



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“NANOREACTORES PARA LA CAPTURA Y TRANSFORMACIÓN DE  
GASES CON EFECTO INVERNADERO”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**QUÍMICA**

**PRESENTA**

**KARLA PAOLA RAMÍREZ CUELLAR**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.,**

**2018**



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:** Profesor: RAFAEL MORENO ESPARZA  
**VOCAL:** Profesor: MARIO ALFREDO GARCÍA CARRILLO  
**SECRETARIO:** Profesor: ITZEL GUERRERO RÍOS  
**1er. SUPLENTE:** Profesor: TANIA ADRIANA GARCÍA MEJÍA  
**2° SUPLENTE:** Profesor: ALFONSO RAMÓN GARCÍA MÁRQUEZ

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Laboratorio de Catálisis, Materiales Avanzados y Nanotecnología (CATAMARAN), L209. Departamento de Química Inorgánica y Nuclear. Edificio F2, Facultad de Química, UNAM.

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**Dra. Itzel Guerrero Ríos**

**SUPERVISOR TÉCNICO:**

---

**Dr. Alfonso Ramón García Márquez**

**SUSTENTANTE:**

---

**Karla Paola Ramírez Cuellar**

## **Agradecimientos.**

Al proyecto “Implementación de materiales funcionales para captura y transformación de dióxido de carbono” DGAPA-PAPIIT IA205816 RA205816, por la beca recibida, así como los apoyos para la realización del proyecto.

Al proyecto “Síntesis de compuestos porosos submicrométricos y nanométricos vía aerosol” DGAPA-PAPIIT IA08316.

Este trabajo fue presentado en el 52º Congreso Mexicano de Química y 36º Congreso Nacional de Educación Química, en la modalidad Cartel Estudiantil, recibiendo el apoyo de una beca para asistir a la reunión de química. El congreso se llevó a cabo del 26 al 29 de septiembre de 2017 en la ciudad de Puerto Vallarta, Jalisco.

## **ABREVIATURAS.**

<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>C1</b>	Fuente de carbono
<b>PEI<sub>600</sub></b>	Polietilenimina M <sub>n</sub> ~600
<b>PPH<sub>2</sub>Cy</b>	Difenilciclohexilfosfina
<b>OP</b>	Óxido de propileno
<b>CHO</b>	Óxido de ciclohexeno
<b>PPC</b>	Carbonato de polipropileno
<b>CC</b>	Carbonato de propileno o carbonato cíclico de propileno
<b>PCHC</b>	Carbonato de policiclohexeno
<b>P</b>	Presión
<b>T</b>	Temperatura
<b>t</b>	Tiempo
<b>ZnEt<sub>2</sub></b>	Dietilcinc
<b>Zn</b>	Zinc
<b>h</b>	Hora
<b>min</b>	Minutos
<b>ZnO</b>	Óxido de zinc
<b>Zn(OH)<sub>2</sub></b>	Hidróxido de zinc
<b>(tpp)CrCl</b>	Tetrafenilporfirina de cromo

<b>(tfpp)CrCl</b>	Tetrafenilporfirina fluorada de cromo.
<b><i>i</i>Pr</b>	Isopropilo
<b>Me</b>	Metilo
<b>CF<sub>3</sub></b>	Trifluorometil
<b>PPN<sup>+</sup> ó (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup></b>	Bis(trifenilfosforanilideno)amonio
<b>Bu</b>	Butilo
<b>TON</b>	Numero de ciclos ( <i>Turnover Number</i> )
<b>M</b>	Centro metálico
<b>Nu ó Y</b>	Nucleófilo apical
<b>X</b>	Nucleófilo de co-cat
<b>MCM</b>	Mobil Composition of Matter
<b>MCM-41</b>	Sílica Mesoporosa Hexagonal
<b>m/z</b>	Relación masa/carga
<b>m<sup>2</sup>/g</b>	Metro cuadrado por gramo
<b>cm<sup>3</sup>/g</b>	Centímetro cubico por gramo
<b>N<sub>2</sub></b>	Nitrógeno
<b>P/P<sub>0</sub></b>	Presión parcial
<b>Å</b>	Ångström
<b>RMN</b>	Resonancia Magnética Nuclear
<b><sup>1</sup>H</b>	Núcleo de hidrógeno-1
<b><sup>13</sup>C</b>	Núcleo de carbono-13

<b>IR</b>	Infrarrojo
<b><math>\nu</math></b>	Frecuencia de vibración en infrarrojo ( $\text{cm}^{-1}$ )
<b>ppm</b>	Partes por Millón
<b>TEOS</b>	Tetraetilortosilicato
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett y Teller
<b>TGA</b>	Análisis por termogravimetría
<b>SEM</b>	Microscopia electrónica de barrido (por sus siglas en inglés)
<b>MHz</b>	Megahertz
<b>Hz</b>	Hertz
<b><math>\text{CDCl}_3</math></b>	Cloroformo deuterado
<b><math>\text{DMSO-d}_6</math></b>	Dimetilsulfoxido deuterado
<b>EDX</b>	Energía dispersa de rayos X
<b>2D-HSQC</b>	Correlación heteronuclear cuántica simple
<b><math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math></b>	Diclorometano
<b>s</b>	Singulete
<b>m</b>	Multiplete
<b>td</b>	Triplete doble
<b><i>t</i>Bu</b>	<i>Ter</i> tbutilo
<b>Et</b>	Etilo
<b>H</b>	Hidrógeno
<b><math>^{\circ}\text{C}</math></b>	Grado Celsius

<b>ATR</b>	Reflexión Total Atenuada
<b>CTAB</b>	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
<b>nm</b>	Nanómetro
<b>Sílice/PEI</b>	Material híbrido o funcionalizado
<b>[PPN]Cl</b>	Cloruro de Bis(trifenilfosforanilideno)amonio
<b>[Bu<sub>4</sub>N]Br</b>	Bromuro de tetrabutilamonio
<b>δ</b>	Desplazamiento químico
<b>J</b>	Constante de acoplamiento
<b><i>Salfen</i><sup>tBu</sup></b>	N,N'-Bis( 3,5-di-tert-butilsalicilideno)-1,2-fenilendiamina
<b><i>Salfen</i><sup>H</sup></b>	N,N'-Bis(salicilideno)-1,2-fenilendiamin



# ÍNDICE

1. Introducción.	1
2. Antecedentes.	4
3. Hipótesis y Objetivos.	24
4. Discusión de resultados.	26
4.1. Síntesis de ligante <i>Salfen</i> <sup>tBu</sup> .	26
4.1.1. Caracterización de <i>Salfen</i> <sup>tBu</sup> con resonancia por RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C.	26
4.1.2. Caracterización de <i>Salfen</i> <sup>tBu</sup> con espectroscopia infrarroja.	29
4.2. Síntesis de ligante <i>Salfen</i> <sup>H</sup> .	30
4.2.1. Caracterización de <i>Salfen</i> <sup>H</sup> con resonancia por RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C.	31
4.2.2. Caracterización de <i>Salfen</i> <sup>H</sup> con espectroscopia infrarroja.	33
4.3. Síntesis del precursor catalítico [Co( <i>Salfen</i> <sup>tBu</sup> )(OAc)].	34
4.3.1. Caracterización de [Co( <i>Salfen</i> <sup>tBu</sup> )(OAc)] con RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C.	35
4.3.2. Caracterización de [Co( <i>Salfen</i> <sup>tBu</sup> )(OAc)] con espectroscopia infrarroja	37
4.4. Síntesis del precursor catalítico [Co( <i>Salfen</i> <sup>H</sup> )(OAc)].	38
4.4.1. Caracterización de [Co( <i>Salfen</i> <sup>H</sup> )(OAc)] con RMN <sup>1</sup> H y <sup>13</sup> C.	39
4.4.2. Caracterización de [Co( <i>Salfen</i> <sup>H</sup> )(OAc)] con espectroscopia infrarroja	41
4.5. Síntesis del precursor catalítico [Co( <i>Salfen</i> <sup>H</sup> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ].	42
4.5.1. Caracterización de [Co( <i>Salfen</i> <sup>H</sup> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] con espectroscopia de masas mediante inyección directa.	43
4.5.2. Caracterización de [Co( <i>Salfen</i> <sup>H</sup> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] con resonancia por RMN <sup>1</sup> H.	44
4.5.3. Caracterización de [Co( <i>Salfen</i> <sup>H</sup> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] con espectroscopia infrarroja	46
4.6. Materiales para la captura y transformación de CO <sub>2</sub> .	47
4.6.1. Síntesis de Sílice y Sílice/PEI.	47
4.6.2. Caracterización por porosimetría (BET).	48
4.6.3. Caracterización por termo gravimétrica (TGA).	51
4.6.4. Caracterización por microscopia electrónica de barrido (SEM).	53
4.6.5. Adsorción de CO <sub>2</sub> .	56

4.7.	Evaluación catalítica de precursores de cobalto en combinación con materiales funcionalizados de captura de CO <sub>2</sub> para la transformación de epóxido/CO <sub>2</sub>	<b>58</b>
4.7.1.	Evaluación catalítica de la transformación de OP/CO <sub>2</sub> a carbonato de polipropileno (PPC) y carbonato cíclico de propileno (CC).	<b>59</b>
4.7.2.	Evaluación catalítica de la transformación de OP/CO <sub>2</sub> a carbonato cíclico de propileno (CC).	<b>60</b>
4.7.3.	Evaluación de la transformación de OP/CO <sub>2</sub> en ausencia de cobalto.	<b>62</b>
5.	Conclusiones.	<b>65</b>
6.	Sección experimental.	<b>68</b>
6.1.	Materiales empleados.	<b>68</b>
6.2.	Equipos para el análisis de productos.	<b>69</b>
6.3.	Síntesis de ligantes.	<b>70</b>
6.4.	Síntesis de precursores catalíticos.	<b>71</b>
6.5.	Síntesis de Sílice.	<b>73</b>
6.6.	Síntesis de Sílice/PEI.	<b>74</b>
6.7.	Evaluación catalítica de precursores de cobalto para la transformación de óxido de propileno/CO <sub>2</sub> a carbonato de polipropileno (PPC) y/o carbonato cíclico de propileno (CC).	<b>75</b>
6.7.1.	Evaluación catalítica de precursores de cobalto en combinación de polietilenimina (PEI <sub>600</sub> ) o materiales funcionalizados (Sílice/PEI) para la transformación de OP/CO <sub>2</sub> a PPC y/o CC.	<b>75</b>
6.7.2.	Purificación de carbonato de polipropileno (PPC) y carbonato cíclico de propileno (CC).	<b>76</b>
6.7.3.	Purificación de carbonato cíclico de propileno (CC).	<b>77</b>
7.	Apéndice.	<b>78</b>
8.	Referencias.	<b>80</b>

## 1. INTRODUCCIÓN.

Uno de los principales enfoques de la química del siglo XXI como un área de la ciencia involucrada en los cambios que sufre actualmente el planeta es encontrar mecanismos para solucionar problemas que afectan el medio ambiente y con ello a la humanidad, a través de metodologías que en un segundo plano no lo afecten. Es por ello por lo que en la actualidad una parte de la química sustentable se enfoca en el aprovechamiento de residuos mediante procesos catalíticos, en particular del dióxido de carbono. Ello debido a que tiene propiedades atractivas, como ser un gas de baja toxicidad, renovable, bajo costo y además sus transformaciones químicas se pueden generar con un proceso amigable con el ambiente. Por otro lado, es importante resaltar que su elevada concentración en la atmósfera ha alcanzado 404 ppm para el 2016, debido en parte al empleo de combustibles fósiles y sus derivados para la obtención de energía, lo que lo convierte en excelente fuente de C1 para la síntesis de materias primas químicas [1,2]. Sin embargo, la estabilidad termodinámica del CO<sub>2</sub> ha obstaculizado hasta ahora su uso como reactivo químico generalizado. El método para superar las barreras de gran energía involucra el empleo de catalizadores basados en compuestos insaturados de complejos metálicos de valencia baja, que pueden llevar a cabo la reducción de CO<sub>2</sub> mediante el acoplamiento oxidativo y de esta manera aumentar la electrofilia del carbono carbonílico [3]. La reacción de dióxido de carbono con sustratos muy reactivos, como los epóxidos, proporciona materiales como policarbonatos o carbonatos cíclicos que se pueden producir a escala industrialmente relevante (figura 1). Esto nos permite, disminuir las emisiones de CO<sub>2</sub> como gas de efecto invernadero, ya que de esta manera se sustituye el uso de combustibles fósiles. Estos policarbonatos a partir de dióxido de carbono tienen el potencial de ser productos industriales con un impacto en el uso como polímero. En consecuencia, la síntesis de catalizadores muy activos y la comprensión de su comportamiento mecanístico para el mejoramiento de los catalizadores, es de suma importancia.

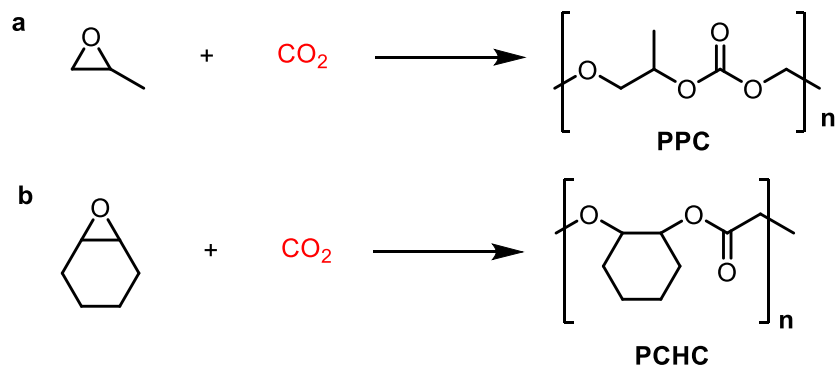


Figura 1. Copolimerización alternante de óxido de propileno OP (a) y óxido de ciclohexeno CHO (b).

Estas transformaciones se pueden acompañar con estrategias de captura a base de materiales inorgánicos o materiales funcionalizados, en particular el uso de materiales híbridos compuestos de sílice mesoporosa y polietilenimina (PEI) han mostrado gran eficiencia en la captura de  $\text{CO}_2$ . Una de ellas consiste en emplear polietilenimina (PEI) como agente de captura de  $\text{CO}_2$  que en presencia de un catalizador homogéneo de hidrogenación, preparado a partir de tricloruro de rodio y difenilciclohexilfosfina ( $\text{PPh}_2\text{Cy}$ ), logra producir formiatos de manera catalítica a partir del gas capturado a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  y 40 bar de hidrógeno [4,5].

Este trabajo consistió en estudiar sistemas funcionales para el aprovechamiento de dióxido de carbono como fuente de carbono C1, a partir de sistemas catalíticos activos en las reacciones de copolimerización y ciclación partiendo de óxido de propileno y  $\text{CO}_2$ , en combinación con materiales híbridos constituidos de sílice/polietilenimina ( $\text{PEI}_{600}$ ). Los precursores catalíticos están basados en compuestos conocidos de  $\text{Co(III)}$  en combinación con ligantes del tipo *Salfen*. Para poder comparar los sistemas catalíticos empleados se variaron los precursores catalíticos, cocatalizadores, la presión de  $\text{CO}_2$  y la temperatura. Se evaluó el efecto de los materiales híbridos en las reacciones catalizadas de acoplamiento OP/ $\text{CO}_2$

Este trabajo consta de ocho capítulos, en el capítulo de antecedentes se describen los temas en general que fueron empleados para desarrollarlo. En el capítulo de hipótesis y objetivos se plantea el problema y los objetivos que se pretenden abordar. En el capítulo de desarrollo experimental se muestran los experimentos realizados y su análisis. En el capítulo de conclusiones se muestran los resultados relevantes obtenidos. En el capítulo de sección experimental se muestra detalladamente la metodología experimental llevada a cabo en el proyecto. En el capítulo de apéndice se muestra un anexo de evidencia experimental para poder llevar a cabo la discusión de resultados y conclusiones del trabajo. Finalmente, en el capítulo de referencias se muestra la descripción de la bibliografía consultada..

## **2. ANTECEDENTES.**

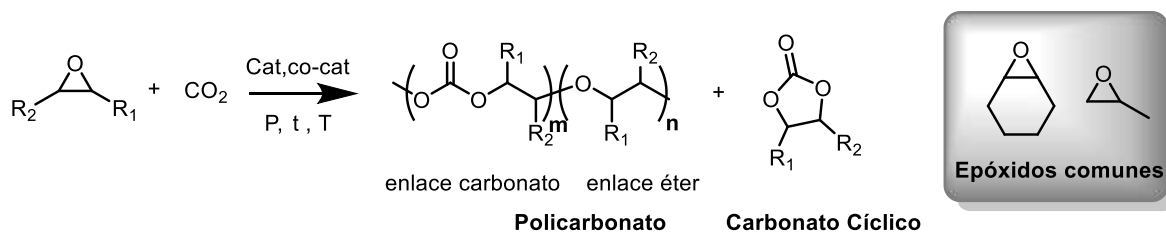
En este capítulo se presenta el análisis de la literatura de los estudios desarrollados para llevar a cabo la transformación catalítica de epóxidos y dióxido de carbono a policarbonatos y carbonatos cíclico. En específico se resalta el trabajo que se ha llevado a cabo para obtener carbonato de polipropileno y carbonato cíclico de propileno, de manera selectiva a través del diseño de catalizadores homogéneos con diferentes centros metálicos y ligantes. Se presentan estudios mecanísticos para explicar la selectividad de la reacción hacia la formación de copolímeros o carbonato cíclico. Finalmente, se discuten características que favorecen el uso de materiales de captura y transformación de dióxido de carbono.

### **2.1. Transformación catalítica de epóxidos/ CO<sub>2</sub>.**

El desarrollo de catalizadores eficientes para la transformación de dióxido de carbono en productos con elevado uso en la industria es de gran interés y ha sido un objetivo de estudio para la química sostenible. El dióxido de carbono presenta ventajas tales como: las de ser no tóxico, abundante y económico. El impulso de la transformación de este gas también se deriva de la reciente preocupación por el cambio climático, el cual está principalmente alterado por las elevadas concentraciones de CO<sub>2</sub>.

En las últimas décadas se han desarrollado más de 20 reacciones que incluyen al CO<sub>2</sub>, como materia de partida, pero su éxito en la industria se ha visto limitado, ya que se utiliza menos dióxido de carbono del que se produce como residuo. Sin embargo, el uso de este gas se encuentra reemplazando reactivos perjudiciales para el medio ambiente (como el fosgeno para la obtención de carbonatos) y de esta manera generar los mismos productos, siendo viable la obtención de carbonatos cíclicos y policarbonatos mediante la reacción de acoplamiento en presencia de epóxidos. Los epóxidos más estudiados han sido el óxido de propileno

y el óxido de ciclohexeno, aunque la variedad de epóxidos que pueden ser empleados en este tipo de síntesis es muy grande (Figura 2) [6].



*Figura 2. Reacción de acoplamiento de epóxidos y dióxido de carbono en presencia de un sistema catalítico.*

El origen de la copolimerización de dióxido de carbono y epóxidos se remonta a los primeros esfuerzos del profesor Inoue y colaboradores en la Universidad de Kyoto, quienes reportan por primera vez que la homopolimerización enantioselectiva del óxido de propileno racémico se lleva a cabo por medio de un catalizador producido a partir de  $\text{ZnEt}_2$  y un alcohol ópticamente activo [7]. Unos años más tarde, en la Universidad de Tokio, emplearon un sistema catalítico heterogéneo estrechamente relacionado, cambiando el alcohol por agua, para proporcionar poli (propileno carbonato). Aunque la actividad de este sistema catalítico fue baja (0.01 mol de epóxido consumido/ mol de Zn por h) y con elevadas presiones de  $\text{CO}_2$  (20-50 bar), resultó ser un estudio inspirador para el desarrollo en la ciencia de los polímeros [8]. Más adelante se prepararon catalizadores basados en mezclas de  $\text{ZnO}$  o  $\text{Zn(OH)}_2$  con ácidos carboxílicos en tolueno, produciendo cantidades significativas de carbonato cíclico de propileno a partir de óxido de propileno y dióxido de carbono [9]. Debido a la dificultad de identificar la naturaleza los sitios catalíticamente activos, no fue posible perfeccionar el diseño de este tipo de catalizadores. Además, los copolímeros presentaban una gran polidispersidad y una baja incorporación de  $\text{CO}_2$ , por lo que se impulsó el desarrollo de catalizadores homogéneos bien definidos los cuales permitieron una mayor comprensión del mecanismo por el cual se generaban los productos catalizados y permitió establecer las relaciones entre el diseño/actividad de los catalizadores. El primer catalizador homogéneo fue reportado nuevamente por Inoue en 1978, siendo este un derivado de tetrafenilporfirina de aluminio  $(\text{tpp})\text{AlCl}$  (figura 3, izquierda) con una sal orgánica

cuaternaria o trifenilfosfina como cocatalizador, los cuales fueron activos en la copolimerización de óxido de ciclohexeno/ $\text{CO}_2$  y óxido de propileno/ $\text{CO}_2$ . Se obtuvieron copolímeros con bajo peso molecular, con índices de polidispersidad por debajo de 1.10, lo que implica cadenas poliméricas similares en tamaño y masa, pero con velocidades de reacción muy lentas, requiriendo de 12 a 23 días [10, 11].

Años más tarde Kruper y Dellar realizaron variaciones en los complejos de aluminio, cambiando el sistema por cromo con tetrafenilporfirina fluorada (tfpp)CrCl en presencia de N-metilimidazol o (4-dimetilamonio)piridina, encontrando mejoras en la conversión (4-5 veces más) hacia la obtención de carbonatos cíclicos, ya que la solubilidad del catalizador mejoró con respecto a su análogo tetrafenilporfirina (tpp)CrCl (figura 3, derecha). También, mejoró el tiempo de reacción hacia la obtención de carbonato cíclico de propileno requiriendo únicamente de 48 a 64 h cuando la temperatura fue de 80 °C y 60 °C, respectivamente [12].

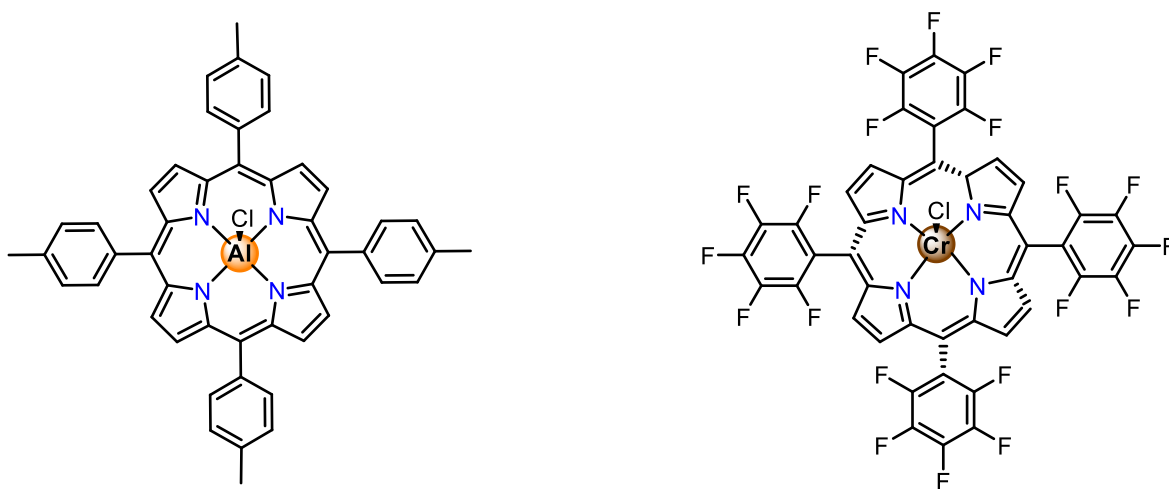


Figura 3. Catalizadores homogéneos de Inoue y Kruper para la copolimerización de OP y CHO.

En 1995 Darensbourg, empezó a desarrollar catalizadores derivados de fenóxidos de zinc, muy activos y bien definidos. El problema de estos catalizadores fue que formaban copolímeros con índices de polidispersidad muy elevados y además resultaron ser activos en la homopolimerización de epóxidos, lo que conduce a elevadas proporciones de enlaces éter (figura 4, izquierda) [13, 14]. Desafortunadamente, estos catalizadores homogéneos de primera generación



utilizaron el ligante de fenóxido, el cual podría transferirse a la cadena polimérica. Esto se demostró en el caso del derivado de difluorofenóxido (figura 4, derecha), donde la especie fenóxido fluorado se encontró como uno de los grupos terminales de la cadena de polímero en crecimiento mediante RMN  $^{19}\text{F}$  y espectrometría de masas [15].

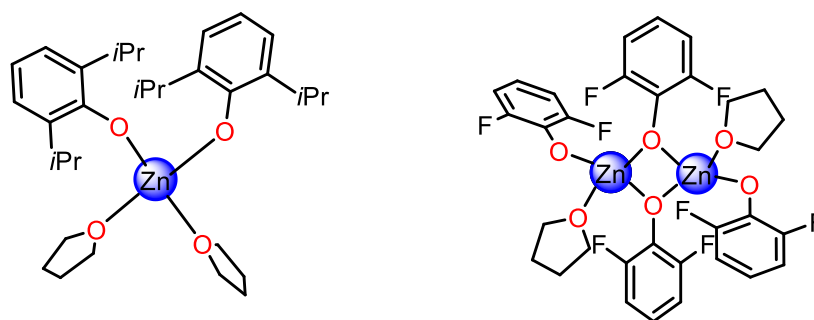


Figura 4. Catalizadores derivados de fenóxido de zinc de Darensbourg.

Estudios posteriores del grupo de investigación de Coates, superaron la insuficiencia del catalizador anterior, ya que reportaron un catalizador  $\beta$ -diiminato de zinc de único sitio ("single-site") para la polimerización de CHO/CO<sub>2</sub> (figura 5, izquierda). Continuando con la investigación, descubrieron que un centro de zinc más deficiente en electrones aumenta la velocidad de reacción debido a una coordinación de epóxido más eficiente. Aunque este tipo de catalizadores son poco activos en la copolimerización de OP/CO<sub>2</sub>, se encontró que su monómero (figura 5, derecha) es efectivo para la producción de carbonato de polipropileno 25°C con 6.9 bar de presión de CO<sub>2</sub> [16].

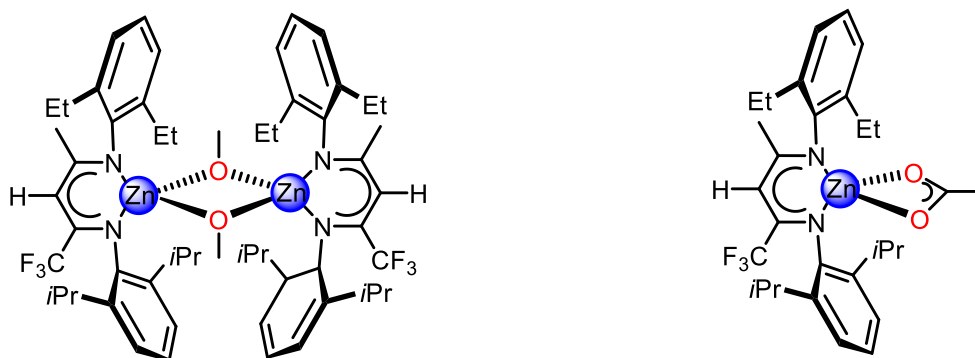


Figura 6. Complejo  $\beta$ -diiminato de zinc y monómero correspondiente.

En busca de encontrar mejoras en la polimerización de epóxidos/ $\text{CO}_2$ , en el equipo de Darensbourg en el año 2000 se empezaron a preparar complejos de coordinación bien definidos, como catalizadores en el acoplamiento de epóxidos y  $\text{CO}_2$ , para así producir policarbonatos de manera selectiva. El desarrollo de estos catalizadores fue inspirado por el trabajo de Jacobsen y sus colaboradores en el uso de catalizadores quirales de Cr(III), los cuales permitían la apertura de anillos de epóxidos de manera asimétrica [17]. Simultáneamente, los grupos de Jacobsen y Darensbourg encontraron que los sistemas de  $(\text{Salen})\text{CrN}_3$  y  $(\text{Salen})\text{CoOAc}$ , resultan ser muy activos, enantioselectivos y estables (figura 6). Para llevar a cabo la apertura de anillos de manera asimétrica, hacia la formación de policarbonatos y carbonatos cíclicos en presencia de dióxido de carbono. Se propone que la reacción es catalizada en un primer paso por el metal (Cr y Co), que favorecen la apertura del anillo al coordinarse al oxígeno del epóxido y en segundo lugar se lleva a cabo un mecanismo bimetalúco concertado de apertura de anillo, seguido de la inserción de  $\text{CO}_2$  en el enlace M-O formado en el paso anterior (ver mecanismo en sección 2.1.1). Por otro lado, encontraron que el sistema de  $(\text{Salen})\text{CoOAc}$  resultó ser muy activo utilizándose en bajas concentraciones para la transformación de óxido de propileno. [18, 19].

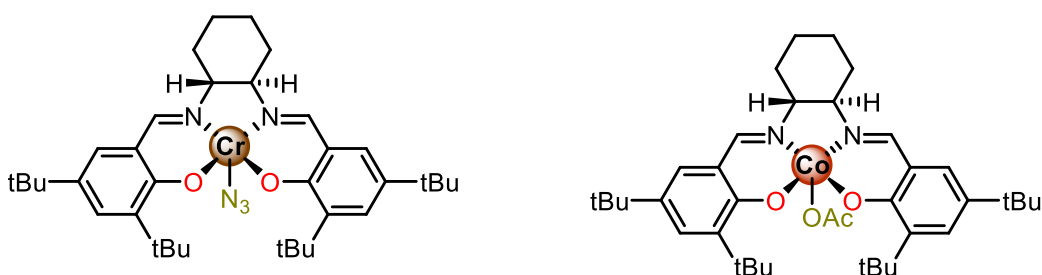


Figura 6. Catalizadores a base de ligantes Salen con Cr y Co para llevar a cabo la copolimerización de óxido de propileno/ $\text{CO}_2$  a PPC y CC.

