

Actividad catalítica de la Ftalocianina de Cobalto (II) intercalada en α -fosfato de circonio en la oxidación del oleato de metilo con ácido m-cloroperbenzoico

María Teresa Sarmiento Rondón

Carlos Enrique Díaz Uribe

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2005

Actividad catalítica de la Ftalocianina de Cobalto (II) intercalada en α -fosfato de circonio en la oxidación del oleato de metilo con ácido m-cloroperbenzoico

María Teresa Sarmiento Rondón

Carlos Enrique Díaz Uribe

**Trabajo de grado presentado como
requisito parcial para optar al título de
QUÍMICO (A)**

**Directora
Martha Eugenia Niño Gómez
Química Ph.D**

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2005

DEDICATORIA

a **DIOS**

“...aún cuando el hombre no alcanza a comprender en toda su plenitud,
la obra hecha por Dios desde el principio hasta el fin”

Eclesiastes 3:11

a mi **MADRE**
María del Rosario R.

“Muchas mujeres han hecho el bien, pero tú la sobrepasas a todas”

Proverbios 31:29

MARIA TERESA SARMIENTO RONDÓN

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO	3
1.1 FTALOCIANINA DE COBALTO (II) (CoPc)	3
1.1.1. Generalidades	3
1.1.2. Síntesis	5
1.1.3. Estructura	6
1.1.4. Caracterización	7
1.2 α -FOSFATO DE CIRCONIO (α -ZrP)	8
1.2.1. Generalidades	8
1.2.2. Síntesis	9
1.2.3. Estructura	11
1.2.4. Caracterización	13
1.3 OXIDACIÓN DE METIL ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS	15
2. PARTE EXPERIMENTAL	20
2.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR HETEROGÉNEO	21
2.1.1 α -fosfato de circonio (α -ZrP)	21
2.1.2 α -fosfato de circonio intercambiado con cobalto (α -ZrPCo)	22
2.1.3 Ftalocianina de Cobalto intercalada en α -fosfato de circonio (α -ZrPCoPc)	22
2.2 EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO CATALÍTICO DEL α -ZrPCoPc	22
2.2.1 Esterificación del ácido oleico (oleato de metilo)	23
2.2.2 Reacción de epoxidación con ácido m-cloroperbenzoico y α -ZrPCoPc como catalizador	23
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	26
3.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR HETEROGÉNEO	26

3.1.1 α -fosfato de circonio (α -ZrP)	26
3.1.2 α -fosfato de circonio intercambiado con cobalto (α -ZrPCo)	28
3.1.3 Ftalocianina de Cobalto intercalada en α -fosfato de circonio (α -ZrPCoPc)	29
3.2 EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO CATALÍTICO DEL α -ZrPCoPc	33
4. CONCLUSIONES	46
5. RECOMENDACIONES	47
BIBLIOGRAFIA	48

LISTA DE FIGURAS

	Pag.
Figura 1. Geometría molecular de (a) porfirina (b) tetraazaporfirina (c) tetrabenzoporfirina (d) ftalocianina	3
Figura 2. Estructura de la ftalocianina de Cobalto (II)	7
Figura 3. Intercalación de hidróxido de tetrabutilamina en α -ZrP	9
Figura 4. Formas cristalinas del Fosfato de circonio	11
Figura 5. Estructura del α -fosfato de circonio $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	12
Figura 6. Celda pseudohexagonal del α -fosfato de circonio	13
Figura 7. Productos de alto peso molecular formados en la oxidación del ácido oleico con peróxido de hidrógeno	16
Figura 8. Perfil de Difracción de Rayos X del sólido α -ZrP	26
Figura 9. Espectro IR del sólido α -ZrP	27
Figura 10. Perfil de Difracción de Rayos X del sólido α -ZrPCo	28
Figura 11. Espectro IR del sólido α -ZrPCo	29
Figura 12. Perfil de Difracción de Rayos X del sólido α -ZrPCoPc	30

Figura 13. Espectro IR del sólido a-ZrPCoPc	31
Figura 14. Espectro UV-VIS de la ftalocianina de Cobalto (II) en el catalizador a-ZrPCoPc en H ₂ SO ₄ concentrado	32
Figura 15. Productos formados en la reacción de oxidación de la mezcla de metil ésteres de ácidos grasos con ácido MCPB y catalizador a-ZrPCoPc.	39
Figura 16. Espectro de masas del Metil 9,10-epoxioctadec-12,13-enoato	39
Figura 17. Espectro de masas del Metil 9,10-epoxiestearato	40
Figura 18. Espectro de masas del Metil 9,10,12,13-diepoxiestearato	40
Figura 19. Espectro de masas del ácido m-clorobenzoico	41

LISTA DE TABLAS

	Pag.
Tabla 1. Frecuencias en el espectro infrarrojo para la ftalocianina libre y con cobalto.	7
Tabla 2. Frecuencias en el infrarrojo para el α -fosfato de circonio	13
Tabla 3. Principales señales por Rayos X del α -fosfato de circonio	14
Tabla 4. Lista de reactivos empleados	21
Tabla 5. Espaciado interlaminar correspondiente al plano (002) en los sistemas α -ZrP, α -ZrPCo, α -ZrPCoPc.	30
Tabla 6. Bandas de absorción del los complejos CoPc y α -ZrPCoPc.	32
Tabla 7. Composición de metil ésteres de ácidos grasos en %p/p	33

LISTA DE GRÁFICAS

	Pag.
Gráfica 1. Actividad del a-ZrPCoPc en la conversión del oleato de metilo en presencia de ácido MCPB	33
Gráfica 2. Actividad del a-ZrPCoPc y ácido MCPB en la conversión del oleato de metilo comparada al emplear sólo ácido MCPB	34
Gráfica 3. Actividad del a-ZrPCoPc y ácido MCPB en la conversión del linoleato de metilo comparada al emplear sólo ácido MCPB	35
Gráfica 4. Actividad del a-ZrP con y sin ácido MCPB en la conversión del oleato de metilo comparada al emplear sólo ácido MCPB	36
Gráfica 5. Actividad del sistema a-ZrPCoPc, a-ZrPCo y CoPc con ácido MCPB en la conversión del oleato de metilo comparada al emplear sólo ácido MCPB	37
Gráfica 6. Porcentaje de rendimiento de los productos de oxidación de la mezcla de metil ésteres de ácidos grasos con a-ZrPCoPc y MCPB	41
Gráfica 7 Porcentaje de rendimiento hacia el metil 9,10-epoxiestearato del sistema a-ZrPCoPc y ácido MCPB comparado al emplear sólo ácido MCPB	42
Gráfica 8. Porcentaje de rendimiento hacia los productos de oxidación con PcCo y MCPB	43
Gráfica 9. Porcentaje de selectividad hacia los productos de oxidación con ZrP-CoPc y MCPB	44
Gráfica 10. Porcentaje de selectividad hacia los productos de oxidación con PcCo y MCPB	44
Gráfica 11. Actividad del a-ZrPCoPc en la conversión del oleato de metilo en presencia de ácido MCPB e inhibidor de radicales N-fenil-1-naftilamina	45

LISTAS ESQUEMAS

	Pag.
Esquema 1. Obtención de la ftalocianina de Cobalto soportada en α -fosfato de circonio	6
Esquema 2. Reacción para la obtención de α -fosfato de circonio	10
Esquema 3. Esquema de reacción de epoxidación de olefinas con perácidos	18
Esquema 4. Esquema de reacción de epoxidación de olefinas en presencia de un catalizador metálico y perácido	19

LISTA DE ANEXOS

	Pag.
ANEXO A. Principales señales obtenidas por difracción de Rayos X del sólido α -ZrP, α -ZrPCo y α -ZrPCoPc	53
ANEXO B. Curva de Calibración obtenida por UV-VIS para la cuantificación del complejo ftalocianínico CoPc intercalada en α -ZrP	56
ANEXO C. Espectros de masas de los productos de la esterificación de los ácidos grasos	57
ANEXO D. Curva de calibración del oleato de metilo y de los productos identificados	60

ABREVIATURAS

CoPc	Ftalocianina de cobalto(II)
α -ZrP	alfa fosfato de circonio
α -ZrPCo	alfa fosfato de circonio intercalado con cobalto
α -ZrPCoPc	Ftalocianina de cobalto(II) intercalada en alfa fosfato de circonio
Co(II)	Cobalto (II)
α -Zr(HPO ₄) ₂ ·H ₂ O	alfa-fosfato de circonio
UV-VIS	Ultravioleta-Visible
IR	Espectroscopia infrarroja
DRX	Difracción de rayos X
MCPB	Ácido metacloroperbenzoico
GC	Cromatografía de gases
GC-MS	Cromatografía de gases acoplado a masas
A.A	Absorción atómica

RESUMEN

Título: ACTIVIDAD CATALÍTICA DE LA FTALOCIANINA DE COBALTO (II) INTERCALADA EN α -FOSFATO DE CIRCONIO EN LA OXIDACIÓN DEL OLEATO DE METILO CON ÁCIDO m-CLOROPERBENZOICO*.

Autores: Carlos Enrique Diaz Uribe, María Teresa Sarmiento Rondon**

Palabras Claves: Ftalocianina de Cobalto; α -fosfato de circonio; Oleato de metilo; ácido m-cloroperbenzoico.

Resumen: En este trabajo se estudió la actividad del catalizador ftalocianina de cobalto (II) intercalada en α -fosfato de circonio, evaluado en la oxidación del oleato de metilo con ácido m-cloroperbenzoico como agente donador de átomos de oxígeno, en condiciones suaves de presión y temperatura.

La ftalocianina de cobalto (II) fue sintetizada "in situ" en el sólido laminar α -fosfato de circonio α -Zr(HPO₄).H₂O, (α -ZrP). Los sólidos α -ZrP, α -ZrPCo y α -ZrPCoPc, fueron caracterizados por las técnicas espectroscópicas: UV-VIS, DRX, IR-FT, AA. Se evaluó el desempeño catalítico del α -ZrP, α -ZrPCo y α -ZrPCoPc en la oxidación de una mezcla de metil ésteres de ácidos grasos, se encontró una alta conversión del oleato y linoleato de metilo transcurridos los 240 min de reacción, con la conversión del ácido m-cloroperbenzoico a ácido m-clorobenzoico.

Al analizar los resultados de la prueba cualitativa para determinar la presencia de radicales acilperoxi en la reacción de oxidación del oleato de metilo con ácido m-cloroperbenzoico, catalizador α -ZrPCoPc y la N-fenil-1-naftilamina como inhibidor de radicales se observó que la actividad del catalizador α -ZrPCoPc en la conversión del oleato de metilo permaneció igual, indicando que no hay participación de radicales en el proceso catalítico y que el mecanismo se lleva a través de un proceso concertado.

Los rendimientos de los productos identificados por CG-MS, el metil 9,10-epoxi-12-octadecenoato, el metil 9,10,12,13-diepoxiestearato y el metil 9,10-epoxiestearato, fueron bajos comparados con los productos de alto peso molecular obtenidos debido a la ruptura del anillo oxirano que produjo el medio ácido.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Martha Eugenia Niño Gómez

ABSTRACT

Title: CATALYTIC ACTIVITY OF THE COBALT (II) PHTHALOCYANINE INTERCALATED IN α -ZIRCONIUM PHOSPHATE IN THE OXIDATION OF THE METHYL OLEATE WITH m-CHLOROPERBENZOIC ACID*.

Authors Carlos Enrique Diaz Uribe, María Teresa Sarmiento Rondón**

Keywords: Cobalt phthalocyanine; α -zirconium phosphate; methyl oleate; m-chloroperbenzoic acid.

Abstract: In this work we studied the activity of the catalyst cobalt(II) phthalocyanine intercalated in α -zirconium phosphate, evaluated in the oxidation of the methyl oleate with m-chloroperbenzoic acid like donor agent of oxygen atoms under mild conditions, room temperature and low pressure.

The cobalt (II) phthalocyanine was synthesized "in situ" in the laminar solid α -zirconium phosphate α -Zr(HPO₄).H₂O, (α -ZrP). The solids α -ZrP, α -ZrPCo and α -ZrPCoPc, were characterized by the spectroscopy technical: UV-VIS, DRX, IR-FT, AA. The catalytic activity of the α -ZrP, α -ZrPCo and α -ZrPCoPc was evaluated in the oxidation of a methyl esters mixture of fatty acids, it was found a high conversion of the methyl oleate and methyl linoleate lapsed the 240 min of the reaction, with the conversion of the m-chloroperbenzoic acid to m-chlorobenzoic acid.

When analysing the results of the qualitative test to determine the presence of acylperoxi radicals in the oxidation reaction of the methyl oleate with m-chloroperbenzoic acid, catalyst α -ZrPCoPc and the Nfenil-1-naftylamine like radical inhibitor, it was observed that the activity of the catalyst α -ZrPCoPc in the conversion of the methyl oleate remained equal, indicating that there is not participation of radicals in the catalytic process and that the mechanism is taken through a concerted process.

The yields of the products identified by CG-MS, the methyl 9,10-epoxy-12-octadecenoate, methyl 9,10,12,13-diepoxyestearate and the methyl 9,10-epoxyestearate, were lower compared with the products of high molecular weight obtained due to the oxiran ring rupture that produced the acid environment.

* Trabajo de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Martha Eugenia Niño Gómez

INTRODUCCIÓN

La monooxigenasa más importante usada en la oxidación catalítica de compuestos orgánicos es la enzima citocromo P-450, ésta es capaz de catalizar la transferencia de átomos de oxígeno en un amplio rango de compuestos orgánicos, su centro activo es un grupo hemo constituido por una porfirina de hierro, protegido por un manto proteico que le confiere selectividad sobre los sustratos. Con el fin de crear sistemas polifuncionales que imiten su comportamiento, se han sintetizado compuestos conocidos como catalizadores biomiméticos. Las metaloporfirinas y metaloftalocianinas por poseer propiedades estructurales y funcionales similares son utilizadas como modelos biomiméticos puesto que actúan como eficientes catalizadores en reacciones de oxigenación incluyendo epoxidación de olefinas.

Los complejos ftalocianínicos son potenciales catalizadores de oxidación porque son de mayor estabilidad tanto química como térmica que las metaloporfirinas, además son de fácil preparación, sin embargo, estos complejos tienden a desactivarse por autooxidación formando dímeros a través de puentes μ -oxo, cuando se encuentran en presencia de donadores de oxígeno en solución. Para evitar este impedimento así como la degradación del complejo, se ha intentado la ubicación de grupos sustituyentes voluminosos sobre el ligando y se ha realizado además la inmovilización del complejo sobre matrices inorgánicas como compuestos laminares, silicatos, zeolitas, etc.

Teniendo en cuenta las condiciones establecidas para los procesos de oxidación catalizados por la citocromo P-450, en este trabajo se sintetizó un catalizador que

imitará su comportamiento. Para simular el sistema catalítico se empleó como centro activo el ligando macrocíclico Ftalocianina de Cobalto (II) (CoPc) y como andamiaje proteico (con lo cual se buscó proteger el centro activo) el sólido laminar α -fosfato de circonio, un soporte estable en medios oxidantes. Se utilizó la reacción de epoxidación de una mezcla de ésteres de ácidos grasos compuesto por 78% de oleato de metilo, 12% de linoleato de metilo y un 10% en otros ésteres metílicos, en presencia de ácido m-cloroperbenzoico como agente donador de átomos de oxígeno, como reacción modelo para analizar el efecto catalítico de la α -ZrPCoPc en este tipo de reacciones.

El trabajo se realizó en tres etapas, primero se sintetizó el catalizador α -ZrPCoPc, para esto fue necesario sintetizar el alfa-fosfato de circonio, posteriormente se realizó un intercambio con cobalto y finalmente se realizó la síntesis "in situ" de la Ftalocianina en el sólido α -ZrPCo.

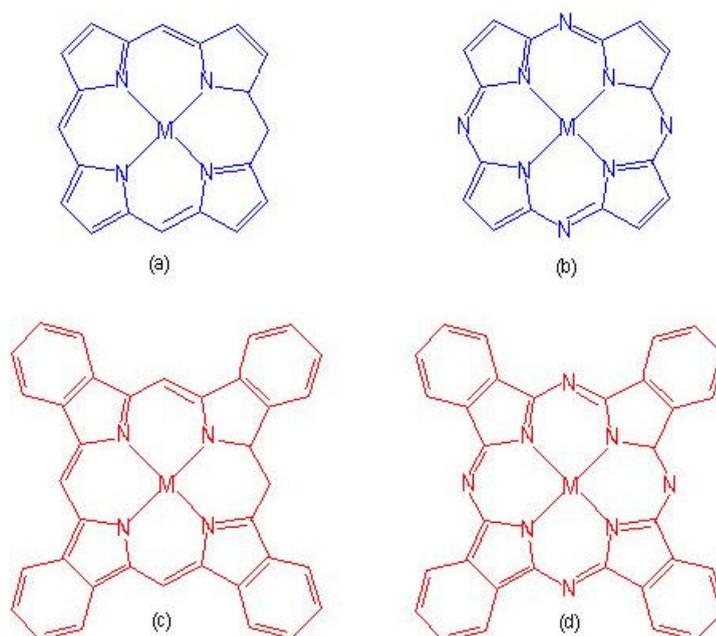
Segundo se realizó la caracterización química del catalizador, mediante las técnicas espectroscópicas UV-VIS, IR, DRX y A.A. Finalmente se llevó a cabo la oxidación catalítica de la mezcla de ésteres de ácidos grasos en presencia del catalizador α -ZrPCoPc y el ácido m-cloroperbenzoico empleando hexano como solvente, en un reactor batch de 15 mL a 27°C y 680 mmHg. El desarrollo de la reacción se siguió mediante cromatografía de gases obteniéndose tres productos: el metil 9,10-epoxi-12-octadecenoato, el metil 9,10-epoxiestearato y el metil 9,10-12,13-diepoxiestearato, los cuales fueron caracterizados por espectroscopia de masas. Los resultados en la selectividad confirman la formación del epóxido en el medio de reacción el cual sufre la ruptura del anillo oxirano conduciendo a la formación de productos de alto peso molecular.

