



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Efecto de la inmovilización de catalizadores en sílice
mesoporosa en la transformación de derivados de dióxido
de carbono**

**Tesis
que para obtener el título de
Química**

**Presenta
Miranda de los Angeles Murillo Guillén**



CDMX 2024



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: Itzel Guerrero Ríos
VOCAL: Manuel José Amezquita Valencia
SECRETARIO: Antonio Reina Tapia
1er. SUPLENTE: Ana Sofía Varela Gasque
2° SUPLENTE: Juan Pablo León Gómez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 217, Edificio B, Departamento de Química Inorgánica, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

DRA. ITZEL GUERRERO RÍOS

SUPERVISOR TÉCNICO:

DRA. KARLA P. SALAS MARTIN

SUSTENTANTE:

MIRANDA DE LOS ANGELES MURILLO GUILLÉN

Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes.....	3
2.1 Catálisis	3
2.2 Soportes para SILP	15
2.3 Caracterización de SILP	18
2.4 Transformación catalítica de CO ₂ /epóxidos	22
3. Planteamiento del problema	30
4. Hipótesis	31
5. Objetivo.....	32
5.1 Objetivos particulares.....	32
6. Resultados y discusión	33
7. Conclusiones	52
8. Sección experimental.....	54
Equipos empleados para el análisis de los productos obtenidos	54
Síntesis de sílice SBA-15.....	55
Síntesis de líquidos iónicos.....	56
Síntesis de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIm] [Cl]	56
Síntesis del catalizador (SILP-Cl).....	57
Síntesis del catalizador [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl]	59
Procedimiento general para la reacción de cicloadición OP/CO ₂	59
9. Referencias	60

ABREVIATURAS

OP	Óxido de propileno
p	Presión
T	Temperatura
t	Tiempo
SBA-15	Santa Barbara Amorphous No.15
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
¹H	Núcleo de hidrógeno
TEOS	Tetraetilortosilicato
BET	Brunauer, Emmett y Teller
TGA	Análisis por termogravimetría
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido (por sus siglas en inglés)
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión (por sus siglas en inglés)
MP-AES	Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma generado por Microondas (por sus siglas en inglés)
AE	Análisis Elemental
s	Singulete
m	Multiplete
t	Triplete
°C	Grados Celsius
δ	Desplazamiento químico
Salfen^{tBu}	N,N'-Bis(3,5-di-tert-butilsalicilideno)-1,2-fenilendiamina
[BMIm][Cl]	1-butil-3-metilimidazolio
Cat	Catalizador
ppm	Partes por millón
LI	Líquido iónico
SILP	Fase de líquido iónico soportado (por sus siglas en inglés)
ΔG°	Cambio en la energía libre de Gibbs
TON	Número de recambio
TOF	Frecuencia de recambio

1. Introducción

Una de las áreas más destacadas en la química es la química verde, la cual se caracteriza por emplear diversas metodologías y técnicas orientadas en reducir o eliminar el uso y la generación de materias primas, productos, subproductos, disolventes y reactivos, entre muchos otros, que son peligrosos para la salud humana y del medio ambiente.¹

En un contexto donde el incremento del cambio climático es cada día más notorio la relevancia de encontrar formas en las cuales se puedan aprovechar los residuos implicados en el calentamiento global, tales como las emisiones de metano (CH_4), las emisiones de óxidos de nitrógeno (NO_x) y el dióxido de carbono (CO_2) ha incrementado dramáticamente en los últimos años.

De acuerdo con el informe anual del Laboratorio de Vigilancia Mundial de la Oficina Nacional de Administración Oceánica y Atmosférica (NOAA, por sus siglas en inglés) la media mundial de dióxido de carbono atmosférico alcanzó en el año 2022 un nuevo récord de 417.06 ppm.²

En particular, el dióxido de carbono (CO_2) se destaca debido a que es una fuente de carbono (C1) sustentable y se considera un gas atractivo debido a su baja toxicidad, bajo costo y su abundancia en la atmósfera. Sin embargo, posee una elevada estabilidad termodinámica y su transformación requiere del uso de catalizadores.

El CO_2 se puede transformar en productos químicos de interés mediante reacciones de formación de urea, carbonatos y bicarbonatos, ácido salicílico, carbonitrilos y la

reacción de cicloadición de CO₂ con epóxidos, esta última siendo una de las formas más prometedoras de utilizarlo.³

La reacción de cicloadición de CO₂ destaca por su eficiencia y alta economía atómica de los sustratos epóxido y CO₂.

Los carbonatos cíclicos son de especial interés debido a su aplicación como disolventes, electrolitos en baterías, aditivos para alimentos y bebidas, etc.⁴

Se han desarrollado diversos tipos de catalizadores para llevar a cabo la cicloadición de CO₂ con epóxidos incluyendo óxidos de metales, sales metálicas, compuestos de metales de transición y líquidos iónicos. Estos últimos, pueden catalizar reacciones sin la necesidad de emplear un co-catalizador o disolventes adicionales.

Los líquidos iónicos destacan por varias de sus propiedades como su alta estabilidad térmica, alta solubilidad en compuestos polares, capacidad para disolver una amplia variedad de compuestos, baja presión de vapor y versatilidad para variar su composición, las cuales los hacen excelentes disolventes en una variedad de reacciones químicas.

Para favorecer la separación de productos de cicloadición, los líquidos iónicos con grupos sulfónico, imidazolio, amino, por mencionar algunos, se enlazan covalentemente a soportes tales como polímeros o sólidos porosos (SILP). Además, esto facilita la reciclabilidad del líquido iónico, lo cual los convierte en catalizadores especialmente atractivos.⁴ Esta característica contribuye a la sostenibilidad y eficiencia de los procesos catalíticos, ya que el líquido iónico funcionalizado se puede utilizar en múltiples ciclos catalíticos sin perder su actividad.

Este trabajo consistió en funcionalizar de manera covalente sílice mesoestructurada con el líquido iónico cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([BMIm][Cl]) con el fin de sintetizar el catalizador heterogéneo SILP_Cl y evaluar su actividad catalítica en la reacción de cicloadición de CO₂ y óxido de propileno (OP) con el objetivo de obtener carbonato de propileno. Adicionalmente, se inmovilizó el complejo de cobalto [Co(salfen^{tBu})(OAc)] en el catalizador SILP_Cl generando así el catalizador Co(salfen)@SILP_Cl, con la finalidad de mejorar la eficiencia de la reacción. Los catalizadores sintetizados se caracterizaron mediante las siguientes técnicas: TGA, SEM, TEM, AE, fisisorción de N₂ y MP-AES. Estas técnicas se emplearon con el fin de estudiar la estructura, composición y propiedades de los catalizadores.

2. Antecedentes

2.1 Catálisis

Los impactos perjudiciales que la industria química ha causado al medio ambiente han sido evidentes a lo largo de los últimos dos siglos. Como respuesta a esta preocupación ambiental, a finales del siglo XX surgió la química verde en la Environmental Protection Agency (EPA) en Estados Unidos.⁵ La química verde se define como el diseño de procesos y productos químicos con el fin de eliminar o reducir el uso y generación de sustancias nocivas para los humanos o el medio ambiente.⁶

De esta manera se postularon 12 principios los cuales se estipularon como una guía fundamental para el diseño de nuevos productos y procesos, abarcando aspectos que van desde las materias primas utilizadas hasta la toxicidad y biodegradabilidad de los productos y reactivos empleados.⁶ Estos principios representan un enfoque

esencial para promover la sostenibilidad y reducción del impacto ambiental en la industria química.

Dentro de estos principios se encuentra la catálisis, la cual es el proceso mediante el cual se aumenta la velocidad de una reacción química hacia el equilibrio, sin que el catalizador se consuma durante el proceso.⁷ De esta manera, puede mejorar la eficiencia de una reacción al reducir la cantidad de energía necesaria, aumentar la selectividad hacia algún producto y evitar el uso de una cantidad estequiométrica de reactivos. Esto implica un menor consumo de energía, menos materias primas y la generación de menos residuos.⁶ Además, la catálisis da pie para desarrollar reacciones químicas innovadoras y ofrecer enfoques poco convencionales para abordar las limitantes tradicionales de la química.

Es importante destacar que los catalizadores solo influyen en la cinética de una reacción, al reducir la energía de activación de los estados de transición. No tienen la capacidad de hacer posible una reacción que termodinámicamente no es factible.^{8,9}

Los niveles de energía de los sustratos de partida, por un lado, y de los productos de reacción, por otro, son los mismos con o sin catalizador, es decir, el ΔG° es constante.⁸ Sin embargo, la energía de activación es mucho menor cuando la reacción está catalizada como se puede observar en la Figura 1 ($\Delta G_1^* \gg \Delta G_2^*$).

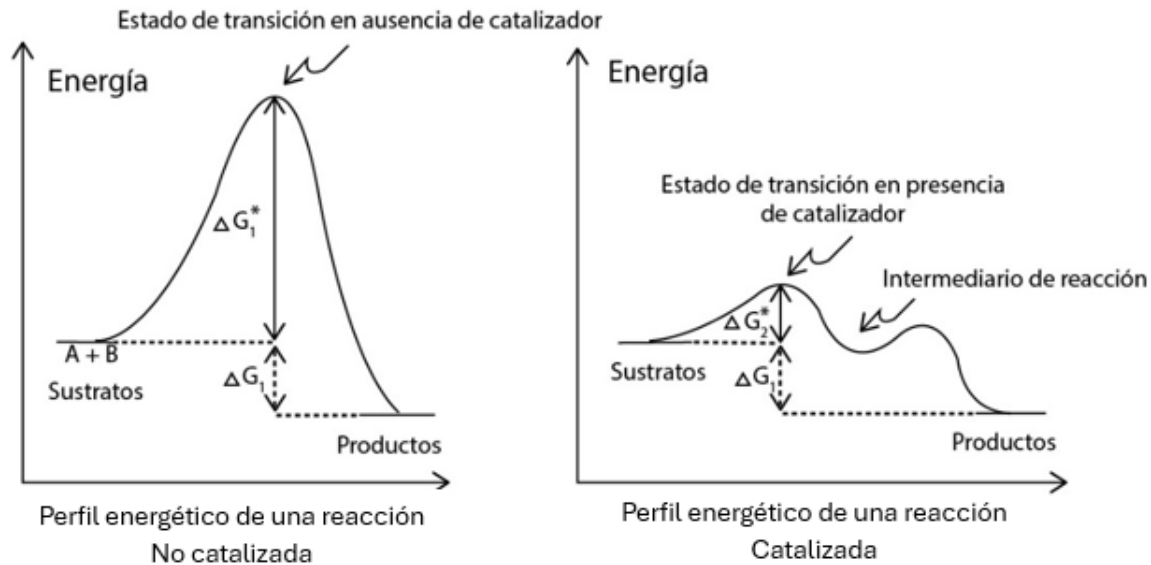


Figura 1. Comparación de los perfiles energéticos de una reacción catalizada y de una no catalizada.

La selectividad es una propiedad esencial en catalizadores, la cual se refiere a la capacidad de favorecer la formación preferencial de un producto en específico en una reacción química, limitando la formación de otros productos. Los diferentes tipos de selectividad se pueden clasificar en:⁹

- Quimioselectividad: Se refiere a la preferencia de un catalizador para reaccionar con un grupo funcional en específico en presencia de otros grupos funcionales en la molécula.
- Regioselectividad: Se trata de la preferencia de un catalizador por formar un solo isómero estructural de entre varios posibles. En otras palabras, implica que el catalizador tiende a generar un producto en una ubicación particular de la molécula.
- Diastereoselectividad: Se refiere a la preferencia de un catalizador por formar un diastereoisómero en específico en una reacción química cuando hay

múltiples diastereoisómeros posibles que se pueden formar, por lo que la molécula debe contener más de un centro estereogénico.

- **Enantioselectividad:** Se refiere a la preferencia de un catalizador por la formación de un enantiómero en lugar del otro. Para que esto pueda ocurrir, la molécula debe poseer un solo centro estereogénico. Los enantiómeros son isómeros especulares no superponibles entre sí.

La actividad de un catalizador se puede medir utilizando 2 parámetros, el número de recambio TON (por sus siglas en inglés *Turn Over Number*), es decir, el número de moléculas de reactivo transformado por moléculas de catalizador y la frecuencia de recambio TOF (por sus siglas en inglés *Turn Over Frequency*) que es el TON por unidad de tiempo,⁸ como la ecuación lo muestra:

$$TON = \frac{mol_{producto}}{mol_{catalizador}}$$

Ecuación 1. Cálculo de TON

$$TOF = \frac{TON}{t}$$

donde t es tiempo en segundos (s)

Ecuación 2. Cálculo de TOF

Existen varios tipos de catalizadores según su naturaleza química, entre los que se destacan los catalizadores de metales de transición, los catalizadores de óxidos de metales de transición, los biocatalizadores, los catalizadores redox, los catalizadores ácido base, etc.^{1,8}

La clasificación de catalizadores que resulta relevante para este trabajo es aquella basada en la fase en la que se encuentran, no específicamente en su naturaleza.

Esta clasificación abarca los catalizadores homogéneos, heterogéneos y soportados.

➤ Catalizadores homogéneos

Un catalizador homogéneo se refiere a un sistema catalítico en el que los sustratos de una reacción y los componentes del catalizador se encuentran en una misma fase, casi siempre la fase líquida.^{1,9} La ventaja de estos catalizadores radica en la posibilidad de realizar estudios espectroscópicos y cinéticos que, en la mayoría de los casos, permiten conocer el mecanismo. Asimismo, permiten mejorar la eficacia, la quimio, regio y estereoselectividad del catalizador.⁹

Los inconvenientes más grandes de este tipo de catalizadores es que no suelen ser estables y no se puede separar al final de la reacción, lo que plantea problemas económicos y de impacto ambiental.^{8,10}

➤ Catalizadores heterogéneos

Los catalizadores heterogéneos se caracterizan por estar en una fase diferente a la de los sustratos, lo que implica que los sistemas catalíticos heterogéneos son bifásicos o multifásicos.^{1,8}

Las ventajas más significativas de estos catalizadores radican en que pueden ser separados fácilmente por filtración o centrifugación al término de la reacción y permiten llevar a cabo procesos en flujo continuo, suelen ser estables, por lo que mantienen su integridad estructural y actividad catalítica durante un periodo de tiempo considerable, lo que permite utilizarlos durante largos periodos de tiempo. Esta característica permite su uso prolongado, ya que al ser altamente robustos,

soportan altas temperaturas (superiores a las que pueden soportar los catalizadores homogéneos).^{8,10} De esta manera, es posible llevar a cabo reacciones cinéticamente difíciles, sin perturbar al catalizador (síntesis de NH₃, oxidación selectiva de CH₄ a CH₃OH, reducción de CO).⁸

Sin embargo, sus principales desventajas son los requerimientos energéticos porque pueden presentar diversos tipos de especies catalíticas, disminuyendo su selectividad para generar un solo producto.^{8,10}

A continuación, en la Tabla 1 se comparan diferentes propiedades de los catalizadores heterogéneos y homogéneos.

Tabla 1. Propiedades de los catalizadores homogéneos y heterogéneos.^{11,12}

	Catalizadores homogéneos	Catalizadores heterogéneos
Actividad	Alta	Variable
Selectividad	Alta	Variable
Condiciones de reacción	Suaves	Severas
Tiempo de vida	Variable	Alto
Reciclaje	No	Si
Estabilidad	Baja	Alta
Concentración	Baja	Alta

➤ Catalizadores inmovilizados

Los catalizadores homogéneos pueden ser inmovilizados sobre un soporte sólido con el propósito de separar de manera eficaz los productos y favorecer su reuso. El soporte utilizado puede ser un polímero o algún sólido inorgánico como la sílice. Sin embargo, la actividad del catalizador homogéneo cambia al ser inmovilizado en un sólido.⁸

La principal desventaja asociada a los catalizadores soportados radica en la posibilidad de que las especies metálicas presentes en el catalizador se lixivien al medio de reacción, contaminando así los productos. Este fenómeno puede resultar en la pérdida de actividad del catalizador.⁸

Los catalizadores homogéneos o moleculares pueden inmovilizarse en fases líquidas, y como ejemplo se ha explorado la fase líquido iónico.

El empleo de líquidos iónicos en catálisis facilita la separación del producto de interés de la fase catalítica por medio de la extracción líquido-líquido. En este caso, la reacción catalítica se puede llevar a cabo en líquido iónico y posteriormente separar el producto por extracción en un líquido que no sea miscible con la fase líquido iónico catalítica, o bien realizar una reacción bifásica y simplemente separar la fase con el producto al finalizar la reacción. Esto último, permite reutilizar la fase líquido iónico catalítica y aumenta la sustentabilidad del proceso.

Una reacción bifásica líquido-líquido es una reacción que permite separar los productos obtenidos del líquido iónico. Los sustratos deben ser parcialmente solubles en la fase líquido iónico mientras que los productos deben tener nula solubilidad en el mismo.¹³ De esta manera, los productos y reactivos pueden aislarse por decantación y el líquido iónico puede reciclarse.

