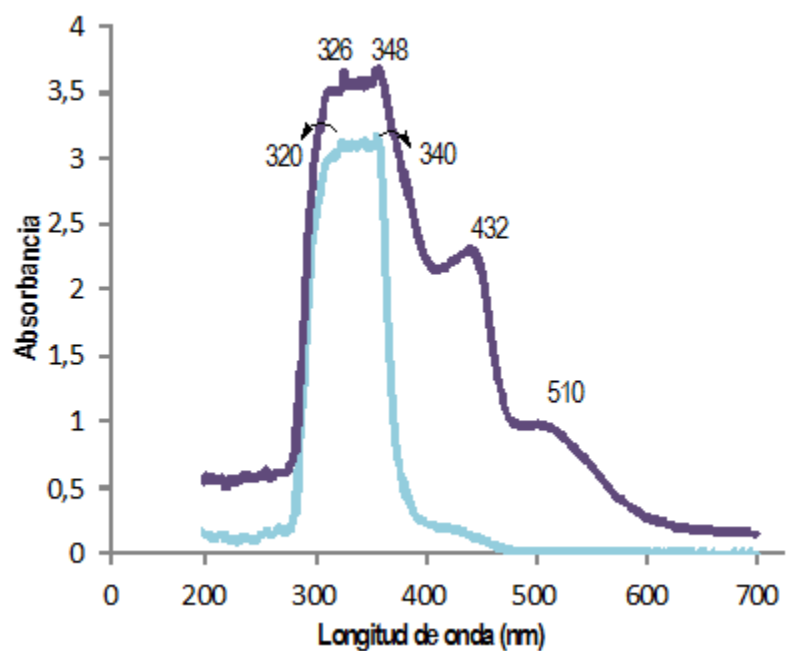
4.1 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)

Por medio del análisis de los espectros UV-vis se pudo realizar una identificación cualitativa confirmando la presencia de las bandas de absorción típicas de los ligantes como complejos SALEN-Mn(III). Este análisis se realizó en un equipo Thermo-Scientific® - Genesys 10Uv scanning.

El espectro del ligante H₂-SALET, (Figura 12) muestra las bandas de absorción típicas aproximadamente a 320 y 340 nm, las cuales son atribuibles a las bandas de transferencia de carga π → π* y n → π*, respectivamente (Figura 12a). La primera banda se relaciona con los anillos de benceno y la segunda con los grupos imina. Después de la complejación del ligante Salen con manganeso, estas bandas se desplazan hacia valores de 326 y 348 nm, respectivamente (Figura 12b). Adicionalmente, aparecen bandas de absorción en 432 nm que se deben a las transiciones de transferencia de carga ligante-metal y cerca a los 510 nm se obtiene una banda muy débil asociada con las transiciones d-d de los iones de manganeso.

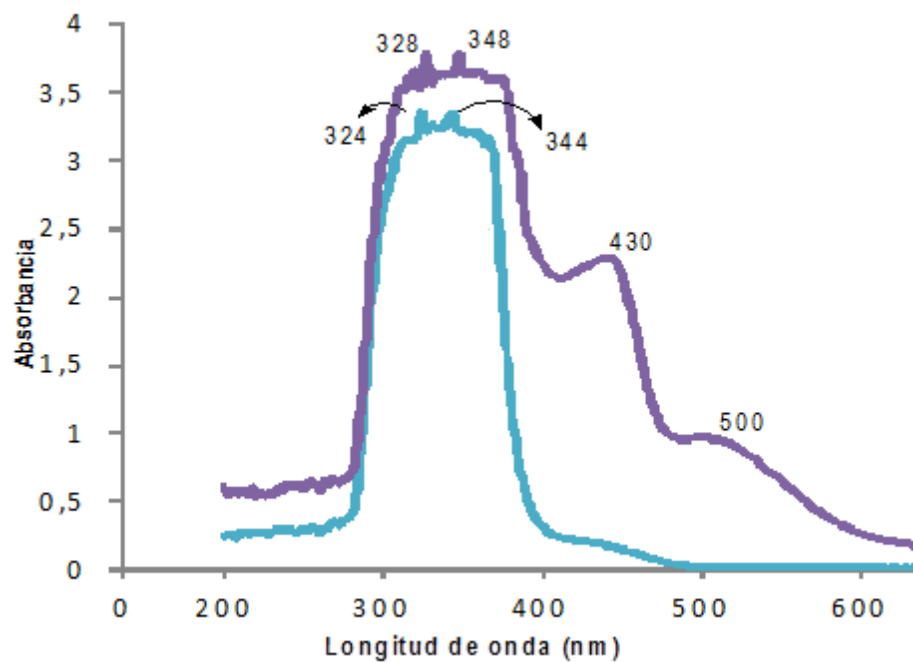
⁵⁸ PEÑA, W.F, *et al.* Op. cit., p. 1-6

Figura 12. Espectros UV-vis. (a) H₂-SALET; (b) SALET-Mn



Fuente: Esta investigación

Figura 13. Espectros UV-vis. (a) H₂-SALFEN, (b) Mn-SALFEN



Fuente: Esta investigación

El espectro del ligante H₂-SALFEN (Figura 13), muestra las bandas típicas a aproximadamente 324 nm, debido a la transferencia de carga $\pi \rightarrow \pi^*$ relacionada con los anillos del benceno y a 344 nm, debido a la transferencia de carga $n \rightarrow \pi^*$, relacionada con el grupo imina. Igualmente, después de la complejación con el metal estas señales se desplazan hacia la derecha a 328 y 348 nm, respectivamente. Además, aparece una banda a 430 nm debido a las transiciones de transferencia de carga ligante-metal y aproximadamente a 500 nm asociada con las transiciones d-d de los iones de manganeso.

Como se puede observar, estas bandas que aparecen en un espectro UV-vis son anchas para los dos complejos analizados, debido a que se superponen transiciones vibracionales y electrónicas.

Mediante el análisis UV-vis se pudo confirmar la presencia de las bandas de absorción características de los ligandos y complejos Salen-Mn(III), en comparación con lo reportado en la literatura⁵⁹.

4.2 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

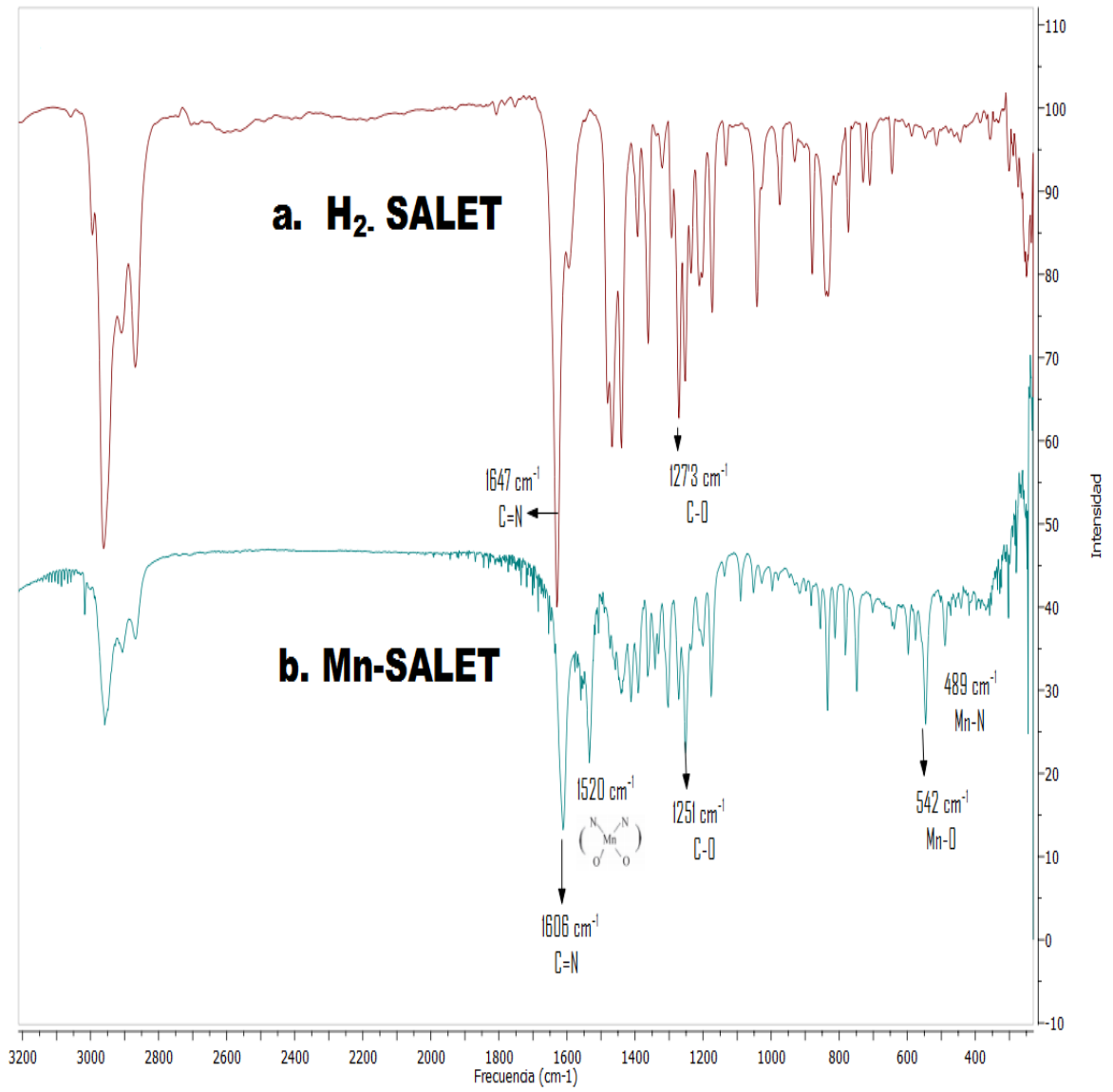
Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas en vibración. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

En este trabajo se empleó un equipo Perkin-Elmer 1600 Series FTIR, en pastillas de KBr con 32 scans en cada medida.

A partir de los análisis IR se pudieron identificar los grupos funcionales presentes en los ligandos y complejos sintetizados (Figuras 14 y 15).

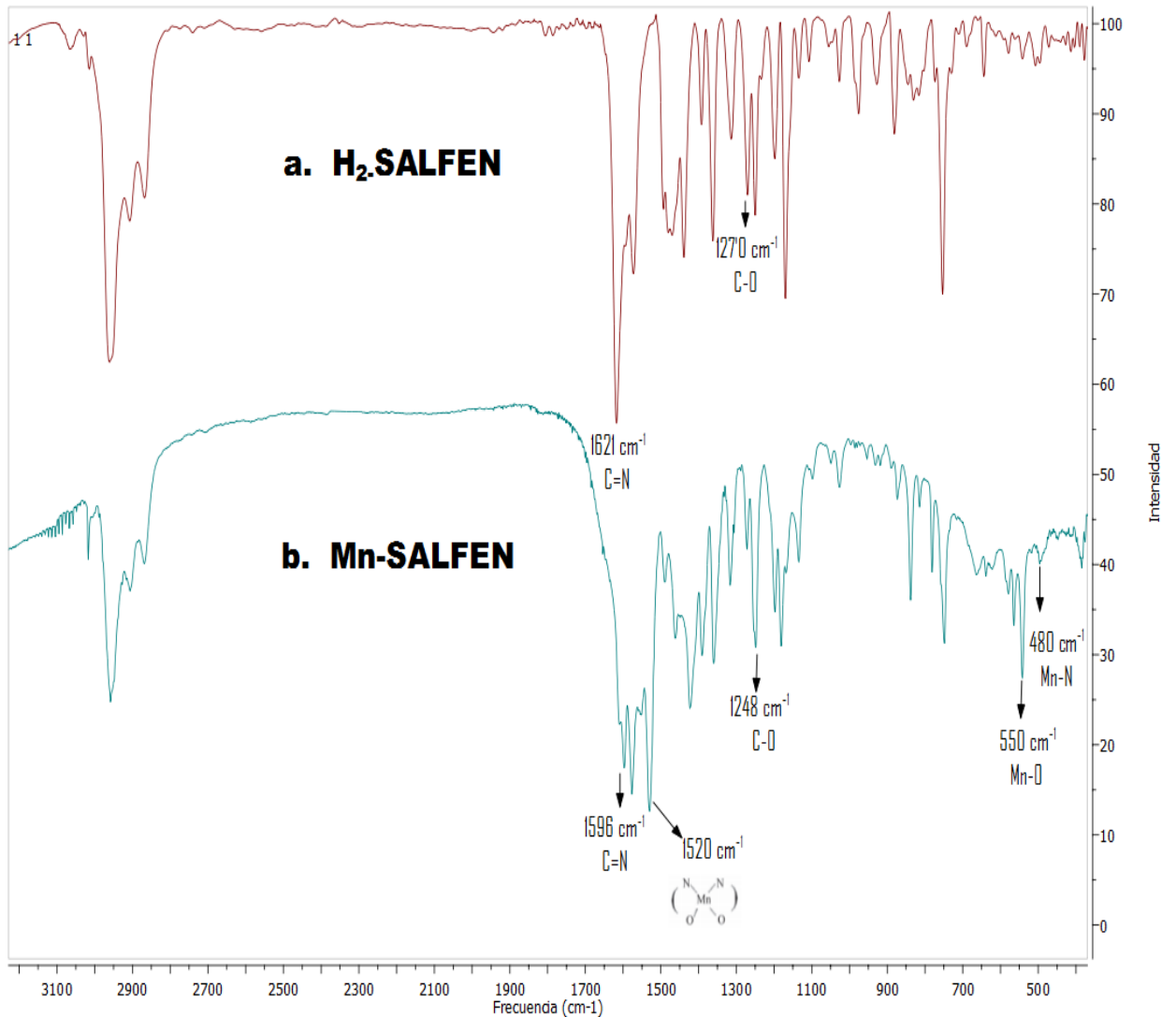
⁵⁹ CUBILLOS, Jairo; MONTILLA, Ivan and MONTES, Consuelo. Separation of the Jacobsen's catalyst in the enantioselective epoxidation of cis-ethyl cinnamate under homogeneous conditions. En: Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia. Octubre, 2009. no 47, p.9-19.