1. MARCO TEÓRICO

1.1 FTALOCIANINA DE COBALTO (II) (CoPc)

1.1.1 Generalidades. Las ftalocianinas se conocen sistemáticamente como tetraazatetrabenzoporfirinas, son compuestos orgánicos macrocíclicos tetraisoindólicos de forma cuadrado planar, poseen la capacidad coordinar cationes en el centro de su estructura, formando complejos de coordinación coloreados, de naturaleza estable altamente conjugada¹. La figura 1 muestra la semejanza estructural existente entre las ftalocianinas y las porfirinas.

Figura 1. Geometría molecular de (a) porfirina (b) tetraazaporfirina (c) tetrabenzoporfirina (d) ftalocianina



¹ YAZUBA, Eñ *Catal. Today* Vol. 17 (1993); p. 31-40.

Al igual que las porfirinas las ftalocianinas han sido investigadas por su aplicación en un gran número de áreas, como polímeros conductores², en sensores químicos³, como sensibilizadores en terapia fotodinámica del cáncer⁴, en óptica no lineal⁵ y como catalizador en reacciones de oxidación de olefinas⁶.

Los complejos ftalocianínicos con metales de transición se han convertido en potenciales catalizadores de oxidación debido a su mayor estabilidad tanto química como térmica comparado con las porfirinas⁷. Las metaloftalocianinas por efecto de la presencia del metal pueden tomar momentáneamente un átomo de oxígeno y donarlo a un sustrato apropiado⁶.

Se ha reportado que las metaloftalocianinas son rápidamente desactivadas bajo condiciones fuertemente oxidantes⁸, usando ácido m-cloroperbenzoico como oxidante en la oxidación de ciclohexeno empleando ftalocianinas de hierro y cobalto se ha encontrado que éstas se degradan a las dos horas de reacción, mientras que con tert-butilhidroperóxido la degradación total se presenta después de cuatro horas; esto demuestra que la actividad de los catalizadores ftalocianínicos depende de la naturaleza de el agente donador de átomos de oxígeno⁹.

Una buena táctica para evitar la degradación del complejo ha sido el uso de catalizadores con sustituyentes atrayentes de electrones puesto que éstos disminuyen la formación de

² ACHAR, B. N. and LOKESH, K.S. "Studies on phthalocyanine sheet polymers". *En: J. of Organometallic Chemistry* Vol. 689 (2004); p. 2601-2607.

³ YAQUIN, F. and TAO, W. "Fabrication of a covalently attached multilayer film electrode containing cobalt phthalocyanine and its application as potentiometry sensor of iodide ion". *En: Analitica Chimica Acta* Vol. 455 (2002); p. 61-68.

⁴ AVETIK, R. "Metal-Organic magnetic materials based on cobalt phthalocyanine and possibilities of their application in medicine". *En: J. of Magnetism and Magnetic Materials* Vol. 194 (1999); p. 16-21.

⁵ KUMAR, G.A. and GIN, J. "NIR o UV absotio spectra and the optical constants of phthalocyanine in glassy medium". *En: Spectrochimica Acta* Vol. 59 (2003); p. 1-11.

⁶ SAFARI, Nasser and BAHARAN, Farzad. "Cytochrome P-450 model reactions: a kinetic study of epoxidation of alkenes by iron phthalocyanine". *En: J. Molecular Catalysis A: Chemical* Vol. 171 (2001); p. 115-121.

⁷ NAIK, Rajan; JOSHI, Padmakar and DESHPANDE, Rajesh. "Polymer encapsulation of metallophthalocyanines: efficient catalysts for aerobic oxidation of alcohols". *En: Catalysis Commun.* Vol. 5 (2004); p. 195-198.

⁸ GROOTBOOM, Natasha and NYOKONG, Tebello. "Iron perchlorophthalocyanine and tetrasulfophthalocyanine catalyzed oxidation of cyclohexane using hydrogen peroxide, chloroperoxybenzoic acid and tert-butylhydroperoxide as oxidants". *En: J. Molecular Catalysis A: Chemical* Vol. 179 (2002); p. 113-123.

⁹ SEHLOTHO, Nthapo; and NYOKONG, Tebello. "Catalytic activity of iron and cobalt phthalocyanine complexes towards the oxidation of cyclohexene using tert-butylhydroperoxide and chloroperoxybenzoic acid". *En: J. Molecular Catalysis A: Chemical* Vol. 209 (2004); p. 51-57.

dímeros irreversibles μ -oxo y la descomposición oxidativa autocatalizada¹⁰. Estudios cinéticos de la epoxidación de alquenos con ftalocianinas de hierro cloradas han mostrado que el uso de sustituyentes electronegativos sobre el ligando ftalocianínico han incrementado la actividad catalítica y retardado la formación de dímeros⁶.

Muchos grupos de investigación han soportado complejos ftalocianínicos sobre matrices inorgánicas como zeolitas, polímeros, sólidos laminares para superar los problemas de inestabilidad y descomposición⁷. Entre los trabajos que se han realizados en el Centro de Investigación en Catálisis de Universidad industrial de Santander para inmovilizar complejos ftalocianínicos se ha empleado ftalocianinas de cobalto, hierro y manganeso encapsuladas en α -fosfato de circonio cristalino en la oxidación de ciclohexeno empleando iodosilbenceno¹¹ y oxígeno molecular¹² como agentes donadores de oxígeno; ftalocianinas de cobalto, hierro y cobre encapsuladas en una matriz de poliestireno como catalizador para incrementar la actividad de oxidación aeróbica de alcoholes¹⁰.

1.1.2 Síntesis. La síntesis de la ftalocianina fue realizada por primera vez en el año 1907 por Braun y Tchernic; observaron la formación de la ftalocianina colocando a reflujo o-cianobenzamida con etanol¹³. A partir de esta fecha son muchos los trabajos que se han realizado en torno a la síntesis de ftalocianinas metálicas. Moser y Thomas¹⁴ resumen algunos métodos generales para la preparación de ftalocianinas metálicas que incluyen: la reacción de ftalonitrilo con un metal o su sal metálica, reacción con anhídrido ftálico con úrea, sal de un metal y un catalizador, o-cianobenzamida con un metal, entre otros.

¹⁰ CUNNINGHAM, Ian. "Kinetic and mechanism of the hydrogen peroxide oxidation of a pentafluorophenyl-substituted iron(III) porphyrin". *En: J. Chem. Soc., Perkin Trans.* Vol. 2 (1999); p. 2133-2139.

¹¹ AGUIRRE, Fernando. Síntesis y caracterización de sistemas catalíticos tetrafenilporfirinas de Co, Fe y Mn encapsuladas en α -fosfato de circonio para oxidación del ciclohexeno. Tesis. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia (1995).

¹² NIÑO, M. E.; GIRALDO, S. and PÁEZ, E. "Olefin oxidation with dioxygen catalyzed by porphyrins and phthalocyanines intercalated in α -zirconium phosphate". *En: J. Molecular Catalysis A: Chemical* Vol. 219 (2001); p. 1-13.

¹³ BRAUN, A. and TCHENIA, C. *En: J. Deut. Chem.* Vol. 40 (1907); p. 2709-2710.

¹⁴ THOMAS, Arthur and MOSER, Frank. *The Phthalocyanine Manufacture and Applications*. Vol. 2 CRC Press, Florida (1983); p. 59, 97, 119, 128.

Debido a la especial capacidad catalítica que poseen las metalofalocianinas y con el fin de evitar su desactivación bajo condiciones oxidantes varios autores han propuesto la síntesis "in situ" de ftalocianinas metálicas sobre soportes inorgánicos de tal manera que se provoque una particular fuerza de unión entre el macroligando y el soporte¹⁵. Para lograr sintetizar la ftalocianina de cobalto en α -fosfato de circonio como soporte, se ha mezclado 1,2-dicianobenceno y fosfato intercambiado con cobalto, mediante la sublimación del dicianobenceno a 200°C y se obtuvo el sistema catalítico denominado α -ZrPCoPc mostrado en el esquema 1.¹¹

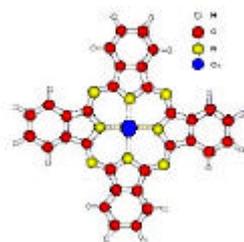
Esquema 1. Obtención de la ftalocianina de Cobalto soportada en α -fosfato de circonio



1.1.3 Estructura. Estudios estructurales han demostrado que la ftalocianina de Cobalto (II) es un sistema o anillo conjugado como el mostrado en la figura 2. Geométricamente la ftalocianina de cobalto (CoPc) es un compuesto cuadrado planar con un ion Co^{+2} incorporado en el centro del plano, unido por cuatro enlaces sigma a los nitrógenos internos de la estructura.

¹⁵ YOSHIMOTO, S.; TADA, A. and SUTO, K. "In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Molecular Assemblies of Cobalt(II)- and Copper(II)-Coordinated Tetraphenyl Porphine and Phthalocyanine on Au". *Langmuir* Vol. 20 (2004); p. 3159-3165.

Figura 2. Estructura de la ftalocianina de Cobalto (II)



Reemplazar el centro de Co(II) por otro metal es poco probable, ya que la unión entre este y los nitrógenos internos es bastante fuerte. El Co(II) presenta cuatro sitios de coordinación ocupados por el ligando ftalocianínico, dejando solo 2 sitios posibles para la coordinación con otros ligandos. La ftalocianina de Cobalto posee un diámetro de 13,4Å y el ángulo formado por el plano del metal más los cuatro nitrógenos circundantes y el resto de la molécula de 1,6 grados¹⁶. La cavidad interna de la CoPc es de 3,82Å comparada con el diámetro de la ftalocianina libre (H₂Pc) que es de 3,93Å.

1.1.4 Caracterización. Las señales características reportadas por Moser y Thomas¹⁴ al realizar estudios espectroscópicos de infrarrojo de la ftalocianina libre y con cobalto aparecen en la tabla 1.

Tabla 1. Frecuencias en el espectro infrarrojo para la ftalocianina libre y con cobalto.

Frecuencia (cm ⁻¹)		Asignación
PcH ₂	PcCo	
1503	1524	Tensión -C=C- (Fenilo)
1439	1427	Deformación C-H
1336	1334	Vibración C-N
1277	1291	Vibración C=N
1160	1166	Deformación en el plano C-H
1119	1122	Deformación C-H (benceno sustit)
1000	----	N-H Flexión en el plano
736	757	Flexión C-H (Benceno con 4 Hidrógenos Adyacentes)
716	----	N-H Flexión fuera del plano

¹⁶ TACKLEY, Daniel and DENT, Geoffrey. "Phthalocyanines Structure and Vibrations". *En: Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol. 3 (2001); p. 1419-1426.

Las señales características para el espectro electrónico de la ftalocianina de cobalto en ácido sulfúrico concentrado difieren significativamente en un intervalo de $\lambda = 740$ y 840 nm y presenta una banda característica sobre 784 nm.

1.2 α -FOSFATO DE CIRCONIO (α -ZrP)

1.2.1 Generalidades. El α -fosfato de circonio es el nombre dado al compuesto laminar bis(orto-fosfato monohidrogenado) de circonio monohidratado de fórmula $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ ¹⁷. Las láminas que posee son capaces de expandirse o contraerse como un resultado de un proceso de intercalación o intercambio¹⁸. Cada lámina puede ser considerada como un macroanión $[Zr_n(PO_4)_{2n}]^{2n-}$, donde la carga negativa de los oxígenos es balanceada por un equivalente igual al protón o un catión¹⁹. El hidrógeno del grupo fosfato puede ser remplazado por cationes orgánicos, organometálicos²⁰ e inorgánicos como iones monovalentes y divalentes de metales alcalinos²¹, alcalinotérminos²² y de la primera serie de transición²³. El intercambio con metales de la primera serie de transición, se realiza con una solución de cloruro o acetato del metal utilizando cantidades estequiométricas y manteniendo la temperatura en el intervalo de $90-100^\circ C$ ¹⁷. En el proceso de intercambio, los cationes metálicos desplazan el hidrógeno del grupo POH y se unen al oxígeno. Los protones liberados forman iones hidronios con las moléculas de agua intersticiales las cuales se

¹⁷ TROUP, M. and CLEARFIELD, A. "On the Mechanism of Ion Exchange in Zirconium Phosphates. 20. Refinement of the Crystal Structure of a Zirconium Phosphate". *En: Inorg. Chem.* Vol. 16 (1977); p. 3311-3314.

¹⁸ KIM, Hyuk-Nyun. "Characterization of Zirconium Phosphate/Polication thin Films grown by Sequential Adsorption Reactions". *En: Chem. Mater.* Vol. 9 (1997); p. 1414-1421.

¹⁹ SEGAWA, K., KURUSU, Y., NAKAJIMA, Y. and KINOSHITA, M. "Characterization of Crystalline Zirconium Phosphates and Their Isomerization Activities". *En: J. of Catalysis* Vol. 94 (1985); p. 491-500.

²⁰ BELLEZA, Francesca. "Zirconium Phosphate and Modified Zirconium Phosphates as Supports of Lipase. Preparation of the Composites and Activity of Supported Enzymes". *En: Langmuir* Vol. 18 (2002); p. 8737-8742.

²¹ PHILIP, Rudolf and CLEARFIELD, A. "X-ray Powder Structure and Rietveld Refinement of the Monosodium-Exchanged Monohydrate of α -Zirconium Phosphate $Zr(NaPO_4)(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ ". *En: Inorg. Chem.* Vol. 28 (1989); p. 1706-1710.

²² DINES, Martín and DIGIACOMO, Peter. "Derivatized Lamellar Phosphates and Phosphonates of M(IV) Ions". *En: Inorg. Chem.* Vol. 20 (1981); p. 92-97.

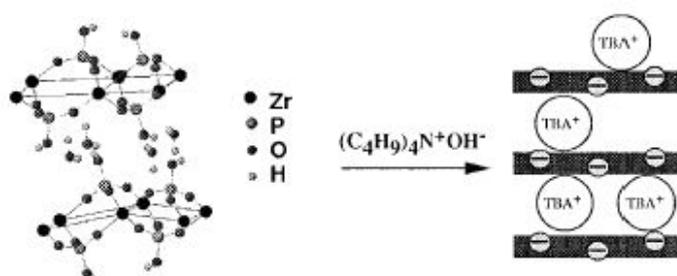
²³ CLEARFIELD, A. and SMITH, D. "The Crystallography and Structure of α -Zirconium Bis(monohydrogen orthophosphate) Monohydrate". *En: Inorg. Chem.* Vol. 8 (1968); p. 431-436.

difunden hacia fuera de la red. La acidez protónica del α -fosfato de circonio es de 6.64 mmol/g²⁴.

El α -fosfato de circonio (α -ZrP) es considerado como una clase de material muy versátil en óptica no lineal²⁵, es un tipo de material multifuncional que pueden ser usado como intercambiador catiónico¹⁷, adsorbente, absorbente¹⁸ y como soporte catalítico²⁶.

Con el fin de estudiar fenómenos de adsorción Kim utilizó el α -ZrP para la intercalación del hidróxido de tetrabutilamina [TBA⁺(OH)⁻] (figura 3) logrando ampliar el espaciado interlaminar hasta una distancia de 16,8Å¹⁸.

Figura 3. Intercalación de hidróxido de tetrabutilamina en α -ZrP



Xuebing soportó complejos de paladio sobre este tipo de compuestos logrando una ampliación interlaminar de 16,05Å²⁵, reporta buena actividad catalítica en la hidrogenación de los dobles enlaces del propenol y el estireno a condiciones suaves de presión y temperatura.

Belleza describe la interacción del α -fosfato de circonio con materiales bioactivos como la lipasa, permitiendo a la enzima estabilidad térmica y alta actividad enzimática²⁰.

²⁴ HATTORI, T. "Acidity of crystalline Zirconium Phosphate". *En: Inorg. Nucl. Chem.* Vol. 40 (1977); p. 1107-1111.

²⁵ HOPPE, Rainer and ALBERTI, Giulio. "Intercalation of Dyes in Layered Zirconium Phosphate. Preparation and Spectroscopic Characterization of α -Zirconium Phosphonates Crystal Violet Compounds". *En: Langmuir* Vol. 13 (1977); p. 7252-7257.

²⁶ XUEBING, Ma. and XIANG, Kai. "Synthesis of the Novel layered amorphous Crystalline Zirconium phosphate-phosphonates $Zr(HPO_4)[O_3PCH_2N(CH_2CH_2)_2O] \cdot nH_2O$, $Zr(HPO_4)[O_3PCH_2N(CH_2CO_2H)_2] \cdot nH_2O$, zirconium phosphonates $Zr[(O_3PCH_2)NCH_2CO_2H] \cdot nH_2O$ and the catalytic activities of their palladium complexes in hydrogenation". *En: J. Molecular Catalysis A: Chemical* Vol. 208 (2004); p. 129133.

1.2.2 Síntesis. El primer fosfato de circonio que se obtuvo fue un compuesto que poseía estructura amorfa, se sintetizó mediante combinación estequiométrica de ácido fosfórico con una sal de circonio²⁷. Para evitar obtener el compuesto amorfo Alberti sintetizó este compuesto en 1968 adicionando a una solución de oxiclورو de circonio ácido fluorhídrico al 40% y ácido fosfórico al 85%. Esta solución fue llevada a reflujo durante 4 días a 80°C²⁸.

Los cristales de α -ZrP inician su precipitación con la descomposición gradual del complejo fluorado por evaporación del ácido fluorhídrico de la solución, la descomposición de complejos de fluorocirconio permite la formación de monocristales de $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ²⁰. De esta manera la velocidad de evaporación del ácido fluorhídrico controla la obtención del α -ZrP cristalino a partir del complejo fluorcirconato. Las reacciones para la obtención del α -fosfato de circonio cristalino se muestran en el esquema 2.