Los líquidos iónicos (LI) son sustancias que poseen un bajo punto de fusión, generalmente por debajo de los 100°C. Pueden estar formados por una amplia variedad de cationes y aniones, lo que da lugar a una estimación aproximada de alrededor de 10^8 líquidos iónicos existentes.¹⁴ Esto convierte a esta clase de

compuestos en una de las más numerosas conocidas en el campo de la química y permite adaptar el LI a la aplicación que se busque implementar. Su estructura, así como el entendimiento de sus propiedades físicas e interacción con el medio (por ejemplo, su comportamiento en fases con gases, líquidos y sólidos) desempeña un papel fundamental en la evaluación y selección de los LI para aplicaciones específicas.

Las propiedades físico-químicas de los LI dependen de la naturaleza y el tamaño de sus componentes catiónicos y aniónicos,¹⁴ principalmente su presión de vapor, viscosidad, densidad, miscibilidad, resistencia térmica, sus puntos de ebullición y fusión y hasta su toxicidad.

La presión de vapor de los líquidos iónicos se caracteriza por ser despreciable, por lo que tienden a permanecer en estado líquido a temperatura ambiente y presión atmosférica normal, sin una pérdida significativa de masa por evaporación.

Por otro lado, la densidad y viscosidad de los líquidos iónicos son características relevantes que pueden afectar su desempeño como disolventes o catalizadores, ya que un líquido iónico con la densidad y viscosidad adecuadas puede optimizar la eficiencia y la selectividad de los procesos en lo que se utilizan. Depende en gran medida de factores como el tamaño del anillo aromático del catión, la longitud de la cadena alquílica del catión y de la simetría de los iones, así como de las fuerzas de interacción entre el catión y el anión.

Una estrategia para disminuir la viscosidad es aumentar la temperatura, ya que tiende a disminuir significativamente a medida que la temperatura aumenta.¹⁵

Una propiedad importante de los líquidos iónicos es la solubilidad, y para el enfoque de este trabajo, especialmente la solubilidad de gases en líquidos iónicos. En general, los gases tienden a tener una solubilidad relativamente baja en líquidos iónicos en comparación con solventes orgánicos convencionales debido a su estructura iónica y polaridad. Sin embargo, puede ser influenciada por la presión y temperatura del gas. A temperaturas y presiones altas es posible aumentar la solubilidad de los gases en líquidos iónicos debido al aumento de la energía cinética de las moléculas.¹⁶

Otra propiedad relevante de los LI es su miscibilidad tanto en agua como en sustancias orgánicas e inorgánicas en comparación con otros líquidos,¹⁷ lo cual resulta conveniente, por ejemplo; $[C_1C_1Im][BF_4]$ es completamente miscible con agua a temperatura ambiente, $[C_8C_1Im][BF_4]$ sólo se vuelve miscible a aproximadamente 80 °C.¹⁵ Esta propiedad puede explotarse al hacer reacciones catalíticas a temperaturas de 80 °C y una vez finalizada la reacción, la extracción del producto se lleva a cabo a bajas temperaturas, el catalizador se queda retenido en la fase líquido iónico mientras que el producto se retiene en la fase acuosa.

Los LI presentan alta conductividad, alta resistencia y estabilidad tanto térmica como química, además de no ser inflamables.¹⁷ Estas características los convierten en catalizadores idóneos para procesos que operan a temperaturas inferiores a los 250 °C.¹⁵

Es importante señalar que, si bien hay escasos datos sobre la toxicidad de los líquidos iónicos, si su manipulación es adecuada no representan una amenaza inmediata para la salud,¹⁵ ya que los iones que los componen son relativamente

inertes. Ha habido un notable avance en los últimos 10 años para sintetizar nuevos líquidos iónicos que puedan utilizarse bajo condiciones suaves (ambientales),¹⁴ y en la actualidad, se han desarrollado y comercializado más de 350 líquidos iónicos que cumplen con esta característica.

Puede darse el caso de que el mismo líquido iónico se diseñe para que tenga actividad catalítica cumpliendo así una doble función de catalizador y disolvente.^{15,18}

Una ampliación de los sistemas bifásicos líquido-líquido con líquidos iónicos es la catálisis en fase líquido iónico soportado (SILP, por sus siglas en inglés). El desarrollo de catalizadores SILP tuvo como primer objetivo minimizar la cantidad de líquido iónico aplicado en una reacción bifásica líquido-líquido.¹³

Las Fases Líquido Iónico Soportado (SILP) son soportes sólidos que incorporan un líquido iónico en su superficie sin que este se evapore.¹⁹

El anclaje de líquidos iónicos a soportes ofrece una serie de ventajas significativas, tales como la facilidad de recuperación y la posibilidad de reciclar el catalizador.

La síntesis de los materiales SILP por impregnación de líquido iónico en soporte suele ser sencilla. El líquido iónico se mezcla con el soporte y el complejo de metal de transición (de ser el caso) en un disolvente de bajo punto de ebullición. El disolvente se elimina por evaporación obteniéndose un polvo seco y fluido como catalizador SILP.

La creación de estos materiales implica la modificación de la superficie de un sólido poroso mediante la aplicación de una capa fina de líquido iónico sobre él, mediante

diversos métodos como la fisisorción o el anclaje covalente del líquido iónico, tal y como se muestra en la Figura 2.^{13,19}

Debido a la baja presión de vapor de los líquidos iónicos, la superficie de los SILP se recubre de forma casi permanente, incluso en condiciones de reacción elevadas.

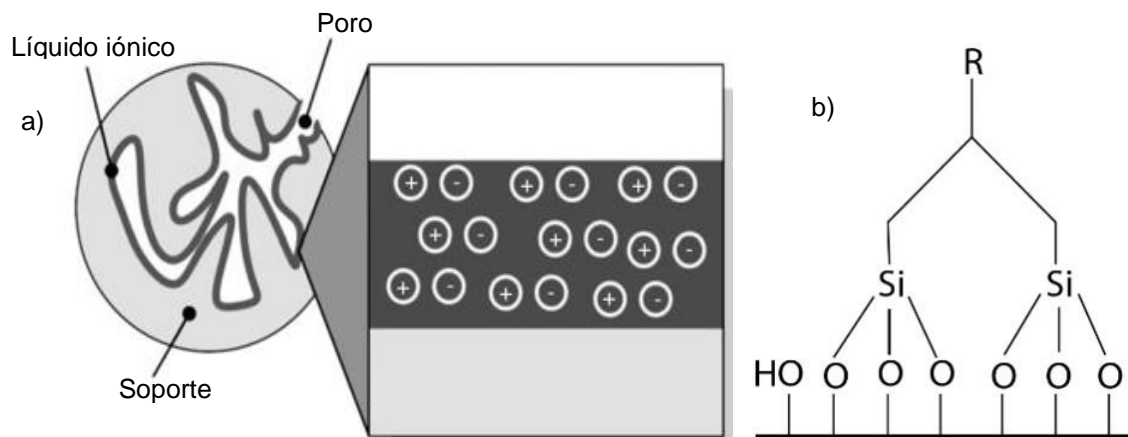


Figura 2. a) Representación de un SILP;¹⁹ b) Representación del anclaje covalente de un líquido iónico.

Dependiendo de la cantidad de líquido iónico y de la estructura porosa del material de soporte, se pueden conseguir espesores de película de entre 3 y 30 nm.¹⁹

Al aplicar una película delgada de líquido iónico sobre un soporte de sílice, se puede lograr una mejora significativa en el transporte de masa. Esto se debe, por un lado, a la gran área superficial que poseen este tipo de materiales y por el otro, al corto tiempo de difusión del líquido iónico.¹⁹

Un método común para sintetizar SILP es el anclaje covalente de una monocapa de líquido iónico sobre un soporte (sólido). Sin embargo, este proceso lleva a la pérdida de ciertas propiedades físicas del líquido iónico como la viscosidad.¹⁹

Si se inmovilizan multicapas de líquido iónico sobre un soporte, es posible conservar las propiedades de este, como su actividad catalítica, al mismo tiempo que se pueden incorporar otras, como la capacidad de disolver sales metálicas, ácidos, complejos de metales de transición y nanopartículas.

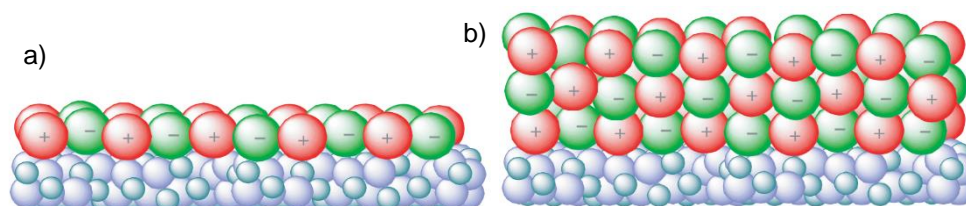


Figura 3. a) Monocapa y b) Multicapa de un líquido iónico unido(s) covalentemente a un sólido.¹⁹

En los últimos años, la aplicación de SILP en transformaciones catalizadas por metales de transición ha tenido un gran éxito, debido a que muchos complejos de metales de transición se disuelven fácilmente en líquidos iónicos en cantidades adecuadas para la catálisis (de 100 ppm al 2 % m/m).^{13,19}

Durante la reacción catalítica con un catalizador SILP, las moléculas de sustrato se difunden a través de los poros del catalizador, se disuelven en la fase catalítica de líquido iónico y a su vez reaccionan con uno o varios complejos de metales de transición inmerso(s) en esta fase.¹³ La fase líquido iónico se encuentra como una película delgada dispersa en las paredes de los poros del sólido empleado como soporte.

En consecuencia, el éxito del SILP depende tanto de la fase líquido iónico como de las características del soporte sólido utilizado. Por lo tanto, las propiedades del soporte empleado son de suma importancia para la implementación exitosa de estos catalizadores heterogéneos.

2.2 Soportes para SILP

Existen diversos tipos de soportes que se han utilizado para la inmovilización de líquidos iónicos, entre las cuales se incluyen la sílice gel, sílice mesoporosa, nanotubos de carbono, polímeros y gel alúmina,²⁰ entre otros. La elección del soporte es muy importante ya que las propiedades de los líquidos iónicos se ven influenciadas por la porosidad y la química de superficie del soporte. Algunas aplicaciones de estos materiales se describen en la Tabla 2.

Tabla 2. Materiales utilizados para soportar líquidos iónicos y su correspondiente aplicación.

Soporte	Líquido iónico (IL) inmovilizado	Aplicación
Sílice gel	hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio	Adsorbente para la extracción en fase sólida de acrilamida
MCM-41 (Mobil Composition of Matter No.41)	n-metilimidazolio	Epoxidación de alquenos con hidroperóxido terbutílico
Nanopartículas de sílice	hidrogenosulfonato de 1-(trietoxisililpropil)-3-metilimidazolio	Deshidratación de fructosa a 5-hidroximetilfurfural
Nanotubos de carbono	tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio	Inmovilización de proteínas

Los materiales porosos son materiales particularmente interesantes debido a su elevada área superficial, gran estabilidad térmica y bajo costo. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC,²¹ su porosidad se puede clasificar en 3 tipos: microporos, que presentan un tamaño de poro menor a 2 nm; mesoporos, cuyo tamaño de poro oscila entre 2 y 50 nm; y macroporos, que tienen un tamaño superior a 50 nm (Figura 4).

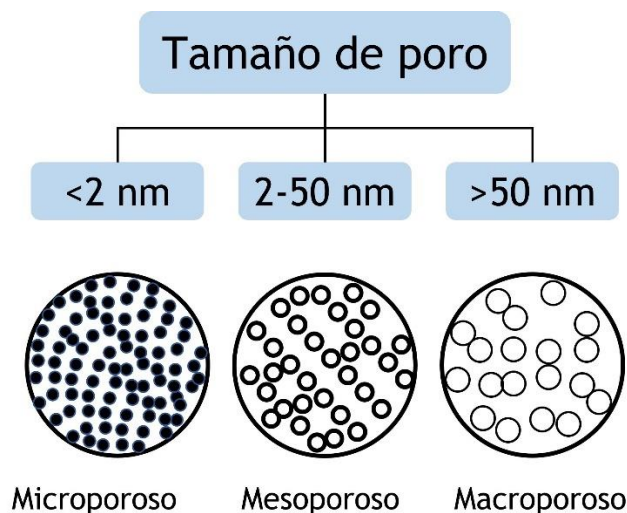


Figura 4. Representación de la clasificación de los materiales porosos.

Desde el desarrollo de los primeros materiales mesoporosos a finales del siglo XX, su uso como soportes, particularmente en la inmovilización de líquidos iónicos, ha crecido considerablemente. Este aumento se atribuye a diversas características inherentes de estos materiales, como la disposición altamente ordenada y homogénea de sus poros, su elevada área superficial ($\sim 1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), la posibilidad de controlar su morfología, la flexibilidad para modificar el tamaño de los poros y su efectiva capacidad de adsorción. Estas características favorecen que si un catalizador es inmovilizado entonces se puede modificar el entorno del sitio catalítico en función de la transformación a aplicar, lo que favorece la selectividad a un producto y asimismo es posible variar la polaridad e hidrofobicidad de la superficie del soporte para mejorar el rendimiento de la reacción.^{19,22}

Además, son soportes en su mayoría inocuos, no corrosivos, estables al aire y reutilizables.

En 1992, un equipo de investigadores de la compañía Mobil, sintetizó la primera familia de sílices mesoporosas, compuesta por MCM-41, MCM-48 y MCM-50. Este avance marcó el inicio del desarrollo de una amplia gama de materiales mesoporosos tales como la SBA-15 (Santa Barbara Amorphous-15).¹⁹

La sílice mesoporosa SBA-15 es sintetizada en condiciones ácidas utilizando el tensoactivo de copolímero en bloque no iónico Pluronic P123, posee una estructura hexagonal bidimensional comparable con la MCM-41 como se observa en la Figura 5. Sin embargo, se distingue por tener paredes de poros más gruesas que MCM-41, con un rango de aproximadamente 2 a 6 nm. Además, posee una estabilidad térmica mayor a 900 °C, presenta una gran variedad de morfologías y tamaños de poro (~4-30 nm) en función de las condiciones de síntesis.^{19,22}

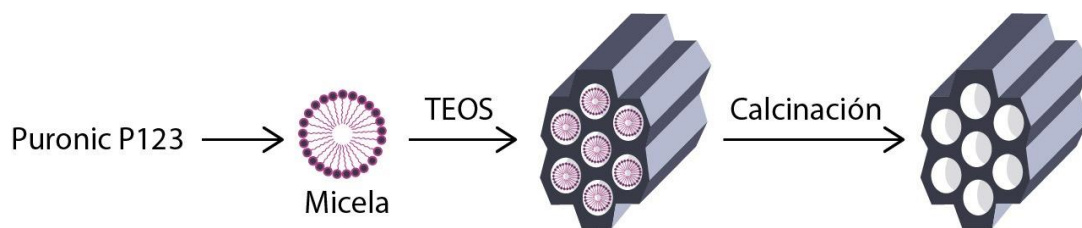


Figura 5. Método de síntesis de SBA-15.²³

La química de superficie de la SBA-15 (Figura 6) depende de la presencia de grupos silanol (Si-OH) y siloxano (Si-O-Si). Son los grupos silanol los responsables de la interacción química entre la superficie de la sílice y los líquidos iónicos.²⁰ Por lo tanto, es deseable que se encuentren en mayor cantidad en la superficie de la SBA-15 si lo que se desea es utilizarla como soporte para líquidos iónicos en catálisis.

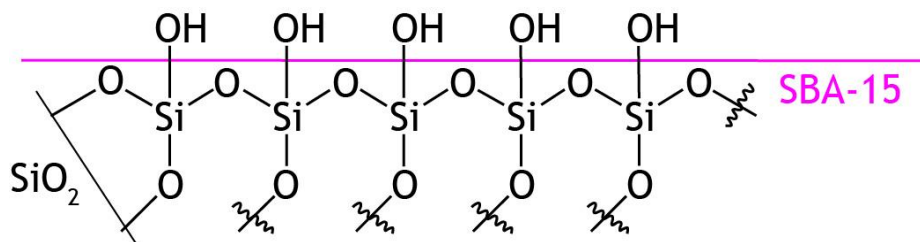


Figura 6. Estructura la superficie de la SBA-15.

2.3 Caracterización de SILP

Se han empleado diversas técnicas analíticas de superficie para obtener información sobre la distribución de los líquidos iónicos en la superficie de los soportes utilizados en los SILP.¹⁹ Algunas de las características que se buscan conocer incluyen la morfología del soporte, su estabilidad térmica, la cantidad de líquido iónico que se encuentra soportada y, en el caso de materiales porosos, la porosidad del soporte.^{24,25} La caracterización de los SILP permite correlacionar estas características con su actividad en tareas específicas, como la catálisis. Por lo tanto, la correcta caracterización de estos materiales es de suma importancia.

