



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

ACTIVACIÓN DE CO<sub>2</sub> CON CATALIZADORES DE Fe

**TESIS**

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

Q. Carla Tamara Jurado Vázquez

Dr. Juventino García Alejandre  
FACULTAD DE QUÍMICA

Méxic. Cd. Mx. Agosto 2017



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Jurado asignado

Presidente Dr. Anatoly Yatsimirsky Facultad de Química, UNAM

Vocal Dra. Veronica García Montalvo Instituto de Química, UNAM

Vocal Dr. Ivan Castillo Pérez Instituto de Química, UNAM

Vocal Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides UAEH

Secretario Dr. Ilich Argel Ibarra Alvarado Instituto de Inv. en Materiales, UNAM

El presente trabajo se realizó bajo la asesoría del Dr. Juventino García Alejandre en el Laboratorio 304 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Mx., 04510, México

## **Agradecimientos**

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a su Facultad de Química por la formación académica y cultural que me han brindado.

Al Dr. Juventino García por sus enseñanzas y su dedicación para la elaboración del presente trabajo de tesis.

Al financiamiento económico DGAPA-PAPIIT con número de proyecto 202516, CONACyT con el proyecto 178265 y al programa de apoyo a la investigación y el posgrado (PAIP) de la Facultad de Química.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la UNAM y al CONACyT por el otorgamiento de la beca nacional para estudios de maestría con número de becario 583731.

A mis padres Ma. Rosalía Vázquez y Carlos Jurado y a mis hermanos Ledya Jurado y Carlos Jurado porque el cariño y apoyo que siempre me han brindado.

A mis amigos Q. Laura Flores, M. en C. Jorge Garduño, Dra. Nahury Castellanos, Q. Alonso García, Q. Alfredo Rodríguez, M. en C. Nora Pérez, Lic. Alejandra Reynoso y Lic. Judith Acevedo.

A mi madrina Soledad Vázquez, por su apoyo incondicional.

A mis compañeros y amigos del Laboratorio 304.

Durante su desarrollo, este trabajo se presentó en el evento académico:

- 253rd American Chemical Society National Meeting & Exposition, que se llevó a cabo del 2-6 de abril de 2017 en San Francisco California, EE.UU.  
Presentación de cartel: “Carbon dioxide hydrosilylation catalyzed by iron”

## Abreviaturas

atm	Atmósfera
CG-EM	Cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas
dbu	1,8-diazobicyclo[5,4,0]undeca-7-ene
Et	Etilo
EtOH	Etanol
FTBA	Fluoruro de tetrabutil amonio
h	Horas
HOMO	(Highest Occupied Molecular Orbital) orbital molecular más alto ocupado
LUMO	(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) Orbital molecular más bajo desocupado
M	Metal
M-E	Enlace metal-elemento
Me	Metilo
MeOH	Metanol
n.d.	No detectado
nm	Nanómetro
NPs	Nanopartículas
Ph	Fenilo
ppm	Partes por millón
psi	(pounds-force per square inch) libra-fuerza por pulgada cuadrada

RMN	Resonancia magnética nuclear
t	Tonelada
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
THF	Tetrahidrofurano
tol	Tolueno
$\eta$	Hapticidad
$\mu$	Ligante puente
$\kappa$	Coordinación a un hetero átomo

## Índice

1. Introducción .....	1
2. Antecedentes .....	5
2.1. Características generales del CO <sub>2</sub> .....	6
2.1.1. Estructura y propiedades .....	6
2.1.2. Coordinación del dióxido de carbono a centros metálicos .....	8
2.2. Reactividad del CO <sub>2</sub> frente a metales de transición .....	11
2.3. Potenciales usos del CO <sub>2</sub> como bloque de construcción C1 de moléculas orgánicas .....	13
2.4. Hidrogenación de CO <sub>2</sub> .....	14
2.5. Síntesis de ureas a partir de CO <sub>2</sub> .....	17
2.6. Acoplamiento de CO <sub>2</sub> y olefinas .....	20
2.7. Nanopartículas metálicas .....	23
2.7.1. Métodos de síntesis de nanopartículas metálicas .....	24
2.7.2. Estabilización de nanopartículas metálicas .....	27
2.8. Activación de CO <sub>2</sub> con Fe .....	28
2.9. Estudios de activación de CO <sub>2</sub> en el grupo de investigación .....	31
3. Objetivos .....	36
4. Hipótesis .....	38
5. Resultados y discusión .....	40
5.1. Activación de dióxido de carbono con Et <sub>3</sub> SiH .....	41
5.1.1. Optimización de las condiciones de reacción .....	41

5.1.2. Caracterización de la reacción e identificación de la especie catalíticamente activa .....	47
5.1.3. Propuesta mecanística .....	50
5.1.4. Participación y liberación controlada del promotor en el medio de reacción .....	52
5.1.5. Reacción de hidrosililación de CO <sub>2</sub> en agua .....	56
5.1.6. Reciclado del catalizador .....	56
5.2. Uso de CO <sub>2</sub> como bloque de construcción C1 de moléculas orgánicas .....	58
6. Conclusiones .....	64
7. Sección experimental .....	67
7.1. Procedimiento general de preparación de las reacciones de reducción de dióxido de carbono en presencia de Et <sub>3</sub> SiH y FTBA .....	69
7.2. Procedimiento para realizar el aislamiento y caracterización de la especie catalíticamente activa (NPs) .....	70
7.3. Procedimiento para llevar a cabo las reacciones de liberación controlada del promotor en el medio de reacción.....	70
7.4. Procedimiento general para llevar a cabo la activación de dióxido de carbono en presencia de aminas para la formación de ureas a presiones mayores a la atmosférica .....	72
7.5. Procedimiento general para llevar a cabo la activación de dióxido de carbono en presencia de aminas para la formación	

de ureas a presión atmosférica .....	72
7.6. Procedimiento general para llevar acabo la activación de dióxido de carbono en presencia de aminas para la formación de ureas a condiciones neat .....	74
8. Referencias .....	75
9. Anexos .....	81

# 1. Introducción

## 1. Introducción

La concentración de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) en la atmósfera ha ido en incremento en los últimos años, principalmente por la quema de combustibles fósiles. Siendo esto una problemática de interés científico y político, ya que el  $\text{CO}_2$  es un gas de efecto invernadero y su alta concentración en la atmósfera está directamente relacionada con el sobrecalentamiento global.<sup>1</sup>

Pese a los esfuerzos de algunos gobiernos para reducir la concentración de este gas en la atmósfera, esto no ha sido posible debido a la creciente necesidad humana de energéticos, y por el contrario anualmente se reportan concentraciones más altas (406.17 ppm abril 2017).<sup>2</sup>

Por este motivo, el esfuerzo científico se centra en la captura y desarrollo de medidas eficaces para tratar las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera, generando materiales de interés industrial y combustibles. Adicionalmente el  $\text{CO}_2$  es una fuente de carbono C1 seguro, abundante, no tóxico, barato y renovable, el cual puede sustituir reactivos nocivos como el CO y el fosgeno. En la actualidad gran parte de los productos químicos industriales provienen de recursos fósiles como petróleo, carbono o gas natural, los cuales no son renovables, por lo que se prevé que un futuro el dióxido de carbono será una de las fuentes de carbono más abundantes. Satisfaciendo de esta manera la creciente demanda de energéticos y materiales, cerrando de esta manera el ciclo de carbono antropogénico.<sup>3</sup>

Debido a la alta estabilidad termodinámica y cinética del dióxido de carbono es necesario el uso de catalizadores altamente activos, por lo que la investigación en

esta área se ha centrado en el desarrollo de catalizadores de alto rendimiento. El uso de catalizadores heterogéneos es poco atractivo debido a que típicamente se requiere el uso de altas temperaturas y presiones para llevar a cabo la conversión del CO<sub>2</sub>, siendo los catalizadores homogéneos los que operan a condiciones más suaves de presión y temperatura.<sup>4</sup>

Una de las metodologías más prometedoras para la transformación del dióxido de carbono en compuestos orgánicos de alto valor agregado es el uso de catalizadores homogéneos con metales de transición. Pese a las mejoras de los últimos años, los costos de los catalizadores para la activación del dióxido de carbono a nivel industrial siguen siendo demasiado altos, debido en gran parte a que estos catalizadores utilizan metales costosos, poco abundantes y altamente tóxicos como rutenio, rodio, paladio o iridio.

La catálisis sostenible es un concepto emergente que tiene por objetivo el desarrollo de vías catalíticas ambientalmente benignas y rentables para la generación de productos de interés químico, este enfoque involucra el uso de complejos metálicos formados por metales abundantes, baratos, amigables con el medio ambiente y no tóxicos; como magnesio, hierro, cobre y zinc.<sup>5</sup>

De las posibles transformaciones del CO<sub>2</sub> a productos químicos C1 o superior, las reacciones de mayor interés, en términos de balance energético, comportamiento del catalizador y su reutilización son:

- Reducción de CO<sub>2</sub> a CO.
- Hidrogenación del CO<sub>2</sub>, obteniendo formiatos, metanol o metano.
- Formación de policarbonato.

Las reacciones de hidrogenación son particularmente atractivas, debido a que los productos son significativamente más reactivos que el dióxido de carbono, y pueden ser utilizados como combustibles. Actualmente la investigación en este tipo de transformación se centra en sustituir el H<sub>2</sub> (g) el cual es un reactivo poco deseado debido a su alta reactividad y difícil manipulación, por el uso fuentes alternativas de hidrógeno como alcoholes o hidruros.<sup>6</sup>

Hoy en día el uso principal del dióxido de carbono como materia prima, se centra en la producción de urea, alrededor de 105 millones de toneladas de dióxido de carbono son utilizadas anualmente, a través de un proceso que se lleva acabo a altas temperaturas (200°C) y altas presiones (200 Bar).<sup>7</sup>

En el presente trabajo de tesis se presenta un estudio sobre el uso de una especie comercialmente disponible de hierro ([Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>]) como catalizador en distintos procesos de activación de CO<sub>2</sub>, como la hidrosililación del dióxido de carbono para obtener formiatos o la formación de ureas a partir de aminas primarias.

## **2. Antecedentes**

## 2. Antecedentes

### 2.1. Características generales del CO<sub>2</sub>

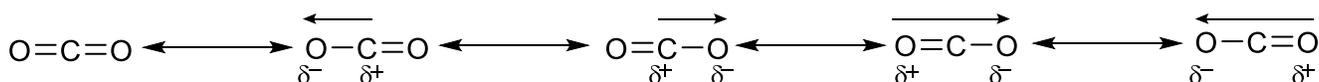
#### 2.1.1. Estructura y propiedades

El dióxido de carbono es una de las moléculas más estables y más conocidas en la vida diaria, en general es un producto final de muchas reacciones como la combustión de compuestos orgánicos o del metabolismo de algunos sistemas biológicos. Forma parte de la composición de la tropósfera (capa de la atmósfera más próxima a la tierra). Su ciclo en la naturaleza está vinculado al del oxígeno. Una característica importante de este gas es que no cuenta con un momento dipolar, y su constante dieléctrica es 1.000922 (casi igual a la del vacío) (**Tabla 1**), siendo esta molécula casi inerte.<sup>8</sup>

**Tabla 1. Propiedades del dióxido de carbono**

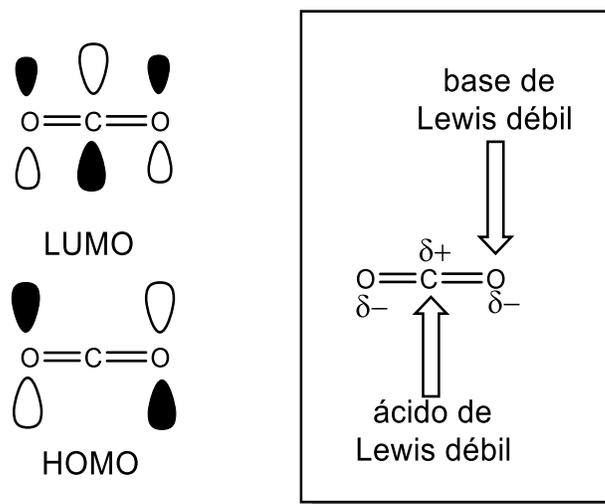
<b>Peso molecular</b>	44.0098 g/mol
<b>Densidad</b>	1.976 g/L (gas a 0 °C y 1 atm)
<b>Grupo puntual</b>	D <sub>∞h</sub>
<b>Momento dipolar</b>	0 D
<b>Constante dieléctrica</b>	1.000922 (gas)
<b>Temperatura de sublimación</b>	-78.4 °C
<b>Punto de fusión</b>	-56.56°C

La molécula de CO<sub>2</sub> es una molécula triatómica lineal, el átomo de carbono posee hibridación sp, la distancia del enlace carbono oxígeno es de 1.16 Å, la cual es más corta que el enlace C=O con hibridación sp<sup>2</sup> en el átomo de carbono. Es una molécula no polar con 2 enlaces polares de igual magnitud, pero en sentido opuesto, por lo que el momento dipolo se cancela (**Esquema 1**), presenta un momento cuadrupolar de -3.8.<sup>9</sup>



**Esquema 1. Polarización de los enlaces del CO<sub>2</sub>**

La diferencia de electronegatividad entre el oxígeno y el carbono conduce a una polarización negativa sobre los átomos de oxígeno y una carga parcial positiva sobre el átomo de carbono. El átomo de carbono del CO<sub>2</sub> (orbital LUMO) posee un carácter de ácido de Lewis, y puede ser descrito como un electrófilo, mientras el orbital HOMO de los átomos de oxígeno actúa como una base débil de Lewis y es descrito como un centro nucleofílico (**Esquema 2**).<sup>1</sup> En su estado fundamental el CO<sub>2</sub> tiene dos conjuntos de orbitales moleculares π que son ortogonales.



**Esquema 2. Propiedades del CO<sub>2</sub> como ligante**

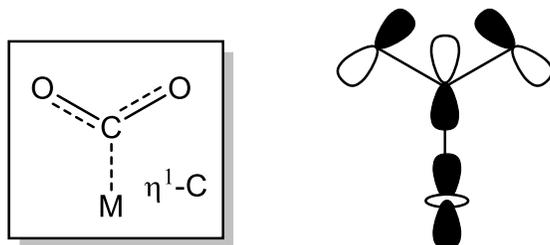
### 2.1.2. Coordinación del dióxido de carbono a centros metálicos

Dada la alta estabilidad del CO<sub>2</sub>, pocas reacciones son termodinámica y cinéticamente factibles. Debido a esto, llevar a cabo la activación de este vía su coordinación a centros metálicos es una de las rutas más prometedoras.

Inicialmente se consideraba al dióxido de carbono como un ligante pobre, pero actualmente se conocen varias formas de coordinación del CO<sub>2</sub> a un centro metálico. El átomo de carbono se describe como un centro electrofílico mientras los átomos de oxígeno como centros nucleofílicos.

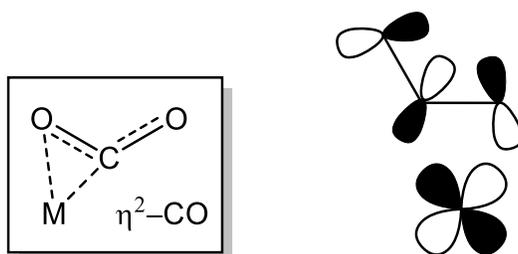
Existen cuatro formas básicas de coordinación del CO<sub>2</sub> a un centro metálico. En el modo de coordinación  $\eta^1$ -C se da una fuerte transferencia de carga entre el orbital

$d_{z^2}$  Y el orbital  $\pi^*$  (LUMO) del  $\text{CO}_2$ , este modo de coordinación se ve favorecido por metales ricos en densidad electrónica (**Esquema 3**).



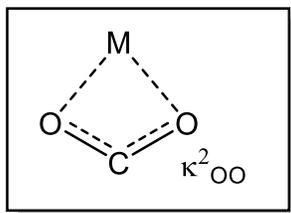
**Esquema 3. Modo de coordinación  $\eta^1\text{-C}$**

Para el modo de coordinación  $\eta^2\text{-CO}$  se lleva a cabo una interacción entre el doble enlace  $\text{C}=\text{O}$  (orbital HOMO) del  $\text{CO}_2$  y un orbital d vacante del centro metálico, generándose una transferencia simultánea de electrones  $\pi$  del metal hacia el orbital LUMO del  $\text{CO}_2$  (retrodonación), esta interacción entre de dióxido de carbono y un centro metálico es la más común, conocida como “side-on” (**Esquema 4**).



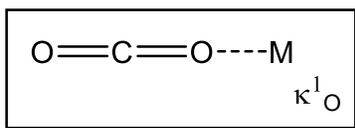
**Esquema 4. Coordinación “side-on”**

El modo de coordinación  $\kappa^2\text{-OO}$  puede ser descrito como un metal carboxilato con un enlace iónico  $M^+CO_2^-$  (**Esquema 5**), comúnmente este modo de coordinación es encontrado en metales alcalinos y alcalinotérreos, o cuando el  $CO_2$  es adsorbido en superficies metálicas.



**Esquema 5.**

Cuando el dióxido de carbono se enlaza a centros metálicos deficientes en electrones, este se coordina de manera  $\kappa^1\text{-O}$ , en este modo de coordinación la molécula de  $CO_2$  permanece lineal (**Esquema 6**).<sup>1,10</sup>



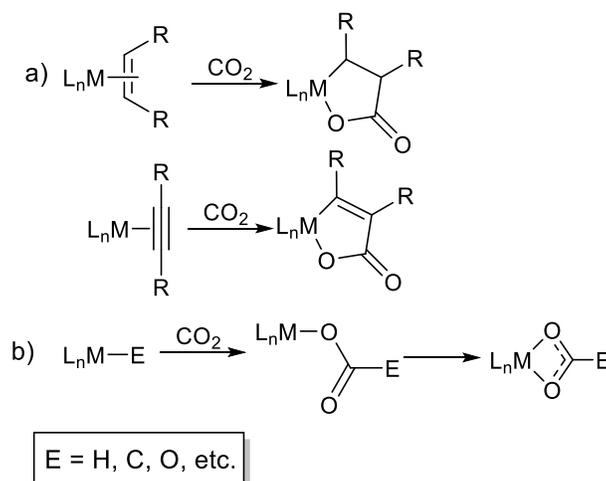
**Esquema 6.**

## 2.2. Reactividad del CO<sub>2</sub> frente a metales de transición

La coordinación del dióxido de carbono con metales de transición es ampliamente usada para lograr la funcionalización de este gas, debido a que disminuye la energía de activación requerida para llevar a cabo una reacción de esta molécula.

