



UNIVERSIDAD POPULAR AUTÓNOMA DEL

ESTADO DE PUEBLA

Escuela de Ingeniería Ambiental

TESIS

“Activación de CO_2 por $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ y sales
cuaternarias de amonio para la síntesis de carbonato de
propileno”

Trabajo de Investigación
que para obtener el Título de

Ingeniero Ambiental

Presenta:

Angélica Sierra Martínez

Director:

Dr. Armando Ramírez Monroy

Puebla, Pue., México

Febrero de 2012



UPAEP – Secretaría General

Dirección General de Apoyos Académicos

Dirección del Centro de Recursos para el Aprendizaje y la Investigación.

Biblioteca Central - **Karol Wojtyla**

Tesis Digitales Restricciones de uso:

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

El uso de textos, imágenes, gráficas, 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 de donde la obtuvo mencionando el autor o autores involucrados en el documento.

Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



H. Puebla de Zaragoza a 24 de enero de 2012

A QUIÉN CORRESPONDA:

Por este conducto me permito informar a Usted que el **trabajo de tesis** intitulado "*Activación de CO_2 por $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ y sales cuaternarias de amonio para la síntesis de carbonato de propileno*", desarrollado bajo mi dirección por la **C. Angélica Sierra Martínez con número de matrícula 24200063**, está terminado y la alumna cumple con los requisitos necesarios para obtener el título de Ingeniero Ambiental

Esperando que la alumna pueda presentar su examen profesional a la brevedad posible reciba un cordial saludo y quedo de Usted para cualquier duda o aclaración.

Atentamente

Dr. Armando Ramírez Monroy

Profesor Investigador Titular "A" Tiempo Completo
Centro de Química del Instituto de Ciencias
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Tel.: (222) 229 5500, Ext.: 7293
Correo Electrónico: armando.ramirez@correo.buap.mx

c.c.p. Angélica Sierra Martínez

El presente trabajo de tesis de licenciatura se realizó en el Laboratorio de Química de Coordinación y Organometálica del Centro de Química del Instituto de Ciencias de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (ICUAP) bajo la dirección del Dr. Armando Ramírez Monroy.

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a los doctores Armando Ramírez (director de la Tesis) y Maribel Arroyo Carranza, por la posibilidad que me han dado de formar parte del grupo de investigación de Química de Coordinación y Organometálica y realizar esta tesis de licenciatura.

Al Dr. Román Torres Lubián, perteneciente al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) por su aportación a la realización de este trabajo.

A mis compañeros de laboratorio por sus buenos consejos.

Quiero también dar las gracias a todos los profesores de la licenciatura que han contribuido a mi formación, por haberme aportado las herramientas necesarias para mi desarrollo profesional.

A mi madre, Marcela, por su amor, confianza, apoyo, por ser el pilar de mi desarrollo personal, gracias por las lecciones de vida y por su continua motivación a seguir adelante.

A mi padre, Ángel, por ayudar a hacer realidad mis sueños y ser para mí ejemplo de valentía y responsabilidad.

A mi abuelo Alfredo por su amor y confianza.

A mis hermanos, Alfredo, Ángel y Antonio por su cariño y apoyo incondicional. Por poder contar con ellos siempre para todo y hacer inolvidables todos estos años.

A todos mis amigos, especialmente Yusimi y Javier, gracias por su amistad y por todos los buenos momentos que compartimos.

Doy gracias a todos aquellos que me han brindado su ayuda y apoyo en la realización de esta tesis.

ÍNDICE

OBJETIVOS	i
RESUMEN	ii
ABSTRACT	iv
JUSTIFICACIÓN	vi
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 Propiedades del dióxido de carbono (CO ₂)	1
1.2 Termodinámica de la reacción de conversión de CO ₂	3
1.3 Compuestos de coordinación y organometálicos	6
1.4 Hapticidad y regla de los 18 electrones	7
1.5 Complejos de rutenio con ligantes ciclopentadienilo	10
1.6 Activación de CO ₂ con metales de transición	14
1.7 Técnicas de manipulación de compuestos y caracterización	17
CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES	20
2.1 Introducción	20
2.2 Obtención de carbonatos cíclicos en presencia de compuestos de rutenio y sales de amonio	21
CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
3.1 Síntesis de carbonato de propileno usando $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$, X = Cl (1), I (22)	36
3.2 Síntesis de carbonato de propileno a partir de sales cuaternarias de amonio (R ₄ N ⁺ X ⁻ , R = H, butilo, octilo, X = F, Cl, Br, I	49
3.3 Estudio de otras bases como catalizadores en la síntesis de carbonato de propileno	60
CAPÍTULO 4: DESARROLLO EXPERIMENTAL	65
4.1 Reactivos y equipo	65
4.2 Equipo instrumental	66
4.3 Síntesis de compuestos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$, X = Cl (1), I (22)	66
4.3.1 Síntesis del compuesto cloro(η^5 -ciclopentadienil)bis(trifenilfosfina)-rutenio(II), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (1)	66
4.3.2 Síntesis del compuesto yodo(η^5 -ciclopentadienil)bis(trifenilfosfina)-rutenio(II), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{I}]$ (22)	69
4.4 Reacción de cicloadición de CO ₂ y óxido de propileno	70

4.5 Cuantificación de carbonato de propileno	72
4.6 Reacciones adicionales con el compuesto 1	73
4.6.1 Intento de reacción de óxido de ciclohexeno con el compuesto 1 en metanol	73
4.6.2 Intento de reacción de óxido de ciclohexeno con el compuesto 1 y AgBF_4 en CH_2Cl_2	73
CONCLUSIONES	75
ANEXO	78
BIBLIOGRAFÍA	95