- Termogravimetría (TGA, por sus siglas en inglés *Thermogravimetric Analysis*): Es una técnica que permite evaluar la estabilidad térmica de diversos materiales que experimentan alteraciones en su masa durante el aumento controlado de la temperatura. Se emplea para cuantificar la variación en la masa de una muestra en función del tiempo y la temperatura. De esta manera, mediante el TGA se puede cuantificar el contenido de humedad y volátiles de una muestra. Para obtener una curva o gráfica TGA, la temperatura de la muestra se eleva gradualmente desde la temperatura ambiente (es decir, 25 °C) hasta temperaturas más altas (normalmente hasta 800 °C) y se mide su masa continuamente a lo largo del tiempo.^{26,27}

TGA es una técnica valiosa para el estudio de los SILP ya que permite conocer su comportamiento ante cambios de temperatura, cuantificar la cantidad de líquido iónico presente y como este interactúa con el soporte sólido.

- Microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*): Es una técnica que se utiliza para obtener la topología y la morfología de una muestra a escalas a micro y nano. Se utiliza un haz de electrones cuya energía oscila entre 5-30 keV que se hace incidir sobre la muestra. La interacción de este haz con la muestra genera diversas señales, entre las cuales se incluyen los electrones secundarios (SE) y los electrones retrodispersados (BSE).^{27,28}

Los electrones secundarios (SE), son electrones de baja energía (50 eV), que se emplean para generar imágenes morfológicas de la superficie, obteniendo resoluciones de hasta 1 nm. Por otro lado, los electrones retrodispersados (BSE) se utilizan para obtener información química y estructural de la muestra. Frecuentemente, la microscopía SEM se complementa con un detector de energía dispersiva de rayos X (EDX) para analizar la composición elemental de la muestra. En el espectro EDX, cada elemento detectado se representa como un pico con una energía (eje x) y una intensidad (eje y) específicas.²⁶⁻²⁸

La microscopía electrónica de barrido es esencial para caracterizar la morfología de los SILP, así como para obtener información sobre la distribución de tamaño de partícula y la estructura del material.

- Microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés *Transmission Electron Microscopy*): Técnica de microscopía mediante la cual se obtiene información detallada sobre la morfología, composición y estructura cristalina de una muestra con una alta resolución, que está más allá del límite de SEM. Por ejemplo, un microscopio con 400 keV genera micrografías con resoluciones mayores a 0.2 nm.^{26,28}

La principal diferencia entre el SEM y el TEM, es que en TEM el haz de electrones atraviesa a la muestra (la cual normalmente debe ser menor a 200 nm), mientras que en SEM el haz escanea la superficie de la muestra en lugar de atravesarla.^{26,27}

Otra diferencia importante es la potencia del microscopio. Normalmente, el microscopio electrónico de transmisión funciona a 80-300 kV, potencia muy superior a la del microscopio electrónico de barrido (máximo: 30 kV). Por lo tanto, el microscopio electrónico de transmisión puede producir mejores imágenes en términos de resolución.²⁶

TEM es una técnica de interés para la caracterización de SILP debido a que proporciona imágenes las cuales permiten obtener información a nivel nanométrico de dichos materiales y estudiarlos a nivel atómico o molecular. Debido a la resolución de las imágenes también se puede obtener información acerca de la porosidad del soporte sólido, analizando su estructura más detalladamente.

- Fisisorción de gas: Método mediante el cual se obtienen isothermas de adsorción a través de la adsorción de gas, típicamente helio (He) o nitrógeno (N₂). Estas isothermas proporcionan información sobre el volumen adsorbido

de gas en una muestra sólida. A partir de estas mediciones, es posible estimar el tamaño y volumen de poros de dicho material y su área superficial en m^2/g . Se asocia a la técnica BET, que recibe su nombre de las primeras letras de los nombres de sus tres inventores: Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett y Edward Teller (BET).

Este método se basa en la isoterma de adsorción de Langmuir con algunas suposiciones: las moléculas de gas se adsorben físicamente en un sólido en capas infinitas y que no hay interacción entre cada capa de adsorción.^{27,28}

El método de fisisorción de gas es especialmente relevante en el estudio de los líquidos iónicos soportados, ya que proporciona información para caracterizar al material, brindando información como su área superficial y el tamaño de sus poros.

- Análisis elemental (AE): Técnica mediante la cual se pueden obtener los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presentes en una muestra. En este proceso, la muestra se somete a una combustión controlada (descomposición oxidativa) en la cual se reduce a gases tales como dióxido de carbono, dióxido de azufre, agua y nitrógeno. Los resultados obtenidos no solo permiten cuantificar la materia orgánica presente en el material, también en determinados casos posibilita el cálculo de su fórmula empírica.²⁹

El análisis elemental es de interés para caracterizar a los SILP debido a que mediante esta técnica se puede obtener información detallada sobre la composición del material (líquido iónico y soporte).

- Espectroscopía de emisión atómica con plasma generado por microondas (MP-AES, por sus siglas en inglés *Microwave Plasma-Atomic Emission*

Spectroscopy): Es una técnica mediante la cual se cuantifican los núcleos de elementos metálicos en una muestra. Se utiliza un plasma inducido por microondas, donde la muestra se introduce, se evapora y se disocia en iones. Estos iones se excitan, generando longitudes de onda específicas las cuales al pasar por un monocromador, se utilizan para cuantificar las concentraciones relativas de cada elemento en la muestra.³⁰

El uso de MP-AES en la caracterización de SILP es relevante ya que mediante esta técnica es posible cuantificar metales de transición a una concentración de microgramo por gramo ($\mu\text{g/g}$).

2.4 Transformación catalítica de CO_2 /epóxidos

Debido a la dependencia a largo plazo de los combustibles fósiles para atender la creciente demanda de energía a nivel mundial, la concentración de dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera ha experimentado un constante aumento. Esta concentración ha pasado de 310 ppm durante el último medio siglo a superar las 380 ppm en la actualidad.³¹

Para reducir el impacto medioambiental provocado por el CO_2 , se han realizado numerosos esfuerzos de investigación para convertirlo eficazmente en productos químicos y compuestos de alto valor añadido como metanol, ácido fórmico, carbonatos cíclicos, carbonato de dimetilo y derivados de urea.³² Por otra parte, el CO_2 se utiliza ampliamente en la industria en la preparación y envasado de alimentos, extintores de incendios, la producción de muchos tipos de herramientas de refrigeración y dispositivos láser.³³

Dentro de las múltiples transformaciones químicas posibles del CO₂, una de las más atractivas es la reacción de cicloadición mediante CO₂ y epóxidos (Figura 7). Esta reacción es de gran interés ya que como producto final se obtienen carbonatos cíclicos. Los carbonatos cíclicos de 5 miembros son sustancias químicas versátiles que pueden emplearse como disolventes polares apróticos, electrolitos de baterías de litio, precursores valiosos para materiales de policarbonato y poliuretano, e intermediarios en síntesis orgánica.^{34,35}

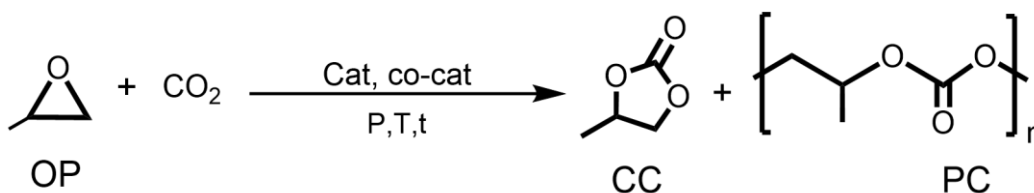


Figura 7. Reacción de cicloadición de CO₂ con óxido de propileno (OP) para formar carbonato de propileno (CC) y policarbonato de propileno (PC).

La reacción de cicloadición de CO₂ con óxido de propileno puede ser catalizada con éxito por sales iónicas y complejos metálicos que incluyen metales de transición, como Zn, Co, Fe, entre otros.³⁴

En 2012 Darensbourg y su equipo de investigación encontraron que los sistemas de (Salen)CrN₃ y (Salen)CoOAc (Figura 8), son muy activos y estables para formar carbonatos cíclicos y policarbonatos en presencia de dióxido de carbono.³⁶

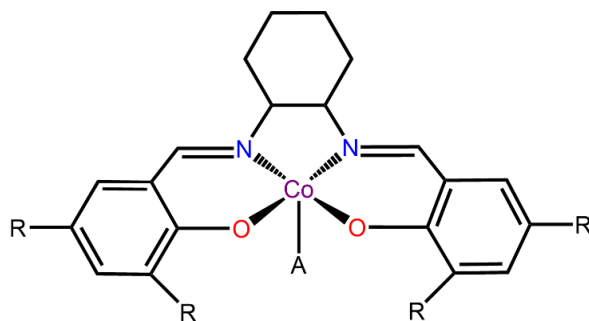


Figura 8. Estructura general del complejo (salen) CoA.

Se propone que en formación de carbonato de propileno a través de complejos metálicos (metales de transición), sigue un mecanismo monometálico. Este proceso comienza por la coordinación del epóxido (óxido de propileno) al centro metálico M-O y posteriormente la apertura del anillo favorecida por el co-catalizador nucleofílico (haluro) como se muestra en la Figura 9.³⁷

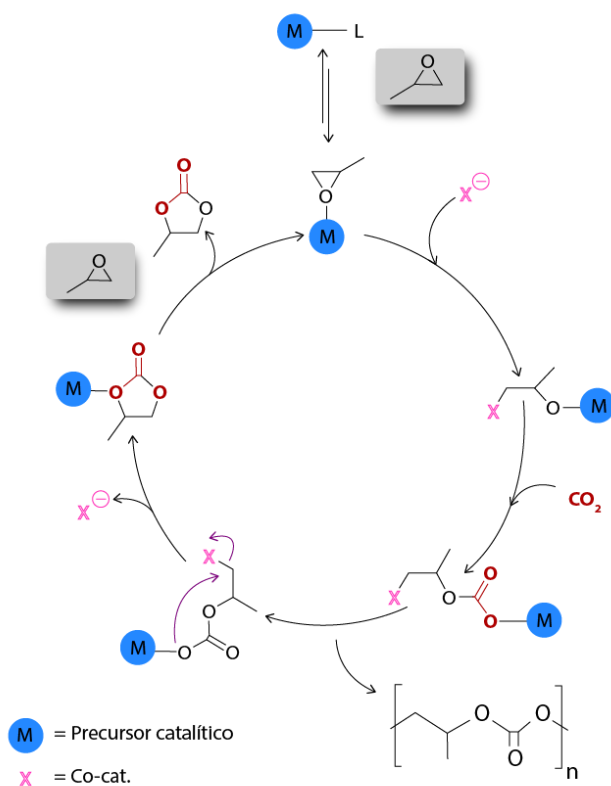


Figura 9. Ciclo catalítico para la obtención de carbonato y policarbonato de propileno empleando un catalizador con centro metálico.

Estudios teóricos han revelado la existencia de interacciones cooperativas entre el catión y el anión, las cuales estabilizan los estados intermedios y de transición a través de la formación de puentes de hidrógeno. Por lo tanto, se facilita la apertura del anillo del OP como paso determinante de la velocidad, lo que conduce a una mayor actividad catalítica.³⁸

La primera conversión del 100% de óxido de propileno a carbonato de propileno fue observada en 2001 por Peng y Deng, utilizando 2.5 mol% de tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio, [BMIm][BF₄] a 25 bar de presión de CO₂ y 110 °C en 6 horas.³⁵ El grupo llevó a cabo una investigación sobre la influencia del catión y el anión de los líquidos iónicos en la actividad catalítica. Descubrieron que el catión imidazolio mostraba una mayor actividad catalítica en comparación con el catión piridilo. En cuanto al anión, observaron la siguiente tendencia en términos de actividad catalítica: PF₆ > Cl > BF₄. En trabajos posteriores, la actividad catalítica de varios haluros de amonio y líquidos iónicos basados en imidazolio pudo mejorarse aún más mediante irradiación con microondas en lugar de calentamiento convencional.³⁵

Posteriormente Ikushima *et al.* detectaron un aumento del rendimiento de carbonato de propileno al aumentar la longitud de la cadena alquílica del catión imidazolio de C2 a C8, debido a una mayor solubilidad de CO₂ y OP en la fase líquido iónico.³⁹

El mecanismo de reacción propuesto para formación de carbonatos cíclicos a partir de sales de haluro de amonio se describe en la Figura 10. En el primer paso, se genera la apertura del anillo del epóxido mediante el ataque nucleofílico del haluro (paso i), lo que da lugar a la formación de una especie de oxoanión (paso ii). A continuación, el átomo de oxígeno cargado negativamente realiza un ataque nucleofílico al átomo de carbono electrófilo del dióxido de carbono (CO₂) (paso iii). El carbonato de la cadena abierta resultante experimenta un ataque nucleofílico por parte del oxígeno con carga negativa, lo que lleva a la eliminación del haluro y culmina en la formación del producto final, que es el carbonato cíclico (paso iv).⁴⁰

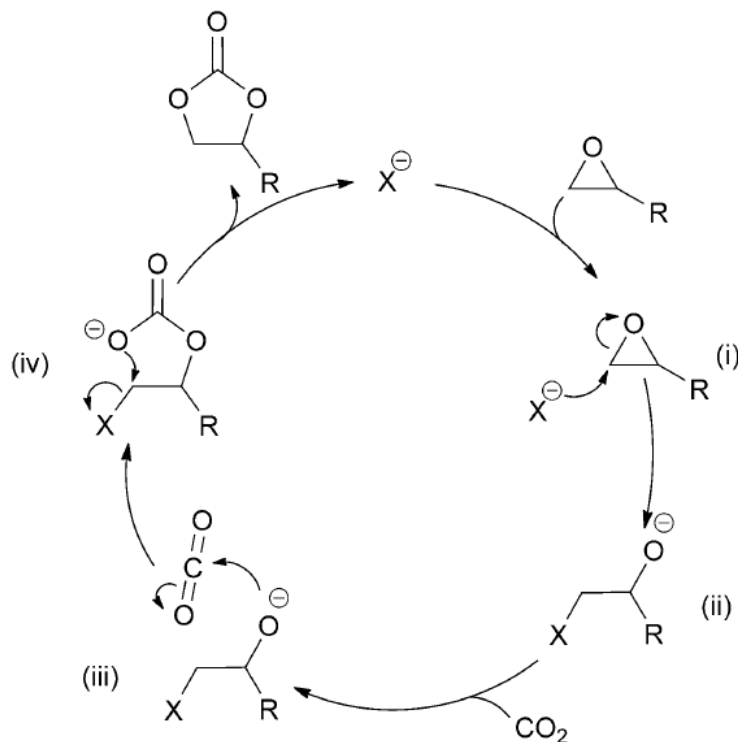


Figura 10. Mecanismo de reacción para la síntesis de carbonato cíclico a partir de sales de haluro de amonio.

El mecanismo mostrado en la Figura es el mismo que siguen los líquidos iónicos que contienen el catión imidazolio. Sin embargo, en el caso de estos líquidos iónicos, la diferencia radica en que los protones (CH) presentes en estos cationes interactúan con el oxígeno del epóxido. Esta interacción conduce a la polarización del enlace C-O, lo cual acelera la apertura del anillo del epóxido y mejora notablemente el rendimiento de la reacción (Figura 11).⁴⁰

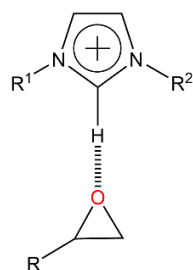


Figura 11. Interacción CH con el oxígeno del óxido de propileno

No obstante, soportar el catalizador en una superficie o confinarlo en materiales porosos es un enfoque eficaz para combinar las ventajas de la catálisis homogénea y heterogénea debido a la fácil separación y reutilización.⁴¹

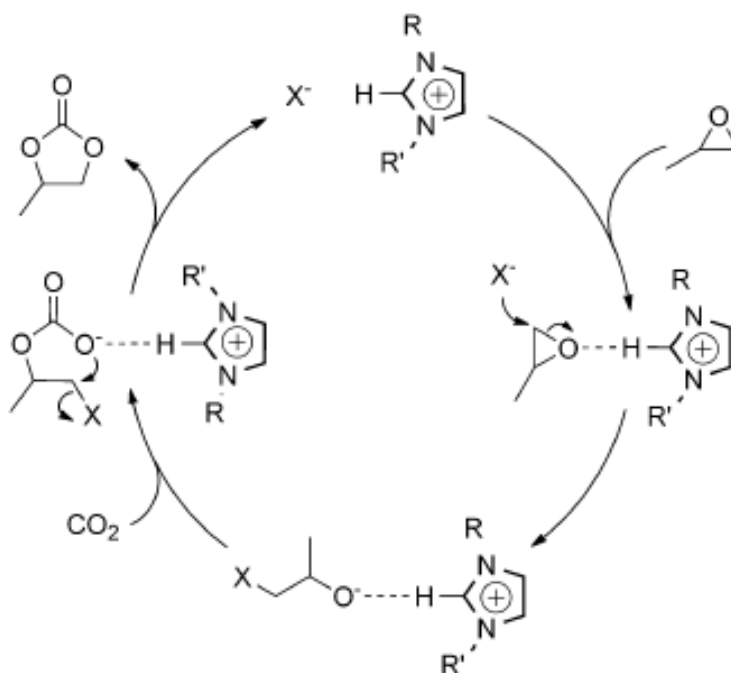


Figura 12. Mecanismo de reacción para la síntesis de carbonato cíclico a partir de cationes imidazolios.