Esta reactividad ha sido ampliamente estudiada tanto de manera experimental como teórica. Existen numerosos reportes en los que el dióxido de carbono se coordina directamente a un complejo metálico. Para este tipo de activación existen dos rutas generales (**Esquema 7**):

- El ligantes es una olefina o alquino
- Inserción del CO<sub>2</sub> en un enlace metal-elemento (M-E)



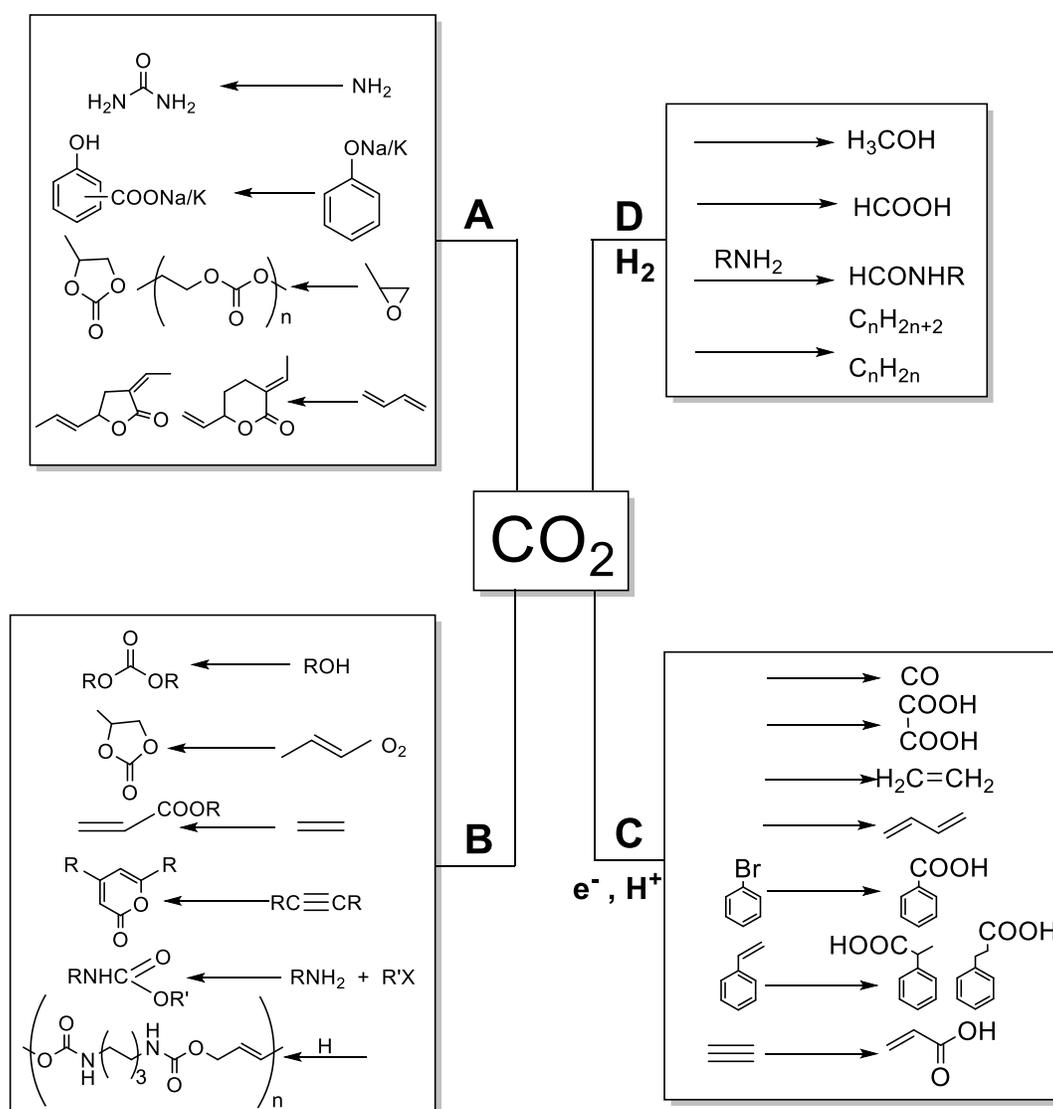
**Esquema 7. Principios básicos para el uso de CO<sub>2</sub> Como fuente C1 de carbono**

Cuando el dióxido de carbono se inserta en un enlace M-E, dependiendo de los correactantes, da lugar a diferentes productos de transformación, tales como carboxilatos, ésteres o carbonatos. Generalmente son utilizados metales de



### 2.3. Potenciales usos del CO<sub>2</sub> como bloque de construcción C1 de moléculas orgánicas

A la par del rápido desarrollo de la química organometálica y la catálisis en las últimas décadas se han desarrollado diversos tipos de transformaciones eficientes del CO<sub>2</sub> y sus usos potenciales en aplicaciones en síntesis química, como se muestra en el **esquema 9**.



**Esquema 9. Posibles aplicaciones de CO<sub>2</sub> en síntesis orgánica**

En el **esquema 9, rutas A y B** se pueden observar productos de incorporación total del  $\text{CO}_2$ , para formar carboxilatos, carbonatos y carbamatos. Estos productos no pueden ser utilizados como combustibles, y las reacciones ocurren en temperatura ambiente o menor. En estas rutas también se pueden observar productos de incorporación parcial del dióxido de carbono como ureas. En las **rutas C y D** se observa el proceso de reducción de  $\text{CO}_2$  a moléculas  $\text{C}_1$  y  $\text{C}_n$ , esto requiere un gran aporte de energía.<sup>1</sup>

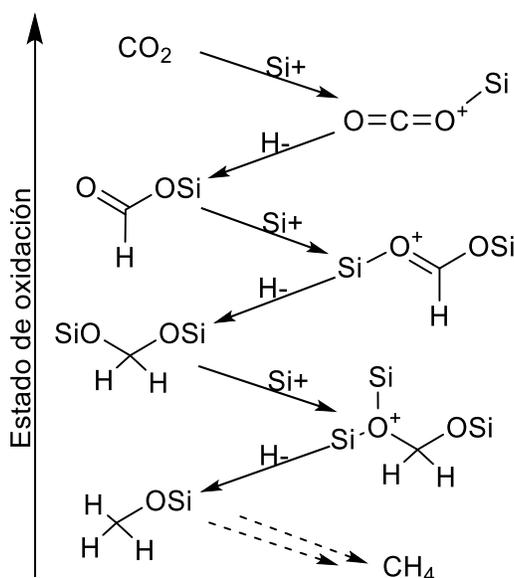
#### **2.4. Hidrogenación de $\text{CO}_2$**

La hidrogenación directa de  $\text{CO}_2$  a ácido fórmico es una reacción endotérmica, por lo que generalmente se utiliza una base de Lewis para favorecer la termodinámica de la reacción por transferencia de protones. Los productos obtenidos son formiatos (aductos de ácido fórmico-base), así como formiatos de alquilo en presencia de alcoholes y formamidas mediante el uso de aminas primarias o secundarias.

Gran parte de las hidrogenaciones del  $\text{CO}_2$  son llevadas a cabo con  $\text{H}_2$  (g) como reductor, pero este es una materia prima poco deseable debido a su alta reactividad y difícil manipulación, aunado a que nivel industrial se obtiene principalmente del reformado de petróleo, haciéndolo reactivo no renovable. Por este motivo el desarrollo en la hidrogenación de  $\text{CO}_2$ , se centra entre muchas cosas en sustituir el hidrógeno gas por fuentes alternativas de hidrógeno como hidruros de silanos ( $\text{R}_3\text{SiH}$ ), siendo éstos ampliamente utilizados debido a la alta afinidad entre el silicio

y el átomo de oxígeno, activando con mayor facilidad el enlace Si-H para generar un hidruro activo.<sup>6,13,14</sup>

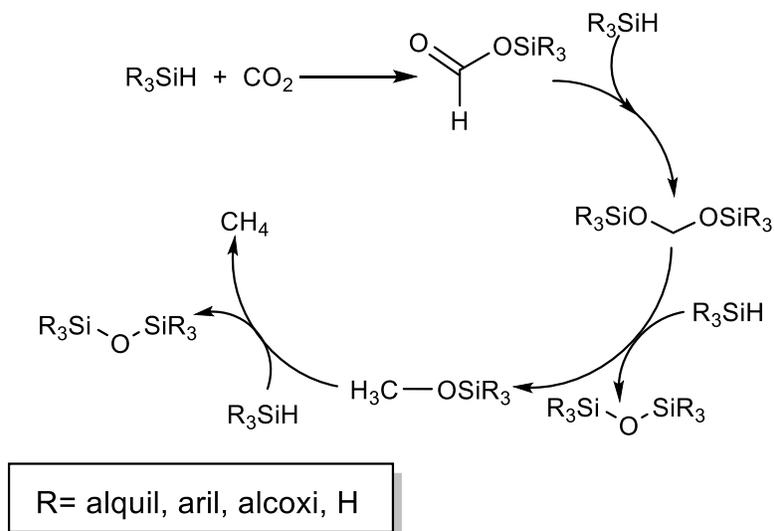
A lo largo del estudio de la hidrogenación de dióxido de carbono con hidruros de silano se ha documentado la importancia de éstos no solo como donadores de hidruros, sino también como ácidos de Lewis, una vez que el hidruro se ha insertado en el centro metálico, la fracción  $R_3Si^+$  generada actúa como ácido de Lewis polarizando el enlace C=O del  $CO_2$ , favoreciendo de esta manera su activación **(Esquema 10)**.<sup>15</sup>



**Esquema 10. Reducción de  $CO_2$  en presencia De un hidruro de silano**

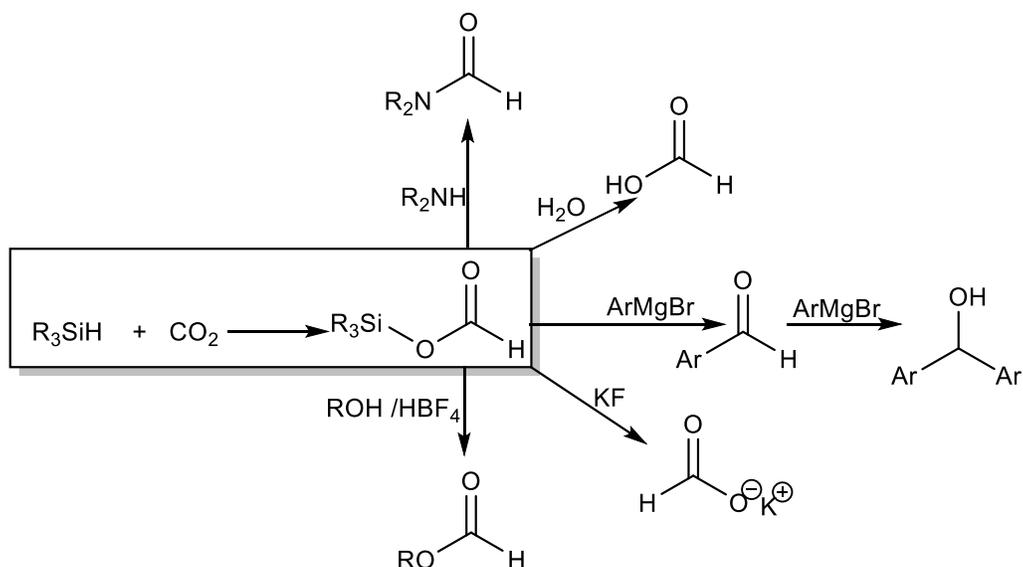
Como se puede observar en los **esquemas 10 y 11**, la hidrosililación consta de cuatro pasos consecutivos, donde el producto final de reducción total es metano y dos moléculas de disiloxano. Obteniéndose los productos de reducción más

importantes en los pasos 1, 3 y 4 (sililformiato, metóxisilano y metano respectivamente).<sup>16,17</sup>



**Esquema 11. Reducción total de CO<sub>2</sub>**

De los productos de hidrosililación del dióxido de carbono, el de mayor valor en síntesis orgánica es el de la primera reducción (sililformiato), este puede ser fácilmente hidrolizado para la obtención de ácido fórmico. Por otro lado, el uso de otros nucleófilos como aminas o reactivos de Grignard ofrecen nuevas rutas de síntesis hacia una gran variedad de productos de valor agregado (**Esquema 12**).<sup>6,18,19</sup>



### Esquema 12. Posibles aplicaciones del sililformiato

Por ejemplo, mediante el uso de aminas primarias y secundarias es posible obtener amidas, los cuales son productos de gran interés en la industria farmacéutica y en la producción de nailon. La producción de ácido fórmico mediante el uso de silanos, no es competente en términos económicos con otros métodos de reducción de  $CO_2$ , ni para la producción de este nivel industrial, el cual industrialmente se produce a partir de hidróxido de sodio y monóxido de carbono, para obtener formiato sódico y posteriormente este se acidifica para obtener el ácido fórmico, este producto es muy utilizado en la industria textil.

El sililformiato en presencia de un equivalente de reactivo de Grignard forma aldehídos, en presencia de 2 equivalentes se obtiene el alcohol secundario correspondiente. Mediante la adición del  $KF$  se obtiene formiato de potasio el cual es muy utilizado como materia prima en síntesis orgánica, con notables ventajas sobre el sililformiato, ya que este es sólido, muy soluble en agua y no se hidroliza

con facilidad. En presencia de alcoholes el sililformiato produce el formiato de alquilo correspondiente.<sup>6,18,19</sup>

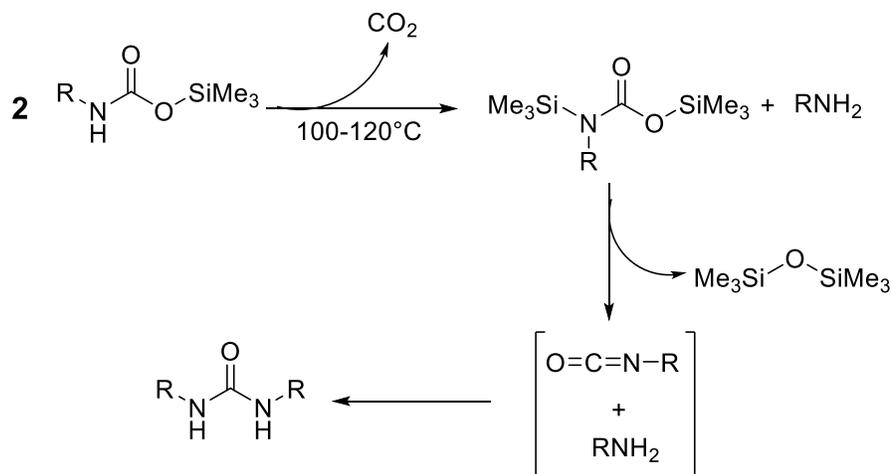
## **2.5. Síntesis de ureas a partir de CO<sub>2</sub>**

La importancia de la síntesis de ureas se debe a su gran variedad de aplicaciones en diversos campos, como en la industria farmacéutica, la agroquímica y la petroquímica. Estos compuestos se usan como tintes en fibras de celulosa, como antioxidantes en la gasolina, inhibidores de corrosión, reguladores de crecimiento de plantas, agroprotectores (pesticidas e insecticidas), como tranquilizantes y anticonvulsivos.

Industrialmente la urea más sintetizada se realiza a partir de amoníaco y dióxido de carbono,<sup>20</sup> el método convencional de sintetizar ureas simétricas N,N-sustituidas se basa en la reacción entre aminas y fosgeno. Actualmente se busca reemplazar precursores reactivos peligrosos como fosgeno e isocianatos, por equivalentes de fosgeno más seguros, tales como trifosgeno, carbonatos activados, carbonilimidazol, carbamatos, cloruro de carbamolio y cloroformatos. Sin embargo, la mayoría de estos compuestos igualmente son sintetizados a partir de fosgeno.

El uso de dióxido de carbono como materia prima para la síntesis de ureas sustituidas representa una alternativa interesante a los métodos clásicos con uso directo o indirecto de fosgeno, en este sentido hasta la fecha se han explorado varios enfoques posibles.

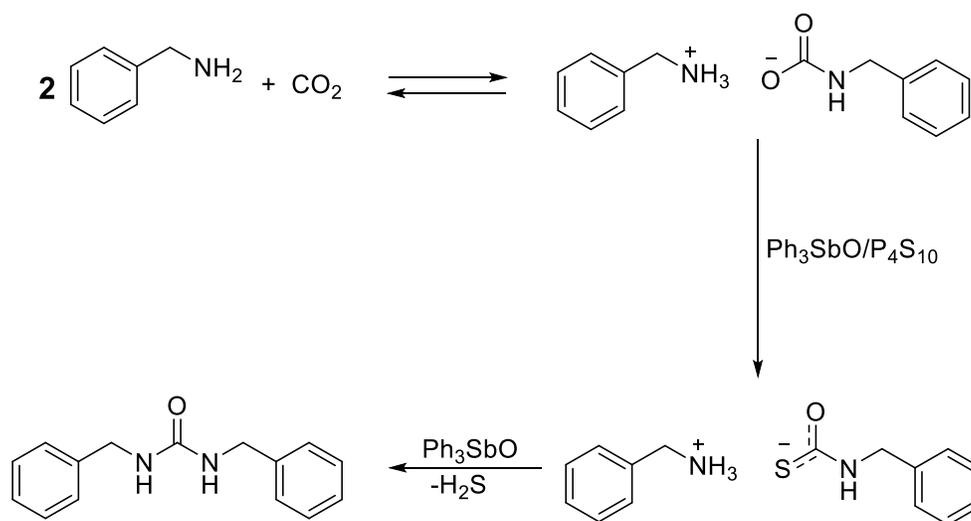
Uno de estos métodos se basa en la descomposición de sililcarbamatos, los cuales pueden ser obtenidos por distintos métodos.<sup>21</sup> En 1983 Knausz y colaboradores reportan la primera síntesis de ureas a partir de sililcarbamatos a temperaturas entre 100-120 °C (**Esquema 13**).<sup>21b</sup>



### Esquema 13. Síntesis de ureas por descomposición de sililcarbamatos<sup>21b</sup>

En presencia de óxido de trifenilantimonio ( $\text{Ph}_3\text{SbO}$ ) como catalizador, se lleva a cabo una carbonilación directa de diaminas con  $\text{CO}_2$  (5 mpa, 150-170°C), produciendo las correspondientes ureas cíclicas con altos rendimientos (>80%).<sup>22</sup> Cuando el sistema catalítico se modifica utilizando  $\text{Ph}_3\text{SbO/P}_4\text{S}_{10}$  este se vuelve altamente eficiente en promover la carbonilación de mono y di-aminas para la obtención de ureas lineales y cíclicas.<sup>23</sup> Cuando se monitorea el sistema por  $^{13}\text{C}$ -RMN se observa que uno de los pasos intermedios de reacción es la formación de una especie carbamotiolato producto de la reacción entre el catalizador y la sal

de carbamato formada inicialmente, esta tras una aminólisis da como producto final urea y H<sub>2</sub>S (**Esquema 14**).



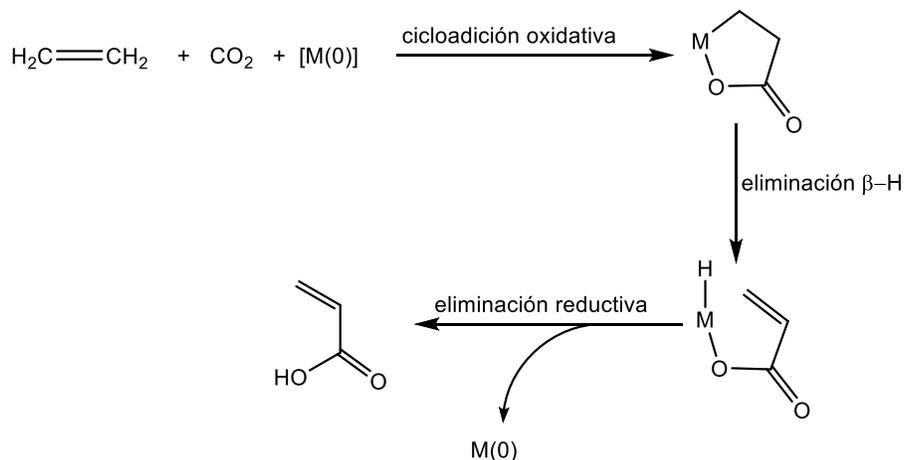
**Esquema 14. Carbonilación de aminas con CO<sub>2</sub> en presencia de Ph<sub>3</sub>SbO/P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> como catalizador.<sup>23</sup>**

## 2.6. Acoplamiento de CO<sub>2</sub> y olefinas

El desarrollo de procesos de fijación de CO<sub>2</sub> con alta economía atómica ha sido un tema muy importante no solo desde el punto de vista de la metodología sintética, sino también del dióxido de carbono como fuente de carbono C1 renovable.

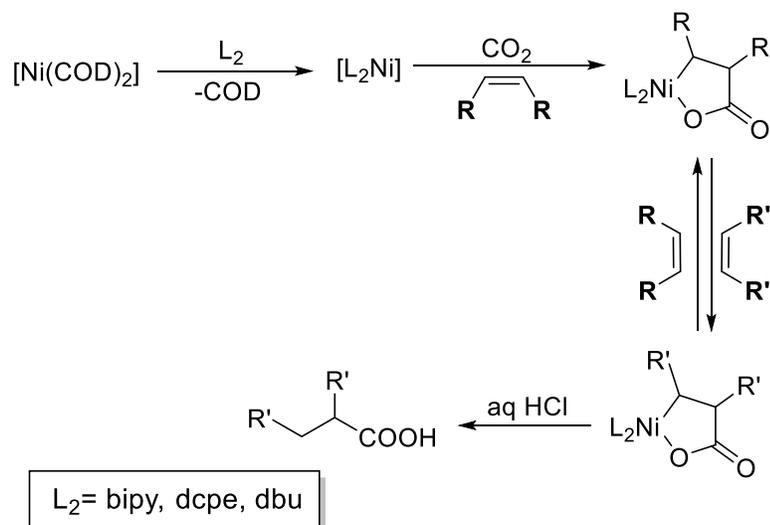
El ácido acrílico y sus derivados son altamente requeridos a gran escala como intermediarios en la producción de polímeros (**Esquema 15**), en este proceso la transformación típica se realiza a través de una cicloadición oxidativa del doble enlace C=C con CO<sub>2</sub>, utilizando un centro metálico bajo valente como níquel y hierro, formándose metalolactonas de 5 miembros, seguido de una β eliminación,

finalmente el ácido acrílico es obtenido mediante una eliminación reductiva, recuperando de esta manera el metal activo concluyendo así con el ciclo catalítico.