Esquema 2. Reacción para la obtención de α -fosfato de circonio



El α -fosfato de circonio puede ser sintetizado por métodos hidrotérmicos o directamente por precipitación con complejos de fluorocirconio (IV). Trobajo y colaboradores en el año 2000 prepararon este fosfato a partir de una solución de cloruro de circonio usando un exceso de

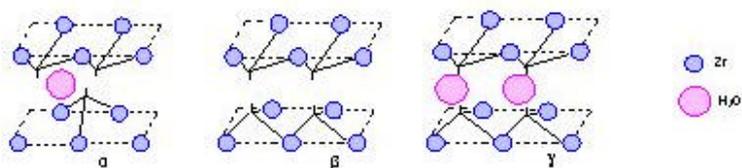
²⁷ CLEARFIELD, A. and SMITH, David. "The Crystallography and Structure of α -Zirconium Bis(monohydrogen orthophosphate) Monohydrate". *En: Inorg. Chem.* Vol. 8 (1969): p. 431-435.

²⁸ ALBERTI, G. and TORRACA, E. *En: J. Inorg. Nucl. Chem.* Vol. 30 (1968): p. 317.

ácido fosfórico y clorhídrico; realizaron un tratamiento con NaOH y posteriormente colocaron la mezcla en reflujo durante 48 horas²⁹.

1.2.3 Estructura. La figura 4 muestra las tres principales fases del fosfato de circonio, la forma **a**, la **β**, y la **γ**. Se distinguen por la distancia interlaminar (7,6; 9,4 y 12,2Å respectivamente), por el contenido de agua y por la particular capacidad de intercambio.

Figura 4. Formas cristalinas del Fosfato de circonio



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

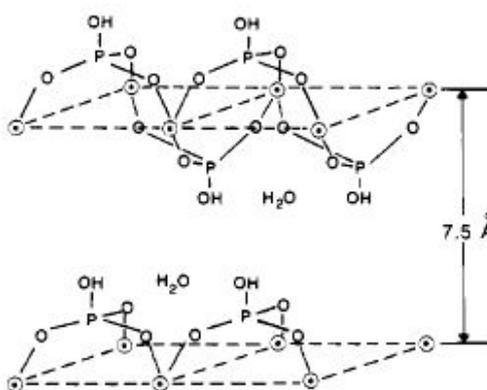
1. La orientación de los grupos fosfatos entre láminas opuestas: los fosfatos pueden estar en forma alternada (menos distancia interlaminar) como en la fase **a** o coincidir en su orientación vertical, uno frente al otro (mayor distancia interlaminar) como en la fase **β** y **γ**.
2. El otro factor 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 **a** contiene una molécula de agua por unidad estructural, la fase **γ** contiene dos, en tanto que la fase **β** no posee. Este factor es determinante en la estabilidad ya que los derivados del α-ZrP son más estables que los γ-ZrP.

²⁹ TROBAJO, Camino. "On the synthesis of α-Zirconium Phosphate". *En: Chem. Mater.* Vol. 12 (2000); p. 1787-1790.

El agua en el fosfato de circonio se clasifica en agua de composición y agua de cristalización. La fase 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 agua de composición, en tanto que la fase α contiene además un mol de agua de cristalización en su estructura y tiene fórmula $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$. La fase γ posee dos moles de agua de cristalización⁹.

El α -ZrP presenta una estructura laminar que le permite intercambiar cationes orgánicos²⁰ o inorgánicos³⁰. Mediante estudios potenciométricos Dines²² logró proponer una estructura para el α -ZrP como la mostrada en la figura 5.

Figura 5. Estructura del α -fosfato de circonio $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$

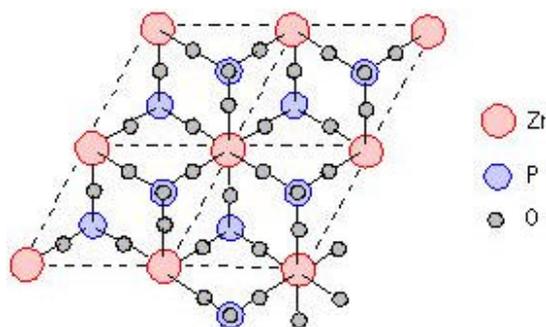


Cada lámina está constituida por átomos de circonio ubicados en un plano. El circonio está enlazado a los grupos fosfato localizados en forma alterna por encima y por debajo del plano. Tres átomos de oxígeno del grupo fosfato están unidos a tres átomos de circonio distintos y el cuarto oxígeno se coordina a un átomo de hidrógeno produciendo una coordinación octaédrica sobre el átomo de circonio. La figura 6. muestra una porción de la lámina de α -ZrP en la cual las capas adyacentes están unidas mediante fuerzas de Van Der

³⁰ POOJARY, Damodara and CLEARFIELD, Abraham. "Crystal Structure of Sodium Zirconium Phosphate, $Zr_2(NaPO_4)_4 \cdot 6H_2O$, from X-ray Powder Difracción Data". *En: Inorg. Chem.* Vol. 33 (1994); p. 3685-3688.

Waals formando un pseudo-hexágono, la distancia de enlace del Zr-O está en un rango de 2,04 a 2,11²⁷.

Figura 6. Celda pseudo-hexagonal del α -fosfato de circonio



1.2.4 Caracterización. Las señales características reportadas por Segawa¹⁹ en 1985 al realizar estudios espectroscópicos por infrarrojo aparecen en la tabla 2.

Tabla 2. Frecuencias en el infrarrojo para el α -fosfato de circonio

Frecuencias (cm ⁻¹)	Asignación
3280	Vibración PO-H
3590, 3515, 3115	Tensión O-H agua Cristalización
1618	Tensión H-O-H
980-750	Vibración P-O-P

Mediante la técnica de difracción de Rayos X se determinó la distancia interlaminar observando las variaciones correspondientes al plano 002. La tabla 3 muestra las principales señales del compuesto cristalino a 298 K¹⁹.

Tabla 3. Principales señales por Rayos X del α -fosfato de circonio

d (nm)	Intensidad
<u>0,759</u>	<u>64</u>
0,45	40
0,445	23
0,358	100
0,353	54
0,331	5
0,22	7
0,265	26
0,263	29
0,241	9

Troup y Crealfield¹⁷ reportan que la forma cristalina para el α -ZrP es una celda monoclinica con cuatro moléculas por celda unidad ($Z=4$), con parámetros de celda descritos así: $a = 9,076 \pm 0,003\text{Å}$; $b = 5,2298 \pm 0,006\text{Å}$; $c = 10,22 \pm 0,02\text{Å}$ y $\beta = 111,5 \pm 0,1^\circ$

1.3 OXIDACIÓN DE METIL ÉSTERES DE ÁCIDOS GRASOS

Recientemente se ha hecho bastante énfasis en la transformación de los recursos renovables como una alternativa para incrementar los avances tecnológicos y por ende su valor agregado³¹. La epoxidación de ésteres metílicos y de ácidos grasos libres es una de las reacciones más atractivas de los últimos años puesto que su epóxido es uno de los intermediarios sintéticos más útiles en la formación de gran variedad de derivados como: dialcoholes, éteres alcohólicos, ésteres alcohólicos y aminas alcohólicas³², los cuales son de gran aplicación comercial, como plastificantes, aditivos en lubricantes, estabilizantes del policloruro de vinilo (PVC), impregnante para maderas, como intermediario para la producción de poliuretano y como diluyente de pinturas³³.

En la mayoría de los procesos actuales la epoxidación de ácidos grasos y metil ésteres de ácidos grasos se ha llevado a cabo empleando donadores de átomos de oxígeno como peróxido de hidrógeno³⁴, hidroperóxidos orgánicos³⁵, oxígeno molecular³⁶ y mediante la reacción de Prileshajev, que implica la oxidación de olefinas en presencia de perácidos³⁷. Los perácidos más comúnmente utilizados son el ácido m-cloroperbenzoico, el ácido peracético y el ácido perfórmico, estos dos últimos pueden ser generados "in situ" por reacción entre el ácido acético y el ácido fórmico con peróxido de hidrógeno respectivamente³⁸.

³¹ GUIDOTTI, M.; RAVASIO, N.; GIANOTTI, E.; MARCHESE, L. and COLUCCIA, S. "Heterogeneous catalytic epoxidation of fatty acid methyl esters on titanium-grafted silicas". *En: Green Chemistry* Vol. 5 (2003): p. 421-424.

³² KNOTHE, Gerhard. *Recent Developments in the Synthesis of Fatty Acid Derivatives*. AOCS Press, Illinois, USA. (1999): p. 128.

³³ CHOU, Tse-Chuan and LEE, Shan-Van. "Epoxidation of oleic acid in the presence of benzaldehyde using cobalt(II) tetraphenylporphyrin as catalyst". *En: Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 36 (1997): p. 1485-1490.

³⁴ KOZHEVNIKOV, I.V.; MJLDER, G.P. and OOSTWAL, M.G. "Epoxidation of oleic acid catalyzed by peroxy phosphotungstate in a two-phase system". *En: J. Molecular Catalysis A: Chemical* Vol.134 (1998): p. 223-228.

³⁵ SOBCZAK, Jaroslaw. and ZIOLKOWSKI, Józef. "Molybdenum complex-catalysed epoxidation of unsaturated fatty acids by organic hydroperoxides". *En: J. Applied Catalysis A: General* Vol. 248 (2003): p. 261-268.

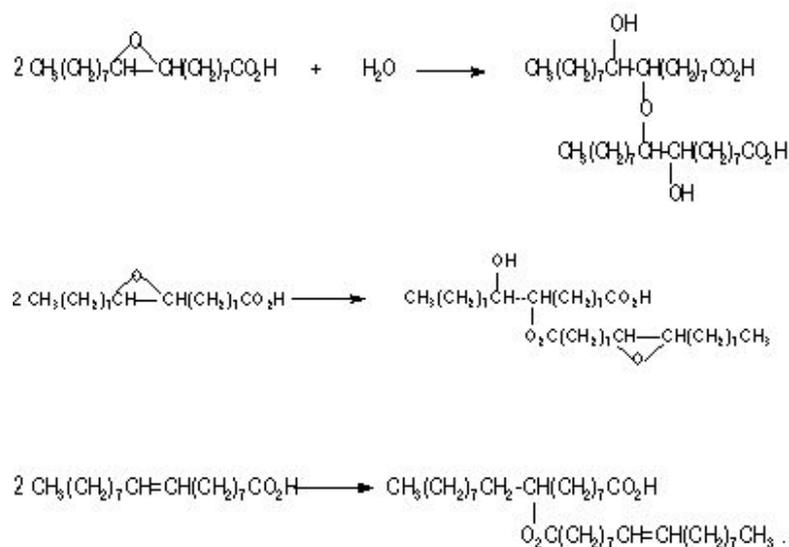
³⁶ NIÑO, M., GIRALDO, S., BARRAULT, J. y PAEZ, E. "Catalizadores biomiméticos para la epoxidación selectiva de olefinas". *En: XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis* (2004): p.68.

³⁷ ORELLANA-COCA, Cecilia. "Analysis of fatty acid epoxidation by high performance liquid chromatography coupled with evaporative light scattering detection and mass spectrometry". *En: Chemistry and Physics of Lipids* Vol. 1 (2005): p.1-11.

³⁸ MARTINEZ, A.; CANOS, P. and CIUDAD, E. "Procedimiento y catalizadores para la obtención de epóxidos y derivados hidroxilados de ácidos y ésteres de ácidos grasos". *En: ES 2,126,485 A1* (1999): p. 1-5.

Debido a la alta reactividad de los epóxidos se puede producir la apertura catalítica del anillo oxirano por la presencia de moléculas como agua, alcoholes, aminas o ácidos orgánicos en el medio de reacción³⁸. Algunos de los compuestos de alto peso molecular formados por la ruptura del epóxido se muestran en la figura 7, para su identificación se ha empleado la técnica cromatográfica de permeación en gel y resonancia magnética nuclear³⁴.

Figura 7. Productos de alto peso molecular formados en la reacción de oxidación del ácido oleico con peróxido de hidrógeno.



Buscando mayor selectividad y eficiencia en los procesos de epoxidación se han desarrollado métodos para la epoxidación de ácidos grasos y metil ésteres de ácidos grasos; el ácido oleico ha sido epoxidado en fase homogénea mediante la oxidación reductiva de oxígeno molecular con benzaldehído generando radicales acilperoxi y como catalizador la tetrafenilporfirina de Cobalto (II) [CoTPP] obteniéndose buen rendimiento del epóxido³³, también ha sido epoxidado eficientemente con catalizadores de peroxo- fosfotungsteno en presencia de peróxido de hidrógeno con formación de productos del alto peso molecular³⁴,

también se ha optado por emplear catálisis enzimática³⁹, sin embargo, como estas reacciones ocurren en fase homogénea se hace difícil separar el catalizador de los productos.

Actualmente se desarrollan procesos catalíticos heterogéneos que permiten reducir los impactos ambientales⁴⁰. En este campo, el oleato de metilo ha sido epoxidado utilizando como catalizadores tamices moleculares que contienen titanio en su estructura y como agente oxidante peróxido de hidrógeno³⁸ y tert-butilhidroperóxido⁴¹. El ácido oleico se ha logrado epoxidar en fase heterogénea con oxígeno molecular y benzaldehído usando como catalizador sólido la tetrafenilporfirina de Cobalto (II) intercalada en α -fosfato de circonio³⁶. A diferencia de los procesos catalíticos en fase homogénea el catalizador es fácilmente recuperable del medio de reacción por filtración.

Las reacciones de oxidación de olefinas llevadas a cabo en presencia de perácidos, muestran que la formación del epóxido se da con o sin complejos metálicos⁴². Las oxidaciones biomiméticas catalizadas por complejos como porfirinas y ftalocianinas han sido estudiadas en los últimos años y se ha aceptado generalmente que estas reacciones ocurren con la participación de especies de alta valencia, las cuales pueden ser generadas por la interacción del complejo metálico con el agente donador de átomos de oxígeno mediante la formación de especies metal-perácido⁴³. Predicciones teóricas⁴³ al igual que pruebas experimentales⁴⁴ realizadas con complejos porfirínicos de hierro y manganeso en presencia de ácido *m*-cloroperbenzoico como donador de átomos de oxígeno, muestran que el ligando

³⁹ PIAZZA, George; NUÑEZ, Alberto and FOGLIA, Thomas. "Epoxidation of fatty acids, fatty methyl esters, and alkenes by immobilized oat seed peroxxygenase". *En: Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. Vol. 21 (2003); p. 143-151.

⁴⁰ EVANS, Steven. "The oxidation of ethylbenzene by dioxygen catalysed by supported iron porphyrins derived from iron (III) tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin". *En: J. Chem. Soc., Perkin Trans. Vol. 2* (2001); p. 174-180.

⁴¹ CAMBLOR, M.; CORMA, A. and ESTEVE, P. "Epoxidation of unsaturated fatty esters over large-pore Ti-containing molecular sieves as catalysts: important role of the hydrophobic-hydrophilic properties of the molecular sieve". *En: Chem. Commun.* (1997); p.795-796.

⁴² NAM, Wonwoo; KIM, Hyo and VALENTINE, Joan. "Metal Complex-Catalyzed Epoxidation of Olefins by Dioxygen with Co-Oxidation of Aldehydes. A Mechanistic Study". *En: Inor. Chem.* Vol. 35 (1996); p. 1045-1049.

⁴³ BANFI, Stefano; CAVAZZINI, Marco; POZZI, Gianluca; BARKANOVA, Svetlana and KALIGA, Oleg. "Kinetic studies on the interactions of manganese-porphyrins with peracetic acid. Part 1. Epoxidation of alkenes and hydroxylation of aromatic rings". *En: J. Chem. Soc., Perkin Trans. Vol. 2* (2000); p. 871-877.

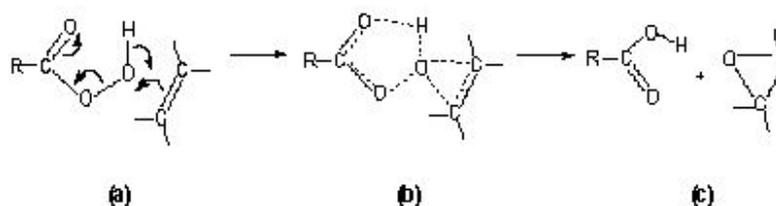
⁴⁴ GROVES, Jhon and WATANABE, Yoshihito. "Reactive Iron Porphyrin Derivates Related to the Catalytic Cycles of Cytochrome P-450 and Peroxidase. Studies of the Mechanism of Oxygen Activation". *En: J. Am. Chem. Soc.* Vol. 110 (1988); p. 8443-8452.

porfirínico que rodea al metal le confiere gran densidad electrónica favoreciendo la generación de un estado de alta valencia $M^V=O$. Se han evidenciado que los epóxidos se forman mediante un mecanismo concertado en el cual la especie de alta valencia $M^V=O$ transfiere el oxígeno al doble enlace carbono-carbono de el sustrato⁴⁵.

Sin ser totalmente clara la forma por la cual ocurren las transformaciones oxidativas de olefinas con perácidos (reacción de Prileshajev), el esquema de reacción sugerido en la literatura⁴⁶ es como se muestra en el esquema 3. Estas reacciones ocurren fácilmente incluso en solventes no polares. La epoxidación de olefinas con perácidos es una adición *Syn* al doble enlace, los sustituyentes que son *cis* en la olefina siguen siendo *cis* en el epóxido; los sustituyentes que son *trans* en la olefina permanecen *trans* en el epóxido. El perácido actúa como un reactivo electrófilo frente a la olefina.

El mecanismo de epoxidación de olefinas se cree que es un proceso concertado que consta de una única etapa elemental bimolecular.

