

Síntesis y caracterización del α -ZrP-PcCo y estudio de su actividad
catalítica en la epoxidación del oleato de metilo

Diana Angarita Arias

Ronald Alexander Miranda Acevedo

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Centro de Investigación en Catálisis

Bucaramanga

2005

Síntesis y caracterización del α -ZrP-PcCo y estudio de su actividad
catalítica en la epoxidación del oleato de metilo

Diana Angarita Arias

Ronald Alexander Miranda Acevedo

Trabajo de grado presentado como
requisito para optar el título de QUÍMICO (A)

Directora

Martha Eugenia Niño Gómez

Química, Ph.D

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Centro de Investigación en Catálisis

Bucaramanga

2005

DEDICATORIA

A mis padres, Lidia y Luis Antonio y a mi hermano, Armando, las personas más importantes de mi vida, fue su amor y apoyo el que me permitió lograr este sueño y el llegar a este momento más que un triunfo para mí, es la mejor manera de demostrarles mi amor.

A mi mejor amiga, Rocío, que estuvo a mi lado recorriendo este camino, esa persona que a pesar de las circunstancias siempre estuvo ahí y a su hijo, Mateo, cuya sonrisa y ternura me dio la fuerza para llegar al final.

A Melba, una gran amiga, que me brindó su compañía y sinceridad durante la culminación de esta meta, que me hizo reír en los malos ratos y me ayudo a salir de ellos.

Y a todas aquellas personas que con una palabra, un gesto o su silencio, levantaron mi ánimo y me ayudaron en los momentos difíciles.

DIANA ANGARITA ARIAS

A María Elena y Libardo, mis padres y amigos, por su inmensa colaboración, paciencia y amor.

A Hainner David y Jefferson Libardo, mis hermanos, por todas las frases de apoyo y su compañía en los momentos difíciles.

A Lidia Arias, por sus amenas conversaciones y deliciosas comidas.

A mis grandes amigos, Diana, Alix, Laura Isabel, Germán, Jorge y Mario quienes con sus vidas han inspirado la mía para ser una mejor persona.

A Fabián Martínez y José Iván Baez (Q.E.P.D.), por su colaboración y sus consejos.

RONALD ALEXANDER MIRANDA ACEVEDO

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus agradecimientos a:

La doctora Martha Niño, directora de este proyecto, por sus oportunas recomendaciones, consejos y por su paciencia.

Al doctor Fernando Martínez y el doctor Aristóbulo Centeno, por aceptar evaluar este estudio y por sus sugerencias.

A la doctora Elena Stashenko, directora del Laboratorio de Cromatografía y a su grupo, por la colaboración prestada.

Al doctor José Antonio Henao y a la Magister Angelica María Carreño, del Laboratorio de Difracción de Rayos X, por su cooperación no sólo durante este trabajo sino durante la carrera.

Al doctor Julio Elías Pedraza y al Químico Olger Mendoza, del Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente, por su colaboración.

A Fabián Castellanos, del Laboratorio de Alimentos, por su apoyo y sus enseñanzas.

A los Laboratoristas Alejandro, Jorge, Jairo y Adolfo, por su colaboración ilimitada.

A nuestros Compañeros del Centro de Investigación en Catálisis, por su apoyo.

A nuestros Compañeros y Amigos de la carrera por su compañía, y consejos.

A José Alirio Arias, por su colaboración, a nuestras familias por su confianza y amor y a nuestros amigos cercanos por su apoyo.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN

1. MARCO TEÓRICO	2
1.1 FOSFATO DE CIRCONIO	2
1.1.1 Síntesis	2
1.1.2 Estructura	4
1.1.3 Intercambio iónico	6
1.1.4 Caracterización	7
1.2 FTALOCIANINA DE COBALTO	9
1.2.1 Síntesis “ <i>in situ</i> ” de PcCo	10
1.2.2 Estructura de las ftalocianinas	11
1.2.3 Capacidad catalítica de las ftalocianinas	11
1.2.4 Caracterización del α -ZrP-PcCo	12
1.3 REACCIONES DE OXIDACIÓN CON OXIGENO MOLECULAR	13
1.3.1 Activación reductiva de oxígeno	14
1.4 FUNCIÓN DEL DISOLVENTE	20
1.5 OLEATO DE METILO	22
2. PARTE EXPERIMENTAL	26
2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS	26

2.1.1	Reactivos	26
2.1.2	Equipos	27
2.2	SÍNTESIS DEL CATALIZADOR	29
2.2.1	Preparación del fosfato de circonio (α -ZrP)	29
2.2.2	Fosfato de circonio intercambiado con cobalto	30
2.2.3	Síntesis "in situ" del complejo metálico	30
2.3	ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO OLEICO	31
2.4	REACCIONES DE OXIDACIÓN	31
2.4.1	Estudio preliminar	31
2.4.1.1	Evaluación del sistema catalítico	33
2.4.2	Ensayos de control	34
2.4.3	Reacciones finales	35
3.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
3.1	CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR α -ZrP-PcCo	36
3.1.1	Difracción de Rayos X	36
3.1.2	Espectroscopia de radiación infrarroja	37
3.1.3	Espectrofotometría de absorción atómica	40
3.1.4	Espectroscopia ultravioleta-visible	40
3.2	ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO OLEICO	42
3.3	REACCIONES DE OXIDACIÓN	44
3.3.1	Estudio preliminar	44

3.3.2 Reacciones Finales	51
3.3.3 Ensayos de control	64
4. CONCLUSIONES	69
5. RECOMENDACIONES	71
6. BIBLIOGRAFÍA	72

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Principales señales de difracción de rayos X para el α -ZrP.

Tabla 2. Acción catalítica de diferentes ftalocianinas en reacciones de oxidación.

Tabla 3. Datos termodinámicos para la activación de O_2 .

Tabla 4. Reactivos utilizados en este trabajo.

Tabla 5. Composición del sistema de reacción.

Tabla 6. Reacciones de control.

Tabla 7. Distancia interlaminar correspondiente al plano (002) en las etapas de preparación del catalizador α -ZrP-PcCo.

Tabla 8. Bandas en la región IR para el α -ZrP, α -ZrP-Co y α -ZrP-PcCo.

Tabla 9. Cantidad y porcentaje de Cobalto en el a-ZrP-Co.

Tabla 10. Componentes del ácido esterificado.

Tabla 11. Porcentajes de conversión del oleato de metilo y porcentajes de selectividad y rendimiento hacia el 9,10-epoxiestearato de metilo para las reacciones realizadas en esta sección.

Tabla 12. Compuestos identificados por EM-CG para el sistema: oleato de metilo, isobutiraldehído, acetona y α -ZrP-PcCo a tres horas de reacción.

Tabla 13. Cantidades de a-ZrP, a-ZrP-Co y PcCo usadas y recuperadas en los ensayos de control.

Tabla 14. Porcentajes de conversión del oleato de metilo sin aldehído y con propionaldehído en presencia de N-fenil-1-naftilamina como inhibidor de radicales.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Formas cristalinas del ZrP.

Figura 2. Estructuras moleculares de A. porfirina metálica y B. ftalocianina metálica.

Figura 3. Estructura química del oleato de metilo.

Figura 4. Productos de la oxidación del oleato de metilo usando peróxido de hidrógeno y peroxo-fosfotungstanato como catalizador.

Figura 5. Difracción de Rayos X de muestras en polvo de a) α -ZrP, b) α -ZrP-Co y c) α -ZrP-PcCo.

Figura 6. IR-FT con pastilla de KBr de a) α -ZrP, b) α -ZrP-Co y c) α -ZrP-PcCo.

Figura 7. Espectro UV-Vis de la ftalocianina de cobalto (II) en el catalizador α -ZrP-PcCo en H_2SO_4 concentrado.

Figura 8. Estructura química de a. el oleato de metilo y b. el linoleato de metilo.

Figura 9. Estructuras químicas de los aldehídos empleados, a. propionaldehído, b. isobutiraldehído y c. benzaldehído.

Figura 10. Estructuras químicas de los solventes utilizados, a. acetona, b. acetonitrilo y c. hexano.

Figura 11. Cromatograma obtenido para los productos de la reacción para el sistema: oleato de metilo, isobutiraldehído, acetona y α -ZrP-PcCo.

Figura 12. % conversión del oleato de metilo para cuatro sistemas usando α -ZrP-PcCo.

Figura 13. Distribución de la densidad electrónica para a. propionaldehído y b. isobutiraldehído.

Figura 14. % conversión del linoleato de metilo en el tiempo, para los cuatro sistemas trabajados usando α -ZrP-PcCo y oxígeno molecular (100 psi) a 26 °C.

Figura 15. Porcentajes de rendimiento para el epoxi y diepoxi en los sistemas constituidos por: oleato de metilo, aldehído (isobutiraldehído y propionaldehído), acetona, oxígeno molecular (100psi) y α -ZrP-PcCo a 26 °C.

Figura 16. Porcentajes de rendimiento para el epoxi y diepoxi en los sistemas constituidos por: oleato de metilo, aldehído (isobutiraldehído y propionaldehído), acetona, oxígeno molecular (100psi) y α -ZrP-PcCo a 26 °C.

Figura 17. Espectro infrarrojo tomado del sistema catalítico conformado por oleato de metilo, propionaldehído, acetonitrilo en presencia de oxígeno y α -ZrP-PcCo a 4 horas de reacción.

Figura 18. Porcentajes de Selectividad hacia el 9,10-epoxiestearato de metilo en los sistemas trabajados: oleato de metilo, aldehído, solvente, oxígeno molecular (100 psi) y α -ZrP-PcCo a 26 °C.

Figura 19. Porcentajes de Selectividad hacia el 9,10-12,13-diepoxiestearato de metilo en los sistemas trabajados: oleato de metilo, aldehído, solvente, oxígeno molecular (100 psi) y α -ZrP-PcCo a 26 °C.

Figura 20. % conversión del oleato de metilo con el tiempo, usando propionaldehído, acetona, oxígeno molecular (100 psi) a 26 °C, sin catalizador y en presencia de α -ZrP, α -ZrP-Co y PcCo.

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Vía de oxidación selectiva de olefinas empleando O_2 y aldehído.

Esquema 2. Vía de oxidación selectiva de olefinas empleando O_2 , aldehído y catalizador.

Esquema 3. Vía de oxidación selectiva de olefinas empleando O_2 , benzaldehído y $Co(TPP)$ como catalizador.

Esquema 4. Reacciones características del anillo oxirano.

Esquema 5. Descripción de los sistemas analizados en el estudio preliminar.

Esquema 6. Representación general de las reacciones de oxidación de la mezcla de metil ésteres.

Esquema 7. Representación general para el sistema catalítico trabajado en el presente estudio.

LISTA DE ANEXOS

ANEXO A. Principales señales obtenidas por difracción de rayos X del sólido α -ZrP, α -ZrP-Co y α -ZrP-PcCo.

ANEXO B. Curva de calibración obtenida por UV-Vis para la cuantificación del complejo ftalocianínico intercalada en α -ZrP-Co.

ANEXO C. Curva de calibración del oleato de metilo y de los productos identificados.

ANEXO D. Espectros de masas de la mezcla de ésteres de ácidos grasos.

ANEXO E. Espectros de masas de los principales productos de reacción identificados.

Título: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL α -ZrP-PcCo Y ESTUDIO DE SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA EPOXIDACIÓN DEL OLEATO DE METILO.*

Autores: Diana Angarita Arias y Ronald Alexander Miranda Acevedo.**

Palabras claves: Ftalocianina de cobalto, α -Fosfato de circonio, oleato de metilo, epoxidación.

Resumen: La oxidación del oleato de metilo empleando oxígeno y un agente reductor (aldehído) en presencia de ftalocianina de cobalto intercalada en α -fosfato de circonio fue estudiada. Los objetivos de este trabajo fueron determinar la influencia del solvente (hexano, acetona y acetonitrilo) e identificar la acción del aldehído (benzaldehído, isobutiraldehído y propionaldehído) en la actividad del catalizador.

La adición de un inhibidor de radicales libres detiene la reacción, mostrando que un mecanismo de radicales libres está presente. La ftalocianina de cobalto libre, se degradó bajo las condiciones de trabajo. Se observó que el soporte protege el complejo metálico, ya que el

* Trabajo de grado.

** Facultad de ciencias. Escuela de Química. Martha Eugenia Niño.

catalizador fue recuperado del medio de reacción. Además, la ftalocianina de cobalto intercalada en α -fosfato de circonio presentó mayor conversión del oleato de metilo que el complejo metálico libre.

Los productos mayoritarios identificados fueron el 9,10-epoxiestearato de metilo y el 9,10-12,13-diepoxiestearato de metilo. Se observó que la oxidación del oleato de metilo y el linoleato de metilo, se vio favorecida en solventes polares. Se presentó mayor selectividad hacia los epóxidos cuando fue empleado el propionaldehído como agente reductor. Sin embargo, se observó la formación de otros productos, la literatura indica que el medio ácido generado en la reacción, induce la ruptura del anillo oxirano, generando productos de alto peso molecular. Se recomienda el uso de cromatografía de permeación en gel asistida por resonancia magnética nuclear, para identificar los otros productos de reacción.

Title: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE α -ZrP-PcCo AND STUDY OF THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN THE EPOXIDATION OF METHYL OLEATE.*

Authors: Diana Angarita-Arias and Ronald Alexander Miranda-Acevedo.**

Keywords: Cobalt phthalocyanine, α -zirconium phosphate, methyl oleate, epoxidation.

Abstract: The oxidation of methyl oleate using oxygen and a reducer agent (aldehyde) in presence of cobalt phthalocyanine supported in α -zirconium phosphate was studied. The objectives of this work were to determine the influence of the solvent (hexane, acetone and acetonitrile) and to identify the action of the aldehyde (benzaldehyde, isobutiraldehyde and propionaldehyde) in the activity of the catalyst.

Since the addition of a free radical inhibitor stops the reaction, a free radical mechanism is present. Free cobalt phthalocyanine, was degraded under the current conditions. We observed that the metal

* Degree work.

** Faculty of science. School of Chemistry. Martha Eugenia Niño.

complex was protected by the support, because the catalyst was recovered from the reaction. Also, the cobalt phthalocyanine supported in α -zirconium phosphate presented higher conversion of the methyl oleate than that of free metal complex.

The main products were the methyl 9,10-epoxistearic and the methyl 9,10-12,13-diepoxyoctadecanoic. We observed that the oxidation of the methyl oleate and the methyl linoleate, was favored in polar solvents. Higher selectivity was presented towards the epoxide when the propionaldehyde was used as reductant. However, we observed the formation of other products, such the acid generated during the reaction, induces the rupture of the ring oxirane, generating products of high molecular weight. We recommended the use of gel permeation chromatography coupled to nuclear magnetic resonance, to identify the other reaction products.

INTRODUCCIÓN

Las enzimas juegan un rol fundamental en los seres vivos, aquellas que intervienen en los procesos de oxidación, han sido objeto de intensos estudios, los cuales buscan elucidar su acción en los procesos biológicos y construir sistemas semejantes que requieran condiciones suaves de presión y temperatura, para así, implementar estos sistemas con un menor costo en la industria.

Las porfirinas han sido compuestos altamente investigados ya que macromoléculas como la hemoglobina, clorofila y citocromo P-450 poseen su estructura. Según estudios realizados son las responsables de la transferencia de oxígeno, de igual manera las tetraazotetrazobenzoporfirinas (ftalocianinas) han mostrado poseer esta capacidad.

Ensayos con la ftalocianina de cobalto en solución (reacciones en fase homogénea), bajo condiciones oxidantes, han presentado cambios estructurales perdiendo así su actividad, por esta razón es recomendado intercalar estos complejos en resinas, matrices cerámicas, arcillas o compuestos inorgánicos laminares, constatando

que los catalizadores encapsulados mantienen su identidad en el medio de reacción.¹

El presente estudio muestra la metodología a seguir para la obtención de los productos de oxidación del oleato y del linoleato de metilo, así como determinar las condiciones de reacción favorables para llevar a cabo esta reacción.

El estudio inicia con la preparación del catalizador, el cual consiste en una ftalocianina de cobalto intercalada en un soporte inorgánico laminar, el alfa fosfato de circonio, α ZrP. Su caracterización será obtenida por medio de difracción de rayos X, DRX, infrarrojo con transformada de Fourier, IR-FT, y ultravioleta visible, UV-VIS. Para evaluar el desempeño catalítico de este catalizador se empleará en la oxidación selectiva de la mezcla de metil ésteres de ácidos grasos.

Con el fin de determinar las condiciones de reacción que conduzcan a resultados aprovechables, en cuanto a costos, condiciones moderadas de operación y selectividad hacia los epóxidos, se evaluará la influencia del aldehído y del solvente en el lecho catalítico.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 α -FOSFATO DE CIRCONIO

El alfa-fosfato de circonio es el nombre dado al compuesto inorgánico cristalino bis(o-fosfato monohidrogenado) de circonio monohidratado, de fórmula $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ (α -ZrP), es un sólido laminar el cual puede ampliar su espaciado interlaminar para acomodar moléculas huéspedes y así obtener una selectividad de forma y tamaño².