### Esquema 15. Obtención de ácido acrílico a partir de CO<sub>2</sub> y etileno

Por otro lado, la carboxilación de alquenos usando CO<sub>2</sub> ha surgido recientemente como un enfoque más prometedor y directo para la síntesis de derivados de ácido acrílico. La primera carboxilación con CO<sub>2</sub> fue reportada por Lapidus en 1978, en presencia del catalizador de Wilkinson. Posteriormente Hoberg y Walther<sup>24</sup> reportaron una reacción estequiométrica entre varias olefinas y dióxido de carbono, este acoplamiento fue el realizado en presencia de una especie de níquel (0) y ligantes donadores  $\sigma$ , resultando en la formación de una niquelactona (**Esquema 16**), posteriormente, tras la adición de un ácido se protona la metalolactona formando el ácido carboxílico correspondiente.<sup>4</sup>



**Esquema 16. Carboxilación de alquenos usando CO<sub>2</sub>**

Con el objetivo de regenerar el catalizador de níquel, se lleva a cabo una transmetalación, utilizando un reactivo organometálico como dietilzinc. La carboxilación reductiva con estireno y dióxido de carbono se lleva a cabo catalíticamente en condiciones suaves (**Esquema 17**).<sup>11</sup>



la reactividad química de las nanopartículas a medida que disminuye el diámetro de éstas.

### 2.7.1. Métodos de síntesis de nanopartículas metálicas

La variedad de métodos para la síntesis de nanopartículas metálicas es muy amplia, las cuales se pueden englobar en cuatro categorías principales:

- Reducción de la sal de un metal de transición

El método “químico húmedo”, este se ha convertido en el método más común para la síntesis de las NPs (nanopartículas). En este método (**Ecuación 1**) el agente reductor (hidrógeno, alcohol, hidracina o borohidruro) se mezcla con el precursor (sal metálica) en presencia de un agente estabilizante (ligantes, polímeros o surfactantes), este último previene la aglomeración y formación de polvos metálicos (**Esquema 18**). El tamaño de la nanopartículas depende de muchos factores como el tipo de agente reductor, el metal precursor, el disolvente, la concentración, la temperatura y el tiempo de reacción.<sup>26</sup>



**Ecuación 1. Reacción de formación de NPs**

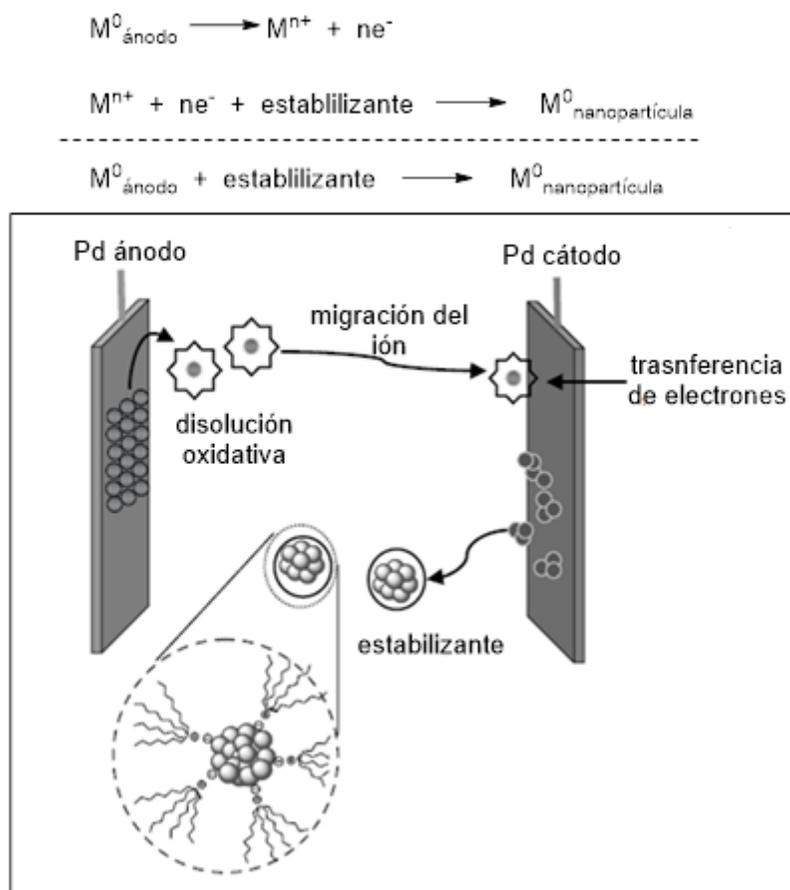


**Esquema 18. Formación de NPs vía reducción de sales metálicas**

- Síntesis electroquímica

Este método fue desarrollado en 1990, todo el proceso incluye cinco pasos **(Esquema 19)**:<sup>27</sup>

1. Disolución oxidativa del metal de sacrificio.
2. Migración de los iones metálicos al cátodo.
3. Formación reductiva del metal cero-valente en el cátodo.
4. Nucleación y crecimiento de las nanopartículas.
5. Detención del proceso de crecimiento de las nanopartículas y estabilización con agentes protectores como trialquilaminas.



**Esquema 19. Formación electroquímica de nanopartículas estabilizada con  $NR_4^+Cl^-$**

- Reducción de ligantes orgánicos de precursores organometálicos

Se parte de un compuesto organometálico bajo-valente, los ligantes típicamente se reducen con  $H_2$  (**Ecuación 2**), o monóxido de carbono. El ligante reducido deja el centro metálico  $M^0$ , permitiendo el agrupamiento de los átomos metálicos.<sup>28</sup>

- Vaporización del metal

El vapor de átomos del metal se condensa en líquido frío con estabilizante. Tras el calentamiento, los átomos metálicos disueltos forman NPs.

### 2.7.2. Estabilización de nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas son cinéticamente inestables, por lo que en todos los métodos de preparación de éstas es necesario el uso de agentes estabilizantes. Hay tres tipos de estabilizantes de NPs:

- Estabilización electroestática

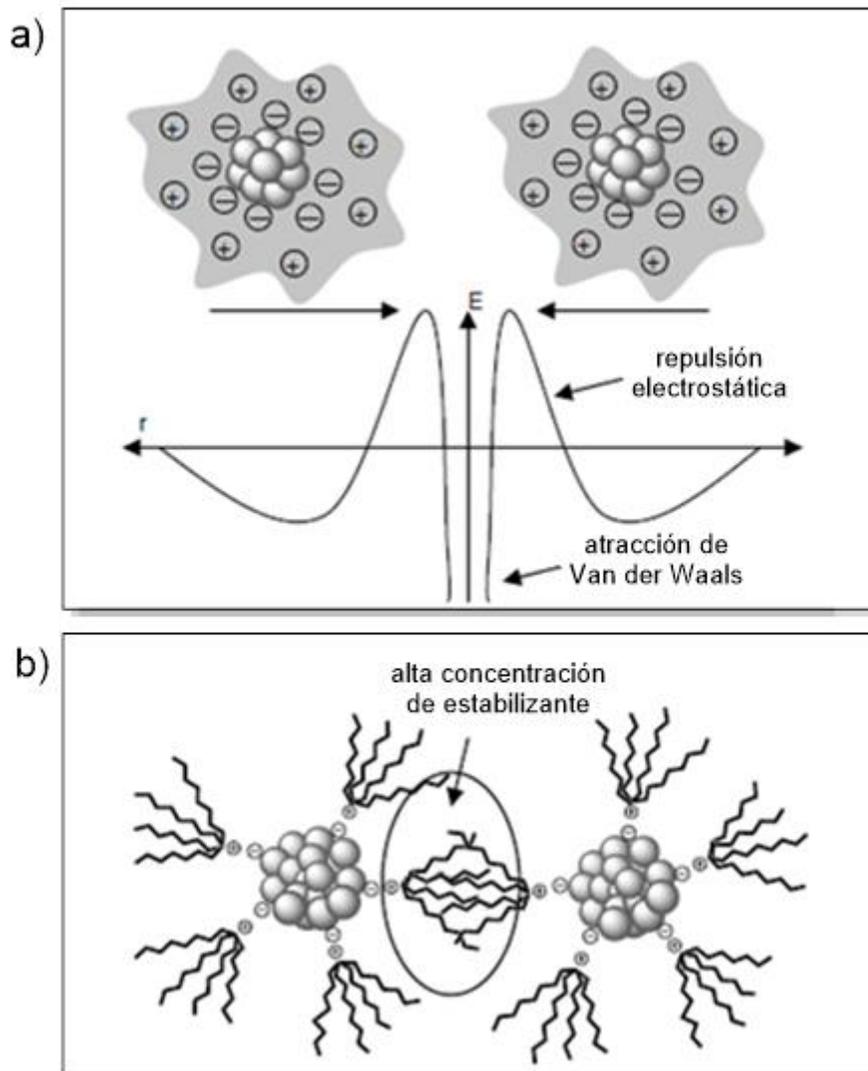
Los aniones y cationes de los materiales de partida permanecen en disolución y se asocian con las NPs, siendo rodeadas por una doble capa eléctrica, dando lugar a repulsiones Coulómbicas que evitan la aglomeración (**Esquema 20a**).

- Estabilización estérica

La aglomeración de las nanopartículas se evita a través de la adsorción de estas en moléculas grandes como polímeros o tensoactivos (**Esquema 20b**).

- Estabilización electroestérica.

Es el tercer tipo de estabilización, el cual combina la estabilización estérica y la electroestática.<sup>26</sup>

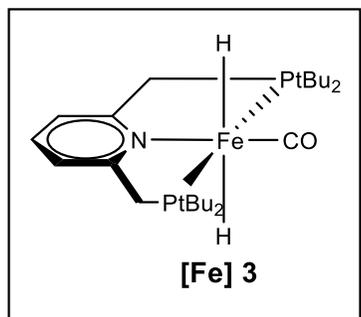
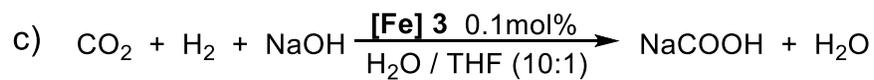
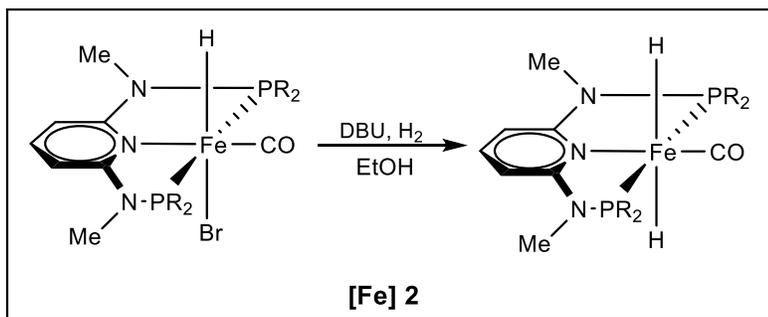
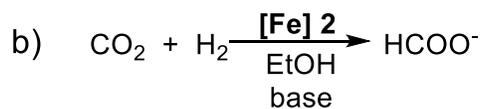
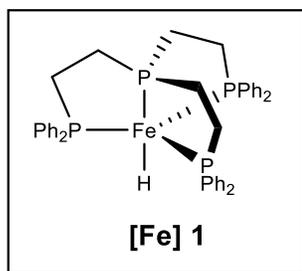
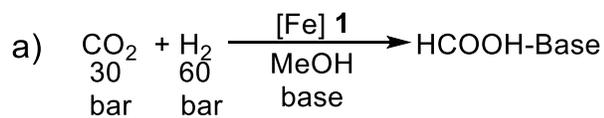


**Esquema 20. a) estabilización electrostática b) estabilización estérica**

### 2.8. Activación de CO<sub>2</sub> con Fe

La activación de dióxido de carbono con metales de transición ha sido ampliamente estudiada, principalmente con metales d<sup>8</sup>-d<sup>10</sup> como Rh, Ru, Pd, Ni y Fe, debido a que éstos son ricos en electrones y se enlazan fácilmente a un ligante débil como

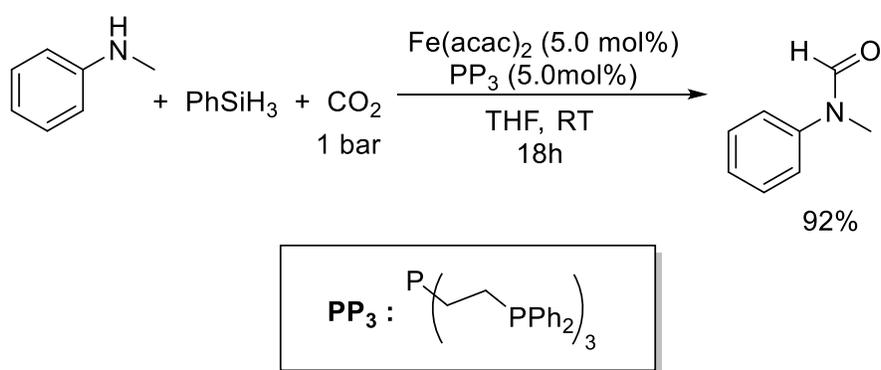
el CO<sub>2</sub> mediante retrodonación. Actualmente, la tendencia hacia el uso de metales de la primera serie de transición ha aumentado debido a su baja toxicidad, son económicos y abundantes, siendo el hierro uno de los metales de mayor interés para llevar a cabo catálisis, ya que es el metal de transición más abundante en la corteza terrestre y dada su presencia en gran variedad de sistemas vivos es biocompatible. A la fecha existen pocos procesos de activación de dióxido de carbono en presencia de catalizadores de Fe,<sup>29</sup> donde destaca el trabajo realizado por grupos de investigación como el de Beller quien en 2010 reporta una hidrogenación directa de dióxido de carbono utilizando un hidruro de Fe (I) y un ligante tetrafos (**Esquema 21a**), teniendo rendimientos moderados a 100 °C y 20 h de reacción,<sup>29e</sup> Gonsalvi, 2016, cuyo catalizador es un hidruro de Fe(I) y un ligante tipo pinza (PNP) obteniendo rendimientos de moderados a buenos a 8.5 Bar de presión (Mezcla CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 1/1) y 72 h de reacción (**Esquema 21b**)<sup>29f</sup> y Milstein, 2011, utilizando un dihidruro de Fe(II) para llevar a cabo la reducción de dióxido de carbono a condiciones suaves de reacción con rendimientos moderados (**Esquema 21c**).<sup>29g</sup>



Esquema 21. Activación de  $\text{CO}_2$  con complejos de hierro a) Beller<sup>299e</sup>

b) Gonsalvi<sup>299f</sup> c) Milstein<sup>299g</sup>

Otro informe sobresaliente en la reducción de dióxido de carbono con hierro es el de Cantat y colaboradores (2014), el cual es el único reporte en la literatura en el cual se lleva a cabo la reducción de CO<sub>2</sub> utilizando silanos como fuente de hidruros para la obtención de amidas a partir de aminas, los mejores rendimientos fueron obtenidos cuando se utiliza fenilsilano como reductor. Empleándose Fe(acac)<sub>2</sub> (5.0 mol %) como precursor catalítico, y se adiciona PP<sub>3</sub> (5 mol %) (**Esquema 22**).<sup>299i</sup>

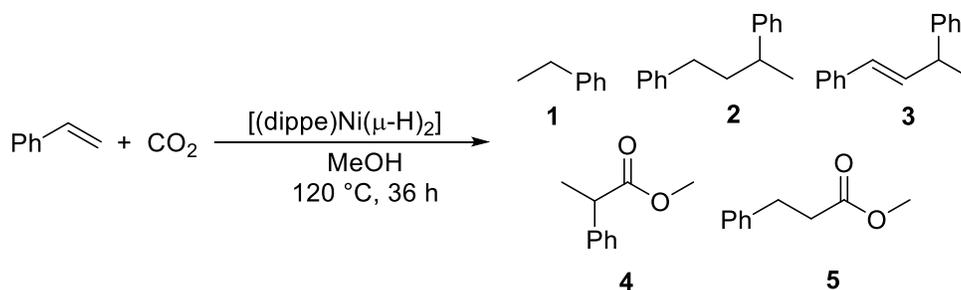


**Esquema 22. Formilación de amidas utilizando CO<sub>2</sub> y catalizador de Fe**

Al igual que en la catálisis homogénea, existen pocos reportes acerca de activación de dióxido de carbono con nanopartículas de hierro.<sup>30</sup> En 2013 el grupo de Feng, reporta la reducción de CO<sub>2</sub> a metano catalizada por NPs de Fe (100nm) en agua a 200 °C durante 75h.<sup>3030a</sup> En 2015 Kang y colaboradores reportan la síntesis nanopartículas de Fe-TiO<sub>2</sub> con actividad moderada en la reducción de CO<sub>2</sub> hacia metano en presencia de radiación UV.<sup>30b</sup>

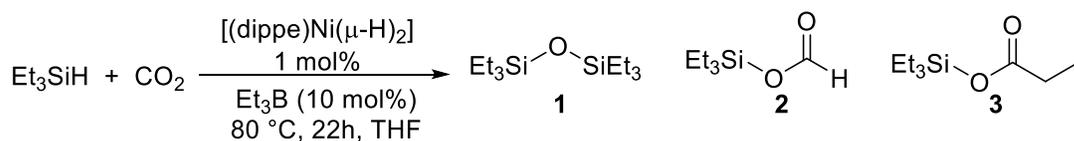
## 2.9. Estudios de activación de CO<sub>2</sub> en el grupo de investigación.

En nuestro grupo de investigación se ha desarrollado un amplio estudio de la reactividad de dióxido de carbono frente a dos diferentes sistemas catalíticos. El primero en presencia de  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$  como precursor catalítico, logrando la hidroesterificación reductiva de alquenos terminales como estireno (**Esquema 23**),<sup>31</sup> hidrosililación de CO<sub>2</sub> utilizando Et<sub>3</sub>SiH como fuente de hidrógeno y Et<sub>3</sub>B como ácido de Lewis para favorecer la polarización del enlace C=O y Si-H (**Esquema 24**),<sup>18</sup> la reactividad de dióxido de carbono también fue estudiada frente a PhSiH<sub>3</sub>, el cual es un reductor fuerte con respecto a Et<sub>3</sub>SiH y aminas primarias (**Esquema 25**).<sup>32</sup> También se ha reportado la activación de dióxido de carbono en presencia de alquinos terminales para la obtención de  $\alpha$ -pironas (**Esquema 26**).<sup>33</sup>



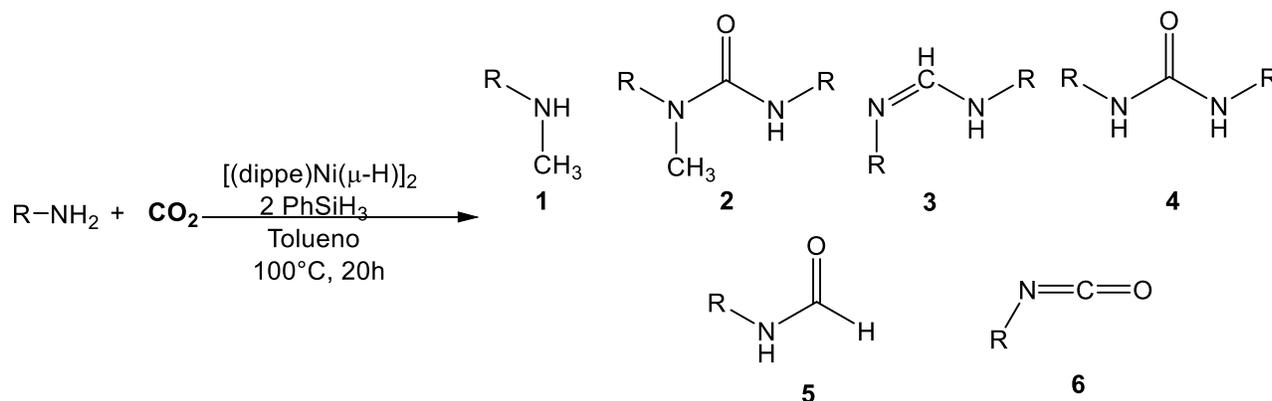
**Esquema 23. Hidroesterificación de alquenos con CO<sub>2</sub> en presencia de  $[(\text{dippe})\text{Ni}(\mu\text{-H})]_2$**

El proceso de hidroesterificación se lleva a cabo en presencia de dióxido de carbono como bloque de construcción C1 de moléculas orgánicas, y metanol como disolvente y como agente de transferencia de hidrógeno, siendo **4** y **5** los productos de activación de CO<sub>2</sub>.<sup>31</sup>



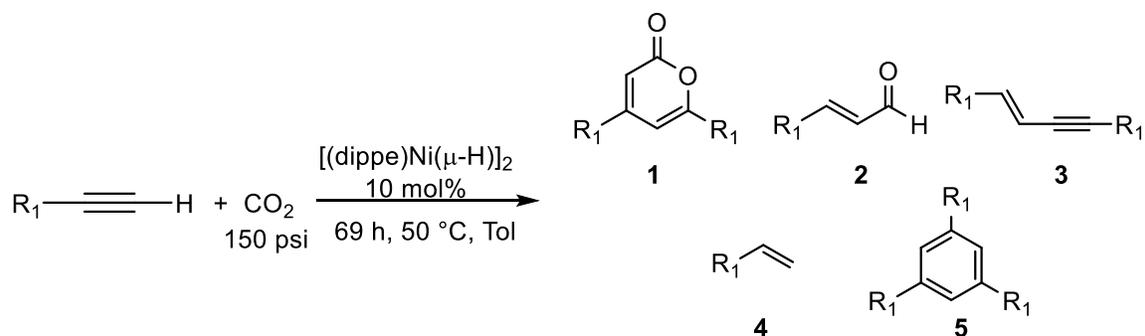
### Esquema 24. Hidrosililación de CO<sub>2</sub>.