Darensbourg informo que el mecanismo propuesto por Jacobsen en el mismo año no se podía llevar a cabo para la copolimerización de epóxidos/ $\text{CO}_2$ , sin la presencia de un cocatalizador como una base de Lewis, esto fue confirmado por el

trabajo realizado por Paddock y Nguyen, ya que al llevar a cabo las evaluaciones catalíticas en ausencia de cocatalizador no obtenían carbonato cíclico. Además, se encontró que la competencia entre la formación de carbonato cíclico y policarbonato depende de la temperatura: a temperaturas elevadas se favorece la formación de carbonato cíclico y a temperaturas bajas se favorece la formación de policarbonato. También se identificó que un gran exceso de base de Lewis (cocatalizador) inhibe la copolimerización, ya que retarda la etapa de inicio de unión/activación de epóxido descrita por Jacobsen [20, 21].

En los próximos años Darensbourg y su grupo de trabajo estudiaron el efecto de los cocatalizadores en la copolimerización y observaron como es la basicidad de fosfinas en la selectividad de la reacción hacia la producción de policarbonatos. El empleo de fosfinas con gran basicidad de Lewis como la bis(trifenilfosforanilideno)amonio (PPN<sup>+</sup> ó (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sup>+</sup>), favorece la copolimerización epóxido/CO<sub>2</sub>. Las condiciones de reacción con el cocatalizador PPN<sup>+</sup> se aplicaron en la copolimerización de óxido de propileno (OP) y CO<sub>2</sub> de manera exitosa, lo cual no había sido posible con los sistemas estudiados anteriormente (Figura 7) [22].

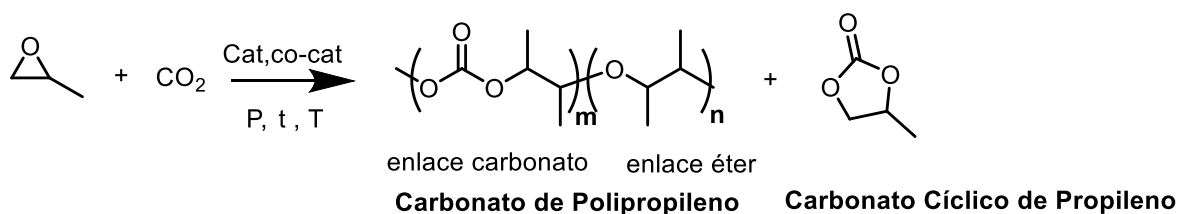


Figura 7. Reacción de copolimerización a partir de óxido de propileno/CO<sub>2</sub> a PPC y CC.

En el estudio se demostró que la formación de PPC partiendo de óxido de propileno y dióxido de carbono se favorece cuando la temperatura de reacción es baja (60 °C), ya que el copolímero no se encuentra compitiendo con la formación de CC (el sistema se hace selectivo hacia CC a 100 °C). Por otro lado, se reveló que al hacer uso de los catalizadores mostrados en la figura 8, el sistema se hace selectivo hacia la formación de copolímero carbonato de polipropileno. Esto se debe principalmente al efecto electrónico que presentan los sustituyentes *tert*butilo del ligante *salfen* sobre la actividad catalítica del precursor. La copolimerización se ve favorecida en presencia de sustituyentes donadores de electrones (-*t*Bu) en los

anillos fenolatos, para el sustrato óxido de propileno. Es decir, el óxido de propileno es mucho más sensible al entorno electrónico en el que se encuentra el centro metálico, en comparación con el óxido de ciclohexeno. Además, en estas reacciones se produce pocas uniones etéreas en la cadena del polímero. Estudios realizados por Coates y colaboradores, demostraron que el uso de (*salfen*)CoOAc y cocatalizadores del tipo bis(trifenilfosforanilideno)amonio PPN<sup>+</sup>, permite realizar la reacción a menores temperaturas en comparación con el sistema de Cr(III) [23].

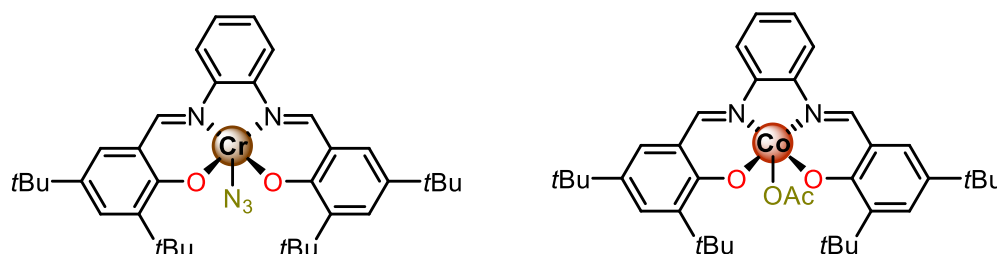


Figura 8. Catalizadores a partir del ligante salfeno con centros metálicos de Cr y Co.

Los complejos de salcildiimina de cobalto, especialmente en presencia de bases nucleofílicas intra o intermoleculares, demostraron ser excelentes catalizadores para el acoplamiento de epóxidos y CO<sub>2</sub>, en comparación con sus análogos de Cr(III). De hecho, se encontró que los complejos simples de Co(III) (sintetizados por Coates en 2004), sólo pueden catalizar la copolimerización de OP/CO<sub>2</sub> para producir policarbonatos. [24]

Más adelante se diseñaron catalizadores basados en Co(*Salen*)X (figura 9), los cuales se encuentran sustituidos en las posiciones *orto* o *para* del anillo aromático fenólico, con sustituyentes de sales de amonio cuaternaria, es decir en la unidad del ligante *Salen* se encuentra el cocatalizador (figura 9). Esta característica en el diseño de este tipo de catalizadores tiene una ventaja sobre los sistemas catalíticos binarios de cobalto presentados con anterioridad (figura 6), ya que se ve favorecida la actividad (evaluada a partir del TON, para sistemas binarios se obtenían de 9-10 % y para los sistemas con sales de amonio cuaternaria de 25-27 %) y además con una selectividad del 99 % hacia la copolimerización de OP/CO<sub>2</sub>. Otra ventaja de estos catalizadores es que se pueden recuperar con facilidad para ser reutilizados en la reacción catalítica sin presentar una pérdida significativa en su actividad. La

separación del copolímero se lleva a cabo mediante la filtración en una coma de sílica gel. Por otro lado, se desarrollaron sistemas de Co(salen)X bimetálicos con el fin de mejorar la actividad y la selectividad, empleando bajas concentraciones de catalizador en comparación con los sistemas monometálicos [25, 26, 27].

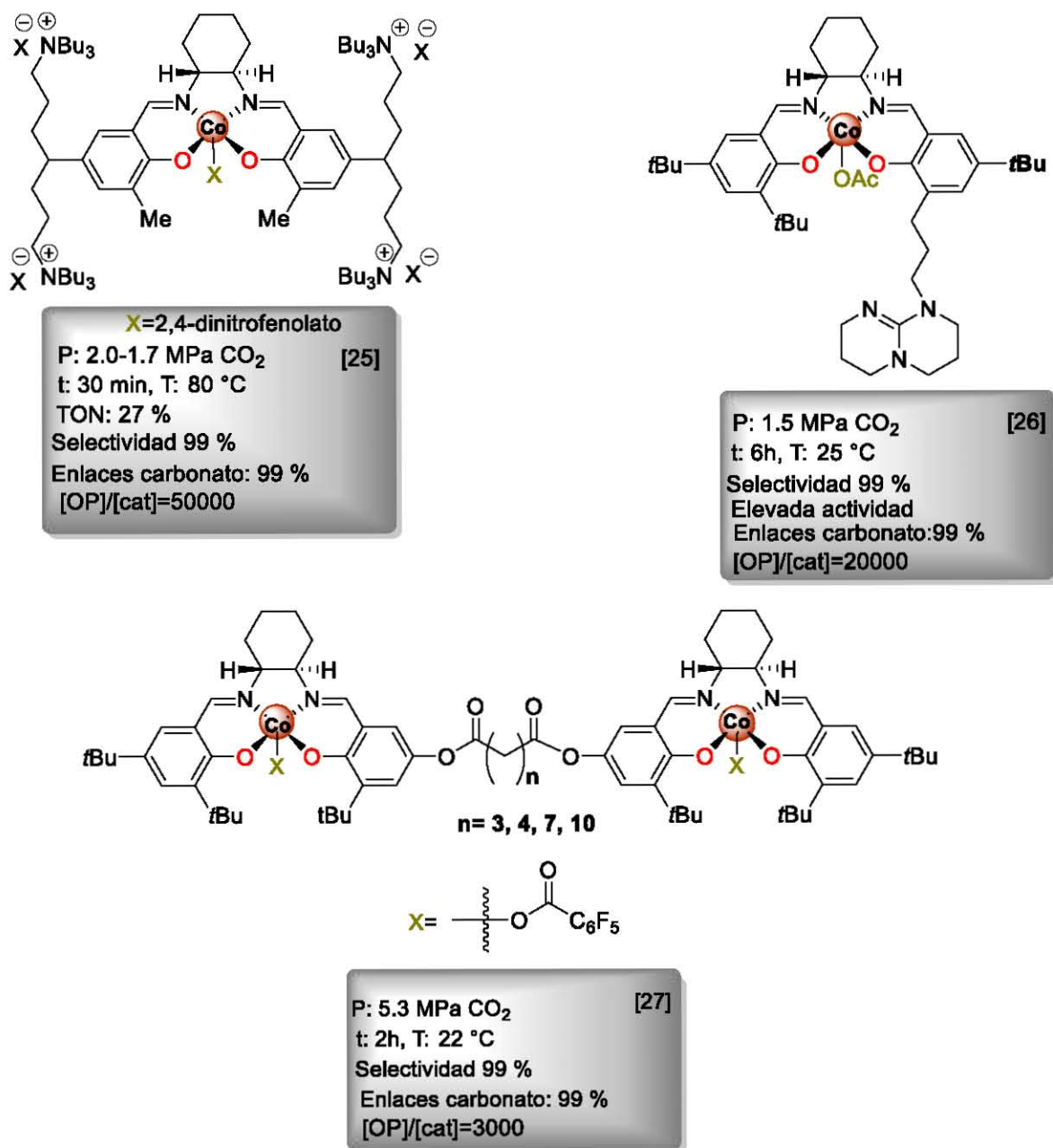
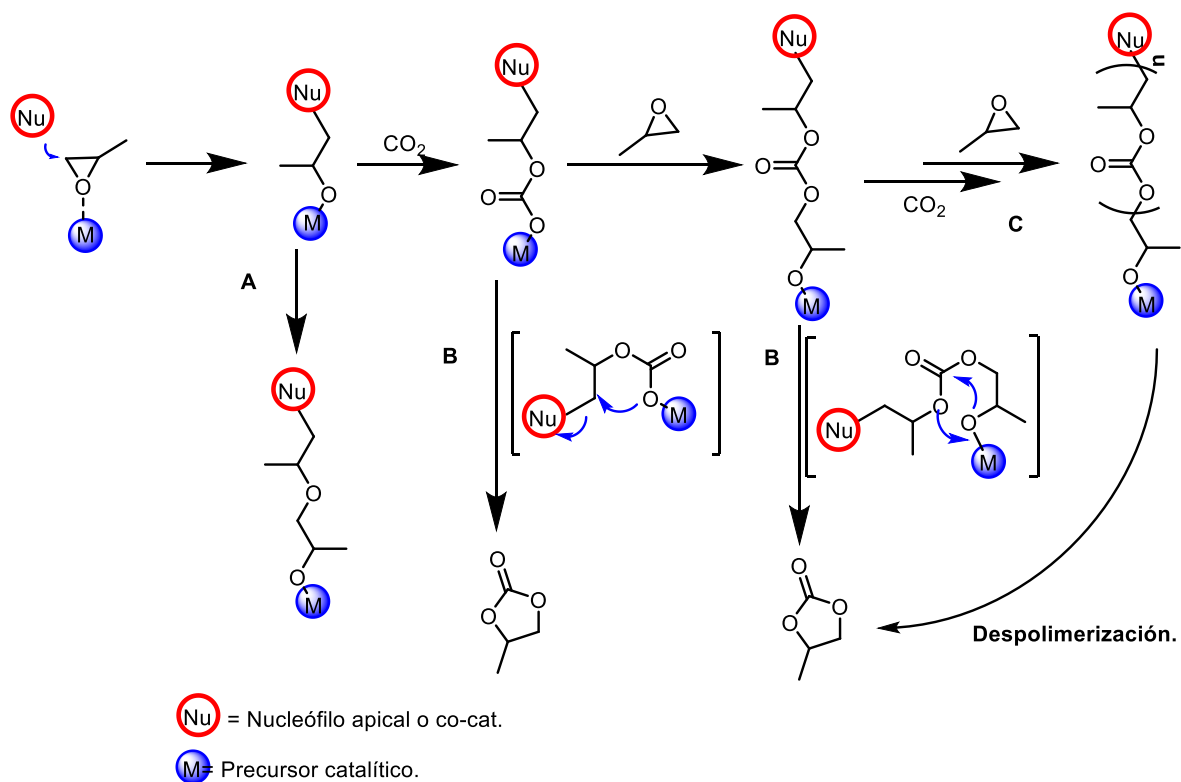


Figura 9. Catalizadores a base de SalenCo(OAc), para la obtención de PPC a partir de óxido de propileno/CO<sub>2</sub>.

### 2.1.1. Mecanismo de reacción.

Como se describió a lo largo de la sección anterior, la selectividad de las reacciones de acoplamiento de epóxido/ $\text{CO}_2$ , depende de la naturaleza del epóxido, del complejo metálico y del cocatalizador empleado, así como de las condiciones de reacción (temperatura y presión de  $\text{CO}_2$ ). El empleo de sistemas catalíticos de cobalto en la conversión del epóxido y  $\text{CO}_2$ , con frecuencia produce mayor cantidad de carbonato cíclico que policarbonato o viceversa. Por lo tanto, los detalles mecanísticos de estas reacciones son de gran interés para poder optimizar los sistemas catalíticos y las condiciones de reacción y de esta manera favorecer la selectividad de la reacción hacia cierto producto.

Se ha propuesto que la reacción procede a través de un mecanismo de inserción por coordinación, de esta forma se producen tres tipos de productos: poliéter (**A**), carbonato cíclico (**B**) y policarbonato (**C**), a través de diferentes rutas de reacción. Como se puede observar en la figura 10 la reacción de acoplamiento se inicia con la coordinación del epóxido al precursor catalítico, para favorecer el ataque de un grupo nucleofílico, el cual se encuentra ya sea en los enlaces apicales al centro metálico o proviene del cocatalizador, para provocar la apertura del anillo del epóxido y así formar un alcóxido unido al metal. La apertura consecutiva del anillo del epóxido y la inserción en el enlace M-O suministra un enlace de poliéter (**A**). Otra alternativa, es la inserción de dióxido de carbono para formar un carboxilato unido al metal, seguido de la producción de carbonato cíclico a través de una ruta de retro-mordedura (**B**), lo cual es seguido por la formación de policarbonato por la inserción alternada de epóxido y dióxido de carbono (**C**) [28, 29].



*Figura 10. Esquema de las posibles rutas de reacción en el acoplamiento de epóxidos/CO<sub>2</sub>.*

Para la formación mediada por Co(III), a través de la reacción de acoplamiento de OP/CO<sub>2</sub> en CC, se propusieron mecanismos monometálicos y bimetálicos basados en la observación experimental. Siguiendo el trabajo de Jacobsen, quien demostró que la apertura del anillo de epóxido catalizada por complejos metálicos (Co y Cr), depende tanto del epóxido activado como del nucleófilo entrante, Padook Y Nguyen propusieron un mecanismo bimetálico que incluye dos especies metálicas diferentes, en las que un Co(III) activa al epóxido y otro activa a la molécula de dióxido de carbono. Otra propuesta es la de Lu y sus colaboradores que sugirieron un mecanismo monometálico que funciona con los sistemas binarios metal-salen en conjunción con un nucleófilo, el cual consiste inicialmente en la coordinación del epóxido al centro metálico del precursor catalítico y posteriormente la apertura del anillo favorecida por el cocatalizador nucleofílico (figura 11) [30, 31].

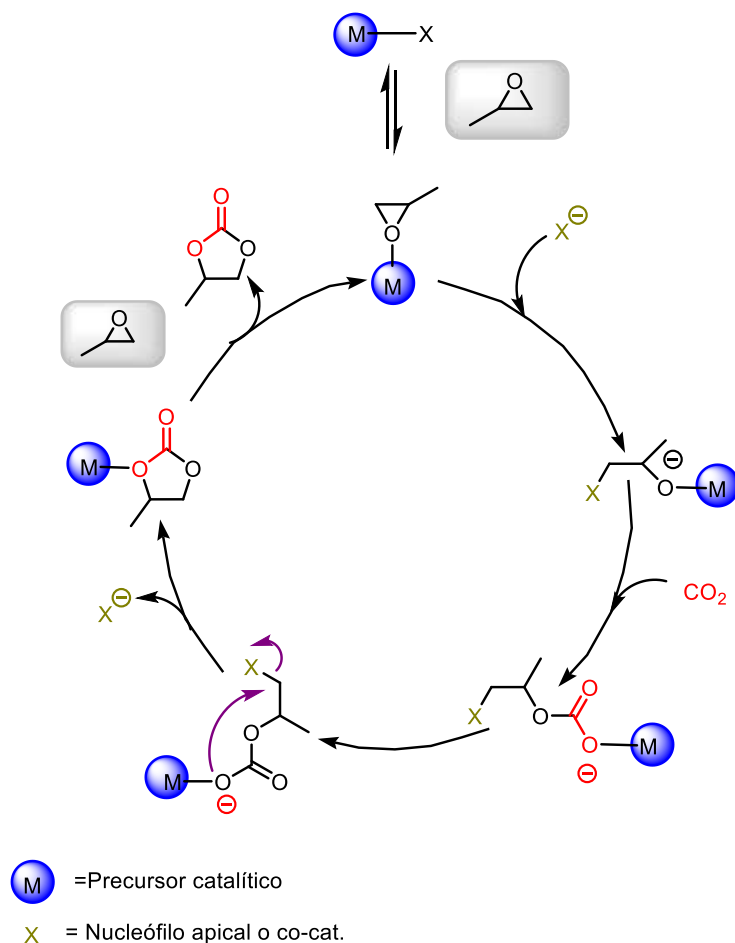


Figura 11. Ciclo catalítico para la obtención de carbonato cíclico de propileno.

De igual manera, para la formación de policarbonatos mediante sistemas catalíticos de Co(III), se proponen dos mecanismos, uno bimetalico y otro monometálico. Los que sugieren que para los sistemas binarios se procede por medio de un mecanismo monometálico, en donde el epóxido se activa por la coordinación con el centro metálico y el cocatalizador juega un papel de iniciador en la propagación de la cadena polimérica. También propone que la disociación del carboxilato de propagación del centro metálico es un proceso mucho más rápido que la propagación y que el carboxilato de propagación libre también puede actuar como un nucleófilo para el ataque a un epóxido coordinado a cobalto durante la copolimerización. Asimismo, se observó, que cuando se trabaja a bajas presiones de CO<sub>2</sub> o altas temperaturas, los sistemas monometálicos de Co(III) (figura 8), se vuelven inactivos ya que los complejos de Co(III) se descomponen, los cuales son



ineficaces para catalizar la copolimerización de epóxidos/ $\text{CO}_2$ . La adición de un cocatalizador nucleofílico (Ej. Gr. haluros de amonio cuaternario o bases orgánicas fuertes, estéricamente impedidas), mejora significativamente la actividad de los sistemas monometálicos de  $\text{Co(III)}$ , incluso a bajas presiones de dióxido de carbono y temperaturas de  $60^\circ\text{C}$ , lo que sugiere que el cocatalizador estabiliza la actividad de los sistemas monometálico de  $\text{Co(III)}$  respecto a su descomposición a  $\text{Co(II)}$ . Coates y su equipo, observaron que los cocatalizadores (sales de amonio cuaternario), en su forma catiónica mantienen las cadenas de crecimiento de copolímero aniónico cerca del centro metálico a través de la interacción coulombica y estabilizan de manera contemporánea a la especie de  $\text{Co(III)}$  activa, evitando la descomposición a  $\text{Co(II)}$ , incluso empleando baja carga de catalizador y/o temperaturas elevadas (figura 12) [32].

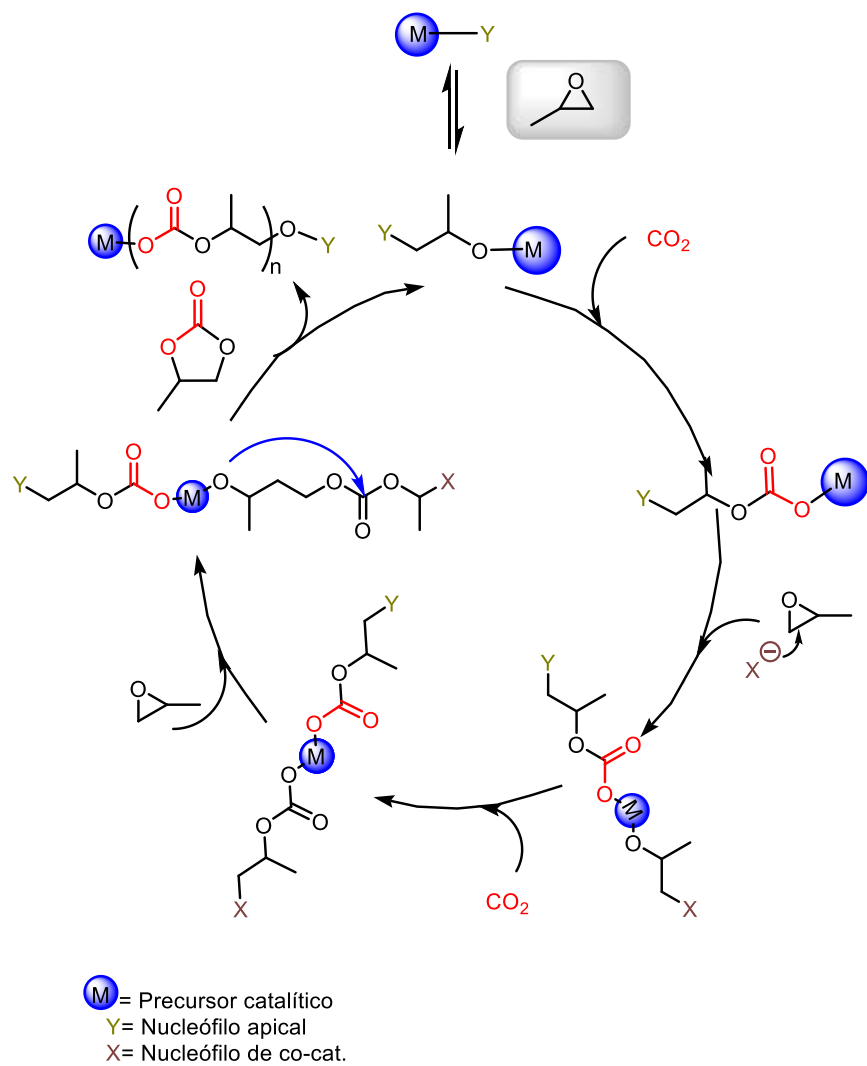


Figura 12. Ciclo catalítico para la reacción de copolimerización de óxido de propileno/ $\text{CO}_2$  a PPC y CC.

## **2.2. Materiales de captura de CO<sub>2</sub>.**

En años recientes se ha elevado la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera, debido en principio a las emisiones generadas por la combustión de fósiles, lo que ha causado preocupación por el calentamiento global. Es por ello que mejorar la eficiencia de la utilización de la energía y aumentar el uso de fuentes de energía bajas en carbono se consideran formas que potencialmente pueden reducir las emisiones de dióxido de carbono. La captura y el almacenamiento del dióxido de carbono ha recibido una atención considerable y se reconoce como una alternativa que ofrece una mejora a este problema. Esta alternativa se basa en las propiedades físicas y químicas que presentan algunos materiales en particular, la adsorción que se ha considerado como propiedad prometedora para la separación de dióxido de carbono de una mezcla de gases, [33].

Se han propuesto como materiales de captura y almacenamiento de dióxido de carbono varios materiales adsorbentes, como zeolitas, carbón activado, tamices moleculares de carbono, arcillas y óxidos metálicos. Una de las características de los materiales basados en zeolitas y carbón activado es que muestran mayor capacidad de adsorción a temperaturas bajas (por ejemplo, temperatura ambiente); sus capacidades de adsorción disminuyen rápidamente al aumentar la temperatura por encima de 30 °C y se vuelve insignificante a temperaturas superiores a 200 °C. Debido a que todos los gases se adsorben físicamente dentro y sobre los adsorbentes de carbono y zeolita, los factores de selectividad son bajos. Por lo que no son apropiados para una aplicación práctica [34, 35, 36].

### **2.2.1. Materiales de sílice mesoporosa.**

Con la intención de resolver las deficiencias que presentan los materiales antes mencionados, se llevaron a cabo estudios acerca de las nanopartículas de sílice mesoporosa, ya que tienen propiedades físico-químicas excepcionales como su resistencia mecánica, estabilidad química, biocompatibilidad y versatilidad sintética. Estas nanopartículas están constituidas por una matriz de sílice y se caracterizan por la presencia de poros de un diámetro de entre 50 y 200 nm. Esta singularidad proporciona a las nanopartículas dos dominios diferenciados: una superficie externa y otra interna en los poros. Algunas de las propiedades que presentan estos materiales son: área superficial elevada (lo que permite almacenar gran cantidad de carga), volumen de poro elevado, gran estabilidad térmica (la estructura del material no colapsa tras el tratamiento térmico) y excelente capacidad para inclusión de compuestos orgánicos [37].

Fue en 1992 cuando se informa por científicos de la Mobil Company un proyecto para desarrollar materiales con poros de mayor tamaño que el que se presenta en las zeolitas. Es por ello por lo que este tipo de partículas se conocen como MCM (Mobil Composition of Matter) y más en concreto como MCM-41 [38]. Las paredes de estos materiales se encuentran repletas de defectos estructurales debido a que la metodología de obtención se basa en la hidrólisis del precursor de sílice y su posterior condensación, en presencia de surfactantes catiónicos en medio acuoso básico. De esta manera se combina un proceso de sol-gel (técnica muy utilizada para preparar vidrios inorgánicos) con surfactantes catiónicos, los cuales permiten la obtención de estructuras ordenadas y monodispersas mediante la formación típica de agregados micelares en disolución empleando un surfactante como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), que actúan como molde o plantilla para dar origen a la formación de poros (Figura 13). El precursor de sílice (alcóxido) una vez hidrolizado, condensa y polimeriza alrededor de dichos agregados. Al finalizar la condensación, y una vez estabilizado el material, se elimina el surfactante. [39]

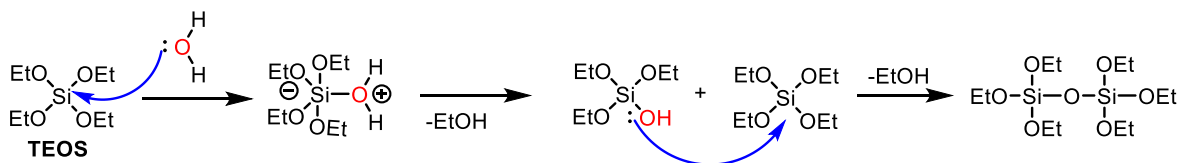


Figura 13. Reacción de polimerización de la fuente de silicio tetraetilortosilicato (TEOS)

Generalmente el proceso sol gel implica la hidrólisis del alcóxido, en esta etapa se obtiene una suspensión coloidal que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm y a la vez forman grupos silanol (Si-OH), liberándose así el alcohol correspondiente. A continuación, los grupos silanol polimerizan por condensación, formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si) con eliminación de agua y el alcohol concomitante. En esta segunda etapa de condensación se forma un gel. La presencia en esta fase de micelas, formada por los surfactantes es crítica ya que darán origen a la formación de poros. En efecto, el surfactante catiónico atrae las cargas negativas de las especies de sílice, las cuales se concentran alrededor de las micelas formando una estructura de sílice tubular. La nanopartícula va aumentando de tamaño hasta que la carga neta negativa, que introducen las especies de sílice, es tan elevada que esta deja de crecer. El tamaño, la forma y la regularidad de las nanopartículas dependen de diversas variables como la temperatura, la velocidad de adición, la agitación y la cantidad de base utilizada respecto a la del precursor de sílice: tetraetilortosilicato (TEOS). De todos estos factores se ha determinado que el que más afecta al tamaño de las nanopartículas mesoporosas es la proporción de base respecto a la cantidad de TEOS, seguido de la temperatura [40, 41]. Finalmente, se debe liberar el surfactante del interior de los poros. Para ello se pueden seguir tres métodos: reflujó en alcohol acidulado, tratamiento con nitrato de amonio o mediante calcinación. Estos tratamientos permiten romper la interacción electrostática que existe entre los grupos de la cabeza del surfactante catiónico y los silicatos aniónicos, lo que facilita la eliminación del surfactante en los mesoporos y la formación final de las nanopartículas mesoporosas (figura 14).

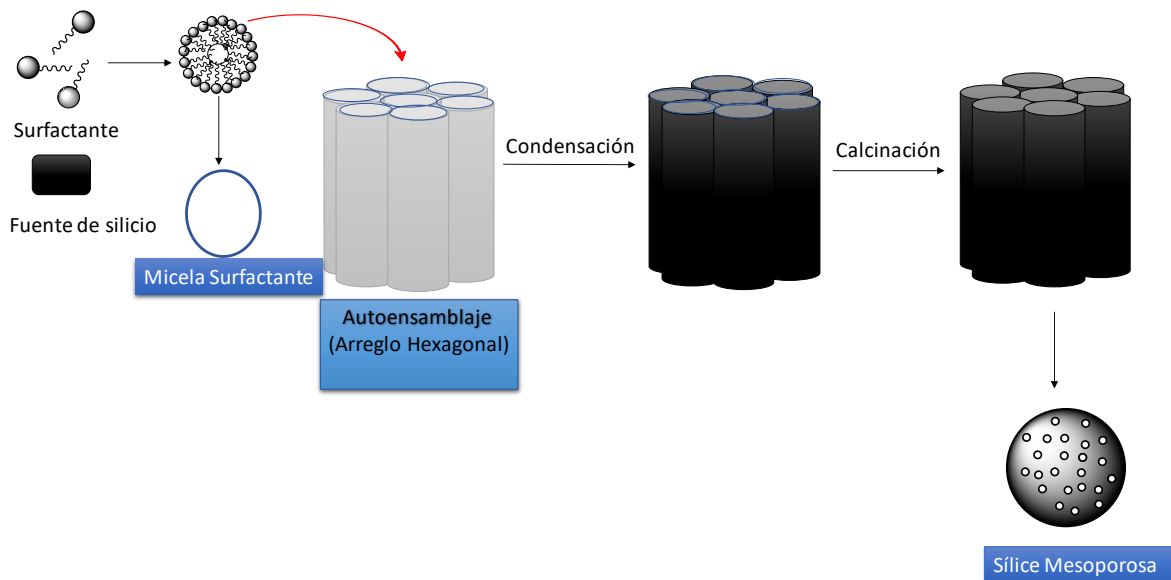


Figura 14. Esquema de la formación de sílice mesoporosa.