Esquema 3. Esquema de reacción de epoxidación de olefinas con perácidos



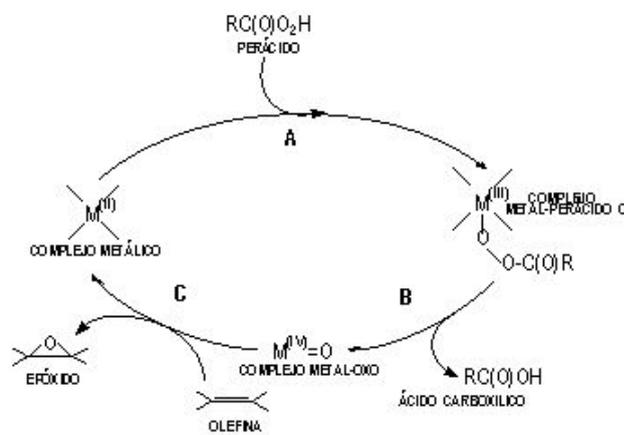
- (a) El perácido de partida se muestra en una conformación en la que el protón del grupo OH forma puente de hidrógeno con el grupo C=O.
- (b) El enlace débil O-O del perácido se rompe y se forman los dos enlaces C-O del epóxido en el mismo estado de transición para dar los productos (c).

⁴⁵ OSTOVIC, D. and BRUICE, C. "Mechanism of Alkene Epoxidation by Iron, Chromium, and Manganese Higher Valent OxoMetalloporphyrins". En: *Acc. Chem. Res.* Vol. 25 (1992); p. 314.

⁴⁶ YAMABE, Shinichi; KONDOU, Chisako and MINATO, Tsutomu. "A Theoretical Study of the Epoxidation of Olefins by Peracids". *En: J. Org. Chem.* Vol. 61 (1996); p. 616-620.

El esquema de oxidación de catalizadores porfirínicos de hierro y manganeso con perácidos propuesto en fase homogénea para la epoxidación de olefinas mostrado en el esquema 4. postula en condiciones ácidas el rompimiento heterolítico del enlace O-O de la especie metal perácido, provocando la formación del complejo reactivo de alta valencia $M^{IV}=O$ que reacciona rápidamente con la olefina para producir el epóxido⁴⁴.

Esquema 4. Esquema de reacción de epoxidación de olefinas en presencia de un catalizador metálico y perácidos.



- A. El metal de transición del complejo metálico reacciona con el perácido para formar una especie metal-perácido.
- B. La ruptura del enlace O-O de dicha especie genera la formación del complejo de alta valencia $M^{IV}=O$ (complejo metal-oxo)
- C. La especie de alta valencia $M^{IV}=O$ es responsable de la oxidación de la olefina mediante un mecanismo concertado.

La formación de la especie de alta valencia y la transferencia del átomo de oxígeno de esta especie intermediaria al sustrato depende notablemente de la naturaleza de las especies reaccionantes⁴³.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los sólidos α -ZrP, α -ZrPCo y α -ZrPCoPc fueron preparados y caracterizados mediante las siguientes técnicas UV-VIS, DRX, IR Y A.A. En espectroscopia UV-VIS se empleó un espectrofotómetro **HEWLETT-PARKARD 8453** con arreglo de diodos de una precisión de ± 1 nm; los espectros de infrarrojo (IR) fueron obtenidos en el espectrofotómetro marca **BRUKER** modelo **SENSOR 27** empleando la técnica de la pastilla de KBr; los difractogramas se tomaron en el difractorómetro **RIGAKU DMAX-III/B** para muestras en polvo, equipado con un monocromador de grafito y un detector de centello NaI(Tl) y radiación de Cu $k\alpha_1$, las muestras se midieron a temperatura ambiente y el equipo se operó a 40 kV y 20mA.; la cuantificación de cobalto se realizó en un espectrofotómetro de absorción atómica **PERKIN-ELMER** modelo **372**.

El seguimiento de la reacción de oxidación de la mezcla de metil ésteres de ácido grasos empleando el complejo intercalado α -ZrPCoPc y perácido ácido m-cloroperbenzoico como agente donador de oxígeno se hizo en un cromatógrafo **HEWLETT-PARKARD 6890** con detector **FID** y columna capilar **DB-WAX** de 30m de longitud; 0,32 mm de diámetro interno y con fase estacionaria de 0,25 μ m. La temperatura del inyector y detector se mantuvo entre 220 y 250 °C respectivamente. La identificación de los productos de oxidación se realizó en un cromatógrafo de gases **HP 5890 A** serie **II** acoplado a un detector selectivo de masas **HP 5972** impacto de electrones (70 eV).

Todos los reactivos utilizados fueron de grado reactivo analítico. En la tabla 4 se especifica la lista de los reactivos

Tabla 4. Lista de reactivos empleados

Reactivo	Fórmula	Marca
Oxicloruro de circonio (IV) octahidratado	ZrOCl ₂ .8H ₂ O	Merck
Ácido fluorhídrico	HF (40%)	Merck
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄ (85%)	J.T.Baker
Acetato de cobalto tetrahidratado	Co(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .4H ₂ O	Merck
Cloruro de sodio	NaCl	Merck
Hidróxido de sodio	NaOH	Merck
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄ (98%)	J.T.Baker
1,2-dicianobenceno	C ₈ H ₄ N ₂	Merck
Metanol	CH ₃ OH	Carlo-Erba
Ácido oleico	C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (78%)	Carlo-Erba
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	J.T.Baker
Hexano	C ₆ H ₁₄	Carlo-Erba
Trifluoruro de Boro en metanol	BF ₃ (20%)	Carlo-Erba
Ácido m-cloroperbenzoico	C ₇ H ₆ O ₃ Cl	Merck
N-fenil-1-naftilamina	C ₁₆ H ₁₃ N	Aldrich

2.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR HETEROGÉNEO

2.1.1 a-fosfato de circonio (a-ZrP)

Para la preparación del a-fosfato de circonio (a-ZrP) se tomó un balón de 1000 mL y se disolvió 0,1 moles (33 gr) de oxicloruro de circonio (IV) octahidratado (ZrOCl₂.8H₂O) en 510 mL de agua desionizada. A esta solución se le adicionó 38 mL de ácido fluorhídrico (HF) al 40% y 276 mL de ácido fosfórico (H₃PO₄) al 85%. La mezcla se colocó en reflujo durante 15 días y se mantuvo en agitación a una temperatura de 112 °C. El sólido blanco obtenido se filtró y se lavó con soluciones de ácido fosfórico (H₃PO₄) 2M y agua. Una vez lavado, el sólido se llevó al horno durante 24 horas a 383 K²⁸.

2.1.2 a-fosfato de circonio intercambiado con cobalto (a-ZrPCo)

En un balón de 250 mL se disolvió 0,016 moles (3,98 gr) de acetato de cobalto (Co(C₂H₃O₂)₂ .4H₂O) en 100 mL de agua. Manteniendo la agitación, se adicionó lentamente 125 mL de una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0,1M, 125 mL de una solución de cloruro de

sodio (NaCl) 0,1M y 0,016 moles (5 gr) de α -fosfato de circonio (α -ZrP). Esta mezcla se dejó en reflujo durante 24 horas a una temperatura de 75 °C. El sólido rosado obtenido se filtró y se lavó con agua desionizada hasta la eliminación completa de cloruros. Se colocó a secar durante 24 horas en el horno a una temperatura de 383 K. La cantidad de cobalto intercambiado se determinó mediante absorción atómica; disolviendo 1 gramo de muestra en 2 mL de ácido sulfúrico 1N y 1 mL de ácido clorhídrico al 37%¹².

2.1.3 Ftalocianina de Cobalto intercalada en α -fosfato de circonio (α -ZrPCoPc)

En un mortero se mezcló 0,01 moles (4,4 gr) de cobalto intercambiado en α -fosfato de circonio (α -ZrPCo) y 0,125 moles (16 gr) de 1,2-dicianobenceno. Esta mezcla se distribuyó en varias ampollas de vidrio que fueron selladas al vacío y colocadas bajo calentamiento a 200°C durante 24 horas. El producto deseado fue purificado por extracción Soxhlet con una mezcla de diclorometano y metanol durante tres días. El sólido azul obtenido se colocó a secar durante 24 horas a 100°C y se caracterizó por espectroscopia infrarroja (IR) y difracción de Rayos X. La cantidad de ligando presente en el catalizador fue determinada por espectroscopia UV-VIS mediante extracción previa del ligando con ácido sulfúrico concentrado, se cuantificó empleando una curva de calibración (Ver Anexo B) para esto se empleó una sustancia patrón de ftalocianina de cobalto (II). La banda de absorción característica se obtuvo a una $\lambda = 782 \text{ nm}$ ¹².

2.2 EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO CATALÍTICO DEL α -ZrPCoPc

Una vez sintetizado el catalizador α -ZrPCoPc se verificó su capacidad catalítica por medio de la reacción de oxidación del oleato de metilo (78%). Se evaluó el catalizador intercalado utilizando como donador de oxígeno el ácido meta-cloroperbenzoico (MCPB). La mezcla de reacción se mantuvo con agitación magnética de 1200 revoluciones por minuto y temperatura ambiente durante el tiempo de reacción. La reacción de oxidación se llevó a

cabo en un erlenmeyerde 12 mL, cerrado y provisto con una tapa de teflón. Las condiciones de reacción se relacionan en el numeral **2.2.2**⁴⁷.

2.2.1 Esterificación del ácido oleico (oleato de metilo)

En un balón de 100 mL se disolvió 9 mL de ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$), 20 mL de hexano (C_6H_{14}) y 40 mL de trifluoruro de Boro (BF_3). Se colocó a reflujo durante 2 horas a 70°C. Una vez fría la mezcla de reacción se separó por decantación la fase acuosa del éster. El éster se lavó por dos veces con 50 mL de hexano y 25 mL de solución saturada de cloruro de sodio. Terminado el lavado se removieron las trazas de agua secando con cloruro de calcio. El hexano fue separado por rotoevaporación. La mezcla de ésteres fue caracterizado por cromatografía de gases de alta resolución⁴⁸.

2.2.2 Reacción de epoxidación con ácido m-cloroperbenzoico y a-ZrPCoPc como catalizador

En un erlenmeyerde 12 mL se mezcló 0,30 mL ($8,81 \cdot 10^{-4}$ moles) de oleato de metilo, 12 mL hexano y 0,11g ($6,63 \cdot 10^{-4}$ moles) de ácido m-cloroperbenzoico. Luego se agregó 0,10 g de catalizador a-ZrPCoPc ($5,01 \cdot 10^{-5}$ moles de CoPc). Se mantuvo a temperatura ambiente durante 240 minutos con agitación magnética de 1200 revoluciones por minuto. Se hizo el seguimiento de la reacción mediante la toma de muestras que fueron inyectadas directamente al cromatógrafo.

Las siguientes reacciones de oxidación en fase heterogénea se llevaron a cabo bajo las mismas condiciones expuestas en el numeral **2.2** con la relación molar sustrato-oxidante 1:1, relación molar sustrato-catalizador 18:1, relación en volumen solvente-sustrato 40:1.

⁴⁷ SPITELLER, Peter; KERN, Werner and REINER, Josef. "Aldehydic lipid peroxidation products derived from linoleic acid". *En: Biochimica et Biophysica Acta* Vol. 1531 (2001), p. 188-208.

⁴⁸ AOCS Official Method Ce 2-66. "Preparation of methyl Esters of Long Chain Fatty Acids. p. 1-3.

- Reacción de oxidación del oleato de metilo con ácido m-cloroperbenzoico y $7,14 \cdot 10^{-2}$ gramos de a-ZrP.
- Reacción de oxidación del oleato de metilo con ácido m-cloroperbenzoico y $8,69 \cdot 10^{-2}$ gramos de a-ZrP-Co.
- Reacción de oxidación del oleato de metilo con ácido m-cloroperbenzoico y $5,01 \cdot 10^{-5}$ moles de ftalocianina de Cobalto (II) (CoPc).
- Reacción de oxidación del oleato de metilo con $7,14 \cdot 10^{-2}$ gramos del sólido a-ZrP y sin el agente donador de oxígeno, el ácido m-cloroperbenzoico.

También se llevó a cabo la reacción de oxidación del oleato de metilo con ácido m-cloroperbenzoico en ausencia de catalizador a-ZrP-CoPc, adicionalmente se realizó una prueba cualitativa para determinar la presencia de radicales acilperoxi, mediante la reacción de oxidación del oleato de metilo con ácido m-cloroperbenzoico, catalizador a-ZrP-CoPc y la N-fenil-1-naftilamina como inhibidor de radicales.

La cuantificación de los productos se realizó por cromatografía de gases de alta resolución utilizando el método del estándar interno y sustancias patrón disponibles. Las curvas de calibración aparecen registradas en el anexo D y se realizaron haciendo inyección por triplicado de cada una de las concentraciones.

La interpretación de los resultados se hizo mediante la elaboración de gráficos de conversión de sustrato, rendimientos y selectividad a los productos.

$$\% \text{ Conversión} = \frac{\text{moles de sustrato } X \text{ convertido en el tiempo } t}{\text{moles de sustrato inicial}} \times 100$$

$$\% \text{ Selectividad} = \frac{\text{moles de producto Y en el tiempo } t}{\text{moles convertidos del sustrato X}} \times 100$$

$$\% \text{ Rendimiento} = \frac{\text{moles de producto Y en el tiempo } t}{\text{moles de sustrato X inicial}} \times 100$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

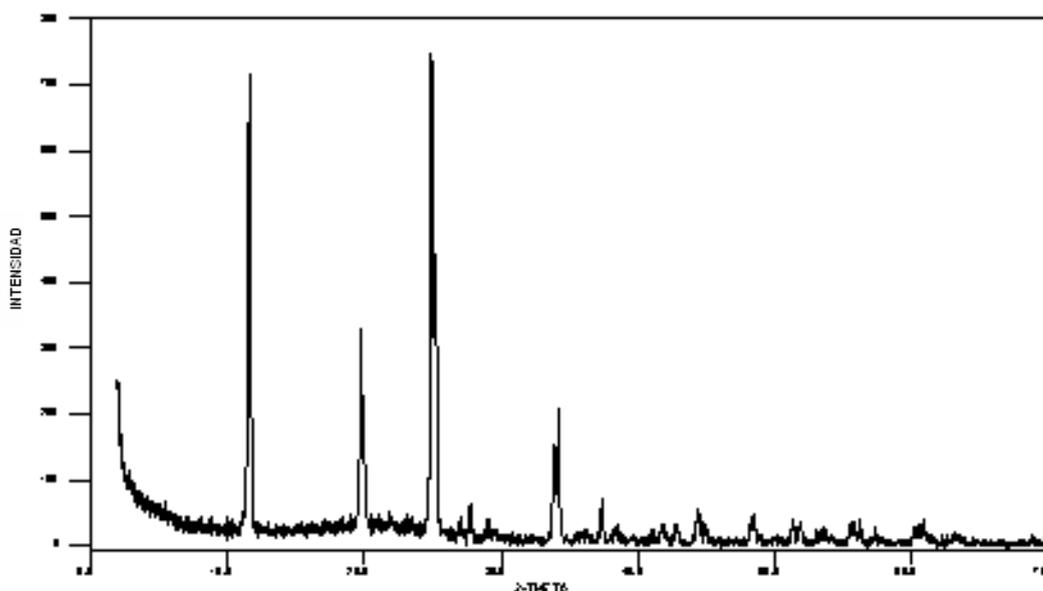
3.1 PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR HETEROGÉNEO

En la preparación del catalizador α -ZrP-CoPc se realizó primero la síntesis del sólido laminar α -fosfato de circonio (α -ZrP), luego se intercambió con cobalto (α -ZrPCo) y posteriormente la síntesis "in situ" de la ftalocianina.

3.1.1 α -fosfato de circonio (α -ZrP)

Siguiendo el método descrito por Alberti²⁸ para la preparación del α -ZrP se obtuvo un sólido de color blanco que fue caracterizado por difracción de Rayos X y por espectroscopia infrarroja (IR). En la figura 8. se muestra el difractograma del α -fosfato de circonio, se puede apreciar el valor de la distancia interlaminar obtenida por la reflexión de mayor intensidad correspondiente al plano (002) en 7,59Å. En el anexo A se relacionan las distancias para cada una de las reflexiones.

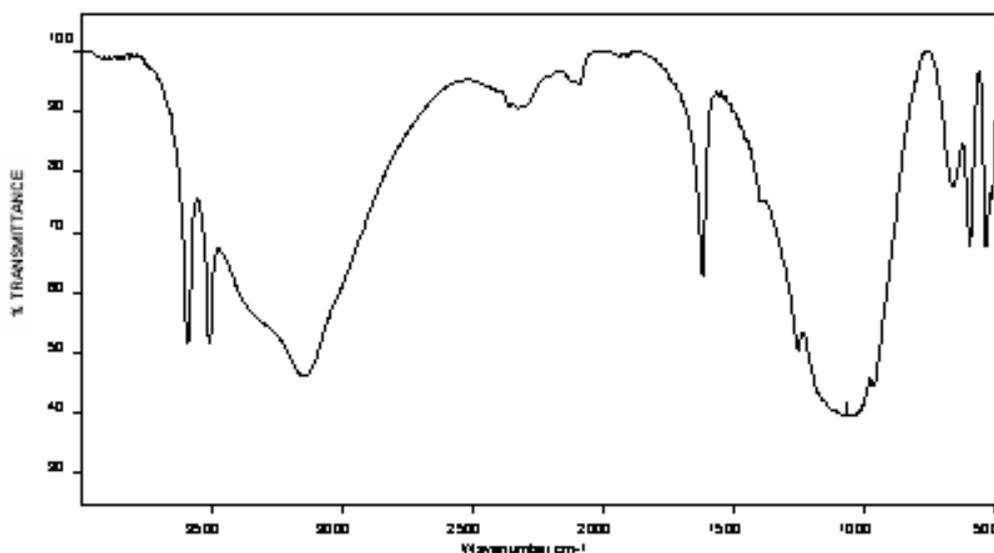
Figura 8. Perfil de Difracción de Rayos X del sólido α -ZrP



El valor del espaciado interlaminar obtenido para la reflexión de mayor intensidad al igual que el valor de las otras reflexiones confirmaron la obtención del sólido α -ZrP puesto que coincidieron con las reportadas por Segawa⁴⁹ y las encontradas en la base de datos de la JCPDS tarjeta No. 33-1482⁴⁹.