Cuando se inmovilizan los líquidos iónicos en sílice se obtiene un efecto similar (Figura 13). El oxígeno del anillo de epóxido es activado por el H ácido del anillo del imidazolios y por los grupos OH del soporte mediante una interacción puente de hidrógeno. Estas interacciones facilitan el ataque nucleofílico del ion haluro hacia el átomo de carbono menos impedido del epóxido formando el oxoanión correspondiente que se estabiliza por interacciones puente de hidrógeno con el catione imidazolios y los grupos OH presentes en la sílice.⁴²

Posteriormente el oxoanión realiza un ataque nucleofílico hacia el carbono del CO₂ para formar el complejo alquilcarbonato. Finalmente, a través de una reacción nucleofílica intermolecular, el oxígeno libre del grupo carbonato ataca al carbono unido al haluro, provocando la salida del haluro y la formación del ciclo.⁴²

Como resultado de este efecto sinérgico, los líquidos iónicos inmovilizados muestran una mayor actividad catalítica en comparación con su uso como catalizadores homogéneos. Además, la posibilidad de reutilizar el catalizador se convierte en una ventaja adicional.⁴³

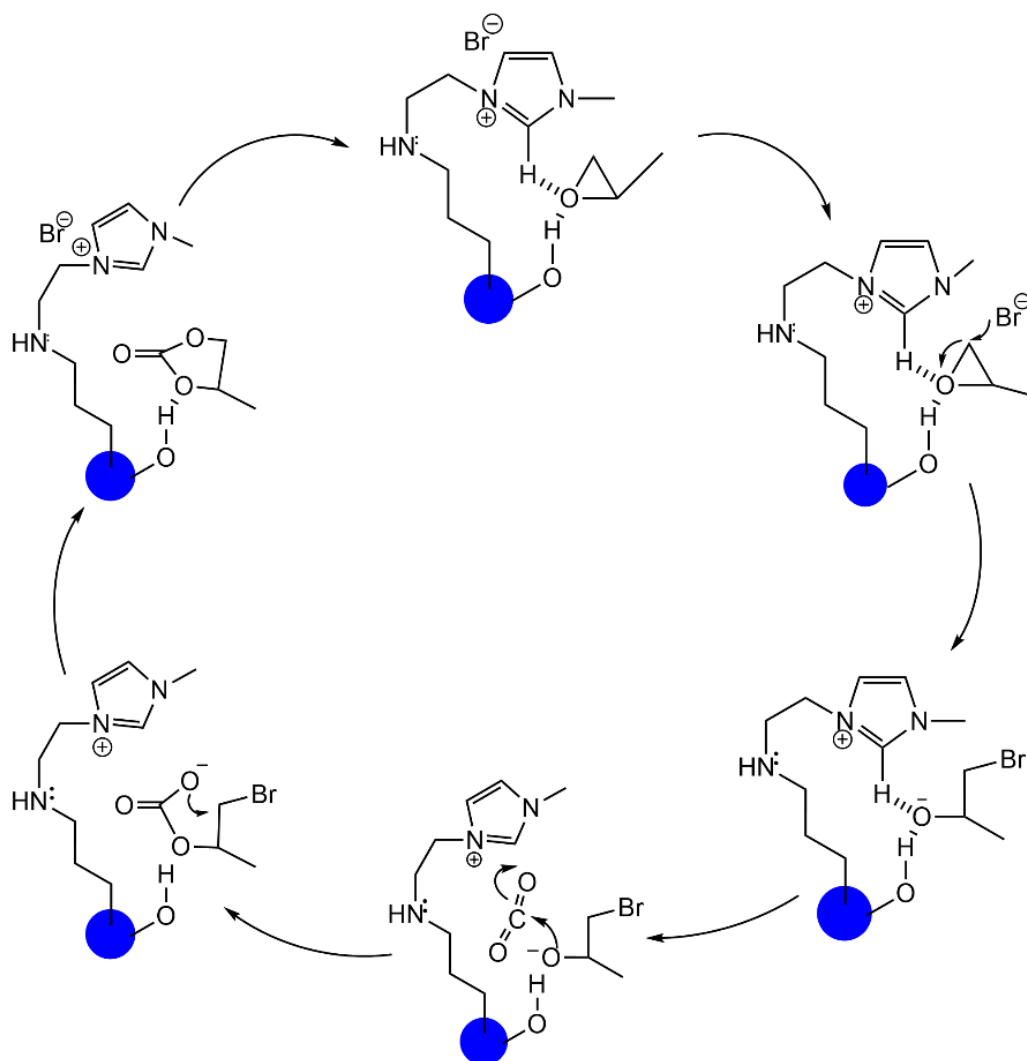


Figura 13. Mecanismo de reacción para la formación de carbonato de propileno con la contribución sinérgica de los grupos silanol presentes en la superficie de la sílice y el protón del imidazol.

Adicionalmente, se ha comprobado que el empleo de compuestos de cobalto con ligantes tipo salfeno (Figura 14) promueve eficazmente la transformación de CO₂ hacia policarbonato de propileno y carbonato de propileno a partir de CO₂ y óxido de propileno (OP) en diversas condiciones de reacción.⁴⁴

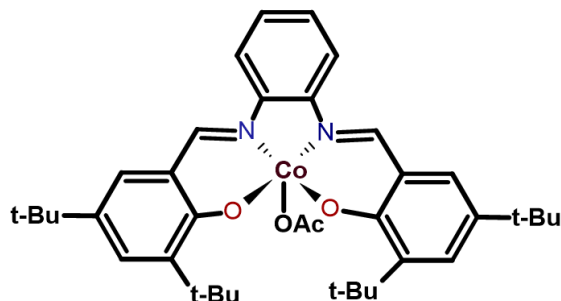


Figura 14. Catalizador a partir de ligante salfeno con centro metálico de Co.

En el grupo de investigación de la Dra. Itzel Guerrero, se funcionalizó por impregnación la sílice mesoporosa MCM-41 con polietilenamina (PEI) con el objetivo de obtener un material capaz de capturar CO₂ y transformarlo en carbonato de propileno y policarbonato de propileno al agregar óxido de propileno.⁴⁴

En la Tabla 3 se pueden observar los resultados obtenidos. Cuando se lleva a cabo la reacción utilizando la sílice funcionalizada con PEI y el complejo de cobalto(III) [Co(salfen)^{tBu}(OAc)] como catalizador, no se obtuvo conversión hacia ninguno de los 2 productos. Sin embargo, en presencia del bromuro de tetrabutilamonio (TBAB), cuya estructura se observa en la Figura 15, la reacción procedió y el sistema fue selectivo hacia la formación del policarbonato.

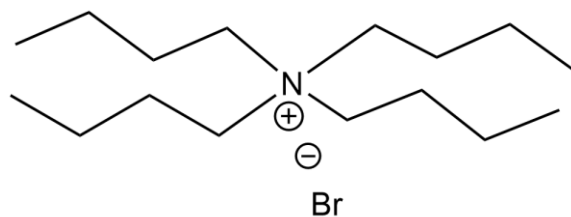


Figura 15. Estructura de TBAB

El resultado más relevante es la selectividad del sistema hacia la formación de carbonato de propileno en presencia de sílice/PEI, mientras que en su ausencia se favorece la formación de policarbonato.

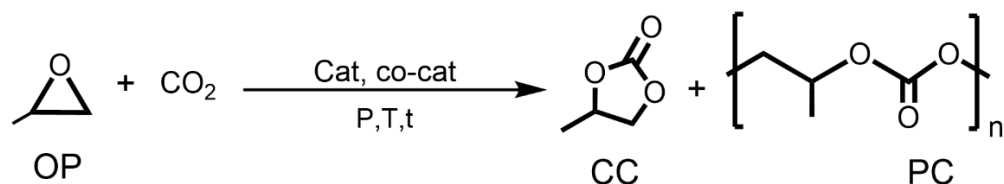


Tabla 3. Transformación catalítica de OP/CO₂ a carbonato (CC) y policarbonato (PC) de propileno.

Entrada	[Cat]	Co-cat	Sílice/PEI (mg)	Conv.(%)	TON ^a	CC:PC
1	[Co(salfen) ^{tBu} (OAc)]	-	80	0	-	-
2	[Co(salfen) ^{tBu} (OAc)]	TBAB	-	48	489	1:3
3	[Co(salfen) ^{tBu} (OAc)]	TBAB	80	38	190	1:0

Condiciones de reacción: 100 °C, 120 min, 20 bar, [Co]:TBAB:OP 1:1:1000, [Co]= 0.07 mmol. ^aTON calculado respecto a mmol de Co.

Independientemente del sistema catalítico empleado, en todos los casos, la activación del epóxido requiere de un nucleófilo que favorezca la apertura del anillo epóxido. La combinación de un ácido de Lewis y un nucleófilo (casi siempre un haluro), favorece energéticamente la apertura del anillo y la posterior inserción del CO₂.³⁷

3. Planteamiento del problema

Los líquidos iónicos soportados en sílice mesoporosa SBA-15 han adquirido relevancia en la transformación de CO₂ en carbonatos cíclicos debido a combinan las propiedades atractivas de los líquidos iónicos, como su alta estabilidad térmica

y presión de vapor insignificante, con los beneficios de los soportes sólidos, tales como estructuras porosas regulares, altas estabilidades térmicas y superficies fácilmente modificables que cuentan con abundantes grupos Si-OH los cuales pueden facilitar la activación del epóxido. En conjunto, se ha reportado que los líquidos iónicos soportados exhiben una alta actividad catalítica y eficiencia de reciclaje para la reacción de acoplamiento de CO₂.^{32,42,45}

En este trabajo, se propone funcionalizar la sílice mesoporosa (SBA-15) con el líquido iónico cloruro de 1-(tri-etoxi-propilsilano)-3-metilimidazolio con el fin de crear una Fase Líquido Iónico Soportado (SILP_Cl) que será utilizada para catalizar la reacción de cicloadición de óxido de propileno/CO₂ y estudiar su eficiencia.

Por otro lado, se propone estabilizar el compuesto [Co(salfen^{tBu})(OAc)] en SILP_Cl para evaluar su actividad catalítica en conjunto y estudiar la sinergia entre los 3 componentes para la formación de carbonato cíclico. Esto se debe a que en la literatura se ha visto que hay un aumento en la actividad catalítica en el sistema CO₂/epóxidos al introducir un metal al sistema.⁴⁶ Se pretenden comparar los resultados obtenidos con los obtenidos previamente por el grupo de investigación, los cuales fueron tomados como base para sintetizar estos nuevos sistemas catalíticos.⁴⁴

4. Hipótesis

Se espera que los grupos Si-OH presentes en la SBA-15 y el H ácido del anillo de imidazolio faciliten la activación del epóxido dando como resultado una alta conversión del CO₂ hacia el carbonato de propileno en la reacción de cicloadición

de óxido de propileno/CO₂. Además, se espera que el líquido iónico quimisorbido en la sílice catalice la reacción sin necesidad de emplear un co-catalizador.

Asimismo, se espera que la adición del complejo metálico [Co(salfen^{tBu})(OAc)] a SILP_Cl incremente la actividad del catalizador.⁴⁴

5. Objetivo

En el presente trabajo se busca optimizar el material catalítico (SILP_Cl) basado en el líquido iónico cloruro de 1-(tri-etoxi-propilsilano)-3-metilimidazolio inmovilizado en sílice mesoporosa SBA-15, para conocer su actividad catalítica y selectividad en la reacción de cicloadición CO₂/epóxidos.

Adicionalmente es de interés conocer la capacidad de SILP_Cl para estabilizar al compuesto de cobalto(III) [Co(salfen)^{tBu}](OAc)] creando un nuevo sistema catalítico ([Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl]) así como estudiar su selectividad y actividad catalítica en la reacción de cicloadición CO₂/epóxidos.

5.1 Objetivos particulares

1. Síntesis y caracterización de la fase líquido iónico cloruro de tri-etoxi-propilsilano imidazolio (SILP_Cl) y su capacidad para inmovilizar al complejo de cobalto [Co(salfen)^{tBu}](OAc)].
2. Evaluación catalítica de los materiales SILP_Cl y [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl] en la reacción de cicloadición de óxido de propileno/CO₂.

6. Resultados y discusión

El catalizador SILP_Cl se sintetizó en 2 etapas: la síntesis de la sílice y su funcionalización. La sílice mesoporosa SBA-15 se sintetizó de acuerdo a metodologías descritas en la literatura.⁴⁷ Posteriormente la SBA-15 se funcionalizó empleando metodologías descritas en la literatura bajo atmósfera inerte de nitrógeno empleando el líquido iónico cloruro de tri-etoxi-propilsilano y el compuesto orgánico 1-metilimidazol (Figura 16). Finalmente se le realizó un lavado Soxhlet al material empleando etanol.^{48,49}

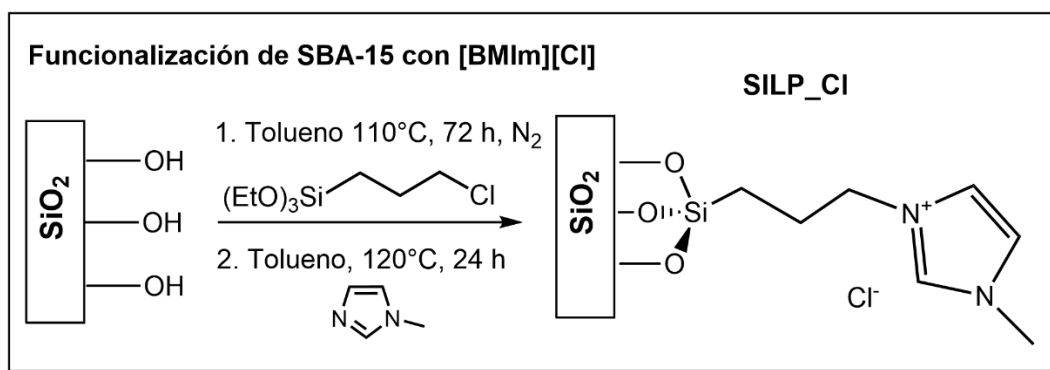


Figura 16. Esquema de síntesis del catalizador SILP_Cl.

El catalizador [BMIm][Cl]@SILP_Cl se sintetizó bajo atmósfera inerte de nitrógeno empleando 100 mg del material SILP_Cl y 122 mg del líquido iónico [BMIm][Cl].

Con el fin de obtener un sistema catalítico que incorporara al compuesto $[\text{Co}(\text{salfen}^{\text{tBu}})(\text{OAc})]$ (Figura 17), se sintetizó el material $[\text{Co}(\text{salfen})]@\text{SILP_Cl}+[\text{BMIm}][\text{Cl}]$ utilizando 500 mg de SILP_Cl y 2.8 mg del compuesto $[\text{Co}(\text{salfen}^{\text{tBu}})(\text{OAc})]$ estabilizado en 53.36 mg del líquido iónico $[\text{BMIm}][\text{Cl}]$ esperando obtener un material con 0.050% en masa de cobalto.

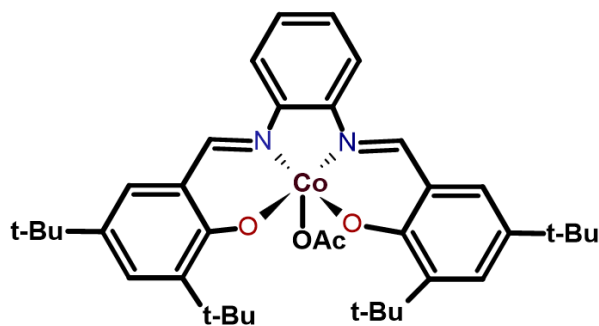


Figura 17. Estructura del compuesto metálico $[\text{Co}(\text{salfen}^{\text{tBu}})(\text{OAc})]$.

Los materiales obtenidos se caracterizaron por medio del análisis de termogravimetría (TGA), la cual es una técnica para caracterizar materiales que se basa en la cuantificación de la pérdida de masa de un material cuando se somete a un determinado programa de temperatura. De esta forma se obtiene el porcentaje de pérdida de masa debido a la humedad, descomposición del material o pérdida de disolvente.