1.1.1 Síntesis

Dependiendo del método de síntesis se puede obtener fosfato de circonio con estructura amorfa o cristalina. Inicialmente se sintetizó solo en forma amorfa mediante combinación estequiométrica de ácido fosfórico con una sal de circonio (oxicloruro o nitrato). Posteriormente Clearfield obtuvo ZrP cristalino manteniendo en reflujo el compuesto amorfo con ácido fosfórico³. La cristalinidad del compuesto depende directamente de la concentración del ácido y el tiempo de reflujo. Dentro de las condiciones apropiadas para la conversión del material amorfo en cristalino, la más destacada es utilizando reflujo con ácido fosfórico 10M durante 48 horas o en ácido fosfórico 1M durante 100

1.1.2 Estructura

En cuanto a la estructura del α -ZrP, Clearfield comparó mediante difracción de rayos X, termogravimetría, titulación potenciométrica y análisis elemental, el comportamiento del compuesto cristalino con su forma amorfa. Esto le permitió proponer la estructura del fosfato de circonio, ZrP y logró determinar que es laminar. Las láminas (virtuales) están compuestas por átomos de circonio localizados a lo largo de un plano y unidos indirectamente por medio de los grupos fosfato que se orientan en forma vertical con respecto al plano.^{3,5}

La estructura del fosfato y sus características, permite variaciones estructurales así:

1. Debido a que entre láminas opuestas existe unión débil por fuerzas de Van der Waals y a la capacidad de intercambio catiónico, es posible pilarizarlo. La pilarización consiste en introducir un polímero dentro de la matriz inorgánica y posteriormente mediante calcinación lograr la unión química entre las dos especies esto provoca un aumento en la distancia interlaminar de la matriz.
2. Se pueden obtener las diferentes fases cristalinas del fosfato. Las tres principales son la α , la β y la γ , las cuales se distinguen por la distancia interlaminar (7,6; 9,4 y 12,2 Å respectivamente), por el

contenido de agua y por la particular capacidad de intercambio (Fig. 1).

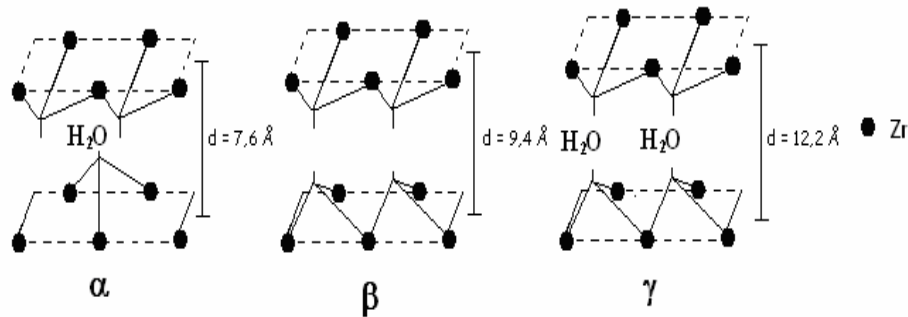


Fig. 1 Formas cristalinas del ZrP⁶

La distancia interlaminar para cualquiera de las fases cristalinas es afectada por dos hechos:

1. La orientación de los grupos fosfatos entre láminas opuestas: los fosfatos pueden estar en forma alternada (menos distancia interlaminar) como en la fase α o coincidir en su orientación vertical, uno frente al otro (mayor distancia interlaminar) como en la fase β y γ .
2. El otro factor es la cantidad de agua del compuesto: mientras mayor sea el contenido de moléculas de agua de cristalización mayor es la distancia interlaminar. La fase α contiene una molécula de agua por unidad estructural, la fase γ contiene dos, en tanto que la fase β no posee.

Estos factores determinan características tan importantes como la estabilidad ya que los derivados del α -ZrP son más estables que los γ -ZrP.

El agua en el fosfato de circonio puede ser de composición o estructural y de cristalización. El β -ZrP, posee fórmula $Zr(HPO_4)_2$ esto corresponde a la distribución $ZrO_2 \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$ y el agua que posee es llamada de composición. En tanto el α -ZrP que tiene la fórmula $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ contiene además de un mol de agua estructural, un mol de agua de cristalización^{7,8} y el γ -ZrP posee un mol de agua estructural y dos moles de agua de cristalización.

1.1.3 Intercambio iónico

La principal característica de este compuesto laminar es su capacidad de intercambio catiónico*, debido a que los átomos de hidrógeno que posee tienen alto carácter ácido. La presencia de gran cantidad de iones H^+ permite considerar al fosfato como un ácido de Brønsted. Debido a esta capacidad es posible reemplazar los iones H^+ por iones monovalentes y/o divalentes de metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición, durante este proceso los protones liberados forman iones

* La capacidad de intercambio catiónico del α -ZrP es aproximadamente 5 meq/g α -ZrP, en solución alcalina.⁹

hidronio con las moléculas de agua intersticiales y posteriormente son desplazados fuera del espacio interlaminar, por los cationes entrantes.^{8,10}

1.1.4 Caracterización

La distancia interlaminar del fosfato de circonio permite evidenciar la pérdida del agua de cristalización, y de esta manera establecer la forma cristalina que posee el compuesto (α , β o γ), este análisis se logra usando espectroscopia de difracción de rayos X y su posterior comparación con la base de datos *Powder Diffraction File (PDF-2)* del *International Center for Diffraction Data (ICDD)*. La Tabla 1 presenta las principales señales de difracción de rayos X del compuesto cristalino.⁴

Tabla 1. Principales señales de difracción de rayos X para el α -ZrP

d(Å)	7.56	4.48	4.44	3.57	3.53	3.21	2.64	2.62
I/b	75	40	25	100	55	10	30	35

La obtención de bandas características para grupos O-H, O-P-O y P-OH, por espectroscopia de radiación infrarroja (IR-FT), permiten la identificación de este compuesto.¹¹

1.2 FTALOCIANINA DE COBALTO

La palabra ftalocianina se deriva de los términos griegos nafta (roca aceitosa) y cianina (azul oscuro). La primera ftalocianina no metálica fue aislada en 1907 por Braun y Therniac al encontrarla como subproducto en la obtención de cianobenzamida. Sin embargo, fue Linstead y sus estudiantes en la universidad de Londres quienes iniciaron en 1929 la determinación estructural del nuevo compuesto, anunciado hasta 1933. Las ftalocianinas son compuestos orgánicos macrocíclicos que poseen la capacidad de albergar cationes en el centro de su estructura. Tal es el caso de la ftalocianina de cobalto (CoPc).¹²

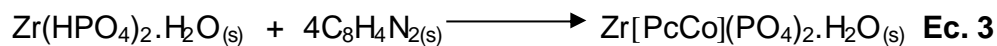
Las ftalocianinas son compuestos colorantes, transportadoras de oxígeno molecular y estables bajo condiciones ambientales normales; aún así bajo la acción de agentes oxidantes se convierten en ftalimidias y su descomposición ocurre a temperaturas relativamente altas;¹⁰ cuando se utilizan en procesos de oxidación, el ambiente generado por los agentes donadores de oxígeno inhiben rápidamente su capacidad catalítica. Se ha demostrado espectroscópicamente que los complejos CoPc y tetrametilcloruro de hierro (FeTMC) en el medio de reacción en presencia de un donador de oxígeno al cabo de 60 minutos se desactivan y presentan cambios estructurales evidenciados por UV-

Vis.¹ Cuando la reacción catalítica ocurre con la PcCo libre, implica un contacto frecuente con el sustrato y por lo tanto mayor actividad a tiempos cortos de reacción, pero también conlleva a la oxidación de la ftalocianina en solución la cual origina su desactivación.¹⁰ Está comprobada la mayor estabilidad cuando se protegen dentro o sobre soportes inorgánicos o poliméricos, como las arcillas, las zeolitas,¹² la alúmina, los polímeros orgánicos y los compuestos laminares inorgánicos.^{10,12}

1.2.1 Síntesis “*in situ*” de PcCo

Con el fin de proteger el macrociclo de su descomposición en el medio de reacción, se realiza la síntesis de la ftalocianina dentro del a-ZrP-Co. El procedimiento general para realizar la síntesis, comprende tres etapas: Síntesis del a-ZrP, seguido del intercambio de iones cobalto en el soporte inorgánico y finalmente la síntesis “*in situ*” de la ftalocianina en a-ZrP-Co.

Para lograr la síntesis “*in situ*”, el a-ZrP-Co se mezcla con dicianobenceno (DCB) y se sublima a 200 °C para asegurar su condensación (Ec. 3), este catalizador se denomina a-ZrP-PcCo.



alfa-Fosfato de circonio

DCB

Ftalocianina de cobalto en α -ZrP

1.2.2 Estructura de las ftalocianinas

Las ftalocianinas presentan una estructura similar a las porfirinas como se puede observar en la Figura 2, han sido investigadas en numerosas áreas tales como la industria de los colorantes y electrofotografía, fotoconductores, optica no lineal, terapia fotodinámica del cáncer, celdas combustibles y sensores químicos.¹³

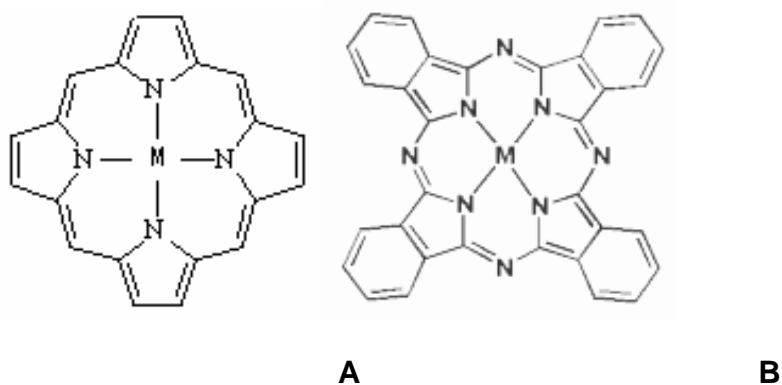


Fig. 2. Estructuras moleculares de A. porfirina metálica y B. ftalocianina metálica.²

Geoméricamente la PcCo es un compuesto semiplanar cuadrado que posee un diámetro de 13.4 Å y el ángulo formado por el plano del metal más los cuatro nitrógenos circundantes y el resto de la molécula, es de 1.6°.¹⁰

1.2.3 Capacidad catalítica de las ftalocianinas

La capacidad catalítica de las ftalocianinas es muy interesante e importante, en el caso de reacciones de oxidación por la presencia del metal y un cofactor (agente reductor) permite tomar momentáneamente el oxígeno molecular y por algún mecanismo donarlo a un sustrato apropiado. Existen en general, cinco razones para usar porfirinas y ftalocianinas como catalizadores: Forman complejos con la mayoría de iones metálicos, los complejos que forman son termoestables, debido a la naturaleza altamente conjugada del ligando, todos los complejos son cuadrado planares, dejando dos sitios octaédricos disponibles para ligandos adicionales, los anillos aromáticos, dan la oportunidad de introducir sustituyentes sobre la periferia del sistema π , por lo cual la densidad electrónica puede ser aumentada o disminuida con ligandos donadores o aceptores de electrones y el complejo puede ser disuelto en un solvente orgánico y las propiedades físicas de los complejos metálicos, permiten ser estudiados en solución.^{13,14}

Las ftalocianinas poseen dos sitios vacantes de coordinación en el ión metálico central y el sistema π conjugado permite la redistribución de densidad electrónica. Las ftalocianinas no-metálicas no muestran actividad catalítica como transportadoras de dioxígeno, en gran parte

por las anteriores razones,^{10,15} sin embargo, el ligando es un transportador de electrones.

En la Tabla 2 se presentan algunas ftalocianinas que se han empleado como catalizadores en reacciones de oxidación selectiva de una gran variedad de compuestos con resultados aprovechables en los diferentes campos de aplicación.¹⁰

Tabla 2. Acción catalítica de diferentes ftalocianinas en reacciones de oxidación.¹⁰

ACCIÓN CATALÍTICA	FTALOCIANINA USADA
Oxidación de aldehídos	PcCu, PcFe
Oxidación de fenoles y alcoholes	PcCo, PcCu
Oxidación de azúcares	PcCu
Oxidación de alcanos	PcCo, PcCu
Oxidación de olefinas	PcCo, PcCu, PcFe
Oxidación de olefinas aromáticas	PcCo, PcCu, PcFe

1.2.4 Caracterización del α -ZrP-PcCo

En la caracterización del α -ZrP-PcCo se utilizan técnicas de análisis tanto cualitativas como cuantitativas. Cualitativamente para establecer

la presencia del complejo organometálico (PcCo), se determina la variación del espacio interlaminaar del α -ZrP por medio de espectroscopia de difracción de rayos X antes y después de la síntesis *in situ* de la PcCo. La presencia de bandas de vibración características de la ftalocianina son observadas usando IR-FT, para confirmar la formación de esta en el soporte inorgánico laminar. Para cuantificar la ftalocianina intercalada en α -ZrP-Co se emplea UV-Vis, el cual permite establecer la concentración de ftalocianina de cobalto en la fase α del fosfato de circonio, mediante la disolución del complejo y el soporte en ácido sulfúrico concentrado, empleando la curva de calibración elaborada previamente con patrones en la longitud de onda 782 nm.

1.3 REACCIONES DE OXIDACIÓN CON OXÍGENO MOLECULAR

Los seres vivos pueden sobrevivir en una atmósfera donde el O₂ es uno de sus componentes mayoritarios, debido a que la materia orgánica es poco reactiva con él, sin embargo, es posible que en los organismos vivos se den reacciones de oxidación selectiva gracias a algunas enzimas, como el citocromo P-450^{12,13,16} y la clorofila, encargadas del proceso de respiración.¹²

Las reacciones de oxidación total en los compuestos orgánicos usando O_2 son procesos termodinámicamente favorables pero cinéticamente desfavorables, debido a que el oxígeno molecular es muy poco reactivo a temperatura ambiente. Esto se debe a que el O_2 en el estado basal es un triplete ($^3\Sigma_g$) y que el momento de espín angular debe ser conservado durante la reacción, por lo tanto, la reacción directa de una molécula triplete, con un compuesto orgánico singulete ($^1\Delta_g$), forma productos singuletes que violan la regla de conservación de espín y esto ocurre a muy bajas velocidades.¹⁷

1.3.1 Activación reductiva de oxígeno

Es posible realizar reacciones de oxidación reductiva mediante el uso de O_2 , junto a algunos agentes reductores eficaces, tales como: H_2 ¹⁸ y los aldehídos^{6,19,20}, los cuales se emplean para iniciar un proceso de reducción del oxígeno, debido a que son fácilmente oxidados, permitiendo la formación de especies electrofílicas de oxígeno atómico, que pueden ser transferidas al sustrato olefínico.

La energía de la reacción para producir la disociación de oxígeno molecular y formar especies electrofílicas de oxígeno atómico se disminuye considerablemente usando agentes reductores (Tabla 3). La

habilidad oxidante de la especie activa de oxígeno incrementa la velocidad de la reacción.²

Tabla 3. Datos termodinámicos para la activación de O₂²¹

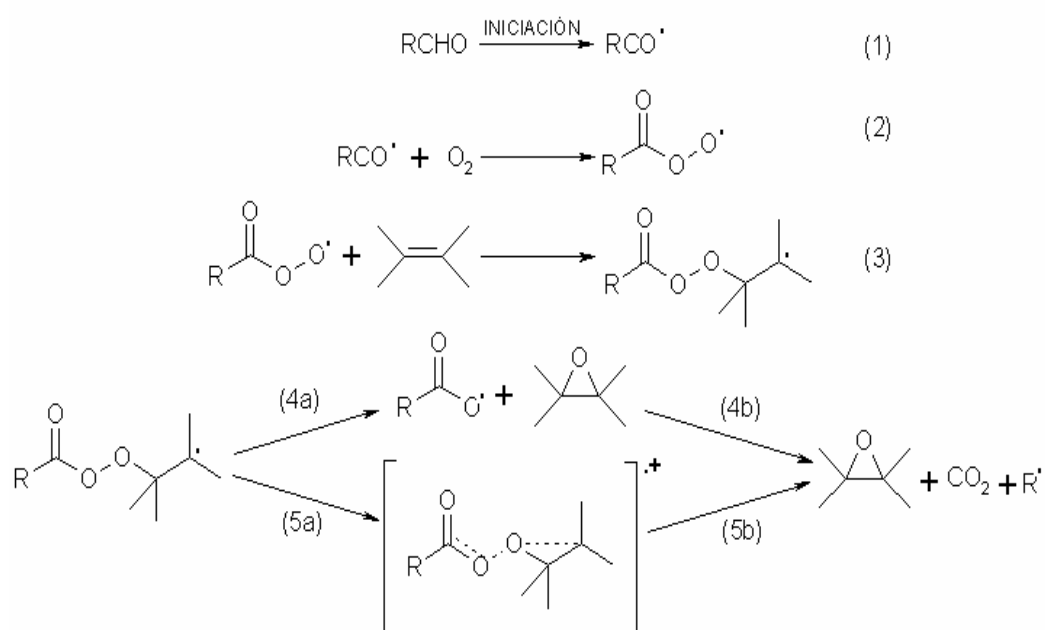
Activación de oxígeno molecular	$\Delta H(\text{Kcal/mol})$
$\text{O}_2 \text{ ® } 2\text{O}$	119
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \text{ ® } \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-730
$\text{O}_2 + \text{H}_2 \text{ ® } \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.4
$\text{O}_2 + \text{CO} \text{ ® } \text{O} + \text{CO}_2$	-8
$\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{C(O)H} \text{ ® } \text{O} + \text{CH}_3\text{COOH}$	-10

La activación de oxígeno por agentes reductores es un sistema de oxidación efectivo cuando se utilizan agentes económicos como el hidrógeno, el monóxido de carbono y algunos aldehídos, bajo las anteriores condiciones se han realizado epoxidaciones de olefinas e hidroxilación de hidrocarburos saturados y aromáticos.⁶

Las reacciones de oxidación no catalizadas utilizando O₂ y un aldehído como agente reductor fueron probadas por Yamada y Mukaiyama en 1995.²⁰ Estos sistemas son aplicables a muchas clases de olefinas y

ofrecen un método de epoxidación aeróbica promisorio para síntesis orgánica.