El producto principal en el caso de la reacción de hidrosililación es el compuesto **2**, el cual es obtenido con rendimiento cercano al 90%.<sup>18</sup>



### Esquema 25. Reactividad de CO<sub>2</sub> y PhSiH<sub>3</sub> en presencia De aminas primarias.

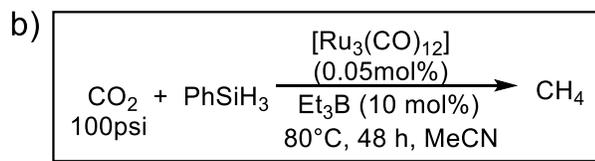
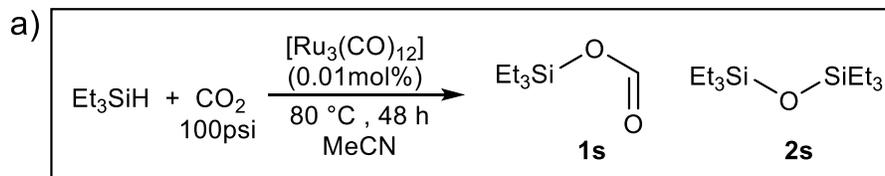
De la reactividad entre el CO<sub>2</sub> y PhSiH<sub>3</sub> en presencia de aminas primarias, todos los productos obtenidos son productos de activación de CO<sub>2</sub>, en los productos **1** y **2** el CO<sub>2</sub>, es reducido hasta metilos. En el caso de los productos **4** y **6** éstos no son productos de reducción de dióxido de carbono, pero sí de activación de este.<sup>32</sup>



**Esquema 26. Activación de CO<sub>2</sub> en presencia de alquinos**

La activación de CO<sub>2</sub> se lleva a cabo en presencia de alquinos terminales a condiciones suaves de reacción, obteniendo  $\alpha$ -pironas (principal producto de activación de CO<sub>2</sub> del proceso) en rendimientos moderados.<sup>33</sup>

En nuestro grupo de trabajo también fue estudiada la hidrosililación de dióxido de carbono utilizando como precursor catalítico el cúmulo de ruteno [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], obteniendo buenos resultados en la conversión del CO<sub>2</sub> hacia sililformiato, y metano dependiendo de las condiciones de reacción (**Esquema 27**).<sup>34</sup> En este sistema fue posible aislar la especie catalíticamente activa, siendo esta un cúmulo de rutenio [H<sub>4</sub>Ru<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>].



**Esquema 27. Activación de CO<sub>2</sub> con [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] a) hidrosililación con Et<sub>3</sub>SiH  
b) Hidrogenación con PhSiH<sub>3</sub>**

### **3. Objetivos**

### 3. Objetivos

- Llevar a cabo la activación de dióxido de carbono utilizando  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  como precursor catalítico.
- Utilizar el  $\text{CO}_2$  como bloque de construcción C1 para la síntesis de moléculas orgánicas.
- Mediante el uso de trietilsilano como fuente de hidruros, activar el doble enlace  $\text{C}=\text{O}$  del dióxido de carbono para obtener el sililformiato correspondiente.
- Identificar alguna especie catalíticamente activa en la reacción de activación de  $\text{CO}_2$ .
- Encontrar las condiciones adecuadas de reacción para llevar a cabo la activación de dióxido de carbono como: temperatura, presión, tiempo de reacción y disolvente.
- Realizar pruebas de caracterización de la reacción como homogeneidad y blanco del catalizador.
- Caracterizar los productos orgánicos de reacción.

## 4. Hipótesis

#### 4. Hipótesis

Mediante el uso de  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  como precursor catalítico, se favorecerá la activación de  $\text{CO}_2$ . Si la activación se lleva a cabo en presencia de  $\text{Et}_3\text{SiH}$ , se obtendrá el sililformiato correspondiente.

El dióxido de carbono en presencia de aminas primarias como bencilamina,  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  como precursor catalítico y en un medio reductor, llevará a cabo la hidroformilación de la amina para la obtención de la amida correspondiente.

## **5. Resultados y discusión**

## 5. Resultados y discusión

### 5.1. Activación de dióxido de carbono con Et<sub>3</sub>SiH

#### 5.1.1. Optimización de las condiciones de reacción

Como se mencionó en los antecedentes, en nuestro grupo de investigación se han llevado a cabo diversos estudios en activación de CO<sub>2</sub> con catalizadores de Ni y Ru. Dados los buenos resultados obtenidos en el estudio de activación de dióxido de carbono con [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] como precursor catalítico y con el objetivo de llevar a cabo la activación de dióxido de carbono utilizando un catalizador de menor costo y toxicidad, se eligió el [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] como precursor catalítico.

La optimización de la reacción se llevó a cabo tomando como referente las condiciones anteriormente establecidas con el cúmulo de rutenio (80 °C, 100 psi de CO<sub>2</sub> y 48 h),<sup>344</sup> como se observa en la **Tabla 2**, entradas 1-3, en estas condiciones de reacción se obtiene en bajos rendimientos de metoxisilano (**1s**) utilizando tolueno como disolvente, el cual es un producto de reducción del dióxido de carbono de gran interés, ya que este al hidrolizarse genera metanol. Con el objetivo de aumentar el rendimiento de la reducción del dióxido de carbono, la reacción se llevó a cabo en presencia de ácidos de Lewis (**Tabla 2**, entradas 4-9), para favorecer la polarización del enlace C=O del CO<sub>2</sub> y S-H del trietilsilano, a distintas condiciones de reacción (**Tabla 2**).

**Tabla 2. Activación de CO<sub>2</sub> en presencia de A.L. y distintas condiciones**

$$\text{Et}_3\text{SiH} + \text{CO}_2 \xrightarrow[\text{Tolueno 10mL}]{[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}] \text{ 1\%mol}} \text{Et}_3\text{Si}-\text{O}-\text{Me} + \text{Et}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiEt}_3$$

**1s**
**2s**

---

Entrada	Condiciones P(psi) / T(°C) / t(h)	Ácido de Lewis: (10 mol %)	Conversión (%) <sup>c</sup>		
			1s	2s	Total
<b>1</b>	100 / 80 / 48	Ninguno	7	10	17
<b>2<sup>a</sup></b>	100 / 80 / 48	Ninguno	n.d.	n.d.	0
<b>3<sup>b</sup></b>	100 / 80 / 48	Ninguno	n.d.	n.d.	0
<b>4</b>	100 / 80 / 48	NaB(Ph) <sub>4</sub>	n.d.	n.d.	0
<b>5</b>	100 / 80 / 48	Et <sub>3</sub> B	5	8	13
<b>6</b>	100 / 90 / 48	Et <sub>3</sub> B	8	4	12
<b>7</b>	100 / 80 / 72	Et <sub>3</sub> B	6	4	10
<b>8</b>	150 / 80 / 48	Et <sub>3</sub> B	7	7	14
<b>9</b>	100 / 100 / 48	Et <sub>3</sub> B	7	4	11

<sup>a)</sup> THF como disolvente <sup>b)</sup> MeCN como disolvente <sup>c)</sup> El rendimiento se determinó por CG-EM integrando con respecto a Et<sub>3</sub>SiH

Considerando los resultados en la **Tabla 2**, se decidió utilizar fluoruro de tetrabutilamonio (FTBA), actuando como promotor, ya que al adicionar FTBA al Et<sub>3</sub>SiH, el fluoruro se enlaza fuertemente al silicio generando un hidruro mucho más activo que el de partida (**Tabla 3**).

**Tabla 3. Activación de CO<sub>2</sub> con FTBA como promotor**

$$\text{Et}_3\text{SiH} + \text{CO}_2 \xrightarrow[\text{FTBA 10\%mol / 60h}]{[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}] \text{ 1\%mol / 100psi}} \text{Et}_3\text{Si}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H} \quad \text{Et}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiEt}_3 \quad \text{Et}_3\text{Si}-\text{F}$$

**3s**
**2s**
**4s**

Entrada	T (°C)	Conversión (%) <sup>c</sup>			
		3s	2s	4s	Total
1 <sup>a</sup>	80	n.d.	52	4	56
2 <sup>a</sup>	120	4	54	n.d.	58
3 <sup>b</sup>	120	5	87	3	95
4 <sup>b</sup>	80	17	77	5	99

a) Tolueno como disolvente b) THF como disolvente c) El rendimiento se determinó por CG-EM integrando con respecto a Et<sub>3</sub>SiH

Como se observa en la **Tabla 3**, los mejores resultados hacia la formación de sililformiato (**3s**) fueron obtenidos utilizando THF como disolvente, establecida la metodología de utilizar THF como disolvente y FTBA como promotor de la reacción, se procede a llevar a cabo la optimización de la reacción, probando distintos tiempos de reacción y temperaturas (**Tabla 4**). Como se puede observar, en este caso los mejores resultados fueron obtenidos a 60 °C y 24 horas de reacción, siendo estas condiciones de reacción suaves, teniendo una conversión hacia producto **3s** de 17% (**Tabla 4**, entrada 6).

**Tabla 4. Optimización de tiempo y temperatura de reacción.**

$$\text{Et}_3\text{SiH} + \text{CO}_2 \xrightarrow[\text{THF}]{\substack{[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}] \text{ 1 mol \%} \\ \text{FTBA 10 mol \%}}} \text{Et}_3\text{Si}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H} \quad \text{Et}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiEt}_3 \quad \text{Et}_3\text{Si}-\text{F}$$

**3s**
**2s**
**4s**

Entrada	Condiciones T(°C) / t(h)	Conversión (%) <sup>a</sup>			
		3s	2s	4s	Total
1	120 / 60	5	87	3	95
2	80 / 48	15	81	3	99
3	80 / 60	17	77	5	99
4	80 / 24	13	82	3	98
5	60 / 48	10	83	4	97
6	60 / 24	17	72	6	95
7	60 / 12	7	78	5	90
8	40 / 24	n.d.	82	5	87

<sup>a</sup>) El rendimiento se determinó por CG-EM integrando con respecto a Et<sub>3</sub>SiH

Una vez establecidos el tiempo y la temperatura óptimos para llevar a cabo la reacción de hidrosililación de dióxido de carbono, se hicieron pruebas a distintas presiones (**Tabla 5**), donde los mejores resultados fueron obtenidos a 60 psi de CO<sub>2</sub>, entrada 3. Estableciendo esta como la presión óptima de reacción.

**Tabla 5. Optimización de presión de dióxido de carbono**

$$\text{Et}_3\text{SiH} + \text{CO}_2 \xrightarrow[\text{THF}]{\substack{[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}] \text{ 1 mol \%} \\ \text{FTBA 10 mol \%} \\ 60 \text{ }^\circ\text{C} / 24 \text{ h}}} \text{Et}_3\text{Si}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H} \quad \text{Et}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiEt}_3 \quad \text{Et}_3\text{Si}-\text{F}$$

**3s**
**2s**
**4s**

Entrada	Presión (psi)	Conversión (%) <sup>a</sup>			
		3s	2s	4s	Total
<b>1</b>	100	17	72	6	95
<b>2</b>	80	20	74	3	97
<b>3</b>	60	33	57	2	92
<b>4</b>	40	13	82	3	98

<sup>a</sup>) El rendimiento se determinó por CG-EM integrando con respecto a Et<sub>3</sub>SiH

Dada la importancia del uso de FTBA como promotor de la reacción, se realizaron pruebas de optimización de este promotor, como se puede observar en la tabla 6, los mejores resultados se obtienen cuando se usa 5 mol % del promotor.

**Tabla 6. Optimización del promotor**

$$\text{Et}_3\text{SiH} + \text{CO}_2 \xrightarrow[\text{THF}]{\begin{array}{c} [\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}] \text{ 1 mol \%} \\ \text{FTBA X mol \%} \\ 60^\circ\text{C} / 24 \text{ h} \end{array}} \begin{array}{c} \text{Et}_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{H} \\ \mathbf{3s} \end{array} \quad \text{Et}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiEt}_3 \quad \text{Et}_3\text{Si}-\text{F} \\ \mathbf{2s} \quad \mathbf{4s}$$

Entrada	FTBA (mol %)	Conversión (%) <sup>a</sup>			
		3s	2s	4s	Total
1	10	33	57	2	92
2	5	40	43	2	85
3	2.5	0	37	2	39
4	0	0	0	0	0

<sup>a</sup>) El rendimiento se determinó por CG-EM integrando con respecto a Et<sub>3</sub>SiH

Finalmente, también se optimizó la carga de precursor catalítico [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] (**Tabla 7**), obteniéndose el mejor resultado cuando se utiliza 0.5 mol % de este, con un rendimiento del 50% de **3s** (entrada 2). En dicha tabla también se puede observar en la entrada 4, que no es necesario el uso del precursor catalítico de Fe, para llevar a cabo la activación de dióxido de carbono, ya que en ausencia de este se obtiene **3s** (9%). Pero sí es necesario, para que la reacción sea mucho más eficiente, aumentando al 50% el rendimiento de la reacción.

**Tabla 7. Optimización del precursor catalítico.**

$$\text{Et}_3\text{SiH} + \text{CO}_2 \xrightarrow[\text{THF}]{\substack{[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}] \text{ X mol \%} \\ \text{FTBA 5 mol \%} \\ 60^\circ\text{C} / 24 \text{ h}}} \text{Et}_3\text{Si}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H} \quad \text{Et}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiEt}_3 \quad \text{Et}_3\text{Si}-\text{F}$$

**3s**                      **2s**                      **4s**

Entrada	[Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ] (mol %)	Conversión (%) <sup>a</sup>			
		3s	2s	4s	Total
1	1	40	43	2	85
2	0.5	50	47	2	99
3	0.3	13	56	3	72
4	0.0	9	58	4	71

<sup>a</sup>) El rendimiento se determinó por CG-EM integrando con respecto a Et<sub>3</sub>SiH

### 5.1.2. Caracterización de la reacción e identificación de la especie catalíticamente activa

La primera prueba de caracterización de la reacción que se llevó a cabo fue un blanco de catalizador (**Tabla 7**, entrada 4) en la cual se puede observar que el proceso de reducción de dióxido de carbono puede realizarse sin la necesidad de catalizador, obteniendo el sililformiato en 9%.

Sabiendo que los carbonilos de hierro como [Fe(CO)<sub>5</sub>], [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>] o [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] son precursores de nanopartículas,<sup>35,36</sup> es necesario realizar una prueba de homogeneidad (**Tabla 8**), para conocer si la reducción se lleva a cabo vía

nanopartículas de Fe (vía heterogénea). Una de las pruebas más utilizadas es la de gota de mercurio,<sup>37</sup> dicha prueba consiste en adicionar una gota de Hg(0) al inicio de la reacción, con el objetivo de inhibir la catálisis en caso de que esta se lleve a cabo vía nanopartículas, esto se debe a que el mercurio amalgama las nanopartículas inhibiendo su actividad catalítica.

**Tabla 8. Prueba de gota de mercurio**

$$\text{Et}_3\text{SiH} + \text{CO}_2 \xrightarrow[\text{THF}]{\substack{[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}] \text{ 0.5 mol \%} \\ \text{FTBA 5 mol \%} \\ 60^\circ\text{C} / 24 \text{ h}}} \text{Et}_3\text{Si}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H} \quad \text{Et}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiEt}_3 \quad \text{Et}_3\text{Si}-\text{F}$$

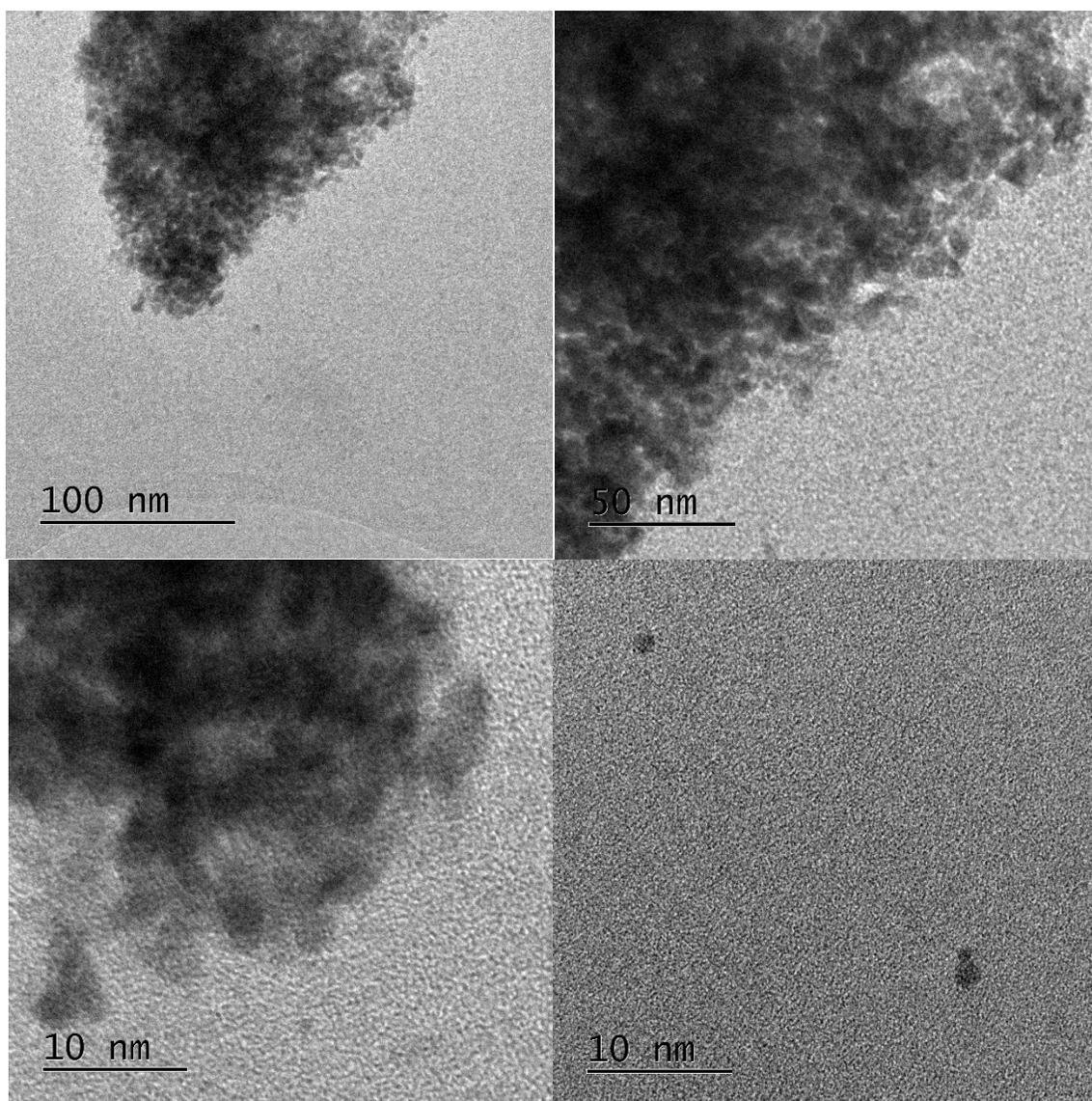
**3s**
**2s**
**4s**

Entrada	Hg : Fe	Conversión (%) <sup>a</sup>			
		3s	2s	4s	Total
1	0	50	47	2	99
2	1 : 1	10	42	4	56