La figura 9. muestra el espectro IR del α -ZrP. Presenta una banda ancha entre 3500 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} correspondiente a la tensión del grupo O-H; en 3300 cm^{-1} se observa la tensión debida al grupo PO-H, en 3593 cm^{-1} , 3510 cm^{-1} , 3146 cm^{-1} se dan las vibraciones características de las tensiones antisimétricas y simétricas del grupo O-H del agua de cristalización; estas tres bandas están asociadas a la banda observada en 1619 cm^{-1} atribuida a la tensión H-O-H. Una banda ancha entre 1460 cm^{-1} y 930 cm^{-1} es debida a la vibración de tensión P-O-H de los grupos fosfatos⁵⁰.

Figura 9. Espectro IR del sólido α -ZrP



⁴⁹ JCPDS International Center for Diffraction Data (1997)

⁵⁰ ORTEGA, Juan y BLANCO, Manuel. Identificación de Compuestos Orgánicos por Espectroscopia IR. Madrid, ESPAÑA. (1982); p. 62-75.

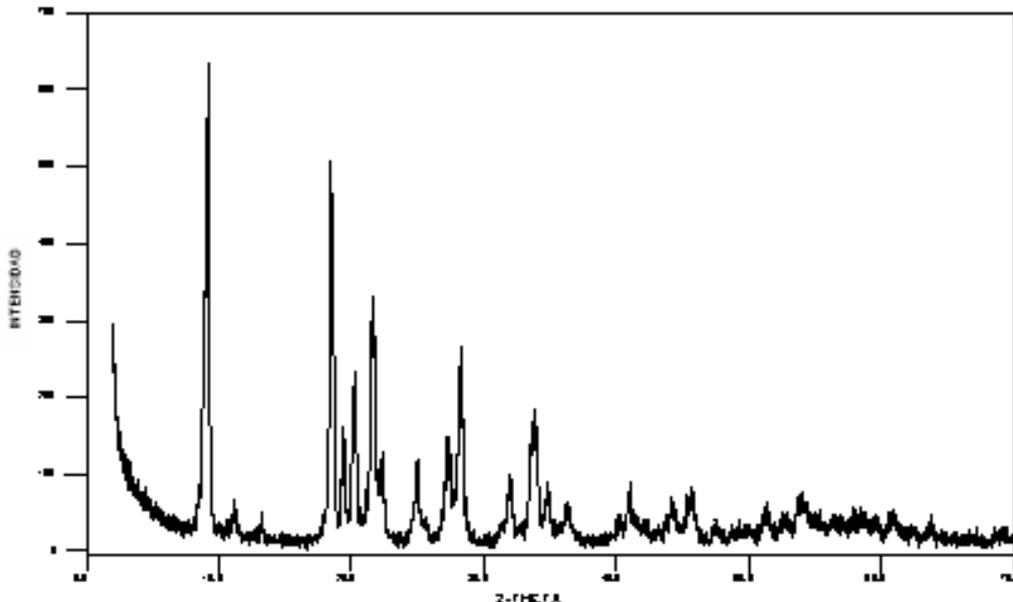
La presencia de las señales características de las vibraciones y tensiones de los grupos fosfatos y agua de cristalización en el espectro IR confirmaron la existencia de dichos grupos en el α -ZrP.

3.1.2 α -fosfato de circonio intercambiado con cobalto (α -ZrPCo)

Una vez obtenido y caracterizado el soporte cristalino α -ZrP se realizó el intercalamiento de cobalto mediante un intercambio simultáneo con sodio. Se obtuvo un sólido color rosado que fue caracterizado por difracción de Rayos X y espectroscopia infrarroja (IR). La cantidad de cobalto intercambiado se determinó mediante absorción atómica.

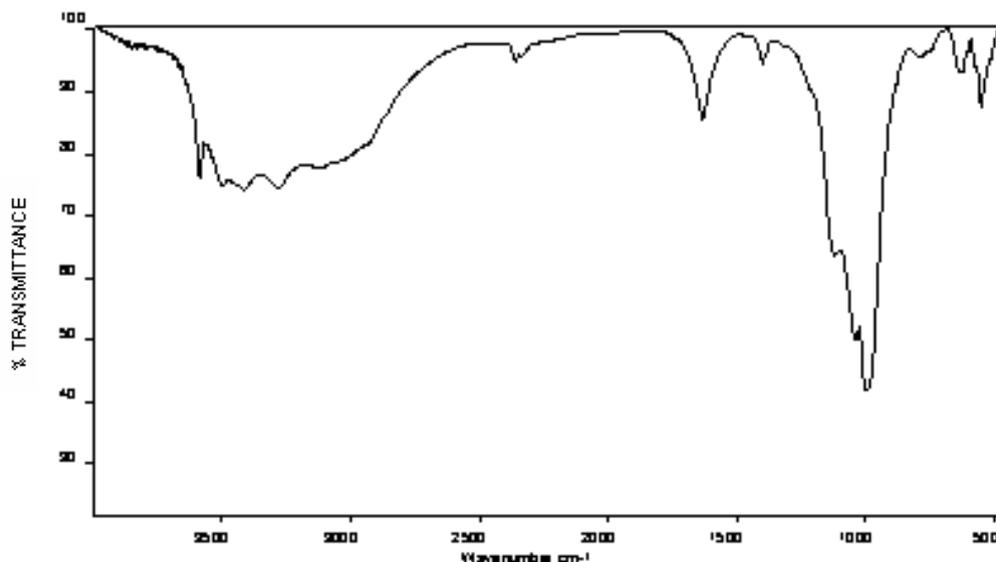
En la figura 10. se observa el difractograma del soporte intercambiado con cobalto, se puede apreciar que el valor de la distancia interlamina obtenida por la reflexión más intensa se ve aumentada en casi $2,00\text{\AA}$ y corresponde a $9,60\text{\AA}$ en el plano (002) indicando la inserción de iones metálicos.

Figura 10. Perfil de Difracción de Rayos X del sólido α -ZrPCo



Analizando el espectro IR de la figura 11. se evidencia una variación de la banda correspondiente a los grupos fosfato en 1036 cm^{-1} , esta banda se observa más angosta debido al intercambio del hidrógeno de los grupos P-O-H por los iones metálicos.

Figura 11. Espectro IR del sólido α -ZrPCo

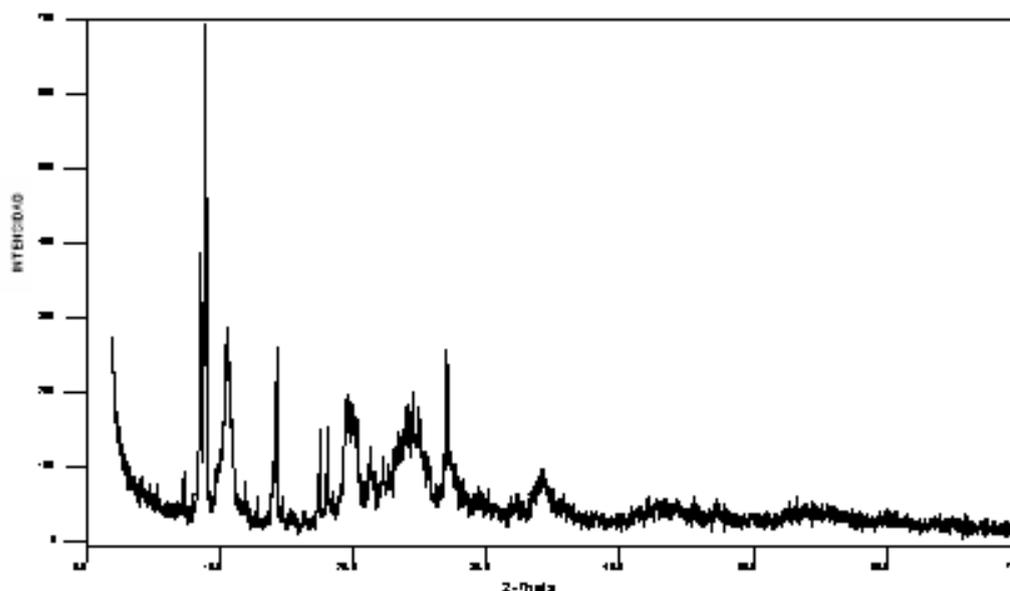


La cantidad de cobalto intercambiado de acuerdo con los resultados reportados por el análisis de absorción atómica fue de $18,25 \cdot 10^{-2}$ mg por gramo de α -ZrP.

3.1.3 Ftalocianina de Cobalto intercalada en α -fosfato de circonio (α -ZrPCoPc)

Conociendo la cantidad de cobalto intercambiado en el soporte, se llevó a cabo la síntesis "in situ" de la ftalocianina de cobalto. Esta se caracterizó mediante difracción de Rayos X, espectroscopia infrarroja (IR) y UV-VIS. La figura 12. muestra el difractograma de la ftalocianina de cobalto intercalada en α -fosfato de circonio.

Figura 12. Perfil de Difracción de Rayos X del complejo a-ZrPCoPc



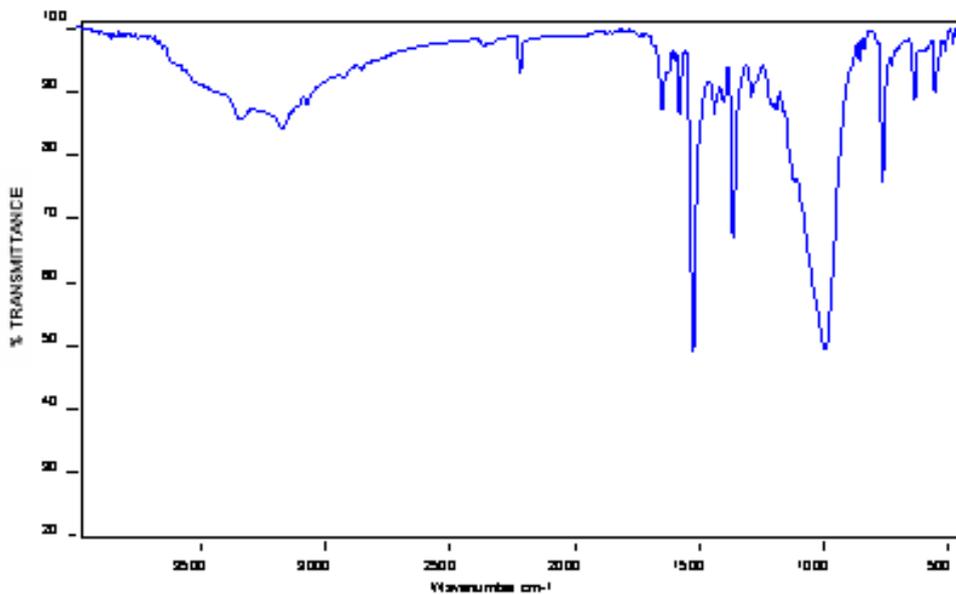
Se observa una variación estructural de la matriz al sintetizar “in situ” el complejo metálico ftalocianínico. El espaciado interlaminar correspondiente al plano (002) es de 9,8Å, se concluye que la ftalocianina de cobalto se encuentra orientada paralelamente a las láminas del a-ZrP. La tabla 5. indica la distancia interlaminar de cada uno de los sistemas a-ZrP, a-ZrPCo y a-ZrPCoPc.

Tabla 5. Espaciado interlaminar correspondiente al plano (002) en los sistemas a-ZrP, a-ZrPCo, a-ZrPCoPc.

Sistema	Distancia (Å)
a-ZrP	7,59
a-ZrPCo	9,60
a-ZrPCoPc	9,80

En el espectro IR del catalizador a-ZrPCoPc mostrado en la figura 13. se observa la presencia de la CoPc debida a las bandas de vibración de tensión C=C de los grupo fenilos e isoindólicos entre 1525-1292 cm^{-1} . En 1440 cm^{-1} se encuentra la banda de deformación C-H, en 1363 cm^{-1} las vibraciones debidas al enlace C-N y en 1292 cm^{-1} a la vibración C=N.

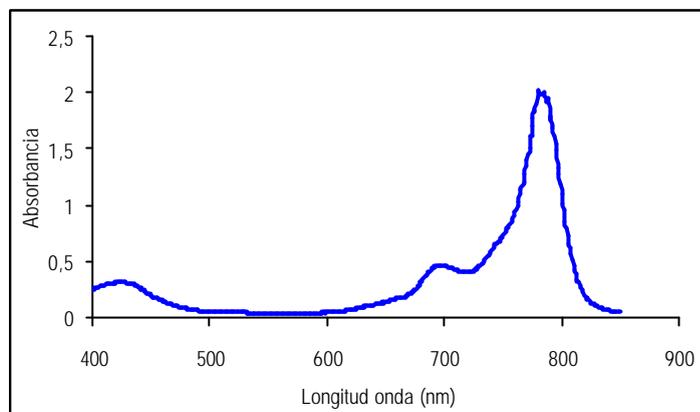
Figura 13. Espectro IR del sólido α -ZrPCoPc



Una banda en 765.23 cm^{-1} correspondiente a la disustitucion 1,2 en el anillo bencénico, una flexión fuera del plano C=CH en 856.76 cm^{-1} y la banda de vibración de tensión C-N en 1189 cm^{-1} correspondiente a la estructura de el ligando ftalocianina. Las bandas de $3283\text{-}3583 \text{ cm}^{-1}$ se muestran angostas, indicando el desplazamiento del agua de hidratación del cobalto por el ligando ftalocianínico el cual se coordina alrededor del metal.

La presencia del complejo metálico CoPc en la matriz α -ZrP se verificó y cuantificó mediante espectroscopía UV-VIS. La figura 14. muestra el espectro electrónico del la CoPc después de disolverlo con ácido sulfúrico concentrado en el cual α -ZrP también es soluble.

Figura 14. Espectro UV-VIS de la ftalocianina de Cobalto (II) en el catalizador a-ZrPCoPc en H₂SO₄ concentrado



El resultado obtenido para este complejo presenta dos bandas de absorción, una en 782 nm correspondiente a la banda β y otra en 425 nm correspondiente a la banda Soret las cuales se han asignado a transiciones entre orbitales $\pi \rightarrow \pi^*$ ⁵¹.

En la tabla 6 se observa que las bandas de absorción del complejo ftalocianina de cobalto (II) sintetizado "in situ" en el a-fosfato de circonio presentan las mismas bandas de absorción que la ftalocianina de cobalto (II) empleada como patrón para cuantificar la cantidad de complejo intercalado. La cantidad de ftalocianina presente en el catalizador a-ZrPCoPc fue de $1,4 \cdot 10^{-4}$ moles por gramo de catalizador.

Tabla 6. Bandas de absorción del los complejos CoPc y a-ZrPCoPc.

Complejo Metálico	Bandas β	Bandas Soret	Solvente
CoPc	782	425	H ₂ SO ₄
a-ZrPCoPc	782	425	H ₂ SO ₄

⁵¹ YENILMEZ, Y. and OKUR, I. "Synthesis and characterization of metal-free and metallophthalocyanines with four pendant naphthoxysubstituents". *En: Polyhedron* Vol. 23 (2004): p. 787-79.

3.2 EVALUACIÓN DEL DESEMPEÑO CATALÍTICO DEL α -ZrPCoPc

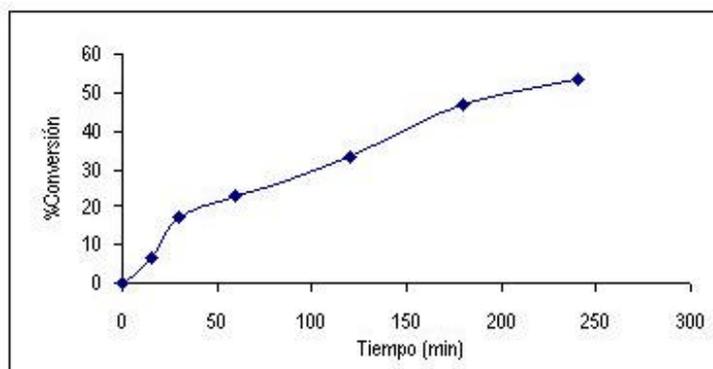
Para evaluar la actividad del catalizador α -ZrPCoPc se realizó la reacción de oxidación de la mezcla de ésteres de ácidos grasos durante 240 min empleando como donador de átomos de oxígeno el ácido m-cloroperbenzoico. Se analizó la conversión de los metil ésteres de ácidos grasos insaturados. La tabla 7 muestra la composición de metil ésteres de ácidos grasos obtenidos al caracterizar por CG-MS los productos de la esterificación del ácido oleico (78%). En el anexo C se presentan los espectros de masas para cada uno de ellos.

Tabla 7. Composición de metil ésteres de ácidos grasos en %p/p

Tiempo de Retención (min)	Composición	No. de Carbonos y posición dobles enlaces	% p/p
5.5	Metil éster del ácido palmítico	16:0	2.52
5.6	Metil éster del ácido palmitoleico	16:1	0.26
6.5	Metil éster del ácido estearico	18:0	1.80
6.7	Metil éster del ácido Oleico	18:1	77.8
6.9	Metil éster del ácido linoleico	18:2	12.1
7.6	Metil éster del ácido araquídico	20:0	0.42
8.0	Metil éster del ácido behénico	22:0	0.37
-	Otros ésteres metílicos de ácidos grasos	-	4.73

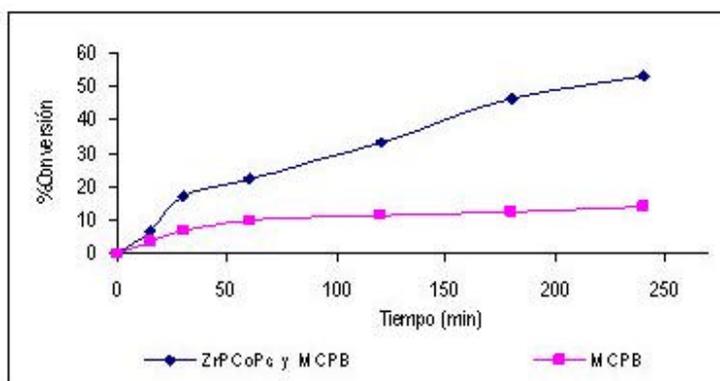
La actividad del catalizador α -ZrPCoPc en la conversión del oleato de metilo en presencia de ácido m-cloroperbenzoico se muestra en la gráfica 1.