La epoxidación de alquenos no catalizada usando oxígeno molecular con un aldehído es capaz de llevar la reacción por una vía en la cual ocurre la oxidación del aldehído (Esquema 1, ecuaciones 1 y 2). El radical acilperoxi formado en (2) ha mostrado ser la especie oxidante (Ecuaciones 3 y 4a). Mukaiyama sugirió que el dióxido de carbono encontrado como un sub-producto es originado por el radical inestable carboxil generado durante la epoxidación, este radical es tan inestable que se descarboxila rápidamente formando CO_2 y un radical alquil (4b).²⁰

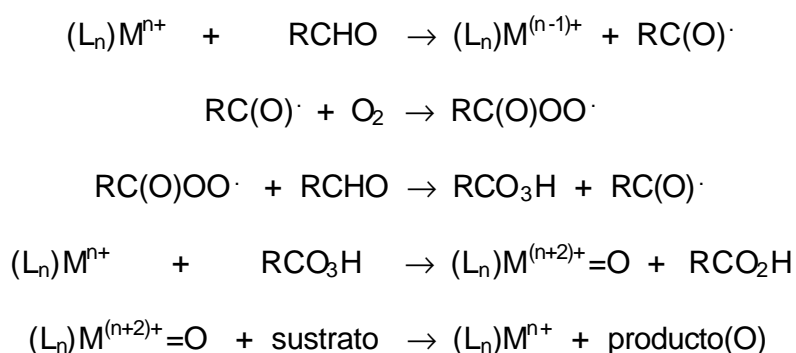


Esquema 1. Vía de oxidación selectiva de olefinas empleando O₂ y aldehído.²⁰

Las reacciones de oxidación selectiva de olefinas utilizando un complejo organometálico como catalizador, constituyen un sistema mimético de las enzimas monooxigenasas donde la activación del oxígeno requiere de una corriente de electrones o de un co-catalizador para formar las especies P(M=O) (P: porfirina) que luego ceden el oxígeno al sustrato.¹ Este modelo de la formación de una especie metal-oxo ha sido también aceptada para las reacciones catalizadas por porfirinas y ftalocianinas.^{2,12,14,16,22,23,24,25}

Teniendo en cuenta lo anterior, se han realizado estudios mecanísticos de la epoxidación de olefinas por oxígeno catalizada por complejos metálicos en fase homogénea en presencia de aldehídos como co-catalizadores, los cuales han dado lugar para proponer algunas rutas catalíticas.²³ Nam propone que el complejo metálico (Tetrafenilporfirina de diferentes metales: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu y Zn) reacciona con el aldehído (isobutiraldehído) para generar un radical acil (RC(O·)), y que este a su vez reacciona con oxígeno para dar un radical acilperoxi (RC(O)OO·), el cual actúa como un portador en este mecanismo reaccionando con otra molécula de aldehído para dar el peroxiácido, de este modo se genera otro radical acil. Es probable que la oxigenación

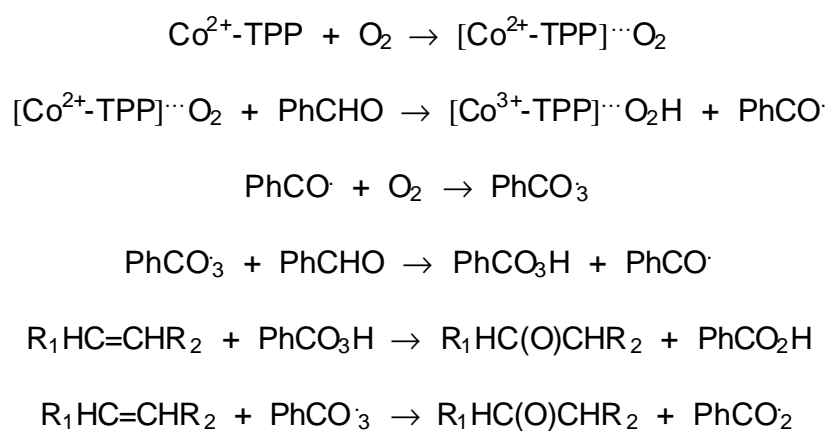
del sustrato ocurra vía el intermediario reactivo metal-oxo de alta valencia, el cual es producido por la reacción del peroxiácido con el catalizador metálico y finalmente esta especie reactiva de alta valencia reacciona con la olefina (Esquema 2).²³



Esquema 2. Vía de oxidación selectiva de olefinas empleando O₂, aldehído y catalizador.²³

Otra ruta propuesta fue realizada por Chou, como resultado de un estudio cinético de la epoxidación del ácido oleico en presencia de benzaldehído como donador de electrones, usando Co(TPP) como catalizador y oxígeno molecular, esta ruta es iniciada por la coordinación de la molécula de oxígeno al complejo metálico, luego esta especie abstrae el hidrógeno del benzaldehído produciéndose el radical PhCO·, este reacciona con oxígeno para formar el radical peroxi PhCO₃·, el cual reacciona con otra molécula de benzaldehído

generándose el radical PhCO· y el perácido orgánico PhCO₃H. La olefina reacciona con el perácido orgánico produciéndose el epóxido y el correspondiente ácido orgánico, esta también puede reaccionar con el radical peroxi, en menor proporción (Esquema 3).²²



Esquema 3. Vía de oxidación selectiva de olefinas empleando O₂, benzaldehído y Co(TPP) como catalizador.²²

Ohkatsu propuso que la activación del oxígeno puede ser inhibida por la coordinación ya sea del solvente o del sustrato al complejo M-O₂ creándose una competencia de éstos por el sitio de coordinación del metal.²⁶ Si el solvente o el sustrato son coordinados al complejo M-O₂ la reacción se inhibe, mientras que si el aldehído se coordina se produce la formación de radicales. En el caso del complejo tetrametilpiridinporfirina de hierro (FeTMPyP) en el cual no hay

actividad, se observó que ni el aldehído ni el sustrato se oxidaron, lo cual indica que debe ocurrir una inhibición de la reacción por coordinación del solvente o del sustrato en el sitio de coordinación del complejo M-O₂.²⁶

Un estudio realizado por Niño en el que utilizó diferentes complejos metálicos (MTTP M: Co, Mn y Fe; PcM Pc: ftalocianina, M: Co, Mn y Fe) intercalados en a-ZrP propone que la oxigenación del sustrato olefínico ocurre vía radicales acil-peroxi o por el intermediario metal-oxo de alta valencia, que es producido por la reacción del peroxiácido con el catalizador metálico.^{2,14}

1.4 FUNCIÓN DEL DISOLVENTE

El papel que juega el disolvente en una reacción es grande, puesto que su presencia puede acelerar o retardar una reacción en un factor de 10²⁰; un cambio de un disolvente a otro puede modificar la velocidad de la reacción en casi un millón de veces. Los disolventes que contienen hidrógenos unidos a oxígeno o nitrógeno, de modo que son lo suficientemente ácidos como para formar puentes de hidrógeno se denominan solventes próticos (H₂O, CH₃OH, NH₃, HF, HCl, H₂SO₄), aquellos disolventes que son incapaces de formar puentes de

hidrógeno con los aniones se denominan apróticos (CH_2Cl_2 , CH_3CN , CH_3COCH_3).²⁷

Estos disolventes apróticos son altamente polares, en muchos casos sus heteroátomos poseen pares de electrones compartidos muy expuestos, cargados negativamente los cuales pueden solvatar cationes o cargas parcialmente positivas.²⁸

De acuerdo con las leyes de la electrostática, la estabilidad de un sistema cargado aumenta por la dispersión de la carga, si se considera un anión solvatado, los extremos positivos de la molécula del disolvente están dirigidos hacia el anión, neutralizando su carga parcialmente; al suceder esto, se neutralizan parcialmente ellos mismos, lo que deja a las moléculas del disolvente con una carga neta negativa, esta carga originalmente centrada sobre el anión, se halla ahora distribuida sobre la gran superficie del conglomerado del disolvente. Esto significa una dispersión considerable de la carga y, justo con ella, una estabilización enorme del anión. Por supuesto, los cationes se estabilizan de igual forma por dispersión de su carga positiva sobre el disolvente.²⁸

Mizuno y colaboradores, evidenciaron el efecto que producen los solventes apróticos (acetonitrilo, diclorometano y dicloroetano) y la diferencia en su polaridad sobre el porcentaje de conversión del ciclohexeno a especies oxidadas cuando se utiliza isobutiraldehído y oxígeno molecular empleando un catalizador polioxoanionico soportado en un complejo organometálico.²⁹

1.5 OLEATO DE METILO

El oleato de metilo ($C_{19}H_{38}O_2$), se obtiene a partir de la esterificación del ácido oleico, el cual es un compuesto presente en la mayoría de semillas. En el aceite de palma* cuya comercialización en nuestro país es considerable, el ácido oleico es el ácido graso insaturado en mayor proporción y conforma el 44% de la mezcla total.

El oleato de metilo (*9,10-octadecenoato de metilo*), es un líquido incoloro, insoluble en agua y soluble en alcohol, su peso molecular es 296.50 g/mol, su densidad es 0.87 g/cm³ y posee una insaturación entre los carbonos 9 y 10 (Figura 3)

* Mezcla de ácidos grasos saturados e insaturados.

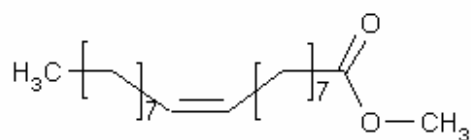
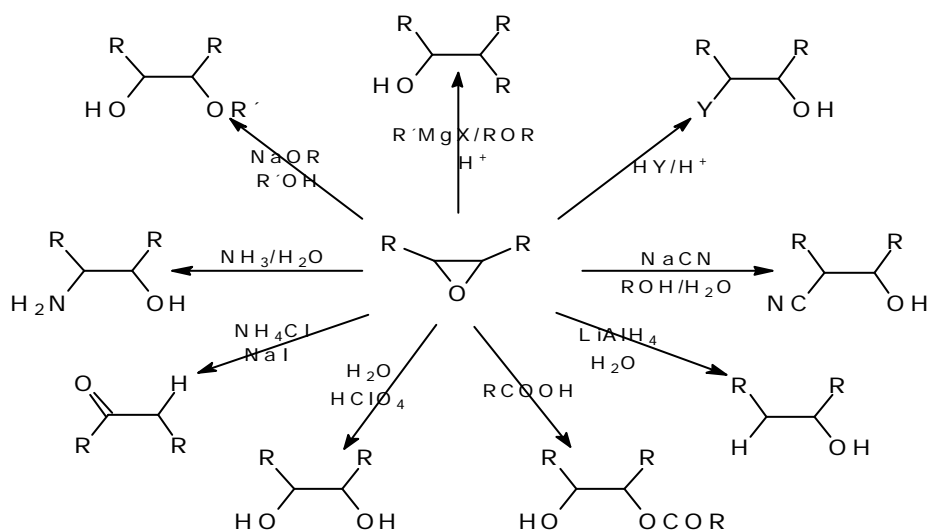


Fig. 3. Estructura química del oleato de metilo

El epóxido del ácido oleico es importante en la síntesis de polímeros y poliéster para la obtención de lubricantes sintéticos.³⁰ La funcionalidad y rápida reacción de los epóxidos con diferentes compuestos (alcoholes, ácidos, éteres, sales, entre otros) bajo condiciones en las que los ésteres son inertes, lo convierte en un versátil intermediario para la producción de diferentes productos químicos^{22,29} (Esquema 4).



Esquema 4. Reacciones características del anillo oxirano³¹

Debido a la reactividad de los epóxidos, se ha tomado al oleato de metilo como compuesto modelo en el presente trabajo y estudiar la actividad catalítica del α -ZrP-PcCo en su epoxidación cuando se utiliza oxígeno a presión y un donador de electrones como lo son el propionaldehído, isobutiraldehído y benzaldehído.

En el medio oxidante en el que se da la reacción, es posible que se formen productos de alto peso molecular como resultado de la ruptura del anillo oxirano (Fig.4), tal como lo observaron Kozehvnikov y sus colaboradores, al epoxidar el ácido oleico en presencia de peróxido de hidrógeno y un catalizador peroxo-fosfotungstanato.³⁰

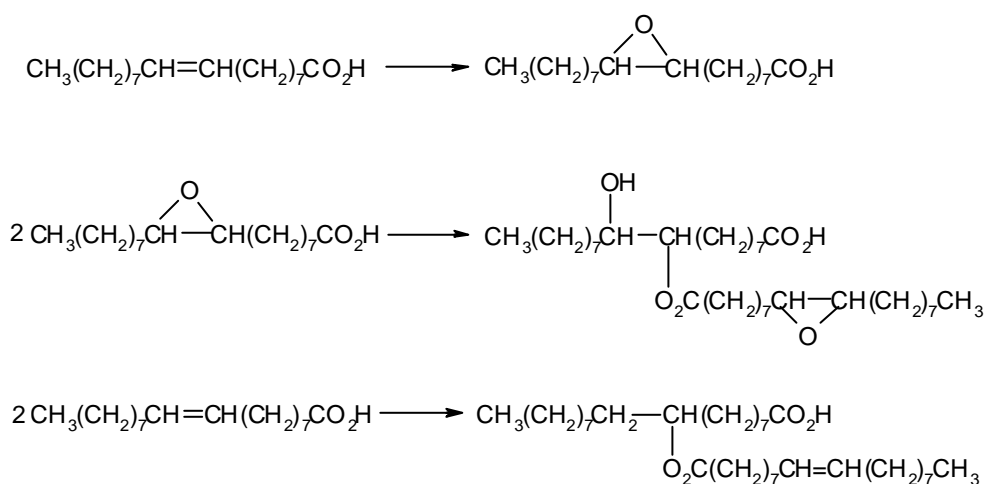


Figura 4. Productos de la oxidación del oleato de metilo usando peróxido de hidrógeno y peroxo-fosfotungstanato como catalizador.³⁰

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 REACTIVOS Y EQUIPOS

2.1.1 Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico, los cuales son mostrados en la Tabla 4.

Tabla 4. Reactivos utilizados en este trabajo.

Reactivos	Fórmula	Marca
Oxocloruro de circonio (IV) octahidratado	ZrOCl₂.8H₂O	Merck
Acetato de cobalto tetrahidratado	Co(CH₃COO)₂.4H₂O	Merck
Acido fluorhídrico 40%	HF	Merck
Isobutiraldehído	(CH₃)₂CHCOH	Merck
1,2-dicianobenceno	C₈H₄N₂	Merck
Cloruro de sodio	NaCl	Merck
Hidróxido de sodio	NaOH	Merck

Acido fosfórico 85%	H₃PO₄	J.T. Baker
Acido sulfúrico 95-98%	H₂SO₄	J.T. Baker
Tolueno	C₆H₅CH₃	J.T. Baker
Diclorometano	CH₂Cl₂	J.T. Baker
Benzaldehído	C₆H₅COH	Aldrich
N-fenil-1-naftilamina	C₁₀H₇NHC₆H₅	Aldrich
Ftalocianina de cobalto	C ₃₂ H ₁₆ N ₈ Co	Aldrich
Metanol	CH ₃ OH	Carlo-Erba
Propionaldehído	CH ₃ CH ₂ COH	Carlo-Erba
Acido oleico 78%	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Carlo-Erba
Acetona	CH ₃ C(O)CH ₃	Carlo-Erba
Acetonitrilo	CH ₃ CN	Carlo-Erba
Hexano	C ₆ H ₁₂	Carlo-Erba
Nitrato de plata	AgNO ₃	Carlo-Erba

2.1.2 Equipos

Las muestras sólidas de a-ZrP, a-ZrP-Co y a-ZrP-PcCo fueron sintetizadas y caracterizadas mediante las siguientes técnicas instrumentales: espectroscopia de difracción de rayos X (DRX),

espectrometría de absorción atómica (A.A.), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (IR-FT) y ultravioleta visible (UV-Vis). Usando espectroscopia de difracción de Rayos X, empleando un difractómetro **RIGAKU** modelo **D-Max IIIB** para muestras en polvo, equipado con un monocromador de grafito y un detector de centello NaI (TI) y radiación de Cu Ka1, a temperatura ambiente, operando el equipo a 40 kV y 20 mA, se analizaron el estado cristalino del α -ZrP y la variación del espaciado laminar en α -ZrP-Co y α -ZrP-PcCo; la cuantificación del cobalto se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica **PERKIN-ELMER** modelo **372**. Para confirmar la presencia de bandas de vibración características para cada fase en la síntesis del catalizador, se obtuvieron espectros de infrarrojo empleando un espectrofotómetro marca **BRUKER** modelo **SENSOR 27** mediante el uso de la técnica de la pastilla de KBr; por espectroscopia UV-Vis fue verificada la formación del complejo ftalocianínico en el α -ZrP-Co, para esto se utilizó un espectrofotómetro **HEWLETT-PARKARD 8453** con arreglo de diodos de una precisión de ± 1 nm.