### 2.2.3 Incorporación de materia orgánica en las nanopartículas mesoporosas de sílice.

Como se mencionó, los materiales mesoestructurados presentan diversas características que permiten la incorporación de materiales orgánicos en la superficie y en el interior de sus poros. Esta incorporación de materia orgánica es importante para poder cambiar las propiedades físicas del material y con ello proporcionar actividad para posibles aplicaciones del material. Existen tres estrategias de funcionalización que permiten incorporar cualquier agente activo, mediante anclaje, co-condensación e impregnación, que son descritos a continuación:

El **anclaje** consiste en modificar las paredes del material con moléculas de grupos funcionales orgánicos, mediante enlaces covalentes a los grupos silanol (Si-OH). La estructura original del soporte mesoporoso generalmente se conserva tras el anclaje. Un factor importante es mantener una gran cantidad de grupos silanol en la superficie de los poros para mejorar la incorporación de las especies orgánicas (figura 15) [42].

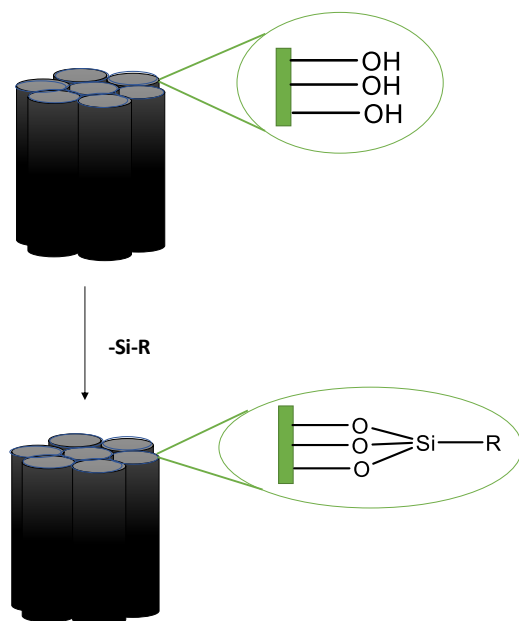


Figura 15. Anclaje de grupos organosilanos sobre un material de sílice mesoporoso.

La **co-condensación** se basa en la condensación conjunta de las especies orgánicas y los precursores de sílice. Se produce así la síntesis directa de un material mesoporoso con grupos orgánicos en la superficie de los canales mesoporosos. La ventaja de este proceso es que no se necesitan tratamientos posteriores y la distribución de las especies orgánicas es más homogénea a lo largo de la superficie de los poros. (figura 16) [43].

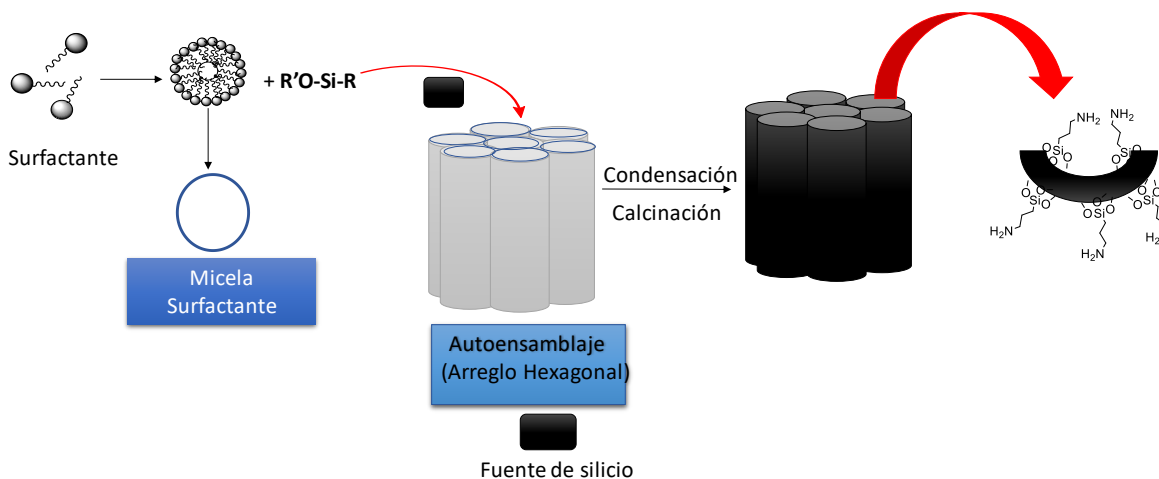


Figura 16. Método de co-condensación de la funcionalización orgánica de la sílice mesoporosa.

En el método de **impregnación**, se depositan las especies orgánicas en las paredes de los poros, mediante interacciones físicas y no mediante enlaces químicos como en los métodos anteriores. Se lleva a cabo por dos métodos diferentes, impregnación a humedad incipiente donde se introduce un volumen de especies orgánicas igual al volumen de poros, y el segundo método es la impregnación con exceso de disolución donde el volumen de la disolución orgánica es mayor al volumen de poros.

#### **2.2.4 Materiales mesoestructurados funcionalizados específicamente con grupos amino.**

La incorporación de grupos amino en los materiales mesoestructurados permite combinar las excelentes propiedades de captura de dióxido de carbono que presentan estos materiales. Además, la morfología porosa de los materiales les permite a los grupos orgánicos dispersarse con facilidad, lo que favorece la captura del dióxido de carbono.

Uno de los métodos más usados para la captura de dióxido de carbono, ha sido la adsorción a partir de una mezcla de gases mediante disoluciones acuosas de aminoalcoholes, como la monoetanolamina o dietanolaminas. Sin embargo, este método tiene grandes problemas asociados, como la apreciable corrosión producida por las disoluciones usadas, la pérdida por vaporización debido a la gran volatilidad de los aminoalcoholes y la gran cantidad de energía necesaria para la regeneración de los adsorbentes.

El grupo de trabajo de Shu y sus colaboradores, propuso un material adsorbente cargado en los poros del soporte, con una sustancia química que contuviera estructuralmente numerosos sitios de afinidad con el dióxido de carbono, para de esta manera aumentar la afinidad entre el adsorbente y el dióxido de carbono, así como la selectividad del material y la capacidad de captura. La sustancia orgánica propuesta fue al polímero PEI (polietilenimina), especie que cuenta con cadenas ramificadas las cuales poseen un gran número de sitios de captura de dióxido de



carbono, pues cuenta con grupos de aminas de diferente tipo (primaria, secundaria y terciaria). El material MCM-41, fue cargado con este tipo de adsorbente y como resultado obtuvieron un aumento significativo en la capacidad de captura del dióxido de carbono, 24 veces mayor que la del MCM-41 por si solo y dos veces mayor que la de PEI puro, mostrando que el material híbrido obtenido tiene un efecto sinérgico sobre la adsorción de dióxido de carbono por el polímero PEI (figura 17) [44].

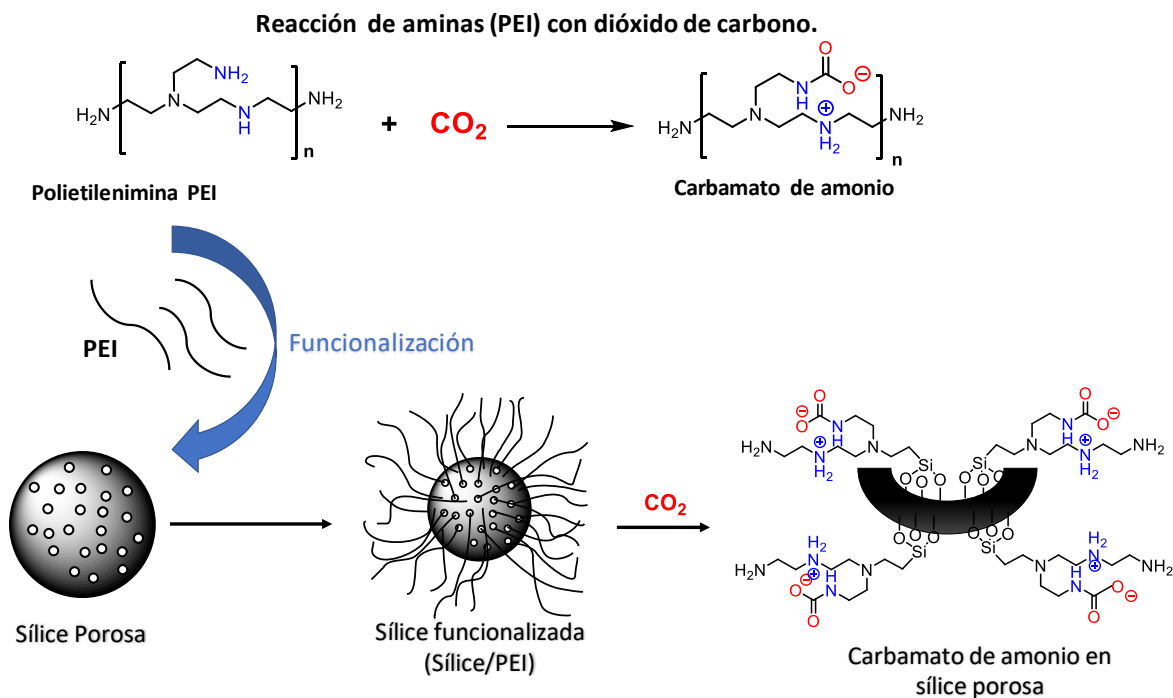


Figura 17. Representación de la funcionalización de sílice con polietilenimina (PEI) y la reacción llevada a cabo con  $\text{CO}_2$

### 3. Hipótesis y Objetivos.

Mediante el uso de materiales híbridos (Sílice/PEI) como agentes de captura de dióxido de carbono, se verán incrementados los rendimientos en las reacciones de copolimerización y ciclación de óxido de propileno / CO<sub>2</sub> en presencia de un sistema catalítico de [Co(*Salfen*<sup>Y</sup>)(X)].

#### Objetivo General.

Evaluar la actividad catalítica de precursores de tipo [Co(*Salfen*<sup>Y</sup>)(X)] monometálicos, con co-catalizadores del tipo [PPN]Cl y [Bu<sub>4</sub>N]Br, en la reacción de copolimerización y ciclación de óxido de propileno/dióxido de carbono, especialmente para la formación del co-polímero carbonato de polipropileno (PPC) y carbonato cíclico de propileno (CC), evaluando el efecto del empleo de materiales para la captura de dióxido de carbono en la reacción catalítica.

#### Objetivos Particulares.

- Sintetizar los ligantes tipo *Salfen*<sup>Y</sup>, caracterizarlos con las técnicas espectroscópicas de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.
- Sintetizar los precursores catalíticos [Co(*Salfen*<sup>Y</sup>)(X)], caracterizarlos con las técnicas espectroscópicas de infrarrojo (IR) y resonancia magnética nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.
- Sintetizar el material de sílice con diferentes áreas superficiales (mesoporosos y multiporosos) y caracterizarlo con las técnicas de porosimetría (BET), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopia electrónica de barrido (SEM).
- Sintetizar un material híbrido (Sílice/PEI) por medio de la funcionalización de los diferentes tipos de sílice porosa con polietilenimina (PEI<sub>600</sub>), caracterizarlo con porosimetría (BET), análisis termogravimétrico (TGA), microscopia electrónica de barrido (SEM) y adsorción de CO<sub>2</sub>.

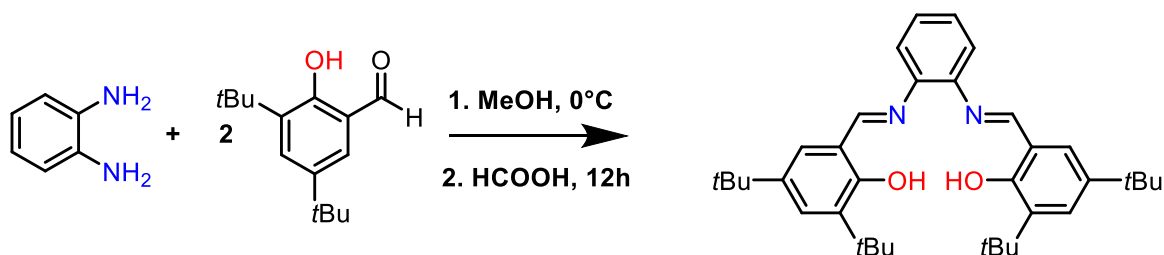
- Evaluar la actividad de los sistemas catalíticos  $[\text{Co}(\text{Salphen}^Y)(X)]$  y diferentes cocatalizadores ( $[\text{PPN}]\text{Cl}$  y  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ ), con y sin el material de captura de dióxido de carbono.

## 4. Discusión de Resultados.

En este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos de los experimentos llevados a cabo para cumplir los objetivos propuestos. En primer lugar, se muestran los resultados de la síntesis y caracterización de los ligantes y precursores catalíticos de cobalto (III). Después se exponen los resultados de la síntesis y caracterización de los materiales de captura y transformación de CO<sub>2</sub>. Finalmente se presentan los resultados de las evaluaciones catalíticas de los precursores catalíticos de cobalto con y sin los materiales híbridos en la transformación de OP/CO<sub>2</sub>, así como la caracterización de los productos.

### 4.1. Síntesis del ligante *Salfen*<sup>tBu</sup>.

El ligante se obtuvo mediante la condensación de 3,5-*tert*butilsalicilaldehído y *o*-fenilendiamina promovida por ácido fórmico en metanol a 0 °C durante 12 h en agitación. Obteniendo un rendimiento del 93 %, el cual es similar al reportado en la literatura [45].



#### 4.1.1. Caracterización de *Salfen*<sup>tBu</sup> con resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.

Al llevarse a cabo la síntesis del ligante *Salfen*<sup>tBu</sup> con sustituyentes *tert*butilo en sus grupos aromáticos, se obtuvo el espectro por RMN <sup>1</sup>H (figura 18) en el cual se observan ocho grupos (**indicados con letras a-h**) de señales correspondientes a los protones de los diferentes grupos funcionales del ligante. A campo bajo se observa un singulete a 13.52 ppm que integra para dos protones, señal que se asigna a los grupos hidroxilo (**a**) del ligante. El singulete en 8.66 ppm que integra para dos protones, es asignado a los hidrógenos del grupo imino (**b**). A campo bajo

se observa un doblete centrado en 7.44 ppm que integra para dos protones y una constante de acoplamiento de 2.4 Hz a cuatro enlaces de distancia, señal asignada a los hidrógenos del anillo aromático en posición *meta* al grupo hidroxilo (**c**). Así mismo, aparecen dos multipletes centrados en 7.31 y 7.24 ppm que integran para dos protones cada uno, estas señales se asignan a los hidrógenos presentes en la zona aromática del puente imino (**dd' o ee'**), debido a la simetría que presentan las señales con respecto al desplazamiento químico los hidrógenos indicados con las letras **d** y **e** son equivalentes a **d'** y **e'**, ya que este es un caso de sustitución *orto*-simétrica en el que los cuatro protones aromáticos forman un sistema AA'BB', en donde la parte BB' corresponde a los hidrógenos dd'[46]. El doblete centrado en 7.21 ppm que integra para dos protones y una constante de acoplamiento de 2.4 Hz, es asignado a los protones del anillo aromático en posición *meta* al grupo hidroxilo (**f**). En la zona alrededor de 1.5 ppm se observa un singulete en 1.43 ppm que integra para 18 protones, asignada a los átomos de hidrógeno presentes en los *ter*tbutilos que se encuentran en posición *orto* al grupo hidroxilo (**g**) ya que se encuentran cerca de un grupo electrodonador. Finalmente aparece un singulete en 1.32 ppm que integra para 18 protones, asignable a los átomos de hidrógeno presentes en los *ter*tbutilos que se encuentran en posición *para* al grupo hidroxilo (**h**).

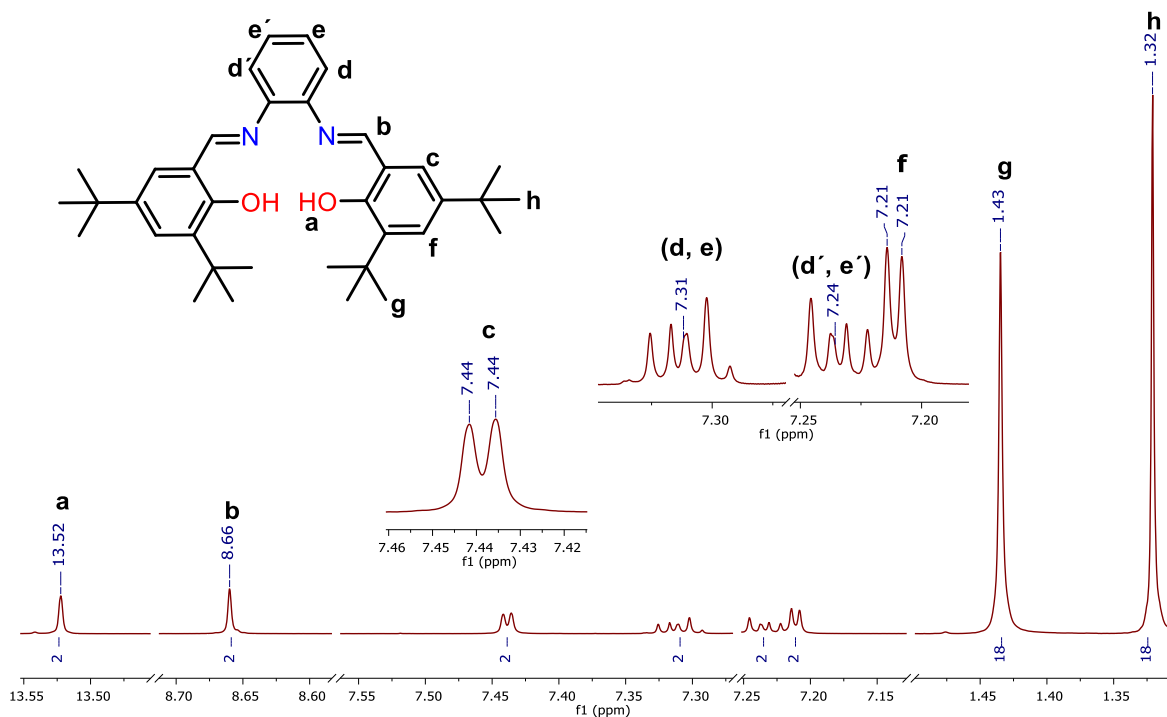


Figura 18. Espectro de RMN <sup>1</sup>H en CDCl<sub>3</sub> a 400 MHz del ligante Salfen<sup>tBu</sup>.

El ligante también se caracterizó por medio de la espectroscopía de RMN <sup>13</sup>C (figura 19) y en el espectro obtenido se encontraron catorce señales (**indicadas con las letras a-n**) correspondientes a los átomos de carbono presentes en la molécula del ligante Salfen<sup>tBu</sup>. La asignación de los desplazamientos químicos de RMN <sup>13</sup>C se obtuvieron según informado [51].

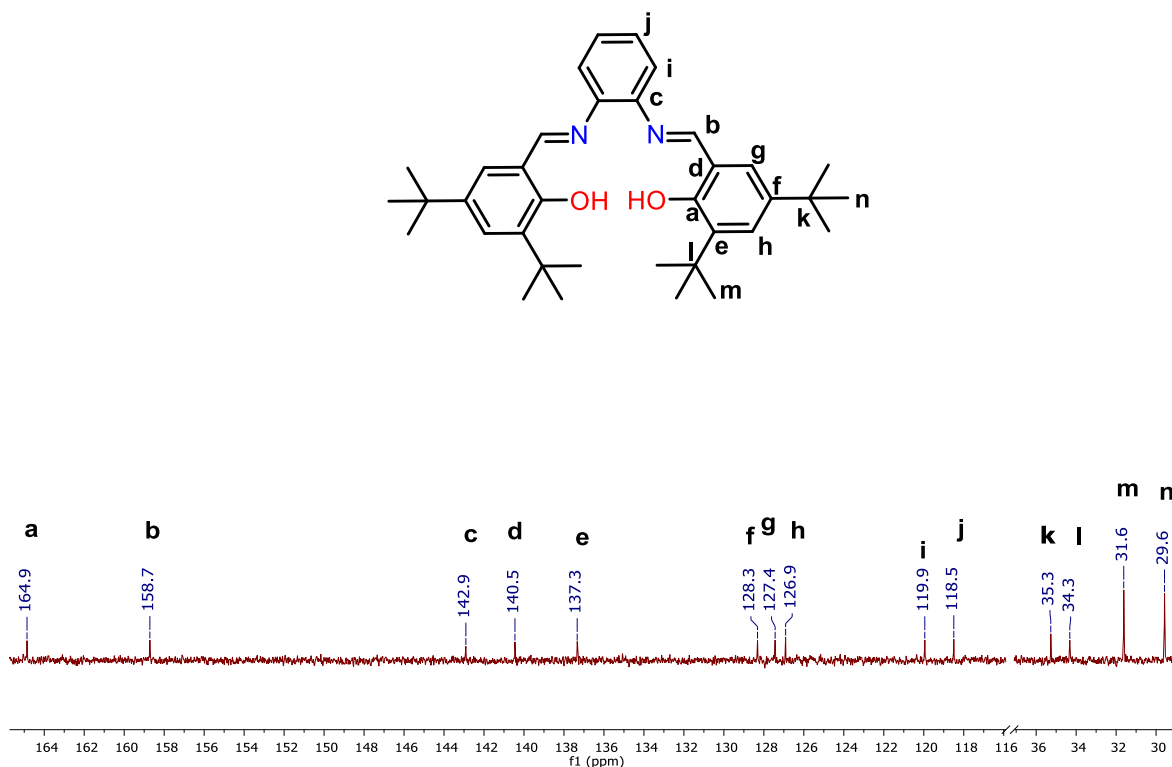


Figura 19. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz del ligante  $\text{Salfen}^{\text{tBu}}$

#### 4.1.2. Caracterización de $\text{Salfen}^{\text{tBu}}$ con espectroscopia infrarroja.

Por medio de la espectroscopia infrarroja se obtuvo el espectro del ligante  $\text{Salfen}^{\text{tBu}}$  (figura 20), en el cual se observa una banda de intensidad media en  $2956\text{ cm}^{-1}$ , asignada a los grupos O-H del ligante  $\text{Salfen}^{\text{tBu}}$  y al mismo tiempo a la presencia de grupos funcionales con carbonos saturados. También se observa una banda intensa en  $1617\text{ cm}^{-1}$ , asignable a los grupos imino ( $\text{N}=\text{CH}$ ). además, se observan los sobretonos correspondientes a una insaturación aromática en un intervalo de  $1700$  a  $2000\text{ cm}^{-1}$ , así como las bandas generales en  $1434$ ,  $1361$  y  $1198\text{ cm}^{-1}$ . En la zona de huella digital se observa una banda representativa de la sustitución aromática en posición *para* en  $845\text{ cm}^{-1}$  y otra intensa con una vibración de  $756\text{ cm}^{-1}$  lo cual indica que los grupos aromáticos también se encuentran sustituidos en su posición *orto*. Asimismo, se observa una banda de intensidad media en  $1433\text{ cm}^{-1}$ , la cual se asigna a los grupos metilos terminales de la molécula. Finalmente se observa una banda intensa en  $1680\text{ cm}^{-1}$  la cual es asigna al enlace  $\text{C-OH}$ .

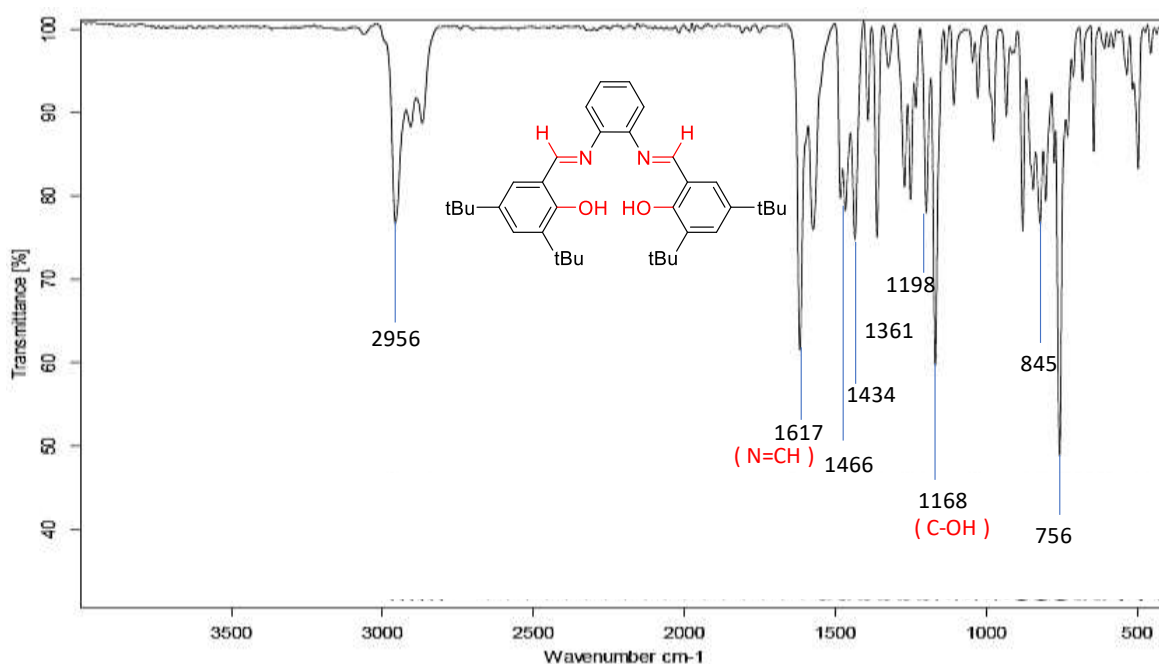
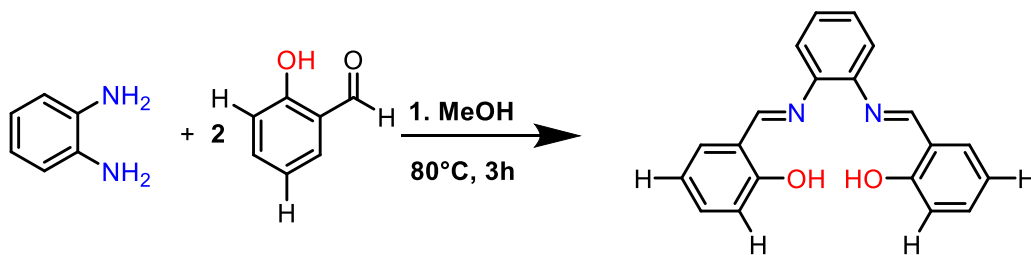


Figura 20. Espectro de infrarrojo del ligante *Salfen*<sup>tBu</sup>

Con la evidencia mostrada aquí, haciendo uso de las técnicas analíticas para caracterizar el ligante se puede confirmar la obtención de *Salfen*<sup>tBu</sup>.

#### 4.2. Síntesis del ligante *Salfen*<sup>H</sup>.

El ligante se obtuvo mediante una condensación de salicilaldehído y o-fenilendiamina con metanol en reflujo a 80 °C durante 3 h. Obteniendo un rendimiento del 75 % el cual es similar al de la literatura encontrada. [47].





#### 4.2.1. Caracterización de *Salfen*<sup>H</sup> con resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.

Después de sintetizar el ligante *Salfen* sin sustituyentes en sus anillos aromáticos fenólicos *Salfen*<sup>H</sup>, se obtuvo el espectro de RMN <sup>1</sup>H (figura 21), en el cual se observan ocho grupos de señales (**indicadas con las letras a-h**) de los protones correspondientes a los diferentes grupos funcionales del ligante. A campo bajo se observa un singulete en 13.02 ppm, que integra para dos hidrógenos, señal asignada a los grupos hidroxilo del ligante (**a**). El singulete en 8.64 ppm que integra para dos hidrógenos, es asignada a los átomos de hidrógeno presentes en los grupos imino (**b**) de la molécula. En la zona de 7.40 a 7.32 ppm aparece un multiplete centrado en 7.38 ppm que integra para cuatro hidrógenos, el cual es asignable a los protones del anillo aromático en posición *orto* y *meta* con respecto al grupo hidroxilo del ligante (**c y d**). También, aparecen dos multipletes centrados en 7.35 y 7.25 ppm que integran para dos protones cada uno, los cuales son similares a los que se presentaron en el ligante anterior, las señales asignadas a los hidrógenos en la zona aromática del puente imino (**e, f y e', f'**), que como se mencionó anteriormente son átomos de hidrógeno equivalentes por presentar una sustitución *orto*-simétrica. Se observa un doblete centrado en 7.05 ppm, con una constante de acoplamiento de 7.4 Hz que integra para dos hidrógenos, asignado a los protones del anillo aromático fenólico en posición *orto* del grupo imino (**g**). Finalmente se observa un triplete doble centrado en 6.92 ppm que integra para dos protones, el cual tiene una constante de acoplamiento de 4.0 Hz y 8.0 Hz, la señal asignada a los hidrógenos presentes en el anillo aromático en posición *para* con respecto al grupo hidroxilo (**h**).