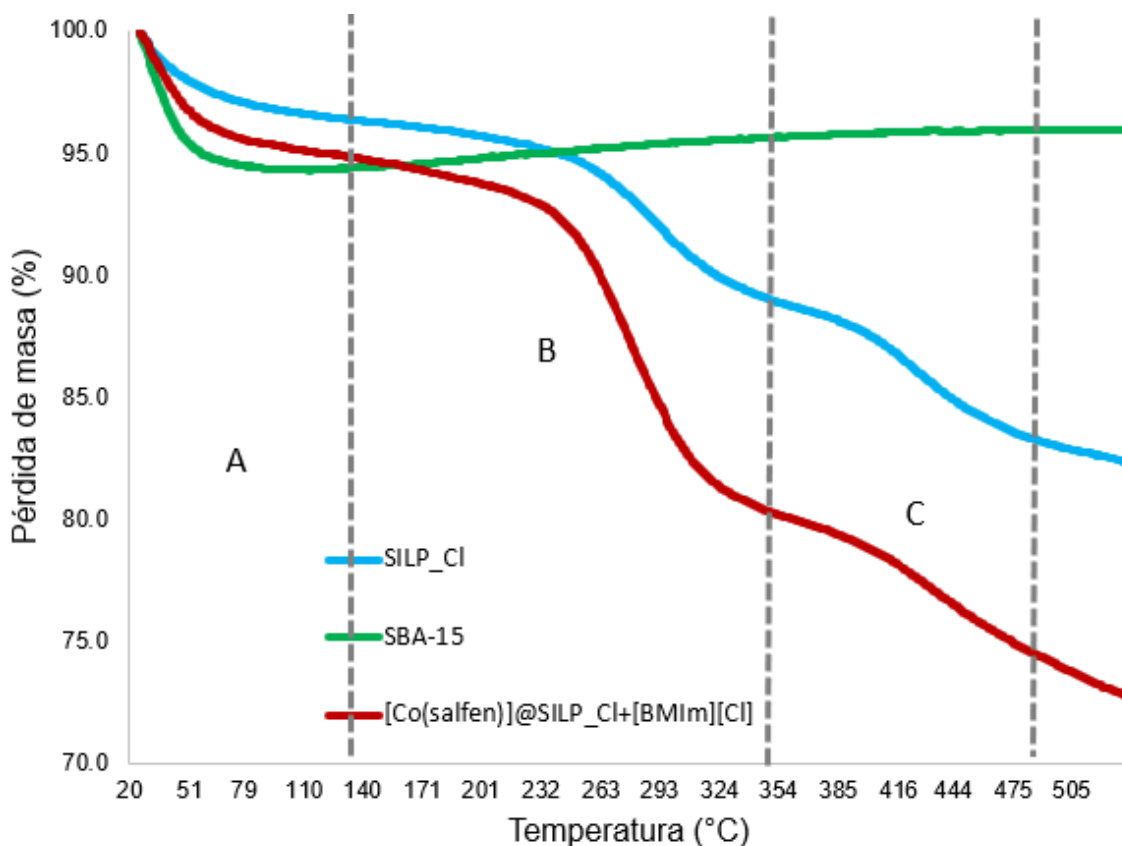


Figura 18. Análisis de TGA de los catalizadores.

En la Tabla 4 se muestran las pérdidas orgánicas correspondientes al líquido iónico y al disolvente de los materiales SILP_Cl, SBA-15, y [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl].

Tabla 4. Porcentajes de pérdida orgánica de los diferentes materiales sintetizados.

	SILP_Cl	SBA-15	[Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl]
Porcentaje de pérdida orgánica total (%)	16	6	25

Los materiales SILP_Cl y [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl] presentan 3 cambios de pendiente como se puede observar en las secciones A, B y C de la Figura 18. El

primer cambio de pendiente para los 2 materiales se observa en el intervalo de temperatura de 20 °C a 140 °C (**sección A**) y se atribuye a la pérdida de agua y disolvente fisiorbidos en los poros de los catalizadores.^{34,50,51}

El segundo cambio de pendiente para los 2 catalizadores se encuentra en el intervalo de temperatura de 140 °C a 360 °C (**sección B**) y se relaciona con la pérdida de masa orgánica proveniente del líquido iónico.^{34,50}

El último punto de inflexión para los 2 catalizadores se ubica en el intervalo de temperatura de 360 °C a 505 °C (**sección C**), el cual se atribuye a la descomposición térmica del líquido iónico.^{34,50}

Específicamente para el catalizador [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl] las pérdidas de masa orgánica que se muestran en la sección A y B también se atribuyen a la masa orgánica proveniente del ligante sulfénico.

Por último, la SBA-15 presenta un único cambio de pendiente en el intervalo de temperatura de 20 °C a 140 °C (**sección A**), el cual se atribuye a la pérdida de masa debido a la deshidratación del material.⁵¹

Es importante determinar la concentración de líquido iónico presente en el catalizador, por lo cual el catalizador SILP_Cl se caracterizó mediante Análisis Elemental (AE).

Los porcentajes teóricos de C, N e H para el catalizador SILP_Cl (Tabla 5) se calcularon considerando la pérdida de masa orgánica del 16 %, determinada previamente mediante TGA.

A través de AE se obtuvieron los porcentajes de C, N e H, como se puede observar en la Tabla 5. Estos porcentajes, concuerdan con los estimados mediante TGA. Por lo tanto, es posible comparar los resultados obtenidos mediante ambas técnicas.⁵¹

Tabla 5. Comparación del porcentaje teórico de N, C e H y los obtenidos mediante la técnica AE para el catalizador SILP_Cl.

Elemento	Teórico (%)	AE (%)
C	7.00	7.92
N	2.33	2.53
H	1.00	1.66

Para determinar la cantidad de Co presente en el catalizador [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl] se empleó la técnica MP-AES. Esta técnica, mediante el uso de plasma inducido por microondas, permite medir la concentración del cobalto en la muestra.³⁰

La cantidad de cobalto encontrada en el catalizador mediante esta técnica fue de 560.61 $\mu\text{g/g}$. Este análisis confirmó la presencia de cobalto detectada en el análisis EDX empleado en SEM.

Como se muestra en la Tabla 6, la cantidad de cobalto obtenida por MP-AES es muy similar a la cantidad de cobalto esperada (añadida experimentalmente), por lo que se puede decir que el líquido iónico estabilizó de manera eficiente al compuesto de cobalto obteniendo un catalizador con 0.0503 % en masa de cobalto.

Tabla 6. Determinación de la cantidad de cobalto presente en el catalizador [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl].

Cantidad de Co esperada (mmol)	Cantidad de Co obtenida mediante MP-AES (mmol)
0.000176	0.000221

Los materiales obtenidos se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), dicha técnica permite estimar la morfología y el tamaño de los materiales. A su vez, se empleó la técnica de análisis EDX para determinar su composición.

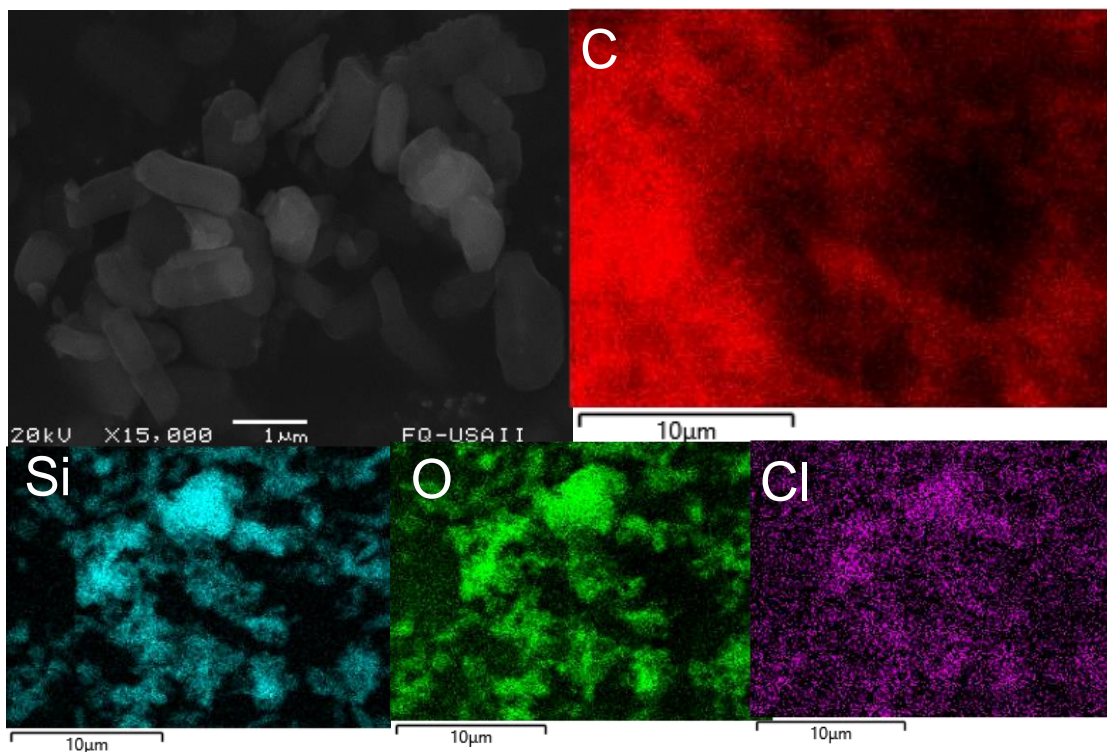


Figura 19. Micrografía de SEM con mapeo de elementos por EDX para SILP_Cl

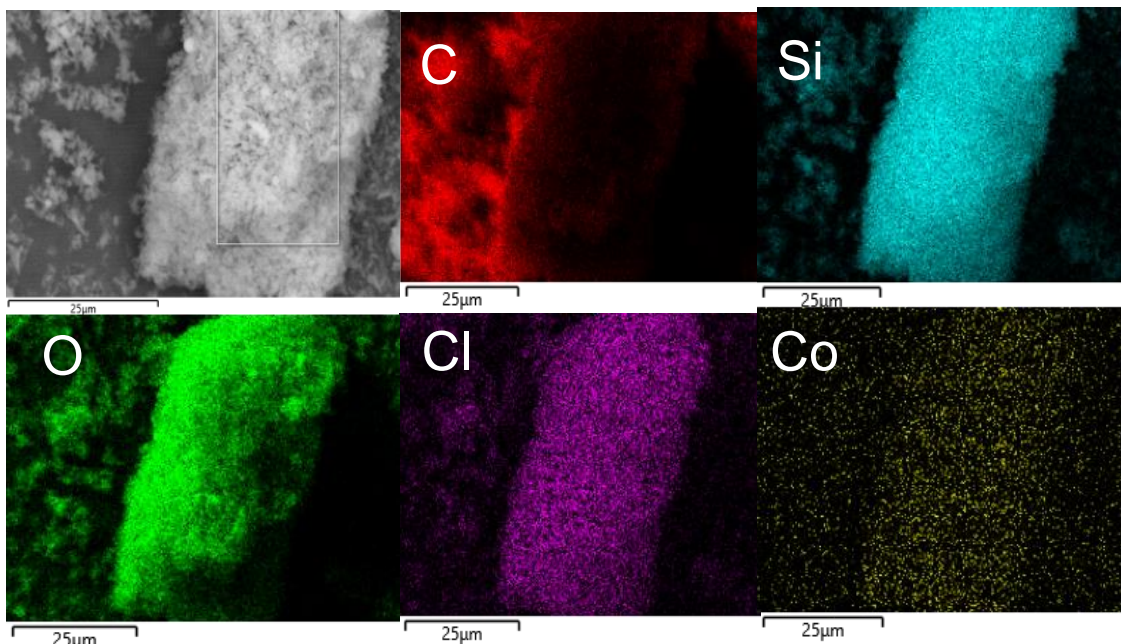


Figura 20. Micrografía de SEM con mapeo de elementos por EDX para $[\text{Co}(\text{salfen})]@\text{SILP_Cl}+[\text{BMIm}][\text{Cl}]$.

En las Figuras 19 y 20 se muestran las micrográficas y el mapeo EDX de SILP_Cl y $[\text{Co}(\text{salfen})]@\text{SILP_Cl}+[\text{BMIm}][\text{Cl}]$ respectivamente, donde se puede observar que los materiales están conformados por partículas micrométricas que presentan una morfología cilíndrica (worm-like).⁴⁷ La presencia de O y Si en ambos materiales, es debida a la sílice (SiO_2). Por otro lado, se detectó la presencia de Cl^- en las zonas donde hay Si en los catalizadores SILP_Cl y $[\text{Co}(\text{salfen})]@\text{SILP_Cl}+[\text{BMIm}][\text{Cl}]$, lo cual indica que el líquido iónico se encuentra covalentemente unido a la sílice.

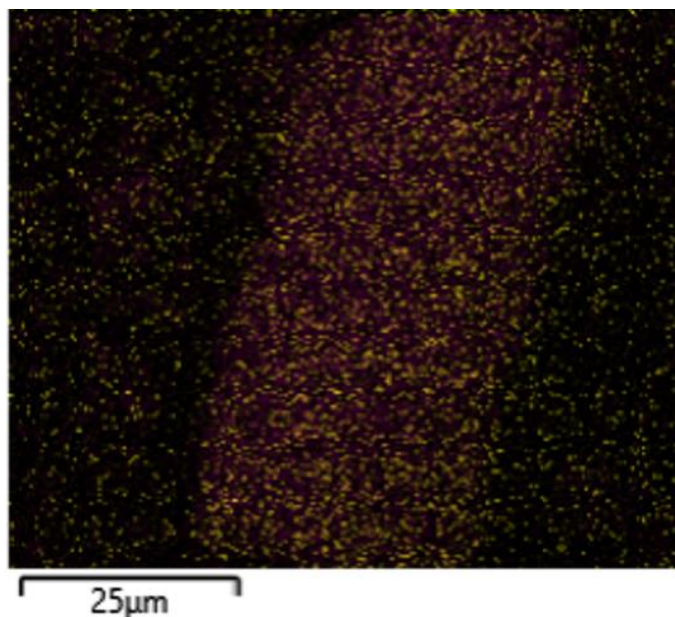


Figura 21. Superposición de análisis EDX de Co y Cl⁻ para [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl].

Además, mediante EDX también se detectó cualitativamente la presencia de Co en las zonas donde hay Si y Cl⁻ en el catalizador [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl], indicando que el cobalto se encuentra inmovilizado en el líquido iónico que se encuentra en la sílice.

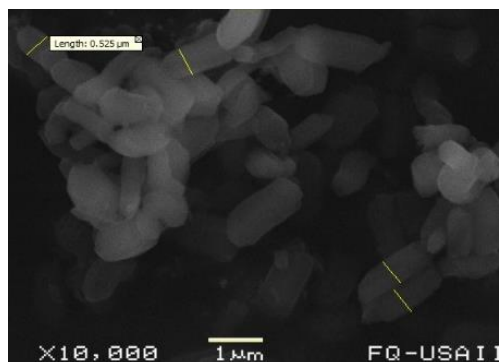
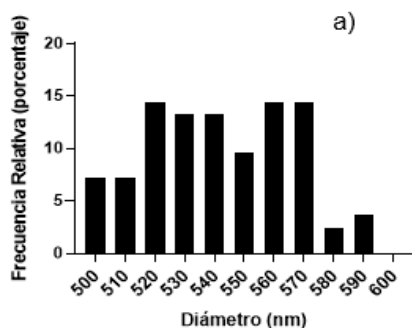
Sin embargo, en la Figura 21 se observa que el cobalto también se encuentra en zonas donde no hay presencia de Cl⁻, lo que podría indicar que parte del cobalto se encuentra disperso en el material.

Mediante SEM también fue posible obtener mediciones de tamaño de partícula de los materiales SBA-15, SILP_Cl y [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl] los cuales se enlistan en la Tabla 7.⁵²

Tabla 7. Tamaños de partícula promedio de los materiales SILP_CI, [Co(salfen)]@SILP_CI+[BMIm][Cl] y SBA-15 determinado por SEM.

Entrada	Materiales	Tamaño de partícula (nm)
1	SBA-15	533 ± 26
2	SILP_CI	542 ± 24
3	[Co(salfen)]@SILP_CI+[BMIm][Cl]	533 ± 30

Histograma de tamaño de partículas de SILP_CI



Histograma de tamaño de partículas de SBA-15

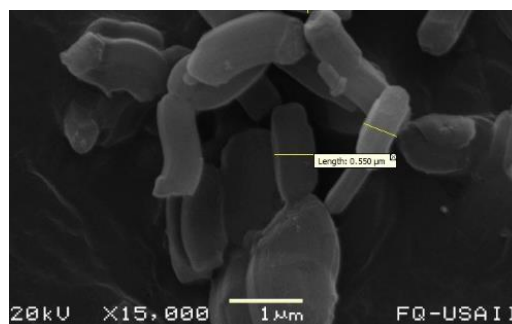
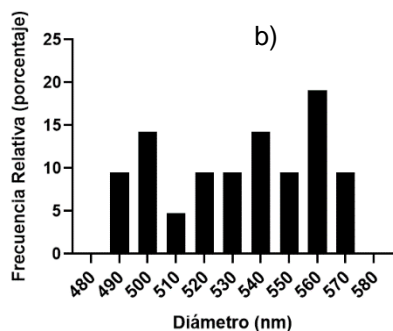


Figura 22. Gráficas de distribución de tamaño de partícula de SILP_CI y SBA-15. a) SILP_CI b) SBA-15 considerando 100 partículas.

Se determinó la distribución de tamaño de partículas para SILP_CI (Figura 22, a) y se comparó con la distribución de tamaño de partículas de la SBA-15 (Figura 22, b).