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar carbonatos cíclicos orgánicos mediante la inserción de dióxido de carbono en epóxidos empleando el complejo cloro(η^5 -ciclopentadienil)bis(trifenilfosfina)rutenio(II), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$, y sales cuaternarias de amonio, $[\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-]$.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1.- Establecer las condiciones de la reacción de cicloadición de dióxido de carbono y óxido de propileno modificando la temperatura, presión y disolventes.
- 2.- Evaluar la actividad catalítica del cloro(η^5 -ciclopentadienil)bis(trifenilfosfina)rutenio(II) en la reacción de cicloadición de dióxido de carbono y óxido de propileno.
- 3.- Evaluar la actividad catalítica de sales cuaternarias de amonio ($\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$, $\text{R} = \text{H}$, butilo, octilo, $\text{X} = \text{F}$, Cl , Br , I) en la reacción de cicloadición de dióxido de carbono y óxido de propileno.
- 4.- Evaluar la actividad catalítica de la trifenilfosfina (PPh_3) y dimetilaminopiridina (DMAP) como nucleófilos en la reacción de cicloadición de dióxido de carbono y óxido de propileno.

RESUMEN

La fijación química del dióxido de carbono ha recibido una gran atención durante las últimas tres décadas debido a su importancia en la búsqueda de procesos económicos y ambientalmente amigables. El uso de dióxido de carbono como materia prima es una ruta muy prometedora para la sustitución del fosgeno y otros compuestos con una alta toxicidad. La reacción de acoplamiento de CO₂ y epóxidos para producir valiosos carbonatos cíclicos es de gran importancia en la industria. Los carbonatos cíclicos de cinco miembros tienen propiedades físicas y químicas que los hace muy útiles en la industria química, son empleados en la remoción de CO₂ y H₂S del gas natural. Además, son ampliamente usados como intermediarios sintéticos orgánicos, disolventes polares apróticos y como materia prima para la obtención de policarbonatos. Generalmente, la reacción se lleva a cabo a elevadas presiones de CO₂ (> 4 MPa, 580 psi) y altas temperaturas (entre 120 y 200 °C, incluso más altas, dependiendo de las condiciones de reacción). Diversos catalizadores han sido efectivos para esta reacción de acoplamiento, como haluros de metales alcalinos, bases orgánicas, zeolitas, complejos metálicos, sales cuaternarias de amonio, etc. En el presente trabajo se estudia la actividad catalítica de un compuesto organometálico, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (**1**) y de sales cuaternarias de amonio. Sobre estas últimas se exploraron diferentes grupos alquilo (butilo, octilo) así como diferentes aniones halogenuro (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻), bajo diversas condiciones de

reacción (temperatura, presión, presencia de disolvente y tiempo). Durante la investigación de la cicloadición entre el óxido de propileno y dióxido de carbono catalizada por el compuesto **1** usando metanol como disolvente, el carbonato de propileno mostró una baja conversión (0.5%) a 80 °C, 0.35 MPa por 18 horas en presencia de metanol. Se obtuvo una baja actividad catalítica de **1** en este sistema porque éste descompone para producir óxido de trifenilfosfina. La adición de [Bu₄N]Br como co-catalizador mejoró significativamente la conversión a 62% mientras que la sal de amonio como catalizador produce 66% de carbonato propileno, evidenciando que la sal cuaternaria de amonio toma parte en el cíclico catalítico mientras **1** no pudo catalizar la reacción eficientemente. Continuando con el estudio de las sales cuaternarias de amonio, se encontró un sistema catalítico altamente activo que consiste de [Bu₄N]I, con el cual el carbonato de propileno mostró una conversión de 89% a 80 °C, 0.35 MPa por 18 horas en presencia de metanol. En estos estudios, la conversión del carbonato de propileno fue influida por la estructura de la sal cuaternaria de amonio. Las sales que tienen los cationes con cadenas alquílicas largas y voluminosas y los aniones haluro más nucleofílicos mostraron una mejor actividad catalítica siguiendo el orden: $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$. La temperatura de reacción, la presión del CO₂ y el disolvente tuvieron un efecto importante en la adición de CO₂ al óxido de propileno.

ABSTRACT

Chemical fixation of carbon dioxide has received much attention during the last three decades due to its importance in the search for environmentally benign and economic processes. The use of carbon dioxide as starting material is a very promising route to substitute phosgene and related compounds with high toxicity. The coupling reaction of CO₂ and epoxides to produce valuable cyclic carbonates is of great importance in industry. Five-membered cyclic carbonates have physical and chemical properties which make them useful in the chemical industry; they are employed in the removal of CO₂ and H₂S from natural gas. Also, the cyclic carbonates are widely used as organic synthetic intermediates, aprotic polar solvents and as raw materials for polycarbonates. Generally, the reaction is performed at elevated CO₂ pressures (> 4 MPa, 580 psi) and high temperatures (between 120 and 200 °C, even higher, depending on the reaction conditions). Various catalysts have been found effective for this coupling reaction, such as alkali metal halides, organic bases, zeolite, metal complexes, quaternary ammonium salts, etc. The present work has been undertaken to study the catalytic activity of an organometallic compound, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (**1**) and quaternary ammonium salts. On the former, different alkyl groups (butyl, octyl) as well as different halide