Gráfica 1. Actividad del α -ZrPCoPc en la conversión del oleato de metilo en presencia de ácido MCPB



Se puede observar que la conversión del oleato de metilo va aumentando con el tiempo y transcurridos los 240 minutos alcanza una conversión del 51%. Se realizó la reacción de oxidación bajo las mismas condiciones en ausencia a-ZrPCoPc y se observó que la conversión del oleato de metilo es menor. En la gráfica 2. se muestra el porcentaje de conversión del oleato de metilo con y sin catalizador a-ZrPCoPc en presencia de ácido MCPB como donador de oxígeno.

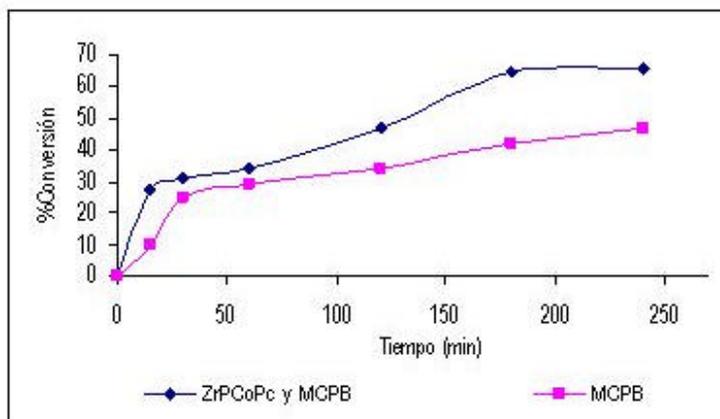
Gráfica 2. Actividad del a-ZrPCoPc y ácido MCPB en la conversión del oleato de metilo comparada al emplear sólo el ácido MCPB



Estos resultados confirman que el catalizador a-ZrPCoPc toma parte en mecanismo de reacción lo cual incrementa la actividad del sistema.

La gráfica 3. muestra la actividad del catalizador a-ZrPCoPc con ácido MCPB en la conversión del linoleato de metilo comparada con la obtenida en el sistema donde sólo se emplea ácido MCPB.

Gráfica 3. Actividad del a-ZrPCoPc y ácido MCPB en la conversión del linoleato de metilo comparada al emplear sólo el ácido MCPB



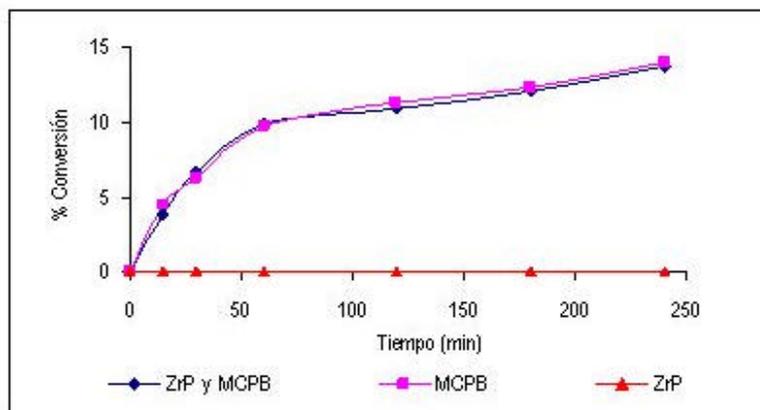
Se puede observar que los valores de conversión del linoleato de metilo al realizar la reacción de oxidación en presencia del catalizador a-ZrPCoPc con ácido MCPB como oxidante son mayores comparados a los obtenidos cuando la reacción se lleva a cabo con sólo ácido MCPB, confirmando una vez más la participación del catalizador a-ZrPCoPc en el proceso catalítico.

Para el metil éster del ácido palmitoleico no se observó conversión, posiblemente a su baja concentración en la mezcla de reacción.

Debido a que se evidencia una participación del catalizador a-ZrPCoPc en la reacción de oxidación, se procedió a estudiar en que contribuyen durante el proceso catalítico el soporte a-ZrP, el a-ZrPCo y la ftalocianina de cobalto (II) libre (CoPc) analizando su actividad en la conversión del oleato de metilo.

Se hizo la reacción de oxidación empleando el a-ZrP con el ácido MCPB como donador de oxígeno y se observó una actividad similar a la obtenida al realizar la reacción con el ácido MCPB en ausencia del catalizador a-ZrPCoPc como se observa en la gráfica 4.

Gráfica 4. Actividad del α -ZrP con y sin ácido MCPB en la conversión del oleato de metilo comparada al emplear sólo el ácido MCPB

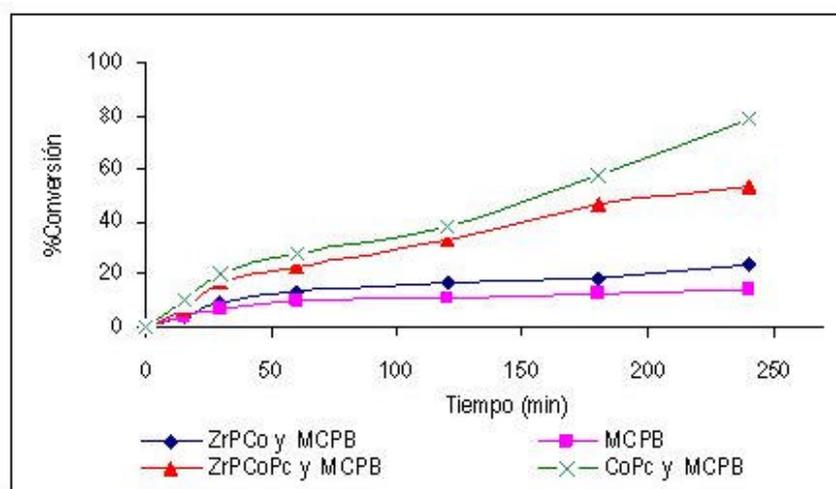


Estos resultados muestran que el soporte no es el responsable de la especie activa que se forma en el proceso de oxidación, es decir no juega un papel catalítico directo. Sin embargo se realizó la reacción con α -ZrP en ausencia de ácido MCPB y no se observó conversión, lo cual confirma que el soporte no es donador de oxígeno.

Para analizar la participación del cobalto en el ciclo catalítico, se llevó a cabo la reacción con el sólido α -ZrPCo y la ftalocianina de cobalto (II) libre (CoPc) en presencia de ácido *m* cloroperbenzoico. Los valores de conversión del oleato de metilo obtenidos con estos sistemas fueron comparados con los observados al realizar la reacción en presencia del catalizador α -ZrPCoPc y ácido MCPB y con los obtenidos al emplear sólo el ácido MCPB.

La gráfica 5. muestra la actividad de los sistemas α -ZrPCoPc, α -ZrPCo y CoPc en presencia de ácido MCPB en la oxidación del oleato de metilo comparada al emplear sólo el ácido MCPB.

Gráfica 5. Actividad de los sistemas α -ZrPCoPc, α -ZrPCo, CoPc y ácido MCPB en la conversión del oleato de metilo comparada al emplear sólo el ácido MCPB



Al comparar la actividad del catalizador α -ZrPCo con la obtenida al realizar la reacción con solo ácido MCPB se puede observar que hay un incremento de la actividad. Este hecho muestra que el cobalto participa en la formación de una especie activa durante el ciclo catalítico.

Al observar la actividad de la ftalocianina de cobalto (II) libre (CoPc) en la conversión del oleato de metilo frente a la obtenida con el catalizador α -ZrPCo y α -ZrPCoPc empleando el ácido MCPB como oxidante se ve manifestada la influencia del ligando ftalocianínico en la formación de la especie activa puesto que hay un incremento en la conversión del oleato de metilo.

Estas diferencias observadas indican que la actividad del sistema de oxidación varía de acuerdo con el ambiente local que rodea al cobalto, evidenciando que tanto para la ftalocianina libre (CoPc) como para la soportada (α -ZrPCoPc) el ligando ftalocianínico le confiere gran densidad electrónica al cobalto favoreciendo un estado de oxidación de alta

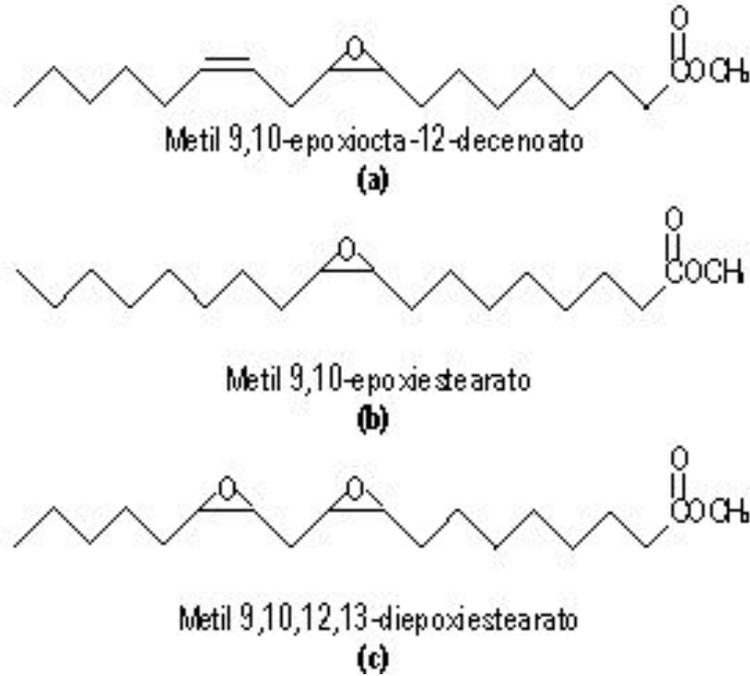
valencia que de acuerdo con predicciones teóricas y experimentales realizadas por Groves y Bruce^{44, 45} con complejos porfirínicos metálicos en presencia del donador de oxígeno el ácido MCPB, correspondería al complejo metal-oxo $\text{PcCo}^{\text{IV}}=\text{O}$ como intermediario responsable de la oxidación, sin embargo, en este trabajo no existen evidencias espectroscópicas que muestren la formación de dicha especie.

Aunque en este trabajo no se indican datos acerca del área superficial y de la porosidad de los catalizadores, las diferencias observadas en la actividad del sistema $\alpha\text{-ZrPCoPc}$ respecto a las obtenidas en el sistema heterogéneo CoPc , se deben a que en este último la cantidad de moléculas de sustrato que son adsorbidas sobre el sólido es mayor debido a que se ve un incremento en el porcentaje de conversión.

Los productos obtenidos fueron identificados por espectrometría de masas. el metil 9,10-epoxi-12-octadecenoato, el metil 9,10,12,13-diepoxiestearato y el metil 9,10-epoxiestearato.

En la figura 15 se muestra que los productos (a) y (c) son debidos a la oxidación del linoleato de metilo y el producto (b) a la oxidación del oleato de metilo.

Figura 15. Productos formados en la reacción de oxidación de la mezcla de metil ésteres de ácidos grasos con ácido MCPB y catalizador α -ZrPCoPc.



La figura 16, 17 y 18 muestra el espectro de masas del Metil 9,10-epoxiocta-12-decenoato, Metil 9,10-epoxiestearato y del Metil 9,10,12,13-diepoxyestearato.

Figura 16. Espectro de masas del Metil 9,10-epoxi-12-octadecenoato

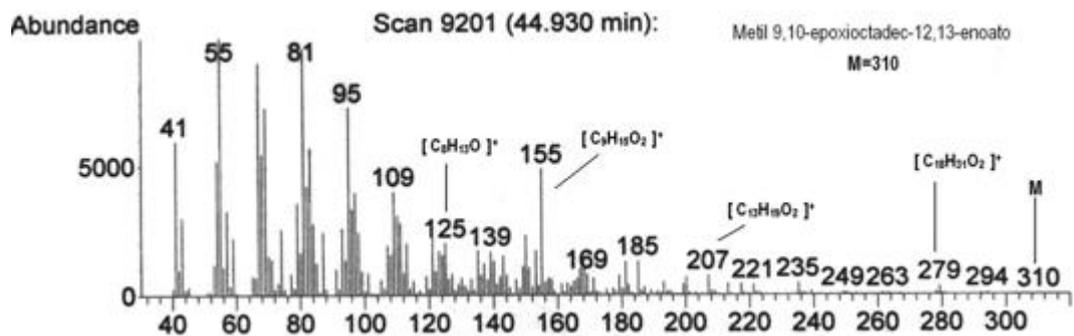


Figura 17. Espectro de masas del Metil 9,10-epoxiestearato

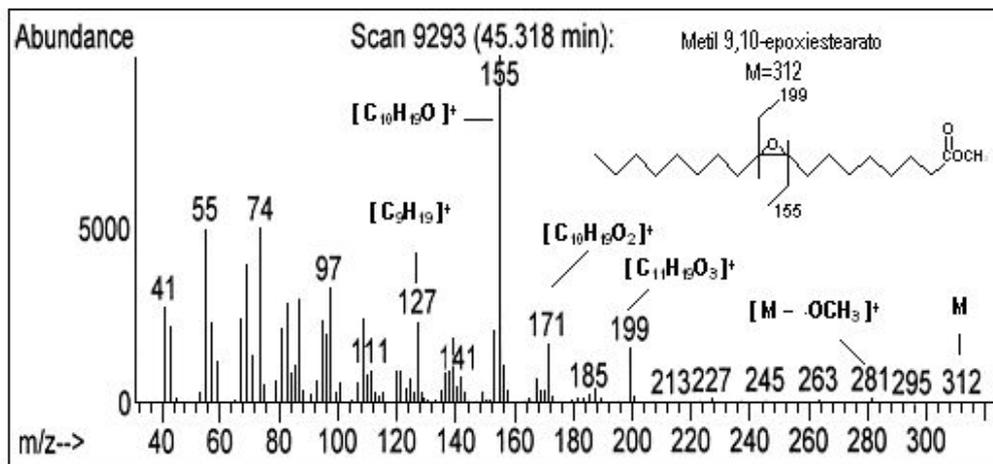
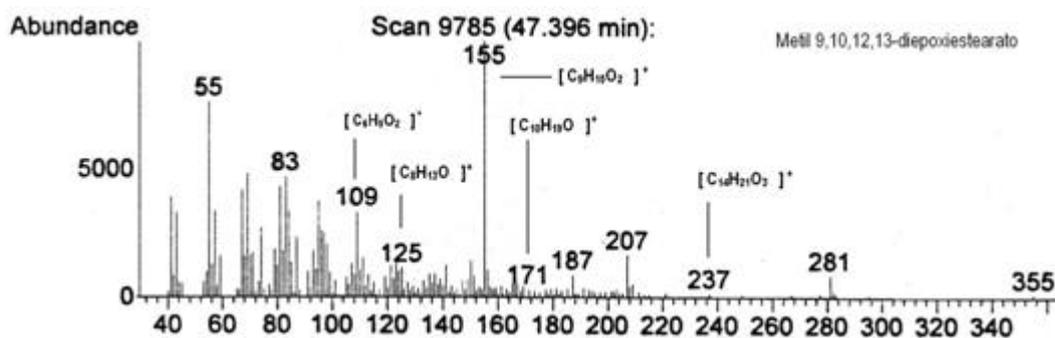
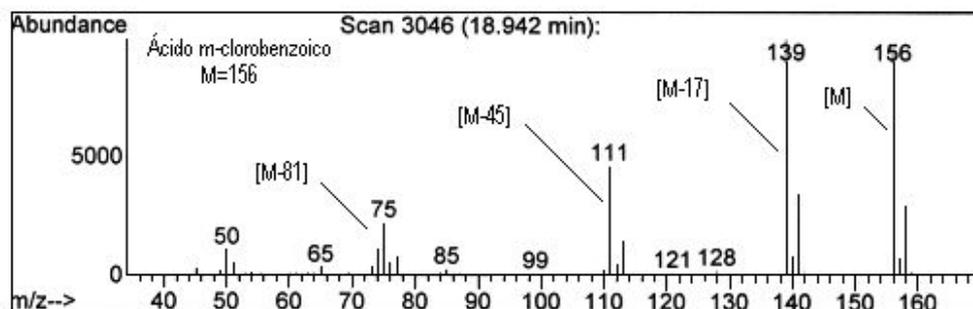


Figura 18. Espectro de masas del Metil 9,10,12,13-diepoxiestearato



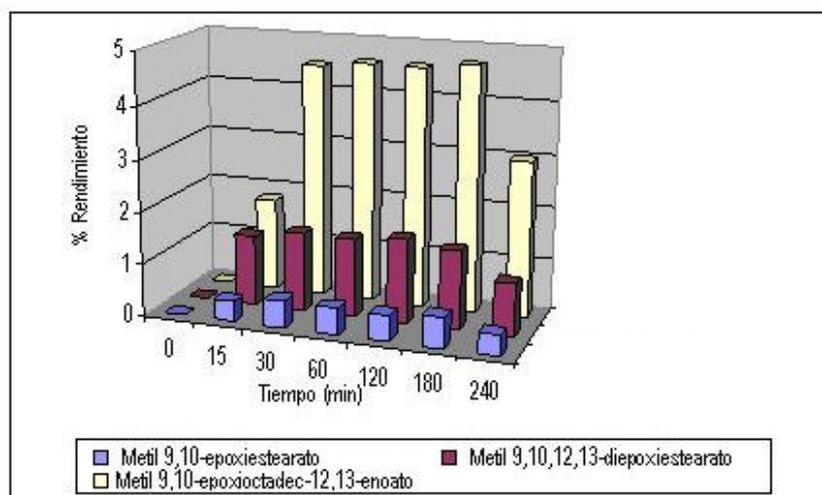
La figura 19 muestra el espectro de masas del ácido m-clorobenzoico confirmando que el ácido m-cloroperbenzoico dona un átomo de oxígeno para la formación de los productos oxigenados siendo a convertido ácido m-clorobenzoico durante al proceso catalítico.