En la Figura 22a se pueden distinguir 3 máximos: 520 nm, 560 nm y 570 nm, mientras que en la Figura 22b solo se observa un máximo en 560 nm. Es relevante mencionar que es deseable tener partículas con un tamaño homogéneo, ya que de esa manera se puede tener una muestra homogénea del catalizador.

La presencia de múltiples máximos se puede atribuir a la técnica empleada para dispersar la muestra y efectuar el análisis. En consecuencia, se puede concluir que la funcionalización no modifica el tamaño de partícula.

Adicionalmente, se observó que las mediciones obtenidas mediante esta técnica son consistentes con las que se encuentran reportadas en la literatura en relación a líquidos iónicos funcionalizados en sílice.²⁵

Mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), se determinó el diámetro de poro y ancho de pared de los materiales SBA-15 y SILP_CI. A través de este análisis, se obtuvieron las micrografías mostradas en las Figuras 23 y 24, a partir de las cuales se extrajeron los valores que se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Promedio de mediciones de diámetro de poro y ancho de pared para SBA_15 y SILP_CI.

Material	Diámetro de poro (nm)	Ancho de pared (nm)
SBA-15	7.9	3.8
SILP_CI	5.4	3.5

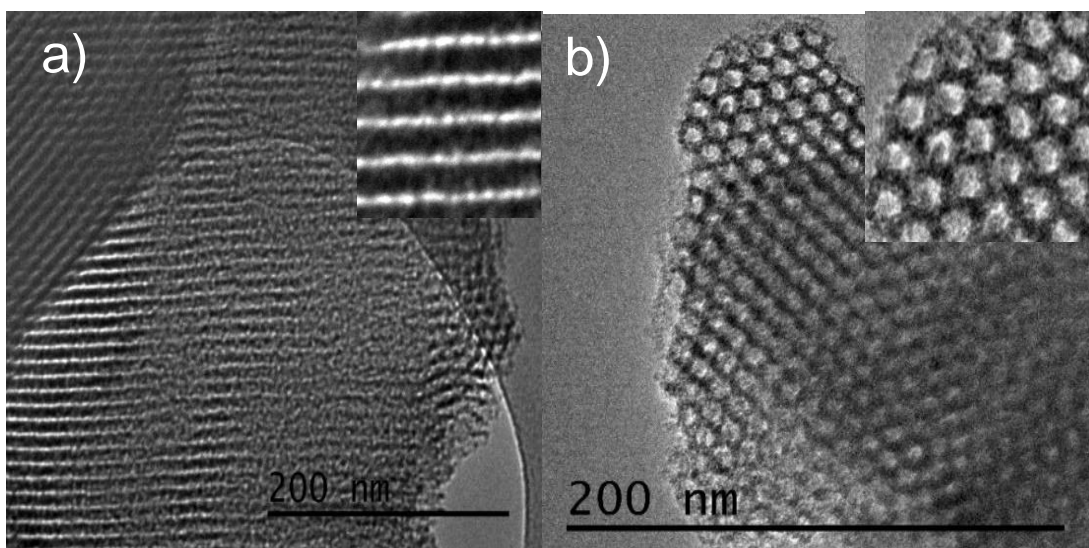


Figura 23. Micrografías de TEM de SBA-15. a) pared b) poros.

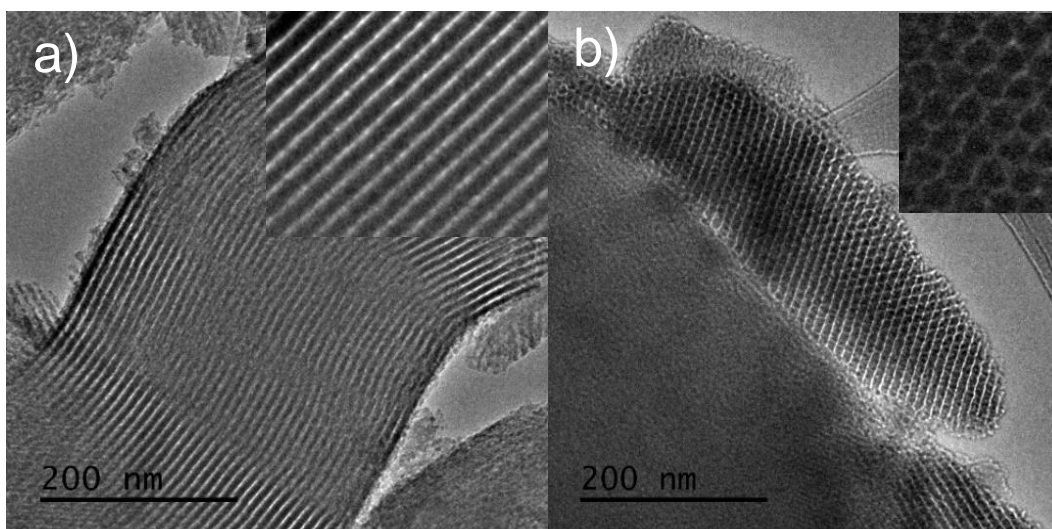


Figura 24. Micrografías de TEM de SILP_Cl. a) pared b) poros.

De acuerdo con los valores mostrados en la Tabla 8 se observa que el diámetro de poro para SBA-15 es 7.9 nm, mientras que el diámetro de poro para SILP_Cl es de 5.4 nm. Esto sugiere una reducción en el tamaño de los poros, la cual se atribuye a la funcionalización de la sílice con el líquido iónico cloruro de 1-(tri-etoxi-propilsilano)-3-metilimidazolio. Sin embargo, de acuerdo con las micrografías

obtenidas por esta técnica (Figura 23 y 24), se puede inferir que la funcionalización no modificó la estructura de la sílice.

Según los resultados previamente publicados en otros sistemas semejantes, se propone que el líquido iónico se encuentra en la superficie exterior y dentro de los poros del material. Por lo tanto, se plantea que este mismo fenómeno ocurre en este sistema.³⁴

Las propiedades texturales de los materiales obtenidos se caracterizaron por medio de isothermas de adsorción de nitrógeno (N₂) mediante la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (BET). En contraste con la quimisorción, en la cual los átomos o moléculas de una sustancia se unen a una superficie sólida mediante enlaces químicos, la fisisorción permite determinar la porosidad del material a través de la adsorción y desorción de N₂ debida a fuerzas de Van der Waals.

En la Figura 25 se presenta el análisis de fisisorción de N₂ a 77 K de los materiales SBA-15, SILP_Cl y [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl], dichas isothermas se pueden clasificar como isothermas de tipo IV, las cuales se caracterizan por formar una curva de histéresis correspondiente a materiales mesoporosos.^{51,53}

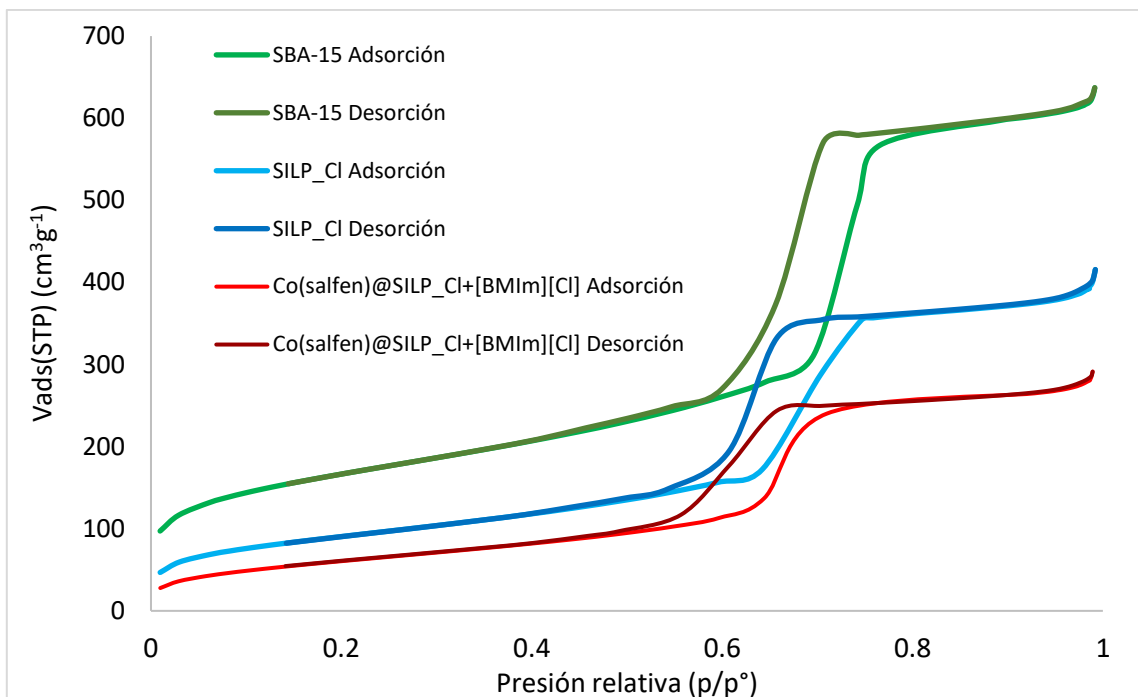


Figura 25. Isothermas de adsorción-desorción de SBA-15, SILP_Cl y [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl].

Se puede observar que SBA-15 presenta una mayor fisisorción comparada con los catalizadores SILP_Cl y [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl]. Esto indica, de acuerdo con resultados publicados en la literatura en sistemas semejantes,⁵¹ que el líquido iónico cloruro de 1-(tri-etoxi-propilsilano)-3-metilimidazolio y el complejo [Co(salfen^{tBu})(OAc)] se incorporaron en la superficie de la sílice. Es importante destacar que no hay cambios en la forma de la isoterma de adsorción de SILP_Cl y [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl] con respecto a SBA-15.

La fisisorción de N₂ también permitió determinar el diámetro de poro, como se muestra en la Figura 26 y en la Tabla 9, así como el área superficial de los materiales que se muestran en la misma tabla.

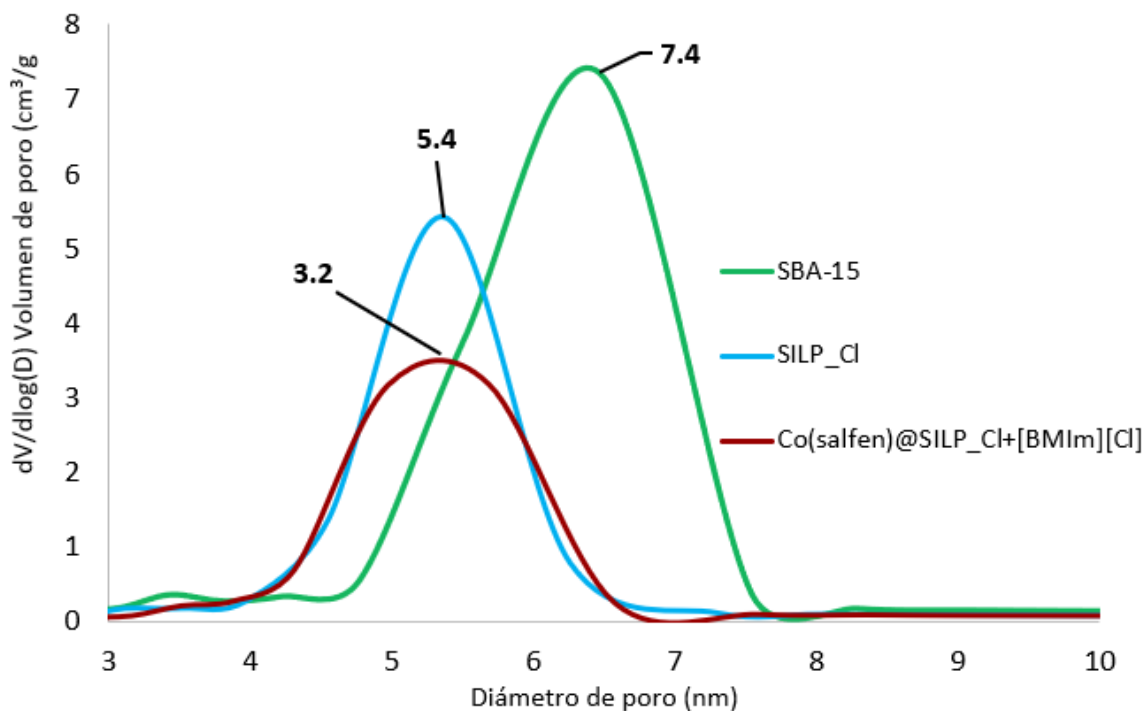


Figura 26. Diámetros de poro de SBA-15, SILP_Cl y [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl].

En la Tabla 9 se presentan los diámetros de poro y las áreas superficiales de los materiales sintetizados los cuales fueron determinados mediante el método BJH (Barrett-Joyner-Halenda). Se puede observar que el área superficial y el diámetro de poro de los catalizadores SILP_Cl y [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl] son menores en comparación con la SBA-15 sintetizada.

Tabla 9. Área superficial y diámetro de poro obtenidos mediante BET.

Material	Área superficial (m ² /g)	Diámetro de poro (nm)
SBA-15	598	7.4
SILP_Cl	331	5.4
[Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl]	227	3.2

Los diámetros de poro obtenidos mediante BET son similares a los obtenidos mediante TEM lo que valida las mediciones realizadas.

En el catalizador SILP_CI, se puede observar una reducción en el diámetro de poro, como se muestra en la Figura 26. Asimismo, en el catalizador [Co(salfen)]@SILP_CI+[BMIm][Cl] también se observa una disminución en el diámetro de poro. En ambos catalizadores, esta reducción se atribuye a la ocupación de los poros por los precursores catalíticos descritos en sus respectivas síntesis.⁵⁰

En los catalizadores SILP_CI y [Co(salfen)]@SILP_CI+[BMIm][Cl], el área superficial se ve drásticamente disminuida con respecto al valor obtenido para SBA-15 de 598 m²/g. De acuerdo con lo reportado previamente en la literatura en sistemas semejantes, esta disminución se atribuye al anclaje del líquido a la superficie de la sílice.⁵¹

Evaluación catalítica de los catalizadores SILP_CI y [Co(salfen)]@SILP_CI+[BMIm][Cl] para la transformación de óxido de propileno (OP)/CO₂ a carbonato cíclico de propileno (CC).

A continuación, se presentan los resultados obtenidos de los distintos estudios catalíticos haciendo uso de los catalizadores sintetizados SILP_CI y [Co(salfen)]@SILP_CI+[BMIm][Cl] en la reacción de cicloadición OP/CO₂ para la formación de carbonato de propileno (CC) y policarbonato de propileno (PC), los resultados se encuentran en las tablas 10 y 11.

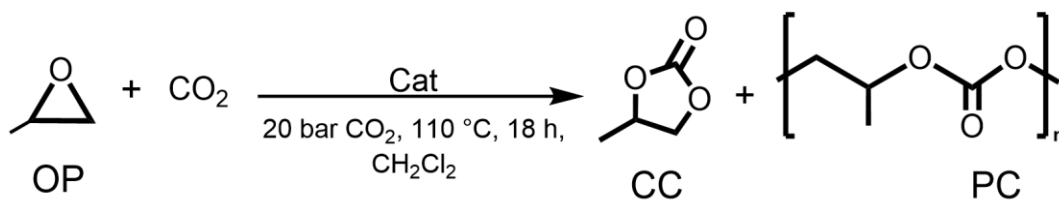


Tabla 10. Transformación catalítica de OP/CO₂ a carbonato de propileno (CC) empleando diclorometano como disolvente.

Entrada	Sistema catalítico	Líq. iónico (mmol)	Líq. iónico (mol%)	Co (mmol)	Co (mol%)	Rendimiento ^a CC(%)	TON ^b	TOF
1	SBA-15	/	/	/	/	0	0	0
2	[BMIm][Cl]	0.05	1.94	/	/	20	10	0.5
3	[BMIm][Cl] + [Co(salfen)]	0.05	1.94	0.05	1.94	79	20	1.1
4	SILP_Cl	0.006 ^c	0.23	/	/	60	257	14.3
5	[BMIm][Cl]@SILP_Cl ^d	0.073	2.84	/	/	30	11	0.6
6	[Co(salfen)]@SILP_Cl + [BMIm][Cl]	0.018	0.70	0.00017	0.008	78	110	6.1

Condiciones de reacción: OP (0.18 mL, 2.57 mmol), catalizador (23.30 mg), diclorometano (5 mL).

^aRendimiento determinado por RMN ¹H. ^bTON calculado respecto a mmol de Co y mmol de liq.iónico.

^cComposición estimada respecto al resultado de TGA y AE. ^dCantidad de catalizador (2.55 mg).

Los sistemas catalíticos estudiados en la Tabla 10, son altamente selectivos a la formación de carbonato de propileno. El TON obtenido empleando el líquido iónico [BMIm][Cl] (Tabla 10, entrada 2) es muy bajo, esto podría atribuirse a que la interacción puente de hidrógeno que existe entre el catión imidazolio y el oxígeno del epóxido, no es lo suficientemente fuerte para polarizar el enlace C-O del epóxido y favorecer su apertura.