anions (F^- , Cl^- , Br^- , I^-), under different reaction conditions (temperature, pressure, solvent and time) were explored. During the investigation of the cycloaddition between propylene oxide and carbon dioxide catalyzed by **1** using methanol as solvent, propylene carbonate showed a low conversion (0.5%) at 80 °C, 0.35 MPa for 18 hours in presence of methanol. Low catalytic activity of compound **1** in this system was obtained because it decomposed to produce triphenylphosphine oxide. Addition of $[Bu_4N]Br$ as co-catalyst improved significantly the conversion to 62% while this ammonium salt as catalyst produce 66% of propylene carbonate, demonstrating that the quaternary ammonium salt took part in the catalysis cycle and only **1** could not efficiently catalyze the reaction. Continuing with the study of the ammonium salts, a highly active catalyst system has been found consisting of $[Bu_4N]I$, with which propylene carbonate showed a good conversion of 89% at 80 °C, 0.35 MPa for 18 hours in presence of methanol. Conversion of propylene carbonate was affected by the quaternary ammonium salt structure, the ones with the cations of bulkier alkyl chain length and with more nucleophilic halide anion showed better catalytic activity following the order $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$. The reaction temperature, CO_2 pressure and solvent had an important effect on the addition of CO_2 to propylene oxide.

JUSTIFICACIÓN

En la actualidad se han dirigido esfuerzos al desarrollo de estrategias para el aprovechamiento de compuestos que tienen un efecto negativo en el medio ambiente. En particular, el incremento de dióxido de carbono (CO_2) en la atmósfera, principalmente por acciones antropogénicas, es considerado una de causas del calentamiento global y su mitigación es un tema de preocupación ambiental. Una de las direcciones estratégicas que se pretende seguir es la utilización del dióxido de carbono como materia prima para la obtención de productos químicos de alto valor agregado, ya que el CO_2 es un recurso renovable, no tóxico y abundante. Una de las rutas más efectivas e industrialmente atractivas es el aprovechamiento del CO_2 en las reacciones de cicloadición de epóxidos como una ruta importante y no contaminante para la síntesis de carbonatos cíclicos, los cuales tienen numerosas aplicaciones industriales, principalmente como disolventes polares apróticos con alto punto de ebullición e ignición, además son una alternativa al uso de disolventes clorados contaminantes. Estos compuestos también son empleados como reactivos intermediarios en la producción de, compuestos farmacéuticos, otras sustancias químicas finas y son precursores de los policarbonatos que son plásticos reciclables muy utilizados en varias ramas de la industria por sus propiedades tales como: aislamiento térmico, alta durabilidad, alta transparencia, biodegradabilidad, entre otras. Unas de las rutas de síntesis de policarbonatos empleada industrialmente es la condensación de trans-dioles, como por ejemplo el bisfenol-A, con el fosgeno que es una sustancia altamente contaminante y tóxica. Dado que este tipo de reacciones podría ser sustituido por una reacción ambientalmente más amigable, como la fijación química de CO_2 , surge el interés por explorar nuevos catalizadores y evaluar variables importantes de esta reacción tales como la temperatura, presión y el disolvente.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1.1 PROPIEDADES DEL DIÓXIDO DE CARBONO (CO₂)

El dióxido de carbono, CO₂, es un gas inodoro e incoloro, cuya molécula es lineal con un doble enlace entre el átomo de carbono y cada átomo de oxígeno (O=C=O). El CO₂ se produce en la naturaleza, sirve como fuente de carbono para la fotosíntesis y es uno de los gases de efecto invernadero que ha contribuido a que la Tierra tenga la temperatura adecuada para la vida. Sin embargo, actualmente se considera que el incremento de CO₂ en la atmósfera, principalmente por actividades antropogénicas, es una de las causas del calentamiento global. Es por esto que el control de emisiones, así como la mitigación de este gas son temas de preocupación mundial. Las direcciones estratégicas que se pretenden seguir para lograr estos dos objetivos se pueden agrupar en cinco opciones técnicas:^[1]

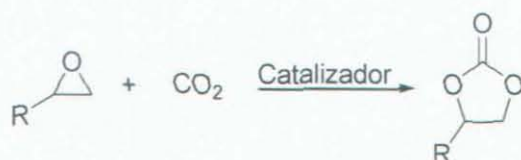
- 1) Usar fuentes de energía que no generen CO₂.
- 2) Desarrollar sistemas más eficientes para la utilización de las fuentes de energía fósiles existentes.
- 3) Capturar el CO₂ química o físicamente de mezclas de gases mediante el empleo de agentes adsorbentes o separación criogénica.
- 4) Uso de tecnologías de captación y almacenamiento de CO₂ en formaciones geológicas.
- 5) Conversión y utilización del CO₂ a través de su transformación química.

En particular, la producción de químicos empleando CO₂ como reactivo renovable, mediante fijación química, ha recibido mucha atención porque este gas es una fuente de carbono barata, desde el punto de vista de la química verde y la economía atómica. Además, el CO₂ presenta otras características que lo hacen ser una materia prima atractiva para su incorporación a procesos industriales importantes tal como: su abundancia, su baja toxicidad y no inflamabilidad. No obstante, la inercia y la estabilidad termodinámica de la molécula de CO₂ representan un reto significativo en el diseño eficiente de transformaciones químicas basadas en este gas.