Figura 14. Espectros FTIR. (a) H₂-SALET; (b) Mn-SALET



Fuente: Esta investigación

Figura 15. Espectros FTIR. Ligante y Complejo SALFEN



Fuente: Esta investigación

En general, en los espectros de FTIR del ligante H₂-SALET y H₂-SALFEN, se observa la presencia de la banda característica a 1647 cm⁻¹ (Figura 14a) y 1621cm⁻¹ (Figura 15a), la cual se atribuye a la vibración de los enlaces que forma el grupo imina (C=N). También se encuentra en estos dos espectros, una señal asignada al grupo CO a 1273 para el complejo SALET-Mn y 1270 cm⁻¹ para el complejo SALFEN-Mn.

Se puede observar que después de la acomplejación del metal (Figura 14b y 15b), la señal del grupo C=N se desplaza a la derecha a 1606 y 1596 cm⁻¹

respectivamente, indicando que el átomo de nitrógeno del grupo imina está coordinado al átomo de manganeso. Además, se puede observar que la señal correspondiente al grupo CO, se desplaza a una longitud de onda menor 1251cm^{-1} (SALET-Mn) y 1248cm^{-1} (SALFEN-Mn), lo cual se asocia con la coordinación del átomo de oxígeno a manganeso.

Tabla 1. Posición de las principales bandas de vibración IR de ligantes SALEN

ASIGNACIÓN*	Longitud de onda (cm^{-1}) H ₂ -SALET	Longitud de onda (cm^{-1}) H ₂ -SALFEN	Longitud de onda (cm^{-1}) REFERENCIA ⁶⁰
(C-H) (, as)	2961	2961	2962
C-H (, s)	2870	2868	2872
C=C ()	1800	1800	2000-1667
C=N	1647	1621	1650
C=C ()	1495	1480	1600-1400
C-H (, as)	1450	1438	1460
C-H (, s)	1375	1364	1362
C-O ()	1273	1270	1500-1300
C-O (, as)	1169	1169	1260-1000
=C-H ()		842	881
=C-H()	750		753

* () tensión, () deformación, (s) simétrica, (as) asimétrica

Fuente: Esta investigación

Tabla 2. Posición de las bandas de vibración características de complejos tipo SALEN

ASIGNACIÓN	Longitud de onda (cm^{-1}) Mn-SALET	Longitud de onda (cm^{-1}) Mn-SALFEN	Longitud de onda (cm^{-1}) REFERENCIA
C=N	1606	1596	1621
C=O	1251	1248	1257
N ₂ -Mn-O ₂	1520	1520	1540
Mn-N	489	480	486
Mn-O	542	550	574

Fuente: Esta investigación

⁶⁰ ZULUAGA, Fabio; INSUASTY, Braulio and YATES, Brian. Análisis Orgánico Clásico y Espectral. Santiago de Cali: Universidad del Valle, 2000. 77-118 p.

Adicionalmente, la presencia de una nueva banda a 489 cm^{-1} para SALET-Mn y 480 cm^{-1} para SALFEN-Mn, confirma la coordinación del átomo de nitrógeno en esta región asignable a la vibración Metal–N, una banda a 542 cm^{-1} para SALET-Mn y a 550 cm^{-1} para SALFEN-Mn, correspondiente a la vibración Metal–O y otra banda importante relacionada con la formación del complejo Salen-Mn(III), según la literatura⁶¹, es la aparición de una señal ubicada a 1540 cm^{-1} . Los Complejos sintetizados en este trabajo, muestran esta señal a 1520 cm^{-1} , las cuales están ausentes en los ligantes SALEN. Confirmando la obtención de los complejos catalíticos para fase homogénea.

4.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

La resonancia magnética nuclear es comúnmente utilizada para identificación de compuestos orgánicos. Típicamente las medidas de sustancias líquidas se analizan mediante resonancia para determinar la presencia de los diferentes entornos químicos de los núcleos de ^1H y ^{13}C . El solvente utilizado para en el análisis de RMN en este trabajo es cloroformo deuterado (CDCl_3).

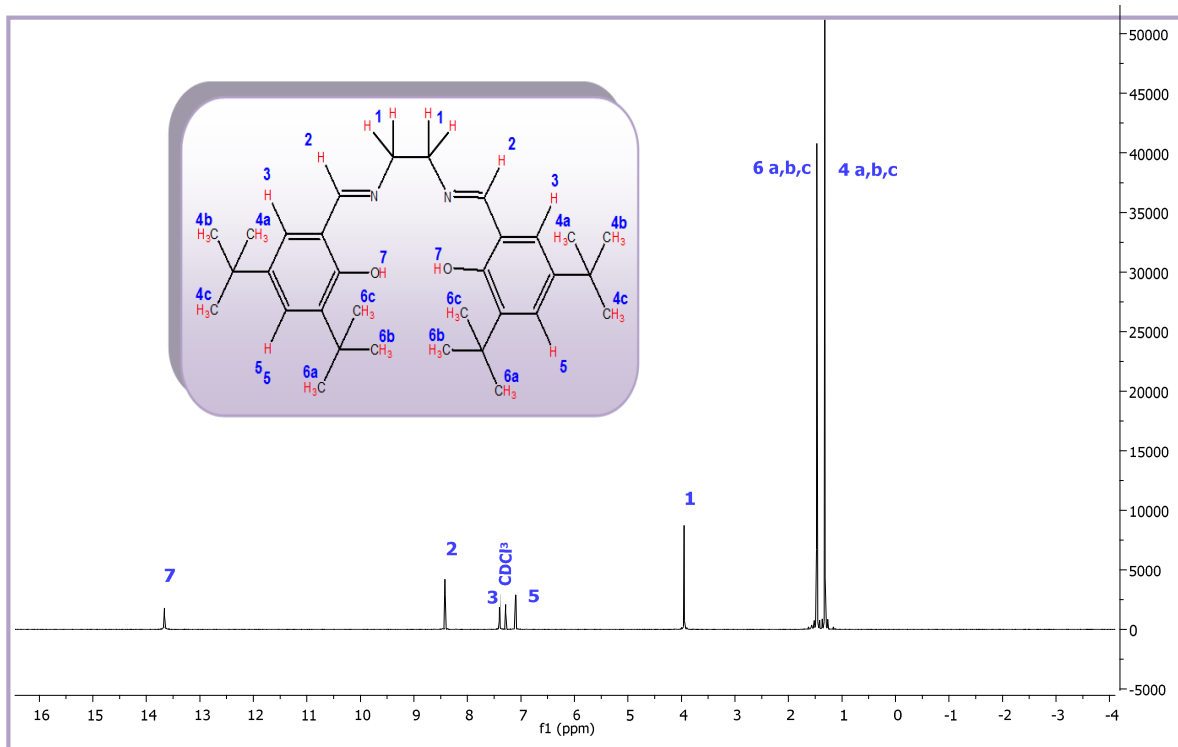
En la Figura 16 se identificaron 7 señales de 7 protones que se encuentran en diferente ambiente químico, teniendo en cuenta que la molécula al ser simétrica, presenta protones con ambiente químico similar. De esta manera se muestran dos señales a un δ entre 1.00 y 1.50 ppm, que integra para 18 protones cada una de ellas, correspondientes a los hidrógenos **4** y **6** de los grupos terc-butilos; una señal a un $\delta = 3.95$ ppm, que integra para 4 protones, correspondiente a los hidrógenos **1** de los grupos amino; dos señales a un $\delta = 7.10$ y 7.40 ppm, que integran cada una para 2 protones, correspondientes a los hidrógenos **5** y **3** (aromáticos), respectivamente. Una señal a un $\delta = 8.42$ ppm, que integra para dos protones, correspondiente al hidrógeno **2** y una última señal a un $\delta = 13.66$ ppm, correspondiente al hidrógeno **7** del grupo hidroxilo.

Debido a que no existen hidrógenos próximos entre sí que se influyeran para dar otra clase de multiplicidad todas las señales se presentan como singletes.

Las señales se asignaron debido a que los hidrógenos de los grupos terc-butilo, están muy apantallados ya que estos hidrógenos tienen una mayor densidad circulante pues el carbono es poco electronegativo y por ende su señal se encuentra a campo alto.

⁶¹ REYES. Juliana, *et al.* Efecto de la quiralidad del sustrato y del catalizador en la epoxidación diastereoselectiva de R-(+)-limoneno con complejos de salen de manganeso(III). En: Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquía. 2009. no 48, p. 18-26.

Figura 16. RMN-¹H. Ligante H₂-SALET



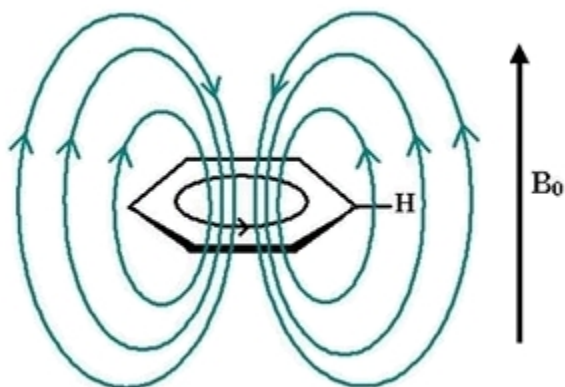
Fuente: Esta investigación

En el caso de los hidrógenos del anillo aromático producen grandes efectos desprotectores o desapantallantes en sus protones debido a que el campo magnético externo induce una corriente en el anillo aromático que se opone a dicho campo magnético. Sin embargo, estas líneas de campo inducido se curvan y en la parte exterior del anillo se suma al campo externo,^{62,63} tal y como se ve en la Figura 17.

⁶² WEININGER, Stephen J y STERMITZ, Frank R. Op. cit., p.134.

⁶³ SIERRA A, Isabel. Análisis Instrumental. España: Gesbiblo, S. L, 2010. 115 p.

Figura 17. Efectos desprotectores de los hidrógenos en un anillo aromático



Fuente: Esta investigación

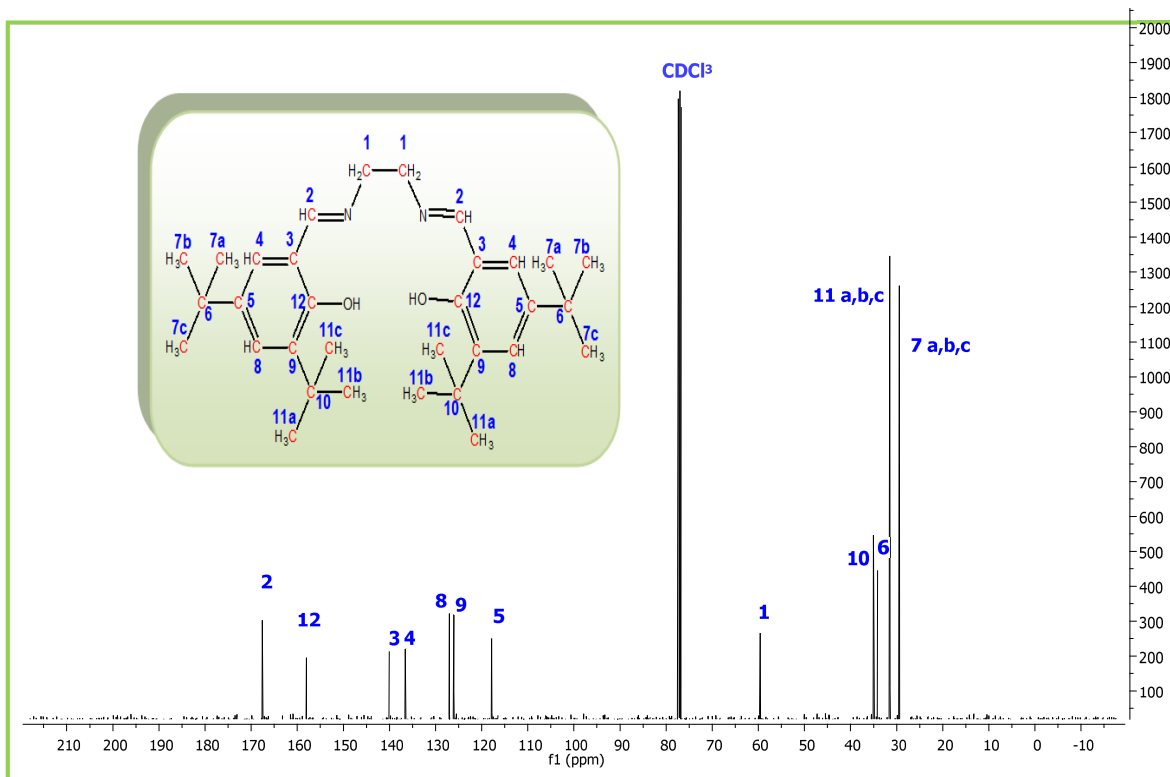
Como resultado, los protones aromáticos están desapantallados y absorben a valores bajos del campo magnético aplicado, de ahí que la mayor parte absorben en el rango de 7-8 ppm.