<sup>a</sup>) El rendimiento se determinó por CG-EM integrando con respecto a Et<sub>3</sub>SiH

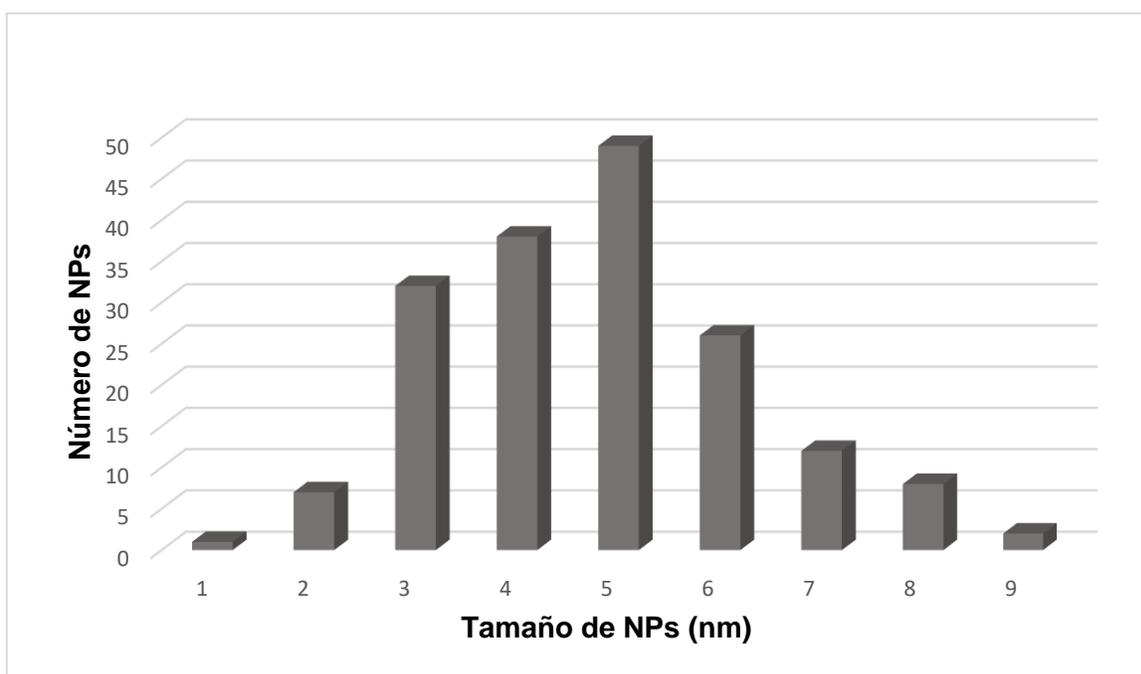
En la **Tabla 8**, entrada 2, se observa una considerable disminución en la conversión de materia prima a sililformiato, indicativo de que la hidrosililación del dióxido de carbono procede vía heterogénea (nanopartículas de Fe), por lo cual se obtuvo una microscopía (microscopía electrónica de transmisión TEM) de la especie catalítica al finalizar la reacción con el objetivo de corroborar la presencia de nanopartículas en la reacción y su tamaño en caso de que existan.

Este estudio se realizó llevando a cabo una reacción en las condiciones previamente optimizadas, una vez terminada esta, la mezcla de reacción se trató como se describe en la sección 7.2. (**sección experimental**), para su posterior análisis por TEM (**Figura 1**).



**Figura 1. TEM del catalizador después de llevarse a cabo la reacción de hidrosililación de CO<sub>2</sub>**

Como se puede observar en la figura 1, existe formación de NPs en el medio de reacción, las cuales tienen actividad catalítica en la reducción del dióxido de carbono. Se midió el diámetro de las nanopartículas observadas en las microscopías (**Gráfico 1**), siendo éstas de alrededor de 5 nm.

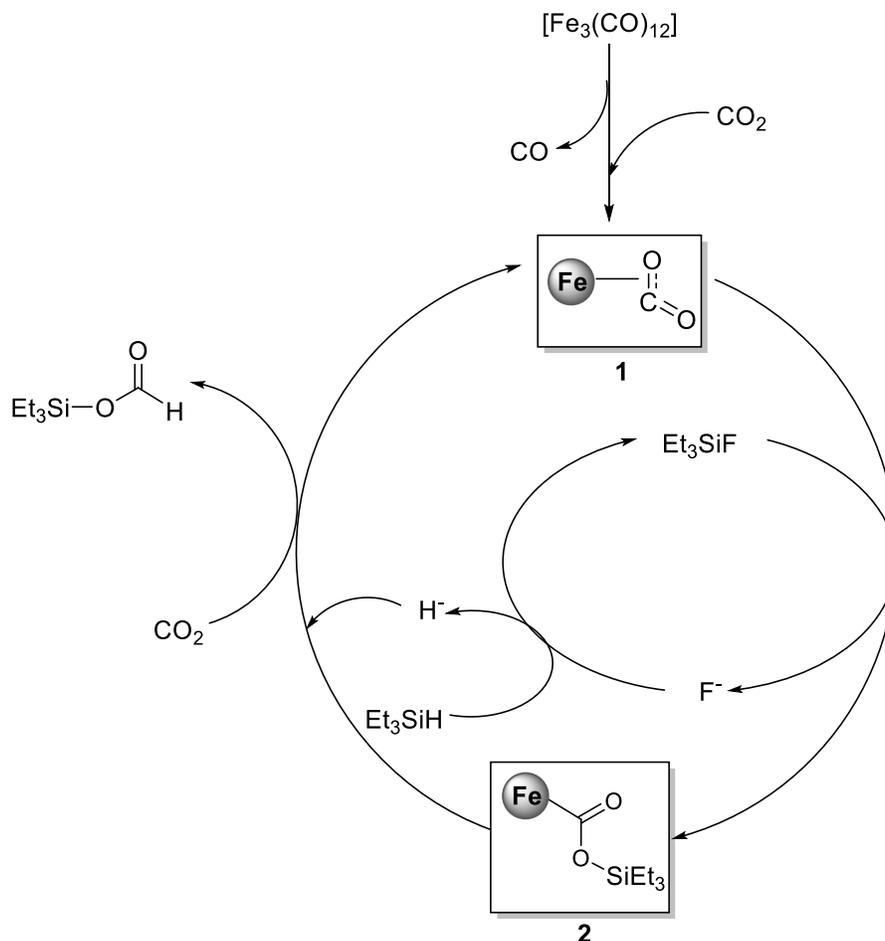


**Gráfico 1. Distribución de tamaño de NPs.**

### 5.1.3. Propuesta mecanística

Como se puede observar en la **Tabla 6**, entrada 4 el uso del promotor es indispensable para llevar a cabo la hidrosililación del dióxido de carbono para la formación de sililformiato, el precursor catalítico de Fe es requerido para un mejor rendimiento (**Tabla 7**, entradas 2 y 4), y sabiendo que existe la formación de nanopartículas en el medio de reacción, así como conociendo su capacidad

reductora,<sup>366</sup> se propone el siguiente mecanismo de reacción (**Esquema 28**), tomando como base lo reportado por Baba y colaboradores.<sup>388a</sup>



**Esquema 28. Propuesta mecanística**

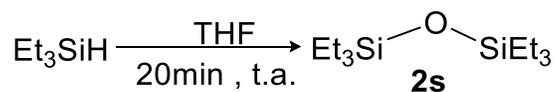
En este mecanismo se proponen inicialmente una adsorción del dióxido de carbono a la superficie de la nanopartícula (**especie 1**), coordinándose de manera  $\eta^2\text{-CO}$ , polarizando el doble enlace  $\text{C}=\text{O}$ , generando una carga parcial negativa sobre el átomo de oxígeno, promoviendo que este se enlace al silano, generando la **especie 2**. La cual, en presencia de un hidruro fuerte (generado por el promotor) y  $\text{CO}_2$ , libera el sililformiato y regenera a la **especie 1**.

#### 5.1.4. Participación y liberación controlada del promotor en el medio de reacción

En las **Tablas 4 a 8**, se puede observar gran conversión de materia prima ( $\text{Et}_3\text{SiH}$ ) hacia disiloxano (**2s**), el cual, como se mencionó en la sección de antecedentes (**Esquemas 10 y 11**), es un subproducto en la reducción de  $\text{CO}_2$  para la obtención de metoxisilano (**1s**), metanol y metano. Al llevar a cabo un análisis de las mezclas finales de reacción por CG-EM (**anexos, figura 4**), dichos productos de reducción no fueron encontrados.

A la par se realizaron estudios de esta reactividad en ausencia de dióxido de carbono, la cual se monitoreó a distintas condiciones por CG-EM, observando la formación del disiloxano en altos porcentajes a 20 min de reacción y temperatura ambiente (**Tabla 9**).

**Tabla 9. Estudio de reactividad en ausencia de CO<sub>2</sub>**

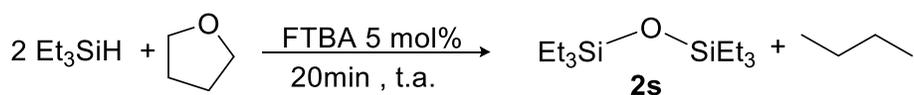


Entrada	Condiciones	Conversión (%) <sup>b</sup>
		<b>2s</b>
<b>1</b>	FTBA 5 mol%	92
	[Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> ] 0.5 mol%	
<b>2</b>	FTBA 5 mol%	90
<b>3<sup>a</sup></b>	Sin catalizador ni promotor	n.d.

a) Se observa 100% de materia prima, b) El rendimiento se determinó por CG-EM integrando con respecto a Et<sub>3</sub>SiH

Como se observa en la **Tabla 9**, entradas 1 y 2, el disiloxano en este caso no es subproducto de la reducción de CO<sub>2</sub>. Posteriormente, se realizó un seguimiento por RMN-<sup>1</sup>H y CG-EM de la entrada 2 de la tabla 9, observando la formación de butano en el medio de reacción (**anexos, figuras 9 y 10**).

Tomando como referencia diversos reportes en la literatura,<sup>38</sup> en los cuales se observa que la mezcla R<sub>3</sub>SiH / FTBA generan un sistema reductor muy reactivo, se concluye que el butano y **2s** son productos de la descomposición del THF (**Esquema 29**).



### Esquema 29. Descomposición de THF en presencia de Et<sub>3</sub>SiH / FTBA

La descomposición del disolvente es una reacción parásita que entra en competencia con la reducción del dióxido de carbono, y debido a la metodología utilizada (**sección experimental 7.1.**), en la que el CO<sub>2</sub> tiene que ser presurizado, una vez que se adicionó el resto de los reactivos, se propuso llevar a cabo una liberación controlada del promotor (FTBA) en el medio de reacción, mediante el encapsulamiento de este. Esto con el objetivo de que el promotor sea liberado lentamente en el medio de reacción una vez que el dióxido de carbono haya sido presurizado.

Con este fin, se diseñó el uso de tres distintos métodos de encapsulamiento del promotor, para su posterior liberación en el medio de reacción:

- Sobre de parafilm
- Cápsula de grenetina
- Cápsula de parafina

Los cuales tardan para liberar el promotor al medio de reacción entre 3 y 5 minutos, en las condiciones óptimas de reacción (**Tabla 10**).

**Tabla 10. Pruebas de liberación controlada del FTBA en el medio de reacción**

$$\text{Et}_3\text{SiH} + \text{CO}_2 \xrightarrow[\text{THF}]{\substack{[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}] \text{ 0.5 mol \%} \\ \text{FTBA 5 mol \%} \\ 60^\circ\text{C} / 24 \text{ h}}} \text{Et}_3\text{Si}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{H} \quad \text{Et}_3\text{Si}-\text{O}-\text{SiEt}_3 \quad \text{Et}_3\text{Si}-\text{F}$$

**3s**
**2s**
**4s**

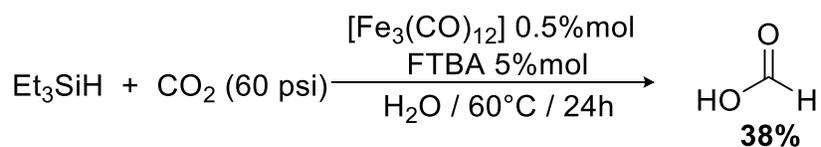
Entrada	Método de encapsulamiento	Conversión (%) <sup>a</sup>			
		3s	2s	4s	Total
1	Ninguno	50	47	2	99
2	Sobre de parafilm	44	52	3	99
3	Cápsula de grenetina	n.d.	5	5	10
4	Cápsula de parafina	n.d.	n.d.	5	5

<sup>a</sup>) El rendimiento se determinó por CG-EM integrando con respecto a Et<sub>3</sub>SiH

Considerando la naturaleza del sistema catalítico, el cual es vía nanopartículas de Fe, ningún sistema de liberación controlada del promotor fue efectivo en este medio de reacción. Esto se debe posiblemente, a que en todos los métodos de aislamiento se recurrió al uso de algún polímero o hidrocarburo, los cuales afectaron la formación de las nanopartículas o inhibieron su actividad.

### 5.1.5. Reacción de hidrosililación de CO<sub>2</sub> en agua

Con el objetivo de saber si la reacción de reducción de CO<sub>2</sub> en presencia de silanos procede en agua, se realizó una prueba en la cual se sustituye el THF como disolvente por agua. El sililformiato, producto de la hidrosililación del dióxido de carbono en presencia de agua, se hidroliza formando ácido fórmico y silanol. Como se ilustra en el **Esquema 30**, hubo una conversión hacia ácido fórmico del 38%.



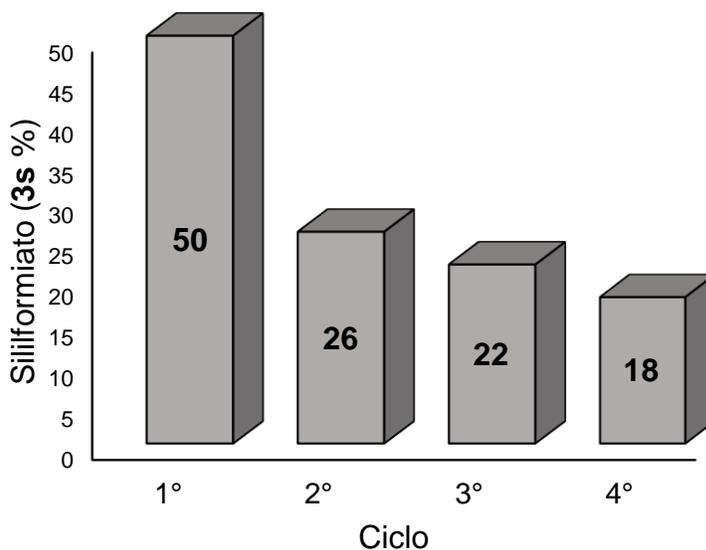
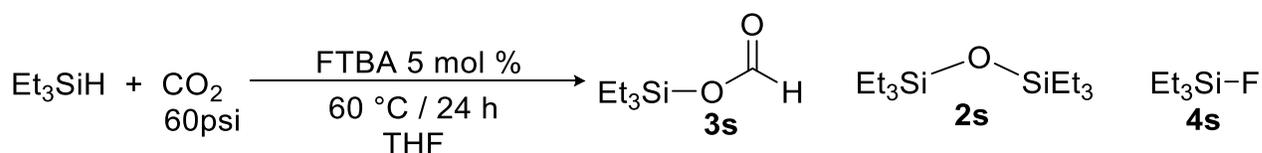
**Esquema 30. Reducción de CO<sub>2</sub> en agua**

### 5.1.6. Reciclado del catalizador

Posteriormente, se realizaron pruebas de reciclado de catalizador con el objetivo de conocer el mayor número de ciclos catalíticos en los que puede utilizarse de manera eficiente el catalizador (**Gráfico 2**). Estas pruebas se llevaron a cabo utilizando inicialmente el precursor de nanopartículas [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] en las proporciones optimizadas (0.5 mol %). Una vez transcurrido el tiempo de reacción, el reactor fue abierto bajo atmósfera inerte, del crudo de reacción se tomó una alícuota para monitorear el rendimiento de reacción por CG-EM, y el resto del crudo de reacción fue evaporado en una línea doble de vacío / gas, quedando únicamente en el matraz

las nanopartículas de hierro que llevan a cabo la catálisis, las cuales fueron secadas a vacío por cuatro horas. Una vez que las nanopartículas de la primera entrada fueron aisladas, éstas fueron utilizadas en la segunda entrada, repitiendo este procedimiento hasta la cuarta entrada.

**Grafico 2. Reciclado de catalizador**



Como puede observarse en el **gráfico 2**, después del primer reciclado del catalizador (**gráfico 2**, segundo ciclo), se observa que la actividad de este disminuye considerablemente, pasando de una conversión de 50 % hacia el producto **3s**, a

una de 26 %. En el segundo y tercer reciclado de catalizador (ciclos 3 y 4 respectivamente), la conversión hacia sililformiato disminuyó a 22 % y 18 %.

La disminución en la actividad catalítica de las nanopartículas en el sistema catalítico se debe principalmente a la manera en la que éstas son aisladas, ya que, al evaporar el disolvente, y el resto de los componentes de la mezcla de reacción, se promueve la aglomeración de éstas, generando nanopartículas de mayor tamaño, teniendo como consecuencia menor actividad catalítica o no teniendo actividad en la reacción de reducción.

## **5.2. Uso de CO<sub>2</sub> como bloque de construcción C1 de moléculas orgánicas**

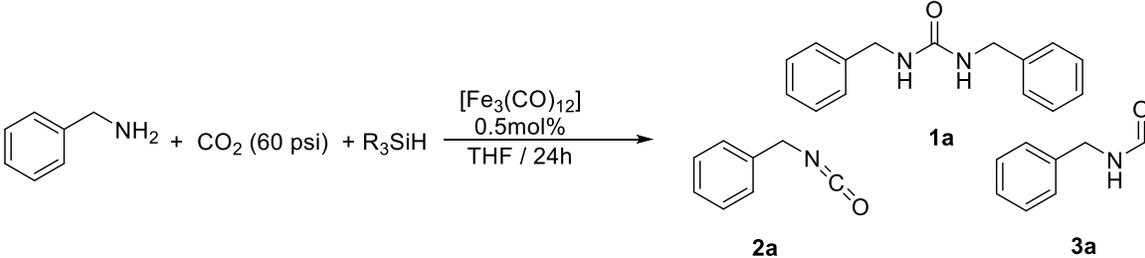
Como se mencionó en la sección de antecedentes, el dióxido de carbono es una fuente de carbono C1 renovable, abundante, no tóxica y barata, la cual es de gran interés en síntesis orgánica como bloque de construcción C1, por lo que se decidió estudiar la reactividad del dióxido de carbono en presencia de aminas primarias y [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] como precursor catalítico.

Dicha reactividad se empezó a explorar en presencia de aminas primarias y silanos como agentes reductores, con el objetivo de llevar a cabo la metilación de aminas para la obtención de aminas secundarias o formilación para la obtención de amidas (**Tabla 11**).

Como se puede observar en la **Tabla 11**, cuando se utilizó Et<sub>3</sub>SiH como reductor en presencia de aminas, además del precursor de nanopartículas de hierro, se observa

en CG-EM casi 100% de materia prima (amina y silano), también se observa la formación de N-N dibencilurea a nivel de trazas.