El seguimiento de las reacciones de oxidación de la mezcla de metil ésteres de ácidos grasos empleando α -ZrP, α -ZrP-Co, α -ZrP-PcCo y PcCo, oxígeno y aldehído se hizo en un cromatógrafo **HEWLETT-**

PARKARD 6890 con detector **FID** y columna capilar **DB-WAX** de 30 m de longitud, 0.32 mm de diámetro interno y 0.25 μm de fase estacionaria. La temperatura del inyector y detector se mantuvo entre 220 y 250 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente. La identificación de los productos de las reacciones se realizó en un cromatógrafo de gases **HP 5890 A** serie II acoplado a un detector selectivo de masas **HP 5972** con impacto de electrones de 70 eV.

2.2 SÍNTESIS DEL CATALIZADOR

2.2.1 Preparación del fosfato de circonio (α -ZrP)

El soporte inorgánico laminar, α -ZrP, fue sintetizado por disolución de 0.1 mol de oxiclورو de circonio, $\text{ZrOC}_2\text{.}8\text{H}_2\text{O}$, en 510 mL de agua. Posteriormente, se adicionaron 38 mL de ácido fluorhídrico, HF, al 40% y 276 mL de ácido fosfórico, H_3PO_4 , al 85%. Esta mezcla fue dejada en reflujo durante 15 días, obteniéndose un sólido blanco, el cual fue filtrado y lavado con varias porciones de 25 mL de H_3PO_4 2M, hasta ausencia de cloruros. El sólido obtenido fue secado en estufa a 100 $^{\circ}\text{C}$ durante 24 h.¹⁴

2.2.2 Fosfato de circonio intercambiado con cobalto

El cobalto fue intercambiado disolviendo 3×10^{-3} moles de acetato de cobalto tetrahidratado, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, en 75 mL de agua, a esta mezcla se adicionó 25 mL de una solución acuosa que contenía 6×10^{-3} moles de NaCl y 6×10^{-3} moles de NaOH por gramo de $\alpha\text{-ZrP}^*$. Se mantuvo la mezcla en agitación a una temperatura de 75 °C durante 24 h. Se obtuvo un sólido de color rosado, $\alpha\text{-ZrP-Co}$ el cual fue lavado con agua desionizada, y posteriormente secado en estufa a 100 °C durante 24 h.¹⁴

2.2.3 Síntesis “in situ” del complejo metálico

El complejo ftalocianínico fue preparado mezclando 4.398 g de $\alpha\text{-ZrP-Co}$ con 16.014 g de 1.2-dicianobenceno, los cuales fueron macerados e introducidos en ampollas de vidrio selladas al vacío, estas se calentaron a 200°C durante 24 horas.

El producto de la reacción, $\alpha\text{-ZrP-PcCo}$ fue purificado por extracción Soxhlet usando una mezcla diclorometano-metanol (3:2) durante 36 h, obteniéndose un sólido de color azul, el cual fue secado en una estufa a 100 °C durante 1 h.²

* La cantidad total de soporte empleado en este trabajo fue de 5 gramos.

2.3 ESTERIFICACIÓN DE LA MEZCLA DE ÁCIDOS GRASOS

La esterificación se llevo a cabo disolviendo 31.5 mL de la mezcla de ácidos grasos, con 70 mL de hexano y 140 mL de trifluoruro de boro. Esta mezcla fue dejada en reflujo durante 2 h. El producto de la reacción fue lavado en un embudo de separación con una solución de NaCl al 5%, posteriormente se adicionaron 50 mL de hexano (este procedimiento de lavado fue realizado dos veces). La fase orgánica fue secada empleando cloruro de calcio. El solvente fue eliminado mediante rotoevaporación.*

2.4 REACCIONES DE OXIDACIÓN

Con el fin de encontrar las mejores condiciones de reacción para la oxidación del oleato de metilo, el presente estudio se dividió en tres etapas: estudios preliminares, reacciones finales y reacciones de control.

* El proceso de esterificación se realizó siguiendo la norma AOCS oficial method Ce 2-62.

2.4.1 Estudios preliminares

Los componentes del sistema de reacción fueron: catalizador, α -ZrP-PcCo, oleato de metilo al 78% una mezcla de metil ésteres de ácidos grasos, estándar interno, tolueno, aldehído (benzaldehído, isobutiraldehído y propionaldehído) y solvente (hexano, acetona y acetonitrilo), las reacciones se llevaron a cabo en un micro-reactor Parr 4592 de 50 mL, a una temperatura de 26 °C y una presión de oxígeno de 100 psi. Las cantidades utilizadas y su correspondiente porcentaje en el sistema de reacción se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5. Composición del sistema de reacción.

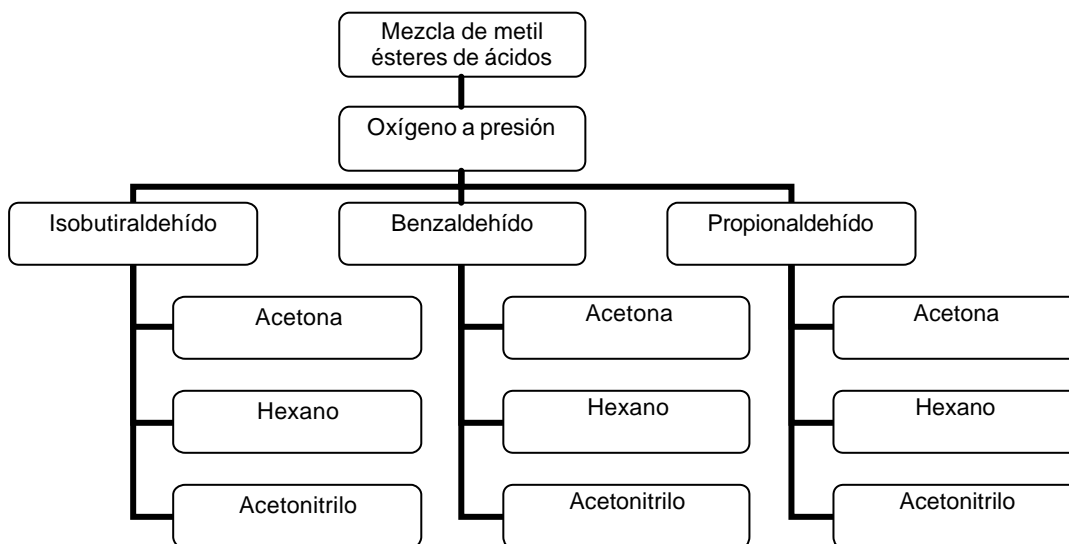
Componente del sistema	Porcentaje (%v/v)	Cantidad utilizada / g
Catalizador		0.2 g
Sustrato	2.4	0.6 mL
Aldehído	2.4	0.6 mL
Solvente	94.4	23.6 mL
Tolueno	0.8	0.2 mL

En esta sección se deseaba seleccionar cuatro sistemas los cuales presentarán mayores porcentajes de conversión del oleato de metilo bajo las condiciones de trabajo, se buscó que estos sistemas

estuvieran constituidos por dos aldehídos y dos solventes con fines comparativos.

2.4.1.1 Evaluación del sistema catalítico

Con el objetivo de encontrar las mejores condiciones de reacción para la oxidación selectiva de la mezcla de metil ésteres de ácidos grasos, se realizaron nueve reacciones a tres horas en las que el oleato de metilo y la presión de oxígeno fueron componentes fijos del sistema y se varió el aldehído en cada uno de los solventes anteriormente mencionados, tal como se muestra en el Esquema 5.



Esquema 5. Descripción de los sistemas analizados en el estudio preliminar.

2.4.2 Ensayos de control

De acuerdo con los resultados obtenidos en las reacciones preliminares, se escogió la acetona como solvente y el propionaldehído como donador electrónico puesto que presentaron porcentajes de conversión, selectividad y rendimiento relativamente altos, para verificar la actividad del α -ZrP, α -Zr-Co y PcCo como reacciones de control del comportamiento catalítico del soporte, el metal y la ftalocianina libre (Tabla 6, reacciones 1-4), además del papel que juega el aldehído como donador de electrones en la reacción (Tabla 6, reacción 5).

Tabla 6. Reacciones de control

Reacción	Catalizador	Sustrato	Agente reductor	Solvente
1	Sin	Oleato de metilo	Propionaldehído	Acetona
2	α -ZrP	Oleato de metilo	Propionaldehído	Acetona
3	α -ZrP-Co	Oleato de metilo	Propionaldehído	Acetona
4	PcCo	Oleato de metilo	Propionaldehído	Acetona
5	α -ZrP-PcCo	Oleato de metilo	Sin	Acetona

Todas las reacciones se realizaron a temperatura ambiente (26 °C), 100 psi de presión de oxígeno durante tres horas; con el fin de reutilizar el catalizador, éste fue recuperado luego de cada reacción mediante filtración.

Para confirmar que la reacción ocurre via radicalaria fue realizado un ensayo con el siguiente sistema a-ZrP-PcCo como catalizador, oleato de metilo como sustrato, propionaldehído como donador electrónico y acetona como solvente en el cual fue adicionado un inhibidor de radicales el N-fenil-1-naftilamina.

2.4.3 Reacciones finales

Del estudio preliminar se escogieron los cuatro sistemas que proporcionaron mayor porcentaje de conversión y selectividad hacia el 9,10-epoxiestearato de metilo, para los cuales se llevaron a cabo las reacciones durante seis horas, con el fin de analizar el comportamiento del sistema.

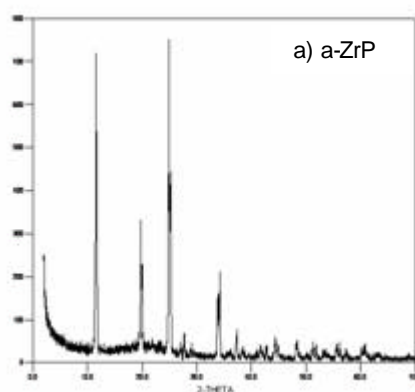
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR α -ZrP-PcCo

3.1.1 Difracción de Rayos X

La caracterización del catalizador α -ZrP-PcCo, fue realizada en cada etapa de su preparación (α -ZrP, α -ZrP-Co y α -ZrP-PcCo), por medio de difracción de rayos X.

Los difractogramas obtenidos para el soporte inorgánico (α -ZrP), el α -fosfato de circonio intercambiado con cobalto (α -ZrP-Co) y la ftalocianina de cobalto intercalada en el soporte (α -ZrP-PcCo), se muestran en la Figura 5.



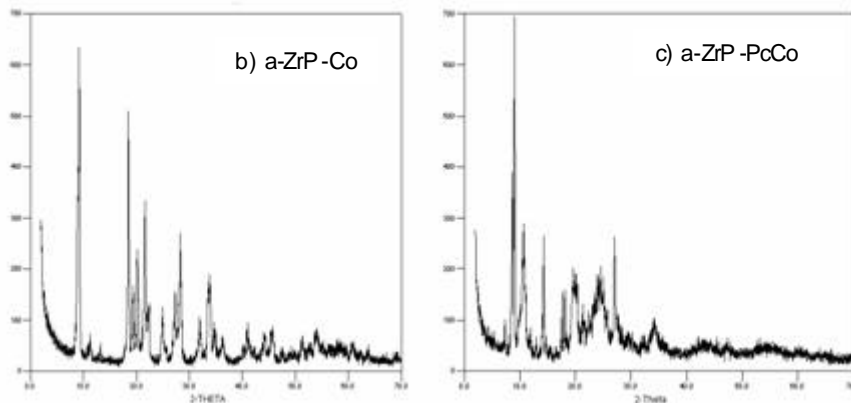


Figura 5. Difracción de Rayos X de muestras en polvo de a) a-ZrP, b) a-ZrP-Co y c) a-ZrP-PcCo.

La Tabla 7 muestra el valor del espaciado interlaminar para el catalizador en cada etapa de su preparación.

Tabla 7. Distancia interlaminar correspondiente al plano (002) en las etapas de preparación del catalizador a-ZrP-PcCo.

Sistema	Distancia (Å)	2q
a-ZrP	7.59	11.645
a-ZrP-Co	9.60	9.207
a-ZrP-PcCo	9.82	9.001

Se encontró que la reflexión de mayor intensidad en el a-ZrP sintetizado fue de 7.59 Å (ver Anexo A), los resultados (reflexiones e intensidades)

coinciden con los de la base de datos *Powder Diffraction File (PDF-2)* del International Center for Diffraction Data (ICDD) tarjeta No 21-396 además de los reportados por Clearfield, Niño y Villamizar para el α -ZrP.^{2,7,10}

El intercambio catiónico entre el sólido en su forma ácida y el cobalto presente en la solución salina fue verificado por esta técnica, se obtuvo un espaciado interlaminar de 9.6 Å. El incremento del espaciado interlaminar permite comprobar el intercambio de los protones ácidos por iones cobalto en el sólido.

Para el α -ZrP-PcCo se encontró que el espacio interlaminar aumenta a 9.82 Å, esto indica que la ftalocianina fue intercalada.

3.1.2 Espectroscopia de radiación infrarroja

Los espectros IR-FT obtenidos para el análisis en las diferentes etapas de preparación del α -ZrP-PcCo se muestran en la Figura 6.

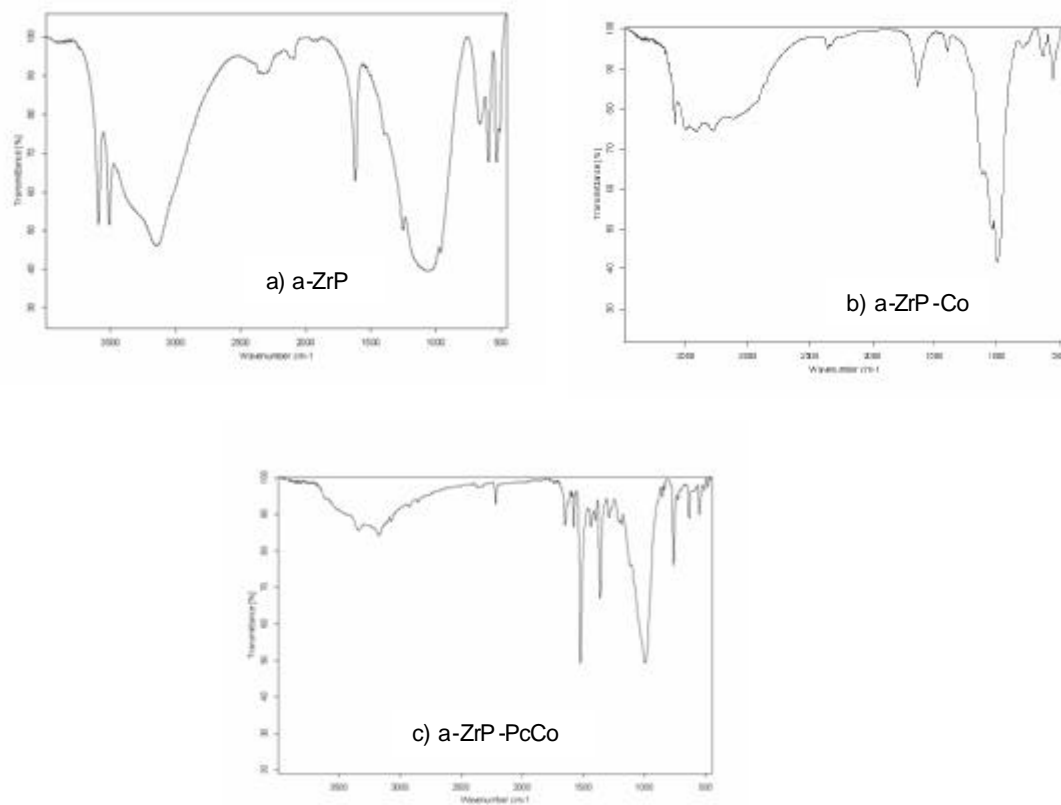


Figura 6. IR-FT con pastilla de KBr de a) a-ZrP, b) a-ZrP-Co y c) a-ZrP-PcCo.

La asignación de las bandas se resume en la Tabla 8.

Tabla 8. Bandas en la región IR-FT para el a-ZrP, a-ZrP-Co y a-ZrP-PcCo. ¹¹

Sistema	cm ⁻¹	Asignación
a-ZrP	3500-3000	Banda correspondiente a los grupos OH del agua de cristalización
	3593	Tensión asimétrica del grupo hidroxilo
	3510	Tensión simétrica del grupo hidroxilo

	1619 1252 1071 595 y 532	Torsión del grupo H-O-H Vibración de tensión del enlace P-O Flexión del OH del grupo P-OH Torsión del grupo O-P-O
a-ZrP-Co		Se observan bandas más angostas en las mismas posiciones que el a-ZrP.
a-ZrP-PcCo	1649 1649-1440 1363 y 1292 1189 994 765	Tensión del enlace C=N Tensión del enlace C=C en el anillo aromático Doblete debido al carácter de doble enlace C-N conjugado Tensión C-N de la secuencia C-N-C Flexión paralela del C-C-C Disustitución 1,2 en el anillo bencénico

La confirmación de la preparación del a-ZrP fue posible por IR-FT como se puede observar en la Tabla 8 se dan las bandas características de las vibraciones P-O, O-P-O, P-OH y H-O-H.