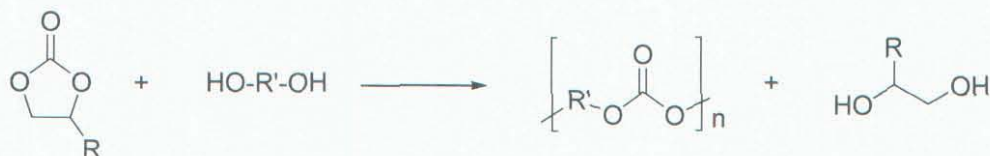
Cabe señalar que esta estrategia prácticamente no mitigará la concentración del CO_2 en la atmósfera, pero es una manera aprovecharlo generando productos reciclables de alto valor agregado que sustituyen a su vez materiales o disolventes tóxicos. Al respecto, se han hecho importantes avances en la activación/utilización de CO_2 siendo ya empleado industrialmente en la síntesis del ácido salicílico, urea, ácido fórmico y carbamatos.^[2] Adicionalmente en la industria, el dióxido de carbono puede ser empleado en diversos procesos como gas, líquido o sólido. A presión atmosférica, el CO_2 es aproximadamente 1.5 veces más denso que el aire, se puede licuar por compresión a 2 MPa y enfriarse a $-18\text{ }^\circ\text{C}$. El CO_2 sólido, llamado hielo seco, puede sublimar absorbiendo calor y no puede existir como líquido por debajo del punto triple ($-56.6\text{ }^\circ\text{C}$, 0.517 MPa). Si la presión en el hielo seco es la presión atmosférica, la temperatura que alcanza el sólido es de $-78.5\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que usualmente se emplea para condensar disolventes de bajo punto de ebullición. También existe como fluido supercrítico cuando la temperatura y presión están por encima de los $31.0\text{ }^\circ\text{C}$ (T_c) y 7.38 MPa (P_c) y es empleado como sustituto de algunos disolventes orgánicos.^[1]

La primera aplicación “verde” del CO_2 supercrítico (scCO_2) fue en el proceso de descafeinado de granos de café, siendo el sustituto del diclorometano, un disolvente sumamente tóxico.^[3] Así mismo, muchas otras aplicaciones están siendo desarrolladas y dos de estos procesos, tecnológicamente posibles, son:

- 1) La reacción de cicloadición de dióxido de carbono con epóxidos que es una de las rutas más efectivas e industrialmente atractivas para la generación de carbonatos orgánicos cíclicos, los cuales tienen una amplia gama de aplicaciones como disolventes apróticos polares, reactivos intermediarios en síntesis orgánica y son también precursores de los policarbonatos.^[4]



- 2) El uso de CO₂ como monómero en la manufacturación de copolímeros biodegradables, entre ellos, los policarbonatos que tienen importantes aplicaciones industriales debido a su resistencia, ligereza, durabilidad, alta transparencia, resistencia al calor y buen aislamiento eléctrico.^[5]



1.2 TERMODINÁMICA DE LA REACCIÓN DE CONVERSIÓN DE CO₂

Como ya se mencionó, existen limitaciones para la transformación de CO₂ ya que es la molécula termodinámicamente más estable de todas las especies de carbono neutras binarias, como puede apreciarse en los valores termodinámicos altamente negativos de su energía libre de formación que se muestran en la tabla 1.1^[6] Es importante distinguir la termodinámica de los aspectos cinéticos en reacciones que implican CO₂, por ejemplo, la formación de los carbonatos inorgánicos como la calcita (CaCO₃) a partir de óxidos y CO₂, es una reacción exergónica ($\Delta G < 0$) que se caracteriza por una alta barrera cinética que provoca que esta reacción proceda muy lentamente a pesar de que su ΔG es muy negativo.

Tabla 1.1. Energía de formación de algunos compuestos químicos relevantes para la química de CO₂.

No.	Compuesto	$\Delta H_f^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta G_f^\circ (\text{kJ mol}^{-1})$	$S_f^\circ (\text{cal K}^{-1})$
1	CO (g)	-110.53	-137.2	197.7
2	CO ₂ (g)	-393.51	-394.4	213.8
3	CH ₄ (g)	-74.4	-50.3	186.3
4	CaCO ₃ (s)	-1207.6	-1129.1	91.7

Por otra parte, en la tabla 1.2 se observan reacciones que aunque son exotérmicas ($\Delta H < 0$) sus valores de la energía libre de Gibbs no son del todo favorables ($\Delta G^\circ > 0$), mientras que las de la tabla 1.3 son reacciones endotérmicas ($\Delta H > 0$) muestran valores positivos de energía libre de Gibbs ($\Delta G^\circ > 0$), y como consecuencia, no son favorables.^[6]

Tabla 1.2. Entalpía y Energía Libre de Gibbs en algunas reacciones exotérmicas de CO₂.

Ecuación	Reacción	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
1	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$	-13.3	58.1
2	$2 \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow (\text{COOH})_2(\text{l})$	-39.3	85.3
3	$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCHO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-11.7	46.6
4	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCOOH}(\text{l})$	-31.0	34.3

Tabla 1.3. Entalpía y energía libre de Gibbs en algunas reacciones endotérmicas de CO₂.

Ecuación	Reacción	ΔH° (kJ/mol)	ΔG° (kJ/mol)
1	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}(\text{g})$	152.9	177.3
2	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow 2 \text{CO}(\text{g})$	172.6	119.9
3	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow 2 \text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$	247.5	170.8
4	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$	178.0	176.0

La estabilidad de CO₂ ha generado la creencia de que no es reactivo y que cualquier transformación requerirá un gran aporte de energía que hará que su uso para la síntesis de productos químicos sea inconveniente. Sin embargo, existen 4 principales metodologías para transformar CO₂ en productos químicos:^[7]

- 1) Usar materiales de partida de alta energía como el hidrógeno, compuestos insaturados, compuestos de anillos pequeños y compuestos organometálicos.
- 2) Escoger objetivos de síntesis oxidados de baja energía, como los carbonatos orgánicos.
- 3) Modificar el equilibrio hacia los productos eliminando algún compuesto en particular.
- 4) Suministrar energía y así conseguir realizar la reacción bajo condiciones apropiadas para lograr valores negativos de la energía libre de Gibbs.