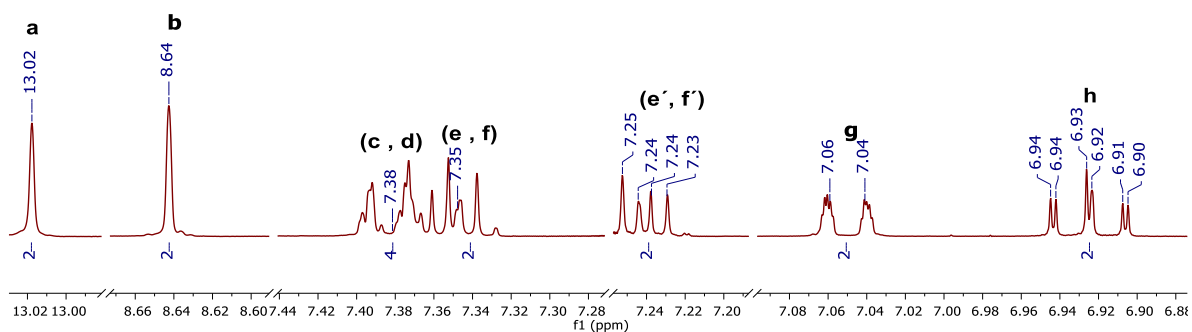
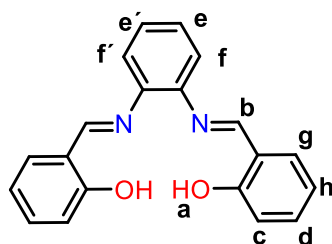


Figura 21. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz del compuesto Salfen $^H$

El ligante Salfen $^H$  también fue caracterizado con espectroscopía de RMN  $^{13}\text{C}$  (figura 22) y se encontraron diez señales (**indicadas con las letras a-j**) correspondientes a los átomos de carbono presentes en la molécula del ligante. La asignación de  $^{13}\text{C}$  se llevó a cabo según lo publicado en la referencia [47].

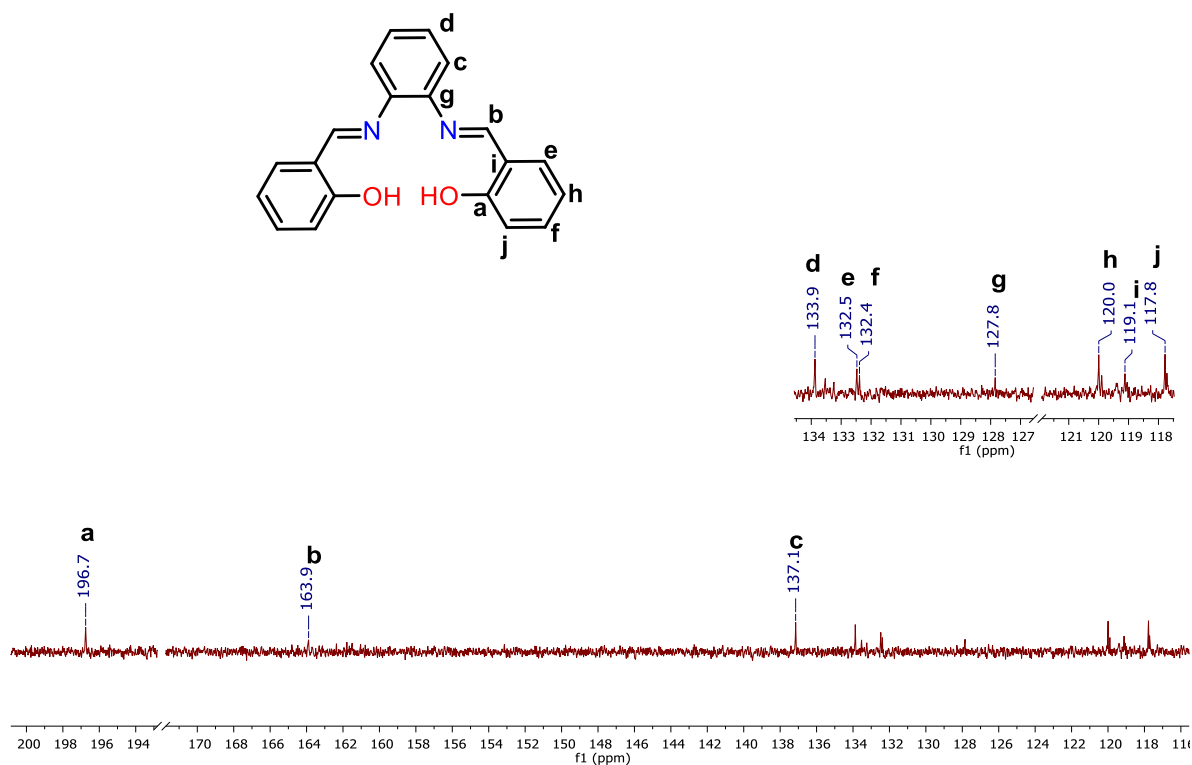


Figura 22. Espectro de RMN <sup>13</sup>C en CDCl<sub>3</sub> a 400 MHz del compuesto Salfen<sup>H</sup>

#### 4.2.2. Caracterización de Salfen<sup>H</sup> con espectroscopia infrarroja.

Por medio de esta técnica espectroscópica se obtuvo el espectro correspondiente al ligante Salfen<sup>H</sup> (figura 23), en el cual se observa que en la zona de 2800 a 3000 cm<sup>-1</sup> no hay ninguna banda, por lo que la molécula no cuenta con grupos funcionales que contengan carbonos saturados. En 3053 cm<sup>-1</sup> se observa una banda de baja intensidad, la cual es asignable a grupos funcionales que contengan carbonos insaturados, debido a que en el intervalo de 1700 a 1800 cm<sup>-1</sup> se pueden asignar los sobretonos de insaturaciones aromáticas con lo que se comprueba la presencia de aromaticidad en la molécula, además se observan las bandas generales con frecuencias de 1558, 1478 y 1275 cm<sup>-1</sup>. Las bandas intensas en 902 y 755 cm<sup>-1</sup>, indican que algunos sustituyentes podrían estar en posición *para* con respecto a los anillos aromáticos. Por otro lado, aparece una banda intensa en 1608 cm<sup>-1</sup>, la cual se asigna al grupo funcional imino (**N=CH**). Finalmente se observa una banda intensa en 1188 cm<sup>-1</sup> la cual se asigna al enlace **C-OH**.

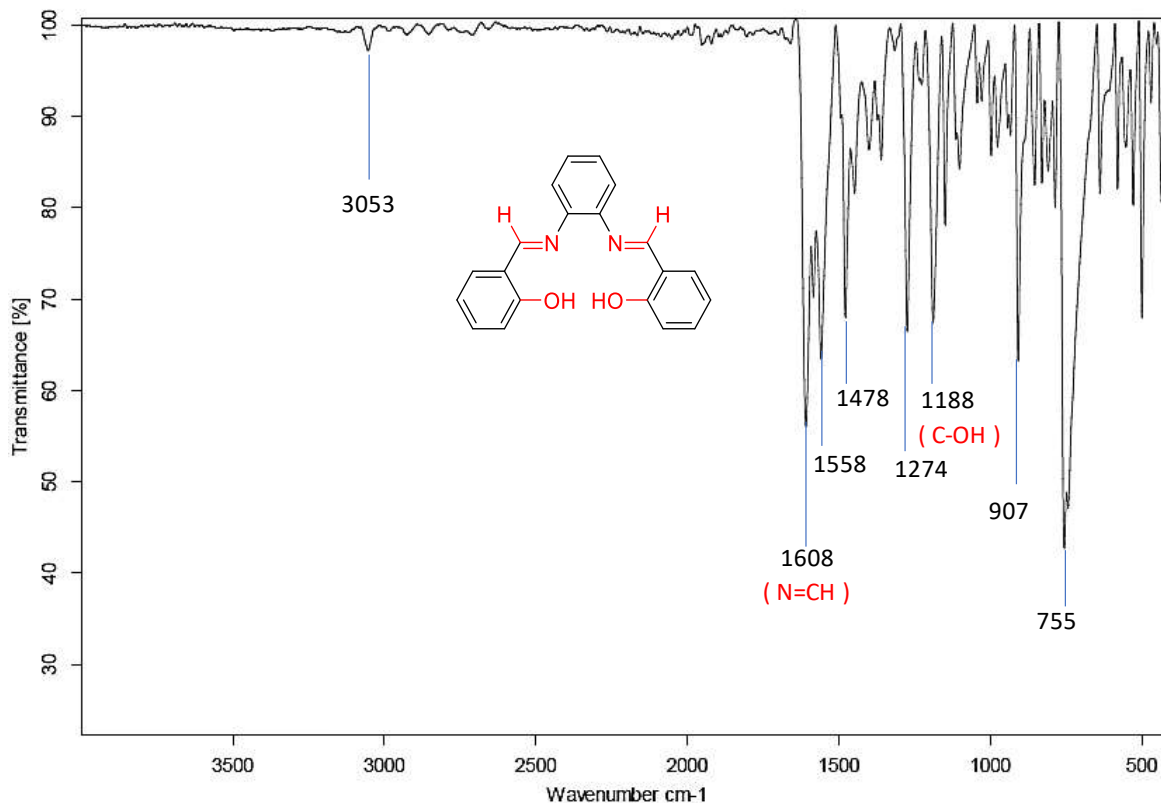
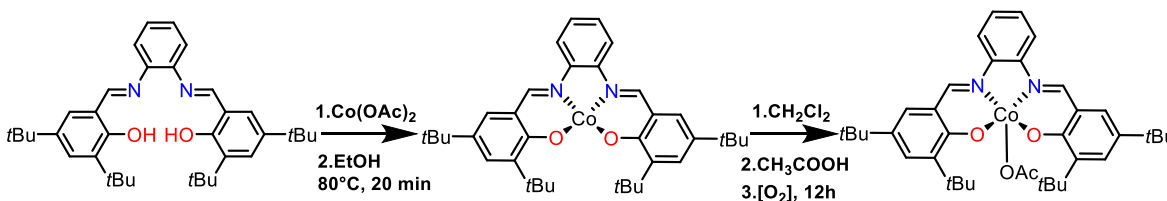


Figura 23. Espectro infrarrojo del compuesto *Salfen*<sup>H</sup>

Con base en la evidencia mostrada a partir de ambas técnicas analíticas, se confirma la obtención del compuesto *Salfen*<sup>H</sup>.

#### 4.3. Síntesis del precursor catalítico [Co(*Salfen*<sup>tBu</sup>)(OAc)].

El precursor catalítico [Co(*Salfen*<sup>tBu</sup>)(OAc)] se obtuvo a partir de la reacción de complejación entre acetato de cobalto (II) con *Salfen*<sup>tBu</sup> a reflujo en etanol a 80 °C durante 20 min, seguida de la oxidación del metal en presencia de ácido acético y burbujeo de aire durante 12 h en diclorometano. Se obtuvo un rendimiento de 81 %, rendimiento acorde con la referencia [48].



#### 4.3.1. Caracterización de [Co(*Salfen*<sup>tBu</sup>)(OAc)] con resonancia magnética nuclear de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.

Una vez aislado el precursor catalítico [Co(*Salfen*<sup>tBu</sup>)(OAc)], se obtuvo su espectro de RMN <sup>1</sup>H (figura 24) en el cual se observan ocho grupos de señales (**indicados con las letras a-h**) correspondientes a los protones de los diferentes grupos funcionales del complejo. A campo bajo se observa que se pierde el singulete en 13.52 ppm que integra para dos protones, señal que correspondía a los grupos hidroxilo (**a**) del ligante *Salfen*<sup>tBu</sup> (figura 18), evidencia de que el ligante se coordinó de manera aniónica al centro metálico. El singulete en 8.73 ppm que integra para dos protones, se asignó a los hidrógenos del grupo imino (**a**). Se observa un multiplete centrado en 8.46 ppm que integra para dos protones, se asigna a los hidrógenos del anillo aromático en posición *meta* al grupo fenoxilo (**b**). El doblete centrado en 7.49 ppm que integra para dos protones, el cual tiene una constante de acoplamiento de 2.8 Hz a cuatro enlaces de distancia, se asigna a los hidrógenos del anillo aromático en posición *meta* al grupo fenoxilo (**c**). En la zona de 7.44 ppm aparece un multiplete centrado en 7.40 ppm que integra para cuatro protones, señal asignada a los átomos de hidrógeno en la zona aromática del puente imino (**d, e**). Se observa un singulete en 1.69 ppm que integra para 18 protones, señal asignada a los átomos de hidrógeno presentes en los *tert*butilos que se encuentran en posición *orto* al grupo fenoxilo (**f**), debido a la influencia de la coordinación de oxígeno del fenolato con el centro metálico. El singulete en 1.43 ppm que integra para tres protones, se asigna a los átomos de hidrógeno presentes en el metilo del grupo acetato enlazado al centro metálico del precursor (**g**). Por último, hay un singulete en 1.33 ppm que integra para 18 protones, señal asignada a los átomos de hidrógeno presente en los *tert*butilos que se encuentran en posición *para* al grupo fenoxilo (**h**).

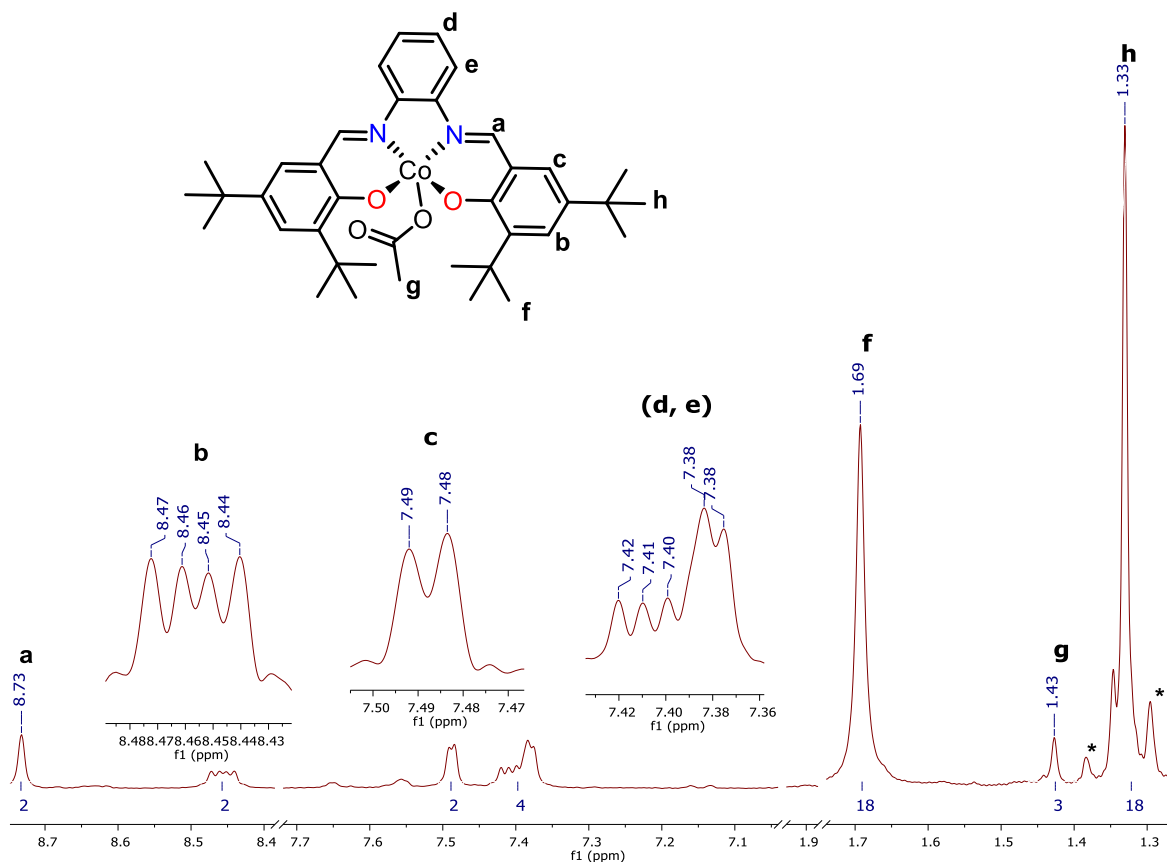


Figura 24. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{DMSO-d}_6$  a 300 MHz del compuesto  $[\text{Co}(\text{Salfen}^{\text{tBu}})(\text{OAc})]$  (\* señales no asignadas).

También se caracterizó el precursor por medio de RMN  $^{13}\text{C}$  (figura 25) y el espectro muestra dieciséis señales (**indicadas con las letras a-j**) correspondientes a los átomos de carbono presentes en la molécula del precursor catalítico  $[\text{Co}(\text{Salfen}^{\text{tBu}})(\text{OAc})]$ . Particularmente se puede observar una señal en 177.1 ppm asignable al átomo de carbono presente en acetato enlazado al centro metálico (**a**) y una señal en 69.9 ppm la cual se asigna al átomo de carbono del metilo en el grupo acetato (**l**). Las señales se asignaron según la referencia [51].

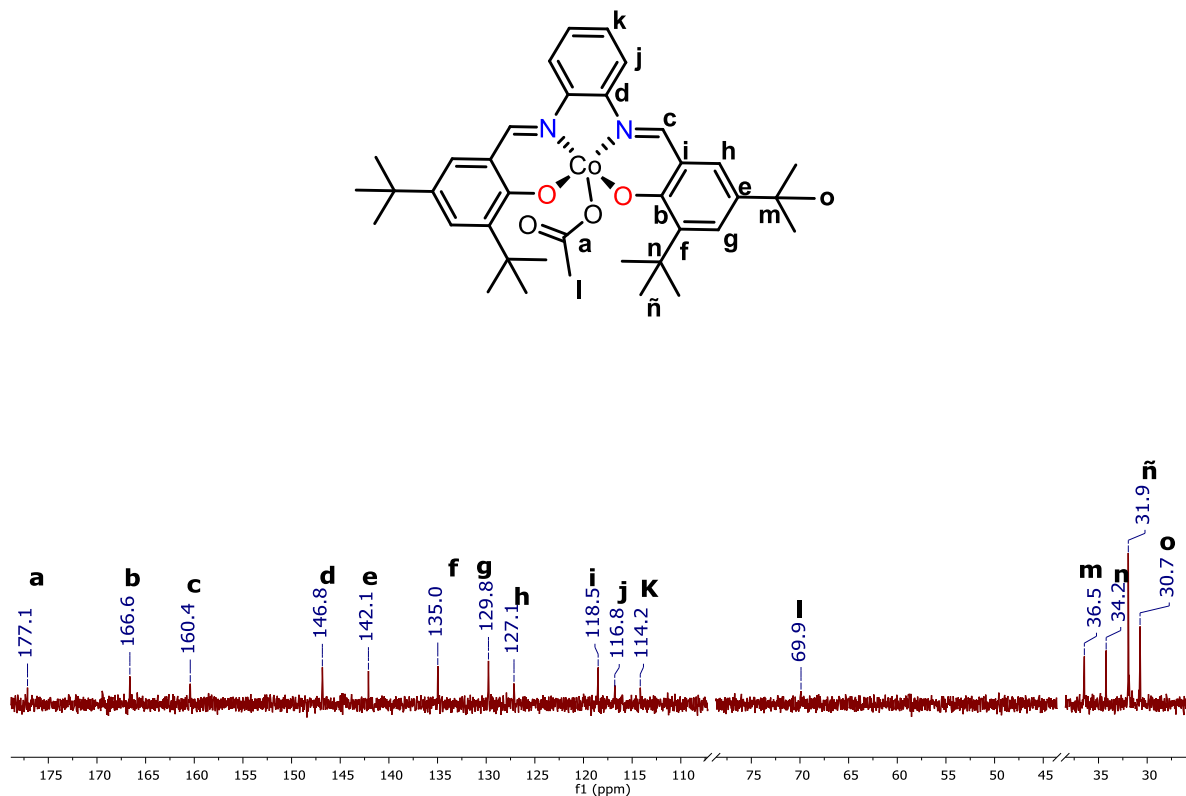


Figura 25. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  en  $\text{DMSO-d}_6$  a 400 MHz del compuesto  $[\text{Co}(\text{Salfen}^{\text{tBu}})(\text{OAc})]$ .

#### 4.3.2. Caracterización de $[\text{Co}(\text{Salfen}^{\text{tBu}})(\text{OAc})]$ con espectroscopia infrarroja.

Por medio de la espectroscopia infrarroja se obtuvo el espectro del precursor catalítico  $[\text{Co}(\text{Salfen}^{\text{tBu}})(\text{OAc})]$  (figura 26), el cual es similar al espectro del ligante  $\text{Salfen}^{\text{tBu}}$  ya que continúan apareciendo las bandas generales y principales asignables a los grupos funcionales del esqueleto estructural del compuesto. Por otro lado, se puede observar que la banda asignable a los grupos imino  $\text{N}=\text{CH}$  sufrió una modificación en la vibración del enlace, pasando de  $1617$  a  $1610\text{ cm}^{-1}$  el desplazamiento de la señal es una confirmación de la formación del enlace de retrodonación  $\text{Co}-\text{N}=\text{CH}$ , donde se fortalece el enlace  $\text{Co}-\text{N}$  y se debilita el doble enlace  $\text{N}=\text{C}$  (ya que la retrodonación sucede entre los pares libres del nitrógeno a los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  del cobalto, los cuales constituyen al enlace sigma y por los

orbitales  $d_{xy}$  del cobalto hacia los orbitales  $\pi^*$  del nitrógeno del grupo imino), perdiendo de esta manera su carácter de doble enlace. Después se puede observar una banda intensa con una frecuencia de  $1171\text{ cm}^{-1}$ , la cual es asignable al enlace **Co-O-C** y finalmente aparece una banda intensa en la zona de la huella digital de  $532\text{ cm}^{-1}$ , la cual se asigna al enlace **Co-O**. Está técnica permite reforzar la evidencia de la formación del complejo de cobalto.

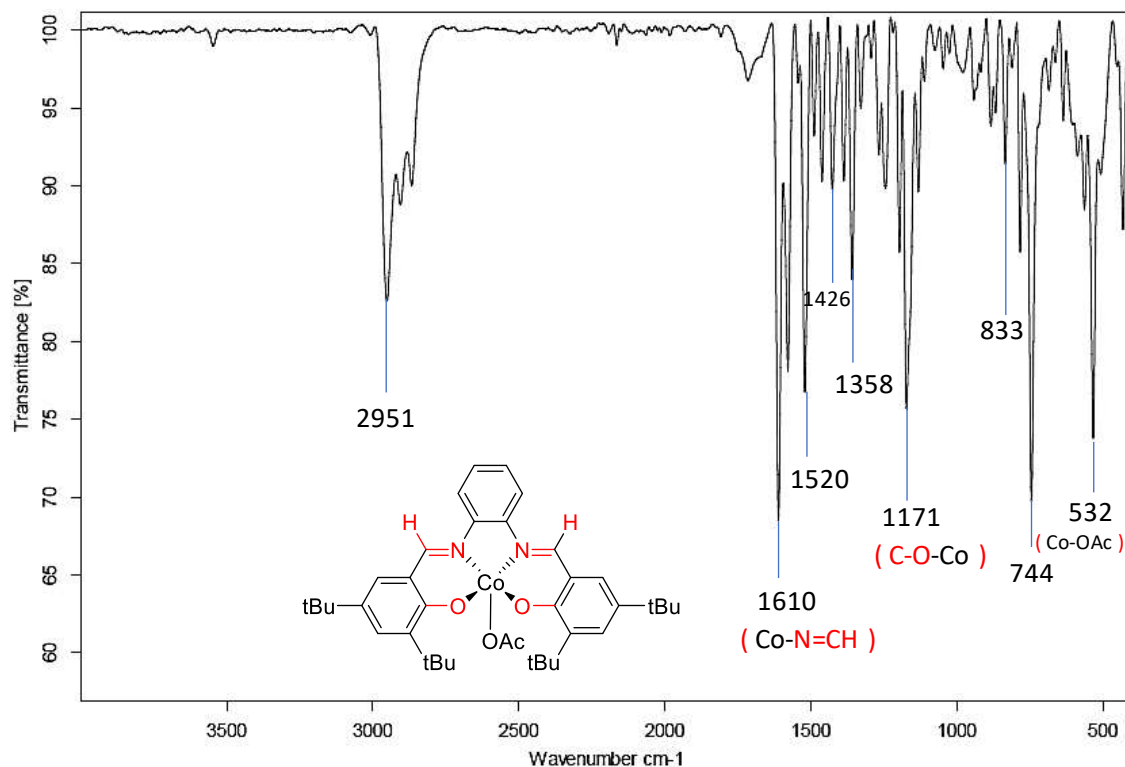


Figura 26. Espectro infrarrojo del compuesto [Co(Salfen<sup>tBu</sup>)(OAc)]

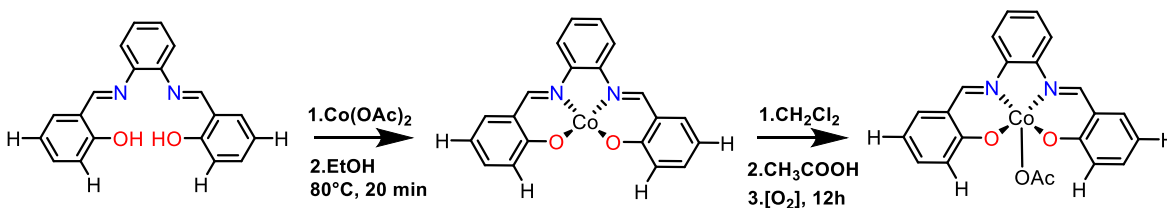
A través de las técnicas de caracterización empleadas se puede confirmar la obtención del precursor catalítico [Co(Salfen<sup>tBu</sup>)(OAc)].

#### 4.4. Síntesis del precursor catalítico [Co(Salfen<sup>H</sup>)(OAc)].

La obtención del precursor [Co(Salfen<sup>H</sup>)(OAc)] se llevó a cabo haciendo modificaciones en la metodología reportada por Kathryn L. Peretti [48]. Se partió de la reacción de coordinación de acetato de cobalto (II) y el ligante Salfen<sup>H</sup> a reflujo con etanol a  $80\text{ °C}$  durante 20 min, seguida de la oxidación del metal en presencia



de ácido acético y burbujeo con aire en agitación vigorosa durante 12 h en diclorometano. Se obtuvo un rendimiento del 85 %.



#### 4.4.1. Caracterización de [Co(*Salfen<sup>H</sup>*)(OAc)] con resonancia magnética nuclear de $^1\text{H}$ y $^{13}\text{C}$ .

Al llevarse a cabo la síntesis del precursor catalítico [Co(*Salfen<sup>H</sup>*)(OAc)], haciendo uso del ligante *Salfen<sup>H</sup>*, se obtuvo el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (figura 27), en el cual se observan ocho grupos de señales (**indicadas con las letras a-h**), asignadas a los protones de los diferentes grupos funcionales del precursor catalítico. La señal que aparecía a campo bajo como un singulete en 13.02 ppm, que integra para dos protones correspondiente a los grupos hidroxilo (**a**) del ligante *Salfen<sup>H</sup>* deja de aparecer, confirmación de que el ligante se encuentra enlazado al centro metálico. El singulete en 8.70 ppm, que integra para dos protones, es una señal que se asigna a los hidrógenos del grupo imino de la molécula (**a**). En la zona de 8.00 ppm aproximadamente, aparece un multiplete centrado en 8.36 ppm que integra para dos protones, es una señal que se asigna a los hidrógenos del anillo aromático en posición *meta* del anillo con respecto al grupo fenoxilo (**b**). Así mismo, aparece un doblete centrado en 7.59 ppm que integran para dos protones, el cual tienen una constante de acoplamiento de 8.0 Hz a dos enlaces de distancia, que se asigna a los hidrógenos en posición *orto* de la zona aromática del fenoxilo (**c**). En la zona de 7.45 a 7.30 ppm aproximadamente se observa un multiplete centrado en 7.39 ppm que integra para seis protones, señal asignada a los átomos de hidrógeno del puente imino (**d y e**) y a los átomos de hidrógeno en el anillo aromático en posición *meta* al fenoxilo (**f**). En la zona de 6.64 ppm aproximadamente se observa un triplete doble centrado en 6.61 ppm, el cual tiene una constante de acoplamiento de 4.0 y 8.0 Hz que integra para dos protones, señal asignada a los hidrógenos en el anillo

aromático en posición *para* como respecto al grupo fenoxilo (**g**). Finalmente se observa un singulete en 1.18 ppm que integra para tres protones, señal que se asigna a un metileno del grupo acetato enlazado al centro metálico del precursor catalítico (**h**).