En el espectro obtenido para el a-ZrP-Co se observan bandas más angostas en la región comprendida entre 3500-3000 cm^{-1} y 1071 cm^{-1} , respecto al obtenido para el a-ZrP, lo cual indica pérdida de agua atribuida al intercambio catiónico y pérdida de hidrógeno en el grupo fosfato respectivamente.¹¹

Como se observa, el catalizador α -ZrP-PcCo, presenta las bandas características de las ftalocianinas metálicas, además son concordantes con las reportadas por Niño.²

3.1.3 Espectrofotometría de absorción atómica

La cantidad de cobalto y el porcentaje de intercambio se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Cantidad y porcentaje de Cobalto en el α -ZrP-Co

Cobalto en α-ZrP-Co	
Moles de metal/g de α -ZrP	% de cobalto intercambiado
3.096×10^{-3}	18.25

3.1.4 Espectroscopia ultravioleta-visible

El análisis por medio de esta técnica permite verificar la formación de la ftalocianina en el sólido inorgánico laminar (Fig. 7), este análisis se realizó disolviendo el catalizador en ácido sulfúrico concentrado.

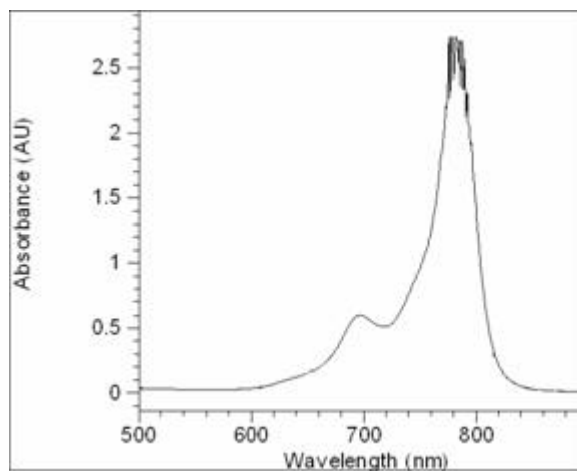


Figura 7. Espectro UV-Vis de la ftalocianina de cobalto (II) en el catalizador α -ZrP-PcCo en H_2SO_4 concentrado.

La presencia de la banda β a 782 nm debido a transiciones electrónicas entre los orbitales $\pi \rightarrow \pi^*$, característica para las ftalocianinas, permite confirmar la formación del complejo de cobalto. La cuantificación de la ftalocianina formada *“in situ”*, se llevo a cabo por medio de una curva de calibración (Anexo B) realizada previamente con soluciones patrón de la ftalocianina de cobalto libre, el valor encontrado fue de 7.32×10^{-5} moles de complejo/g de α -ZrP-PcCo.

3.2 ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO OLEICO

La caracterización del producto obtenido de la esterificación del ácido oleico, se llevó a cabo utilizando cromatografía de gases. Teniendo en cuenta que el ácido oleico empleado para estos ensayos fue grado comercial, se realizó análisis cualitativo y cuantitativo de los componentes del mismo. Mediante cromatografía de gases se cuantificaron los componentes presentes en la mezcla de metil ésteres (Anexo C), la identificación de sus componentes se realizó analizando los espectros de masas para los picos cromatográficos de mayor intensidad (Anexo D), la homogeneidad de todos los picos se confirmó, observando la identidad de los espectros tomados en diferentes puntos de los picos cromatográficos.³³

La determinación de los metilésteres se basó en el análisis de sus espectros de masas, realizando el estudio de los patrones de fragmentación y comparando los espectros con los de la base de datos del equipo.

El análisis cuantitativo se realizó usando cromatografía de gases, mediante el método de comparación de áreas. El resultado de los componentes presentes en el ácido esterificado y sus cantidades porcentuales se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Componentes del ácido esterificado.

Tiempo de retención /min	Fórmula	m/z	Éster del ácido	Cantidad relativa /%
5.5	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270	Palmítico	2.52
5.6	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268	Palmitoleico	0.26
6.5	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298	Estearico	1.80
6.7	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296	Oleico	78.0
6.9	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	292	Linoleico	12.1
8.0	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	354	Behénico	0.37

Los ésteres presentes en la mezcla son: palmítico, palmitoleico, estearico, oleico, linoleico, behénico formando un 95.05% de la mezcla total, el 4.95% restante es atribuido a esteres de ácidos grasos presentes en cantidades muy bajas. Los ésteres presentes en mayor proporción son el oleato de metilo y el linoleato de metilo (Fig. 8), por esta razón este estudio se centra en el análisis de los productos oxidados obtenidos de estos dos compuestos.

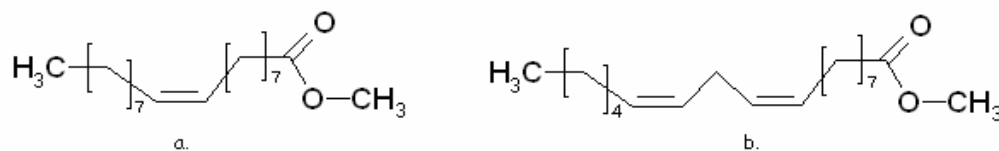


Figura 8. Estructura química de a. el oleato de metilo y b. el linoleato de metilo.

3.3 REACCIONES DE OXIDACIÓN

3.3.1 Estudio preliminar

El propósito de los ensayos realizados en esta sección fue estudiar la actividad del catalizador (α -ZrP-PcCo) en la conversión del oleato de metilo, en diferentes sistemas de reacción variando el donador de electrones y el solvente, bajo los siguientes criterios: los aldehídos utilizados fueron propionaldehído, isobutiraldehído y benzaldehído (Fig. 9), cuya naturaleza química es diferente, lo que hace interesante analizar como ésta influye en la eficiencia de la reacción.

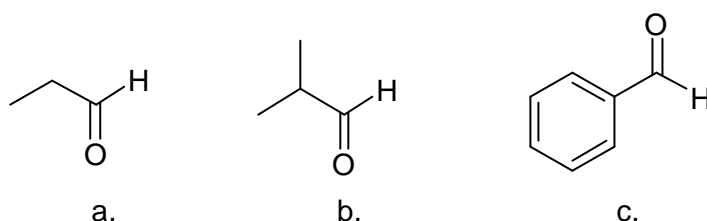


Figura 9. Estructuras químicas de los aldehídos empleados, a. propionaldehído, b. isobutiraldehído y c. benzaldehído.

Los solventes utilizados fueron acetona, acetonitrilo y hexano (Fig. 10), cuya polaridad es diferente, para la acetona su momento dipolar es de 2.7 (20 °C), para el acetonitrilo de 3.44 (20 °C) mientras que para el hexano este valor es despreciable, se buscaba observar como esta propiedad química afectaba al sistema reaccionante.

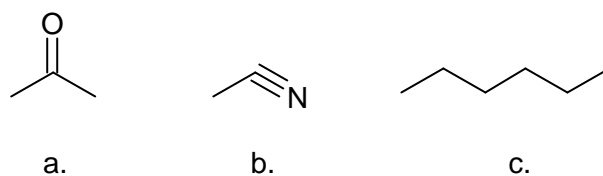


Figura 10. Estructuras químicas de los solventes utilizados, a. acetona, b. acetonitrilo y c. hexano.

Los resultados obtenidos para las reacciones realizadas en esta sección se muestran en la Tabla 11, donde se presentan los porcentajes de conversión del oleato de metilo, y los porcentajes de selectividad y rendimiento hacia el 9,10-epoxiestearato de metilo, al cabo de tres horas de reacción.

Tabla 11. Porcentajes de conversión del oleato de metilo, de selectividad y rendimiento hacia el 9,10-epoxiestearato de metilo.

Sistema	% Conversión	% Selectividad hacia 9,10-epoxiestearato de metilo	% Rendimiento hacia 9,10-epoxiestearato de metilo
Benzaldehído Acetona	19.38	1.15	0.22
Propionaldehído Acetona	46.51	24.85	11.56

Isobutiraldehído			
Acetona	64.69	6.24	4.04
Benzaldehído			
Hexano	16.57	9.88	1.64
Propionaldehído			
Hexano	21.02	6.89	1.45
Isobutiraldehído			
Hexano	17.33	1.56	0.74
Benzaldehído			
Acetonitrilo	42.17	0.50	0.21
Propionaldehído			
Acetonitrilo	29.93	91.46	27.37
Isobutiraldehído			
Acetonitrilo	18.52	0.9	0.17

Los sistemas que presentaron mayores porcentajes de conversión del oleato de metilo bajo las condiciones de trabajo, fueron: Isobutiraldehído-Acetona (64.69%), Propionaldehído-Acetona (46.51%), Benzaldehído-Acetonitrilo (42.17%) y Propionaldehído-Acetonitrilo (29.93%), de igual manera estos sistemas presentan porcentajes de selectividad considerables hacia el 9,10-epoxiestearato de metilo, debido a que el estudio preliminar pretendía escoger dos aldehídos y dos solventes con fines comparativos, fueron seleccionados el acetonitrilo y la acetona como solventes, y el propionaldehído e

isobutiraldehído como donadores electrónicos; aunque el sistema Isobutiraldehído-acetonitrilo presenta baja conversión (18.52%) a tres horas de reacción, fue escogido con el fin de comparar los efectos producidos por los donadores electrónicos alifáticos y los solventes polares.

La naturaleza de algunos disolventes puede afectar la formación y estabilidad de los productos obtenidos, las reacciones que originan productos más polares que los reactivos transcurren mejor en disolventes polares, mientras que las que originan productos menos polares marchan mejor en disolventes no polares,²⁸ en nuestro caso la polaridad del 9,10-epoxiestearato de metilo es mayor que la del oleato de metilo, por lo que es de esperarse que la reacción se vea favorecida en un solvente polar, hecho que pudo ser observado ya que los sistemas en los que se utilizó hexano, presentaron menores porcentajes de conversión bajo las condiciones de reacción empleadas, aunque ya han sido reportados algunos estudios^{22,24,32} en los que se hace evidente el efecto del solvente sobre el sistema de reacción.

Productos de oxidación

La identificación de los productos de la reacción, se realizó por medio de espectrometría de masas acoplada a cromatografía de gases, de donde se obtuvo el cromatograma mostrado en la Figura 11.

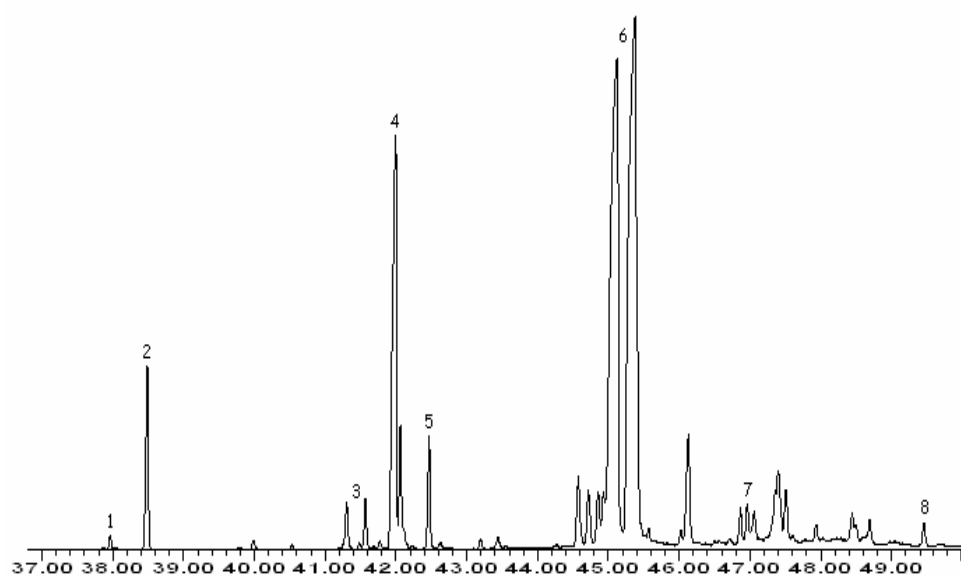


Figura 11. Cromatograma obtenido para los productos de la reacción para el sistema: oleato de metilo, isobutiraldehído, acetona y α -ZrP-PcCo.

El cual muestra 24 picos correspondientes a ésteres y epóxidos con sus respectivos isómeros, los picos con intensidades significativas corresponden a los compuestos presentados en la Tabla 12; los espectros de masas para los tres productos mayoritarios 9,10-

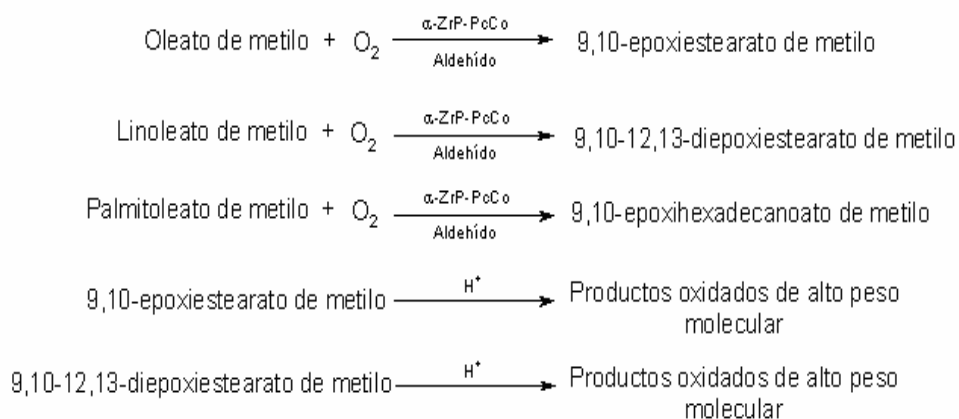
epoxiestearato de metilo, 9,10-12,13-diepoxiestearato de metilo y 9,10-epoxihexadecanoato de metilo, se muestran en el Anexo E.

Tabla 12. Compuestos identificados por EM-CG para el sistema: oleato de metilo, isobutiraldehído, acetona y α -ZrP-PcCo a tres horas de reacción.

No.	Tiempo de retención /min	Compuesto	Porcentaje /%
1	37.967	Palmitoleato de metilo	0.31
2	38.487	Hexadecanoato de metilo	3.28
3	41.307 41.569	9,10-epoxihexadecanoato de metilo (isómeros)	1.96
4	41.987 42.063	Oleato de metilo (isómeros)	14.28
5	42.468	Estearato de metilo	1.87
6	45.111 745.365	9,10-epoxiestearato de metilo (isómeros)	57.26
7	46.868 46.965 47.400 47.510	9,10-12,13-diepoxiestearato de metilo (isómeros)	8.21
8	49.477	Behenoato de metilo	0.47
		Otros componentes	12.36

Debido a que el palmitoleato de metilo se encuentra en un bajo porcentaje (menor al 0.26%) de la mezcla total de ésteres utilizados, no fue posible visualizar sus productos de oxidación por cromatografía de

gases, una representación general de las reacciones de oxidación que se presentan en el sistema en presencia de aldehído, solvente polar, oxígeno molecular y α -ZrP-PcCo, se muestra en el Esquema 6.



Esquema 6. Representación general de las reacciones de oxidación de la mezcla de metil ésteres.

Es posible que los epóxidos formados sufran rupturas en su anillo oxirano, debido al medio ácido generado en el sistema por la formación del ácido carboxílico a partir del aldehído, esto hace que los productos oxidados reaccionen entre sí o con otras especies del sistema, para formar productos de alto peso molecular, situación que fue observada por Kozehvnikov y colaboradores,³⁰ sin embargo, en nuestro caso, no es posible su identificación por EM-CG debido a su baja volatilidad.

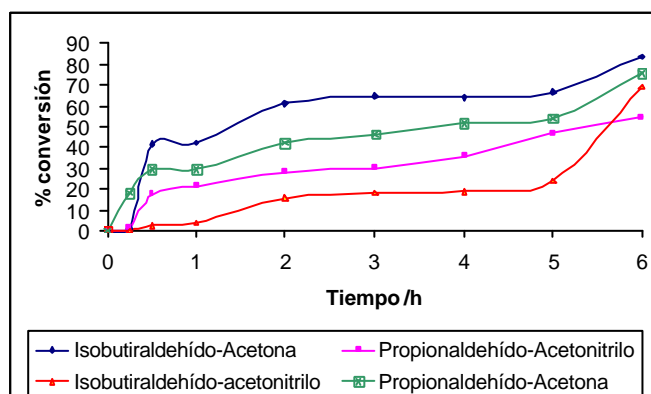
3.3.2 Reacciones finales

Una vez verificada la actividad del catalizador en el lecho catalítico y su posterior recuperación, los cuatro sistemas escogidos se sometieron a reacción durante seis horas, con el fin de determinar la influencia de la naturaleza química de los solventes polares utilizados (acetona y acetonitrilo) e identificar la acción de los aldehídos (propionaldehído e isobutiraldehído) escogidos previamente.