**Tabla 11. Reactividad de CO<sub>2</sub> en presencia de aminas y un reducto**



Entrada	R <sub>3</sub> SiH	Conversión (%) <sup>a</sup>			
		1a	2a	3a	Total
1	Et <sub>3</sub> SiH	ε	n.d.	n.d.	0
2	PhSiH <sub>3</sub>	78	6	4	88
3	Ninguno	ε	n.d.	n.d.	0

<sup>a</sup>) El rendimiento se determinó por CG-EM integrando con respecto a bencilamina

Esta reactividad también fue estudiada en presencia de PhSiH<sub>3</sub> en lugar de Et<sub>3</sub>SiH, el cual es un reductor más fuerte (entrada 2), obteniendo una alta conversión de la amina hacia la formación de la urea correspondiente, también se observa la formación de isocianato (**2a**), el cual es un intermediario importante en la obtención de ureas a partir de amina y dióxido de carbono. En esta entrada también se observa la formación de la amida correspondiente en bajos rendimientos.

Dados estos resultados, se decidió dirigir la reactividad hacia la formación de urea, por lo que se optimizaron las condiciones de reacción hacia la obtención de esta.

Un aspecto importante en esta reacción de activación de CO<sub>2</sub>, con el uso de PhSiH<sub>3</sub>, es que esta transformación únicamente se lleva a cabo en presencia del fenilsilano, donde actúa como agente de sacrificio, capturando un oxígeno del dióxido de carbono, generando el fenilsilanol al final de la reacción.

En la reacción de formación de ureas, inicialmente se optimizó la carga de agente de sacrificio (**Tabla 12**), como se observa en la tabla siguiente, la proporción adecuada de fenilsilano, es de 20 mol%, ya que en estas condiciones de reacción se obtiene una conversión del 80% hacia producto **1a**.

**Tabla 12. Optimización de la carga del agente de sacrificio**

Entrada	PhSiH <sub>3</sub> (mol %)	Conversión (%) <sup>a</sup>			
		1a	2a	3a	Total
1	100	78	6	4	88
2	20	80	4	n.d.	84
3	10	62	1	n.d.	63

<sup>a</sup>) El rendimiento se determinó por CG-EM integrando con respecto a bencilamina

Una vez encontrada la proporción ideal de agente de sacrificio, se realizaron pruebas a diferentes temperaturas, para determinar la temperatura ideal para la formación de ureas (**Tabla 13**).

**Tabla 13. Activación de CO<sub>2</sub> para la formación de ureas a distintas temperaturas**

Reaction scheme: Benzylamine + CO<sub>2</sub> (60 psi)  $\xrightarrow[\text{THF / 24h}]{\text{[Fe}_3\text{(CO)}_{12}\text{] 0.5 mol\%, PhSiH}_3\text{ 20 mol\%}}$  Urea (1a) + Carbamate (2a)

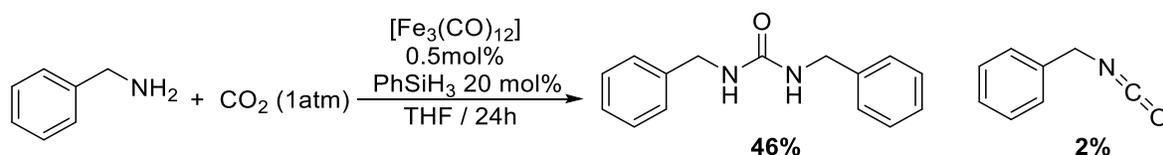
Entrada	Temperatura (°C)	Conversión (%) <sup>a</sup>			Total
		1a	2a	3a	
1	40	70	1	n.d.	71
2	60	80	4	n.d.	84
3	80	63	2	n.d.	65
4	100	57	2	n.d.	59

<sup>a</sup>) El rendimiento se determinó por CG-EM

Como se observa en la **Tabla 13**, la temperatura a la cual se obtiene mayor conversión de materia prima a urea es a 60 °C (entrada 2), en dicha tabla también

se observa que utilizando 20 mol% de agente de sacrífico, se evita la formación de amida, incluso a distintas temperaturas.

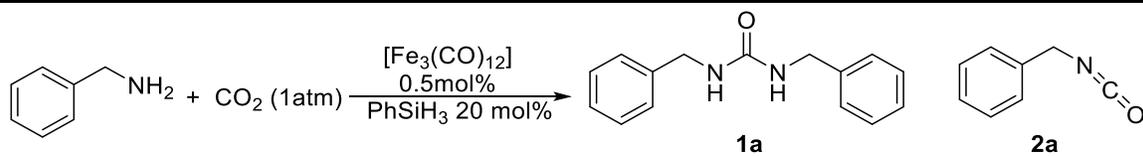
Adicionalmente, se realizaron pruebas a presión atmosférica, saturando la atmósfera de reacción de CO<sub>2</sub> (**Esquema 30**), se obtiene el producto de activación de dióxido de carbono en rendimientos moderados.



**Esquema 30. Obtención de ureas a 1atm de presión de CO<sub>2</sub>**

Con el objetivo de evitar el uso de disolventes se realizó un estudio de la activación de dióxido de carbono en presencia de ureas, [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] como precursor catalítico, y PhSiH<sub>3</sub> como agente de sacrífico, en condiciones neat. En dicha reacción, la bencilamina actúa como disolvente y como reactivo, la cual se puede observar en la **Tabla 14**, entrada 1, esta procede con buenos rendimientos (76 %), siendo estas condiciones más suaves que las observadas en la **Tabla 13**, entrada 2, y teniendo una conversión hacia producto **1a** similares.

**Tabla 14. Formación de ureas en condiciones neat**



Entrada	Condiciones	Conversión (%) <sup>b</sup>		
		1a	2a	Total
1	17 h / 60 °C	76	3	79
2 <sup>a</sup>	t.a.	46	n.d.	46

<sup>a</sup>) La reacción procede de manera inmediata y a temperatura ambiente <sup>b</sup>) El rendimiento se determinó por CG-EM

Al llevarse a cabo la entrada 1, de la **Tabla 14**, se observó una reacción inmediata al entrar en contacto el dióxido de carbono con la mezcla de reacción, la cual era inicialmente una disolución homogénea. Por lo antes descrito, se efectuó un monitoreo de la mezcla de reacción en el tiempo cero, y a temperatura ambiente (**Tabla 14**, entrada 2), confirmando con CG-EM conversión inmediata hacia la formación de urea en un rendimiento moderado.

## **6. Conclusiones**

## 6. Conclusiones

Con el uso de  $\text{Et}_3\text{SiH}$  como fuente de hidruro, fluoruro de tertrabutil amonio como promotor y en presencia de  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  como precursor catalítico fue posible lograr la reducción de dióxido de carbono para la obtención de sililformiato.

Se logró la optimización de la reacción de reducción de  $\text{CO}_2$  variando las condiciones de reacción como temperatura, presión de  $\text{CO}_2$ , tiempo y promotor. Las condiciones óptimas de reacción son: 60 psi de  $\text{CO}_2$  a  $60^\circ\text{C}$  durante 24 horas utilizando como promotor FTBA.

También se optimizó la carga de  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  y de FTBA, siendo 0.5 mol % con respecto al  $\text{Et}_3\text{SiH}$  la cantidad de precursor de nanopartículas, y 5 mol % de promotor.

Se realizaron pruebas de caracterización de la reacción, a partir de las cuales se determinó que la reacción no procede sin el uso de FTBA. Mediante la prueba con gota de mercurio se sabe que la reacción procede por vía heterogénea (nanopartículas de hierro). Al realizar la prueba de blanco de precursor catalítico ( $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$ ) se determinó que no es necesario el uso de este para llevar a cabo la hidrosililación del dióxido de carbono, pero si es requerido para que esta sea eficiente.

Fue posible llevar a cabo la reducción de dióxido de carbono en agua, para la obtención de ácido fórmico.

Se logró aislar y caracterizar la especie catalíticamente activa mediante el uso de TEM, siendo esta nanopartículas de hierro, de dimensiones promedio de 5 nm de diámetro.

Mediante el uso del dióxido de carbono como bloque de construcción de moléculas orgánicas, en presencia del precursor catalítico de Fe, aminas y  $\text{PhSiH}_3$  se obtuvo la formación de ureas en altos rendimientos y en condiciones suaves de reacción (60 °C, 60 psi, 24 h). También se observó la formación inmediata de ureas en condiciones neat, y a presión atmosférica con rendimientos moderados.

## **7. Sección experimental**

## 7. Sección experimental

A menos que se especifique lo contrario, todos los experimentos fueron llevados a cabo en una caja de guantes MBraun Unilab pro sp, bajo atmósfera de argón (praxair 99.998 % de pureza), con condiciones de oxígeno y humedad controladas (menos de 10 ppm de oxígeno y menos de 0.5 ppm de agua) o usando técnicas de Schlenk. Los disolventes grado analítico se adquirieron en J. T. Baker y se utilizaron anhidros y desoxigenados. El tolueno se secó a reflujo con sodio, siendo colectado por destilación. El THF se secó y degasificó en una unidad purificadora de disolventes (MB-SPS-800). El dióxido de carbono fue adquirido en praxair (pureza > 99.998%) y fue usado tal como se recibió. El  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  fue adquirido en Aldrich, y almacenado dentro de la caja de guantes y refrigeración (-30 °C), el  $\text{Et}_3\text{SiH}$  (99 % de pureza),  $\text{PhSiH}_3$  (97 % de pureza) y fluoruro de terabutilamonio (98 % de pureza), fueron adquiridos en Aldrich, y almacenados dentro de la caja de guantes, la bencilamina (80 % de pureza, monitoreada por GC-EM) marca Aldrich, antes de ser utilizada, fue degasificada con flujo de argón en la línea doble de vacío / argón y almacenado dentro de la caja de guantes. Para las reacciones realizadas en reactor, se utilizó un reactor de acero inoxidable marca Parr (36201B) de 100 ml, las reacciones fueron cargadas dentro de la caja de guantes y analizadas mediante GC-EM inmediatamente después de ser expuestos a la atmósfera (condiciones no controladas).

El análisis de cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas, se realizó utilizando un sistema Agilent 5975C, equipado con una columna capilar de 30 m DB-5MS (0.32mm de diámetro interno). Para el análisis de las reacciones de reducción de dióxido de carbono con silanos e inserción de este en aminas para la formación de ureas, se utilizó un método con un calentamiento inicial de la columna de 40 °C durante 8 minutos, posteriormente un calentamiento de esta con una rapidez de 20 °C/min hasta llegar a 240 °C, en 20 minutos, se mantiene la temperatura de 240 °C durante 12 minutos. Las conversiones fueron determinadas por la integración de los picos del cromatograma.

### **7.1 Procedimiento general de preparación de las reacciones de reducción de dióxido de carbono en presencia de Et<sub>3</sub>SiH y FTBA**

Estas reacciones se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable, las mezclas de reacción fueron preparadas dentro de la caja de guantes, se añadió una disolución de [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>] (8.6 mg para 1 mol% ó 4.3 mg para 0.5 mol % con respecto a Et<sub>3</sub>SiH), N(Bu)<sub>4</sub>F (22.5 mg para 5 mol % con respecto a Et<sub>3</sub>SiH), Et<sub>3</sub>SiH (200 mg), con un total de 10 ml de THF como disolvente. Se cerró el reactor dentro de la caja de guantes, una vez fuera se presurizó el dióxido de carbono con ayuda de un manómetro externo, las conexiones previamente fueron verificadas para que no hubiera fugas. El reactor se calentó en un baño de aceite a la temperatura, tiempo y presión establecidas para la prueba a realizar. De la misma manera fueron

realizadas las pruebas de caracterización de reacción (blanco de catalizador, sin promotor y gota de mercurio).

## **7.2. Procedimiento para realizar el aislamiento y caracterización de la especie catalíticamente activa (NPs)**

Se llevó a cabo una reacción a sus condiciones previamente optimizadas (60 °C, 60 psi de CO<sub>2</sub>, 24h, 0.5 mol % de [Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>], 5 mol % de FTBA), una vez concluida esta, el reactor fue abierto y la mezcla final de reacción fue centrifugada durante 10 minutos a 500 rpm, la parte sedimentada después del centrifugado se colocó en un matraz Schlenk, y la muestra fue secada en una línea doble de vacío / argón durante 4 horas. La muestra se analizó por microscopía electrónica de transmisión (MET) haciendo uso de un equipo Microscopía electrónica Jeol- 2010 a 200 Kv.

## **7.3. Procedimiento para llevar acabo las reacciones de liberación controlada del promotor en el medio de reacción**

Se recurrió a 3 métodos de aislamiento del promotor:

- Sobre de parafilm

El sobre de parafilm se fabricó utilizando parafilm "M" Laboratory Film, marca Bemis, 2 in x 250 ft, PM-992. Se colocó dentro del sobre el promotor, y posteriormente se cerró, con ayuda de una espátula. Al término de la reacción, esta se filtró para separar el parafilm y esta pudiera ser inyectada en CG-EM.

- Cápsula de parafina

La cápsula de parafina fue fabricada utilizando parafina de una vela comercial. Esta se derritió en baño maría, y utilizando molde metálico en forma de cilindro se fabricó la cápsula, a la cual se le introdujo la cantidad de FTBA necesaria y se cerró herméticamente con ayuda de una espátula caliente. La cápsula se adicionó a la mezcla de reacción, y una vez finalizada esta, con la finalidad de separar la mezcla de reacción del sistema de liberación controlada, esta se evaporó en la línea de V/G utilizando una trampa externa en un baño de nitrógeno líquido para capturar todos los componentes de la mezcla final de reacción. Finalmente, esto fue analizado por CG-EM.<sup>39</sup>

- Cápsula de grenetina

La cápsula de grenetina utilizada fue de uso farmacéutico, y únicamente se colocó dentro de esta el promotor, al finalizar la reacción, esta fue filtrada y analizada por CG-EM.

#### **7.4. Procedimiento general para llevar acabo la activación de dióxido de carbono en presencia de aminas para la formación de ureas a presiones mayores a la atmosférica**

Estas reacciones se llevaron a cabo en un reactor de acero inoxidable las mezclas de reacción fueron preparadas dentro de la caja de guantes, se añadió una disolución de  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  (2.3 mg para 0.5 mol % con respecto a  $\text{BnNH}_2$ ),  $\text{PhSiH}_3$  (10 mg para 10 mol %, 20 mg para 20 mol % o 100 mg para 1 eq. Con respecto a  $\text{BnNH}_2$ ),  $\text{BnNH}_2$  (100 mg), con un total de 10 ml de THF como disolvente. Se cerró el reactor dentro de la caja de guantes, una vez fuera se presurizó el dióxido de carbono con ayuda de un manómetro externo, las conexiones previamente fueron verificadas para que no hubiera fugas. El reactor se calentó en un baño de aceite a la temperatura, tiempo y presión establecidas para la prueba a realizar.

#### **7.5. Procedimiento general para llevar acabo la activación de dióxido de carbono en presencia de aminas para la formación de ureas a presión atmosférica**

Estas reacciones fueron llevadas a cabo a en un matraz Schlenk de 50 ml con válvula J. Young y una barra de agitación magnética, dentro de una caja de guantes con atmósfera controlada. Se añadió al matraz una disolución de  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  (1 mg

para 0.5 mol % con respecto a  $\text{BnNH}_2$ ),  $\text{PhSiH}_3$  (10 mg para 10 mol % con respecto a  $\text{BnNH}_2$ ),  $\text{BnNH}_2$  (50 mg), con un total de 5 ml de THF como disolvente.

Una vez preparada la mezcla de reacción, el matraz se conectó a la línea doble de vacío / argón, la cual previamente fue conectada a un cilindro de  $\text{CO}_2$ , con válvulas de paso para controlar el flujo del gas. Las mangueras a las cuales se encuentra conectado el matraz Schlenk y el cilindro de dióxido de carbono se purgaron 3 veces colocando la llave de la línea en vacío 2 minutos y posteriormente colocándola en vacío (manteniendo en todo momento la válvula J. Young del matraz cerrada).

Posteriormente se colocó la llave que conecta la línea V/G al cilindro de  $\text{CO}_2$  en gas, y se abrió el cilindro de dióxido de carbono, regulando el flujo para que este fuera moderado, y el flujo de argón se redujo al mínimo. El matraz fue colocado en un Dewar con  $\text{N}_2(\text{L})$  hasta que todos los componentes de la mezcla de reacción se encontraban congelados, se abrió la válvula J. Young del matraz con la llave de la línea en vacío para desplazar el gas dentro del matraz e inmediatamente después la llave de la línea se colocó en gas, para hacer pasar un flujo de  $\text{CO}_2$  al matraz, hasta que la mezcla de reacción regrese a temperatura ambiente, este procedimiento se llevó a cabo por triplicado.

Una vez saturada la atmósfera de la mezcla de reacción de  $\text{CO}_2$ , se calentó el matraz en un baño de aceite a la temperatura y tiempo deseados.

## 7.6. Procedimiento general para llevar acabo la activación de dióxido de carbono en presencia de aminos para la formación de ureas a condiciones neat

Estas reacciones fueron llevadas a cabo a en un matraz Schlenk de 50 ml con válvula J. Young y una barra de agitación magnética, dentro de una caja de guantes con atmósfera controlada. Se añadió al matraz una disolución de  $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}]$  (4.6 mg 0.5 mol % con respecto a  $\text{BnNH}_2$ ),  $\text{PhSiH}_3$  (40 mg 20 mol % con respecto a  $\text{BnNH}_2$ ),  $\text{BnNH}_2$  (200 mg). Una vez preparada la mezcla de reacción la atmósfera del medio de reacción fue saturada de dióxido de carbono como se describe en la sección 7.5.

## **8. Referencias**

## 8. Referencias

---

<sup>1</sup> *Carbon dioxide as a chemical feedstock* (Ed.: M. Aresta), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**, pp: 1, 6-13, 55-57, 121-129.

<sup>2</sup> <https://climate.nasa.gov/vital-signs/carbon-dioxide/>. Visto el 25 de mayo del **2017**.

<sup>3</sup> Q. Liu, L. Wu, L. Jackstell, M. Beller, *Nat. Commun.* **2015**, 6933,1-15.

<sup>4</sup> M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 8510 – 8537.

<sup>5</sup> A. Pinaka, G. C. Vougioukalakis, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 28, 69-97.

<sup>6</sup> *Transformation and utilization of carbon dioxide* (Ed.: B. M. Bhanage, M. Arai), Springer, New York, **2014**, pp: 1, 2, 39, 55-64, 73-76.

<sup>7</sup> E. Antonetti, G. Iaquaniello, A. Salladini, L. Spadaccini, S. Perathoner, G. Centi, *ChemSusChem*, **2017**, 10, 912-920.

<sup>8</sup> *Advances in CO<sub>2</sub> Capture, Sequestration, and Conversion* (Ed.: F. Jin, L.-N. He, Y. H. Hu), ACS Symposium Series; American Chemical Society Washington, DC, **2015**, pp:47-50, 110, 111.

<sup>9</sup> S. Coriani, A. Halkier, A. Rizzo, K. Ruud. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 326, 269-276.

<sup>10</sup> X. Yin, J. R. Moss, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 181, 27-59.

<sup>11</sup> A-H. Liu, B. Yu, L-N. He, *Greenhouse Gas Sci Techol*, 2014, 5, 17-33.