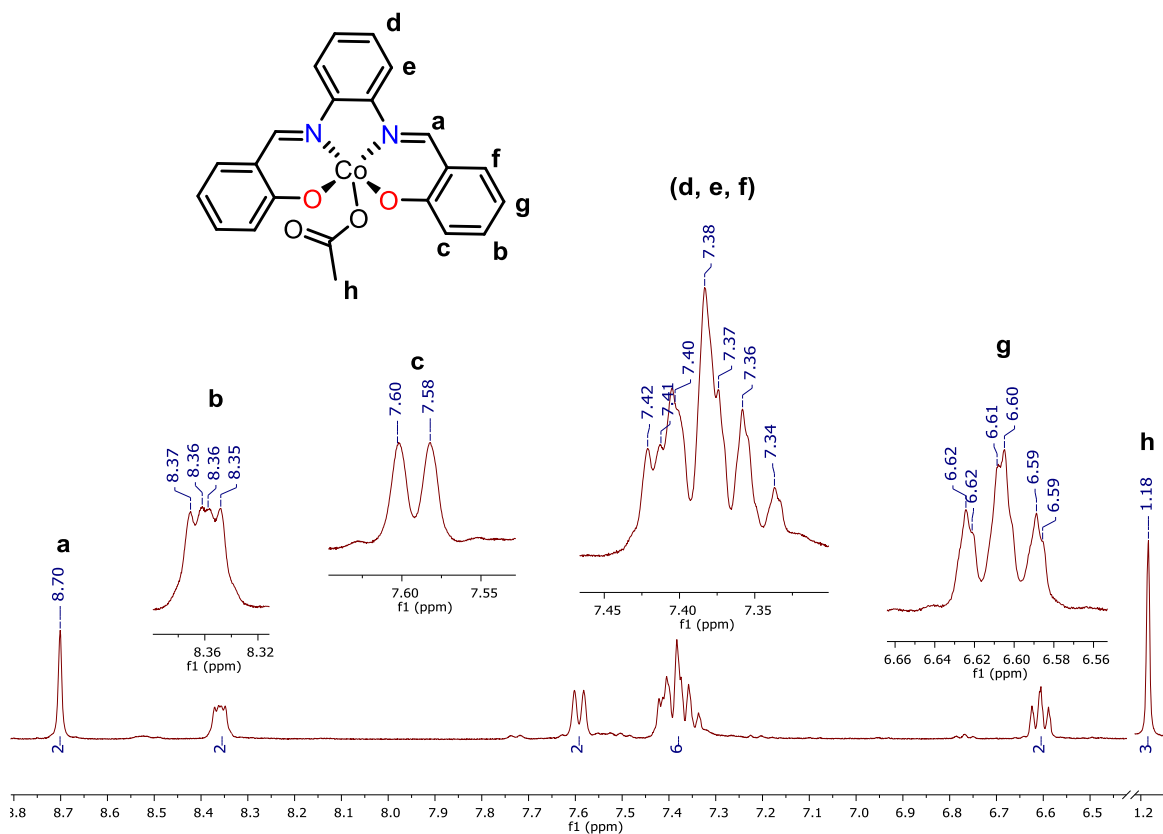


Figura 27. Espectro de RMN <sup>1</sup>H en DMSO-d<sub>6</sub> a 400 MHz del compuesto [Co(Salfen<sup>H</sup>)(OAc)]

El precursor también se estudió con RMN <sup>13</sup>C (figura 28) y su espectro muestra doce señales (**indicadas con las letras a-l**) correspondientes a los átomos de carbono presentes en la molécula del precursor catalítico [Co(Salfen<sup>H</sup>)(OAc)]. Particularmente se puede observar una señal en 176.5 ppm asignada al átomo de carbono del carbonilo presente en acetato enlazado al centro metálico (**a**) y una señal en 54.9 ppm la cual se asigna a el átomo de carbono del metilo en el grupo acetato (**l**). Las señales se asignaron según lo publicado en la referencia [49].

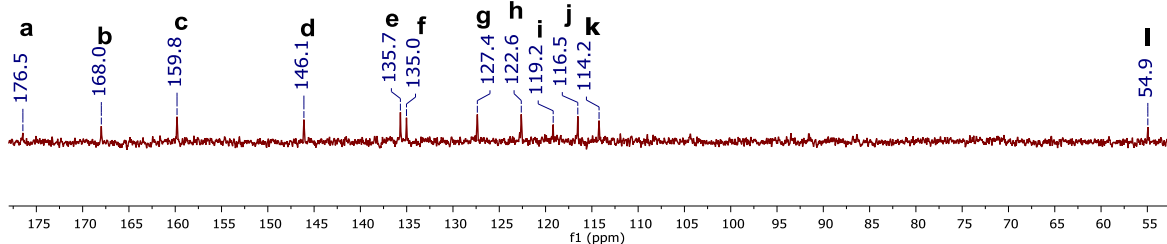
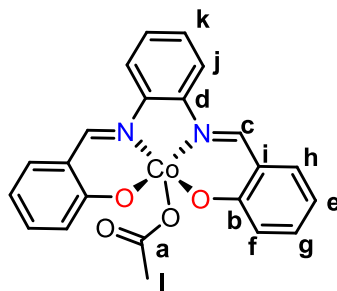


Figura 28. Espectro de RMN <sup>13</sup>C en DMSO-d<sub>6</sub> a 400 MHz del compuesto [Co(Salfen<sup>H</sup>)(OAc)]

#### 4.4.2. Caracterización del precursor catalítico [Co(Salfen<sup>H</sup>)(OAc)] con espectroscopia infrarroja.

Por medio de la espectroscopía infrarroja se obtuvo el espectro del precursor catalítico [Co(Salfen<sup>tBu</sup>)(OAc)] (figura 29), el cual es similar al espectro del ligante Salfen<sup>H</sup> ya que continúan apareciendo las bandas generales y principales asignables a los grupos funcionales del esqueleto estructural del compuesto. Se puede observar que la banda asignada a los grupos imino N=CH sufrió una modificación, pasando de 1608 a 1601 cm<sup>-1</sup>, este cambio es una prueba de la formación del enlace de retrodonación **Co-N=CH** donde se fortalece el enlace cobalto-nitrógeno y se debilita el doble enlace **N=C** (ya que la retrodonación sucede entre los pares libres del nitrógeno a los orbitales d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> del cobalto, los cuales

constituyen al enlace sigma y por los orbitales  $d_{xy}$  del cobalto hacia los orbitales  $\pi^*$  del nitrógeno del imino), perdiendo de esta manera su carácter de doble enlace. Se observa una banda intensa de  $1262\text{ cm}^{-1}$ , la cual se asigna al enlace **C-O-Co**, con lo que se refuerza la prueba de la formación del complejo de cobalto.

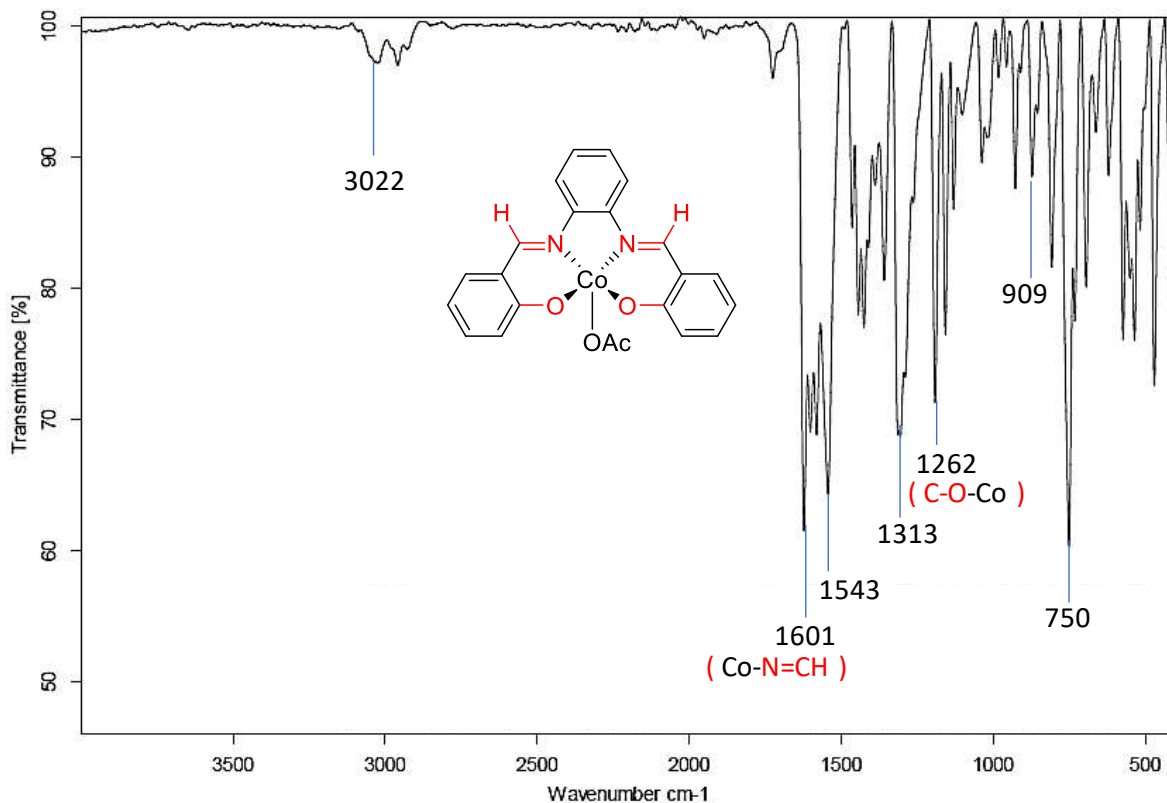


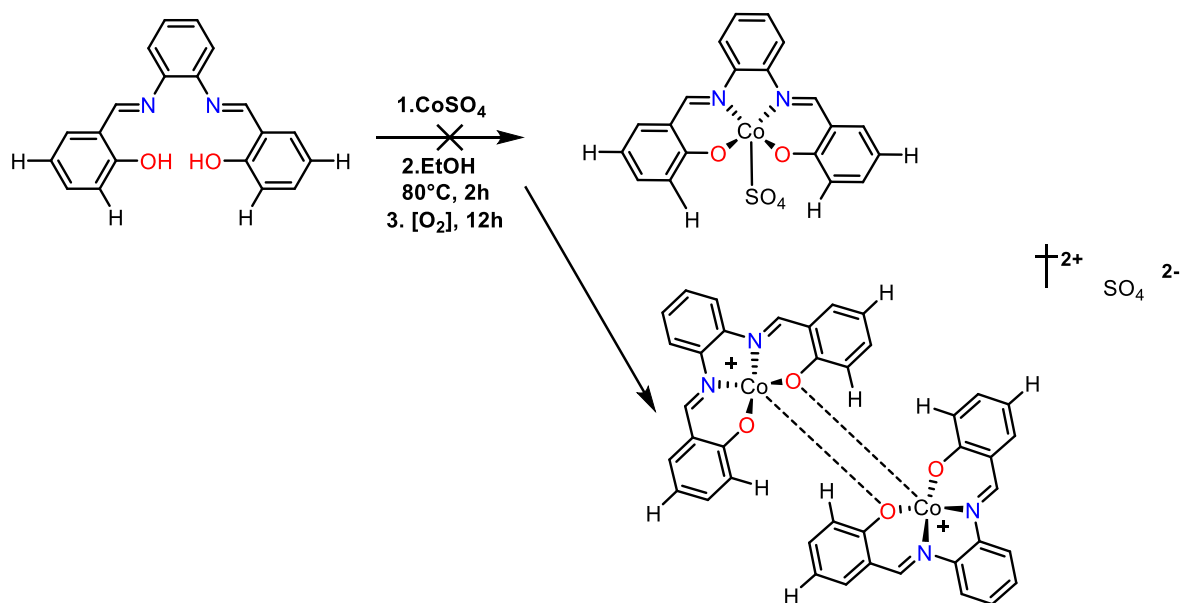
Figura 29. Espectro infrarrojo del compuesto [Co(Salfen<sup>H</sup>)(OAc)]

Con base en las técnicas analíticas empleadas para caracterizar el precursor catalítico se puede confirmar la obtención del compuesto [Co(Salfen<sup>H</sup>)(OAc)].

#### 4.5. Síntesis del precursor catalítico [Co(Salfen<sup>H</sup>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>].

La obtención del [Co(Salfen<sup>H</sup>)(SO<sub>4</sub>)] se llevó a cabo mediante la reacción de coordinación de sulfato de cobalto (II) y el ligante Salfen<sup>H</sup> a reflujo en etanol a 80 °C durante 2 h, seguida de la oxidación del metal durante 12 h en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mediante burbujeo de aire con agitación vigorosa. Se obtuvo un rendimiento del 60%, el cual

es similar a lo reportado. Es importante señalar que debido a la evidencia experimental que se muestra en seguida, se planteó una estructura dimérica  $[\text{Co}(\text{Salfen}^H)]_2\text{SO}_4$  y no un monómero como el esperado según la literatura [47].



#### 4.5.1. Caracterización con espectrometría de masas mediante inyección directa de $[\text{Co}(\text{Salfen}^H)]_2\text{SO}_4$ .

Por medio de la técnica de espectrometría de masas mediante inyección directa, realizada para los iones positivos del precursor  $[\text{Co}(\text{Salfen}^H)]_2\text{SO}_4$  (figura 30), se puede observar el ion molecular  $m/z=373$ , que corresponde al complejo sin el sulfato como anión y como monómero. Y por otro lado se puede observar un ion molecular  $m/z=746$ , el cual corresponde a un dímero y sin el sulfato como anión (tabla 1). La técnica analítica permite confirmar que realmente se obtuvo el dímero y no la que se esperaba obtener (monómero). Para corroborar el resultado se realizó un análisis de conductimetría, en donde se observó a partir de la magnitud de corriente, que se trata de una especie electrolito 1:1 (tabla 2).

Tabla 2. Datos de conductividad del precursor  $[\text{Co}(\text{Salfen}^H)]_2\text{SO}_4$

Disolvente	Conductividad
Agua	( $\text{Scm}^2/\text{mol}$ )
Electrolito tipo 1:1	151.8

Tabla 1. Espectroscopía de masas por inyección directa del complejo  $[\text{CoSalfen}^H]_2\text{SO}_4$

Fragmento	Relación m/z	Masa molecular
$\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{Co}_2\text{N}_4\text{O}_4$	746	746
$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{CoN}_2\text{O}_2$	373	373

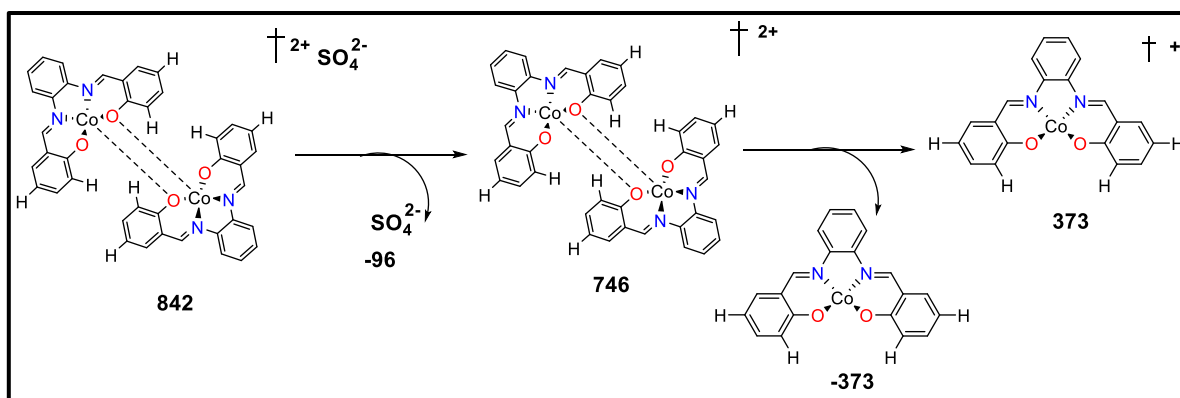


Figura 30. Propuesta del patrón de fragmentación del complejo  $[\text{Co}(\text{Salfe}^H)]_2\text{SO}_4$

#### 4.5.2. Caracterización de $[\text{Co}(\text{Salfe}^H)]_2\text{SO}_4$ con resonancia magnética nuclear de RMN $^1\text{H}$ .

Después de llevarse a cabo la síntesis del precursor catalítico  $[\text{Co}(\text{Salfe}^H)]_2\text{SO}_4$  se obtuvo el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (figura 31), en el cual se observan siete grupos de señales (indicadas con las letras a-h) pertenecientes a los protones de los diferentes grupos de hidrógenos del complejo. Las señales son similares a las presentes en el espectro para el precursor catalítico  $[\text{Co}(\text{Salfe}^H)(\text{OAc})]$ , pero con diferentes desplazamientos químicos, de igual manera que en complejo

[Co(*Salfen*<sup>H</sup>)(OAc)], desaparece el singulete a campo bajo con un desplazamiento químico de 13.02 ppm, señal que fue asignada a los hidroxilos (**a**) del ligante *Salfen*<sup>H</sup>, evidencia que demuestra la coordinación del ligante al metal.

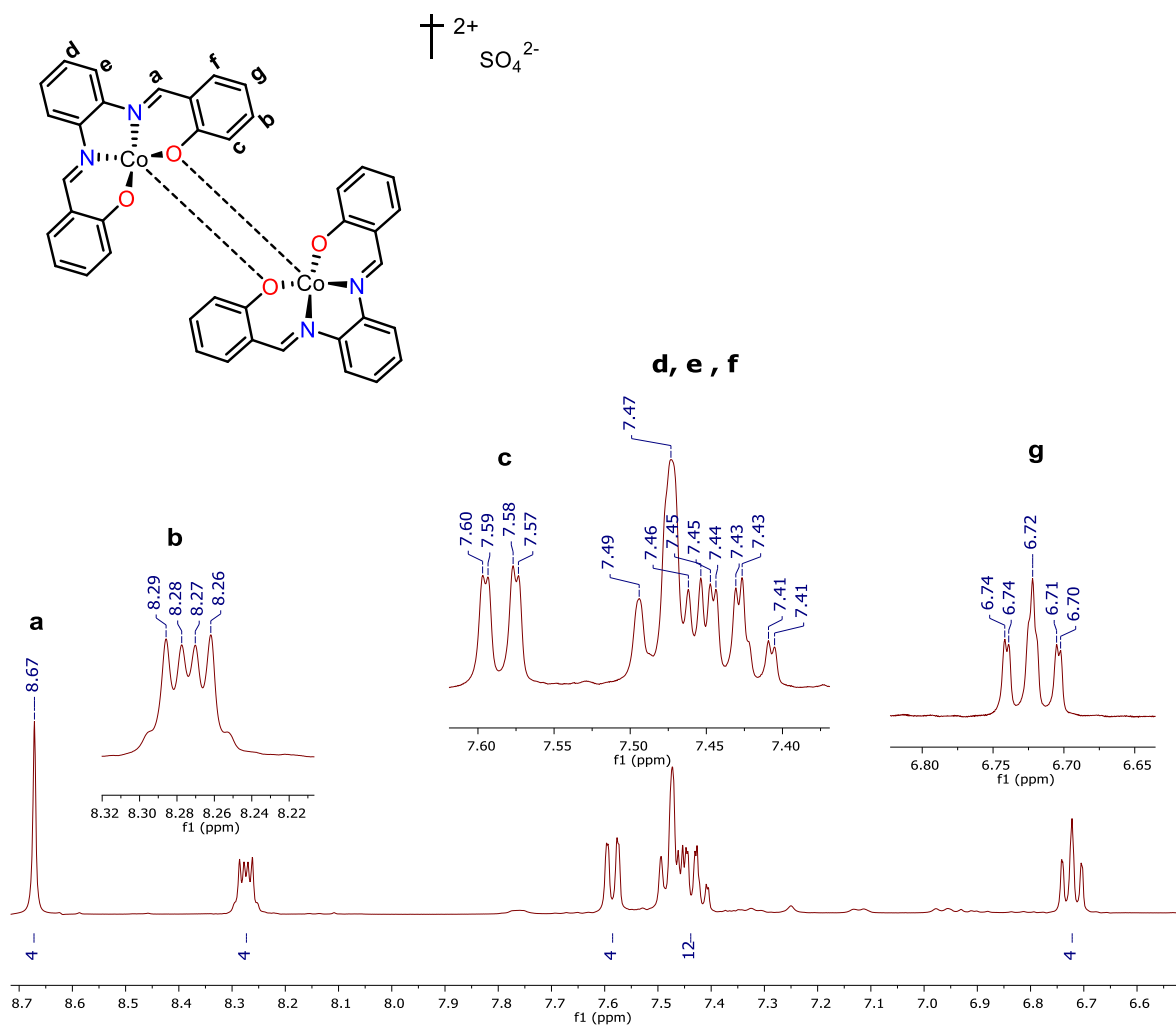


Figura 31. Espectro de RMN <sup>1</sup>H en DMSO-d<sub>6</sub> a 400 MHz del compuesto [Co(*Salfen*<sup>H</sup>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]

### 4.5.3. Caracterización de $[\text{Co}(\text{Salphen}^H)]_2\text{SO}_4$ con espectroscopia infrarroja.

En el espectro de infrarrojo (figura 32) del precursor catalítico  $[\text{Co}(\text{Salphen}^H)]_2\text{SO}_4$  se puede observar que las bandas son similares a las presentes en el espectro obtenido para el precursor  $[\text{Co}(\text{Salphen}^H)(\text{OAc})]$ , pero con diferentes desplazamientos en las vibraciones asignadas a los grupos funcionales en la molécula. En la zona de huella digital del espectro no aparece una nueva banda por lo que no se observa la aparición de un enlace  $\text{Co}-\text{SO}_4$ .

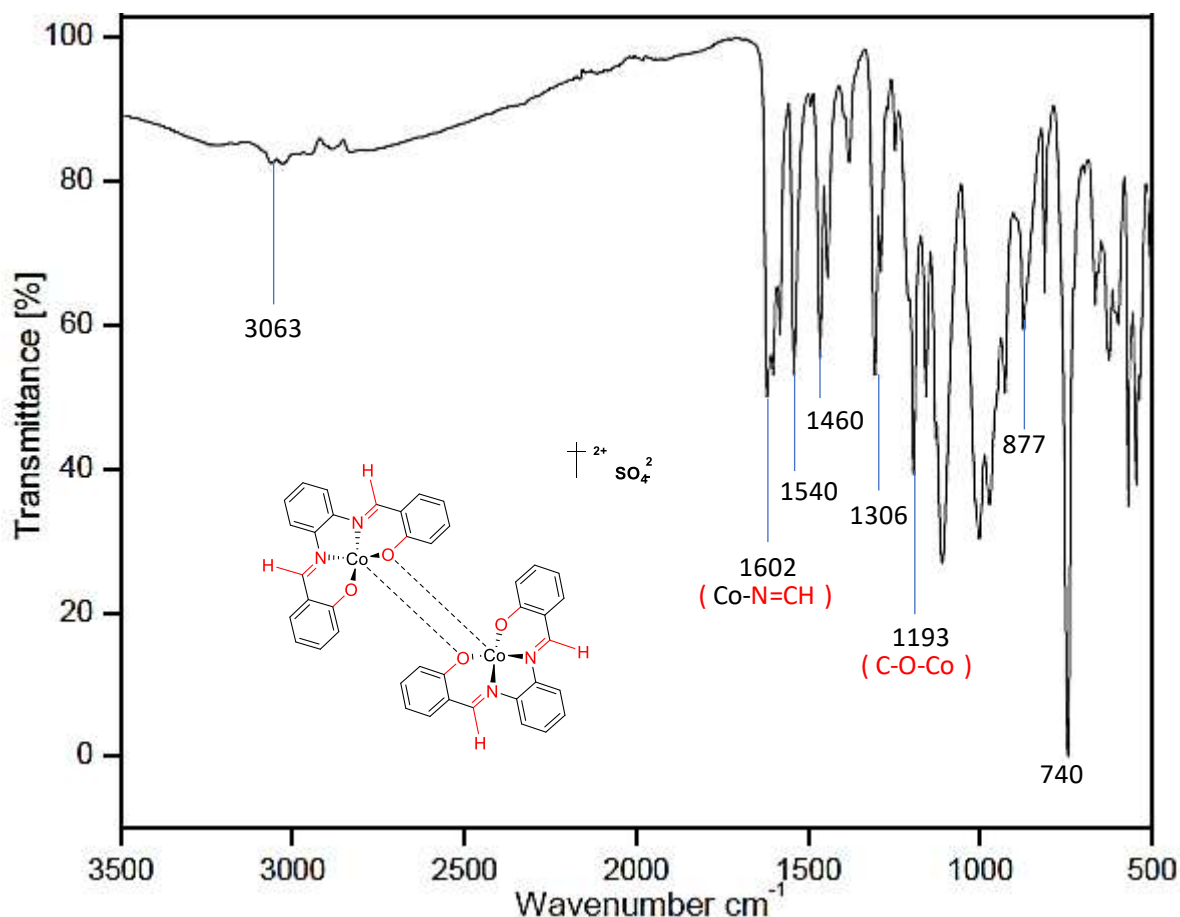


Figura 32. Espectro infrarrojo del compuesto  $[\text{Co}(\text{Salphen}^H)]_2\text{SO}_4$

Con la evidencia mostrada, a partir de los métodos microestructurales no se continuó utilizando el complejo sintetizado en los experimentos posteriores, ya que el objetivo del presente trabajo es el estudio de especies monometálicas y no bimetalicas como es el caso de este precursor catalítico



## **4.6. Materiales para la captura y transformación de CO<sub>2</sub>.**

En esta sección discutirá la síntesis de los materiales de Sílice y de Sílice/PEI, así como su caracterización haciendo uso de diversas técnicas de análisis para poder comparar sus propiedades.

### **4.6.1. Síntesis de Sílice y Sílice/PEI.**

Se llevó a cabo la síntesis de la sílice mediante el método de sol-gel en presencia de un surfactante catiónico (método de plantilla), la adición de la fuente de silicio (TEOS) se realizó durante 50 min, ya que es necesaria una adición lenta para favorecer la formación de área superficial elevada en el material. Obteniendo un rendimiento del 85 %, similar al reportado en la literatura [44].

Después se liberó el surfactante por medio de un sistema de reflujo acidulado y la calcinación del producto. Para funcionalizar la sílice con PEI<sub>600</sub> (polietilenimina), se llevó a cabo el método de impregnación haciendo uso de reactivos secos para evitar la formación de carbamatos, lo que provoca una disminución en la capacidad de adsorción de la materia orgánica en la sílice. La funcionalización del material es importante para crear un efecto sinérgico entre el soporte inorgánico y la materia orgánica, ya que incrementa su capacidad de adsorción de gases en especial CO<sub>2</sub>, además de que el manejo del polímero es más eficaz al encontrarse soportado, ya que es un material muy viscoso [33].

#### 4.6.2. Caracterización con porosimetría (BET).

Los materiales obtenidos se caracterizaron por medio del análisis de porosimetría mediante la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET), basada en la adsorción de  $N_{2(g)}$  en los materiales sólidos para conseguir mediciones de sus propiedades físicas y así conocer su poder de adsorción. A continuación, se presenta la tabla 3 con los resultados obtenidos para los cuatro tipos de materiales sintetizados en este trabajo y posteriormente las figuras 33-35 muestran las isotermas de adsorción / desorción obtenidas para cada uno de ellos.

Tabla 3. Área superficial y volumen de poro de los materiales obtenidos.

Experimento	Material	Área superficial ( $m^2/g$ )	Volumen de poro ( $cm^3/g$ )
1	Sílice 01	350	0.16
2	Sílice 01/PEI	<3	*
3	Sílice 02	1056	0.38
4	Sílice 02/PEI	117	0.04

\*no fue determinado porque el compuesto presenta una superficie específica muy baja, la cual es imposible de determinar con la cantidad de material obtenido.

Como se puede observar en la tabla 3, Sílice 02 (experimento 3) presenta un área superficial mayor que Sílice 01 (experimento 1). La diferencia de propiedades se derivó de la velocidad de adición de agente organosilado, ya que para Sílice 02 la adición del precursor de sílice tetraetilortosilicato (TEOS), se llevó a cabo muy lentamente. En este paso de la síntesis, las micelas formadas por el surfactante en medio básico actúan a modo de molde o plantillas al interactuar con TEOS, dando origen al poro del material, provocando cierto tamaño y morfología del mismo y es debido a este fenómeno que se obtienen diferentes tipos de área superficial. En Sílice 01 (experimento 1), la adición de TEOS se llevó a cabo muy rápido, por lo que la adición del agente organosilado de manera lenta, favorece la formación de un

material poroso con área superficial elevada. Al ser funcionalizada la Sílice con PEI<sub>600</sub>, para Sílice 01/PEI (experimento 2) se pierde gran parte del área superficial del material con respecto a Sílice 01, por lo contrario, en la Sílice 02/PEI (experimento 4) aún después de la funcionalización se mantiene un área superficial de 117 m<sup>2</sup>/g, propiedad que beneficia la utilidad del material para la captura de CO<sub>2</sub>, que en presencia de óxido de propileno y un catalizador de cobalto será transformado en carbonato de polipropileno (PPC) y/o carbonato cíclico de propileno (CC) a través de las reacciones de copolimerización y ciclación.

Como se observa en la figura 34, la isoterma de adsorción y desorción de Sílice 01, no presenta variaciones en su comportamiento, es decir la morfología de los poros en el material es regular. En la figura 34, la isoterma de Sílice 02 presenta variaciones en el comportamiento de la isoterma, es decir la morfología de los poros en el material es irregular. Al llevar a cabo la funcionalización de Sílice 02, se observa en la figura 35 que la isoterma presenta un comportamiento regular en la adsorción y desorción de N<sub>2(g)</sub> pero no cambia drásticamente la forma de la isoterma, aunque la polietilenimina (PEI<sub>600</sub>) se encuentra estabilizando al material.

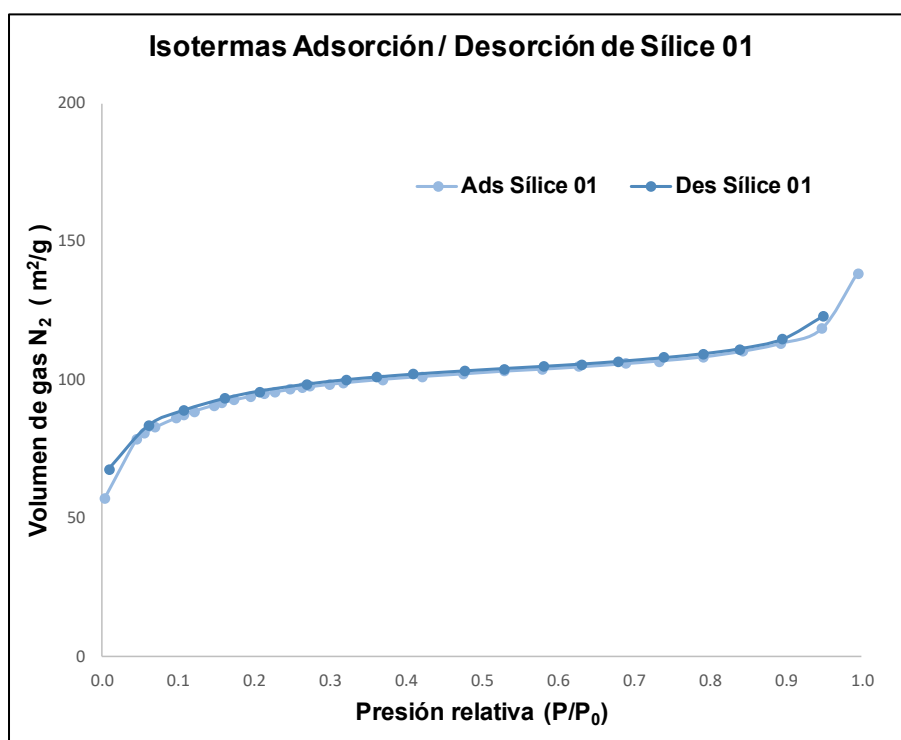


Figura 33. Isotherma de adsorción y desorción de Sílice 01.