La señal del hidrogeno del grupo OH aparece aproximadamente a 13 ppm, lo que sugiere que este protón está tan desapantallado tanto por el oxígeno como por la aromaticidad del benceno que exceden el límite habitual de los 10 ppm.

El espectro de resonancia magnética nuclear ^{13}C (Figura 18), muestra 12 señales de 12 carbonos que se encuentran en un ambiente químico diferente.

Se observa que los carbonos **6**, **7**, **10** y **11** (= 31.4, 29.4, 35.0, 31.4 ppm respectivamente) correspondientes a los grupos terc-butilo y seguido por los carbonos **1** (= 59.6 ppm) del grupo metilo se encuentran a campo alto debido a su protección o apantallamiento, en comparación con los carbonos **3**, **4**, **5**, **8**, **9** y **12** (= 140.1, 136.6, 117.8, 127.0, 126.1, 158.0 ppm, respectivamente) comprometidos en la estructura aromática los cuales por su desprotección se encuentran a campo bajo. Además, se puede evidenciar que los carbonos **2** (= 167,5 ppm) son los más desapantallados por su unión al nitrógeno por medio de un doble enlace.

Figura 18. RMN-¹³C. Ligante *H₂-SALET*



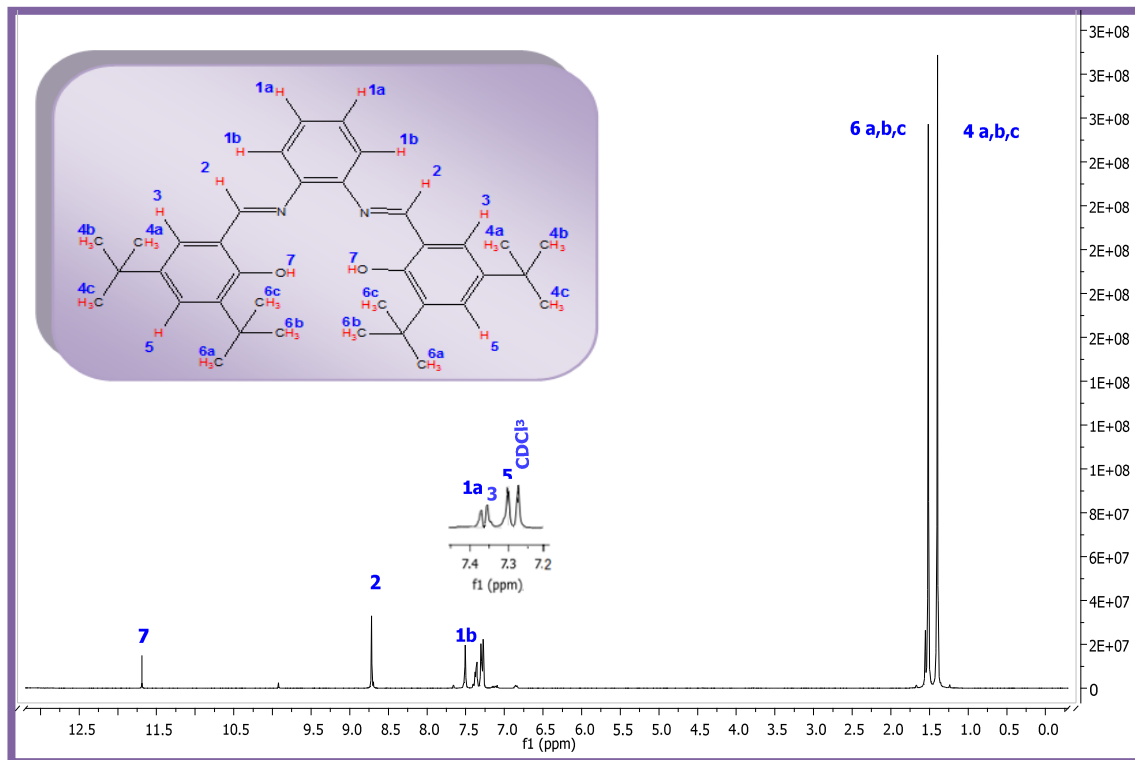
Fuente: Esta investigación

Las Figuras 19 y 20 correspondientes a los espectros de ¹H-RMN y ¹³C-RMN respectivamente, para el ligante SALFEN, muestran señales similares al ligante anteriormente analizado, sin embargo, en éste se observa la desaparición de la señal a 3.95 ppm de los protones **1** y a 59.6 ppm de los carbonos **1**, localizados en el puente diimina, en el cual ahora se encuentran sustituidos por un grupo fenilo. Por lo que se observa entonces, la aparición de dos nuevas señales en ¹H-RMN y tres señales en ¹³C-RMN, de este grupo fenilo que es básicamente la diferencia con el ligante SALET.

Los hidrógenos y carbonos de los grupos fenilo se identificaron teniendo en cuenta su desapantallamiento dentro de la molécula en relación con los comprometidos en el anillo aromático del fragmento aldehído, obteniendo como resultado el siguiente orden de desprotección para los hidrógenos; **1b**, **1a**, **3** y **5**. Y para los carbonos; **12**, **1c**, **3**, **1a**, **1b**, **4**, **8**, **9** y **5**.

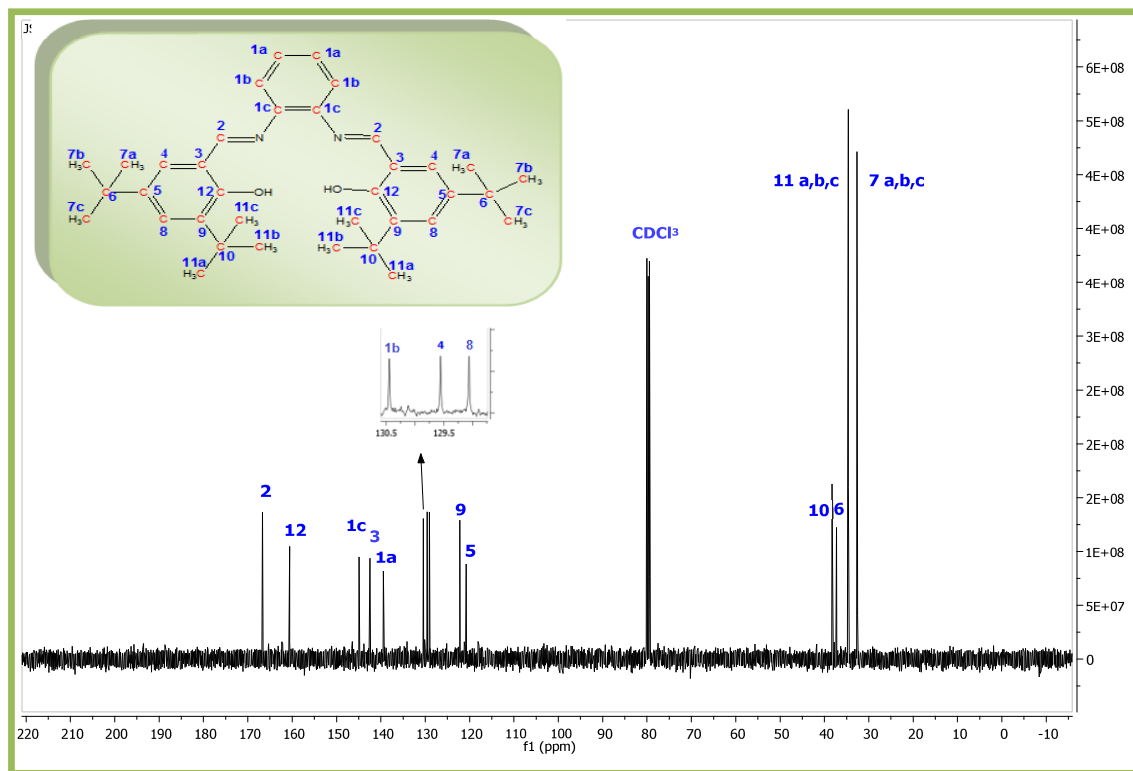
Los demás hidrógenos y carbonos se identificaron de manera similar al ligante *H₂-SALET*.

Figura 19. RMN-¹H. Ligante H₂-SALFEN



Fuente: Esta investigación

Figura 20. RMN-¹³C. Ligante H₂-SALFEN



Fuente: Esta investigación

5. CARACTERIZACION FISICOQUÍMICA DE LOS SÓLIDOS MODIFICADOS

5.1 ANÁLISIS ELEMENTAL POR ABSORCIÓN ATÓMICA (AA)

La espectroscopia de absorción atómica se empleó con el fin de establecer la composición de la arcilla natural y modificada como también para determinar la cantidad de Mn estabilizado en cada sólido como se muestra en la Tabla 3.

La composición de la arcilla natural muestra valores comparables con reportes donde han trabajado con el material arcilloso tipo esmectita^{64,65,66,67}.

⁶⁴ GIL, A; VICENTE, M.A and GANDÍA, L.M. Main factors controlling the texture of zirconia and alumina pillared clays. En: Microporous and Mesoporous Materials. 2000. vol 34, p. 115-125.

⁶⁵ MARTINEZ-ORTIZ, M.J, *et al.* Catalytic hydrotreating of heavy vacuum gas oil on Al- and Ti-pillared clays prepared by conventional and microwave irradiation methods. En: Microporous and Mesoporous Materials. Octubre, 2003. Vol 58, p. 73-80.

La presencia de K y Ca en el material de partida se debe a que estos metales se encuentran como cationes intercambiables en la interlamina de la arcilla en bajas proporciones y que mediante la pilarización de los materiales pueden ser sustituidos por los policationes de Al y/o por los complejos inmovilizados, por lo que presentan una disminución en su porcentaje. La presencia de Mg, Fe y Si se debe a que se encuentran dentro de la estructura laminar de la arcilla, por lo que no presentan cambios significativos en la modificación de los materiales.

Tabla 3. Análisis químico elemental por AA para la arcilla natural y sólidos modificados

	% Ca	%Mg	% K	% Fe	%Al	% Si	% Mn	% Eficiencia de Inserción- Mn*
BVC	0,15	0,25	0,12	2,93	3,80	26,80	0,02	----
BVC-Al	0,03	0,25	0,04	2,25	4,86	22,90	0,03	----
CAT-SALET_A	0,03	0,25	0,08	2,35	5,41	22,80	1,89	68,8
CAT-SALET_B	0,02	0,21	0,06	2,45	5,96	24,90	2,40	87,4
CAT-SALET_C	0,02	0,11	0,11	2,93	6,77	23,90	2,52	91,7
CAT-SALFEN_A	0,03	0,15	0,08	2,80	5,29	22,90	2,60	94,6
CAT-SALFEN_B	0,03	0,19	0,10	2,89	5,55	24,10	2,33	84,8
CAT-SALFEN_C	0,02	0,16	0,07	2,95	4,98	21,10	2,55	92,8

* % eficiencia de inserción = $([\text{mmol Mn/g arcilla}]_{\text{AA}} / [\text{mmol Mn/g arcilla}]_{\text{inicial}}) * 100$

Fuente: Esta investigación

En cuanto al Al, se puede evidenciar que si hay un aumento en su proporción debido al proceso de pilarización con la solución oligomérica de Al en las arcillas. Además, se puede observar claramente que la cantidad de manganeso incrementó en los sólidos modificados, lo que evidencia que el complejo fue insertado en la arcilla.

Para el complejo SALET-Mn, se tiene un mayor porcentaje de eficiencia de inserción de Mn utilizando el método C y para el complejo SALFEN-Mn, se tiene un mayor porcentaje de inserción de Mn utilizando los métodos A y C para su inmovilización. Lo que permite inferir hasta el momento, que es más efectivo llevar a cabo un proceso de intercalación/encapsulación simultánea del complejo, que realizar su adsorción directa sobre la arcilla previamente pilarizada, esto seguramente a que el complejo tiene mayor libertad de incorporarse en la arcilla sin que se encuentren previamente los agregados rígidos de Aluminio en su estructura.

⁶⁶ CARRIAZO, J, *et al.* Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity. En: *Catalysis Today*. Agosto, 2005. vol 107-108, p. 126-132.

⁶⁷ VICENTE. M.A, *et al.* Op. cit., p. 47-58.

Por su parte, el método B, correspondiente a la formación *in situ* del complejo por adsorción del ligante, muestra un porcentaje de inserción menor para ambos complejos, respecto al método C, lo que sugiere que no es favorable un proceso donde se lleve a cabo la migración del ligante hasta la fase interlaminar de la arcilla previamente intercalada/ pilarizada con Al, ya que se presentan ciertas restricciones en su migración, lo que seguramente evita la formación del complejo en la interlamina de la arcilla.

5.2 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO (CIC)

La capacidad de intercambio catiónico determina los cationes intercambiables que son adsorbidos reversiblemente por unidad de masa del material; por lo tanto, es una medida del grado de modificación del sólido y se expresa en meq de NH_4^+ /100g de arcilla^{68,69}.

La determinación de CIC residual (CIC después de la modificación), provee un estimativo de la carga interlaminar de las arcillas que no ha sido compensada con especies metálicas cargadas positivamente, es decir, que este valor comparado con el obtenido para el respectivo material crudo, permite cuantificar la fijación de los metales modificantes por efecto del intercambio catiónico. En la Tabla 4, se muestran los valores CIC y la fracción de carga que ha sido compensada por intercalación de policationes de aluminio para la arcilla pilarizada y por los complejos tipo SALEN-Mn(III) en todos los sólidos.

Los valores de CIC inicial y residual de los materiales (antes y después de la modificación respectivamente), se determinaron por análisis micro-Kjeldahl sobre las muestras previamente intercambiadas con solución 2M de acetato de amonio.