Conversión del oleato de metilo

Los porcentajes de conversión del oleato de metilo obtenidos con los cuatro sistemas a seis horas de reacción, se presentan en la Figura 12.

Figura 12. % conversión del oleato de metilo para cuatro sistemas usando a-ZrP-PcCo.



Los solventes empleados en esta sección presentan diferencia en su polaridad (μ_{acetona} : 2.7 y $\mu_{\text{acetonitrilo}}$: 3.44 debyes a 20 °C), este hecho se evidenció en la conversión de los metil ésteres de ácidos grasos en el sistema. Aunque la estabilidad de los reactivos y productos en el lecho catalítico dependen del ambiente químico circundante, se evidenció que el uso de la acetona (Fig 12), la cual es menos polar que el acetonitrilo, favorece la conversión del oleato de metilo bajo las condiciones de trabajo, esto puede ser atribuido a que las interacciones entre los dipolos acetona-aldehído son menores respecto a los de acetonitrilo-aldehído,²⁸ esto permite que la reactividad del donador electrónico no se vea afectada significativamente y de esta manera tenga una mayor posibilidad de interactuar con el oxígeno del medio y el α -ZrP-PcCo para así formar las especies que llevarán a cabo el proceso de oxidación.^{16,22,23,24,34} Cuando en el sistema se utiliza acetonitrilo, las fuerzas de atracción entre el acetonitrilo y el aldehído son mayores lo que dificulta el acercamiento con el oxígeno, obteniéndose de esta manera porcentajes de conversión de oleato de metilo menores (69.02% usando isobutiraldehído y 54.63% con propionaldehído) con respecto a los sistemas en los que se empleó acetona (83.43% y 75.76% con isobutiraldehído y propionaldehído respectivamente), sin

embargo, esta situación también depende de las propiedades físicas del aldehído y de la estabilidad de los radicales formados a partir de ellos.

Como se observa en la Figura 12, la mayor conversión del oleato de metilo se obtuvo con isobutiraldehído. Las diferencias estructurales entre el isobutiraldehído y el propionaldehído, hacen que la distribución de la densidad electrónica, sea distinta para cada uno, siendo mayor en el isobutiraldehído puesto que tiene mayor cantidad de carbonos,³¹ tal como se muestra en la Figura 13, esto conllevará a formar radicales más estables que permanecerán más tiempo en el medio de reacción, permitiendo de esta manera su interacción con los demás componentes del sistema favoreciendo así la formación de especies oxidantes como los radicales acil-peroxo^{14,20,22,23,24} y la especie de alta valencia metal-oxo.^{2,12,26} Los radicales acilo formados a partir del propionaldehído serán más reactivos lo que conllevará a la pronta formación de su correspondiente ácido el propiónico,¹⁹ como se observa en la Figura 12 con el propionaldehído se obtiene menor conversión del oleato de metilo.

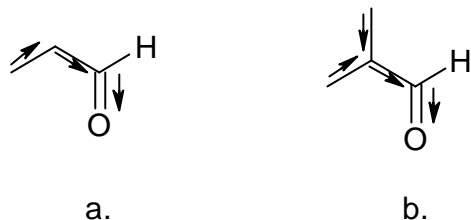
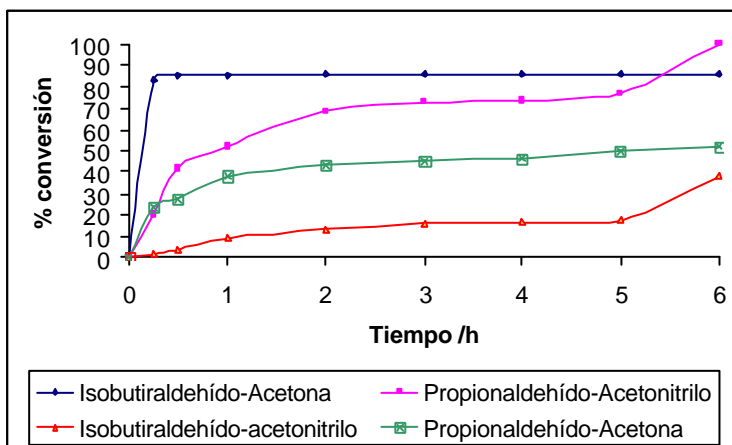


Figura 13. Distribución de la densidad electrónica para a. propionaldehído y b. isobutiraldehído.

Conversión del linoleato de metilo

En la Figura 14 se presentan los resultados obtenidos para la conversión del linoleato de metilo durante seis horas de reacción.

Figura 14. % conversión del linoleato de metilo en el tiempo, para los cuatro sistemas trabajados usando a-ZrP-PcCo y oxígeno molecular (100 psi) a 26 °C



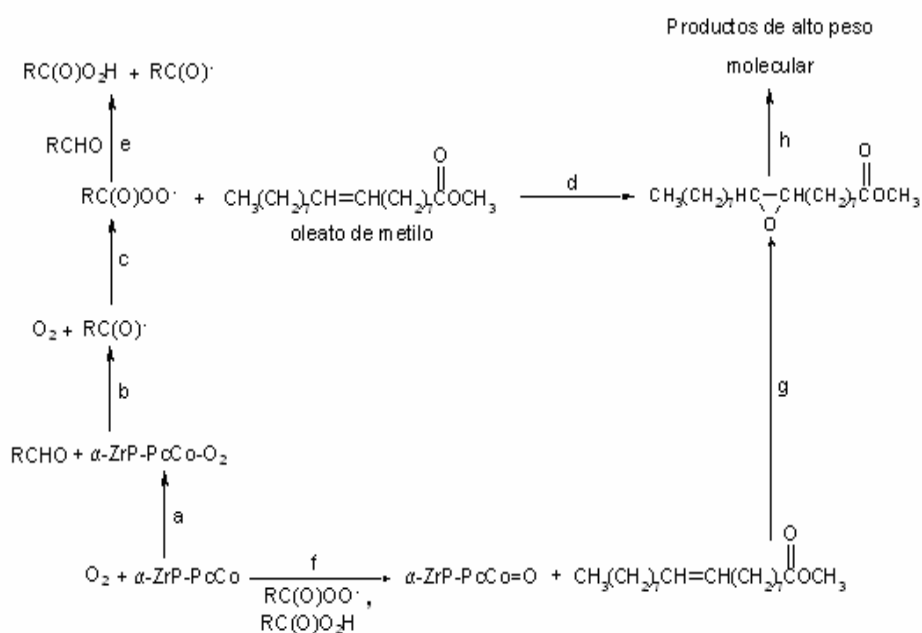
El sistema que presentó mayor conversión del linoleato de metilo está conformado por Isobutiraldehído-Acetona, como se observa en la Figura 14, a los 15 minutos de reacción se alcanza una conversión de 83.21%. El sistema Isobutiraldehído-Acetona presentó también la mayor conversión del oleato de metilo. Este comportamiento se debe a la estabilidad de los radicales formados a partir del isobutiraldehído. Sin embargo, se observa una menor conversión del linoleato de metilo cuando el isobutiraldehído está en presencia de acetonitrilo. La solvatación de los radicales con el acetonitrilo disminuye la reactividad de los radicales acil-peroxi formados a partir del isobutiraldehído. Siguiendo el orden de conversión el siguiente sistema es el conformado por Propionaldehído-Acetonitrilo, alcanzando un máximo del 100% al cabo de 6 horas. Los sistemas que presentaron menores conversiones fueron Propionaldehído-Acetona (52.08%) y el isobutiraldehído-Acetonitrilo (38.17%) después de 6 horas. Estos resultados muestran una influencia del solvente en la reactividad de las especies oxidantes.²⁹

Luego de seis horas de reacción, el porcentaje de conversión para el oleato (75.76%) y el linoleato de metilo (52.08%) cuando se utiliza propionaldehído como donador electrónico y acetona como solvente, varía debido a que la polaridad del linoleato es mayor respecto a la del oleato de metilo, esto permite que la interacción con el solvente sea

más fuerte, lo que se refleja en la disminución en los productos de reacción.

Esquema general de la reacción

Teniendo en cuenta la ruta catalítica propuesta por Niño, para la oxidación de olefinas catalizadas por α -ZrP-MPc o α -ZrP-MPr (M: Mn, Fe, Co; Pc: ftalocianina; Pr: porfirina) en presencia de isobutiraldehído y oxígeno molecular,² en el Esquema 7 se muestra una representación general del sistema catalítico usado en el presente estudio.



Esquema 7. Representación general para el sistema catalítico trabajado en el presente estudio.

El esquema anterior es aplicable para metil ésteres de ácidos grasos olefínicos como lo son el oleato de metilo, el linoleato de metilo y el palmitoleato de metilo.

Rendimiento para los epóxidos generados a partir del oleato y linoleato de metilo

Los porcentajes de rendimiento obtenidos con el catalizador α -ZrP-PcCo en presencia de isobutiraldehído y propionaldehído con acetona se presentan en la Figura 15. El isobutiraldehído y propionaldehído con acetonitrilo se muestran en la Figura 16, donde epoxi corresponde al 9,10-epoxiestearato de metilo y diepoxi al 9,10-12,13-diepoxiestearato de metilo.

Figura 15. Porcentajes de rendimiento para el epoxi y diepoxi en los sistemas constituidos por: oleato de metilo, aldehído (isobutiraldehído y propionaldehído), acetona, oxígeno molecular (100psi) y α -ZrP-PcCo a 26 °C.

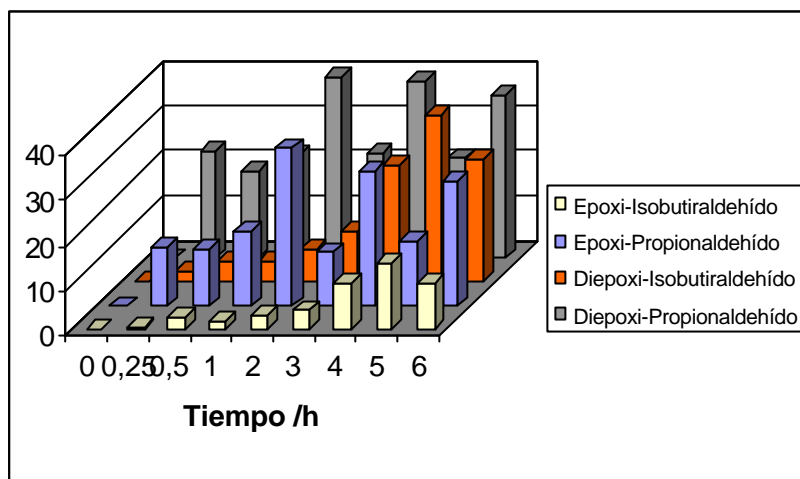
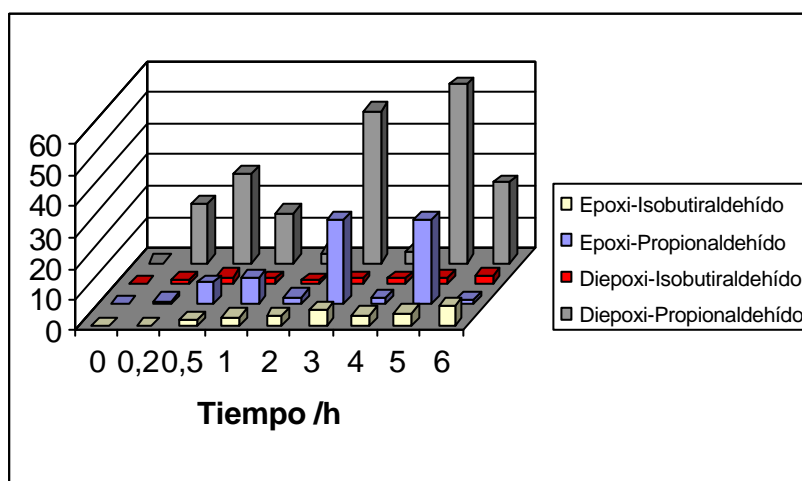


Figura 16. Porcentajes de rendimiento para el epoxy y el diepoxi en los sistemas constituidos por: oleato de metilo, aldehído (isobutiraldehído y propionaldehído), acetona, oxígeno molecular (100psi) y α -ZrP-PcCo a 26 °C.

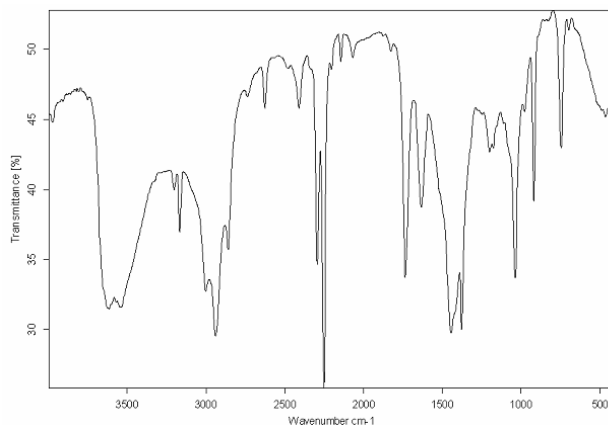


Se observa en las Figuras 15 y 16, que los sistemas en los que se utiliza propionaldehído, presentan mayor rendimiento al epóxido del

oleato y el diepóxido del linoleato de metilo. Cuando se utiliza acetonitrilo este permite obtener porcentajes de rendimiento mayores respecto a los producidos con la acetona, esto se atribuye a que la polaridad de este solvente permite formar interacciones intermoleculares fuertes con los epóxidos 9,10-epoxiestearato de metilo y 9,10-12,13-diepoxiestearato de metilo,²⁸ impidiendo así que estos puedan reaccionar para formar productos de alto peso molecular. En las figuras 15 y 16 se observa, que los sistemas con isobutiraldehído muestran un menor rendimiento que el presentado con el propionaldehído. El efecto del solvente en el comportamiento del sistema con isobutiraldehído, se ve reflejado en el rendimiento a los productos, el cual es mayor cuando se empleó acetona. Es de resaltar que este sistema, isobutiraldehído-Acetona, presentó la mayor conversión del oleato de metilo y del linoleato de metilo. Este comportamiento de alta conversión del sustrato y bajo rendimiento a los productos se atribuye a una ruptura del anillo oxirano debido al ácido carboxílico formado durante la reacción, lo cual conlleva a la formación de productos de alto peso molecular. Con propionaldehído se observó un mayor rendimiento al epóxido, pero también hay formación de productos de alto peso molecular.

En la Figura 17 se presenta un espectro infrarrojo tomado a los productos de la reacción de oxidación de la mezcla de metil ésteres con propionaldehído, acetonitrilo en presencia de oxígeno y α -ZrP-PcCo.

Figura 17. Espectro infrarrojo tomado del sistema catalítico conformado por oleato de metilo, propionaldehído, acetonitrilo en presencia de oxígeno y α -ZrP-PcCo a 4 horas de reacción.

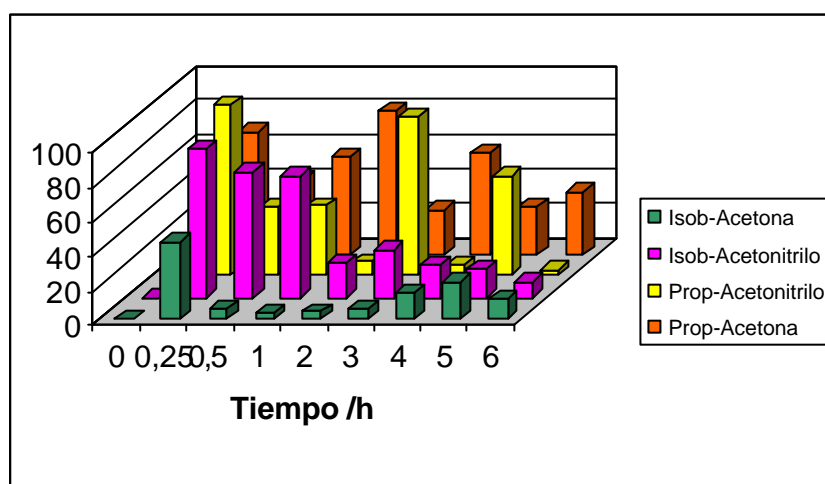


En la figura se observa la presencia de grupos hidroxilos entre 3600-3500 cm^{-1} , debido a las tensiones de vibración simétricas y asimétricas de los grupos $-\text{OH}$,¹¹ formados a partir de la ruptura del anillo oxirano.

Selectividad hacia el 9,10-epoxiestearato de metilo

Los datos obtenidos para la selectividad hacia el 9,10-epoxiestearato de metilo se muestran en la Figura 18.

Figura 18. Porcentajes de Selectividad hacia el 9,10-epoxiestearato de metilo en los sistemas trabajados: oleato de metilo, aldehído, solvente, oxígeno molecular (100 psi) y α -ZrP-PcCo a 26 °C.