Si comparamos el [BMIm][Cl] (Tabla 10, entrada 2) con el SILP_Cl (Tabla 10, entrada 4), se observa que el TON se multiplica por casi 26. Se propone que esto es debido a las interacciones por puentes de hidrógeno entre los hidroxilos presentes en la superficie de la sílice y el oxígeno del epóxido, favoreciendo la

apertura del anillo del epóxido, mejorando notablemente la conversión hacia el carbonato cíclico de propileno.

Debido a esto, se propone que cuando el líquido iónico está inmovilizado en la sílice, la interacción entre el soporte y el epóxido es tan relevante, que es la responsable del aumento tan significativo del TON de la reacción.

Sin embargo, al soportar más líquido iónico en la sílice (Tabla 10, entrada 5) se pierde considerablemente esa interacción de los hidroxilos de la sílice con el epóxido, por lo que el TON baja a más de la mitad comparado con el TON obtenido empleando SILP_Cl (Tabla 10, entrada 4).

No obstante, al inmovilizar el compuesto $[\text{Co}(\text{salfen}^{\text{iBu}})(\text{OAc})]$ (**[Co(salfen)]**) en el líquido iónico [BMIm][Cl] que a su vez se encuentra inmovilizado en la sílice (Tabla 10, entrada 6), el TON incrementa a 110. Se infiere que el incremento del TON se debe a la coordinación del centro metálico con el oxígeno del epóxido lo que favorece la apertura del anillo del epóxido, promoviendo la inserción de la molécula de CO_2 y de esta manera la formación del carbonato cíclico de propileno.

Sin embargo, la interacción del metal con el epóxido no favorece tanto la apertura del epóxido como la interacción de la sílice con el epóxido, por lo que el TON no se ve significativamente aumentado.

Tabla 11. Transformación catalítica de OP/CO₂ a carbonato de propileno (CC) en ausencia de disolvente.

Entrada	Sistema catalítico	t (h)	T (°C)	Rendimiento CC(%)	TON ^a	TOF
1 ^b	SILP_Cl	18	110	67	7978	443
2 ^c	[Co(salfen)] + TBAB + Sílice/PEI	2	100	38	190	95
3	[Co(salfen)]@SILP_Cl + [BMIm][Cl]	2	110	5	197	99
4	[Co(salfen)]@SILP_Cl + [BMIm][Cl]	18	50	1	53	2.9
5	[Co(salfen)]@SILP_Cl + [BMIm][Cl]	18	110	45	1769	98

Condiciones de reacción: OP (5 mL, 71.45 mmol), catalizador (23.30 mg, 0.018 mmol de liq. iónico y 0.00017 mmol de Co). ^aTON calculado respecto a mmol de liq.iónico y mmol de Co. ^bCatalizador (23.30 mg, 0.006 mmol de liq. iónico). ^cReacción catalítica extraída de la literatura.⁵⁴

En ausencia de disolvente (Tabla 11, entrada 1) se observa que el TON y el TOF incrementan significativamente. Si comparamos el TON y TOF obtenidos con SILP_Cl cuando la reacción se lleva a cabo con disolvente (Tabla 10, entrada 4) con el obtenido con el mismo catalizador, en ausencia de disolvente (Tabla 11, entrada 1), se observa que los valores de TON y TOF se multiplican por 31 veces. Esto se infiere que puede deberse a que en ausencia de disolvente hay más disponibilidad de poros en la sílice, lo que aumenta la difusión de los reactivos hacia los sitios activos del catalizador favoreciendo la formación de carbonato de propileno.

El valor de TOF del sistema catalítico SILP_Cl (Tabla 11, entrada 1) es casi 5 veces mayor que el TOF obtenido cuando se emplea como catalizador el compuesto de cobalto [Co(salfen)] utilizando TBAB como cocatalizador en presencia de sílice PEI (Tabla 11, entrada 2). Este resultado es relevante, ya que sugiere que la sinergia que existe para activar el anillo del epóxido mediante interacciones por puente de hidrógeno entre el oxígeno del óxido de propileno con los grupos Si-OH y estas

mismas interacciones con el H del catión imidazol del líquido iónico, favorecen de una manera más eficiente la formación de carbonato de propileno en comparación con el uso de un metal de transición para activar el anillo del epóxido.

Adicionalmente una ventaja de emplear el sistema catalítico SILP_Cl (entrada 2 Tabla 11) en esta reacción es que no se requiere agregar una sustancia adicional que actúe como cocatalizador, como en el caso de la entrada 2 de la Tabla 11 donde se adiciona el TBAB.

Se intentó favorecer la formación de policarbonato de propileno al disminuir la temperatura de la reacción; (Tabla 11, entrada 4) no obstante, no se observó dicha formación. Por lo tanto, se sugiere que el catalizador [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl] es altamente selectivo a la formación de carbonato cíclico. Esto es de gran relevancia, ya que es una característica que se busca en un catalizador.

Si se compara el TON obtenido con catalizador [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl] en presencia (Tabla 10, entrada 6) y en ausencia (Tabla 11, entrada 5) de disolvente, se puede observar que el TON se multiplica por 16. Por lo que en ausencia de disolvente el catalizador es más activo, efecto que también se puede observar en SILP_Cl (Tabla 11, entrada 1).

Finalmente, el empleo de los catalizadores SILP_Cl y [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl] en ausencia de disolvente ofrece 3 ventajas principales: aumenta la actividad catalítica de los catalizadores, evita la generación de desechos y elimina la exposición a sustancias cancerígenas como el

diclorometano.

7. Conclusiones

Se sintetizaron con éxito dos sistemas catalíticos, SILP_Cl y [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl]. Ambos sistemas son materiales homogéneos que se caracterizaron utilizando las técnicas: TGA, SEM, TEM, MPA-ES, AE y fisisorción de N₂.

Se determinó mediante el análisis BET que la sílice funcionalizada no perdió su mesoporosidad, aunque su área superficial disminuyó a 331 m²/g. Además, se determinó que la sílice funcionalizada pudo estabilizar al complejo de cobalto [Co(salfen^{tBu})(OAc)] sin perder su estructura mesoporosa, pero si con una disminución de su área superficial a 227 m²/g.

Se obtuvieron dos sistemas catalíticos altamente selectivos a la formación de carbonato de propileno, con un TOF de 443 empleando el catalizador SILP_Cl un TOF de 99 empleando el sistema [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl].

Dichos sistemas demostraron catalizar la reacción de cicloadición de CO₂ y óxido de propileno sin necesidad de emplear un co-catalizador, lo que los hace sistemas catalíticos atractivos.

Con base en los resultados de las pruebas catalíticas, se determinó que el sistema catalítico más eficaz es SILP_Cl. Se infiere que su actividad catalítica proviene de la interacción por puente de hidrógeno entre el oxígeno del epóxido con los grupos Si-OH presentes en la sílice y con el catión imidazolio, así como de que la disponibilidad del ión Cl⁻ proveniente del líquido iónico para actuar como nucleófilo.

Adicionalmente, es importante señalar que el éxito del catalizador [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl] proviene de la sinergia que existe entre los grupos Si-OH presentes en la sílice, la disponibilidad del ión Cl⁻ proveniente del líquido iónico y la pequeña cantidad de cobalto estabilizada en el líquido iónico que actúa como ácido de Lewis. El conjunto de estos 3 factores, favorece selectivamente la formación de carbonato de propileno.

Las perspectivas de este trabajo son:

- 1) Realizar pruebas de reciclaje de los catalizadores [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl] y SILP_Cl para evaluar la capacidad de ambos catalizadores para mantener su actividad catalítica durante múltiples ciclos de uso.
- 2) Determinar si hay lixiviación de cobalto cuando se utiliza el catalizador [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl].
- 3) Explorar el efecto del intercambio del anión Cl⁻ en el catalizador SILP_Cl en la conversión hacia carbonato de propileno en la reacción de cicloadición de CO₂ y óxido de propileno.
- 4) Explorar la actividad catalítica de los catalizadores SILP_Cl y [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl] en la transformación de otros epóxidos hacia carbonatos empleando CO₂.

8. Sección experimental

Equipos empleados para el análisis de los productos obtenidos

Los análisis de los compuestos sintetizados fueron realizados en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAI).

La termogravimetría (TGA) se realizó utilizando un equipo TGA 4000, marca 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°C . Todos los análisis fueron realizados en atmósfera controlada de aire.

Los análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se realizaron en un equipo JEOLJSM-5910 de alto vacío, con una resolución de 3.0nmHV , una amplificación de 18X - 300000X , un microanálisis (EDX) Oxford Aztec 100, y un cañón termoiónico W.

Los análisis elementales fueron realizados en un equipo marca Perkin-Elmer, modelo 2400 Serie II CHNS/O.

Los análisis de espectroscopia atómica se realizaron en un espectrómetro de emisión atómica con plasma generado por microondas (MP-AES), en un equipo MP-AES 420, marca Agilent. La muestra se trató en un horno de microondas marca Anton Paar, modelo MULTIWAVE PRO, empleando ácido nítrico al 65%.

Los análisis de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se realizaron en un equipo JEOL JEM-2010, con una resolución de 0.19nm , una amplificación de $\text{X}1000$ - $\text{X}1500\text{k}$, un microanálisis (EDX) Oxford ISIS, y un cañón termoiónico LaB6.

El análisis del producto sintetizado (carbonato de propileno) se realizó utilizando un espectrómetro marca Varian modelo VNMR5, a 9.4T (400MHz). Todos los desplazamientos químicos (δ ,ppm) se referenciaron con la señal residual del disolvente deuterado empleado.

El análisis de adsorción y desorción de nitrógeno se realizó empleando la ecuación de BET a partir de la adsorción de nitrógeno líquido a 77 K utilizando un analizador de área superficial y tamaño de poro marca "Quantachrome Instruments", modelo NOVA 2200e.

Las reacciones de cicloadición óxido de propileno/ CO_2 fueron llevadas a cabo en un reactor de acero inoxidable marca Parr, serie 5500, equipado con vasos de teflón de 25mL y un controlador de temperatura modelo 4848. Además, se utilizó un tanque de CO_2 de grado cromatográfico con una pureza del 99.998%.

Síntesis de sílice SBA-15

En un matraz bola se adicionaron 24 g de Pluronic P-123 y se disolvieron en 180 g de agua, posteriormente se adicionaron 680 g de HCl 2M con agitación y se añadieron 60 g de tetraetil ortosilicato (TEOS). La reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente por 24h. Transcurrido el tiempo la reacción se calentó a 100°C en un baño de aceite sin agitación durante 24 h. Una vez transcurridas las 24 h se decantó la sílice de la mezcla de reacción sin emplear centrifuga, se realizaron dos lavados con agua desionizada y se centrifugó a 8300 RPM, 5 minutos a 7°C, después se dejó secar en la campana de extracción 24 h y se calcinó a 500 °C empleando una rampa de temperatura de 62.5 °C por hora hasta completar 8 horas para obtener la máxima cantidad de poros disponibles, y finalmente se dejó a

150°C otras 8 horas.⁴⁷ Posteriormente, la muestra contenía impurezas por lo que se repitió la calcinación en mufla por 8 h a 500°C.⁵⁶

Activación de SBA-15

Con el fin de aumentar la concentración de los grupos Si-OH presentes en la sílica y como consecuencia, aumentar la cantidad de líquido iónico soportado en la sílica se realizó la activación de la misma. En un matraz bola se adicionaron 5 g de SBA-15 y se suspendieron en 60 mL de HCl 6M, se calentó en un baño de aceite utilizando una trampa de NaOH por 6 h a 110°C. Concluidas las 6 horas se filtró la sílica y se lavó con agua destilada hasta que el pH del filtrado fuera neutro, posteriormente se secó a presión reducida por 12 horas a 120°C.⁵⁵

Síntesis de líquidos iónicos

Síntesis de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIm] [Cl]

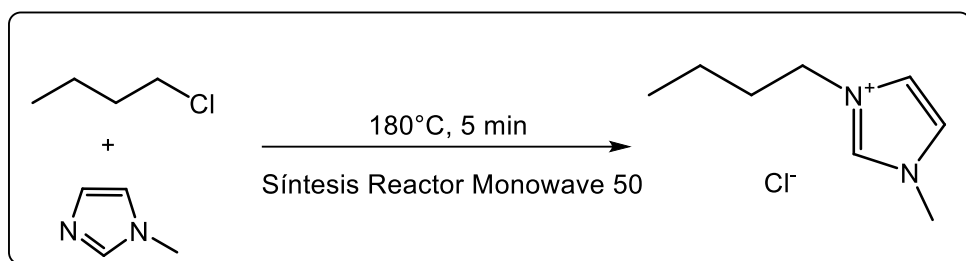
Metodología tradicional

En un matraz Schlenk de 25 mL se colocaron 1-clorobutano (7.2 mL, 68.9 mmol) y N-metilimidazolio (4.6 mL, 57.7 mmol). Posteriormente se calentó bajo atmósfera inerte a 85°C durante 48 h. Una vez finalizadas las 48 h se hicieron 4 lavados con éter anhidro utilizando una cánula y se secó en la línea de vacío a 80 °C durante 12 h.⁵⁶

¹H RMN (CDCl₃, 600 MHz) δ10.31 (s, 1H), δ7.58 (s, 1H), δ7.42 (s, 1H), δ4.22 (t, 2H), δ4.00 (s, 3H), δ1.78 (q, 2H), δ1.25 (hex, 2H), δ0.83 (t, 3H).

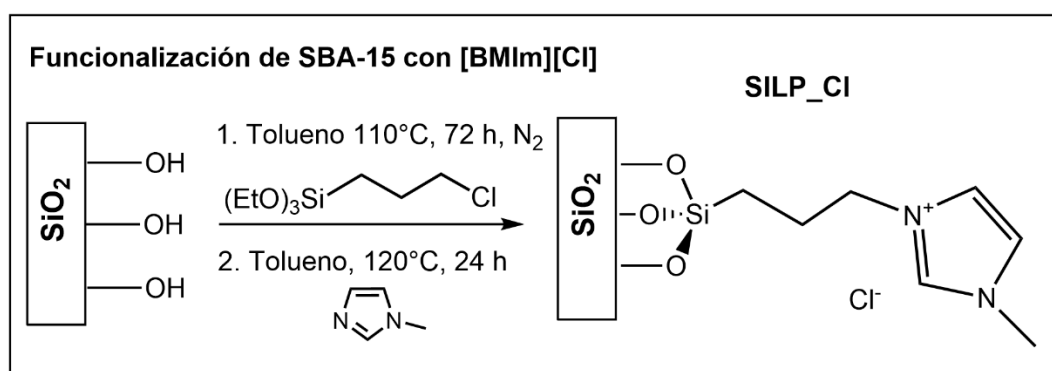
Por medio de RMN ^1H se determinó que aún había N-metilimidazolio sin reaccionar por lo que se agregó un exceso de 1-clorobutano y se dejó reaccionar 48 h a reflujo de 85°C . Se repitió la metodología de extracción.

Metodología empleando Monowave 50



Se realizó una nueva ruta de síntesis del líquido iónico empleando el equipo Anton Paar-Monowave 50. En un tubo para Monowave 50 equipado con una barra de agitación, se colocaron 1-clorobutano (2.62 mL, 25.07 mmol) y N-metilimidazolio (1 mL, 12.54 mmol). Se programó la reacción a 180°C durante 5 minutos y se aisló el producto como un líquido viscoso de color ámbar sin mayor purificación. Rendimiento: 99%

Síntesis del catalizador SILP-Cl



En un matraz Schlenk de 25 mL bajo atmósfera inerte se transfirieron cloruro de tri-etoxi-propilsilano (0.89 mL, 3.56 mmol) y sílice (2g) a un Schlenk bajo flujo de N₂. Una vez terminada la adición se agregaron 20 mL de tolueno anhidro y la

mezcla de reacción se dejó a reflujo de 110°C por 72 h bajo agitación.⁴⁸

Una vez finalizado el tiempo, se quitó el exceso de disolvente empleando N₂ líquido y vacío.

Después de evaporar todo el disolvente a este sistema se le añadieron bajo atmósfera inerte 30 mL de tolueno anhidro y con una jeringa de 3 mL se añadió 1-metilimidazol (1 mL, 12.55 mmol). La mezcla de reacción se dejó a reflujo durante 24 h con agitación. Una vez terminado el tiempo de reacción, el sólido obtenido se filtró empleando vacío y se le hicieron 4 lavados con tolueno, metanol y agua destilada. Se dejó a 60 °C en la línea de vacío una noche. Por último, se le hizo un lavado soxhlet empleando etanol seco durante 24 h y posteriormente se dejó secando el sólido toda la noche empleando el vacío de la línea.⁵⁷

El sólido obtenido se caracterizó por TGA, AE, BET, SEM, EDX y TEM.

Adicional a la síntesis de este catalizador se realizó la síntesis del material [BMIm][Cl]@SILP_Cl la cual se llevó a cabo para comparar la actividad catalítica de dicho material y la de SILP_Cl. Dicha síntesis se hizo siguiendo el siguiente procedimiento.