La CIC de la arcilla natural se encuentra en el intervalo característico de las montmorillonitas (70-130meq/100g) y es un indicativo de que la arcilla BVC posee un buen potencial para su modificación mediante un proceso de intercalación.

Naturalmente en todos los casos, las muestras modificadas presentaron menores valores de CIC respecto a la muestra cruda, lo cual confirma que los materiales han intercambiado parte de sus cationes de compensación originales por especies pilarizantes de aluminio, que luego del proceso de calcinación, están fuertemente unidas a las láminas de la arcilla y que el complejo metálico se ha estabilizado en

⁶⁸ GALEANO, Caracterización y modificación de mica colombiana y su evaluación catalítica en reacciones de catálisis acida, Op. cit., p. 20-97.

⁶⁹ GALEANO, Caracterización y modificación de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación en la oxidación catalítica de fenol, Op. cit. p. 2-79.

la región interlaminar del material de manera satisfactoria, ocupado posiciones fijas en la estructura.

Tabla 4. Capacidad de intercambio catiónico inicial (CIC) y residual (CIC_{res})

MUESTRA	CIC (meqNH ₄ ⁺ /100g arcilla)	FRACCIÓN DE CARGA COMPENSADA** (%)
BVC	81	----
BVC-AI	53*	34
CAT-SALET_A	36*	56
CAT-SALET_B	36*	56
CAT-SALET_C	52*	36
CAT-SALFEN_A	26*	68
CAT-SALFEN_B	42*	48
CAT-SALFEN_C	30*	63

*CIC_{res}

** $((CIC_{partida} - CIC_{modificada})/CIC_{partida}) * 100$

Fuente: Esta investigación

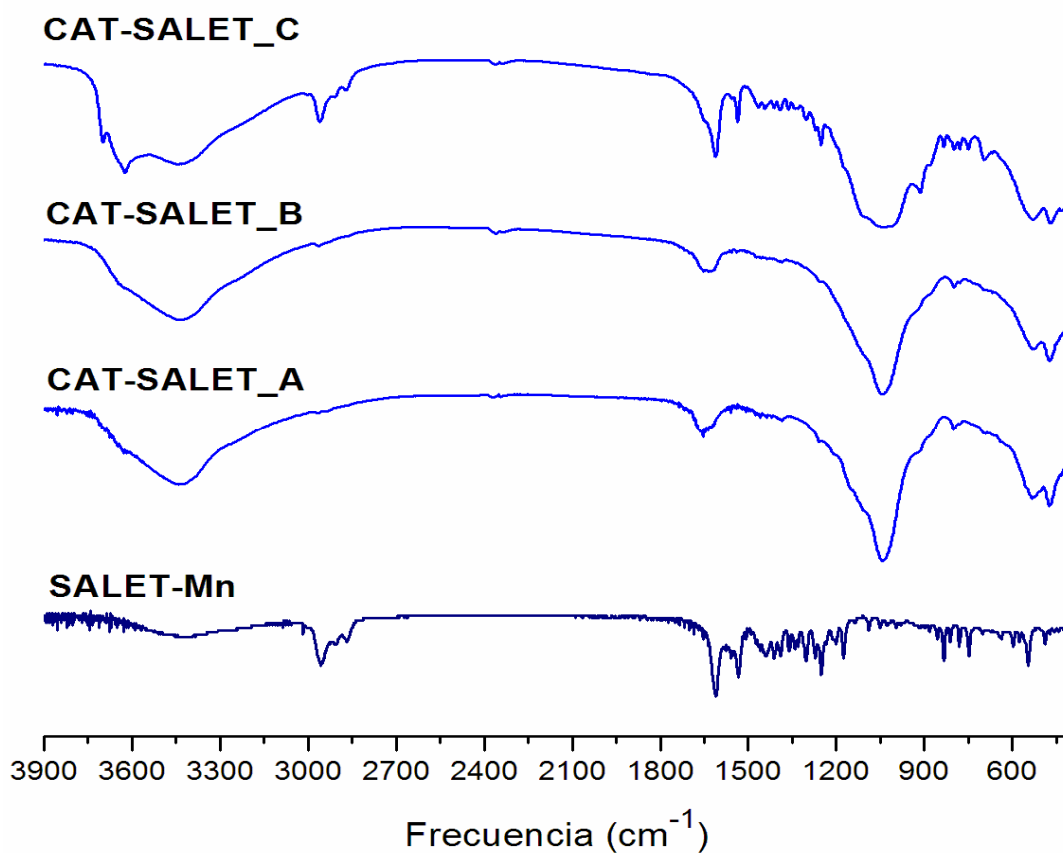
En los resultados de CIC y en contraste con los resultados de AA, el CAT-SALET_C (eficiencia de inserción del 91,7%), muestra menor carga compensada, muy seguramente a que cierta cantidad de complejo se mantuvo en la superficie de la arcilla y no en la fase interlaminar, la cual no fue completamente removida durante el proceso de doble extracción Soxhlet que se realizó en el procedimiento para eliminar excesos de complejo. Por su parte, el CAT-SALET_A y CAT-SALET_B, muestran que la cantidad de manganeso insertada en la arcilla alcanzó a intercambiar gran parte de los cationes que se encontraban en la fase interlaminar de la misma.

Además, se puede observar que para el CAT-SALFEN_A y CAT-SALFEN_C corroboran con los resultados obtenidos en AA, donde se muestra que el alto valor del porcentaje de inserción de manganeso está en la interlamina, presentando valores igualmente mayores en el porcentaje de fracción de carga compensada. El CAT-SALFEN_B, muestra un porcentaje de compensación de carga menor, esto se debe a que probablemente haya dificultad o restricción a la migración del ligante hasta la región interlaminar y posterior formación in situ del complejo, concluyendo que un mecanismo de intercambio iónico no se encuentra favorecido.

5.3 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FTIR)

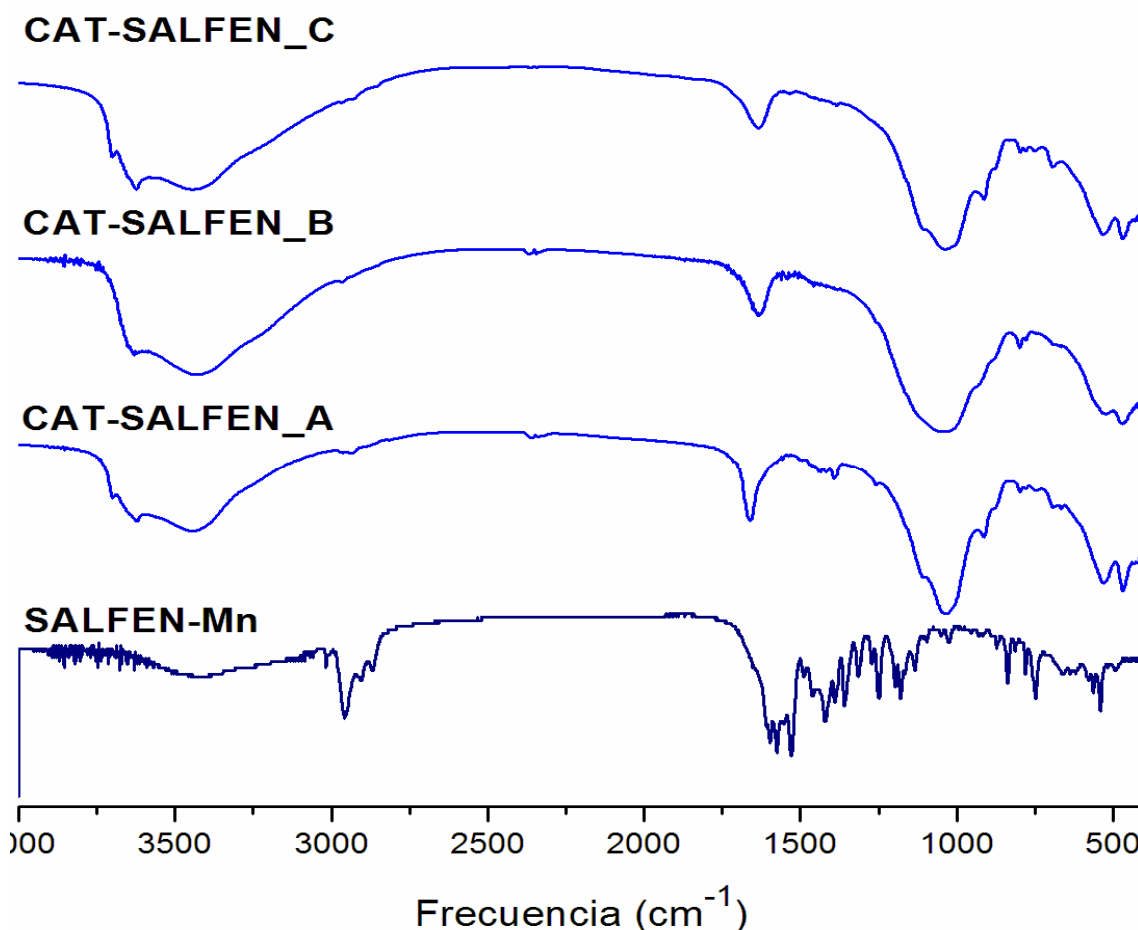
La comparación del espectro FTIR del complejo Salet-Mn libre y heterogenizado se muestra en la Figura 21 y la comparación del complejo Salfen-Mn libre y heterogenizado se muestra en la Figura 22.

Figura 21. FTIR para el complejo SALET-Mn libre y modificado por las tres metodologías de inserción



Fuente: Esta investigación

Figura 22. FTIR para el complejo SALFEN-Mn libre y modificado por las tres metodologías de inserción



Fuente: Esta investigación

En los sólidos modificados para ambos complejos se puede observar una gran e intensa banda en la región de $3700-3300\text{ cm}^{-1}$, la cual se asigna a la $\nu(\text{O-H})$ de los grupos hidroxilo de la superficie, de los grupos Al-OH , Si-OH y del agua fisisorbida. La banda a 1630 cm^{-1} se debe a la $\nu(\text{O-H})$ del agua fisisorbida y varias bandas en el rango de $1300\text{ cm}^{-1} - 400\text{ cm}^{-1}$ que se deben a las vibraciones de la red cristalina de la arcilla (SiO_2 tetraédricos), las cuales corroboran con lo reportado en la literatura sobre el análisis IR en las arcillas tipo esmectita^{70,71}. Por su parte, en las dos figuras se pueden observar que la mayoría de las señales asignadas para cada uno de los complejos se encuentran solapadas con las bandas características de la arcilla pilarizada. Las señales de los complejos en el

⁷⁰ KÚZNIARSKA, Iwona, *et al.* Op. cit., p. 82-91

⁷¹ CARDOSO, Beatriz, *et al.* Op. cit., p. 295-302

rango de 1200cm^{-1} - 1600cm^{-1} se observan como bandas bastante débiles, por lo que se dificulta en cierta medida confirmar o descartar de manera contundente por este análisis espectroscópico la inmovilización del complejo manteniendo su integridad dentro de la estructura de la arcilla pilarizada. Sin embargo, para el CAT-SALET_C, se observan algunas bandas características del complejo (1200 - 1600cm^{-1} y 2800 - 3000cm^{-1}) con mayor intensidad lo que evidencia claramente la inmovilización exitosa de este complejo mediante la intercalación/encapsulación simultánea sobre la arcilla cruda.

5.4 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

El análisis por DRX proporciona evidencias concluyentes acerca de la modificación por pilarización de arcillas expandibles. En la medida en que la modificación se lleva a cabo, se presenta un corrimiento de la señal d_{001} correspondiente al espaciado basal de los materiales hacia ángulos de reflexión inferiores, debido a la expansión de la estructura⁷².

En la Figura 23 se muestra el difractograma de rayos X (DRX) de la arcilla natural (BVC) y en la Tabla 5 aparecen los patrones de difracción identificados a partir de reportes en la literatura⁷³. Se observa una reflexión a $6, 20^{\circ}2$ ($14,25\text{Å}$) correspondiente al espaciado basal d_{001} característico de una fase tipo esmectita con cationes de compensación en estado hidratado^{74,75} por lo que evidentemente, se puede observar que el mineral corresponde a una arcilla esmectita del tipo montmorillonita con presencia de otros minerales tales como feldespato en la forma del mineral muscovita y cuarzo (ver Tabla 5), como contaminantes comúnmente encontrados acompañando aluminosilicatos de origen natural⁷⁶. La reflexión observada en $61,65^{\circ}2$ ($1,51\text{Å}$), se puede asignar al d_{060} , característica de un filosilicato tipo dioctaédrico, ya que la presencia de sitios de coordinación vacíos en la capa octaédrica trae como consecuencia una contracción del parámetro cristalográfico b con respecto a los materiales trioctaédricos que presentan distancias entre $1,52\text{Å}$ ($60,89^{\circ}2$) y $1,54\text{Å}$ ($60,02^{\circ}2$), caso en el cual aproximadamente la totalidad de los sitios en esta capa se encuentran ocupados^{77,78}. Si bien, el protocolo para depurar por tamaño de partícula el

⁷² GALEANO, Luis Alejandro. Op. cit., p. 2-79.

⁷³ LAZO, José C, *et al.* Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. En: Revista de la Sociedad Química de Perú. 2008. vol 74 no 1, p. 3-19.

⁷⁴ GÓMEZ, Sandra Patricia. Op. cit., p. 20-35.