En general, las reacciones que involucran al CO₂ pueden ser clasificadas en 2 categorías de acuerdo a la energía requerida o suministrada:

1. Reacciones que no requieren un aporte externo de energía como las que incorporan la molécula de CO₂ en una sustancia química (figura 1.1) o más general, en donde el átomo de carbono mantiene el estado de oxidación formal de +4. Este tipo de

reacciones producen carboxilatos y lactonas (RCOOR'), carbamatos ($\text{RR}'\text{NCOOR}''$), ureas ($\text{RR}'\text{NCONRR}'$), isocianatos (RNCO) y carbonatos [$\text{ROC(O)OR}'$].

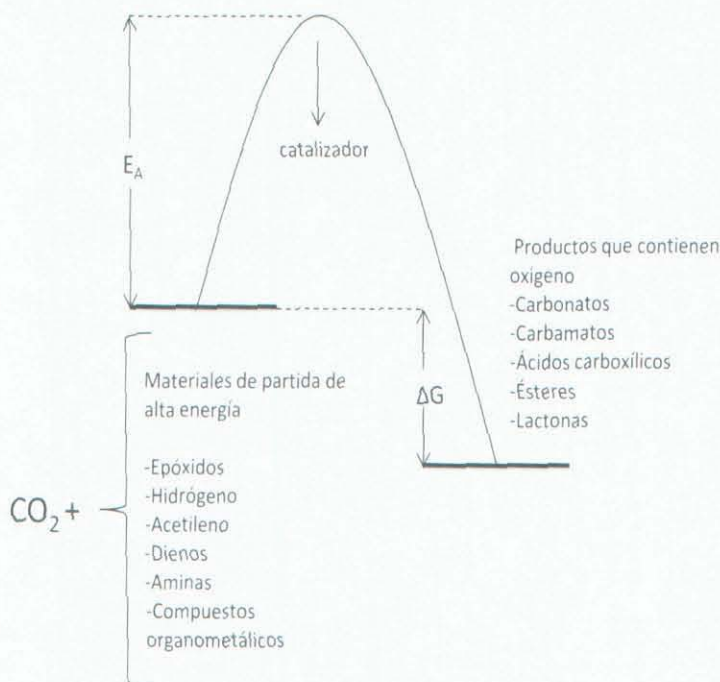


Figura 1.1. Síntesis orgánica utilizando CO_2 .

- Reacciones que generan formas reducidas de CO_2 como: $[\text{HCOO}]^{1-}$ (formiatos), $[\text{COO}]_2^{2-}$ (oxalatos), H_2CO (formaldehído), CO , CH_3OH y CH_4 , que requieren energía que es suministrada como calor (procesos térmicos), por electrones (procesos electroquímicos) o irradiación (procesos fotoquímicos).

La conveniencia de desarrollar un proceso basado en CO_2 no depende de su exergonicidad ($\Delta G < 0$). En realidad, varios procesos que están hoy en día en funcionamiento son endotérmicos ($\Delta H > 0$), consumen cantidades significativas de energía y producen muchos desechos. Cualquiera de las reacciones antes mencionadas requerirá un catalizador, que reduzca la energía de activación y aumente la velocidad de reacción y, muy a menudo, se utilizan complejos de metales de transición. Es por esto que se ha hecho un énfasis en el estudio de los compuestos de coordinación y organometálicos que activen o lleven a cabo

reacciones con CO_2 con el objetivo de obtener nuevos catalizadores para la utilización y transformación química de CO_2 .

1.3 COMPUESTOS DE COORDINACIÓN Y ORGANOMETÁLICOS

La química de coordinación tiene como objeto el estudio de los compuestos químicos en los que un átomo o ion metálico central se encuentra rodeado y unido a un grupo de moléculas denominadas ligantes (de la palabra latina *ligare*, que significa “unir”), por ejemplo: H_2O , NH_3 , bipyridina, etilendiamina, trifenilfosfina o iones inorgánicos como F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- y SO_4^{2-} . Los metales de transición pueden así formar compuestos de coordinación o complejos de fórmula general ML_n . Debido a que el ion metálico central es a menudo un elemento del bloque d (metales de transición) o un elemento de bloque f (lantánidos y actínidos), la química de coordinación es para muchos científicos un sinónimo de la química de los metales de transición, lantánidos y actínidos, sin embargo, los elementos del bloque s y los del bloque p, de los grupos principales también pueden formar compuestos de coordinación.

La coordinación tiene una serie de consecuencias para el nuevo compuesto, ya que implica cambios estructurales, visto en términos de los cambios en los números de enlace y/o ángulos y distancias, y por ende, en las propiedades físicas y químicas, que difieren de las propiedades de cada componente por separado. Con la creciente sofisticación en síntesis y el entendimiento de las propiedades físicas, las propiedades pueden ser “ajustadas” variando los ligantes para producir un resultado particular. Existen un número creciente de compuestos donde hay 2 o más átomos centrales, del mismo tipo o diferentes.