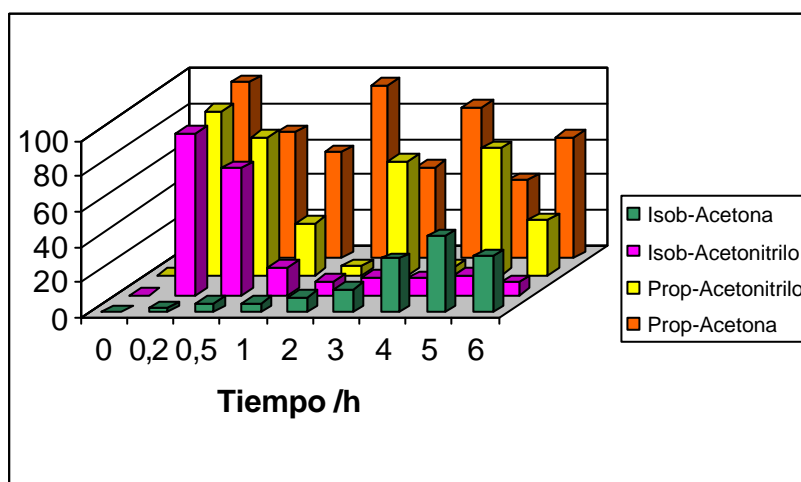
En la Figura 18 se observa que los sistemas que presentan mayor selectividad hacia el epóxido del oleato de metilo, se dan cuando se usa propionaldehído; el sistema en el que se utiliza isobutiraldehído y acetona, se observa la menor selectividad. La fluctuación en los porcentajes de selectividad, durante el tiempo de reacción para todos los sistemas, se atribuye a la ruptura del anillo oxirano que sufre el

epóxido que se va formando y por tanto el alto porcentaje de productos de alto peso molecular.

Selectividad hacia el 9,10-12,13-diepoxiestearato de metilo

Los resultados en la Figura 19 muestran los porcentajes de selectividad hacia el 9,10-12,13-diepoxiestearato de metilo.

Figura 19. Porcentajes de Selectividad hacia el 9,10-12,13-diepoxiestearato de metilo en los sistemas trabajados: oleato de metilo, aldehído, solvente, oxígeno molecular (100 psi) y α -ZrP-PcCo a 26 °C.



En la Figura 19 se observa la mayor selectividad cuando se utiliza el propionaldehído. El sistema Propionaldehído-Acetona tiene una mayor

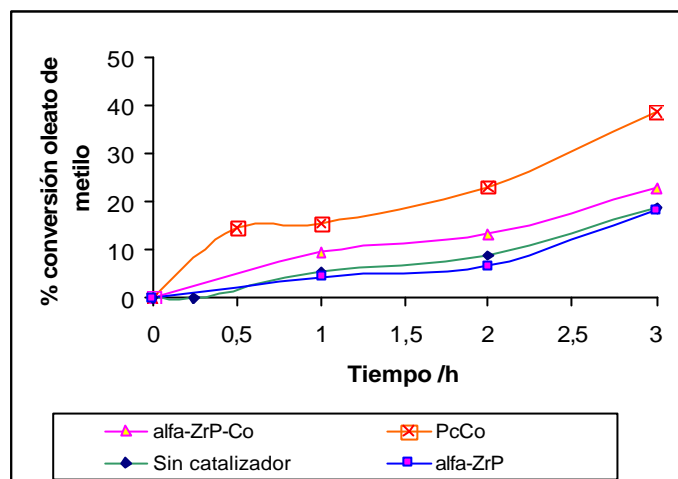
selectividad que el Propionaldehído-Acetonitrilo. La menor selectividad se observó con el sistema Isobutiraldehído-Acetona. Se observa fluctuación en la selectividad, esto se atribuye a la ruptura del anillo oxirano que conlleva a la formación de productos de alto peso molecular, la formación de éstos productos se ve favorecida en el sistema Isobutiraldehído-Acetona, por la mayor acidez del medio.

3.3.3 Ensayos de control

Los ensayos de control permiten verificar el papel que juega el soporte, el metal y el complejo (α -ZrP, α -ZrP-Co y PcCo) en la reacción de oxidación del oleato de metilo. Las reacciones de control con oleato de metilo al 78%, se llevaron a cabo en presencia de propionaldehído, acetona, oxígeno a 100 psi de presión y 26 °C.

La Figura 20 relaciona el porcentaje de conversión de oleato de metilo obtenidos en los ensayos de control.

Figura 20. % conversión del oleato de metilo con el tiempo, usando propionaldehído, acetona, oxígeno molecular (100 psi) a 26 °C, sin catalizador y en presencia de α -ZrP, α -ZrP-Co y PcCo.



Como se observa en la Figura 20, el porcentaje de conversión del oleato de metilo para la reacción en la que no se usó catalizador fue de 18.56%, esto indica que en el sistema se forman radicales acilo,¹⁹ los cuales interactúan con el oxígeno del medio generando especies oxidantes (radicales acil-peroxi)^{19,20} que reaccionan con las insaturaciones de los metil ésteres de ácidos grasos produciendo compuestos oxidados. Debido a que los ensayos realizados con α -ZrP y sin catalizador arrojan los mismo porcentajes de conversión luego de tres horas de reacción, se deduce que este soporte no posee actividad catalítica bajo las condiciones de trabajo.^{2,10} Cuando se realiza la reacción con el fosfato de circonio intercambiado con cobalto α -ZrP-Co, se obtuvo una conversión del oleato de metilo del 22.81%. Con la

ftalocianina de cobalto libre, se observó una mayor conversión (38.48%) que con el a-ZrP-Co.

Como se puede observar en la Figura 20, la cantidad de oleato de metilo convertido luego de tres horas de reacción varía de 22.81% en a-ZrP-Co hasta 38.48% con la ftalocianina libre. Este incremento en la conversión del oleato de metilo se da cuando es coordinado un sistema aromático altamente conjugado (ftalocianina) al cobalto, haciendo evidente que la acción de la densidad electrónica del ligando ftalocianínico alrededor del ión metálico incrementa el carácter nucleofílico del complejo haciéndolo más reactivo ante el oxígeno molecular.²

Con el fin de observar la recuperación de los sólidos utilizados como posibles catalizadores, la tabla 13 muestra las cantidades usadas y recuperadas luego de tres horas de reacción.

Tabla 13. Cantidades de α -ZrP, α -ZrP-Co y PcCo usadas y recuperadas en los ensayos de control.

Catalizador	Cantidad de catalizador /g	
	Inicial	Final
α -ZrP	0.200	0.173
α -ZrP-Co	0.200	0.184
PcCo	8.4E-3	0.000

A diferencia del α -ZrP y α -ZrP-Co, la ftalocianina de cobalto libre, no fue recuperada del medio de reacción debido posiblemente a su descomposición causada por el medio oxidante.¹

Los ensayos de control permitieron analizar además el efecto que produce en el medio reaccionante la presencia del aldehído. Se realizaron dos reacciones, la primera sin aldehído y la segunda con aldehído y un inhibidor de radicales el Nfenil-1-naftilamina. Las dos reacciones se realizaron con oleato de metilo, acetona, oxígeno molecular y α -ZrP-PcCo como catalizador, los resultados obtenidos para la conversión del oleato de metilo en estos sistemas se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14. Porcentajes de conversión del oleato de metilo sin aldehído y con propionaldehído en presencia de N-fenil-1-naftilamina como inhibidor de radicales.

Sistema	% de conversión Oleato de metilo
Sin aldehído	0.0
Propionaldehído y N-fenil-1-naftilamina	0.0

Según los datos obtenidos, cuando se realizó la reacción sin aldehído, no se observó formación de productos y el porcentaje de conversión del oleato de metilo es nulo, por lo que es posible afirmar que el sistema requiere de la presencia de un aldehído que permita la formación de radicales en el medio. Esta situación fue confirmada mediante la adición de N-fenil-1-naftilamina, un inhibidor de radicales acilo y acilperoxi, bajo las mismas condiciones incluyendo el aldehído; la ausencia de productos después de tres horas de reacción, permiten suponer que la reacción requiere la formación de radicales para que tenga lugar, los estudios mecanísticos proponen que los radicales libres pueden oxidar el sustrato^{22,23} y además pueden reaccionar con el complejo metálico formando una especie de alta valencia que es capaz de transferir un átomo de oxígeno al sustrato.²

4. CONCLUSIONES

El α -ZrP no posee actividad catalítica en procesos de oxidación que involucran aldehído y oxígeno molecular.

La ftalocianina de cobalto libre en el medio de reacción en las condiciones de trabajo, se desactiva debido a su descomposición.

Con el uso de un inhibidor de radicales acilo y acil-peroxi, *N-fenil-1-naftilamina*, fue posible confirmar que las reacciones de oxidación usando aldehído, oxígeno molecular y α -ZrP-PcCo se llevan a cabo mediante rutas radicalarias.

La oxidación del oleato y el linoleato de metilo se ve favorecida con solventes polares.

El sistema que presenta mayor conversión del oleato de metilo, es en el que se emplea isobutiraldehído y acetona, pero presenta un bajo rendimiento, debido a que se favorece la ruptura del anillo oxirano conduciendo a la formación de productos de alto peso molecular.

El sistema constituido por propionaldehído-acetonitrilo, presenta menor conversión del oleato de metilo y una mayor selectividad hacia el 9,10-epoxiestearato de metilo.

El sistema Propionaldehído-Acetona conduce a una alta conversión del linoleato de metilo y alta selectividad hacia el 9,10-12,13-diepoxiestearato de metilo, sin embargo, presenta un porcentaje de rendimiento bajo lo que indica la formación de productos de alto peso molecular.

En los sistemas trabajados la formación de ácidos carboxílicos a partir de los aldehídos conlleva a la ruptura del anillo oxirano, permitiendo la formación de productos de alto peso molecular a partir de los epóxidos producidos.

5. RECOMENDACIONES

El uso de cromatografía de permeación en gel asistida por resonancia magnética nuclear, permitiría la identificación de los productos de alto peso molecular.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. PAEZ, E. Síntesis, caracterización y ensayo de catalizadores biomiméticos para oxidación selectiva. Propuesta de investigación. Bucaramanga : UIS, 1996
2. NIÑO, M. Oxidación selectica de olefinas con porfirinas y ftalocianinas metálicas intercaladas en α -fosfato de circonio. Tesis doctoral. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga : Colombia. 2003, 189p
3. CLEARFIELD, A and STYNES, J. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviour. Inorg chem, 1963, 28, 117-129
4. AGUIRRE, Fernando. Sintesis y caracterización de sistemas catalíticos tetrafenilporfirina de cobalto, hierro y magnesio en α -ZrP. Trabajo de grado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga:Colombia, 1995, 104p

5. CLEARFIELD, A and STYNES, J. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviour. *Inorg chem*, 1963, 28, 117-129
6. DHAR, D. *Et al.* Catalytic aerobic epoxidation of olefins by nanostructured amorphous CoO-MCM-41. *Catal. Letters*. 2003, 86, 4, 197-200
7. CLEARFIELD, A; BLESSING, Robert and STYNES, James. New crystalline phases of zirconium phosphate possessing ion-exchange properties. *J inorg chem*, 1968, 30, 2249-2258
8. _____; DEEPAK, Ihakur and HOSEA, Cheung. Metal Dispersions on Zirconium Phosphates. 1. Hydrogen Reduction of Copper-Exchanged α -Zirconium Phosphate. *J. Phys. Chem.* 1982, 86, 500-506
9. AMPHLETT, C.; McDONALD, L. and REDMAN, M. Synthetic inorganic ion-exchange materials-I zirconium phosphate. *J inorg nucl. Chem*, 1958, 6, 220-235

10. VILLAMIZAR, F. Síntesis y caracterización de la ftalocianina de cobalto encapsulada en fosfato de circonio y prueba de su capacidad catalítica sobre la oxidación del ciclohexeno. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga:Colombia, 1995, 123p
11. CONLEY, Robert. Infrared spectroscopy. 2 ed. The Allyn and Bacon chem. Serie, 355p.
12. MEUNIER, B. Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage. Chem. Rev. 1992, 92, p. 1411-1456
13. SAFARI, N and BAHADORAN, F. Cytochrome P-450 model reactions: a kinetic study of epoxidation of alkenes by iron phthalocyanine. Journal of molecular catalysis a: chemical. 2001, 171, 115-121
14. NIÑO, M.; GIRALDO, S and PAEZ, E. Olefin oxidation with dioxygen catalyzed by porphyrins and phthalocyanines intercalated in a-zirconium phosphate. J. Molec. Catal. A. 2001, 3219, 1-13

15. GAIGNEAUX, E. *Et all.* Epoxidation of ciclohexene by iron and cobalt phthalocyanine, study of the side reaction. *J. Molec. Catal. A.* 1996, 109, 67-74
16. GOH, Y. and NAM, W. Significant electronic effect of porphyrin ligand on the reactivities of high-valent iron (V) oxo porphyrin cation radical complexes. *Inorg. Chem.* 1999, 38, 914-920
17. SAN FILIPPO, J.; CHERN, C and VALENTINE, J. *J. Org. chem.* 1975, 40, 1678. En : NIÑO, M. Oxidación selectica de olefinas con porfirinas y ftalocianinas metálicas intercaladas en α -fosfato de circonio. Tesis doctoral. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga : Colombia. 2003, 189p
18. TABUSHI, I. AND KOGA, N. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 6456-6458. En : MEUNIER, Bernard. Metalloporphyrins as versatile catalysts for oxidation reactions and oxidative DNA cleavage. *Chem. Rev.* 1992, 92, p. 1411-1456

19. KANEDA, K. *Et all.* A convenient synthesis of epoxides from olefins using molecular oxygen in the absence of metal catalysts. *Tetrahedron letters.* 1992, 33 (45), 6827-6830.
20. Bastienne B. *Et all.* Mechanistic studies on the Mukaoyama epoxidation. *J. Org. Chem.* 2004, 69, 3453-3464
21. MARO-OKA, Y. *Catal. Today.* 1998, 45 (3). En : NIÑO, M. Oxidación selectica de olefinas con porfirinas y ftalocianinas metálicas intercaladas en α -fosfato de circonio. Tesis doctoral. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga : Colombia. 2003, 189p
22. CHOU, T and LEE, S. Epoxidation of oleic acid in the presence of benzaldehyde using cobalt(II) tetrafeniylporphyrin as catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997, 36, 1485-1490
23. NAM, W. *Et all.* Metal complexes-catalyzed epoxidation of olefins by dioxygen with co-oxidation of aldehydes. A mechanistic study. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 1045-1049

24. NAM, W. *Et all.* First success of catalytic epoxidation of olefins by an electron-rich iron (III) porphyrin complex and H₂O₂: imidazole effect on the activation of H₂O₂ by iron porphyrin complexes in aprotic solvent. *Journal of inorganic biochemistry.* 2000, 80, 219-225
25. BASTIENNE, B. *Et all.* Mechanistic studies on the epoxidation of alkenes with molecular oxygen and aldehydes catalyzed by transition metal-β-diketonate complexes. *J. Chem. Soc. Dalton trans.* 1998, 2241-2246
26. OHKATSU, Y.; SEKIGUCHI, O. and OSA, T. The liquid-phase oxidation of aldehydes with Fe, Cu-poly-phthalocyanine and cobalt tetra-p-tolylporphyrin. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1977, 50 (3), 701-705
27. CHANG, R. *Química. 6ed.* México D.F.; McGraw-Hill, 1998. 993p. ISBN 970-10-1946-6
28. MORRISON, R. and BOYD, R. *Química orgánica. 5ed.* México D.F.; Pearson educación, 1998. 1473p. ISBN 968-444-340-4
29. MIZUNO, N; WEINER, H and FINKE, R. Co-oxidative epoxidation of cyclohexene with molecular oxygen, isobutiraldehyde reductant, and

- the polyoxoanion-supported catalyst precursor [(n-C₄H₉)₄N]₅Na₃[(1,5-COD)Ir.P₂W₁₅Nb₃O₆₂]. The importance of key control experiments including omitting the catalyst and adding radical-chain initiators. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1996, 114, 15-28
30. KOZHEVNIKOV, I. *Et al.* Epoxidation of oleic acid catalyzed by peroxy phosphotungstate in a two-phase system. *J. Molec. Catal. A*. 1998, 134, 223-228
31. CAREY, F. *Química orgánica. 3ed.* Madrid : McGraw-Hill, 1999. 1131p. ISBN 84-481-2426-X
32. NAM, W. *Et al.* Factors affecting the catalytic epoxidation of olefins by iron porphyrin complexes and H₂O₂ in protic solvents. *J. Org. Chem.* 2003, 68, 7903-7906
33. GARCIA, G. Determinación de los ácidos grasos presentes en el aceite de seje mediante CG-SM. Tesis de grado. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga:Colombia, 1991, 122p

34. NISHIDA, Y. *Et al.* Novel reactivity of the dioxygen molecule in the presence of a Manganese (II) complex and reducing agents. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 3616-3620

ANEXO A

Tabla A1. Principales señales obtenidas por difracción de rayos X del sólido α -ZrP.

2q (°)	d (Å)	Intensidad
<u>11.645</u>	<u>7.5927</u>	<u>415</u>
19.833	4.4729	180
24.947	3.5664	417
25.285	3.5194	192
27.005	3.2990	19
27.728	3.2147	32
33.834	2.6472	94
34.192	2.6202	100
36.201	2.4793	3
37.321	2.4074	46
42.096	2.1447	6
42.778	2.1121	19
44.340	2.0412	33
44.850	2.0192	19

48.136	1.8888	14
48.422	1.8783	17
51.257	1.7809	28
51.823	1.7627	20
53.310	1.7172	3
54.122	1.6932	8
55.647	1.6503	17
56.177	1.6360	20
57.276	1.6072	6
60.133	1.5375	11
60.808	1.5220	15
61.296	1.5110	1
63.261	1.4688	2

Tabla A2. Principales señales obtenidas por difracción de rayos X del sólido α -ZrP-Co.