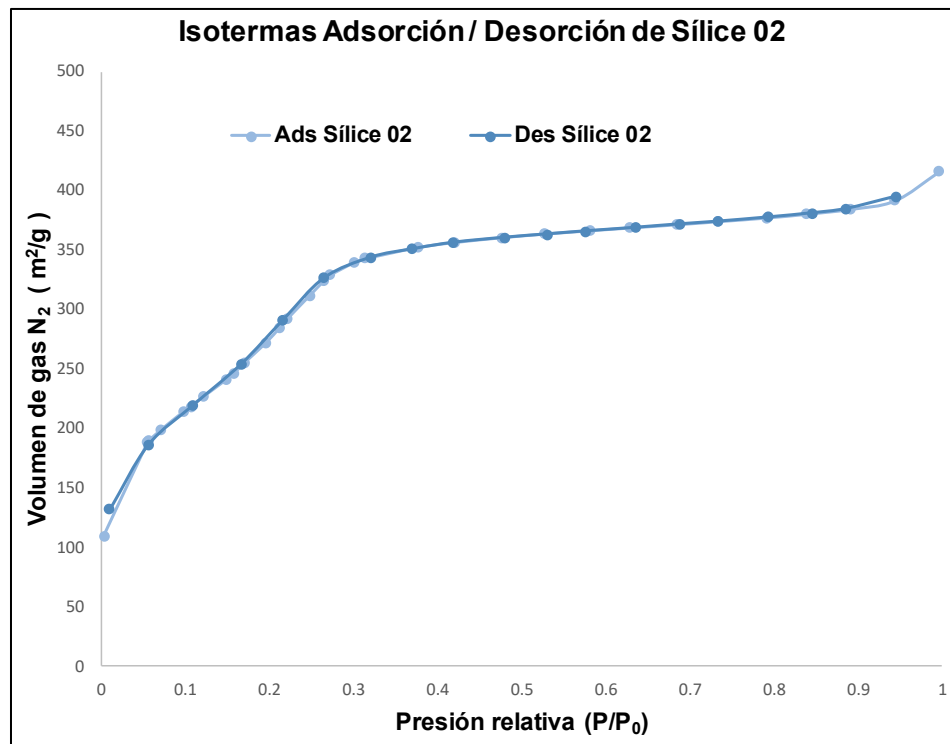


Figura 34. Isotherma de adsorción y desorción de Silice 02.

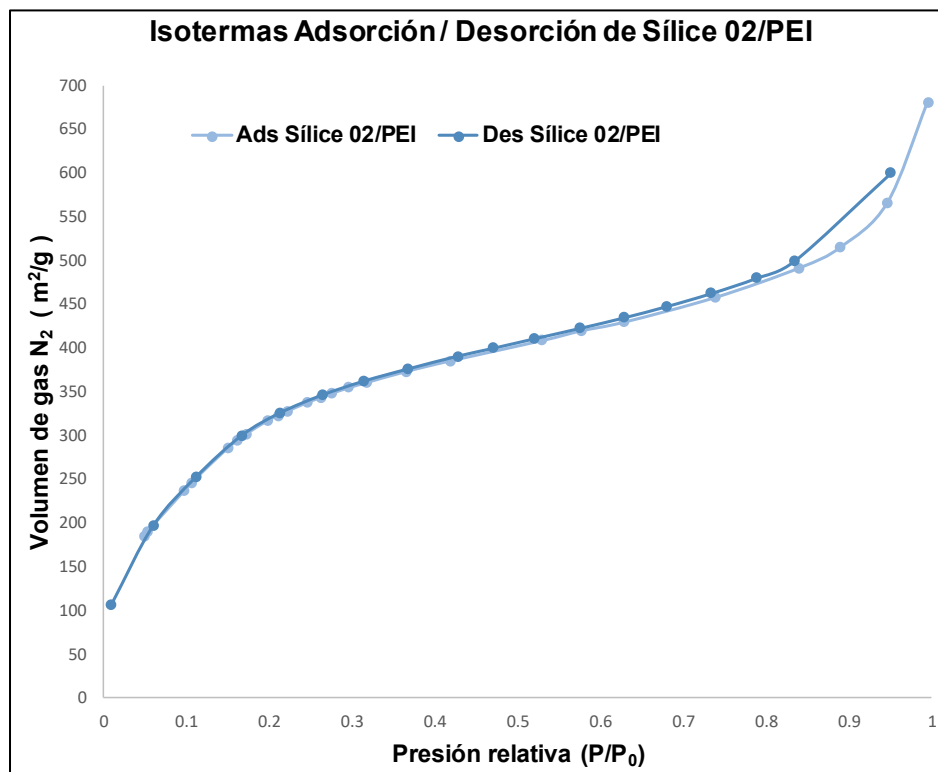


Figura 35. Isotherma de adsorción y desorción de Silice 02/PEI.

En los análisis BET, Sílice 01 se considera un material microporoso por las dimensiones del poro que presenta ( $0.16 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) y una moda correspondiente a un radio de poro de  $2.16 \text{ \AA}$ , según la literatura [50]. Cuando el material se funcionaliza (Sílice 01/PEI), se observa que el volumen de poro disminuye, debido a que se están presentando interacciones electrostáticas entre Sílice y polietilenimina ( $\text{PEI}_{600}$ ) en los poros y en la superficie. Sin embargo, el material Sílice 02 es multiporoso ya que como se reporta en la tabla 3 tiene un volumen de poro de  $0.38 \text{ cm}^3/\text{g}$  y una moda correspondiente a un radio de  $1.8 \text{ \AA}$ . De igual manera que en Sílice 01, al funcionalizarse (Sílice 02/PEI) se observa una significativa disminución del volumen de poro de  $0.38$  a  $0.04 \text{ cm}^3/\text{g}$ , medición que indica que la polietilenimina se encuentra soportada en el material de Sílice 02, teniendo mayor interacción electrostática en los poros que en la superficie del material.

#### **4.6.3. Caracterización termo gravimétrica (TGA).**

Los materiales obtenidos se caracterizaron por medio del análisis de termogravimetría (TGA), la cual se basa en medir la masa perdida de un material cuando se somete a un programa de temperatura determinado. De esta manera se obtiene el porcentaje de masa perdido por descomposición, por deshidratación o por pérdida de disolvente. Los porcentajes en pérdida de masa del material, así como las temperaturas en las que suceden estas pérdidas se encuentran señalados en las gráficas presentadas en las figuras 36 y 37.

En la figura 36 se presenta la gráfica del TGA para la Sílice 01 y Sílice 01/PEI, donde es posible observar que para la Sílice 01 sólo hay un cambio de pendiente en  $76 \text{ }^\circ\text{C}$  del  $8 \text{ \% m/m}$  (**A**), debido a la deshidratación del material. Por otro lado, la del Sílice 01/PEI presenta varios cambios de pendiente, el primer cambio (**A**) en  $76 \text{ }^\circ\text{C}$  corresponde a la pérdida de masa por deshidratación del  $8 \text{ \%}$ , el siguiente (**B**) en  $201 \text{ }^\circ\text{C}$  corresponde a la polietilenimina ( $\text{PEI}_{600}$ ) soportada en la superficie del material de  $17 \text{ \%}$  y por último el cambio (**C**) en  $577 \text{ }^\circ\text{C}$  de  $15 \text{ \%}$ , corresponde al porcentaje restante de  $\text{PEI}_{600}$  posiblemente soportada en los poros del material, ya que se necesita mayor temperatura para poder descomponer la materia orgánica que es afín a los poros, como se mencionó en la caracterización por porosimetría

(BET). Obteniendo en total un porcentaje de masa pérdida del 32 % de materia orgánica, que casi corresponde al porcentaje de PEI<sub>600</sub> que se adicionó a la sílice porosa (33 %) para obtener un material organosilado. La diferencia del 1 % puede deberse a la pérdida de polímero durante la síntesis del material.

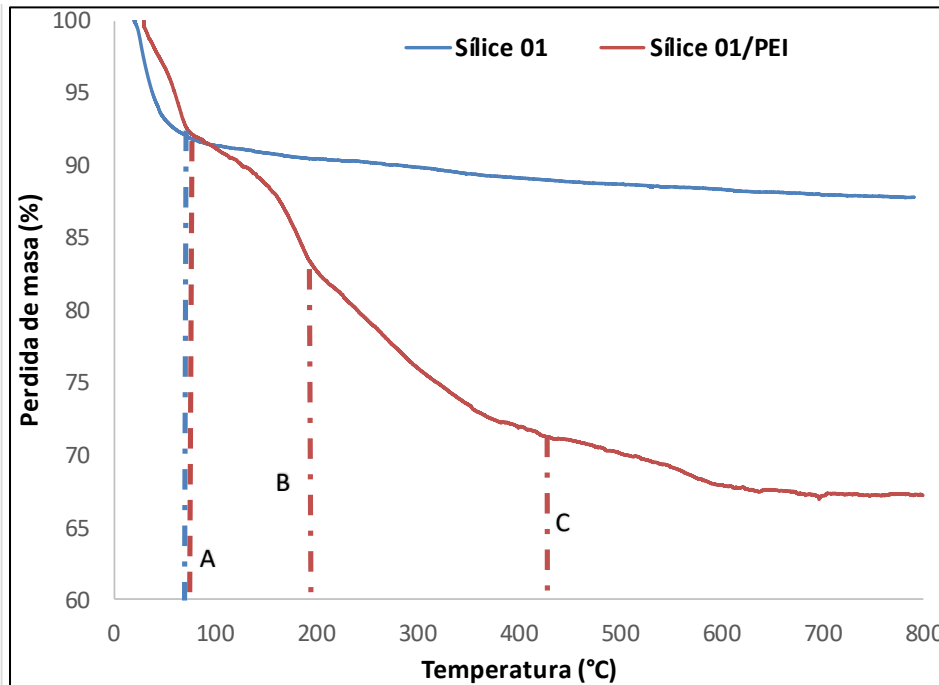


Figura 36. Análisis de TGA de Sílice 01 y Sílice 01/PEI.

En la figura 37 se observa el análisis de TGA para Sílice 02 y Sílice 02/PEI. El análisis de la Sílice 02 no presenta cambios a lo largo del experimento. El análisis del Sílice 02/PEI presenta varios cambios de pendiente, el primer cambio (**A**) en 81 °C corresponde a la pérdida de masa por deshidratación del 7 %, el siguiente (**B**) en 192 °C de 12 % el cual corresponde a la materia orgánica presente en el material, es decir la polietilenimina (PEI<sub>600</sub>) y por último el cambio (**C**) en 561 °C de 21 %, el cual corresponde también a PEI<sub>600</sub>, pero debida posiblemente a la materia orgánica que se encuentra soportada en los poros del material, ya que se necesita mayor temperatura para poder descomponerla, fenómeno que ocurre de igual forma en los materiales de Sílice 01/PEI. En total se obtiene un porcentaje de pérdida en masa del 33 % de materia orgánica, el cual corresponde al porcentaje de PEI<sub>600</sub> que se adicionó a la sílice porosa (33 %) para obtener el material funcionalizado.

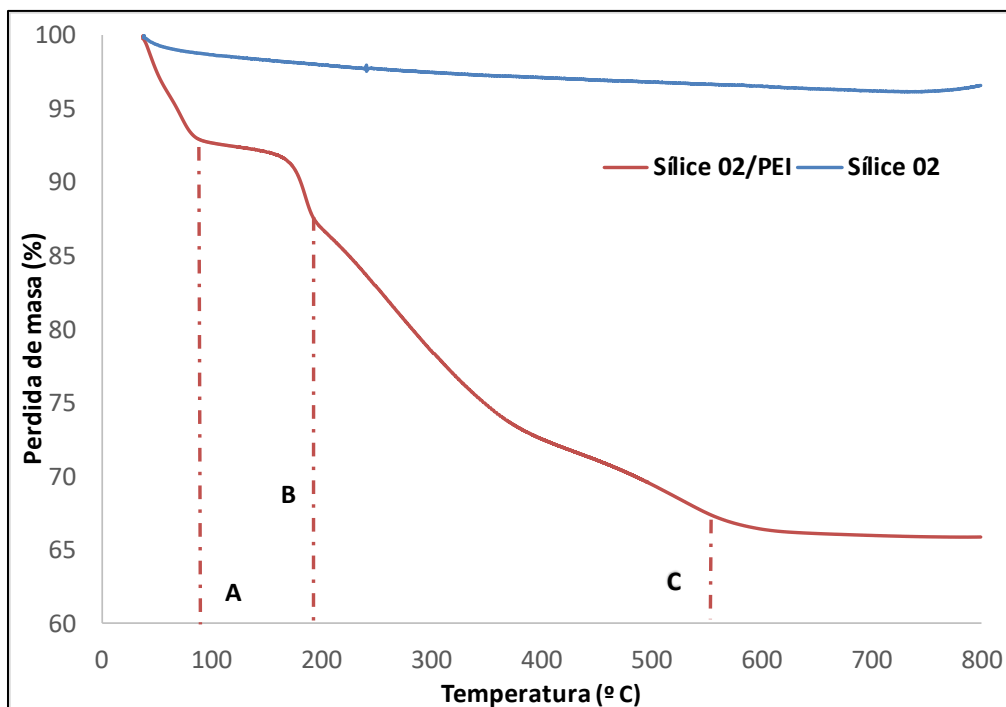


Figura 37. Análisis de TGA de la Sílice 02 y Sílice 02/PEI.

#### 4.6.4. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los materiales obtenidos se caracterizaron por la microscopía electrónica de barrido (por sus siglas en inglés SEM), técnica que permite estimar el tamaño, composición y morfología de muestras microscópicas. La composición de la muestra se obtiene de manera cuantitativa y semicuantitativa por medio de la energía dispersiva de rayos X (EDX). Se muestra en las figuras 38-41.

La figura 38 muestra la micrografía de Sílice 01, en la cual se observa que el material está conformado por partículas submicrométricas que presentan una morfología esférica. El análisis de EDX demuestra que se tiene un material puro de sílice, ya que no hay presencia de otros elementos ( la aparición de carbono no forma parte del material, es debido a la forma en que se lleva a cabo el análisis). Aunque, como se puede apreciar en la figura 39, la cual corresponde al material de Sílice 01/PEI, la materia orgánica polietilenimina (PEI<sub>600</sub>) ha provocado cambios en la morfología de las nanopartículas haciéndolas esferoides, así mismo el análisis de EDX muestra la presencia de nitrógeno en el material.

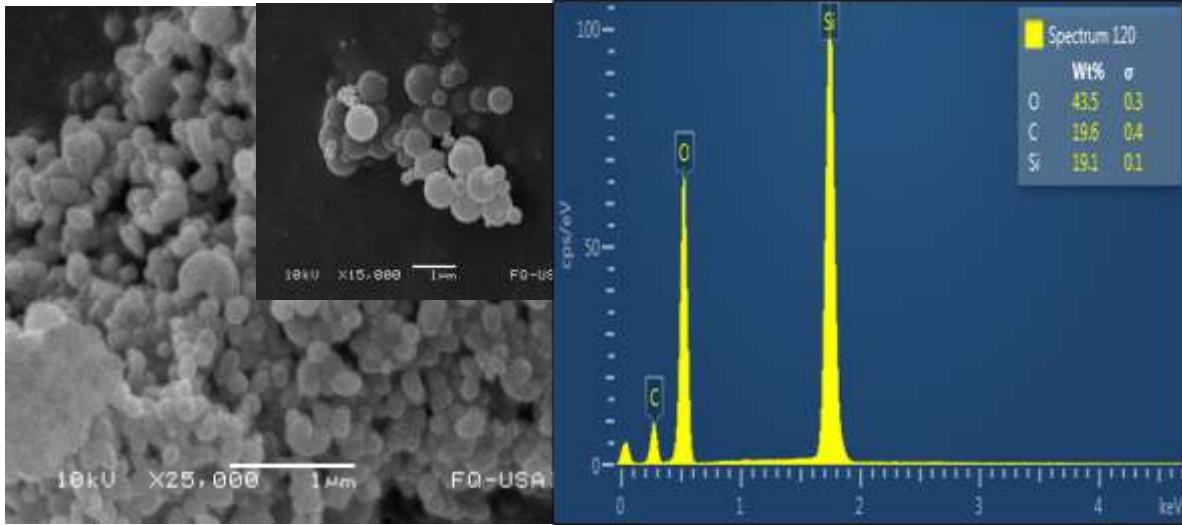


Figura 38. Micrografía de SEM y estudio de EDX de Sílice 01

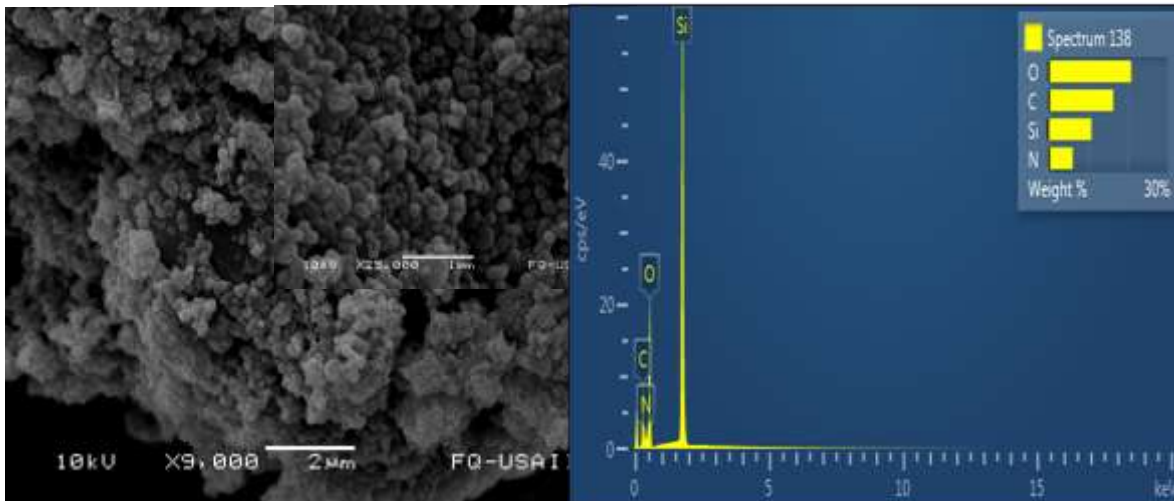
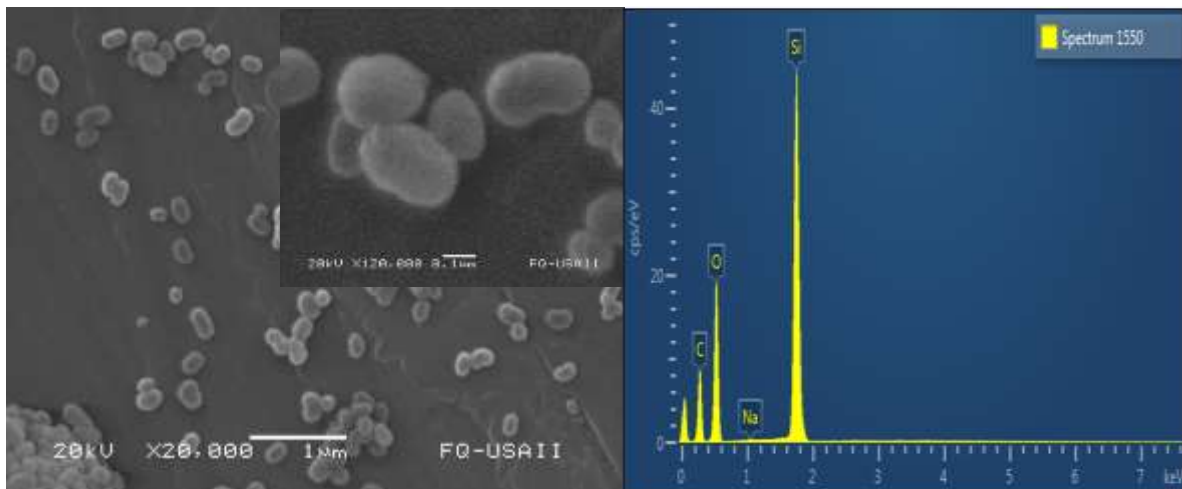


Figura 39. Micrografía de SEM y estudio de EDX de Sílice 01/PEI.

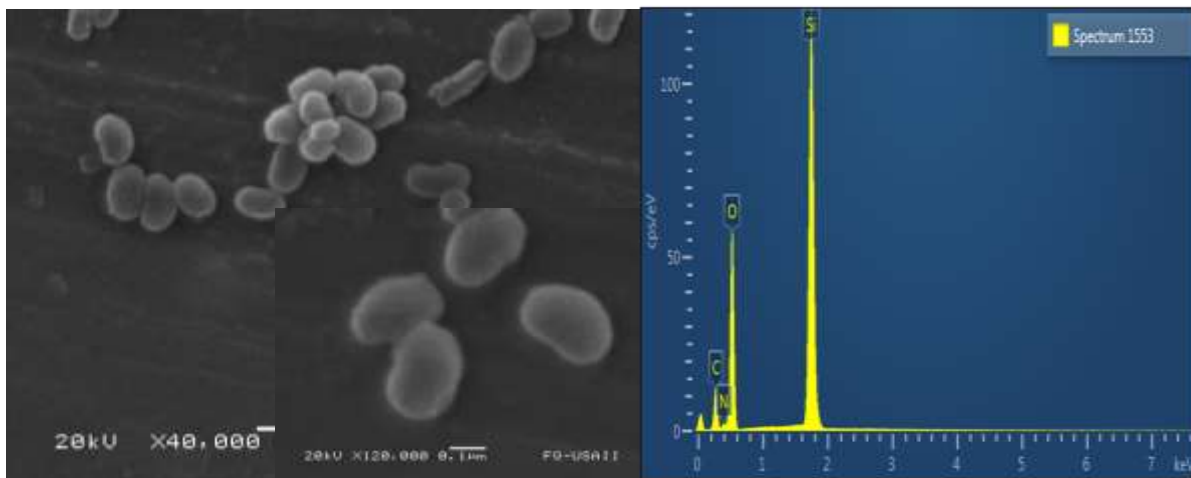
La figura 40 muestra la micrografía de Sílice 02 y en ella se puede apreciar que el material está conformado por partículas nanométricas con morfología variada, las cuales tienen un tamaño alrededor de los 100nm. Además, el análisis de EDX muestra que se tienen los elementos esperados en el material, el sodio presente es una impureza provocada por el método de síntesis. Continuando con el estudio, la figura 41 muestra la micrografía de Sílice 02/PEI, en ella podemos observar que las nanopartículas no aumentan en tamaño, por lo que se piensa que la polietilenimina se encuentra soportada mayormente en los poros del material (como se mencionó



en la técnica de análisis TGA y BET), lo cual corrobora con el estudio de EDX, que muestra que hay nitrógeno presente en la superficie del material.



*Figura 40. Micrografía de SEM y estudio de EDX de Sílice 02.*



*Figura 41. Micrografía de SEM y estudio de EDX de Sílice 02/PEI.*

#### 4.6.5. Adsorción de CO<sub>2</sub>.

Se determinó la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>, de los materiales obtenidos. Esta técnica permite conocer el porcentaje en masa ganado de CO<sub>2</sub> a cierta temperatura en un tiempo determinado. Los porcentajes en masa ganada de CO<sub>2</sub>, así como las temperaturas a las que suceden se encuentran señaladas en las gráficas presentadas en las figuras 42 y 43.

En las gráficas el 100% en el eje y, significa la medición del material antes de la adsorción de CO<sub>2</sub>. Un aumento significa el de masa de CO<sub>2</sub> adsorbido con respecto a la masa del material. Para determinarlo se utiliza la ecuación  $\% \text{ masa ganada} - 100 \%$ , en el caso de la Sílice 01/PEI es de  $102.4 \% - 100 \% = 2.4 \%$  (figura 43).

Como se puede observar en las figuras 42 y 43, la Sílice 02 (sin la presencia de PEI<sub>600</sub>) la cual tiene área superficial elevada, gana muy poca masa de CO<sub>2</sub> en muy poco tiempo a las diferentes temperaturas a las que se llevó a cabo la caracterización (50 y 100 °C), pero en seguida la medición se hace asintótica. En la figura 42, se observa que el material de sílice funcionalizado con área superficial baja (Sílice 01/PEI) gana el 2.4% en porcentaje de masa de CO<sub>2</sub>. Por otro lado, el material de sílice funcionalizada con área superficial elevada (Sílice 02/PEI) gana el 1.4 % en porcentaje de masa de CO<sub>2</sub>.

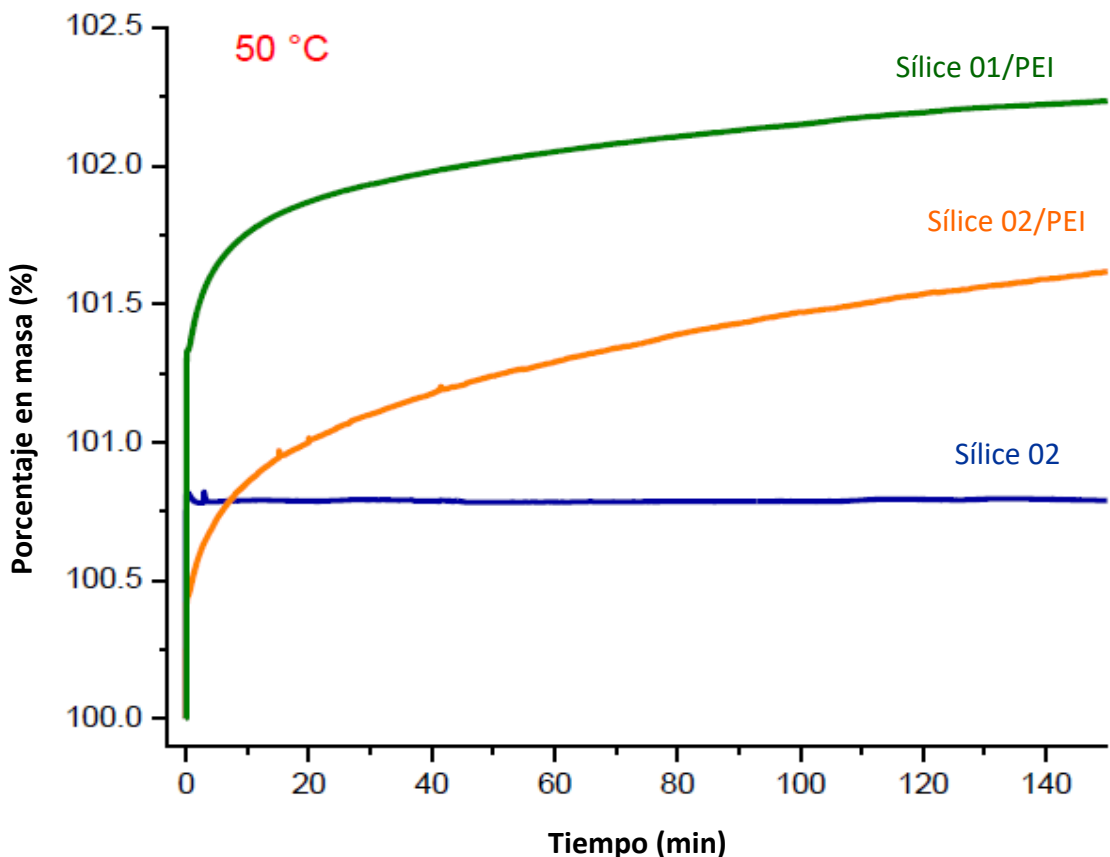


Figura 42. Gráfica de adsorción de CO<sub>2</sub> a 50 °C de Sílice 01/PEI, Sílice 02/PEI y Sílice 02 respectivamente.

Es importante señalar que el material de Sílice 02/PEI a 100 °C (figura 43) gana el 4.5 % en porcentaje de masa de CO<sub>2</sub>, es decir aproximadamente tres veces más que a 50 °C. Mientras que el material con baja área superficial (Sílice 01/PE) a 100 °C (figura 43) gana 2.4 % en porcentaje de masa de CO<sub>2</sub>, el mismo valor cuando es analizado a una temperatura de 50 °C. Es decir, el material con área superficial elevada cuando es analizado a 100 °C tiene una mayor capacidad de captura de CO<sub>2</sub> posiblemente porque tiene mayores sitios activos para capturarlo y el material con área superficial baja (Sílice 01/PEI) se mantiene igual a diferentes temperaturas (50 °C y 100 °C). Finalmente se nota que el máximo de adsorción de CO<sub>2</sub> para los dos materiales analizados a 100 °C ocurre en un tiempo menor en comparación con la temperatura a 50 °C.