- 
- <sup>12</sup> K. Huang, C-L. Sun, Z-J. Shi, *Chem Soc Rev.*, **2011**, *40*, 2435-2452.
- <sup>13</sup> *The handbook of Homogeneous Hydrogenation*(Ed.: J.G. de Vries and C.J. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, pp: 111-151, 489-511.
- <sup>14</sup> F. J. Fernández-Alvarez A. m. Aitani, L. A. Oro, *Catal. Sci. Technol*, **2014**, *4*, 611-624.
- <sup>15</sup> T. T. Metsänen, M. Oestreich, *Organometallics*, **2015**, *34*, 543-546.
- <sup>16</sup> M. Khandelwal, R. J. Wehmschulte, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2012**, *51*, 7323-7326.
- <sup>17</sup> S. N. Riduan, J. Y. Ying, Y, Zhang, *Chem. Cat. Chem*, **2013**, *5*, 1490-1496.
- <sup>18</sup> L. Gonzáles-Sebastián, M. Flores-Alamo, J, García, *Organometallics*, **2013**, *32*, 7186-7194.
- <sup>19</sup> S. Itagaki, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Journal of Molecular Catalysis A*, **2013**, *366*, 347-352.
- <sup>20</sup> C. A. Tsipis, P. A. Karipidis, *J. Phys. Chem. A.*, **2005**, *109*, 8560-8567.
- <sup>21</sup> <sup>a)</sup> R. Szalay, Z. Böcskei, D. Knausz, C. Lovász, K. Újszászy, L. Szakács, P. Sohár, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *510*, 93-102. <sup>b)</sup> D. Knausz, A. Meszticzky, L. Szakacs, B. Csakvari, k. Ujszaszy, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *256*, 11-21. <sup>c)</sup> H. V. Secor, E. B. Sanders, *J Org. Chem*, **1978**, *43*, 2539-2541. <sup>d)</sup> M. J. Fuchter, C. J. Smith, M. W. S. Tsang, A. Boyer, S. Saubern, J. H. Ryan, A. B. Holmes, *Chem*

---

*Comm*, **2008**, 2152-2154. <sup>e)</sup> G. Jiménez, E. Rodríguez, P. Gómez-Sal, P. Royo, T. Cuenca, M. Galakhov, *Organometallics*, **2001**, *20*, 2459-2467.

<sup>22</sup> R. Nomura, M. Yamamoto, H. Matsuda, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1987**, *26*, 1056-1059.

<sup>23</sup> R. Nomura, Y. Hasegawa, M. Ishimoto, T. Toyosaki, H. Matsuda, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 7339-7342.

<sup>24</sup> <sup>a)</sup> H. Hoberg, S. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, **1982**, *236*, C28-C30. <sup>b)</sup> H. Hoberg, S. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, **1983**, *251*, C51-C53. <sup>c)</sup> D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, L. Andersen, O. Lindqvist, *J. Organomet. Chem.*, **1984**, *276*, 99 – 107. <sup>d)</sup> H. Hoberg, A. Ballestros, A. Sigan, C. Jegat, A. Milchereit, *Synthesis*, **1991**, 395 – 398.

<sup>25</sup> H. Goesmann, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 1362-1395.

<sup>26</sup> L. Durán Pachión, G. Rothenberg, *App. Organometal. Chem.*, **2008**, *22*, 288-299.

<sup>27</sup> M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 7401-7402.

<sup>28</sup> A. Fukuoka, A. Sato, K.-Y. Kodama, M. Hirano, S. Komiya, *Inorg. Chim. Acta.* **1999**, *294*, 266.

<sup>29</sup> <sup>a)</sup> H. Fong, J. C. Peters, *Inorganic Chemistry*, **2015**, *54*, 5124-5135 <sup>b)</sup> G. Jin, C. G. Werncke, Y. Escudié, S. Sabo-Etienne, S. Bontemps, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 9563-9566. <sup>c)</sup> L. Chen, Z. Guo, X.-G. Wei, C. Gallenkamp, J. Bonin, E.

- 
- Anxolabéhère-Mallart, K.-C. Lau, T.-C. Lau, M. Robert. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 10918-10921. <sup>d)</sup> C.-C. Tai, T. Chang, B. Roller, P. G. Jessop, *Inorg. Chem.*, **2003**, *42*, 7340-7341. <sup>e)</sup> C. Fefersel, A. Boddien, R. Jackstell, R. Jennerjahn, P. J. Dyson, R. Scopelliti, G. Laurencz, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 9777-9780. <sup>f)</sup> F. Bertini, N. Grgas, B. Stöger, M. Peruzzini, L. F. Veiron, K. Kirchner, L. Gonsalvi. *ACS Catal.*, **2016**, *6*, 2889-2893. <sup>g)</sup> R. Langer, Y. Diskin-Posner, G. Leitun, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 9948-9952. <sup>h)</sup> C. Ziebart, C. Federsel, P. Anbarasan, R. Jackstell, W. Baumann, A. Spannenberg, M. Beller. <sup>i)</sup> X. Frogneux, O. Jacquet, T. Cantat, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, *4*, 1529-1533.
- <sup>30 a)</sup> Z. Liu, G. Tian, S. Zhu, C. He, H. Yue, S. Feng, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2013**, *1*, 313-315. <sup>b)</sup> J. Y. Do, B. S. Kwak, S.-M. Park, M. Kang, *International Journal of Photoenergy*, **2016**, 1-12. <sup>c)</sup> M. Bakavoli, Y. Zamani, M. Akbarzadeh, *Petroleum & Coal*, **2014**, *56*, 480-486.
- <sup>31</sup> L. Gonzáles-Sebastián, M. Flores-Alamo, J. J. García, *Organometallics*, **2012**, *31*, 8200-8207.
- <sup>32</sup> L. Gonzáles-Sebastián, M. Flores-Alamo, J. J. García, *Organometallics*, **2015**, *34*, 763-769.
- <sup>33</sup> S. Oliveros- Cruz, A. Arévalo, J. J. García, *J. Organomet. Chem.*, **2017**, *831*, 18-22.

---

<sup>34</sup> T. Jurado-Vázquez, C. Ortiz-Cervantes, J. J. García, *J. Organomet. Chem.*, **2016**, 823, 8-13.

<sup>35</sup> a) O. Mero, N. Shpaisman, J. Grinblat, S. Margel, *J. Of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, **2013**, 3, 217-223. b) J. Watt, G. Bleier, M. J. Austin, S. A. Ivanov, D. L. Huber, *Nanoscale*, **2017**.

<sup>36</sup> D.L. Huber, *small*, **2005**, 1, 482-501.

<sup>37</sup> R. H. Crabtree, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 1536-1554.

<sup>38</sup> a) K. Motokura, M. Naijo, S. Yamaguchi, A. Miyaji, T. Baba, *Chem. Lett*, **2015**, 44, 1464-1466. b) X.-F. Liu, R. Ma, C. Qiao, H. Cao, L.-N. He, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 16489-16493. c) C. Bornachein, S. Werkmeister, K. Junge, M. Beller, *New J. Chem.* **2013**, 37, 2061-2065. d) Y.-Q. Zhang, N. Funken, P. Winterscheid, A. Gansäuer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 6931-6934.

<sup>39</sup> J. E. Dander, N.A. Weires, N. K. Garg, *Org. Lett*, **2016**, 18, 3934-3936

## **9. Anexos**

## 9. Anexos

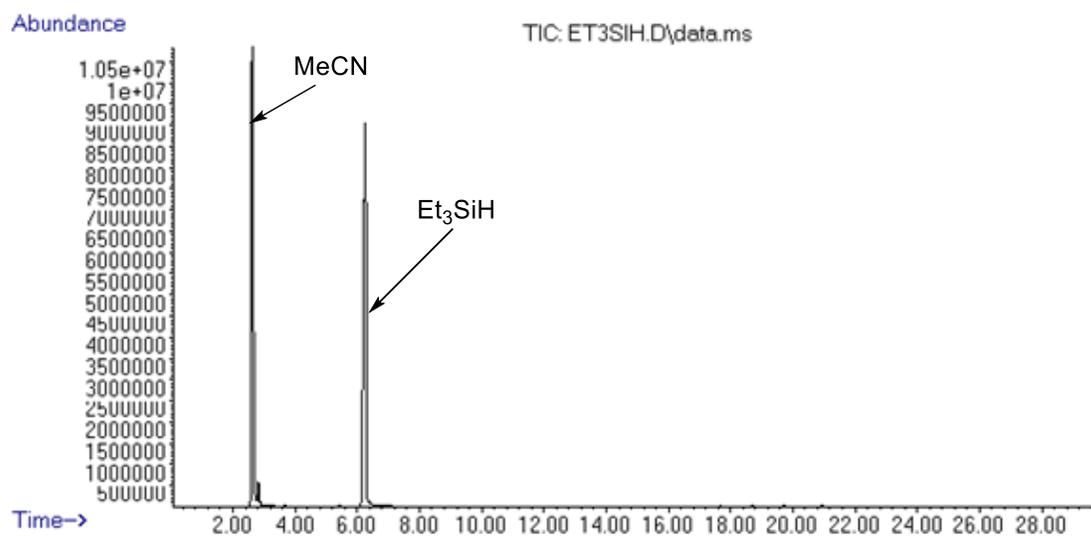


Figura 2. Cromatograma correspondiente a Et<sub>3</sub>SiH

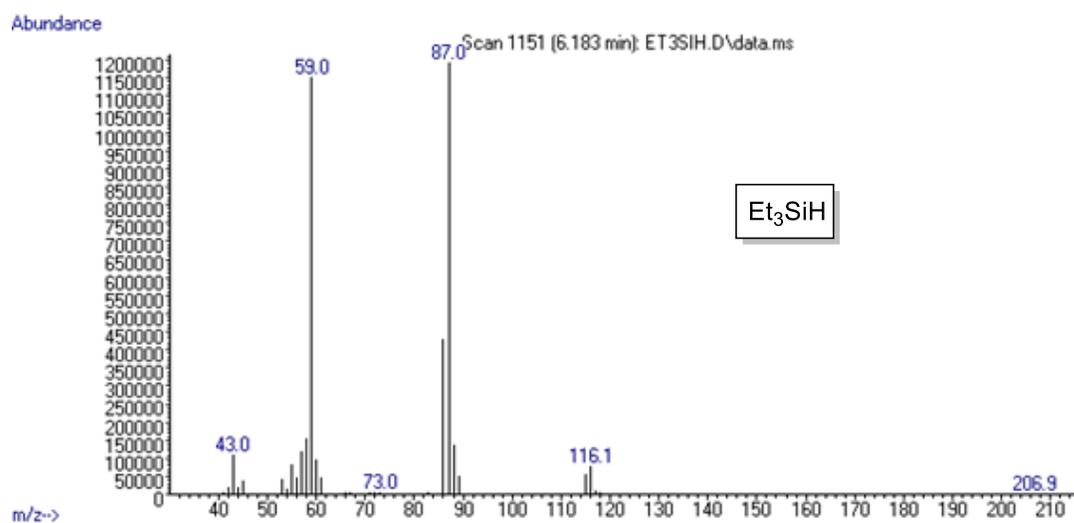
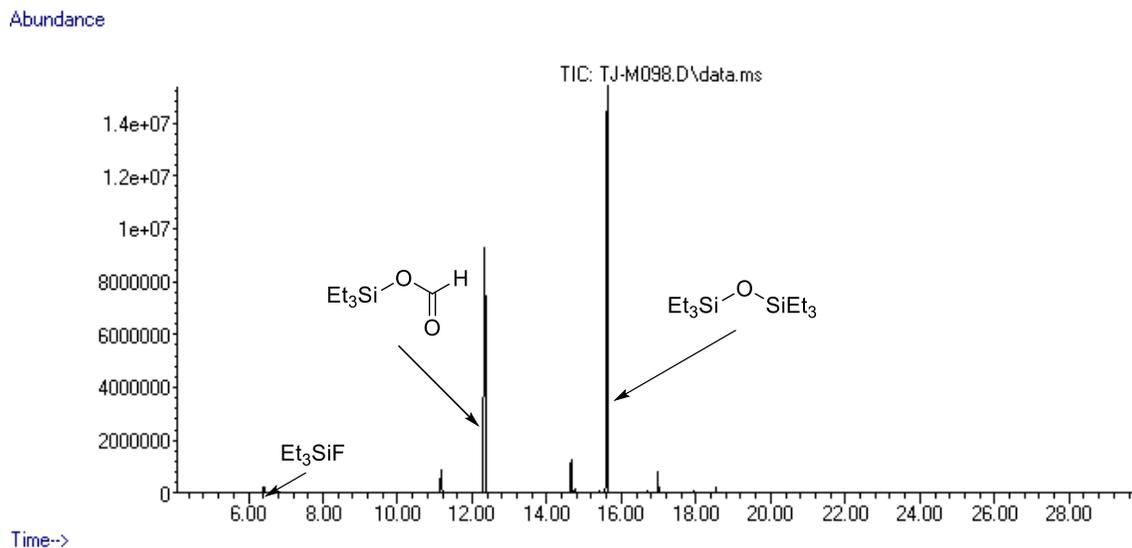
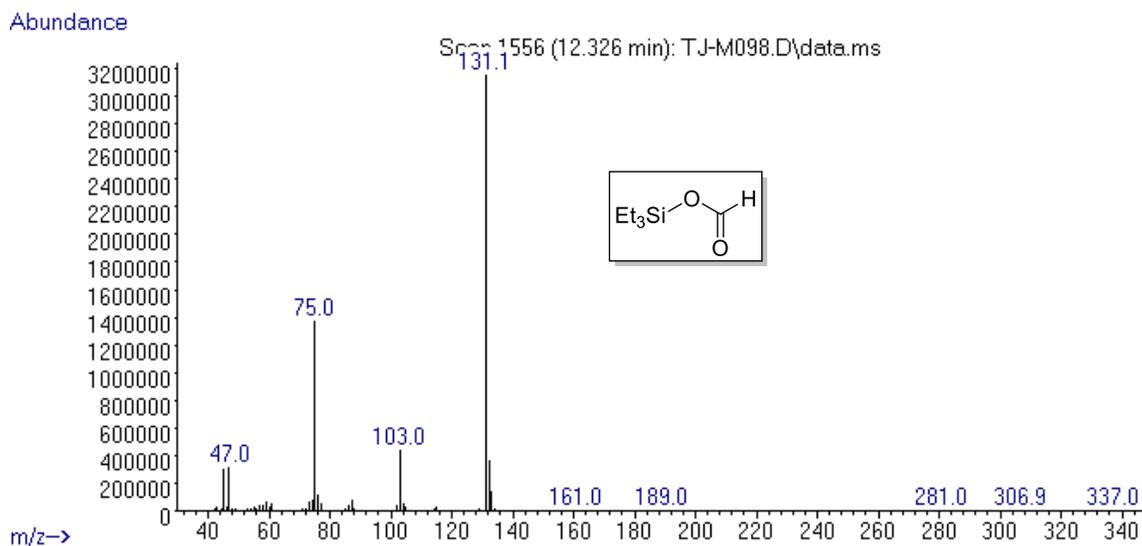


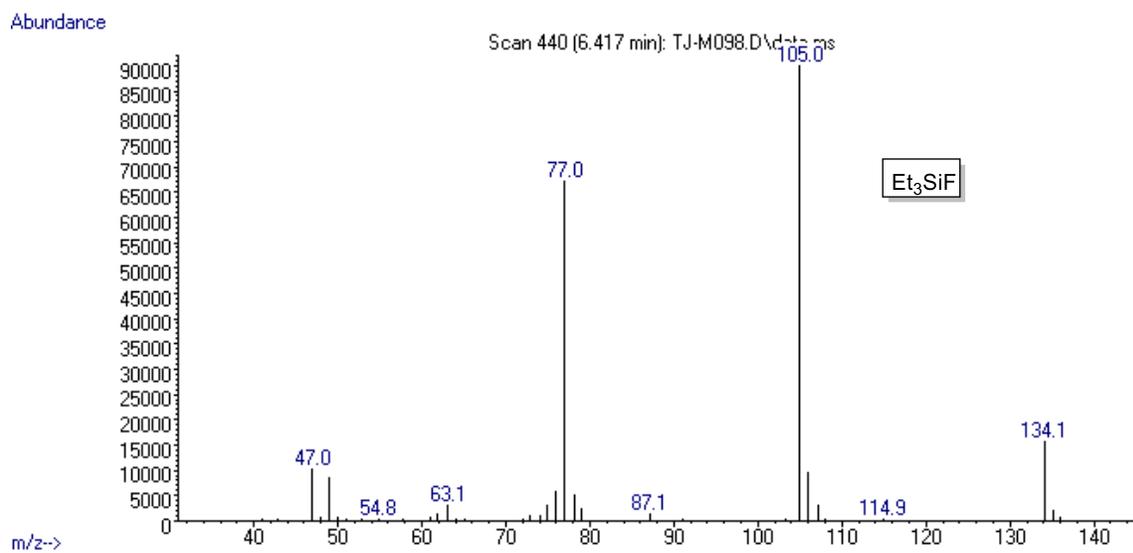
Figura 3. Espectro de masas correspondiente a Et<sub>3</sub>SiH



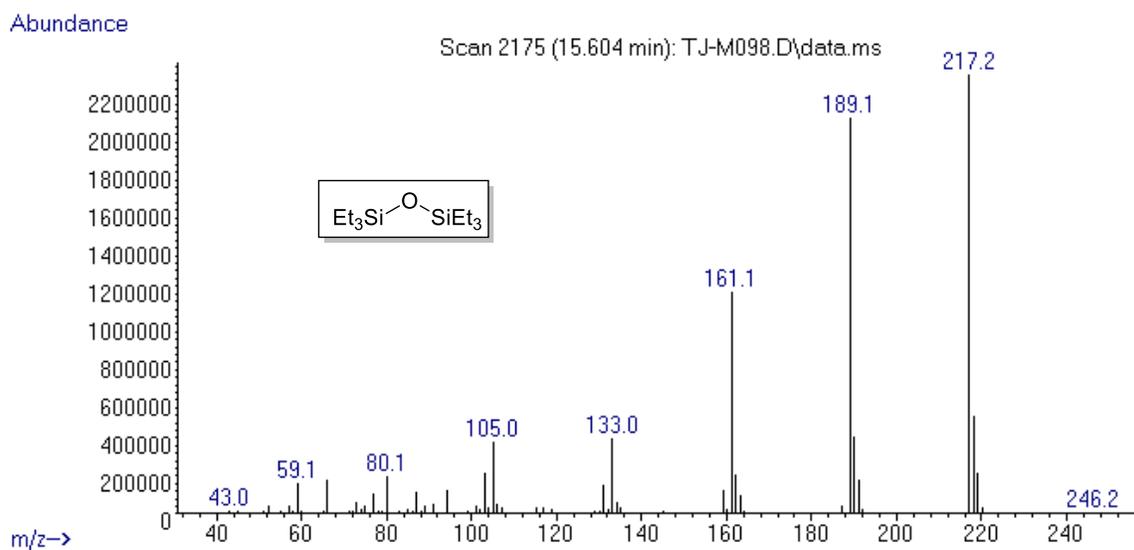
**Figura 4. Cromatograma correspondiente a la reducción de CO<sub>2</sub> con Et<sub>3</sub>SiH**



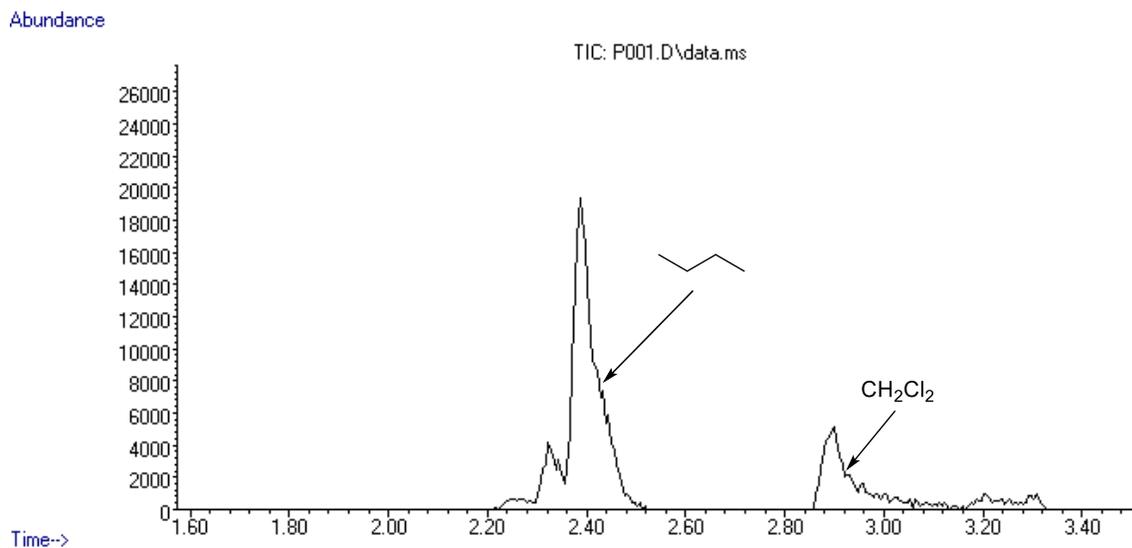
**Figura 5. Espectro de masas correspondiente a sililformiato**