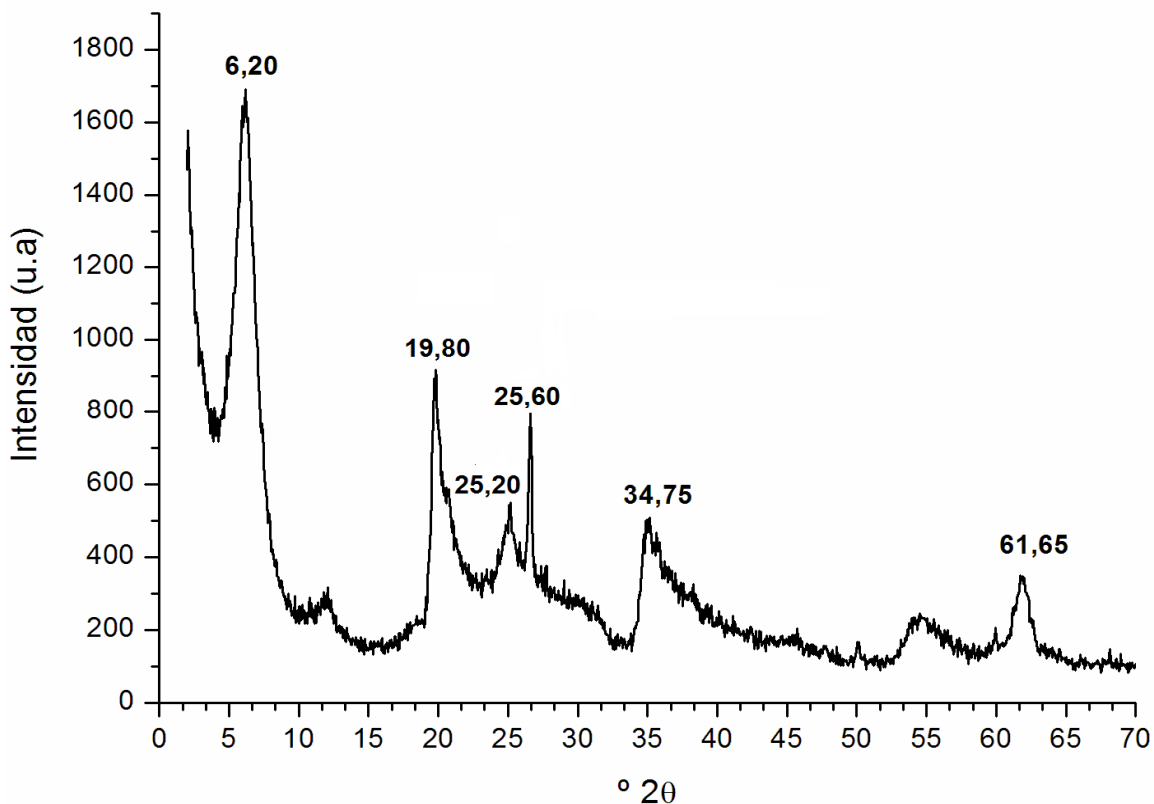
⁷⁵ GALLARDO, Tzayhri, *et al.* Preparación y caracterización de una arcilla porosa de estructura heterogénea (PCH). En: Revista de la sociedad química de México. Septiembre, 2003. vol 47 no 3, p. 240-244.

⁷⁶ PINZÓN J.A., REQUEÑA –BALMASEDA J., Boletín de la Sociedad española de Cerámica y Vidrio., Vol.35(1996) p. 337-344.

⁷⁷ DELGADO, Angela y CHAPAL, Liliana. Op. cit., p. 21-82.

material de partida, permite retirar las fases contaminantes no expandibles, la disminución en la claridad en la señal d_{001} , hace suponer que no fueron totalmente retirados.

Figura 23. Difractograma de la muestra de la BVC



Fuente: Esta investigación

Tabla 5. Patrones de difracción de los minerales arcillosos

MINERAL	FÓRMULA	POSICIÓN DE REFLEXIÓN (° 2)
Montmorillonita (M)	$Ca_{0,2}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	6,20
		19,80
		34,75
Muscovita (Mus)	$(K,Ca,Na)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2$	25,20
Cuarzo (Q)	SiO_2	26,60

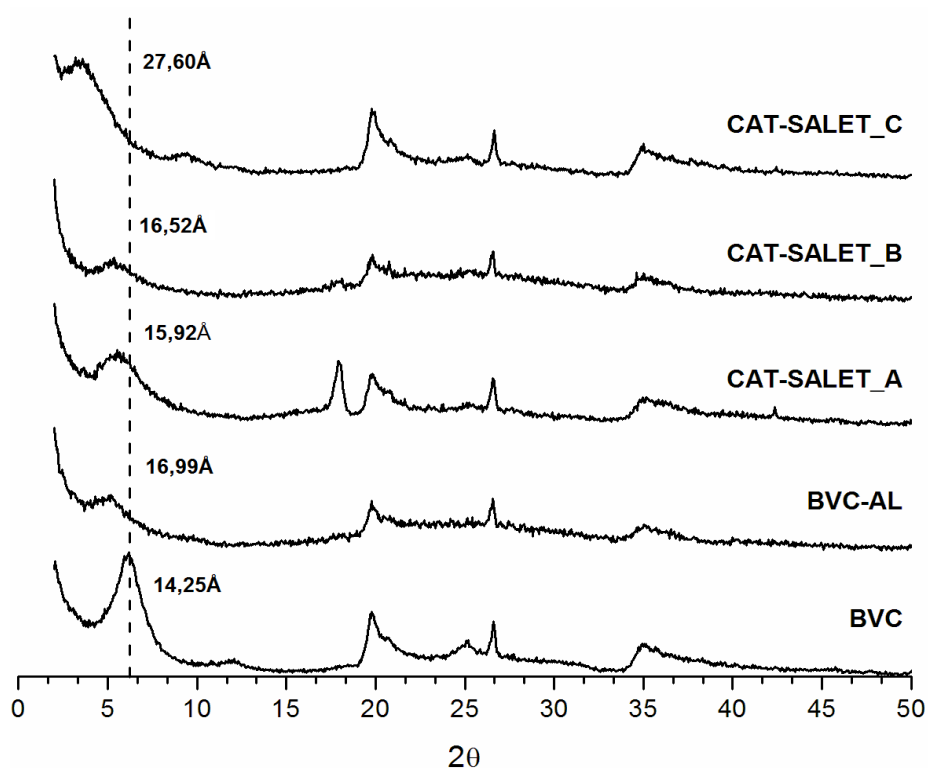
Fuente: Esta investigación

⁷⁸ THOREZ, J. Practical identification of clay minerals: A handbook for teachers and students in clay mineralogy. Belgium: Belgium, G. Lelotte, 1976. 16-25 p.

El desplazamiento de la reflexión d_{001} obtenida por DRX-polvo hacia ángulos más bajos, evidencian la expansión de la esmectita en su dirección cristalográfica c. En la Figura 24 y 25 se comparan los patrones DRX-polvo de los sólidos obtenidos por intercalación de Al (arcilla pilarizada) y por inmovilización de los complejos SALET-Mn y SALFEN-Mn, respectivamente.

Todas las muestras a partir de ángulos mayores a $20^{\circ}2\theta$ siguen el mismo patrón cristalográfico, lo cual indicaría que la intercalación de las especies de aluminio y la encapsulación de los complejos en la arcilla no ha afectado la estructura del tipo 2:1 característica de la bentonita. Sin embargo, a ángulos bajos si se observan diferencias, principalmente en el espaciado basal d_{001} correspondiente al espaciado interlaminar⁷⁹.

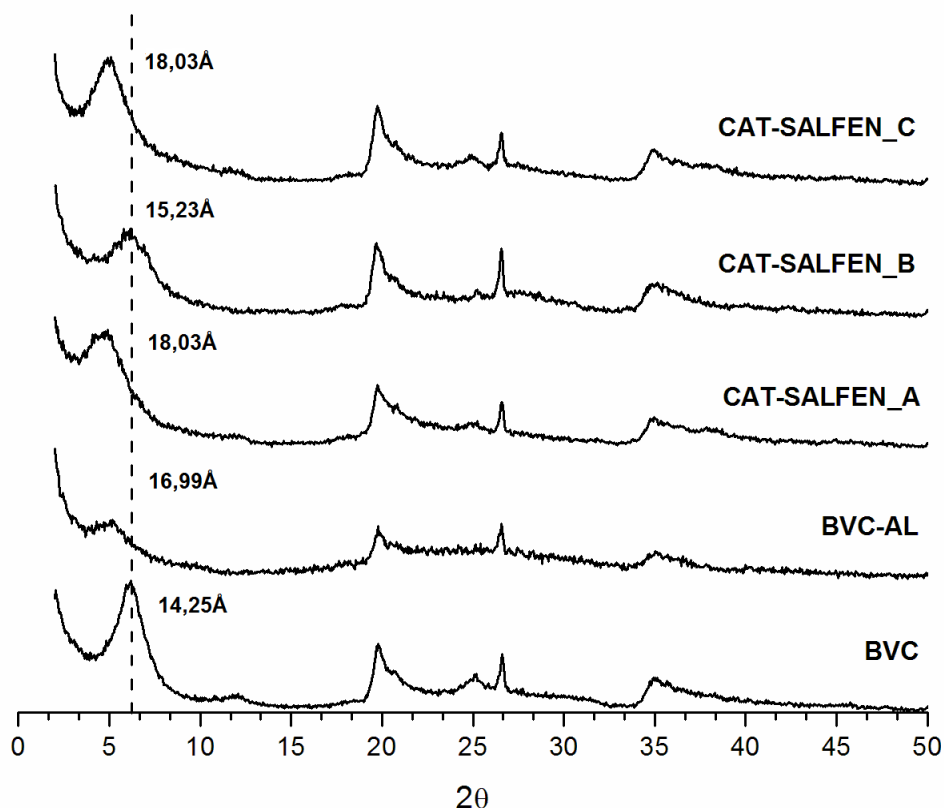
Figura 24. Patrones DRX para la esmectita modificada con el complejo SALET-Mn



Fuente: Esta investigación

⁷⁹ LAZO, José C, *et al.* Op. cit., p.3-19

Figura 25. Patrones DRX para la Esmectita Modificada con el Complejo SALFEN-Mn



Fuente: Esta investigación

Todos los sólidos preparados con el complejo SALET-Mn, corroboran la expansión de las láminas, al parecer debido a que todos los métodos utilizados para la inmovilización logran estabilizar y fijar dicho complejo dentro de la interlamina al igual que los polihidroxidaciones de aluminio obteniendo espaciados d_{001} de 15,92Å ($5,55^\circ 2\theta$) para el método A, 16,52Å ($5,35^\circ 2\theta$) para el método B y 27,60Å ($3,20^\circ 2\theta$) para el método C, claramente superiores al de la arcilla natural de 14,25Å ($6,20^\circ 2\theta$). En especial el método C, evidencia una gran expansión del aluminosilicato, este resultado en comparación con el análisis arrojado por CIC, muestra que aunque la fracción de carga compensada es baja (36%), con respecto a los otros métodos utilizados, el complejo metálico se inmoviliza exitosamente durante el proceso de encapsulación, manteniendo la estructura de los polihidroxidaciones de Al y la forma en la que éstos se localizan en la interlamina de la arcilla, resultado que corrobora con el análisis espectroscópico por infrarrojo. En cuanto a los catalizadores preparados con el complejo SALFEN-Mn, de manera similar corroboran la expansión de las láminas, obteniendo espaciados d_{001} de 18,03Å ($4,90^\circ 2\theta$) para el método A, 15,23Å ($5,80^\circ 2\theta$) para el método B y 18,03Å ($4,90^\circ 2\theta$) para el método C, que evidencian la modificación exitosa de las arcillas. Estos resultados concuerdan con los resultados de CIC en donde se encontró que los métodos A y C presentan mayor fracción de carga compensada y

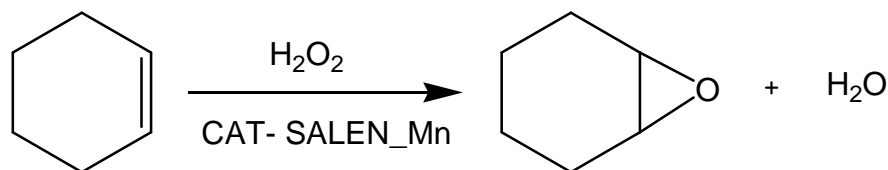
estos mismos presentaron mayor espaciado basal, lo que sugiere que todo el manganeso incorporado en la arcilla se encuentra dentro de la interlamina de la misma.

5. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LOS SÓLIDOS OBTENIDOS EN LA REACCIÓN DE EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS

Para confirmar el comportamiento de los catalizadores sintetizados, se estudió de manera preliminar la reacción de epoxidación de ciclohexeno con peróxido de hidrógeno a temperatura y presión atmosférica. Después de las 6 horas de reacción, la muestra resultante se analizó por cromatografía de gases, con el fin de evaluar el porcentaje de conversión y selectividad de los sólidos obtenidos, para ello se llevó a cabo el método de cuantificación por estándar interno utilizando n-decano, debido a que éste presenta una señal de emisión comparable con la del analito. Los cromatogramas se muestran en el Anexo 1.

Cómo se indica en la Figura 26, el ciclohexeno exclusivamente reacciona por epoxidación, dando el epóxido de ciclohexeno como único producto. El peróxido de hidrógeno se utilizó como agente oxidante debido a que éste es amigable con el medio ambiente dando agua y oxígeno como únicos subproductos en esta reacción.

Figura 26. Reacción de epoxidación de ciclohexeno con peróxido de hidrógeno



Fuente: Esta investigación

Si bien, los resultados obtenidos (Tabla 6) permiten establecer que los complejos SALET-Mn y SALFEN-Mn libres presentan mayores porcentajes de conversión, los complejos inmovilizados dentro de la matriz inorgánica, presentan porcentajes de selectividad equiparables en la reacción de epoxidación de ciclohexeno.