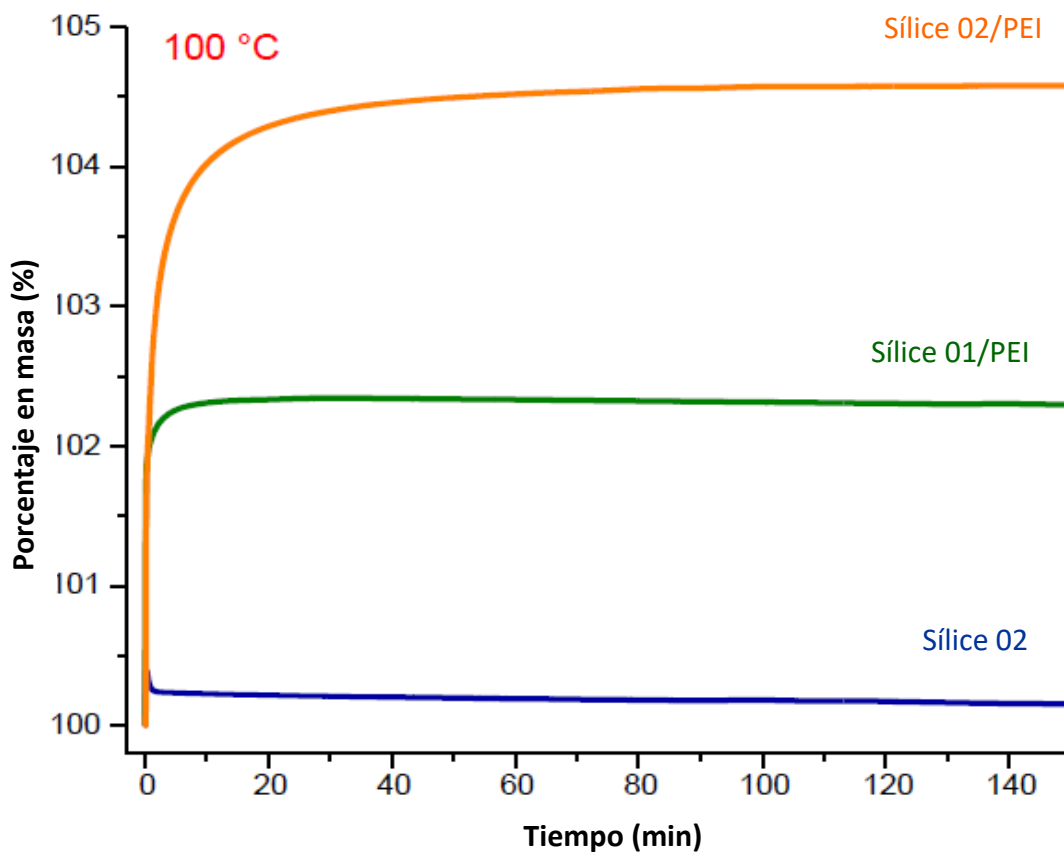


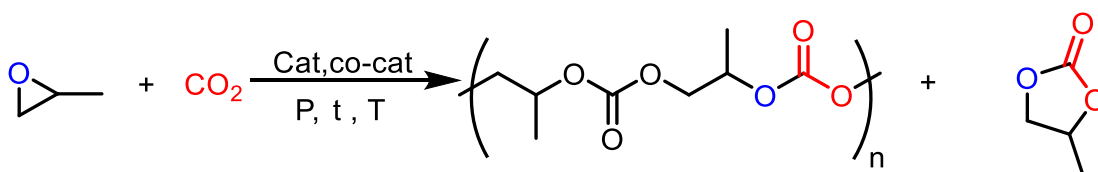
Figura 43. Gráfica de adsorción de CO<sub>2</sub> a 100°C de Sílice 02/PEI, Sílice 01/PEI y Sílice 02 respectivamente.

#### 4.7. Evaluación catalítica de precursores de cobalto en combinación con materiales funcionalizados de captura de CO<sub>2</sub> para la transformación de epóxido/ CO<sub>2</sub>.

En esta sección se describen los resultados obtenidos al llevar a cabo los estudios catalíticos haciendo uso de los precursores de Co(III), así como los materiales de captura para la transformación de epóxidos/CO<sub>2</sub> a policarbonatos y/o carbonatos cíclicos.

#### 4.7.1. Evaluación catalítica de la transformación de óxido de OP/CO<sub>2</sub> a carbonato de polipropileno (PPC) y carbonato cíclico de propileno (CC).

El precursor de cobalto [Co(*Salfen*<sup>tBu</sup>)(OAc)] previamente reportado como activo en la reacción de copolimerización entre óxido de propileno y dióxido de carbono para la formación de co-polímero carbonato de polipropileno (PPC) y carbonato cíclico de propileno (CC) (reacción 1), fue probado en combinación con PEI<sub>600</sub> y Sílice/PEI. Los resultados se encuentran en la tabla 4 [51].



Reacción 1. Copolimerización de óxido de propileno/CO<sub>2</sub> a PPC y CC.

Tabla 4. Transformación catalítica de óxido de propileno/CO<sub>2</sub> a CC y PPC.<sup>a</sup>

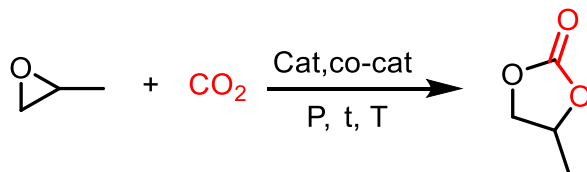
Reacción	PEI <sub>600</sub> (mg)	PEI/Sílice (mg)	Rendimiento PPC (%) <sup>b</sup>	Rendimiento CC (%) <sup>b</sup>	Relación PPC:CC
1	0	0	50	23	78:22
2	300	0	-	-	0:0
3	0	80 <sup>c</sup>	<1	4	0:100
4	0	80 <sup>d</sup>	<1	63	0:100

<sup>a</sup>Condiciones de reacción: [OP]/[Co]/[Co-cat]=2000:1:1; T=50°C; P=8bar; OP=71.37mmol; [Co(*Salfen*<sup>tBu</sup>)(OAc)]=0.04mmol, [PPN]Cl=0.04mmol. <sup>b</sup>El rendimiento y la selectividad PPC:CC se determinó usando RMN <sup>1</sup>H donde se identificaron los productos correspondientes (ver Figura 44 del apéndice) <sup>c</sup>Sílice 01/PEI con un área superficial de <3m<sup>2</sup>/g. <sup>d</sup> Sílice 02/PEI con un área superficial de 117 m<sup>2</sup>/g.

Al emplear el precursor de cobalto con sustituyentes *tert*butilo en la estructura del ligante sulfeno [Co(*Salfen*<sup>tBu</sup>)(OAc)], el cual es conocido para la copolimerización de óxido de propileno y CO<sub>2</sub> en presencia del cocatalizador [PPN]Cl, se observa que en las condiciones descritas, se logra obtener ambos productos (PPC y CC), con una mayor selectividad de PPC (reacción 1 en tabla 4). Sin embargo, en presencia de polietilenimina (reacción 2 en tabla 4), se observa un menor rendimiento en la formación de ambos productos, ya que la presencia de PEI<sub>600</sub> inhibe al catalizador. Al llevarse a cabo la reacción en presencia del material Sílice 01/PEI (reacción 3 en tabla 4), se observa una conversión moderada y una selectividad mayor hacia la formación de CC. Por lo contrario, al llevarse a cabo la reacción en presencia del material Sílice 02/PEI (reacción 4 en tabla 4), se observa mayor rendimiento de CC en comparación con todas las reacciones. Al emplear los materiales Sílice/PEI se observa una selectividad total hacia la formación de CC y el área superficial del material al ser mayor promueve una mayor conversión de óxido de propileno/CO<sub>2</sub> (comparación entre reacción 3 y 4 en tabla 4).

#### 4.7.2. Evaluación catalítica de la transformación de OP/CO<sub>2</sub> a carbonato cíclico de propileno (CC).

Los precursores de cobalto [Co(*Salfen*<sup>H</sup>)(OAc)] y [Co(*Salfen*<sup>H</sup>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] fueron probados en la reacción de ciclación entre óxido de propileno y dióxido de carbono para la formación de carbonato cíclico de propileno (Reacción 2), los resultados se encuentran reportados en la tabla 5 [52].



Reacción 2. Ciclación de óxido de propileno / CO<sub>2</sub> a CC.

Tabla 5. Transformación catalítica de OP / CO<sub>2</sub> en carbonato cíclico de propileno(CC).<sup>a</sup>

Reacción	Precursor Co	PEI <sub>600</sub> (mg)	Sílice/PEI (mg)	Rendimiento (%CC)	Relación PPC:CC <sup>b</sup>
1 <sup>c</sup>	[Co( <i>Salfen</i> <sup>H</sup> )(OAc)]	0	0	16	0:100
2	[Co( <i>Salfen</i> <sup>H</sup> )(OAc)]	0	0	64	0:100
3	[Co( <i>Salfen</i> <sup>H</sup> )(OAc)]	322	0	13	0:100
4	[Co( <i>Salfen</i> <sup>H</sup> )(OAc)]	0	80 <sup>d</sup>	8	0:100
5	[Co( <i>Salfen</i> <sup>H</sup> )(OAc)]	0	80 <sup>e</sup>	89	0:100
6	[Co( <i>Salfen</i> <sup>H</sup> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	83	0:100
7	[Co( <i>Salfen</i> <sup>H</sup> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	317	0	32	0:100

<sup>a</sup>Condiciones de reacción: [OP]/[Co]/[Co-cat]=1000:1:1; T=100°C; P=8bar; OP=71.37mmol; Co=0.07mmol, [Bu<sub>4</sub>N]Br=0.07mmol. <sup>b</sup>El rendimiento y la selectividad PPC:CC se determinó por el espectro de RMN <sup>1</sup>H donde se identificaron los productos correspondientes (ver Figura 47 del apéndice). <sup>c</sup>Se llevó a cabo con el Co-cat: [PPN]Cl. <sup>d</sup>Sílice 01/PEI con un área superficial de <3m<sup>2</sup>/g. <sup>e</sup>Sílice 02/PEI con un área superficial de 117 m<sup>2</sup>/g

Al emplear el precursor de cobalto sin sustituyentes en la estructura del ligante [Co(*Salfen*<sup>H</sup>)(OAc)], el cual es conocido para la ciclación de CO<sub>2</sub> y óxido de propileno en presencia del cocatalizador [PPN]Cl (reacción 1 en tabla 5), se observa que en las condiciones descritas se logra obtener únicamente CC, pero con bajo rendimiento. Al hacer uso del cocatalizador [Bu<sub>4</sub>N]Br (reacción 2 en tabla 5), se incrementa el rendimiento de CC y se mantiene la selectividad. Al realizar la evaluación catalítica en presencia de PEI<sub>600</sub>, el rendimiento decrece de manera similar a la reacción en que se usó [Co(*Salfen*<sup>tBu</sup>)(OAc)] (reacción 2 en tabla 4), esto sugiere que la presencia de PEI<sub>600</sub> inhibe al catalizador (reacción 3, tabla 5). Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de material híbrido Sílice 01/PEI (reacción 4 en tabla 5), se observa un rendimiento moderado con selectividad total hacia la formación de CC. Por el contrario, con el empleo de Sílice 02/PEI (reacción 5 en tabla 5), es notable un gran incremento en el rendimiento de CC, el cual se ve favorecido ya que se empleó un material funcionalizado con área superficial de 117

m<sup>2</sup>/g, propiedad que promueve mayor rendimiento para la formación de CC, atribuible también a que este material presenta una mayor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a 100 °C.

Al hacer uso del precursor de cobalto sin sustituyentes en la estructura del ligante *Salfen<sup>H</sup>* con sulfatos como contra aniones [Co(*Salfen<sup>H</sup>*)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, el cual es conocido para la ciclación de CO<sub>2</sub> y óxido de propileno en presencia del cocatalizador [Bu<sub>4</sub>N]Br, se observa que en las condiciones descritas el sistema es selectivo hacia CC (reacción 6 en la tabla 5) y el rendimiento es elevado. Cabe señalar que en este caso el precursor es una especie dimérica y el mayor rendimiento podría ser resultado de que es una especie muy activa, por lo que la reacción podría proceder a través de un mecanismo bimetalico como el descrito por Darensbourg (ver antecedentes sección 2.1). Sin embargo, en presencia de PEI<sub>600</sub> (reacción 7 en tabla 5), se observa un decaimiento en el rendimiento dado que el polímero se inhibe al catalizador, observándose a lo largo de su uso en todos los sistemas catalíticos. La pérdida de actividad no es tan grande como la observada con el otro precursor de cobalto empleado (reacción 1 de tabla 5) y posiblemente sea consecuencia de la naturaleza del sulfato de cobalto (II) el cual es un analito 1:1, por lo que su solubilidad podría favorecer la transformación de OP/CO<sub>2</sub>.

#### 4.7.3. Evaluación de la transformación de OP/CO<sub>2</sub> en ausencia de cobalto.

Se realizaron pruebas en ausencia de cobalto probando PEI<sub>600</sub>, Sílice y Sílice/PEI en condiciones similares. Los experimentos se realizaron para comprobar la actividad de los componentes de la en la transformación de OP/CO<sub>2</sub> (Tabla 6).

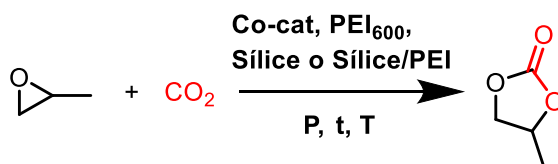




Tabla 6. Evaluación de la transformación de OP/CO<sub>2</sub> en ausencia de cobalto.<sup>a</sup>

Reacción	Co-cat (mmol)	PEI <sub>600</sub> (mg)	Sílice/PEI (mg)	Sílice (mg)	Rendimiento CC (%)	Selectividad
1	0	314	0	0	4	0:100
2	0.07	332	0	0	33	0:100
3	0.07	0	0	53 <sup>b</sup>	5	0:100
4	0.07	0	78 <sup>b</sup>		2	0:100

<sup>a</sup>Condiciones de reacción: T=100°C; t=2 h; P=8bar; OP=71.37mmol; [Bu<sub>4</sub>N]Br= 0.07mmol. <sup>b</sup>Sílice 02/PEI con un área superficial de 117 m<sup>2</sup>/g.

Llevando a cabo la reacción de polietilenimina (PEI<sub>600</sub>) y óxido de propileno (OP), en las condiciones descritas en la tabla 6 (reacción 1) se observa la conversión hacia CC, con bajo rendimiento al compararlo con las conversiones observadas en la tabla 4 y 5 cuando se emplean precursores catalíticos de cobalto. Con base en estos resultados se demuestra que realmente PEI<sub>600</sub> no inhibe al precursor en la evaluación catalítica anterior (reacción 2, tabla 4), sino por lo contrario, el precursor reportado para llevar a cabo la copolimerización de óxido de propileno/CO<sub>2</sub> se encuentra inhibiendo a PEI<sub>600</sub> para formar carbonato cíclico de propileno. En el trabajo realizado por Xiao y sus colaboradores se consideró que los líquidos iónicos próticos tienen un gran potencial para llevar a cabo la reacción de cicloadición de epóxidos con CO<sub>2</sub> para obtener carbonatos cíclicos, debido a su capacidad para formar ciclos a través del enlace de hidrógeno con el átomo de oxígeno del epóxido y por el efecto que tiene el anión sobre uno de los átomos de carbono del anillo, sinergia que permite la apertura del anillo sin el uso de un centro metálico o un co-solvente [53].

Cuando se lleva a cabo la reacción en presencia del cocatalizador [Bu<sub>4</sub>N]Br (reacción 2 en tabla 6) se observa que la selectividad hacia CC se mantiene y el rendimiento se incrementa en comparación con la reacción 1. Finalmente se

observa que haciendo uso del material Sílice 02 y Sílice 02/PEI (reacción 3 y 4 en la tabla 6) presentan un bajo rendimiento (3-5 %) para la formación de CC.

## 5. Conclusiones.

- Se lograron sintetizar los ligantes del tipo *Salfen*<sup>Y</sup> y los precursores catalíticos tipo  $[\text{Co}(\text{Salfen}^Y)(\text{OAc})]$  y  $[\text{Co}(\text{Salfen}^H)]_2\text{SO}_4$ , como precursores catalíticos para la transformación de óxido de propileno y dióxido de carbono.
- Se logro caracterizar los ligantes tipo *Salfen*<sup>Y</sup> y los precursores catalíticos  $[\text{Co}(\text{Salfen}^Y)(\text{OAc})]$  y  $[\text{Co}(\text{Salfen}^H)]_2\text{SO}_4$ , con técnicas espectroscópicas de infrarrojo y resonancia magnética nuclear (RMN) de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C.
- Se obtuvieron dos tipos de materiales de sílice, los cuales presentan un área superficial baja (Sílice 01) y una elevada (Sílice 02) dependiendo de la metodología seguida, soportando cada una el 33 % (m/m) de polietilenimina (PEI<sub>600</sub>) (Sílice 01/PEI o Sílice 02/PEI).
- Los materiales sintetizados se lograron caracterizar por porosimetría (BET), análisis termogravimétrico (TGA), microscopia electrónica de barrido (SEM) y adsorción de CO<sub>2</sub>.
- Las evaluaciones catalíticas del sistema a base de  $[\text{Co}(\text{Salfen}^{\text{tBu}})(\text{OAc})]/[\text{PPN}]\text{Cl}$ , demuestran que en las condiciones descritas se ve favorecida en un 78% la formación de carbonato de polipropileno (PPC), como se observó en la literatura. Por otro lado, es importante destacar que el sistema en presencia de PEI<sub>600</sub> libre, resulta inactivo en la copolimerización de óxido de propileno/ CO<sub>2</sub> a carbonato de polipropileno (PPC) y carbonato cíclico de propileno (CC). Cuando el sistema catalítico es evaluado en presencia del material de sílice funcionalizado con PEI<sub>600</sub> (Sílice 01/PEI o Sílice 02/PEI), resulta ser activo y selectivo hacia la conversión de carbonato cíclico de propileno (CC). La sinergia entre las interacciones del material de sílice y la polietilenimina (PEI<sub>600</sub>), hacen que el sistema reportado para la copolimerización de óxido de propileno/CO<sub>2</sub>, sea selectivo hacia la formación de carbonato cíclico de propileno; aunque el material de Sílice 01/PEI resulto tener una mejor capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub> a 50°C, el material de Sílice 02/PEI fue el que favoreció el incremento de los rendimientos hacia la formación de CC, debido a que tiene 100 veces más superficie. A temperaturas elevadas, este precursor se vuelve selectivo hacia la formación de CC con rendimientos bajos.

- El precursor catalítico  $[\text{Co}(\text{Salfen}^H)(\text{OAc})]$  en presencia de ambos cocatalizadores utilizados para la reacción de ciclación de carbonato cíclico de propileno partiendo de óxido de propileno/ $\text{CO}_2$  en las condiciones descritas resulta ser activo y selectivo hacia la formación de CC. Pero al llevarse a cabo la evaluación catalítica con el sistema a base de  $[\text{Co}(\text{Salfen}^H)(\text{OAc})]/[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$  se favorecen los rendimientos, como se encuentra reportado en la literatura. Es importante destacar que el sistema en presencia de  $\text{PEI}_{600}$  inhibe su capacidad catalítica ya que el rendimiento decae. El sistema anterior en presencia del material de sílice funcionalizado con  $\text{PEI}_{600}$  (Sílice 01/ $\text{PEI}$  o Sílice 02/ $\text{PEI}$ ), resulta ser activo en la formación de carbonato cíclico de propileno (CC). La sinergia entre las interacciones de material de Sílice y la polietilenimina ( $\text{PEI}_{600}$ ), hacen que el rendimiento de la reacción se eleve. Como se mencionó con anterioridad el uso de un material funcionalizado con área superficial baja (Sílice 01/ $\text{PEI}$ ) provoca que los rendimientos decaigan ya que se tiene poca superficie en el material.
- La evaluación catalítica del sistema a base de  $[\text{Co}(\text{Salfen}^H)]_2\text{SO}_4/[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ , demuestran que en las condiciones descritas, el sistema es selectivo hacia la conversión de carbonato cíclico de propileno (CC) y el rendimiento se incrementa en comparación con el obtenido por el precursor  $[\text{Co}(\text{Salfen}^H)(\text{OAc})]$ , probablemente debido a que el precursor es un dímero de cobalto. Por otro lado, es importante destacar que el sistema en presencia de  $\text{PEI}_{600}$  disminuye su actividad, aunque no se inhibe completamente, como es el caso de los otros sistemas catalíticos.
- La reacción de ciclación partiendo de OP/ $\text{CO}_2$  para formar carbonato cíclico de propileno (CC), en presencia de polietilenimina ( $\text{PEI}_{600}$ ) se puede llevar a cabo sin el uso de un precursor catalítico. La desventaja de esta reacción es que los rendimientos son muy bajos en comparación con los obtenidos al emplear un precursor catalítico. Es importante hacer notar que estos mejoran en presencia del cocatalizador  $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ . Por otro lado, cuando la reacción se lleva a cabo en presencia del material funcionalizado (Sílice 02/ $\text{PEI}$ ) ocurre la formación de

carbonato cíclico de propileno (CC), aunque el rendimiento es bajo en comparación con el uso de PEI<sub>600</sub> libre.

## 6. Sección experimental.

En este capítulo se describe detalladamente los procesos de síntesis para la obtención de los ligantes, precursores catalíticos, la sílice porosa, el material híbrido y los estudios catalíticos para la obtención de carbonato de polipropileno (PPC) y carbonato cíclico de propileno (CC). Por otro lado, se da a conocer la procedencia de los materiales y la manera en que fueron empleados en la síntesis ya que la mayoría de los materiales se adquirieron de fuentes comerciales para ser usados de manera directa, aunque algunos fueron purificados antes de utilizarse. Además, se mencionan las especificaciones y ubicación de todos los equipos en donde se llevaron a cabo las caracterizaciones.

### 6.1. Materiales empleados.

Las síntesis de los ligantes (*Salfen<sup>H</sup>* y *Salfen<sup>tBu</sup>*), la de los precursores catalíticos ( $[\text{Co}(\text{Salfen}^{\text{tBu}})(\text{OAc})]$ ,  $[\text{Co}(\text{Salfen}^{\text{H}})(\text{OAc})]$  y  $[\text{Co}(\text{Salfen}^{\text{H}})]_2\text{SO}_4$ ), la del soporte inorgánico (Sílice 01 y 02), el material híbrido (Sílice 01/PEI y Sílice 02/PEI), así como los estudios catalíticos fueron llevadas a cabo en atmósfera de nitrógeno, utilizando técnicas estándar de Schlenck en una línea de vacío/ $\text{N}_2$ . Los disolventes empleados durante la síntesis fueron purificados con procedimientos estándar, destilados en atmósfera de nitrógeno. También fueron degasificados con ayuda de una línea de vacío/ $\text{N}_2$ .

**Materiales.** 3,5-ditetrabutilsalicilaldehído (99 %), acetato de cobalto (99.995 %), ácido fórmico (88 %), o-fenilendiamina (99.5 %) se recristalizó de pentano previamente a su empleo, sulfato de cobalto hexahidratado (99 %), salicilaldehído (98 %), ácido acético (99 %), metanol se destiló de reactivo de Grignard ( $\text{Mg/I}$ ) para retirar impurezas y agua, etanol degasado, diclorometano se destiló de hidruro de calcio, óxido de propileno (99 %) se destiló de hidruro de calcio (90 %), cloruro de bis(trifenilfosforanilideno)amonio (97 %), bromuro de tetrabutilamonio (99 %), ácido oleico (99 %), acetonitrilo, hexanos, bromuro de hexadeciltrimetilamonio (99 %), tetraetilortosilicato (99.999 %), hidróxido de sodio, ácido clorhídrico (36.5-38.0 %), polietilenimina ( $M_n$ -600 por GPC) son comerciales y se compraron a Sigma-Aldrich.

La síntesis del ligante *Salfen<sup>tBu</sup>* se llevó a cabo siguiendo el procedimiento reportado por Sanz M.[45], para la síntesis del precursor catalítico  $[\text{Co}(\text{Salfen}^{\text{tBu}})(\text{OAc})]$  se llevó a cabo lo reportado por Petti K. L. [48], la síntesis del ligante *Salfen<sup>H</sup>* y el precursor catalítico  $[\text{Co}(\text{Salfen}^{\text{H}})]_2\text{SO}_4$  se llevó a cabo con base a la metodología reportada por Narang S. [47], la síntesis del precursor catalítico ligante  $[\text{Co}(\text{Salfen}^{\text{H}})(\text{OAc})]$  se realizó haciendo modificaciones en lo reportado por Petti K. L [48]. La síntesis de la sílice porosa se basó en lo reportado por Xiaochun Xu [44], la obtención del material híbrido se llevó a cabo siguiendo la metodología empleada por Alain Geoppert [33] y por último se llevaron a cabo los estudios catalíticos siguiendo los procedimientos descritos en la literatura por Mundi R. y Narabg S. [51, 52]

## **6.2. Equipos para análisis de productos.**

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en el espectrofotómetro de ATR-FTIR spectrum 400 Perkin-Elmer en un intervalo de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , el cual se encuentra ubicado en el laboratorio C-2, Edificio C de la Facultad de Química, UNAM.

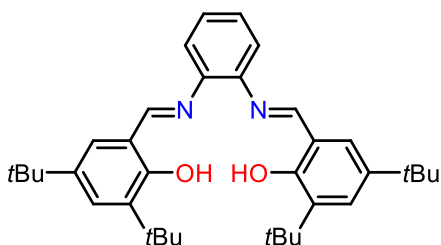
Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y HSQC se obtuvieron en el espectrómetro de resonancia magnética nuclear de 9.4 T marca Varian, modelo VNMRS, ubicado en la USAII, UNAM. También se empleó el espectrómetro Bruker 300 y 400 ubicado en el Instituto de Química, UNAM. Los espectros se referencian con la señal residual del disolvente empleado, los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se reportan en ppm y las constantes de acoplamiento (J) en Hz

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo en el equipo TGA4000 Perkin Elmer, con una precisión de  $\pm 0.8^\circ\text{C}$ , exactitud  $\pm 1^\circ\text{C}$ , intervalo de calentamiento de temperatura ambiente a  $1000^\circ\text{C}$ , ubicado en la USAII, UNAM.

Los análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM), se llevaron a cabo en el microscopio de barrido JEOL JSM-5900-LV, resolución 3.0 nm (SEI)HV, 5.0 nm (BEI)LV, voltaje de aceleración 0.3 a 3 kV (pasos de 100V), 3 a 30kV (pasos de 1kV), amplificación 18X-300,000X, cañón termoiónico W y alto vacío de 10 a 270 Pa, ubicado en la USAII, UNAM.

Los análisis de porosimetría (BET) se llevaron a cabo en el equipo Quantachrome instruments, NOVA 2200e “Surface area and pore size analyzer”, ubicado en el laboratorio 100 de la División de Estudios del Posgrado en la planta baja del edificio B, Facultad de Química, UNAM. Equipo bajo la responsabilidad del Dr. Gracia Mora del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear

### 6.3. Síntesis de ligantes.

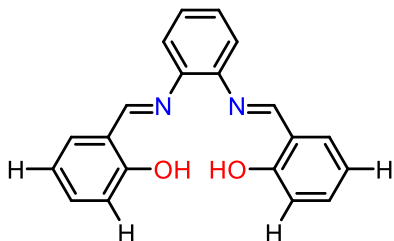


**Salfen<sup>Bu</sup>.** En un matraz schlenck en atmósfera de nitrógeno, con agitación magnética, cargado con 3-5, diterbutil-2-hidroxibenzaldehído (1.00 g, 4.27 mmol) en 25 mL de MeOH seco en agitación rigurosa, en un baño de hielo (reacción 0°C). Se agregó ácido fórmico (24 µL, 0.64 mmol) y o-fenilendiamina (0.24 g, 2.19 mmol). Se mantiene la agitación por 12 h. Al término de la reacción se filtra y lava con MeOH el precipitado. Finalmente se seca a vacío y se obtiene un sólido amarillo muy fino. Rendimiento: (1.0670, 93%R) [45].

<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ13.52, (s, 2H), δ8.66 (s, 2H), δ7.44 (d, J=2.4 Hz, 2H), δ7.33 - 7.25 (m, 2H), δ7.22 - 7.25 (m, 2H), δ1.43 (s, 18H), δ1.32 (s, 18H);

<sup>13</sup>C RMN (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): 164.86 (C-OAr), 158.7 (-CH=N), 142.9 (=C-Ar), 140.5 (=C-Ar), 137.3 (=C-tBu), 128.3 (=C-tBu), 127.4 (=C-Ar), 126.9 (=C-Ar), 119.9 (=C-Ar), 118.5 (=C-Ar), 35.3 (C-CH<sub>3</sub>), 34.3 (C-CH<sub>3</sub>), 31.6 (-CH<sub>3</sub>), 29.6(-CH<sub>3</sub>).

IR (ATR): ν(cm<sup>-1</sup>) 1617 (CH=N).



**Salfen<sup>H</sup>.** En un matraz bola se colocaron o-fenilendiamina (0.45 g, 4.12 mmol) y salicilaldehído (1.00 g, 8.19 mmol) en 50 mL de MeOH en reflujo a 80 °C con agitación durante 3 h. El producto se filtró y



lavo con metanol frío el sólido amarillo. Rendimiento: (0.9741 g, 75 %R) [47].

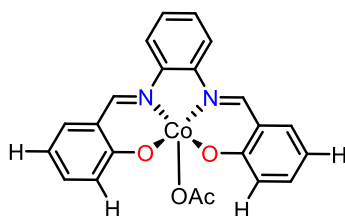
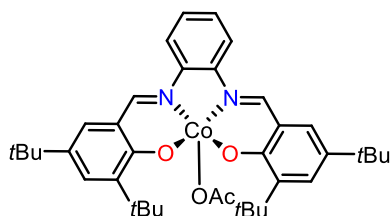
$^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ 13.02 (s, 2H),  $\delta$ 8.64 (s, 2H),  $\delta$ 7.40-7.36 (m, 4H),  $\delta$ 7.35-7.33 (m, 2H),  $\delta$ 7.25-7.23 (m, 2H),  $\delta$ 7.05 (d,  $J=8.0$  Hz, 2H)  $\delta$ 6.94-6.90 (td,  $J=4.0, 8.0$  Hz, 2H);

$^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz): 196.7 (-C-OAr), 163.9 (-CH=N), 137.1 (=C-Ar), 133.9 (=C-Ar),  $\delta$ 132.5 (=C-Ar), 132.4 (=C-Ar), 127.8 (=C-Ar), 120.0 (=C-Ar), 119.1 (=C-CH), 117.8 (=C-COH).

IR (ATR):  $\nu(\text{cm}^{-1})$  1608 (CH=N).

#### 6.4. Síntesis de precursores catalíticos.

**[Co(Salfen<sup>tBu</sup>)(OAc)]** y **[Co(Salfen<sup>H</sup>)(OAc)]**. En un matraz bola en atmósfera de



nitrógeno, con agitación magnética, cargado con **Salfen<sup>tBu</sup>** (1.05 g, 1.94 mmol) o **Salfen<sup>H</sup>** (0.75 g,

2.37 mmol) y acetato de cobalto (0.24 g, 1.30 mmol o 0.70 g, 2.76 mmol respectivamente) en 50 mL de EtOH degasificado. Se llevó a cabo la reacción en reflujo a 80 °C por 20 min, se enfrió la reacción con un baño de agua-hielo. Se filtró el sólido en atmósfera inerte, posteriormente se filtró a vacío y se lavó con metanol frío para aislar los compuestos **[Co(Salfen<sup>tBu</sup>)]** y **[Co(Salfen<sup>H</sup>)]**, que se emplearon en el siguiente paso sin ser caracterizados. El sólido de color café obtenido se colocó en un matraz bola con agitación magnética, cargado con 40 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  degasificado y ácido acético (150  $\mu\text{L}$ ), se burbujeo con aire durante una 12 h, para promover la oxidación. Se filtró y lavó con metanol frío, finalmente se secó por 12 h en la línea de vacío.