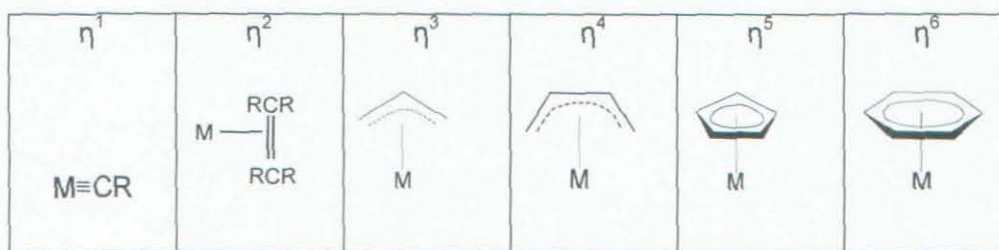
Por otra parte, la química organometálica se considera un subcampo de la química de coordinación en la cual el complejo contiene al menos un enlace polarizado $\text{M}^{\delta+}-\text{C}^{\delta-}$. Estas especies tienden a ser más covalentes, y el metal presenta estados de oxidación bajos en comparación con los compuestos de coordinación clásicos. El campo de la química organometálica ha proporcionado una serie de importantes conceptos, estructuras sorprendentes y catalizadores utilizados en procesos industriales y síntesis orgánica. Las ideas de esta área han ayudado a interpretar la química de la superficie de metales y sus óxidos,

ambos importantes en la catálisis heterogénea. Existe también una conexión con la ciencia de materiales; por ejemplo, en el área de la nanotecnología se usan algunos de estos compuestos como precursores de nanopartículas. Adicionalmente, la creciente preocupación por el medio ambiente ha hecho surgir la química verde, con el objeto de minimizar el uso de energía y la generación de residuos químicos en la industria y comercio. Por ejemplo, los catalizadores basados en rodio o iridio en los procesos industriales Monsanto y Cativa, respectivamente, llevan a cabo la carbonilación catalítica de metanol para producir ácido acético sin subproductos significativos.^[8]

1.4 HAPTICIDAD Y REGLA DE LOS 18 ELECTRONES

Los compuestos organometálicos son clasificados de dos maneras:

- 1) Basados en la hapticidad (η , de la palabra griega “haptien” que significa sujetar) que indica el número de átomos de carbono de la fracción orgánica que se encuentran enlazados al átomo metálico central, denominándolos como ligantes monohapto (η^1), dihapto (η^2), pentahapto (η^5), etc.



- 2) Basados en la naturaleza del enlace metal-carbono (figura 1.2): iónicos, covalentes y covalentes con enlaces multicéntricos.

H																	He						
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
Cs	Ba	La*	Ha	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
Fr	Ra	Ac°																					

↑

iónicos

↑

covalentes
enlaces σ M-C
enlaces π M-C

↑

covalentes
enlaces σ E-C principalmente
enlaces π E-C raramente

* Lantánidos

° Actínidos

Figura 1.2. Clasificación de compuestos organometálicos por el tipo de enlace.

La estabilidad de los complejos organometálicos con metales del bloque d, que contienen 1 orbital *s*, 3 orbitales *p* y 5 orbitales *d* (con un total de 9 orbitales), puede ser predicha la mayoría de veces mediante la regla de los 18 electrones, la cual establece, con ciertas excepciones bien definidas que los compuestos organometálicos estables tendrán un total de 18 electrones en la capa de valencia en torno al metal, es decir, tendrán el “número atómico efectivo” (NAE) del gas noble inmediato superior. Dado que los electrones necesarios para llenar 9 orbitales alrededor del centro metálico provienen tanto del metal como de los ligantes, sólo un número limitado de combinaciones de metal y ligantes suman este número de electrones. Cabe señalar que elementos como rodio (Rh), paladio (Pd), iridio (Ir) y platino (Pt), situados en los grupos 9 y 10 de la tabla periódica pueden formar compuestos plano cuadrados con 16 electrones que son tan estables como lo compuestos de 18 electrones.^[9]

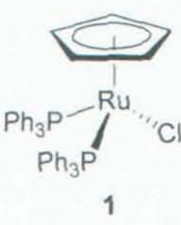
La regla de los 18 electrones es análoga a la regla del octeto en química orgánica, en la que la tendencia de los átomos es ocupar sus últimos niveles de energía con una cantidad de 8 electrones de forma tal que adquiere una configuración muy estable, semejante a la de un gas noble.

Se proponen dos modelos para el conteo de electrones: el covalente y el iónico, ambos llevan exactamente al mismo resultado y sólo difieren de la manera en que los electrones son

considerados como “si provienen” del metal o de los ligantes.^[10] Probablemente, el más apropiado para la mayoría de los complejos de metales de transición es el modelo iónico.

Tomando como ejemplo el compuesto organometálico cloro(η^5 -ciclopentadienil)-bis(trifenilfosfina)rutenio(II), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (**1**), el modelo covalente considera el átomo metálico como neutro y el número de electrones d del metal coincide con el número del grupo donde se encuentra el átomo, en este caso ocho. Los ligantes cloro y ciclopentadienilo aportan uno y cinco electrones, respectivamente (considerando una ruptura homolítica del enlace M-L) y los ligantes trifenilfosfina (PPh_3) aportan dos electrones cada uno. Por otra parte, en el modelo iónico, primero se calcula el estado de oxidación del metal el cual es la carga restante después de remover los ligantes donde los pares electrónicos son asignados al átomo o grupo más electronegativo en cada caso. Por lo tanto, en **1** el rutenio tiene un estado de oxidación +2 y su número de electrones d en la capa de valencia del átomo metálico es seis. Mientras que los ligantes iónicos Cl^- y C_5H_5^- aportan dos y seis electrones, respectivamente, y la trifenilfosfina neutra aporta un par de electrones. La tabla 1.4 resume el conteo de electrones empleando ambos métodos.

Tabla 1.4. Conteo de electrones del compuesto cloro(η^5 -ciclopentadienil)bis(trifenilfosfina)rutenio(II) (**1**).