El CAT-SALFEN_C, muestra un porcentaje de conversión mayor al mismo complejo cuando opera en fase homogénea, convirtiéndose en el mejor sólido obtenido en este trabajo. Por su parte, el CAT-SALET_C muestra el mayor porcentaje de conversión respecto a los otros métodos de inserción para el mismo complejo. Estos resultados corroboran claramente con los análisis de caracterización fisicoquímica realizada, ya que éste método fue el que presentó de

las tres metodologías de modificación estudiadas, un incremento en la porosidad de la arcilla, facilitando notoriamente el acceso de las moléculas reactivas a los sitios activos del catalizador, brindando una mayor conversión de ciclohexeno.

Tabla 6. Resultados epoxidación de ciclohexeno catalizada por complejos SALEN-Mn(III) en fase homogénea y heterogénea

MUESTRA	%CONVERSIÓN	%SELECTIVIDAD	%RENDIMIENTO
BVC	7,7	----	----
BVC-Al	6,4	----	----
SALET-Mn	86,9	98,5	85,7
SALFEN-Mn	83,0	97,5	80,9
CAT-SALET_A	59,5	97,8	58,2
CAT-SALET_B	69,3	95,6	65,9
CAT-SALET_C	79,2	97,5	76,9
CAT-SALFEN_A	74,3	99,5	73,9
CAT-SALFEN_B	41,9	82,6	34,6
CAT-SALFEN_C	99,4	98,8	98,2

Fuente: Esta investigación

Además, muestra que la introducción de un grupo fenilo en el puente diimina mejora el rendimiento del epóxido, implicando que la modulación estérica puede estar involucrada en la actividad de los catalizadores de manganeso como se había afirmado en la literatura^{80,81}. Estudios anteriores reportan⁸² que según el mecanismo propuesto para el papel catalítico que desempeñan los complejos [Mn(SALEN)Cl] se da la formación de un aducto con el oxidante y la presencia de sustituyentes voluminosos supondría una barrera estérica para su formación. Además estos grupos forzarían al enlace Mn–O a aumentar su distancia desde el puente diimina, lo que facilita el acercamiento de la olefina para llevar a cabo su mecanismo de reacción. Por otra parte, la presencia de estos sustituyentes de gran volumen juega un posible papel en la estabilización de los complejos Salen Mn(III), ya que reduciría la desactivación del catalizador y por ende resultaría un sólido de mayor eficiencia catalítica.

⁸⁰ ROMERO, M.D, *et al.* Op. cit., p. 243–253.

⁸¹ BALEIZAO, Carlos and GARCIA, Hermenegildo. Op cit., p. 3987-4043.

⁸² SILVA, Ana Rosa; FREIRE, Cristina and CASTRO, Baltazar de. Op cit., p. 253-260.

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar los complejos SALEN-Mn utilizando los ligantes H₂-SALET y H₂-SALFEN con rendimientos del 80 al 95%. Además, los análisis de UV-vis, IR, ¹H-RMN y ¹³C-RMN evidenciaron las bandas de absorción y vibración características y grupos funcionales que permitieron la completa elucidación estructural de los mismos.

Se logró modificar con complejos SALEN-Mn (III) la bentonita del Valle del Cauca, mediante tres metodologías. En todos los casos, la arcilla pilarizada modificada con los complejos SALEN-Mn (III) muestra una expansión interlaminar, logrando al mismo tiempo la estabilización de mayores proporciones de complejo de Mn para su aprovechamiento como componente activo en la reacción de epoxidación de olefinas. La caracterización fisicoquímica de los sólidos modificados permite concluir que el método más efectivo en la inserción para ambos complejos dentro de la arcilla es el método C, correspondiente a la intercalación/encapsulación simultánea del complejo sobre la arcilla cruda.

Los sólidos SALET-Mn y SALFEN-Mn así modificados alcanzaron a expandir la fase interlaminar de la arcilla a 27,60 Å y 18,03 Å, respectivamente, facilitando notoriamente el acceso de las moléculas reactivas a los sitios activos del catalizador y otorgándoles aplicaciones potenciales como catalizadores soportados en la reacción de epoxidación de olefinas.

Los catalizadores obtenidos por el método C son los más eficientes en la reacción de epoxidación de ciclohexeno utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante (a temperatura y presión atmosférica de la ciudad de Pasto, 18°C y 0,71 atm). Presentando porcentajes de conversión en el rango entre 75-100% en comparación con los métodos A y B donde se obtuvieron porcentajes de conversión entre 55-75%. Sin embargo, los tres métodos de inserción mostraron un buen porcentaje de selectividad del 80-98%.

El complejo SALFEN-Mn inmovilizado por el método C es el catalizador más eficiente en la reacción de epoxidación de ciclohexeno. Presenta porcentajes de conversión del 99,4%, una selectividad del 98,8% y un rendimiento igual a 98,2%. Mostrando valores superiores al complejo cuando opera en fase homogénea. De donde se infiere que el grupo fenilo localizado en el puente diimina juega un papel importante a nivel estérico, electrónico y de estabilidad en la reacción de epoxidación de olefinas.

RECOMENDACIONES

Emplear otras técnicas que permitan de establecer la forma en que los complejos SALEN-Mn fueron fijados en la arcilla. Como son la difracción de rayos X en placa orientada (que permita mejorar la resolución de los difractograma), la microscopia electrónica de barrido (con el fin de visualizar la morfología de las partículas y distribución de tamaños) y superficie específica BET de los sólidos obtenidos para determinar la distribución de tamaños de poros. Puesto que estas características son fundamentales en los catalizadores soportados.

Evaluar el reuso del catalizador para determinar el grado de eficiencia catalítica de los sólidos obtenidos. Se recomienda pruebas de caracterización del soporte posterior a la reacción para determinar la estabilidad química de las especies activas durante las condiciones de la reacción de epoxidación.

PRODUCTOS DE INVESTIGACIÓN

Ponencias

García A., Montenegro J.P., “Síntesis, caracterización e inmovilización de los complejos $[\text{Mn}(3,5\text{-dtbutsalen})\text{Cl}]$, $[\text{Mn}(3,5\text{-dtbutssalfen})\text{Cl}]$ y $[\text{Mn}(3,5\text{-dtbutsalhd})\text{Cl}]$ en una arcilla colombiana pilarizada con aluminio”. Ponencia oral., XIII Encuentro nacional de estudiantes de química. Universidad de Nariño. 13, 14 y 15 de abril de 2011. ISBN: 978-958-44-8498-7

Montenegro J.P., Delgado S.X., Galeano L.A., “Inmovilización de complejos tipo Salen en una arcilla pilarizada y su evaluación catalítica en la epoxidación de cicloocteno”. Ponencia poster., VII Simposio Colombiano de Catálisis (SICCAT). Universidad de Cartagena. 29 y 30 de septiembre y 1° de octubre de 2011.

Artículo científico

Se está llevando a cabo la redacción de un artículo científico, el cual en estos momentos se encuentra en revisión y corrección para posterior envío a una revista indexada:

Montenegro J.P., Delgado S.X., Galeano L.A., “Síntesis e inmovilización de complejos Salen-Mn(III) en arcillas pilarizadas con aluminio, evaluación catalítica preliminar en la reacción de epoxidación de ciclohexeno”.

BIBLIOGRAFIA

BAILEY S. W, *et al.* Summary and recommendation of AIPEA nomenclature committee. En: Clays and Clay minerals.1980. vol 28, p. 73-78.

BALEIZAO, Carlos and GARCIA, Hermenegildo. Chiral Salen Complexes: An overview to Recoverable and Reusable Homogeneous and heterogeneous Catalysts. En: Chemical Reviews. American Chemical Society. 2006. vol 106, p. 3987-4043.

CAMPANATI, M; FORNASARI, A and VACCARI, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. En: Catalysis Today. 2003. vol 77, p. 299–314.

CARDOSO, Beatriz, *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. Septiembre, 2005. vol 86, p. 295–302.

CARRIAZO, J, *et al.* Synthesis of pillared clays containing Al, Al-Fe or Al-Ce-Fe from a bentonite: Characterization and catalytic activity. En: Catalysis Today. Agosto, 2005. vol 107-108, p. 126-132.

CHOUDARY B.M, *et al.* Silica gel anchored chiral Mn(III)Salen complexes for enantioselective epoxidation of unfunctionalised olefins. En: Catalysis Letters. 2001. vol 76, p. 213-218.

CUBILLOS, Jairo; MONTILLA, Ivan and MONTES, Consuelo. Separation of the Jacobsen's catalyst in the enantioselective epoxidation of cis-ethyl cinnamate under homogeneous conditions. En: Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia. Octubre, 2009. no 47, p.9-19.

DAS, Pankaj, *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. Enero, 2006. vol 248, p.135–143.

DELGADO, Angela y CHAPAL, Liliana. Síntesis y Caracterización de Sólidos Modificados con Manganeso a partir de una Bentonita del Valle del Cauca y su Evaluación Catalítica de Naranja de Metilo en Medio Acuoso Diluido. Trabajo de grado química. San Juan de Pasto. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química, 2009. 105 p.

DELGADO, Juan Carlos. Síntesis y caracterización de perovskitas $\text{LoTi}_{1-x}\text{MxO}_3$ (M=Fe, Cu, Mn) y evaluación de sus propiedades catalíticas en las reacciones de oxidación de metil naranja y fenol en medio acuoso diluido. Trabajo de grado químico. San Juan de Pasto. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química, 2007. 94 p.

DOCTROW, Susan R, *et al.* Salen-Manganese Complexes as Catalytic Scavengers of Hydrogen Peroxide and Cytoprotective Agents: Structure-Activity Relationship Studies. En: Journal of Medicinal Chemistry. 2002. vol 45 no. 20, p. 4549-4558.

DU, Xiang-Dong and YU, Xian-Da. Selective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by unsymmetric Mn(III)-Schiff base complexes. En: Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Mayo, 1997. vol 126, p. 109-113.

ENRIQUEZ, Jesús y SILVA, Leidy. Modificación y caracterización de arcillas colombianas con Al/Fe, Al/Cu y Al/Fe-Cu como sólidos activos en la oxidación catalítica húmeda de material orgánico biorefractario en medio acuoso diluido. Trabajo de grado químico. San Juan de Pasto: Universidad de Nariño. Facultad de Ciencias exactas y naturales. Departamento de Química, 2008. 110 p.

GALEANO, Luis Alejandro. Caracterización y modificación de mica colombiana y su evaluación catalítica en reacciones de catálisis ácida. Trabajo de grado químico. Bogotá D. C.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química, 2000. 124 p.

----- Caracterización y modificación de arcillas colombianas con pilares mixtos de Al-Fe, y su evaluación en la oxidación catalítica de fenol. Trabajo de grado Maestría en ciencias. Bogotá D.C.: Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias. Departamento de Química, 2003. 151 p.

----- Preparation of Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-pillared clays: Effect of the atomic active metal ratio on the physicochemical properties and the catalytic wet peroxide oxidation of the azo dye orange. En: Applied Catalysis B: Environmental. 2009. vol 100, p. 271-281.

GALLARDO, Tzayhri, *et al.* Preparación y caracterización de una arcilla porosa de estructura heterogénea (PCH). En: Revista de la sociedad química de México. Septiembre, 2003. vol 47 no 3, p. 240-244.

GANDÌA, LM; VICENTE, MA and GIL, A. Preparation and characterization of manganese oxide catalysts supported on alumina and zirconia-pillared clays. En: Applied Catalysis A: General. Octubre, 2000. vol 196 no 2, p. 281-292.

GBERY, Godefroy; ZSIGMOND, Agnes and BALKUS, Kenneth. Enantioselective epoxidations catalyzed by zeolite MCM-22 encapsulated Jacobsen's catalyst. En: *Catalysis Letters*. 2001. vol 74, p. 77-80.

GIL, A; VICENTE, M.A and GANDÍA, L.M. Effect of the nature and structure of pillared clays in the catalytic behaviour of supported manganese oxide. En: *Catalysis Today*. Enero, 2006. vol 112, p. 117-120.

----- Main factors controlling the texture of zirconia and alumina pillared clays. En: *Microporous and Mesoporous Materials*. 2000. vol 34, p. 115-125.

GÓMEZ, Sandra Patricia. Estudio de la influencia de la carga interlamina de esmectitas, sobre las propiedades fisicoquímicas de arcillas pilarizadas con el sistema Al/Fe. Trabajo de grado Química. San Juan de Pasto: Universidad de Nariño. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Departamento de Química. 2007, 110 p.

KURESHY, R.I, *et al.* Immobilization of diatomic Mn(III) Salen in the interlayers of montmorillonite clay for enantioselective epoxidation of nonfunctionalized alkenes. En: *Catalysis Letters*. 2003. vol 91, p. 207-210.

KÚZNIARSKA, Iwona, *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*. Agosto, 2007. vol 278, p. 82-91.

LAZO, José C, *et al.* Síntesis y caracterización de arcillas organofílicas y su aplicación como adsorbentes del fenol. En: *Revista de la Sociedad Química de Perú*. 2008. vol 74 no 1, p. 3-19.

LOMBARDI, B; DAPINO, M.A y TORREZ, R.M. Aproximación al valor de superficie específica por un método manual y simple. En: *Jornadas SAM - CONAMET - AAS*. 2001, p. 251-256

MARTINEZ-ORTIZ, M.J, *et al.* Catalytic hydrotreating of heavy vacuum gas oil on Al- and Ti-pillared clays prepared by conventional and microwave irradiation methods. En: *Microporous and Mesoporous Materials*. Octubre, 2003. Vol 58, p. 73-80.