**[Co(Salfen<sup>tBu</sup>)(OAc)]**

Rendimiento: (0.6950 g, 81 %R) [48].

<sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) δ8.64 (s, 2H), δ8.47-8.44 (m, 2H), δ7.49 (d, J=2.8 Hz, 2H), δ7.42-7.38 (m, 4H), δ1.69 (s, 18H), δ1.43 (s, 3H), δ1.33 (s, 18H);

<sup>13</sup>C RMN (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz): 177.1 (-C(O)O-Co), 166.6 (-C-O-Co), 160.4 (-C=N), 146.8 (=C-Ar), 142.1 (=C-tBu), 135.0(=C-tBu), 129.8 (=C-Ar), 127.1 (=C-Ar), 118.5 (=C-Ar), 116.8 (=C-Ar), 114.2 (=C-Ar), 69.9 (-CH<sub>3</sub>), 36.5 (C-CH<sub>3</sub>), 34.2 (C-CH<sub>3</sub>), 31.9 (-CH<sub>3</sub>), 30.7 (-CH<sub>3</sub>).

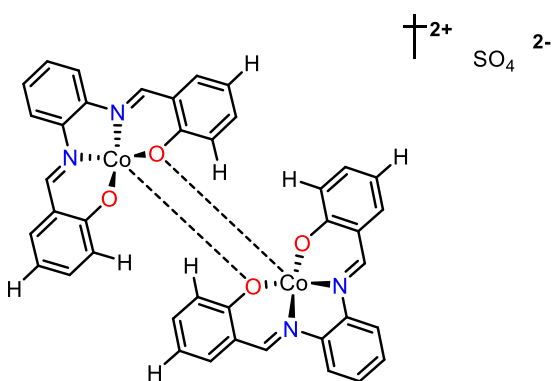
IR(ATR): ν(cm<sup>-1</sup>) 1610 (CH=N), 532 (Co-O).

**[Co(Salfen<sup>H</sup>)(OAc)]** Rendimiento: (0.8413g, 85%R).

<sup>1</sup>H RMN (DMSO-d<sub>6</sub>, 400 MHz) δ8.70 (s, 2H), δ8.37-8.35 (m, 2H), δ7.59 (d, J=8.0 Hz, 2H), δ7.42-7.34 (m, 6H), δ6.62-6.59 (td, J=8.0, 4.0 Hz, 2H), δ1.2 (s, 3H);

<sup>13</sup>C RMN (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): 176.5 (-C-(O)O-Co), 168.0 (-C-O-Co), 159.8 (=C-N), 146.1 (=C-Ar), δ135.7 (=C-Ar), 135.0 (=C-Ar), 127.4 (=C-Ar), 122.6 (=C-Ar), 119.2 (=C-Ar), 116.5 (=C-Ar), 114.2 (=C-Ar), 54.9 (-CH<sub>3</sub>).

IR(ATR): ν(cm<sup>-1</sup>) 1601 (CH=N).



**[Co(Salfen<sup>H</sup>)]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** En un matraz de bola en atmósfera de nitrógeno, con agitación magnética, cargado con Salfen<sup>H</sup> (0.18 g, mmol) y CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (0.16 g, mmol) en 30 mL de MeOH seco y degasado. La reacción se llevó a cabo en reflujo a 80 °C por 3 h, se enfría la reacción con un baño

de agua-hielo. El sólido café oscuro se filtra y lava con metanol frío, finalmente se seca en la línea de vacío por 12 h.

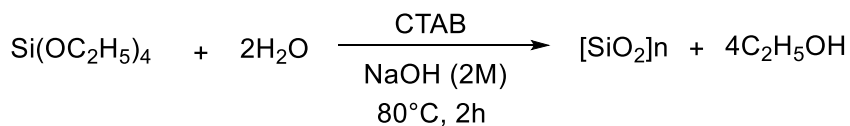
Rendimiento: (0.1583g, 60 %R). [47]

<sup>1</sup>H RMN (D<sub>2</sub>O, 400MHz) δ 8.67 (s, 4H), δ 8.29-8.26 (m, 4H), δ 7.59 (d, J=10.0 Hz, 4H), δ 7.50-7.40 (m, 12H), δ 6.74-6.70 (td, J=4, 8 Hz, 2H).

IR(ATR): ν(cm<sup>-1</sup>) 1580 (CH=N).

MS-ESI<sup>+</sup>(m/z M<sup>+</sup>) = 373; calculado para [C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Co]<sup>+</sup>; (m/z M<sup>+</sup>)= 746; calculado para [C<sub>40</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Co<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.

## 6.5. Síntesis de Sílice.



Síntesis de sílice porosa. En un recipiente de plástico con agitación magnética, cargado con bromuro de hexadeciltrimetilamonio CTAB (0.5 g,) en 245 mL de agua desionizada se mantuvo la agitación por 15 min y se sónico por 15min. Posteriormente se adiciono NaOH 2M (1.75 mL) y tetraetilortosilicato TEOS (2.5 mL) en 50 min, con una agitación magnética de 500 rpm. La reacción se llevó a 80°C durante 2 h. Al término de la reacción se enfrió a temperatura ambiente, se filtró y lavó con agua desionizada/metanol (4x20 mL), finalmente se dejó en vacío por 12 h. En un matraz de bola con agitación magnética, cargado con el sólido obtenido

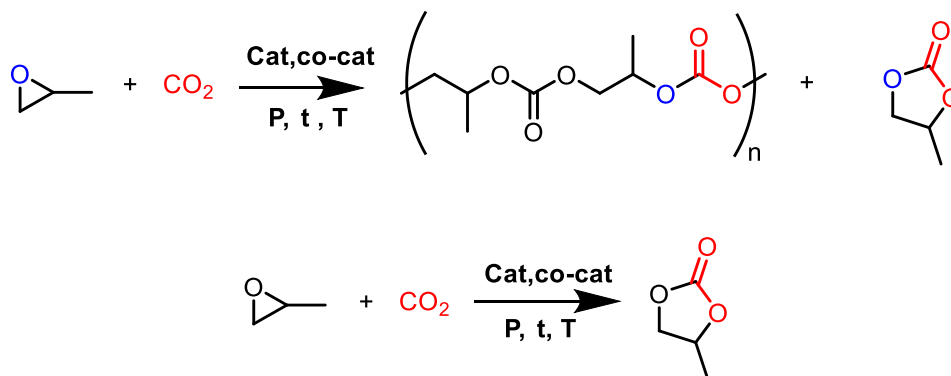
(0.8145 g) en 130 mL de HCl/MeOH, se montó un sistema de reflujo a 80 °C por 6 h. Posteriormente se filtró y lavo con agua desionizada. El sólido obtenido se calcino a 550 °C por 5 h (con una rampa de 1 °C/min desde 100 °C), finalmente se secó en la línea de vacío por 12 h. (0.3980 g, 85 %R) [44]

## 6.6. Síntesis de Sílice/PEI.

Tratamientos previos a la funcionalización. En un Schlenck (a) con agitación magnética cargado con PEI<sub>600</sub> (0.5 g, 33 % con respecto a la sílice), se calentó a 80 °C y se mantuvo en la línea de vacío por 12 h. Por otra parte, en un Schlenck (b) se colocó sílice (0.3964 g, 6.60 mmol) a 60°C y en vacío por 3 h.

Funcionalización de soporte inorgánico. El Schlenck (b) en atmosfera de nitrógeno se cargó con MeOH (10 mL) seco y degasado, la mezcla de reacción se dispersó en el sonicador por 15 min. Posteriormente al Schlenck (b) se adiciono en inicio 1.5 mL de MeOH gota a gota y se trasladó a la sílice con metanol en agitación (700 rpm), finalmente al Schlenck (a) se le adicionaron 1.5 mL de MeOH y se agregaron a la sílice. La agitación se mantuvo por 30 min más y se dejó así por 12 h. El metanol se evaporo en atmosfera de nitrógeno con una trampa fría. El sólido blanco se secó a vacío por 12 h. [33]

## 6.7. Evaluación catalítica de precursores de cobalto para la transformación de óxido de propileno/CO<sub>2</sub> a carbonato de polipropileno (PPC) y/o carbonato cíclico de propileno (CC).



Para llevar a cabo las reacciones catalíticas se empleó un reactor Parr de 100 mL el cual se mantuvo en vacío por 12 h, posteriormente se calentó a 80 °C durante 3 h y finalmente se enfrió a temperatura ambiente para ser purgado. Posteriormente se introdujeron al reactor precursores catalíticos de cobalto [Co(*Salfen*<sup>Y</sup>)(OAc)] o [Co(*Salfen*<sup>Y</sup>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] (0.04 mmol o 0.07 mmol), co-catalizadores ([PPN]Cl o [Bu<sub>4</sub>N]Br) (0.04 mmol o 0.07 mmol) dispersos en óxido de propileno (5 mL), presurizando con CO<sub>2</sub> (8 bar) y manteniendo la reacción con agitación vigorosa por 2 h a temperatura (50 °C o 100 °C). Al finalizar el tiempo de reacción el reactor se despresurizó de CO<sub>2</sub> dentro de la campana y el producto fue removido con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> para posteriormente llevar a cabo métodos de purificación en cada experimento [51, 52].

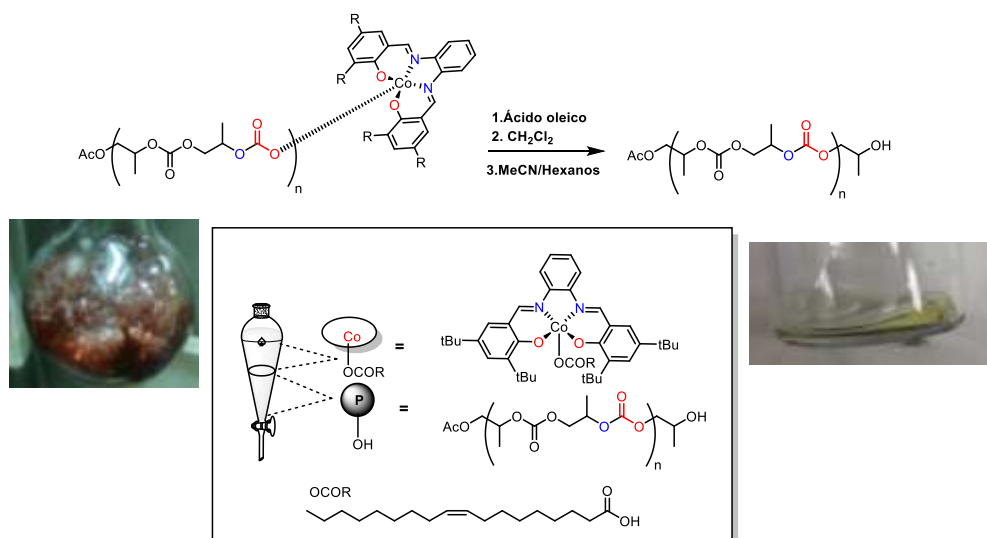
### 6.7.1. Evaluación catalítica de precursores de cobalto en combinación con polietilenimina (PEI<sub>600</sub>) o materiales funcionalizados (Sílice/PEI) para la transformación de OP/CO<sub>2</sub> a PPC y/o CC

Se llevó a cabo la metodología descrita con anterioridad, pero colocando en un schlenk PEI<sub>600</sub> (300 mg) en vacío a 80 °C durante 3 horas para evitar la formación de carbamatos en el polímero por la presencia de humedad, una vez que llega a temperatura ambiente es dispersado en óxido de propileno (5 mL), para llevar a cabo lo que se describió con anterioridad. Por otro lado, al hacer uso de Sílice/PEI

(80 mg), el material híbrido es colocado dentro del reactor antes de ser purgado para mantenerlo seco.

### 6.7.2. Purificación de carbonato de polipropileno (PPC) y carbonato cíclico de propileno (CC).

Los productos obtenidos después de ser removidos del reactor se mantuvieron en agitación magnética en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , con adiciones de metanol ácido (al 5 %) para precipitar el polímero. Se observó la formación de dos fases (una líquida y otra viscosa), las cuales fueron separadas por decantación con ayuda de metanol frío. Al finalizar la separación, a la fase viscosa se le adiciono  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (15 mL) y ácido oleico (dos equivalentes con respecto al precursor catalítico empleado), en agitación magnética por 2 h. Posteriormente para separar el precursor catalítico del polímero (PPC), se disolvió el producto en acetonitrilo (25 mL) y se realizó una extracción por triplicado con hexanos (50 mL). La fase perteneciente al acetonitrilo contenía al polímero y la de hexanos contenía al precursor catalítico enlazado al ácido oleico. Para evitar la presencia de trazas de metal en el polímero (PPC), evitando así su intoxicación, la solución se vertió sobre una columna de Celita y se lavó varias veces con acetonitrilo. Para finalizar, el disolvente se evaporó y el producto se secó en la línea por 12 h (esquema 1) [54].



Esquema 1. Separación del catalizador y PPC.

### **6.7.3. Purificación de carbonato cíclico de propileno (CC).**

Los productos obtenidos de la transformación de epóxidos/ $\text{CO}_2$  a carbonato cíclico de propileno (CC), se lavaron con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) y se mantuvieron en agitación por 1h. Posteriormente se extrajo por triplicado con  $\text{HCl}_{(\text{ac})}$  (15 mL), se evaporó el disolvente con una trampa fría y se secó en la línea por 30 min [52].

## 7. Apéndice.

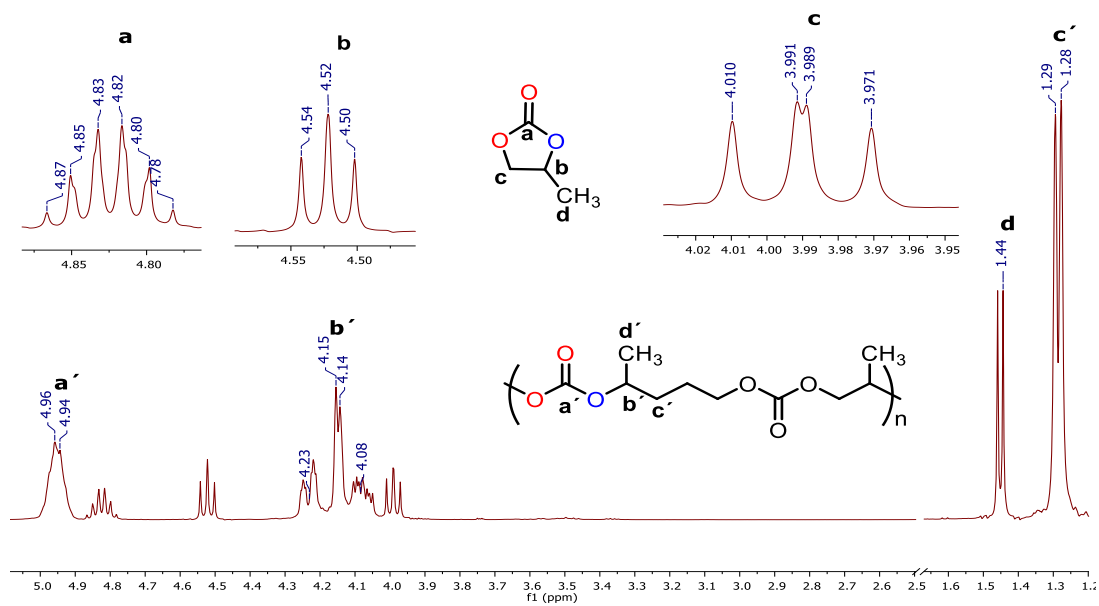


Figura 44. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz del carbonato de polipropileno (PPC) y carbonato cíclico de propileno (CC)

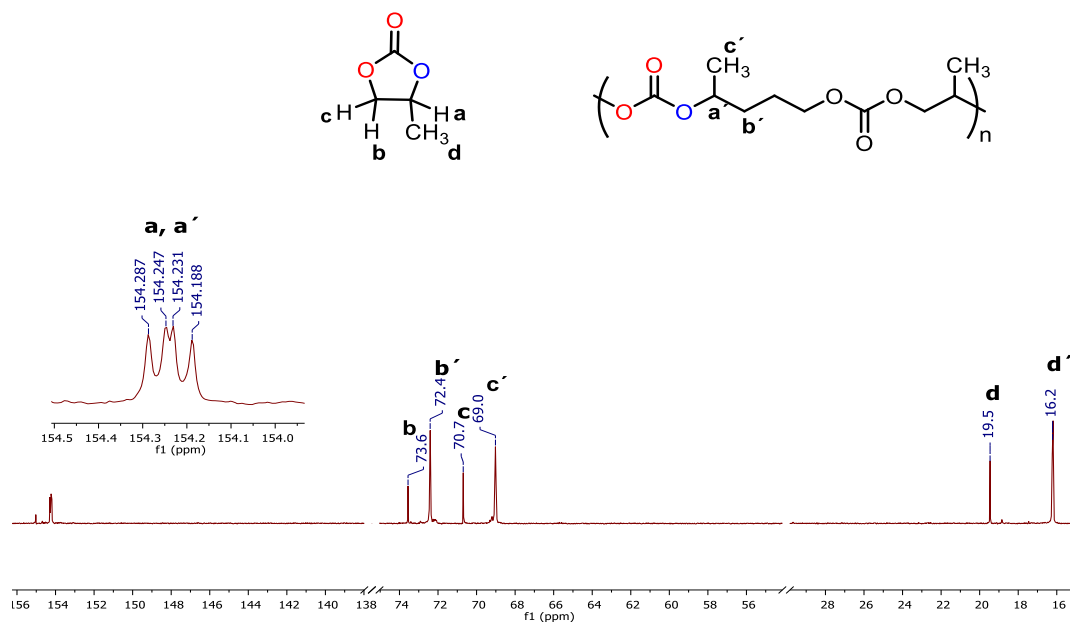


Figura 45. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  en  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz del carbonato de polipropileno (PPC) y carbonato cíclico de propileno (CC).



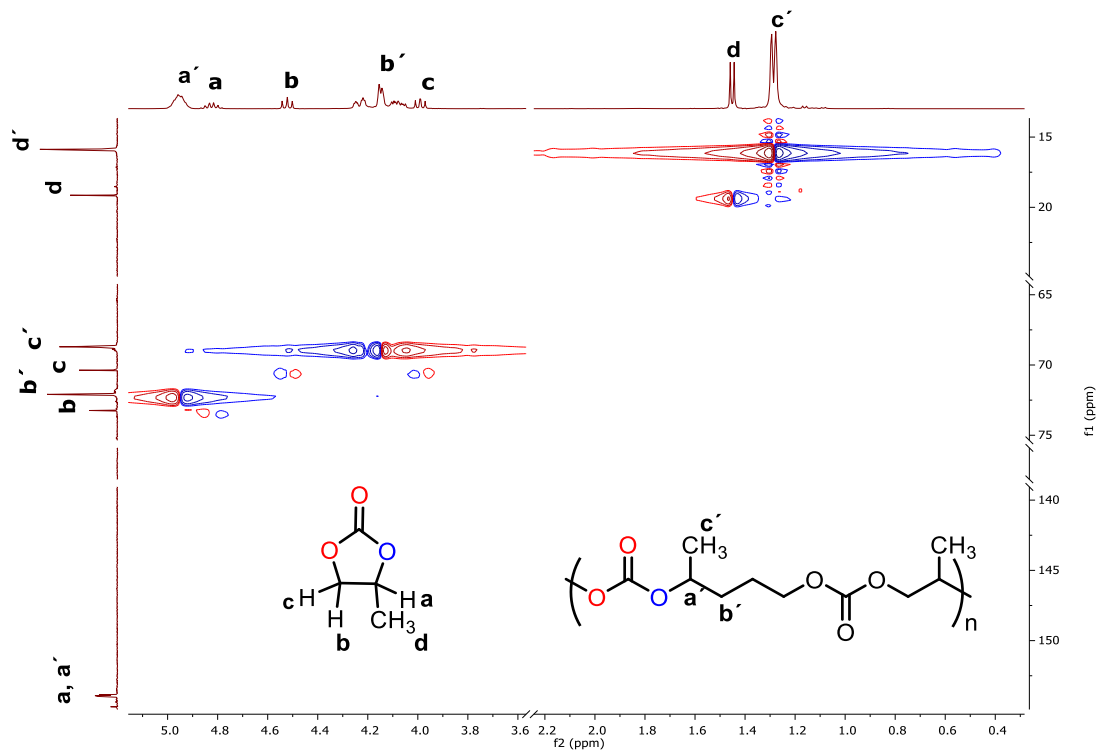


Figura 46. Espectro de RMN HSQC en  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz de PPC y CC.

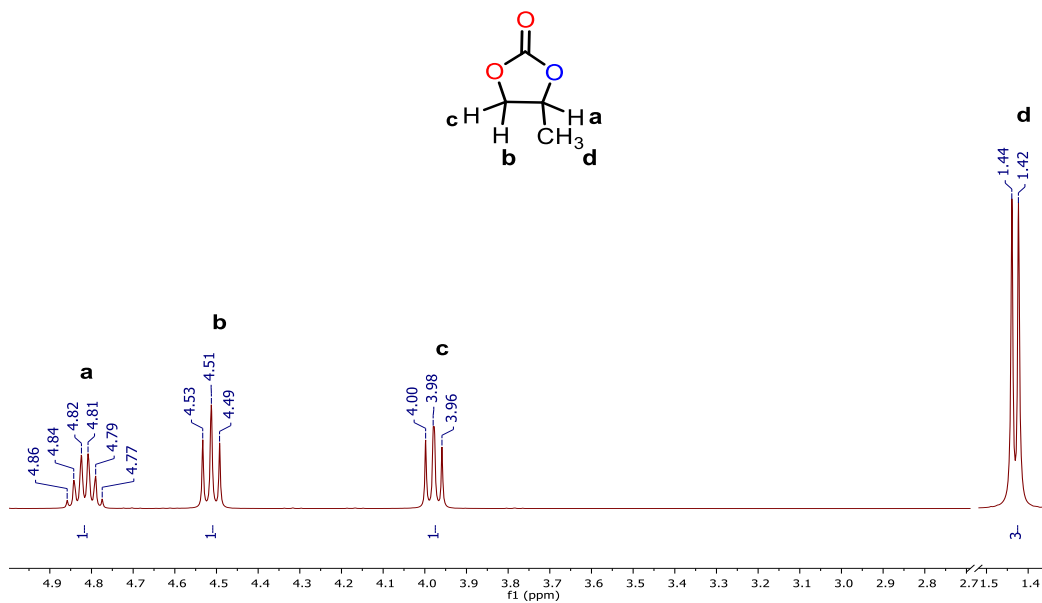


Figura 47. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en  $\text{CDCl}_3$  a 400 MHz del carbonato cíclico de propileno (CC)

## 8. Referencias.

- [1] Altenbuchner, P.; Kissling, S.; Rieger, B. *Carbon Dioxide as C-1 Block for the Synthesis of Polycarbonates*; Springer-Verlag, Alemania, **2014**, 163-200.
- [2] World Meteorological Organization. Wmo Greenhouse Gas Bulletin. **2017**, 13. Disponible desde: <<https://public.wmo.int/en/resources/library/wmo-greenhouse-gas-bulletin>> (01/11/17).
- [3] Cokaja, M.; Bruckmeie, C.; Riequer, B.; Herrmann, W. A.; Kühm, F. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 37, 8510-8537.
- [4]. Xu, X.; Song, C.; Andrésen, M. J.; Miller, G. B.; Scaroni, W. A. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 62, 29-45.
- [5]. Li, Y.; He, L.; Liu, A.; Lang, X.; Yang, Z.; Yu, B.; Luan, C. *Green Chem.* **2013**, 15, 2825.
- [6]. Sakakura, T.; Kohno, K. *Chem. Commun.* **2009**, 0, 1312-1330.
- [7]. Inoue, S.; Koinuma H.; Tsuruta T. *J. Polym Sci., Part C: Polym. Lett.* **1969**, 7, 187-292.
- [8]. Inoue, S.; Koinuma, H.; Tsuruta, T.; *Macromol. Chem. Phys.* **1969**, 130, 210-220.
- [9]. Inoue, S.; Koinuma, H.; Tsuruta, T. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.* **1969**, 7, 187-292.
- [10]. Takeda, N.; Inoue, S. *Macromol. Chem.* **1978**, 179, 1377-1381.
- [11]. Hino, Y.; Yoshida, Y.; and Inoue, S. *Polymer J.* **1984**, 16, 159-163.
- [12]. Kruper, J. W.; Deller, V. D. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 725-727.
- [13]. Darensbourg, J. D.; Hotcamp, W. H. *Macromolecules*, **1995**, 28, 7577-7579.

- [14]. Darensbourg, J. D.; Hotcamp, W. M.; Struck, E. G.; Zimmer, S. M.; Niezgoda, A. S.; Rainey, P.; Robertson, B. J.; Draper, D. J.; Reibenspies, H. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 107-116.
- [15]. Darensbourg, J. D.; Wildeson, R. J.; Yarbrough, C. J.; Reibenspies, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12487-12496
- [16]. Allen, D. S.; Moore, R. D.; Lobkovsky, B. E.; Coates, W. G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14284-14285.
- [17]. Darensbourg, J. D. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2388-2410.
- [18]. Jacobsen, N. E. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 421-431.
- [19]. Darensbourg, J. D.; Yarbrough, C. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6335-6342.
- [20]. Paddock, R. L.; Nguyen, S. T., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11498-11499.
- [21]. Darensbourg, J. D.; Mackiewicz, M. R.; Phelps, L. A.; Billodeaux, R. D. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 836-844.
- [22]. Darensbourg, J. D.; Phelps, L. A. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4622-4629.
- [23]. Eberhardt, R.; Almendinger, M.; Rieger, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 194-196.
- [24] Coates, W. G.; Moore, R. D. *Angew. Chem.* **2004**, *43*, 6618-6639.
- [25]. Min, K. J.; Seong, J. E.; Na, J. S.; Lee, J. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7306-7309.
- [26]. Ren, W-M.; Liu, Z-W.; We, Y-Q.; Zhang, R.; Lu, X-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11509-11518.

- [27]. Nakano, K.; Hashimoto, S.; Nozali, K. *Chem. Sci.* **2010**, *1*, 369-373.
- [28]. Lu, X-B.; Darensbourg, J. D. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1462-1484.
- [29]. Romain, C.; Thevenon, A.; Saini, K. P.; Williams, K. C.; *Dinuclear Metal Complex-Mediated Formation of CO<sub>2</sub>-Based Polycarbonates*; Springer , Londres, **2015**; *53*, 104-111.
- [30]. Martín, C.; Fiorani, G.; Kleij, W. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1353-1370.
- [31]. Trott, G.; Saint, P. K.; Williams, C. K. *Phil. Trans. R. Soc.* **2016**, *374*, 2962.
- [32]. Narang, S.; Macova, E.; Berek, D.; Upadhyay, S. N.; Mehta, R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133*, 43099.
- [33]. Goepfert, A.; Czaun, M.; May, R. B.; Prakash, G. K.; Olah, G. A.; Narayanan, S. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20164-20167.
- [34]. Yong, Z.; Mata, V.; Rodrigues, A. E. *J. Chem. Eng. Data.* **2000**, *45*, 1093-1095.
- [35]. Siriwardane, R. V.; Shen, M-S.; Fisher, E. P.; Poston, J. A. *Energy and Fuels*, **2001**, *15*, 279-284.
- [36]. Yong, Z.; Mata, V.; Rodrigues, A. E. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 204-209.
- [37]. Rosenholm, J. M.; Sahlgren, C.; Lindén, M. *Nanoscale*, **2010**, *2*, 1870-1883.
- [38]. Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T-W.; Olson, D. H.; Shepard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *27*, 10843-10854.
- [39]. Yildirim, A.; Ozgur, E.; Bayindir, M. *J. Mater. Chem B*, **2013**, *1*, 1919-1920
- [40]. Wu, S-H.; Mou, C-Y.; Lin, H-P. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3862-3875.
- [41]. Asefa, T.; Tao, Z. *Chem. Res. Toxicol.* **2012**, *25*, 2565-2284.

- [42]. Carniato, F.; Tei, L.; Cossi, M.; Marchese, L.; Botta, M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10727-10734.
- [43]. Sharma, R. K.; Sharma, S.; Dutta, S.; Zboril, R.; Gawande, M. B. *Green Chem.* **2015**, *17*, 3207.
- [44]. Xu, X.; Song, C.; Andresen, J. M.; Miller, B. G.; Scaroni, A. W. *Energy and Fuels*, **2002**, *16*, 1463-1469.
- [45]. Sanz, M.; Cuenca, T.; Galakhov, M.; Grassi, A.; Bott, K. L.; Hughes, D. L.; Lancaster, S. L.; Bochmann, M. *Organometallics*. **2004**, *23*, 5324-5331.
- [46]. Joseph-Nathan, P.; Díaz T. E. *Elementos de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno*; Ed. Iberoamericana; Mexico, 1993,46-71.
- [47]. Narang, S.; Mehta, R.; Upadhyay, S. N. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 3967-3973.
- [48]. Peretti, K. L.; Ajiro, H.; Cohen, C. T.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11566-11567.
- [49]. Abu-Surrah, S. A.; Abdel-Halim, M. H.; Abu-Shehab, A. N. H.; Al-Ramahi, E. *Transit. Met. Chem.* **2016**, *42*, 117-122.
- [50]. Sing, W. S. K.; Everett, H. D.; Hail, W. A. R.; Moscou, L.; Pierotti, A. R.; Siemieniowska, T.; *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
- [51]. Hostálék, Z.; Mundil, R.; Císarová, I.; Trhlíková, O.; Grau, E.; Peruch, F.; Cramail, H.; Merna, J. *Polymer*, **2015**, *63*, 52-61.
- [52]. Narang, S.; Mehta, R.; Upadhyay, S. N. *Inorg. Nano-Met. Chem.* **2017**, *47*, 909-916.
- [53]. Xiao, L.; Su, D.; Yue, C.; Wu, W.; *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2014**, *6*, 1-6.
- [54]. Nakano, K.; Fujie, R.; Shintani, R.; Nozaki, K. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 9332-9334.