En un matraz Schlenk de 25 mL se agregó el material SILP_Cl (100 mg) y una disolución de líquido iónico [BMIm][Cl] en diclorometano anhidro 0.095 M (7 mL, 122 mg de [BMIm] [Cl]) bajo atmósfera inerte de nitrógeno. La mezcla de reacción se dejó agitando 15 minutos utilizando un agitador magnético. Al finalizar este tiempo se evaporó el disolvente y el polvo amarillento obtenido se dejó secando toda la noche empleando el vacío de la línea.

Síntesis del catalizador [Co(salfen)]@SILP_Cl+[BMIm][Cl]

En un matraz Schlenk de 50 mL se agregó el compuesto [Co(salfen^{tBu})(OAc)] (2.8 mg, 0.004 mmol), sílica funcionalizada SILP_Cl (500 mg), el líquido iónico [BMIm][Cl] (53.36 mg, 0.322 mmol) y 4 mL de metanol anhidro bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se dejó sonicando 20 minutos empleando un equipo de baño ultrasónico Branson 2510 y posteriormente se dejó agitando vigorosamente toda la noche.⁵⁸ Después se quitó el disolvente empleando N₂ líquido y vacío, el polvo obtenido se dejó secando toda la noche a alto vacío.

Procedimiento general para la reacción de cicloadición OP/CO₂

Las evaluaciones catalíticas se realizaron como se describe a continuación:

Se utilizó un reactor Parr serie 5100 conectado a un controlador 4848. El reactor se cargó con el catalizador a utilizar y se purgó 3 veces mediante ciclos de vacío y CO₂. Posteriormente, de ser necesario se añadieron 5 mL de diclorometano anhidro, el cual se empleó como disolvente, seguido de la cantidad deseada de óxido de propileno (OP), utilizando una jeringa de 6 mL o de 1 mL según el caso.

Luego, se ajustó la presión deseada de CO₂ y se programó la temperatura en el controlador.⁴⁴ Una vez que la mezcla de reacción alcanzó la temperatura deseada, se configuró la agitación en el controlador a 300 rpm y se dejó proceder la reacción por el tiempo deseado. Al concluir el tiempo de reacción, se dejó enfriar al reactor hasta llegar a 20 °C, se despresurizó y se procedió a separar la mezcla de reacción del catalizador.

9. Referencias

- (1) Anastas, P. T., Williamson, T. C. Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment. *ACS Symposium Serie.* **1996**, 626. <https://doi.org/10.1021/bk-1996-0626>.
- (2) National Oceanic and Atmospheric Administration. Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide **2023**. Disponible en: <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>. (12/05/23).
- (3) Chen, Y.; Yu, J.; Yang, Y.; Huo, F.; Li, C. A Continuous Process for Cyclic Carbonate Synthesis from CO₂ Catalyzed by the Ionic Liquid in a Microreactor System: Reaction Kinetics, Mass Transfer, and Process Optimization. *Chemical Engineering Journal* **2023**, *455*, 140670. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140670>.
- (4) Cui, D.; Liu, Y.; Li, Y.; Wang, J.; Liu, F.; Dong, L.; Cheng, W.; Sun, C. Highly Efficient Synthesis of Cyclic Carbonate with CO₂ under Mild Condition Catalyzed by Deep Eutectic Solvents in a Microreactor. *Molecular Catalysis* **2023**, *544*, 113177. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.113177>.
- (5) Mestres, R. Química Sostenible: Naturaleza, fines y ámbito. *Educación Química* **2013**, *24*, 103–112. [https://doi.org/10.1016/S0187-893X\(13\)72503-5](https://doi.org/10.1016/S0187-893X(13)72503-5).
- (6) Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 301–312. <https://doi.org/10.1039/B918763B>.
- (7) Hartley, F. R. Ugo, R., James, B. R. Catalysis by Metal Complexes. *Springer Netherlands: Dordrecht.* **1985**, 6. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-5247-8>.
- (8) Didier Astruc. Organometallic Chemistry and Catalysis. **2007**. *Springer*.
- (9) Leeuwen, P. W. N. M. van. Homogeneous Catalysis: Understanding the Art. *Kluwer Acad. Publ: Dordrecht*, **2004**.
- (10) Zecchina, A., Bordiga, S., Groppo, E. Selective Nanocatalysts and Nanoscience. *Wiley-VCH.* **2011**. <https://doi.org/10.1002/9783527635689.fmatter>.
- (11) Boy Cornils, Wolfgang A. Herrmann. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. *Wiley-VCH.* **2002**, 2.
- (12) Duca, G. Homogeneous Catalysis with Metal Complexes. *Springer.* **2012**, 102. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-24629-6>.
- (13) Anastas, P. T., Crabtree, R. H. Handbook of Green Chemistry. *Wiley-VCH*, **2009**.
- (14) Koel, M. Ionic Liquids in Chemical Analysis. CRC Press: Boca Raton, **2009**.
- (15) Dyson, P. J.; Geldbach, T. J. Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids, Catalysis by metal complexes. *Springer.* **2005**.
- (16) Lei, Z.; Dai, C.; Chen, B. Gas Solubility in Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (2), 1289–1326. <https://doi.org/10.1021/cr300497a>.
- (17) Kadokawa, J. Ionic Liquids. New Aspects for the Future. *InTech*, **2013**. <https://doi.org/10.5772/45605>.
- (18) Borja, D. F. C. Líquidos Iónicos: Métodos de Síntesis y Aplicaciones. **2015**, No. 49.
- (19) Fehrmann, R. Supported Ionic Liquids. *Wiley-VCH.* **2014**.

- (20) Pedro, A. Q.; Coutinho, J. A. P.; Freire, M. G. Immobilization of Ionic Liquids, Types of Materials, and Applications. *Springer*. **2019**. 1–12. https://doi.org/10.1007/978-981-10-6739-6_86-1.
- (21) Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. H.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. Recommendations for the Characterization of Porous Solids. <https://doi.org/10.1515/iupac.66.0925>.
- (22) Pal, N.; Bhaumik, A. Mesoporous Materials: Versatile Supports in Heterogeneous Catalysis for Liquid Phase Catalytic Transformations. *RSC Adv.* **2015**, 5 (31), 24363–24391. <https://doi.org/10.1039/C4RA13077D>.
- (23) El-Nahal, I. M.; Salem, J. K.; Tabasi, N. S.; Hempelmann, R.; Kodeh, F. S. Synthesis and Structural Characterization of ZnO-and CuO-NPs Supported Mesoporous Silica Materials (Hexagonal SBA-15 and Lamellar-SiO₂). *Chemical Physics Letters* **2018**, 691, 211–218. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.11.030>.
- (24) Cheng, W.; Chen, X.; Sun, J.; Wang, J.; Zhang, S. SBA-15 Supported Triazolium-Based Ionic Liquids as Highly Efficient and Recyclable Catalysts for Fixation of CO₂ with Epoxides. *Catalysis Today* **2013**, 200, 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.10.001>.
- (25) Wu, H.; Xiao, Y.; Guo, Y.; Miao, S.; Chen, Q.; Chen, Z. Functionalization of SBA-15 Mesoporous Materials with 2-Acetylthiophene for Adsorption of Cr(III) Ions. *Microporous and Mesoporous Materials* **2020**, 292, 109754. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109754>.
- (26) Khan, F. A. Applications of Nanomaterials in Human Health. *Springer*. **2020**. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-4802-4>.
- (27) Ebnesajjad, S. Surface and Material Characterization Techniques. Handbook of Adhesives and Surface Preparation. *Elsevier*, **2011**. pp 31–48. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-4461-3.10004-5>.
- (28) Goyal, R. K. *Nanomaterials and Nanocomposites: Synthesis, Properties, Characterization Techniques, and Applications*; Taylor & Francis, CRC Press: Boca Raton, **2018**.
- (29) Fadeeva, V. P.; Tikhova, V. D.; Nikulicheva, O. N. Elemental Analysis of Organic Compounds with the Use of Automated CHNS Analyzers. *J Anal Chem* **2008**, 63 (11), 1094–1106. <https://doi.org/10.1134/S1061934808110142>.
- (30) Li, W.; Simmons, P.; Shrader, D.; Herrman, T. J.; Dai, S. Y. Microwave Plasma-Atomic Emission Spectroscopy as a Tool for the Determination of Copper, Iron, Manganese and Zinc in Animal Feed and Fertilizer. *Talanta* **2013**, 112, 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2013.03.029>.
- (31) Sun, J.; Li, Z.; Li, X.; Xue, M.; Yin, J. DBU-Based Ionic Liquid Grafted SBA-15 Dual-Functional Catalyst for the Cycloaddition Reaction of CO₂ and Epoxide. *Catal Lett.* **2022**, 152 (9), 2669–2677. <https://doi.org/10.1007/s10562-021-03840-0>.
- (32) Shi, L.; Xu, S.; Zhang, Q.; Liu, T.; Wei, B.; Zhao, Y.; Meng, L.; Li, J. Ionic Liquid/Quaternary Ammonium Salt Integrated Heterogeneous Catalytic System for the Efficient Coupling of Carbon Dioxide with Epoxides. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, [acs.iecr.8b04108](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04108). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04108>.
- (33) Norouzi, F.; Abdolmaleki, A. Acidic Pyridinium Ionic Liquid: An Efficient Bifunctional Organocatalyst to Synthesis Carbonate from Atmospheric CO₂ and

- Epoxide. *Molecular Catalysis* **2023**, *538*, 112988. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2023.112988>.
- (34) Zhao, T.; Long, G.; Liang, H.; Xiong, W.; Hu, X. One-Pot Synthesis of Cyclic Carbonates from Olefins and CO₂ Catalyzed by Silica-Supported Imidazolium Hydrogen Carbonate Ionic Liquids. *Microporous and Mesoporous Materials* **2023**, *356*, 112576. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112576>.
- (35) Bhanage, B. M., Arai, M. Transformation and Utilization of Carbon Dioxide. *Green Chemistry and Sustainable Technology*; Springer. **2014**. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-44988-8>.
- (36) Darensbourg, D. J.; Wilson, S. J. What's New with CO₂? Recent Advances in Its Copolymerization with Oxiranes. *Green Chem.* **2012**, *14* (10), 2665. <https://doi.org/10.1039/c2gc35928f>.
- (37) Martín, C.; Fiorani, G.; Kleij, A. W. Recent Advances in the Catalytic Preparation of Cyclic Organic Carbonates. *ACS Catal.* **2015**, *5* (2), 1353–1370. <https://doi.org/10.1021/cs5018997>.
- (38) Sun, H.; Zhang, D. Density Functional Theory Study on the Cycloaddition of Carbon Dioxide with Propylene Oxide Catalyzed by Alkylmethylimidazolium Chlorine Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111* (32), 8036–8043. <https://doi.org/10.1021/jp073873p>.
- (39) Kawanami, H.; Sasaki, A.; Matsui, K.; Ikushima, Y. A Rapid and Effective Synthesis of Propylene Carbonate Using a Supercritical CO₂–Ionic Liquid System. *Chem. Commun.* **2003**, *7*, 896–897. <https://doi.org/10.1039/b212823c>.
- (40) Cokoja, M.; Wilhelm, M. E.; Anthofer, M. H.; Herrmann, W. A.; Kühn, F. E. Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and Carbon Dioxide by Using Organocatalysts. *ChemSusChem* **2015**, *8* (15), 2436–2454. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500161>.
- (41) Zhang, S.; Zhang, J.; Zhang, Y.; Deng, Y. Nanoconfined Ionic Liquids. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (10), 6755–6833. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00509>.
- (42) Dokhaee, Z.; Ghiaci, M.; Farrokhpour, H.; Buntkowsky, G.; Breitzke, H. SBA-15-Supported Imidazolium Ionic Liquid through Different Linkers as a Sustainable Catalyst for the Synthesis of Cyclic Carbonates: A Kinetic Study and Theoretical DFT Calculations. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59* (28), 12632–12644. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01050>.
- (43) Takahashi, T.; Watahiki, T.; Kitazume, S.; Yasuda, H.; Sakakura, T. Synergistic Hybrid Catalyst for Cyclic Carbonate Synthesis: Remarkable Acceleration Caused by Immobilization of Homogeneous Catalyst on Silica. *Chem. Commun.* **2006**, No. 15, 1664. <https://doi.org/10.1039/b517140g>.
- (44) Ramírez-Cuellar, K. P.; Salas-Martin, K. P.; Méndez-Ocampo, P. A.; Martínez-dlCruz, L.; García-Márquez, A.; Guerrero-Ríos, I. Amine-Oxide Hybrid Materials in Combination with Cobalt for the Catalyzed Cycloaddition of Carbon Dioxide and Propylene Oxide. *Catalysis Today* **2020**, *358*, 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.013>.
- (45) Zhao, T.; Long, G.; Liang, H.; Xiong, W.; Hu, X. One-Pot Synthesis of Cyclic Carbonates from Olefins and CO₂ Catalyzed by Silica-Supported Imidazolium Hydrogen Carbonate Ionic Liquids. *Microporous and Mesoporous Materials* **2023**, *356*, 112576. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112576>.

- (46) Hu, Y. L.; Wang, H. B.; Chen, Z. W.; Li, X. G. Titanium Incorporated Mesoporous Silica Immobilized Functional Ionic Liquid as an Efficient Reusable Catalyst for Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epoxides. *ChemistrySelect*. **2018**, 3 (18), 5087–5091. <https://doi.org/10.1002/slct.201800984>.
- (47) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120 (24), 6024–6036. <https://doi.org/10.1021/ja974025i>.
- (48) Xia, S.-P.; Ding, G.-R.; Zhang, R.; Han, L.-J.; Xu, B.-H.; Zhang, S.-J. Ruthenium Complex Immobilized on Supported Ionic-Liquid-Phase (SILP) for Alkoxyacylation of Olefins with CO₂. *Green Chem.* **2021**, 23 (8), 3073–3080. <https://doi.org/10.1039/D0GC04386A>.
- (49) Bernardo, S. C.; Araújo, B. R.; Sousa, A. C. A.; Barros, R. A.; Cristovão, A. C.; Neves, M. C.; Freire, M. G. Supported Ionic Liquids for the Efficient Removal of Acetylsalicylic Acid from Aqueous Solutions. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020 (24), 2380–2389. <https://doi.org/10.1002/ejic.202000101>.
- (50) Shi, Z.; Su, Q.; Ying, T.; Tan, X.; Deng, L.; Dong, L.; Cheng, W. Ionic Liquids with Multiple Active Sites Supported by SBA-15 for Catalyzing Conversion of CO₂ into Cyclic Carbonates. *Journal of CO₂ Utilization* **2020**, 39, 101162. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101162>.
- (51) Liu, Y.; Hu, Y.; Zhang, J.; Zhou, J.; Zhang, Z.; Wang, L.; Zhang, J. SBA-15 Supported Pyrazolium Ionic Liquid Efficient Fixation of Carbon Dioxide into Cyclic Carbonate under Mild Conditions: The Synergistic Contribution of SBA-15 and Pyrazolium Ionic Liquid. *Microporous and Mesoporous Materials* **2022**, 337, 111873. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111873>.
- (52) Shi, L.; Xu, S.; Zhang, Q.; Liu, T.; Wei, B.; Zhao, Y.; Meng, L.; Li, J. Ionic Liquid/Quaternary Ammonium Salt Integrated Heterogeneous Catalytic System for the Efficient Coupling of Carbon Dioxide with Epoxides. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b04108>.
- (53) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, 87 (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (54) Ramírez-Cuellar, K. P.; Salas-Martin, K. P.; Méndez-Ocampo, P. A.; Martínez- dCruz, L.; García-Márquez, A.; Guerrero-Ríos, I. Amine-Oxide Hybrid Materials in Combination with Cobalt for the Catalyzed Cycloaddition of Carbon Dioxide and Propylene Oxide. *Catalysis Today* **2020**, 358, 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.013>.
- (56) Dai, L.; Zhao, Q.; Zhao, H.; Li, Y.; Jiang, T. Enhanced Ketalization Activity of Cyclohexanone and Ethanediol over Immobilized Ionic Liquid in Mesoporous Materials. *Korean J. Chem. Eng.* **2017**, 34 (5), 1358–1365. <https://doi.org/10.1007/s11814-017-0027-z>.
- (57) Sandra C. Bernardo, Beatriz R. Araújo, Ana C. A. Sousa, Rafael A. Barros, Ana C. Cristovão, Márcia C. Neves, Mara G. Freire. Supported Ionic Liquids for the Efficient Removal of Acetylsalicylic Acid from Aqueous Solutions.

- (58) Brüning, J.; Csendes, Z.; Weber, S.; Gorgas, N.; Bittner, R. W.; Limbeck, A.; Bica, K.; Hoffmann, H.; Kirchner, K. Chemoselective Supported Ionic-Liquid-Phase (SILP) Aldehyde Hydrogenation Catalyzed by an Fe(II) PNP Pincer Complex. *ACS Catal.* **2018**, *8* (2), 1048–1051. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b04149>.