McGARRIGLE. E. M. and GILHEANY. D.G. Chromium and Manganese Salen Promoted Epoxidation of Alkenes. En: *Chemical Reviews*. Abril, 2005. vol 105 no 5, p. 1563-1602.

NAKAMOTO, Kasuo. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, New York: John Wiley & Sons, 1997. 424 p.

NEWMAN, A and BROWN, G. The chemical constitution of clays. Chemistry of clays and clay minerals. Londres: Newman, A.C.D, 1987. 293-296 p.

PALUCKY, Michael, *et al.* The Mechanistic Basis for Electronic Effects on Enantioselectivity in the (Salen)Mn(III)-Catalyzed Epoxidation Reaction. En: Journal of the American Chemical Society. 1998. vol 120, p. 948-954.

PEÑA, W.F, *et al.* Epoxidación catalítica de 1-hexeno con alúmina y peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Universidad del Cauca. Popayán. Agosto, 2006 p.1-6.

PICASSO, Gino y SUN KOU, María del Rosario. Aplicaciones Tecnológicas de arcillas modificadas. En: Revista de la Sociedad Química del Perú. 2008. vol 74, p.57-74.

PINZÓN J,A.,REQUEÑA –BALMASEDA J., Boletín de la Sociedad española de Cerámica y Vidrio., Vol.35(1996) p. 337-344.

REYES. Juliana, *et al.* Efecto de la quiralidad del sustrato y del catalizador en la epoxidación diastereoselectiva de R-(+)-limoneno con complejos de salen de manganeso(III). En: Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquía. 2009. no 48, p. 18-26.

ROMERO, M.D, *et al.* Epoxidation of cyclohexene over basic mixed oxides derived from hydrotalcite materials: Activating agent, solvent and catalyst reutilization. En: Microporous and Mesoporous Materials. Agosto, 2008. vol 111, p. 243–253.

SIERRA A, Isabel. Análisis Instrumental. España: Gesbiblo, S. L, 2010. 115 p.

SILVA, Ana Rosa; FREIRE, Cristina and CASTRO, Baltazar de. 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. 2004. vol 28, p. 253-260.

----- Manganese(III) Salen complexes anchored onto activated carbon as heterogeneous catalysts for the epoxidation of olefins. En: Microporous and Mesoporous Materials. Diciembre, 2004. vol 68, p. 83–89.

----- Chiral manganese(III) Schiff base complexes anchored onto activated carbon as enantioselective heterogeneous catalysts for alkene epoxidation. En: Carbon. Mayo, 2005. vol 43, p. 2096–2105.

SKOOG, Douglas A., *et al.* Química analítica. 7 ed. México.D.F.: McGraw–Hill. 2000. 795 p.

THOREZ, J. Practical identification of clay minerals: A handbook for teachers and students in clay mineralogy. Belgium: Belgium, G. Lelotte, 1976. 90 p.

TUESTA, Erika G, *et al.* Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes. En: Revista de la Sociedad Química del Perú. 2005. vol 71 no 1, p. 26-36.

VICENTE. M.A, *et al.* Preparation and characterisation of Mn- and Co-supported catalysts derived from Al-pillared clays and Mn- and Co-complexes. En: Applied Catalysis A: General. Abril, 2004. vol 267, p. 47–58.

WEININGER, Stephen J y STERMITZ, Frank R. Química Orgánica. Barcelona: Reverté, 1988.1202 p.

YAÑEZ FERNÁNDEZ, J.; SALAZAR MONTOYA, J.A.; *et al.* Aplicaciones biotecnológicas de la microencapsulación. En: Avance y Perspectiva. Vol. 21(2002); p.313 – 319.

ZHANG, Wei and JACOBSEN, Eric N. Asymmetric Olefin Epoxidation with Sodium Hypochlorite Catalyzed by Easily Prepared Chiral Mn(III) Salen Complexes. En: Journal of Organic Chemistry. Mayo, 1991. vol 56, p. 2296-2298.

ZHANG, Huidong; ZHANG, Yanmei and LI, Can. Asymmetric epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by Mn(Salen) axially immobilized onto insoluble polymers. En: Tetrahedron: Asymmetry. Mayo, 2005. vol 16, p. 2417–2423.

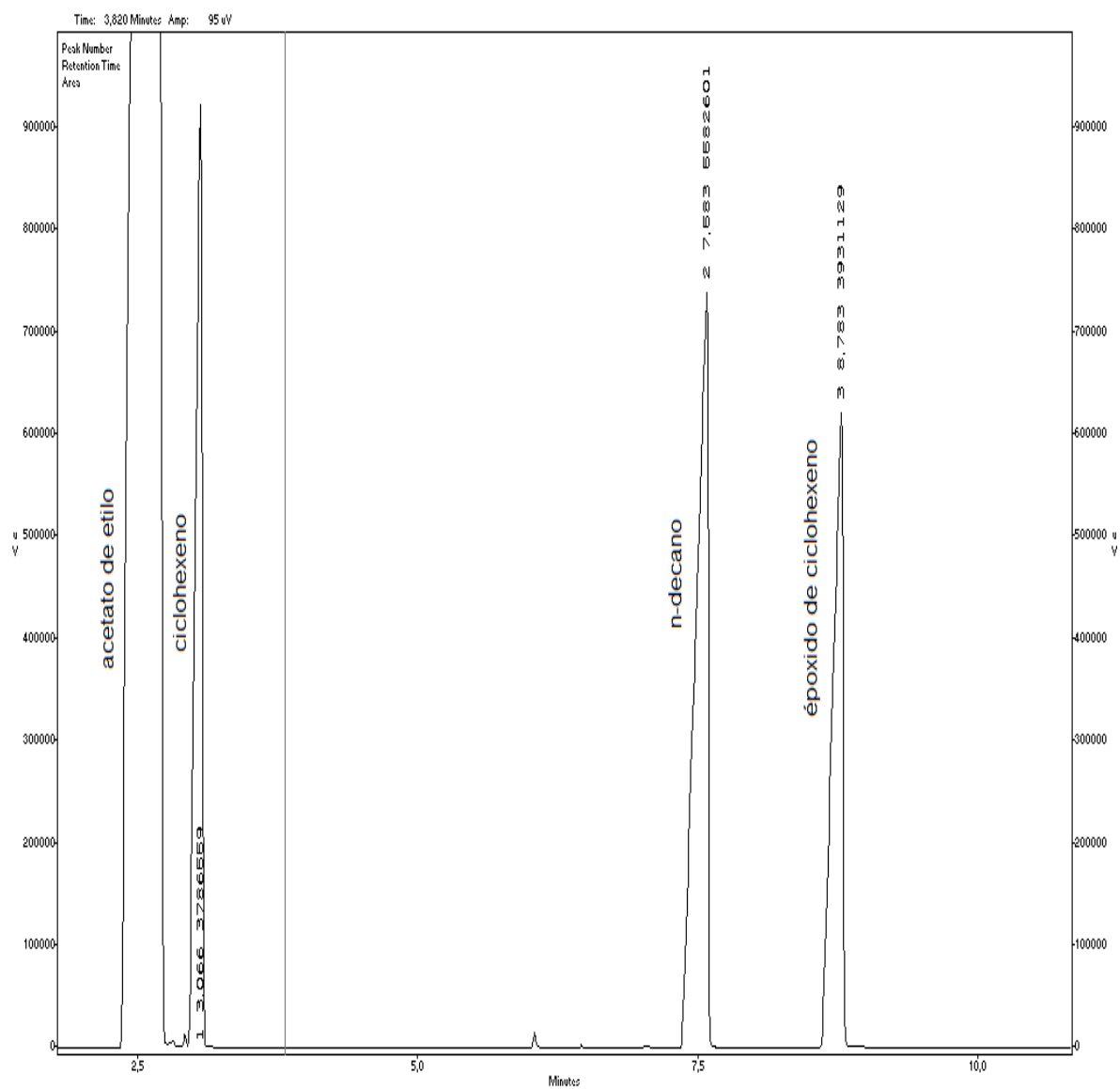
ZHAO, Y.X; DING, M.Y and CHEN, D.P. Adsorption properties of mesoporous silicas for organic pollutants in water. En: Analytica Chimica Acta. Mayo, 2005. vol 542, p. 193-198.

ZULUAGA, Fabio; INSUASTY, Braulio and YATES, Brian. Análisis Orgánico Clásico y Espectral. Santiago de Cali: Universidad del Valle, 2000. 179 p.

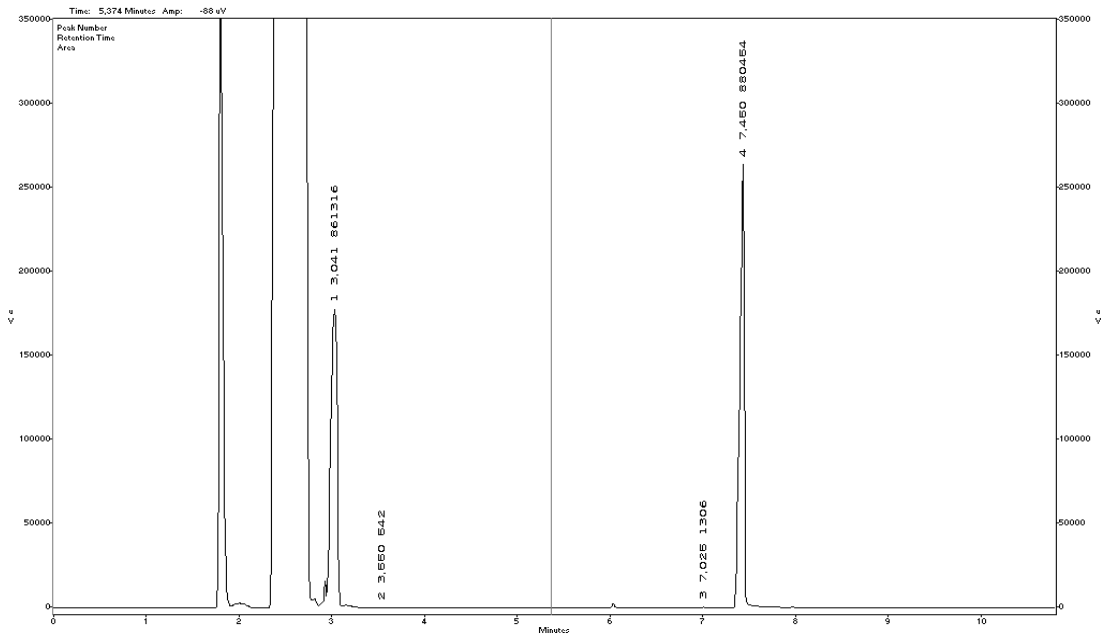
ANEXOS

ANEXO A. Cromatogramas de gases de la evaluación catalítica en la reacción de epoxidación de ciclohexeno