Modelo Covalente			Molécula	Modelo Iónico		
Átomo o ligante	Núm. de átomos o ligantes	Núm. de e^- donados		Átomo o ligante	Núm. de átomos o ligantes	Núm. de e^- donados
Ru	1	8		Ru^{2+}	1	6
Cl	1	1		Cl^-	1	2
PPh_3	2	4		PPh_3	2	4
C_5H_5	1	5		C_5H_5^-	1	6
Total		18		Total		18

1.5 COMPLEJOS DE RUTENIO CON LIGANTES CICLOPENTADIENILO

El ligante ciclopentadienilo (C_5H_5 , Cp) es quizá el grupo más importante que se enlaza firmemente al centro metálico y juega generalmente un papel de espectador, sin pasar por alto algunos procesos de sustitución que estos anillos orgánicos sufren. Estas propiedades lo hacen un ligante muy apropiado para estabilizar una gran cantidad de complejos del tipo $CpML_n$, donde L es un ligante neutro o iónico que completa la esfera de coordinación alrededor del centro metálico y $n = 2, 3, 4$. Los complejos η^5-CpML_n son conocidos como compuestos tipo “medio sándwich” y tienen forma de banco de piano de dos, tres o cuatro patas, considerando que el grupo Cp es el asiento y los ligantes L son los soportes. Los complejos de rutenio que contienen el grupo ciclopentadienilo han sido objeto de investigación por muchos grupos durante las décadas pasadas, por su uso potencial como materiales de partida y sus numerosas aplicaciones en la síntesis asimétrica, catalizada por metales de transición.^[11] Cabe señalar que de todos los elementos de la tabla periódica, el rutenio es uno de los que junto con el osmio tienen el rango de estados de oxidación más amplio que va de -2 a +8 así como varias geometrías de coordinación en cada configuración electrónica, por lo tanto, los complejos de rutenio tienen un gran potencial para la explotación de nuevas reacciones catalíticas y métodos de síntesis. En años recientes, la influencia de la química del rutenio en la síntesis orgánica ha cobrado una gran importancia, de hecho, algunas reacciones catalizadas por rutenio se han convertido en procesos industriales como en la producción de antibióticos β -lactámicos y en la polimerización del dicitopentadieno mediante metátesis por apertura de anillo (Ring-opening metathesis polymerization, ROMP).^[12] Adicionalmente, los complejos de rutenio presentan otras importantes propiedades como un bajo potencial redox, alta capacidad de transferencia de electrones y alta capacidad de coordinación de heteroátomos y estabilización de oxo compuestos, entre otras propiedades.^[13]

El cloro(η^5 -ciclopentadienil)bis(trifenilfosfina)rutenio(II) es un compuesto tipo medio sándwich con la fórmula $[(\eta^5-C_5H_5)Ru(PPh_3)_2Cl]$ (1), que reúne estas características. Actualmente puede ser preparado mediante la adición de una disolución etanólica de tricloruro de rutenio y ciclopentadieno a una disolución de trifenilfosfina en etanol a reflujo.^[14]

El compuesto **1** contiene dos grupos fosfinas, las cuales están entre los ligantes más importantes en química organometálica, en particular en catálisis, debido a que sus propiedades electrónicas y estéricas pueden ser modificadas de una forma sistemática al modificar los grupos alquilo o arilo sobre el átomo de fósforo. Las fosfinas más comunes y baratas son la trifenilfosfina (PPh_3) y el 1,2-bis(difenilfosfina)etano (dppe). Del mismo modo, las fosfinas quirales como 2,2'-bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftilo (BINAP) juegan un papel central en la catálisis asimétrica conteniendo átomos de fósforo estereoquímicamente estables.

Las fosfinas son buenos donadores σ , vía el par electrónico libre del átomo de fósforo y son aceptores π débiles, en función de la naturaleza de los sustituyentes. Se ha demostrado que en el caso de las fosfinas, los orbitales antienlazantes sigma (σ^*) de los enlaces P-R hacen el papel de aceptores de densidad electrónica, por lo que en fosfinas con sustituyentes electroattractores la energía del orbital σ^* (P-R) es más baja comparada con la de triálquil- y triarilfosfinas y en consecuencia las fosfinas PR_3 donde R = halógeno, OR' se convierten en excelentes aceptores π , las propiedadesceptoras siguen el orden siguiente: ^[13]



Como es de esperarse, el enlace entre las fosfinas y los metales de transición es esencialmente covalente coordinado y, como ya se mencionó, las fosfinas aceptan densidad electrónica del metal a través de los orbitales σ^* de los enlaces P-R (esto es una parte de la contribución en adición a algo del carácter $3d$ del fósforo). La figura 1.3 muestra esta retrodonación π que ocurre a través de un orbital antienlazante sigma de la fosfina.

Otra propiedad importante de las fosfinas es su volumen estérico definido por Tolman^[10] como el *ángulo de cono* (θ). Éste es obtenido al construir un modelo espacial del fragmento $\text{M}(\text{PR}_3)$ y midiendo el ángulo empezando por el metal y todo el espacio ocupado por el radio de Van der Waals de los átomos de los sustituyentes (figura 1.4).

La habilidad de las fosfinas de disociarse del átomo central es directamente relacionada con su ángulo de cono y en catálisis su modulación es la clave para controlar la liberación de una fosfina del metal y crear un sitio vacante para la activación de sustratos.^[15]