Figura 19. Espectro de masas del ácido m-clorobenzoico



El porcentaje de rendimiento de cada uno de los productos obtenidos al realizar la reacción de oxidación de la mezcla de metil ésteres de ácidos grasos utilizando el α -ZrPCoPc como catalizador y ácido MCPB como donador de átomos de oxígeno se muestra en la gráfica 6.

Gráfica 6. Porcentaje de rendimiento hacia los productos de oxidación de la mezcla de metil ésteres de ácidos grasos con α -ZrPCoPc y MCPB



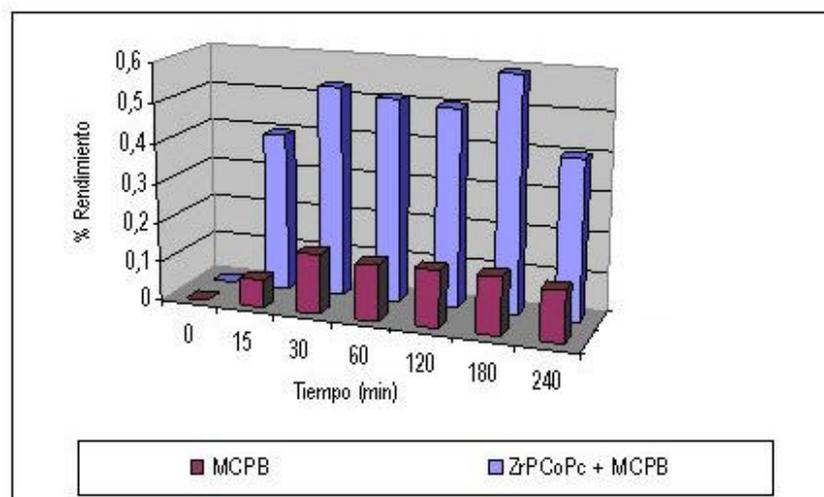
Al analizar los valores de conversión que se obtuvieron para el oleato de metilo se puede observar que el porcentaje de rendimiento del metil 9,10-epoxiestearato es muy bajo. Este resultado indica que el anillo oxirano se rompe debido a las condiciones ácidas del medio

que proporciona el ácido m-clorobenzoico que se genera en la reacción, guiando a la formación de productos de alto peso molecular. Estos productos de alto peso molecular no fueron identificados por CG-MS debido a su baja volatilidad.

En cuanto a los productos de oxidación del linoleato de metilo se puede concluir que también hay formación de productos de alto peso molecular puesto que los rendimientos hacia el metil 9,10-epoxi-12-octadecenoato y hacia el metil 9,10-12,13-diepoxiestearato también fueron bajos.

Se comparó el porcentaje de rendimiento hacia el metil 9,10-epoxi-12-octadecenoato del sistema α -ZrPCoPc y ácido MCPB con los obtenidos al emplear sólo el ácido MCPB como se muestra en la gráfica 7.

Gráfica 7. Porcentaje de rendimiento hacia el metil 9,10-epoxi-12-octadecenoato del sistema α -ZrPCoPc con ácido MCPB comparado al emplear sólo ácido MCPB

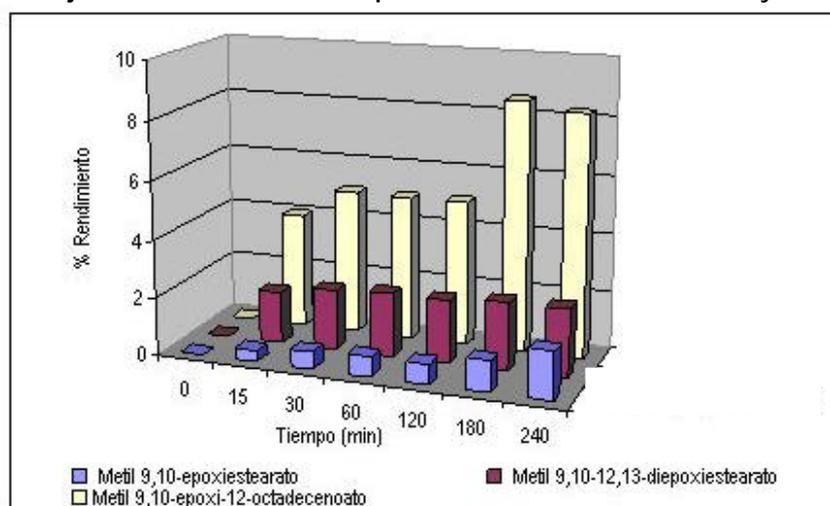


Evidentemente, el catalizador α -ZrPCoPc incrementa la formación del metil 9,10-epoxi-12-octadecenoato, puesto que se puede observar bajos rendimientos cuando se trabaja en ausencia de éste. La diferencia del porcentaje de rendimiento en la reacción en la que sólo

se empleó el ácido MCPB respecto a su conversión indica que también hay formación de productos de alto peso molecular.

La gráfica 8 muestra el porcentaje de rendimiento hacia el metil 9,10-epoxi-12-octadecenoato, metil 9,10-epoxiestearato y el metil 9,10-12,13-diepoxiestearato transcurridos 240 minutos de reacción utilizando CoPc como catalizador y ácido MCPB como donador de átomos de oxígeno.

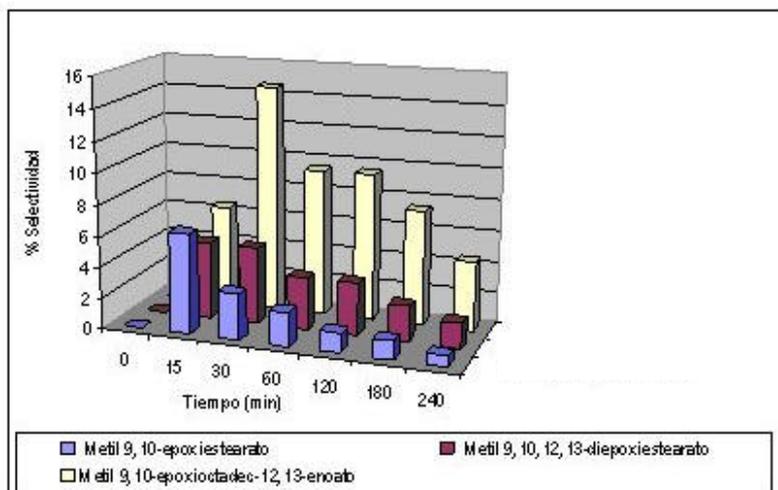
Gráfica 8. Porcentaje de rendimiento hacia los productos de oxidación con PcCo y MCPB



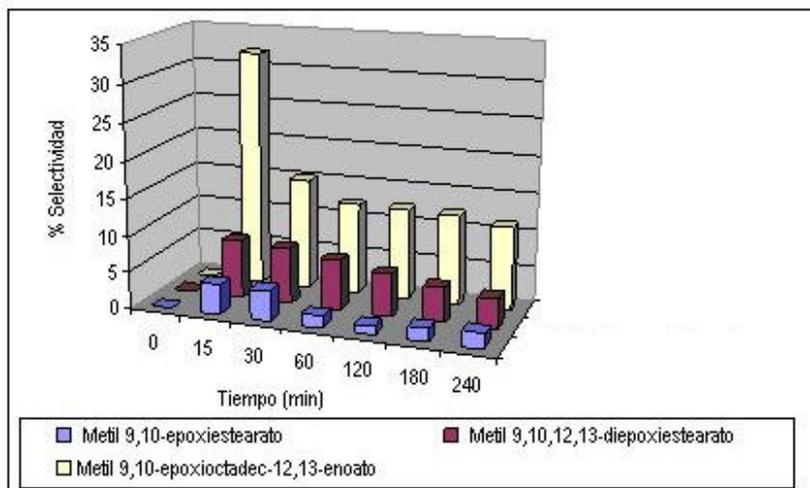
Estos resultados indican que al emplear ftalocianina de cobalto (II) se observa la formación predominante de metil 9,10-epoxi-12-octadecenoato. Al igual que con el catalizador α -ZrPCoPc, la diferencia respecto al porcentaje de conversión también se atribuye a la formación de productos de alto peso molecular.

La gráfica 9 y 10 muestra el porcentaje de selectividad de cada uno de los productos transcurridos 240 minutos de reacción utilizando α -ZrPCoPc y CoPc con ácido MCPB respectivamente.

Gráfica 9. Porcentaje de selectividad hacia los productos de oxidación de la mezcla de metil ésteres de ácidos grasos con α -ZrPCoPc y MCPB



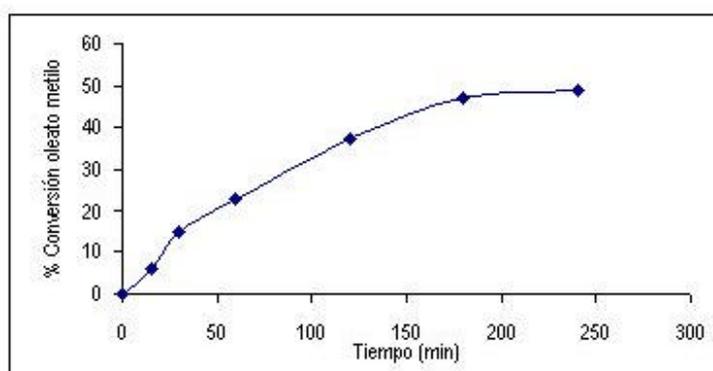
Gráfica 10. Porcentaje de selectividad hacia los productos de oxidación con PcCo y MCPB



Estos resultados indican que la selectividad hacia los productos identificados es mayor al inicio de la reacción y se observa una disminución de la selectividad por la ruptura del anillo oxirano y la formación de productos de alto peso molecular.

Los resultados al realizar la prueba cualitativa para determinar la presencia de radicales acilperoxi en la reacción de oxidación del oleato de metilo con ácido m-cloroperbenzoico, catalizador a-ZrPCoPc y la N-fenil-1-naftilamina como inhibidor de radicales se muestran en la gráfica 11.

Gráfica 11. Actividad del a-ZrPCoPc en la conversión del oleato de metilo en presencia de ácido MCPB e inhibidor de radicales N-fenil-1-naftilamina



Se puede observar que actividad del catalizador a-ZrPCoPc en la conversión del oleato de metilo permanece igual, indicando que no hay participación de radicales en el proceso catalítico.

4. CONCLUSIONES

- El catalizador a-ZrPCoPc, a-ZrPCo y CoPc es capaz de transferir un átomo de oxígeno del ácido m-cloroperbenzoico al doble enlace del metil éster del ácido oleico en condiciones suaves de presión y temperatura a través de una especie más activa
- Las diferencias en la actividades obtenidas para los sistemas catalíticos a-ZrPCo, a-ZrPCoPc y CoPc en la reacción de oxidación con ácido m-cloroperbenzoico como oxidante muestran que dicha actividad está determinada por el ambiente local en el que se encuentre el cobalto.
- El a-ZrP no es un sólido donador de átomos de oxígeno.
- En la reacción de oxidación de la mezcla de metil ésteres de ácidos grasos al emplear el catalizador a-ZrPCoPc con el ácido m-cloroperbenzoico como oxidante no hay participación de radicales, puesto que al llevar a cabo la reacción en presencia del inhibidor N-fenil-1-naftilamina no se detuvo el curso de la reacción, el mecanismo es a través de un proceso concertado.
- En todos los sistemas catalíticos se obtuvo un alto porcentaje de rendimiento hacia productos de alto peso molecular indicando la formación del epóxido y la posterior ruptura del anillo oxirano.

5. RECOMENDACIONES

- Para la identificación de los productos de alto peso molecular es recomendable utilizar cromatografía de permeación en gel y resonancia magnética nuclear para la caracterización adecuada de éstos.
- Se recomienda realizar el seguimiento de la reacción de oxidación por un tiempo más prolongado cuando se emplee ftalocianina libre para determinar el tiempo que mantiene su actividad.
- Estudiar la reacción de oxidación empleando el catalizador α -ZrPCoPc y otros donadores de oxígeno.

BIBLIOGRAFÍA

ACHAR, B. N. and LOKESH, K.S. "Studies on phthalocyanine sheet polymers". En: *J. of Organometallic Chemistry* Vol. 689 (2004); p. 2601-2607.

AGUIRRE, Fernando. Síntesis y caracterización de sistemas catalíticos tetrafenilporfirinas de Co, Fe y Mn encapsuladas en a-fosfato de circonio para oxidación del ciclohexeno. Tesis. Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia (1995).

ALBERTI, G. and TORRACA, E. En: *J. Inorg. Nucl. Chem.* Vol. 30 (1968); p. 317.

AOCS Official Method Ce 2-66. "Preparation of methyl Esters of Long-Chain Fatty Acids; p. 1-3.

AVETIK, R. "Metal-Organic magnetic materials based on cobalt phthalocyanine and possibilities of their application in medicine". En: *J. of Magnetism and Magnetic Materials* Vol. 194 (1999); p. 16-21.

BANFI, Stefano; CAVAZZINI, Marco; POZZI, Gianluca; BARKANOVA, Svetlana and KALIGA, Oleg. "Kinetic studies on the interactions of manganese-porphyrins with peracetic acid. Part 1. Epoxidation of alkenes and hydroxylation of aromatic rings". En: *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* Vol. 2 (2000); p. 871-877.

BELLEZA, Francesca. "Zirconium Phosphate and Modified Zirconium Phosphanates as Supports of Lipase. Preparation of the Composites and Activity of Supported Enzymes. En: *Langmuir* Vol. 18 (2002); p. 8737-8742.

BRAUN, A. and TCHENIA, C. En: *J. Deut. Chem.* Vol. 40 (1907); p. 2709-2710.

CAMBLORE, M.; CORMA, A. and ESTEVE, P. "Epoxidation of unsaturated fatty esters over large-pore Ti-containing molecular sieves as catalysts: important role of the hydrophobic-hydrophilic properties of the molecular sieve". En: *Chem. Commun.* (1997); p.795-796.

CHOU, Tse-Chuan and LEE, Shan-Van. "Epoxidation of oleic acid in the presence of benzaldehyde using cobalt(II) tetraphenylporphyrin as catalyst". En: *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol. 36 (1997); p. 1485-1490.

CLEARFIELD, A. and SMITH, D. "The Crystallography and Structure of α -Zirconium Bis(monohydrogen orthophosphate) Monohydrate". En: *Inorg. Chem.* Vol. 8 (1968); p. 431-436.

CLEARFIELD, A. and SMITH, David. "The Crystallography and Structure of α -Zirconium Bis(monohydrogen orthophosphate) Monohydrate". En: *Inorg. Chem.* Vol. 8 (1969); p. 431-435.

CUNNINGHAM, Ian. "Kinetic and mechanism of the hydrogen peroxide oxidation of a pentafluorophenyl-substituted iron(III) porphyrin". En: *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* Vol. 2 (1999); p. 2133-2139.

DINES, Martín and DIGIACOMO, Peter. "Derivatized Lamellar Phosphates and Phosphonates of M(IV) Ions". En: *Inorg. Chem.* Vol. 20 (1981); p. 92-97.

EVANS, Steven. "The oxidation of ethylbenzene by dioxygen catalysed by supported iron porphyrins derived from iron (III) tetrakis(pentafluorophenyl)porphyrin". En: *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* Vol. 2 (2001); p. 174-180.

GROOTBOOM, Natasha and NYOKONG, Tebello. "Iron perchlorophthalocyanine and tetrasulfophthalocyanine catalyzed oxidation of cyclohexane using hydrogen peroxide, chloroperoxybenzoic acid and tert-butylhydroperoxide as oxidants". En: *J. Molecular Catalysis A: Chemical* Vol. 179 (2002); p. 113-123.

GROVES, Jhon and WATANABE, Yoshihito. "Reactive Iron Porphyrin Derivates Related to the Catalytic Cycles of Cytochrome P-450 and Peroxidase. Studies of the Mechanism of Oxygen Activation". En: *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 110 (1988); p. 8443-8452.

GUIDOTTI, M.; RAVASIO, N.; GIANOTTI, E.; MARCHESE, L. and COLUCCIA, S. "Heterogeneous catalytic epoxidation of fatty acid methyl esters on titanium-grafted silicas". En: *Green Chemistry* Vol. 5 (2003); p. 421-424.

HATTORI, T. "Acidity of crystalline Zirconium Phosphate". En: *Inorg. Nucl. Chem.* Vol. 40 (1977); p. 1107-1111.

HOPPE, Rainer and ALBERTI, Giulio. "Intercalation of Dyes in Layered Zirconium Phosphate. Preparation and Spectroscopic Characterization of α -Zirconium Phosphanates Crystal Violet Compounds" En: *Langmuir* Vol. 13 (1977); p. 7252-7257.

JCPDS Internacional Center for Diffraction Data (1997)

KIM, Hyuk-Nyun. "Characterization of Zirconium Phosphate/Polication thin Films grown by Sequential Adsorption Reactions". En: *Chem. Mater.* Vol. 9 (1997); p. 1414-1421.

KNOTHE, Gerhard. Recent Developments in the Synthesis of Fatty Acid Derivatives. AOCS Press, Illinois, USA. (1999); p. 128.

KOZHEVNIKOV, I.V.; MULDER, G.P. and OOSTWAL, M.G. "Epoxidation of oleic acid catalyzed by peroxy phosphotungstate in a two-phase system". En: *J. Molecular Catalysis A: Chemical* Vol.134 (1998); p. 223-228.

KUMAR, G.A. and GIN, J. "NIR o UV absorption spectra and the optical constants of phthalocyanine in glassy medium". En: *Espectrochimica Acta* Vol. 59 (2003); p. 1-11.

MARTINEZ, A.; CANOS, P. and CIUDAD, E. "Procedimiento y catalizadores para la obtención de epóxidos y derivados hidroxilados de ácidos y ésteres de ácidos grasos". En: *ES 2,126,485 A1*(1999); p. 1-5.

NAIK, Rajan; JOSHI, Padmakar and DESHPANDE, Rajesh. "Polymer encapsulation of metallophthalocyanines: efficient catalysts for aerobic oxidation of alcohols". En: *Catalysis Commun.* Vol. 5 (2004); p. 195-198.