2θ (°)	d (Å)	Intensidad
<u>9.207</u>	<u>9.5976</u>	<u>376</u>
11.238	7.8669	23

13.258	6.6727	17
18.533	4.7836	289
19.415	4.5682	97
20.217	4.3887	147
21.645	4.1023	183
22.352	3.9742	65
23.662	3.7570	1
24.978	3.5619	56
27.310	3.2629	59
28.282	3.1529	148
30.415	2.9365	3
31.296	2.8558	2
31.942	2.7995	35
32.732	2.7337	2
33.534	2.6701	42
33.851	2.6459	49
34.726	2.5812	26
35.338	2.5378	2
35.740	2.5102	3
36.206	2.4790	18
39.518	2.2785	3

40.189	2.2420	9
40.922	2.2035	23
41.991	2.1498	4
43.157	2.0944	4
44.260	2.0447	18
45.457	1.9944	15
45.655	1.9855	18
46.688	1.9439	4
47.456	1.9143	8
48.133	1.8889	1
48.606	1.8716	2

Tabla A3. Principales señales obtenidas por difracción de rayos X del sólido α -ZrP-PcCo.

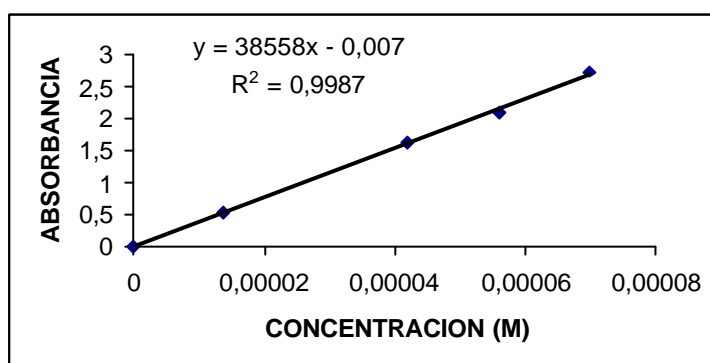
2q (°)	d (Å)	Intensidad
2.880	30.6505	8
4.361	20.2429	5
6.916	12.7711	4
7.320	12.0659	37

8.595	10.2793	196
<u>9.001</u>	<u>9.8160</u>	<u>350</u>
9.760	9.0552	24
10.639	8.3083	94
11.610	7.6159	8
11.984	7.3788	24
12.883	6.8661	17
13.953	6.3419	29
14.296	6.1903	120
14.728	6.0098	23
15.477	5.7204	12
16.413	5.3962	8
17.573	5.0425	77
18.095	4.8985	75
18.514	4.7885	12
19.535	4.5403	49
21.681	4.0956	15
22.248	3.9924	26
22.668	3.9195	23
23.123	3.8433	21
23.507	3.7815	7

23.886	3.7222	17
24.498	3.6307	46
25.001	3.5587	38
25.728	3.4598	23
27.055	3.2930	145
28.372	3.1431	5
29.473	3.0281	11
30.179	2.9589	13
31.850	2.8074	7
34.353	2.6083	7
35.080	2.5559	4
35.478	2.5281	3
36.204	2.4791	4

ANEXO B

Figura C1. Curva de calibración obtenida por UV-Vis para la cuantificación del complejo ftalocianínico intercalada en α -ZrP-Co.



ANEXO C

Figura B1. Curva de calibración del oleato de metilo

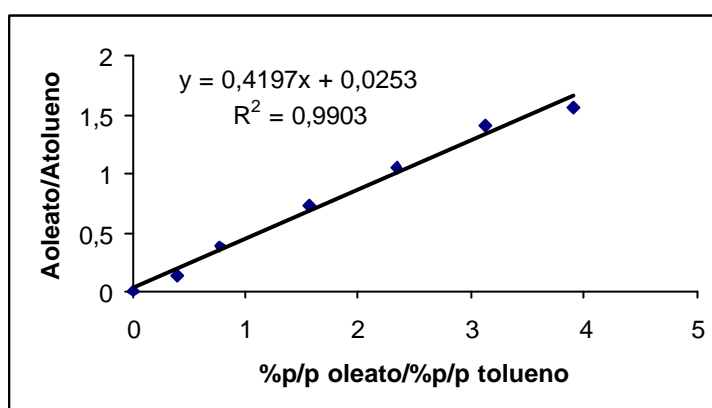
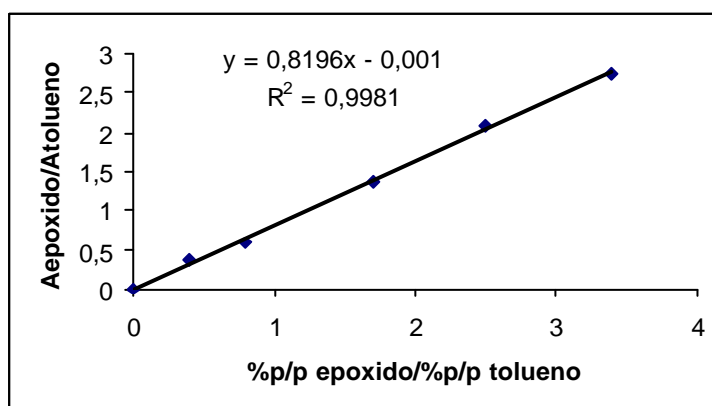


Figura B2. Curva de calibración para los productos identificados



ANEXO D

Figura D1. Espectro de masas del palmitoleato de metilo.

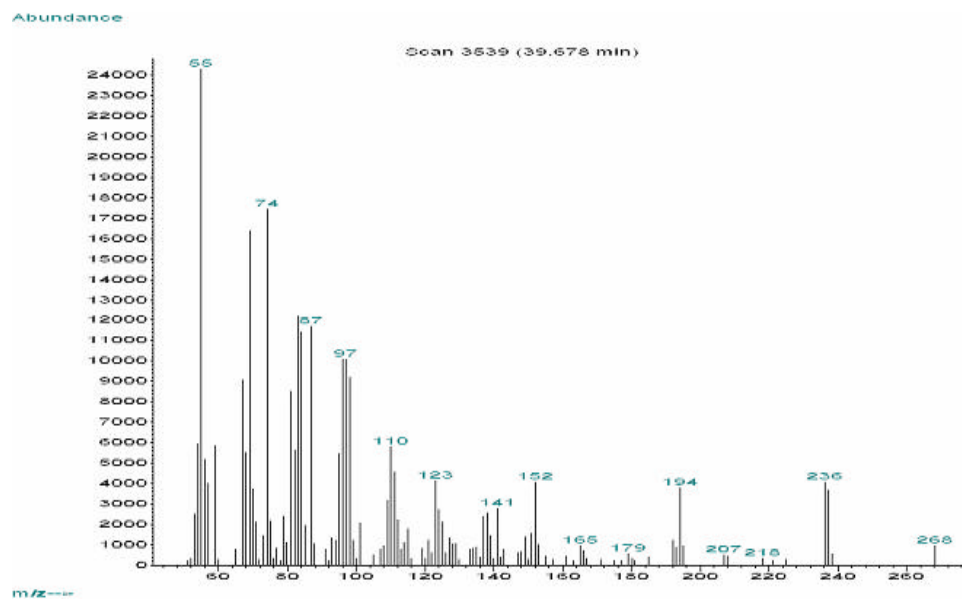


Figura D2. Espectro de masas del hexadecanoato de metilo

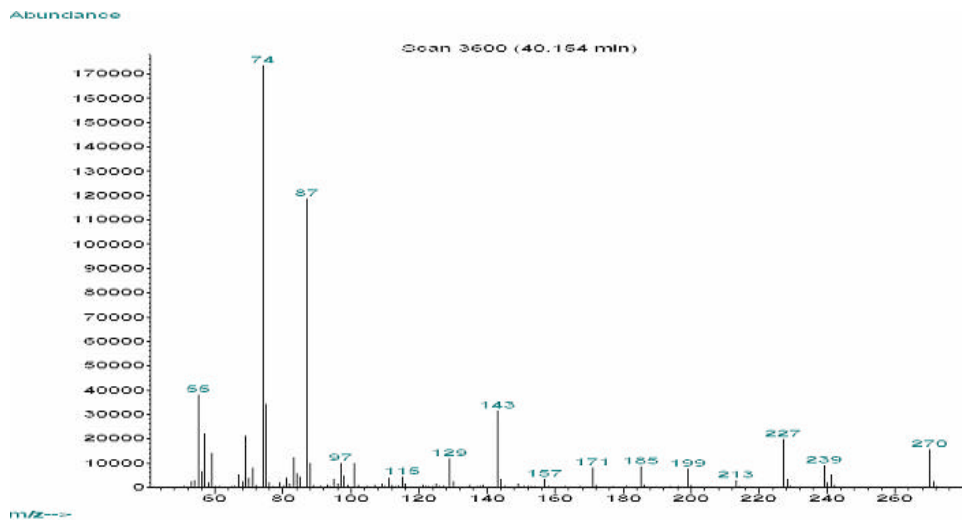


Figura D3. Espectro de masas del linoleato de metilo

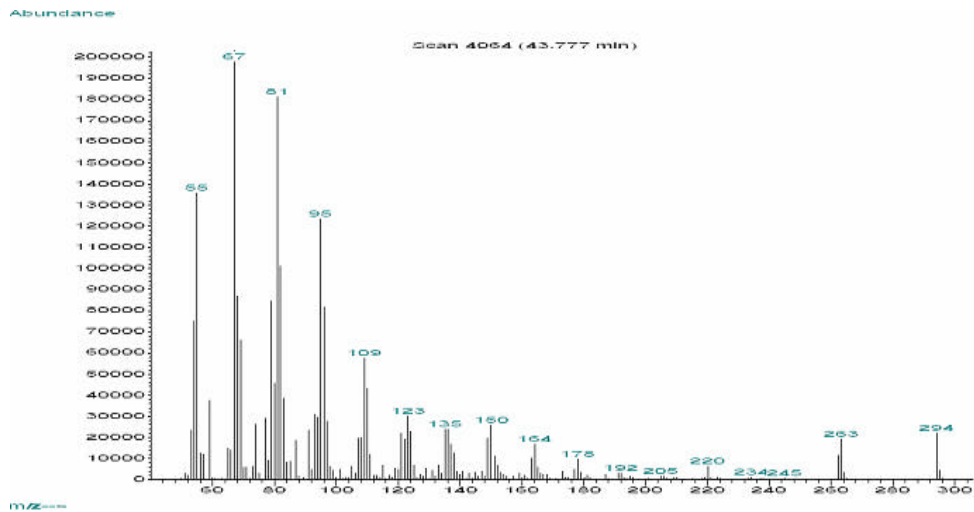


Figura D4. Espectro de masas del oleato de metilo

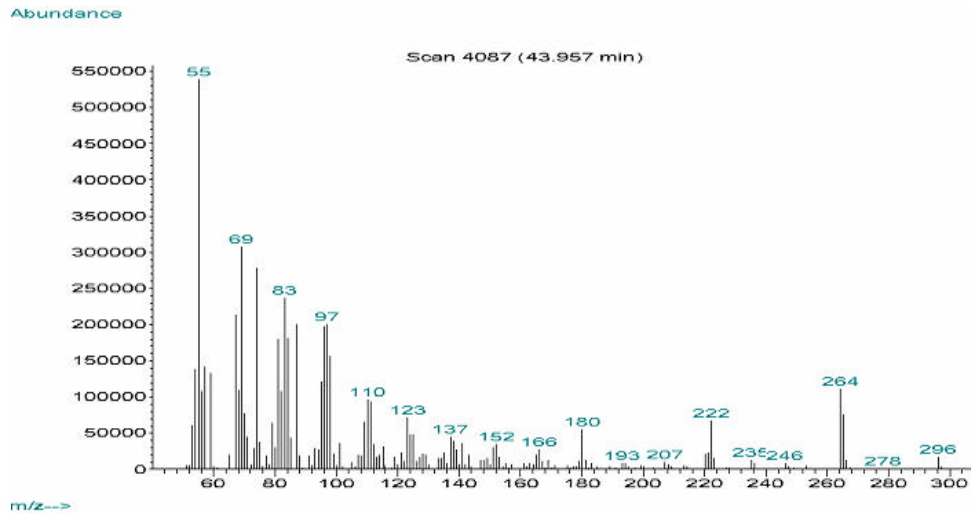
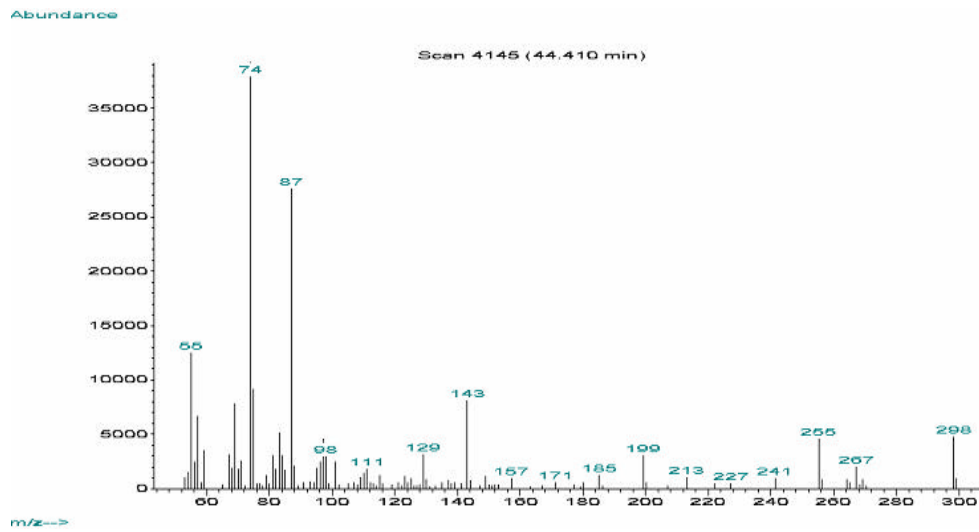


Figura D5. Espectro de masas del estearato de metilo



ANEXO E

Espectros de masas de los principales productos de reacción identificados.

Figura E1. Espectro de masas del 9,10-epoxihexadecanoato de metilo

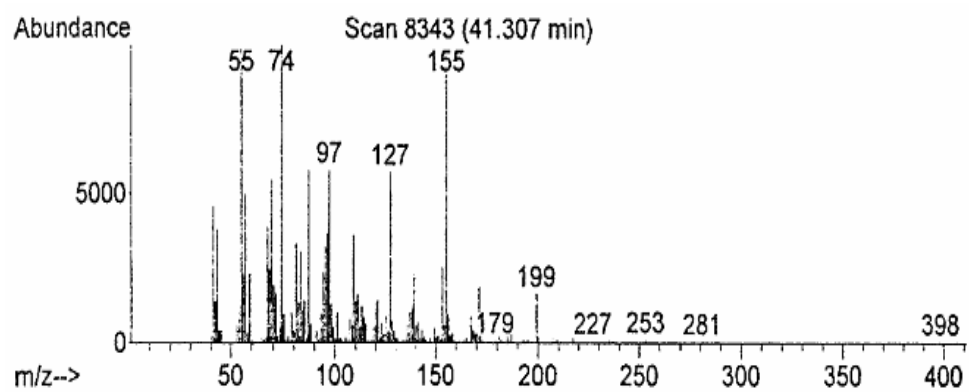


Figura E2. Espectro de masas del 9,10-epoxiestearato de metilo

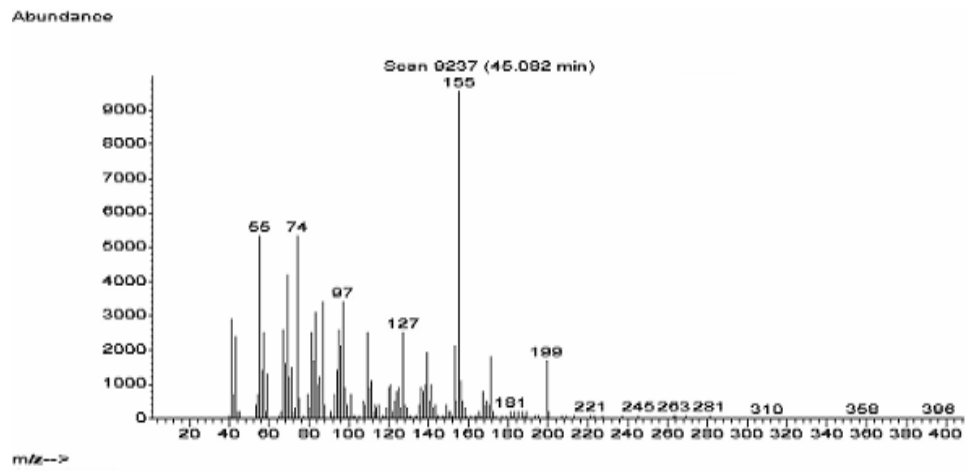


Figura E3. Espectro de masas del 9,10-12,13-diepoxiestearato de metilo