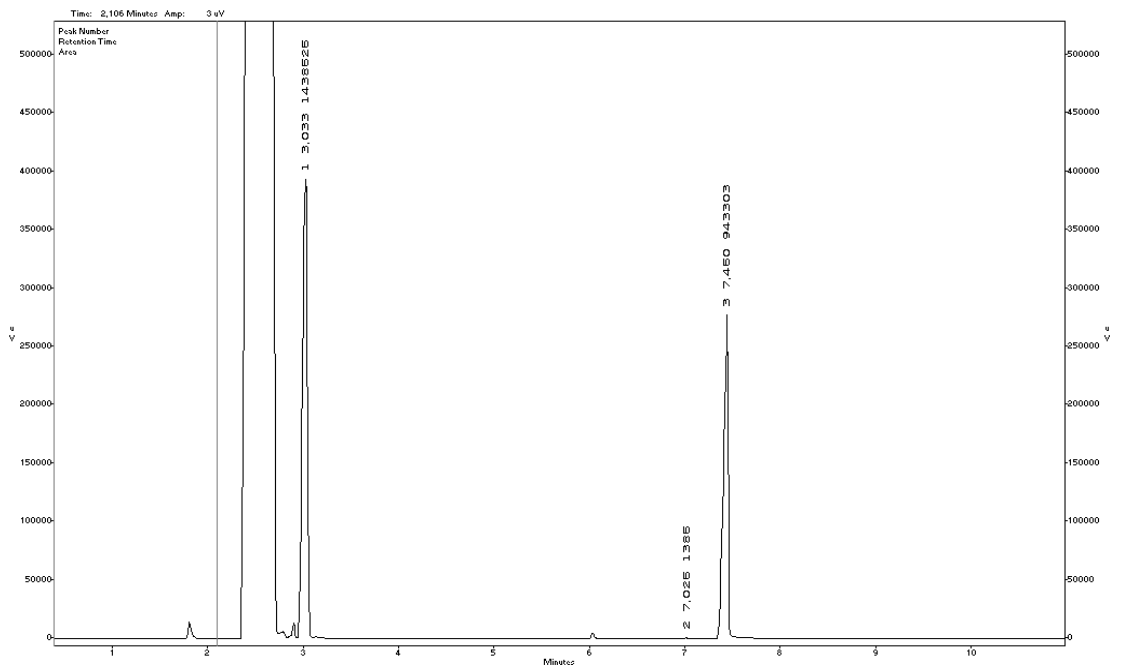
CROMATOGRAMA MUESTRA MEZCLA ESTÁNDARES



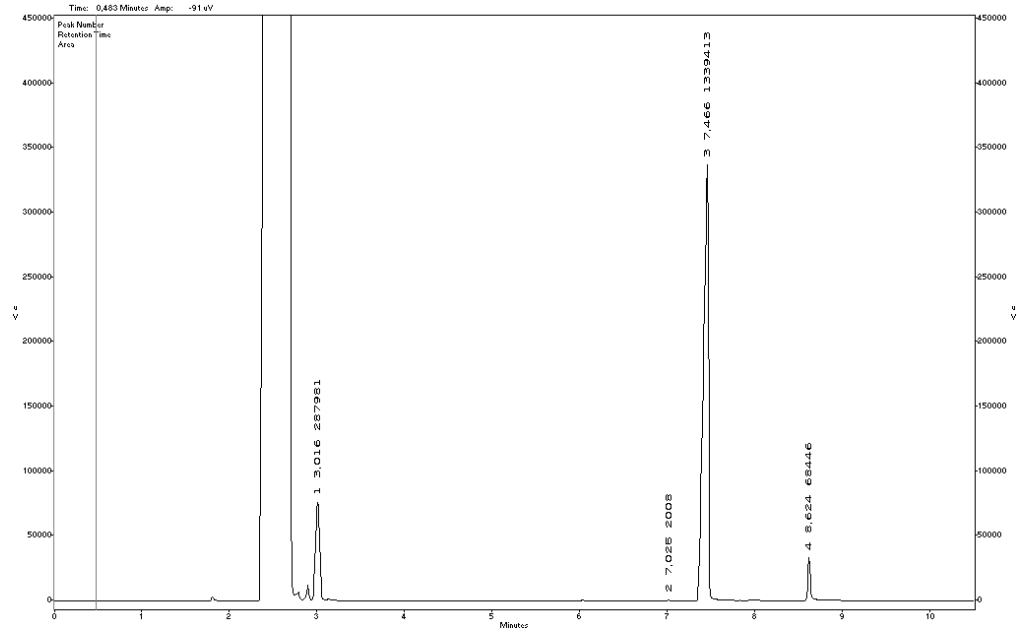
CROMATOGRAMA ARCILLA NATURAL



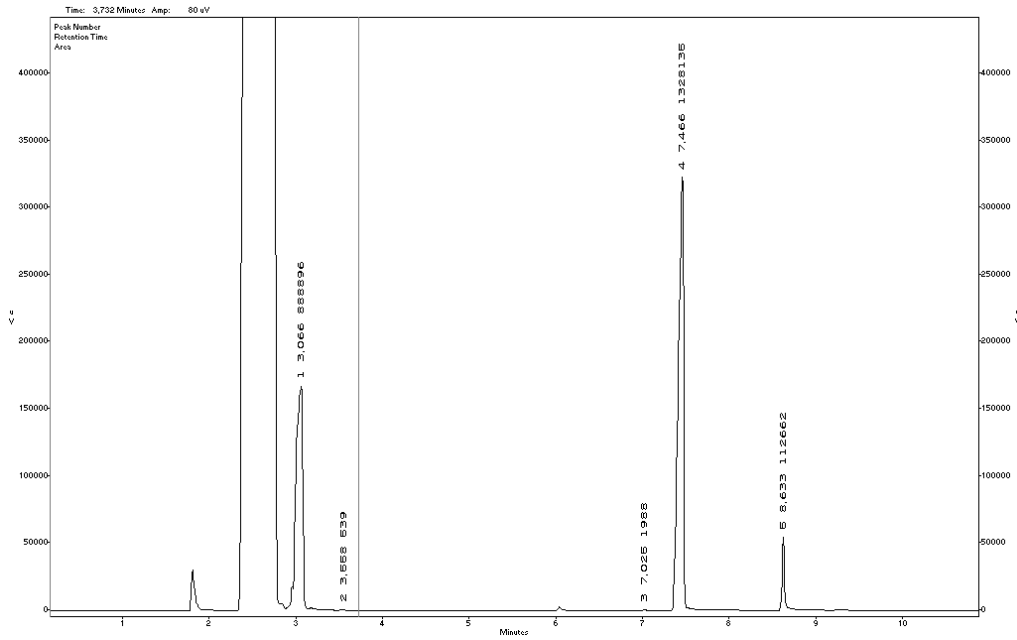
CROMATOGRAMA ARCILLA PILARIZADA BVC-AI



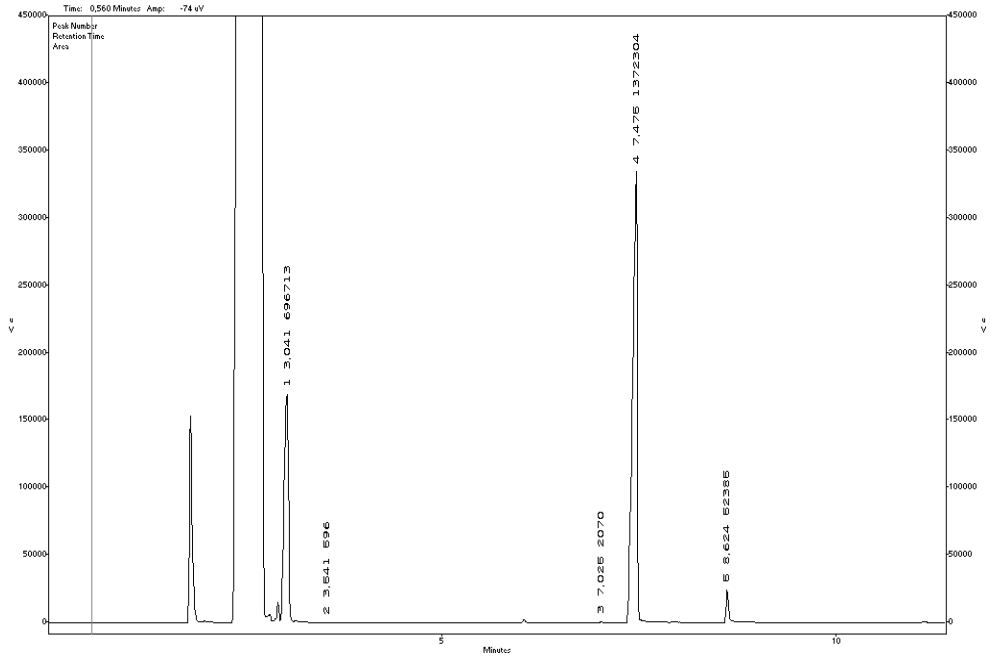
CROMATOGRAMA COMPLEJO SALET_Mn



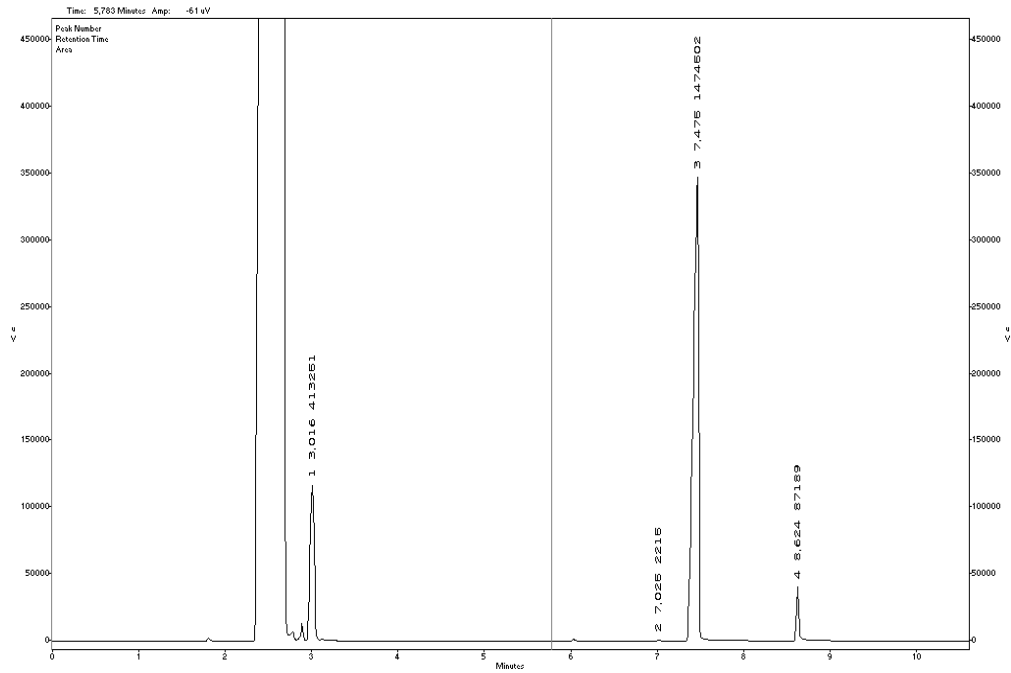
CROMATOGRAMA CAT-SALET_A



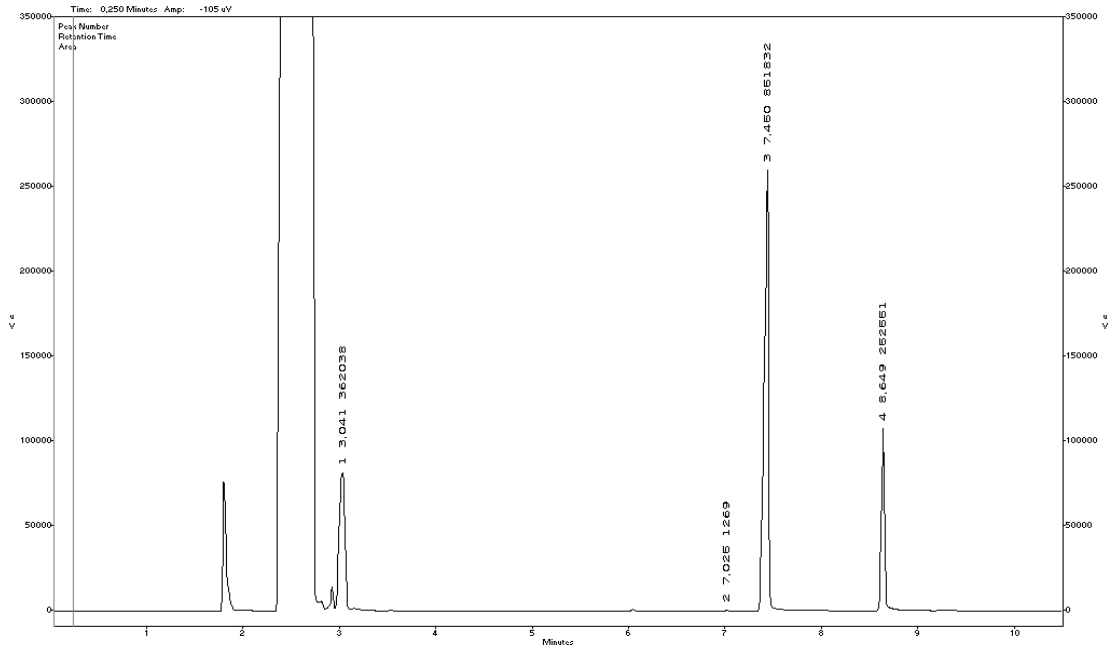
CROMATOGRAMA CAT-SALEN_B



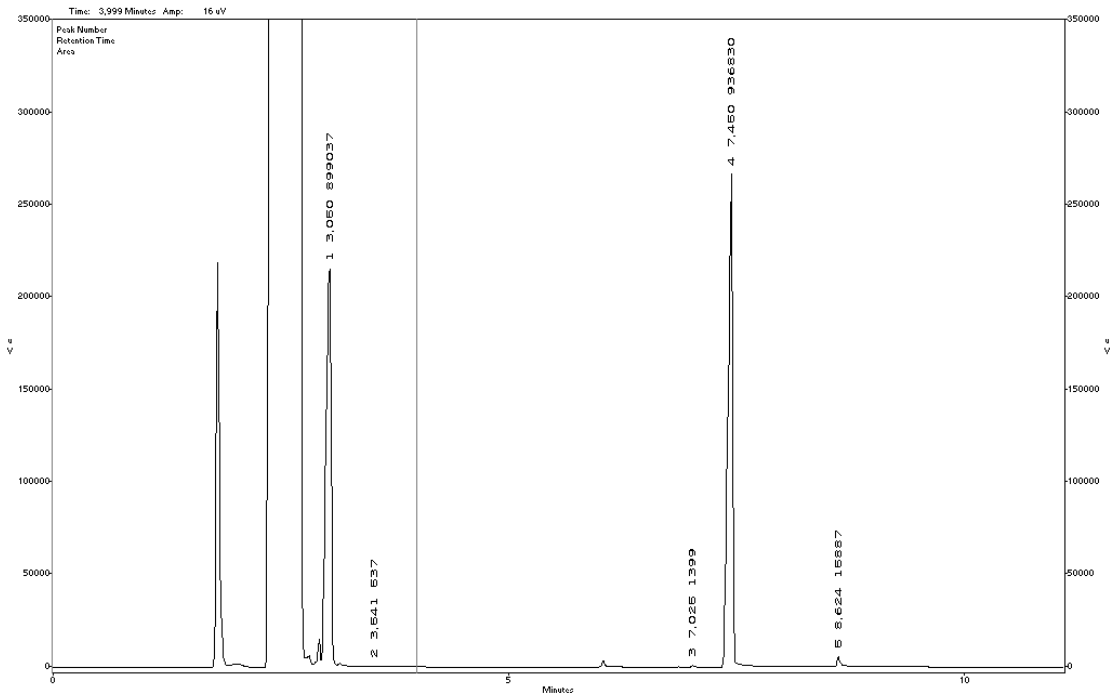
COMPLEJO SALFEN-Mn



CROMATOGRAMA CAT -SALFEN_A



CROMATOGRAMA CAT-SALFEN_B



CROMATOGRAMA CAT-SALFEN_C