NAM, Wbnwoo; KIM, Hyo and VALENTINE, Joan. "Metal Complex-Catalyzed Epoxidation of Olefins by Dioxygen with Co-Oxidation of Aldehydes. A Mechanistic Study". En: *Inor. Chem.* Vol. 35 (1996); p. 1045-1049.

NIÑO, M. E.; GIRALDO, S. and PÁEZ, E. "Olefin oxidation with dioxygen catalyzed by porphyrins and phthalocyanines intercalated in zirconium phosphate". En: *J. Molecular Catalysis A: Chemical* Vol. 219 (2001);p. 1-13.

NIÑO, M., GIRALDO, S., BARRAULT, J. y PAEZ, E. "Catalizadores biomiméticos para la epoxidación selectiva de olefinas". En: XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis" (2004); p.68.

ORELLANA-COCA, Cecilia. "Analysis of fatty acid epoxidation by high performance liquid chromatography coupled with evaporative light scattering detection and mass spectrometry". En: *Chemistry and Physics of Lipids* Vol 1 (2005); p.1-11.

ORTEGA, Juan y BLANCO, Manuel. Identificación de Compuestos Orgánicos por Espectroscopia IR. Madrid, ESPAÑA. (1982); p. 62-75.

OSTOVIC, D. and BRUICE, C. "Mechanism of Alkene Epoxidation by Iron, Chromium, and Manganese Higher Valent Oxo-Metalloporphyrins". En: *Acc. Chem. Res.* Vol 25 (1992); p. 314.

PHILIP, Rudolf and CLEARFIELD, A. "X-ray Powder Structure and Rietveld Refinement of the Monosodium-Exchanged Monohydrate of α -Zirconium Phosphate $Zr(NaPO_4)(HPO_4)_4 \cdot H_2O$ ". En: *Inorg. Chem.* Vol. 28 (1989); p. 1706-1710.

PIAZZA, George; NUÑEZ, Alberto and FOGLIA, Thomas. "Epoxidation of fatty acids, fatty methyl esters, and alkenes by immobilized oat seed peroxygenase". En: *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* Vol. 21 (2003); p. 143–151.

POOJARY, Damodara and CLEARFIELD, Abraham. "Crystal Structure of Sodium Zirconium Phosphate, $Zr_2(NaPO_4)_4 \cdot 6H_2O$, from X-ray Powder Difracción Data". En: *Inorg. Chem.* Vol. 33 (1994); p. 3685-3688.

SAFARI, Nasser and BAHARAN, Farzad. "Cytochrome P-450 model reactions: a kinetic study of epoxidation of alkenes by iron phthalocyanine". En: *J. Molecular Catalysis A: Chemical* Vol. 171 (2001); p. 115-121.

SEGAWA, K., KURUSU, Y., NAKAJIMA, Y. and KINOSHITA, M. "Characterization of Crystalline Zirconium Phosphates and Their Isomerization Activities". En: *J. of Catalysis* Vol. 94 (1985); p. 491-500.

SEHLOTLO, Nthapo; and NYOKONG, Tebello. "Catalytic activity of iron and cobalt phthalocyanine complexes towards the oxidation of cyclohexene using tert-butylhydroperoxide and chloroperoxybenzoic acid". En: *J. Molecular Catalysis A: Chemical* Vol. 209 (2004); p. 51-57.

SOBCZAK, Jaroslaw. and ZIÓLKOWSKI, Józef. "Molybdenum complex-catalysed epoxidation of unsaturated fatty acids by organic hydroperoxides". En: *J. Applied Catalysis A: General* Vol. 248 (2003); p. 261-268.

SPITELLER, Peter; KERN, Werner and REINER, Josef. "Aldehydic lipid peroxidation products derived from linoleic acid". En: *Biochimica et Biophysica Acta* Vol 1531 (2001); p. 188-208.

TACKLEY, Daniel and DENT, Geoffrey. "Phthalocyanines Structure and Vibrations". En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol. 3 (2001); p. 1419-1426.

THOMAS, Arthur and MOSER, Frank. The Phthalocyanine Manufacture and Applications. Vol. 2. CRC Press, Florida (1983); p. 59, 97, 119, 128.

TROBAJO, Camino. "On the synthesis of α -Zirconium Phosphate". En: *Chem. Mater.* Vol. 12 (2000); p. 1787-1790.

TROUP, M. and CLEARFIELD, A. "On the Mechanism of Ion Exchange in Zirconium Phosphates. 20. Refinement of the Crystal Structure of α -Zirconium Phosphate". En: *Inorg. Chem.* Vol. 16 (1977); p. 3311-3314.

XUEBING, Ma. and XIANG, Kai. "Synthesis of the Novel layered amorphous Crystalline Zirconium phosphate-phosphonates $Zr(HPO_4)[O_3PCH_2N(CH_2CH_2)_2O] \cdot nH_2O$, $Zr(HPO_4)[O_3PCH_2N(CH_2CO_2H)_2] \cdot nH_2O$, zirconium phosphonates $Zr[(O_3PCH_2)NCH_2CO_2H] \cdot nH_2O$ and the catalytic activities of their palladium complexes in hydrogenation". En: *J. Molecular Catalysis A: Chemical* Vol. 208 (2004); p. 129-133.

YAMABE, Shinichi; KONDOU, Chisako and MINATO, Tsutomu. "A Theoretical Study of the Epoxidation of Olefins by Peracids". En: *J. Org. Chem.* Vol. 61 (1996); p. 616-620.

YAQUIN F. and TAO W. "Fabrication of a covalently attached multilayer film electrode containing cobalt phthalocyanine and its application as potentiometry sensor of iodide ion". En: *Analtica Chimica Acta* Vol. 455 (2002); p. 61-68.

YAZUBA.. En: *Catal. Today* Vol. 17 (1993); p. 31-40

YENILMEZ, Y. and OKUR, I. "Synthesis and characterization of metal-free and metallophthalocyanines with four pendant naphthoxy-substituents". En: *Polyhedron* Vol 23 (2004); p. 787-79.

YOSHIMOTO, S.; TADA, A. and SUTO, K. "In Situ Scanning Tunneling Microscopy of Molecular Assemblies of Cobalt(II)- and Copper(II)-Coordinated Tetraphenyl Porphine and Phthalocyanine on Au" En: *Langmuir* Vol. 20 (2004); p. 3159-3165.

ANEXO A

Tabla 1. Principales señales obtenidas por difracción de Rayos X del sólido α -ZrP

2θ (°)	d (Å)	Intensidad
11.645	7.5927	415
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 2. Principales señales obtenidas por difracción de Rayos X del sólido a-ZrPCo

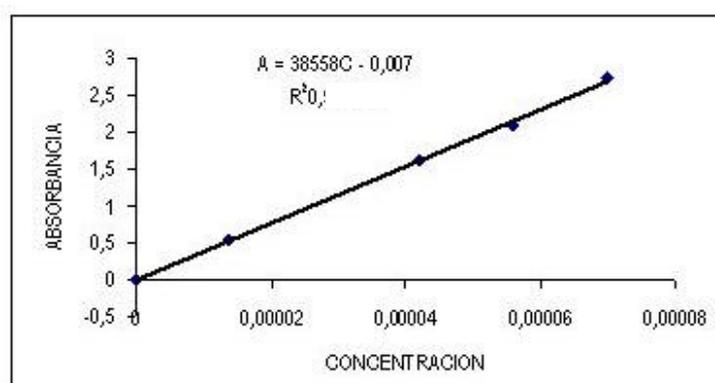
2 θ (°)	d (Å)	Intensidad
<u>9.207</u>	<u>9.5976</u>	<u>376</u>
11.238	7.8669	23
13.258	6.6727	17
18.533	4.7836	289
19.415	4.5682	97
20.217	4.3887	147
21.645	4.1023	183
22.352	3.9742	65
23.662	3.7570	1
24.978	3.5619	56
27.310	3.2629	59
28.282	3.1529	148
30.415	2.9365	3
31.296	2.8558	2
31.942	2.7995	35
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 3. Principales señales obtenidas por difracción de Rayos X del sólido a-ZrPCoPc

2 θ (°)	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

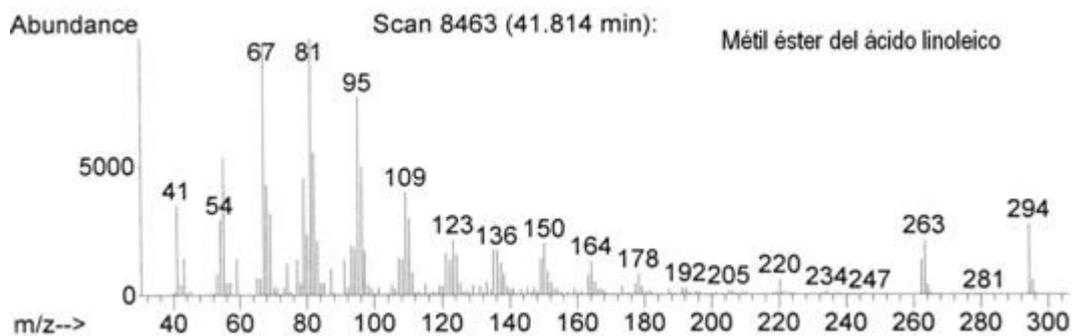
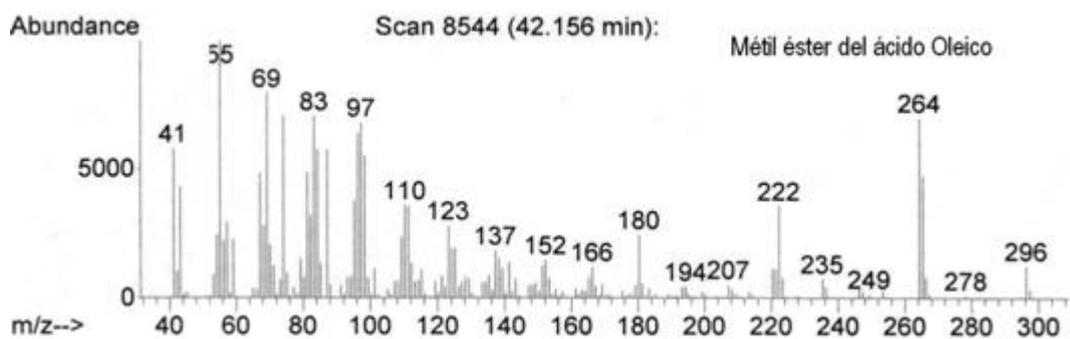
ANEXO B

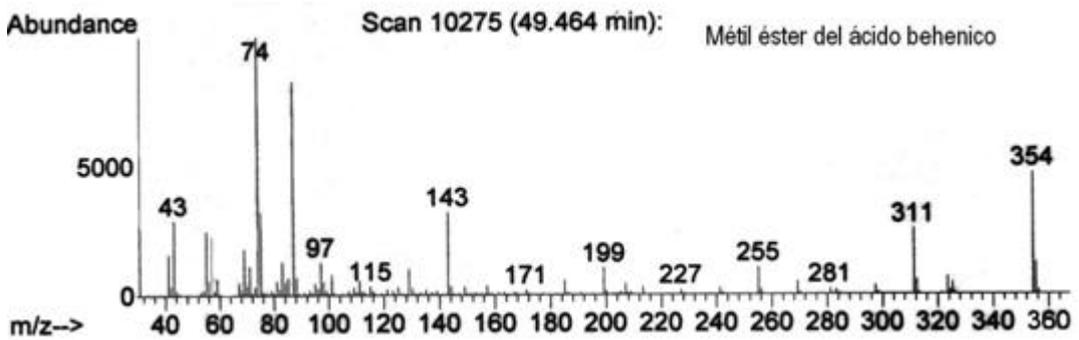
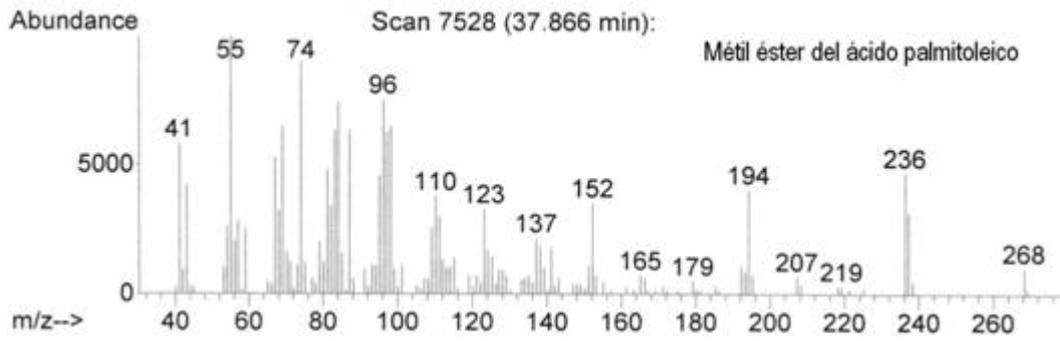
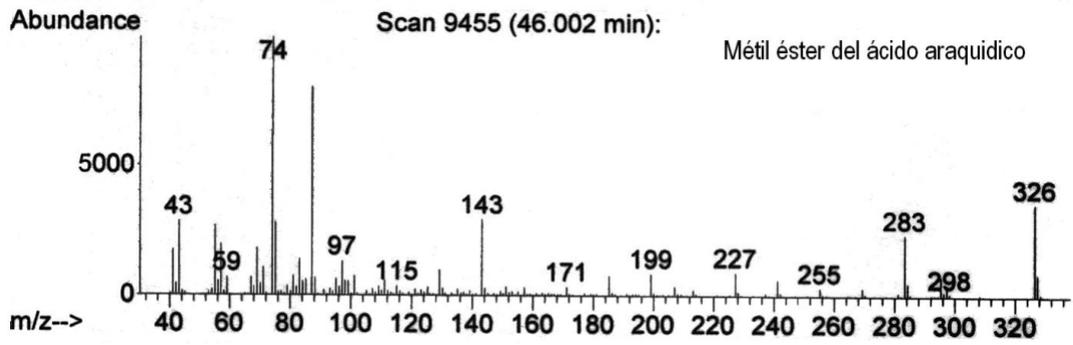
Curva de Calibración obtenida por UV-VIS para la cuantificación del complejo ftalocianínico CoPc intercalada en α -ZrP

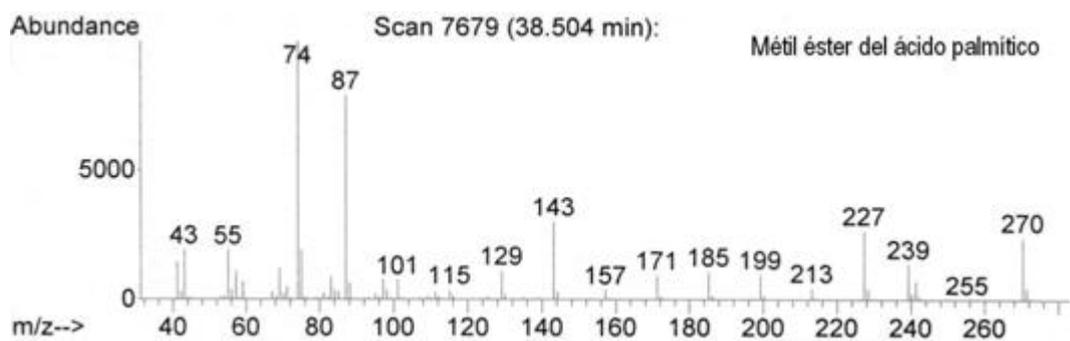
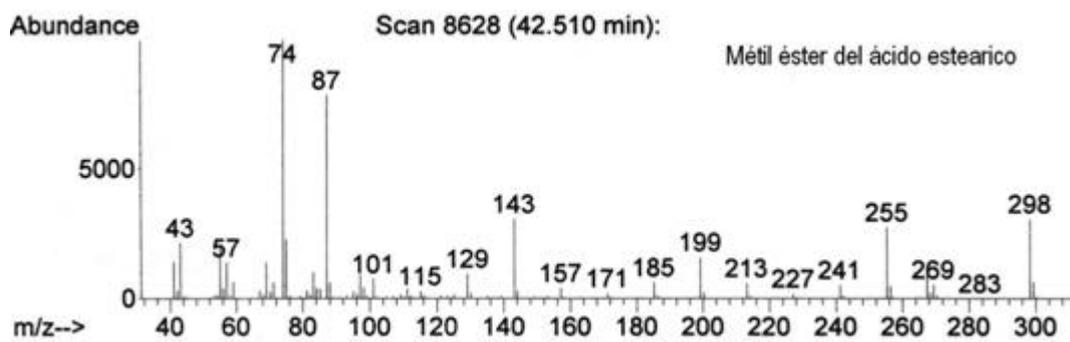


ANEXO C

ESPECTROS DE MASAS DEL LOS PRODUCTOS DE LA ESTERIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS GRASOS

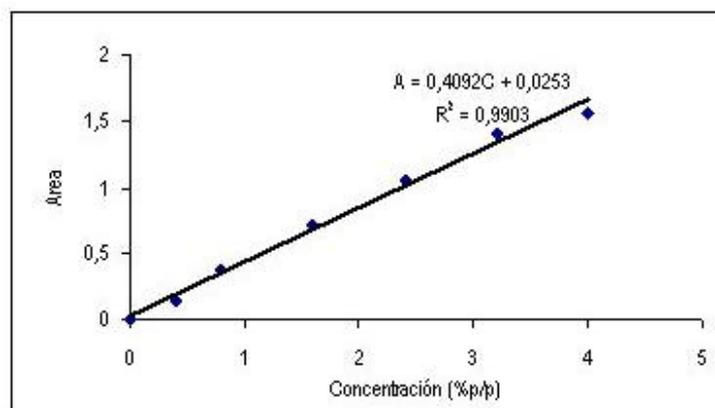






ANEXO D

CURVA DE CALIBRACIÓN DEL OLEATO DE METILO



CURVA DE CALIBRACIÓN PARA LOS PRODUCTOS IDENTIFICADOS