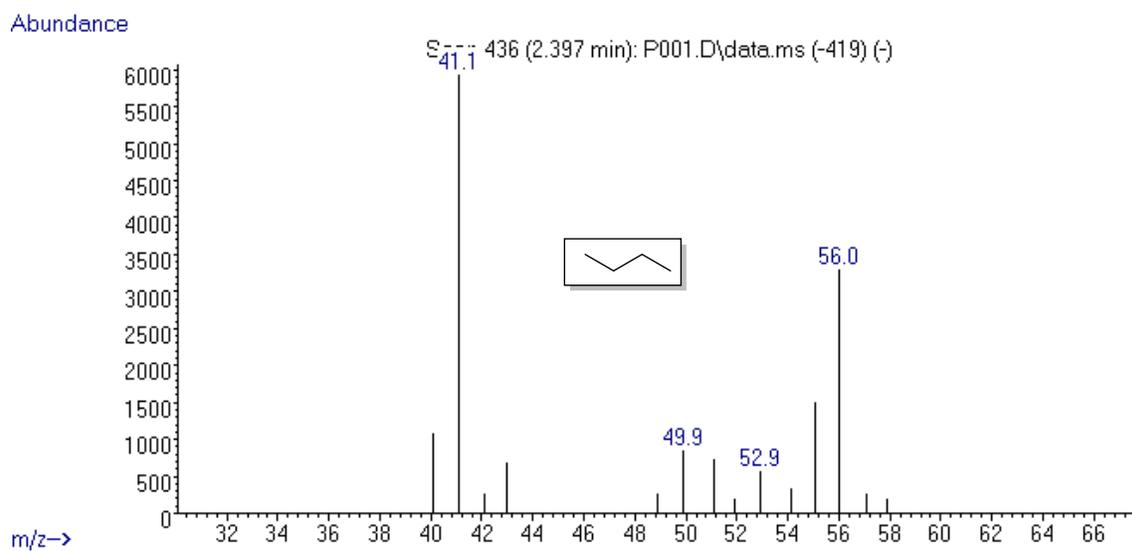
**Figura 6. Espectro de masas correspondiente a Fluoruro de silano**



**Figura 7. Espectro de masas correspondiente a disiloxano**



**Figura 8. Cromatograma correspondiente a la descomposición del THF**



**Figura 9. Espectro de masas del butano**

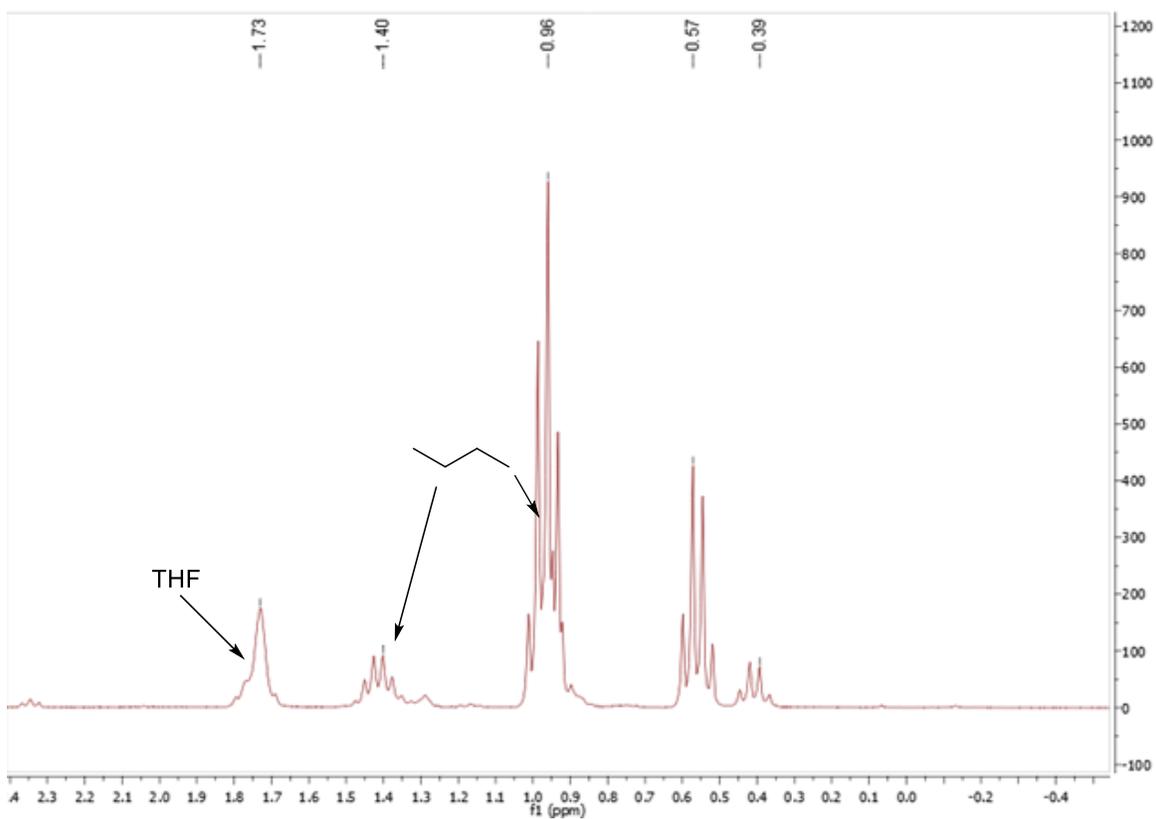


Figura 10. RMN-<sup>1</sup>H del butano en THF / THF-d<sub>8</sub>

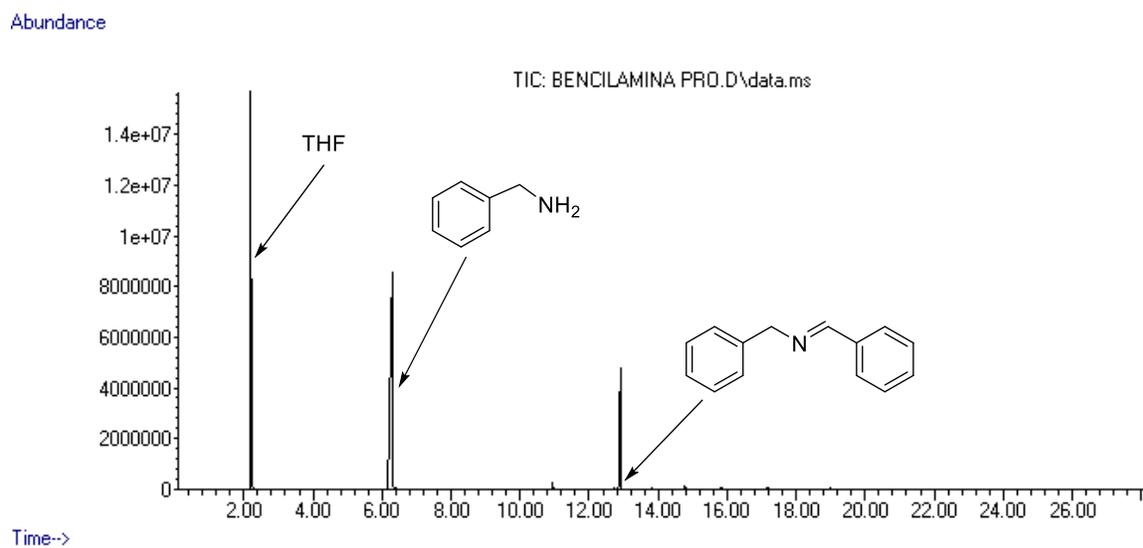
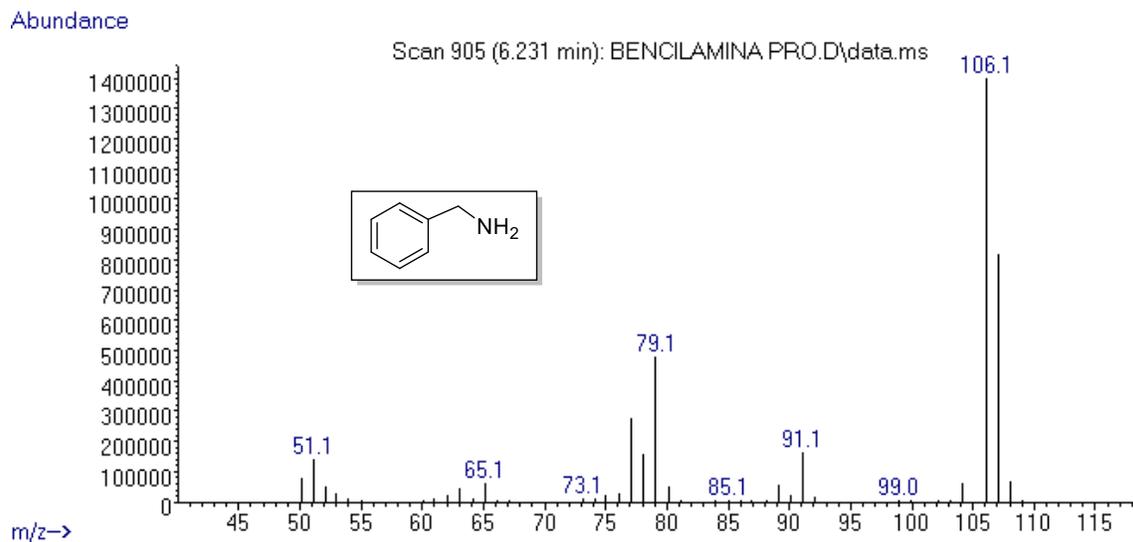
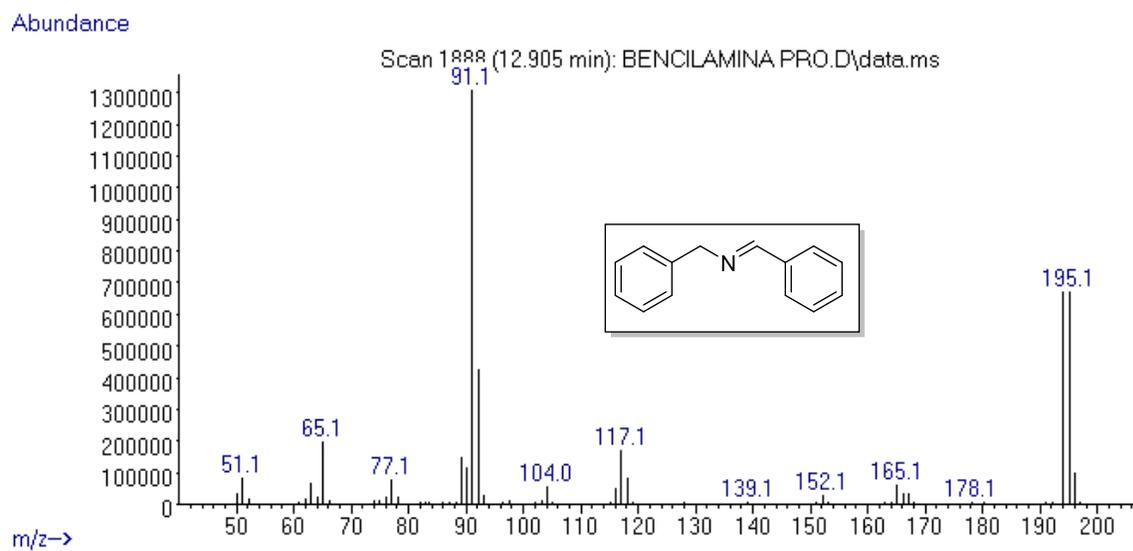


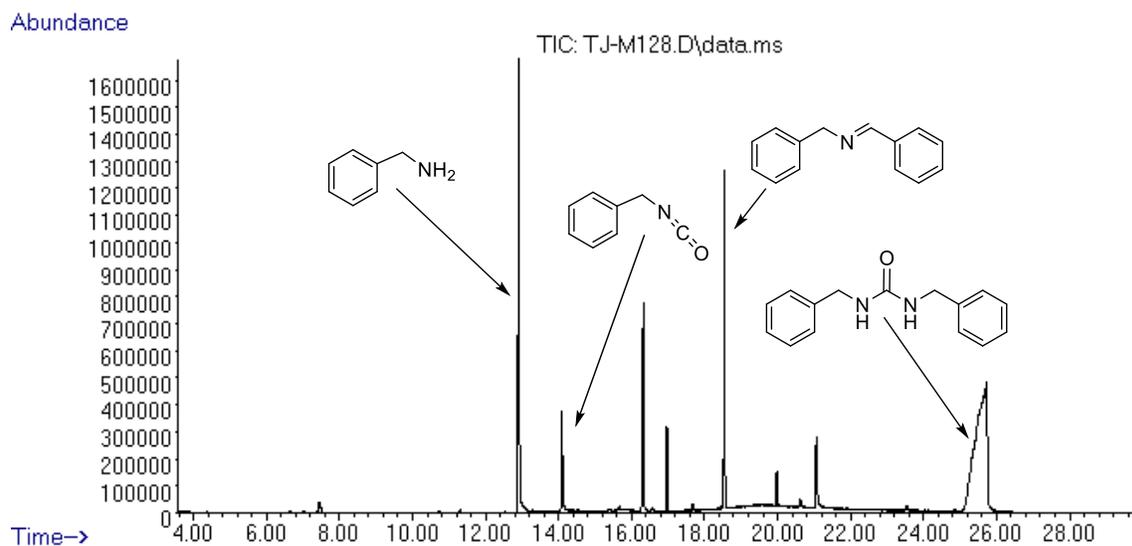
Figura 11. Cromatograma correspondiente a bencilamina



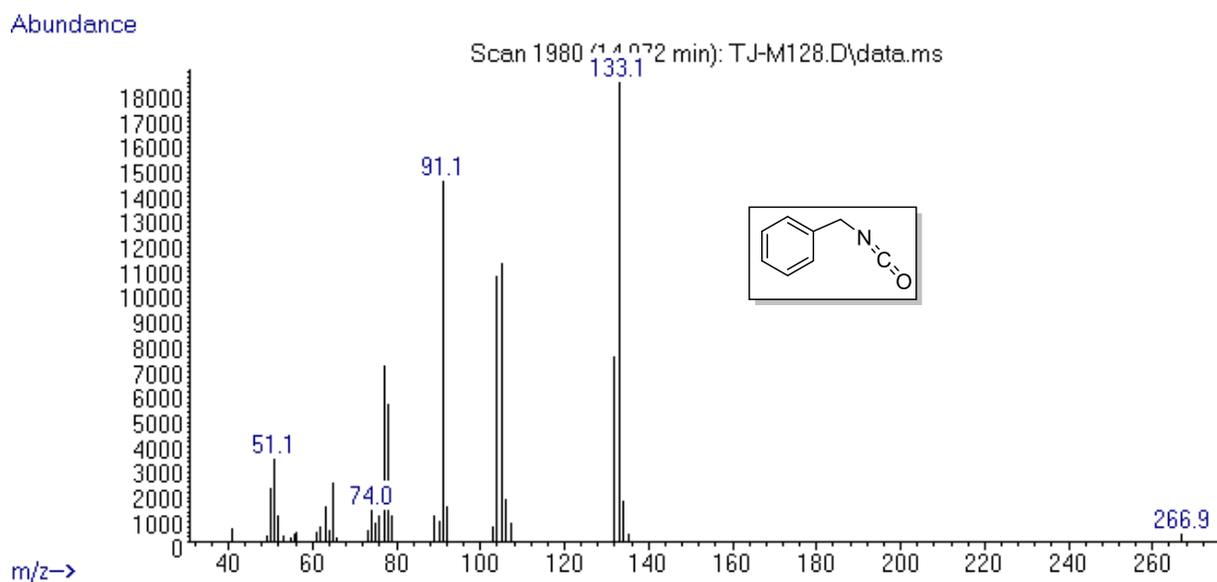
**Figura 12. Espectro de masas de la bencilamina**



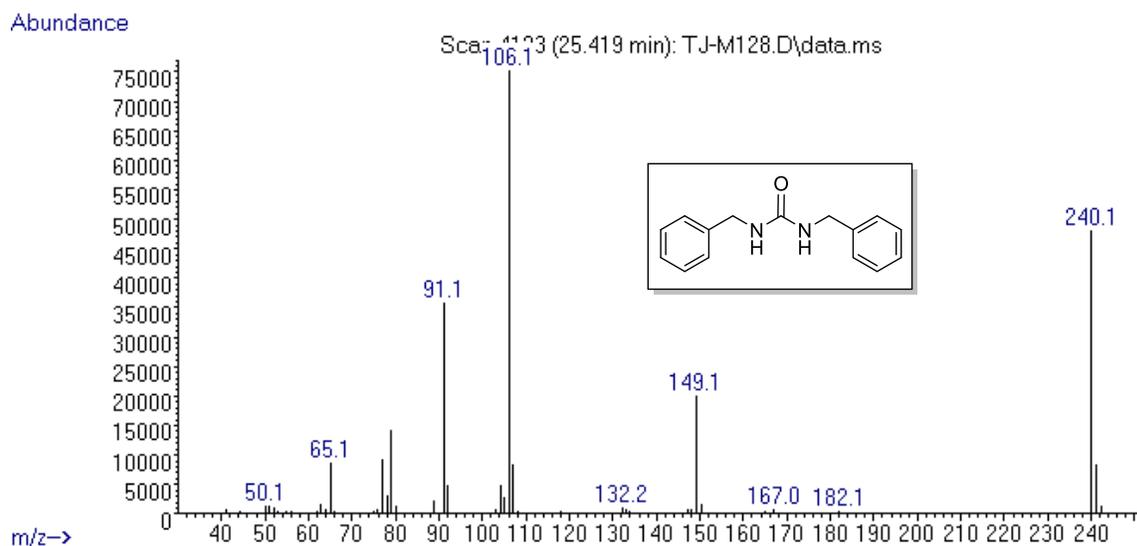
**Figura 13. Espectro de masas de la imina**



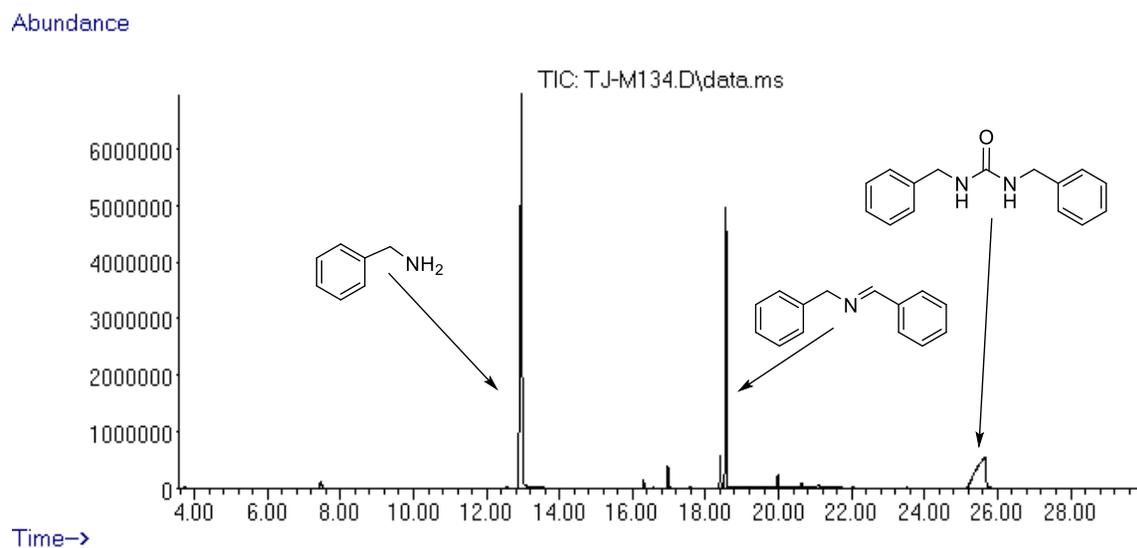
**Figura 14. Cromatograma correspondiente a la inserción de CO<sub>2</sub> en aminas para la formación de ureas**



**Figura 15. Espectro de masas correspondiente al isocianato**



**Figura 16. Espectro de masas correspondiente a la urea**



**Figura 17. Espectro de masas correspondiente a la inserción de CO<sub>2</sub> en aminas para la formación de ureas en condiciones neat al tiempo cero**