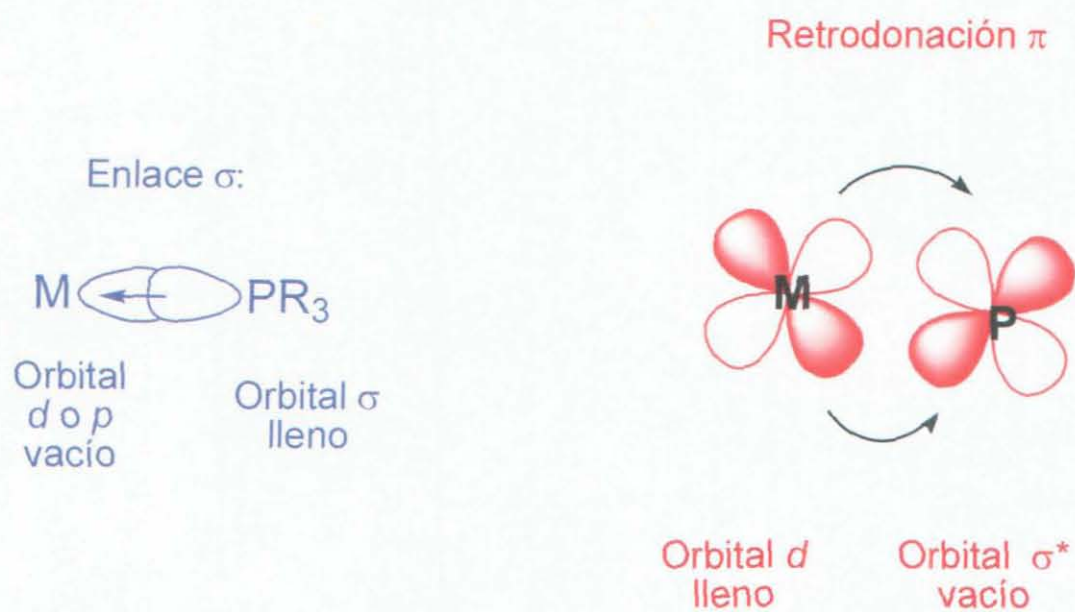


Figura 1.3. Diagrama de orbitales moleculares de enlace M-PR₃.

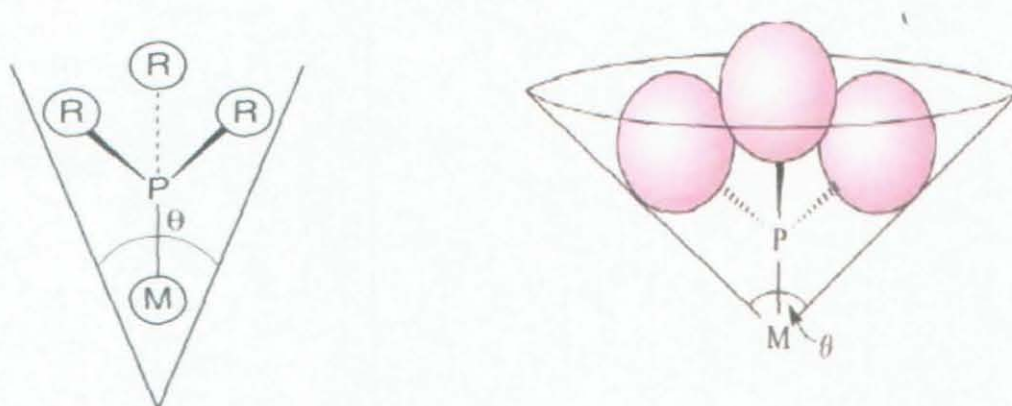


Figura 1.4. Ángulo de cono (θ) del fragmento M(PR₃).

Adicionalmente, las fosfinas pueden ser modificadas con grupos hidrofílicos que hacen de los compuestos metálicos potenciales catalizadores homogéneos en sistemas que utilicen el agua como medio de reacción, lo cual permite el desarrollo de procesos industriales “limpios” y la posibilidad de reciclar los catalizadores en sistemas orgánicos-acuosos bifásicos. Por ejemplo, en la hidrogenación de CO_2 se emplean catalizadores de rutenio y rodio con ligantes hidrosolubles como la trifenilfosfina monosulfonada ($[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2(m\text{-(C}_6\text{H}_4)\text{SO}_3\text{Na})]$, TPPMS) y trifenilfosfina trisulfonada ($\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_3$, TPPTS), 1,3,5-triaza-7-fosfadamantano (PTA), y tris(hidroximetil)fosfina ($\text{P}(\text{CH}_2\text{OH})_3$, THP) entre otras. En la figura 1.5, se muestran algunas fosfinas hidrosolubles.^[16]

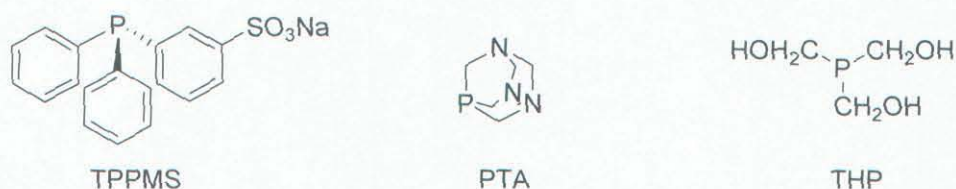
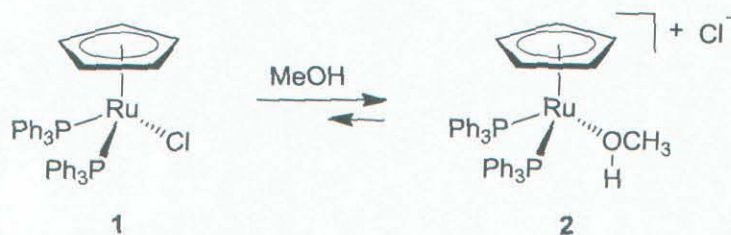


Figura 1.5. Fosfinas hidrosolubles.

Otro aspecto importante de resaltar sobre la química del $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (**1**) es el fácil desplazamiento del cloro por ligantes neutros, L, para formar complejos catiónicos del tipo $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{L}]^+$.^[17]

En metanol, por ejemplo, el equilibrio se encuentra predominantemente desplazado a la derecha, y si el cloro se substituye con aniones grandes, como por ejemplo PF_6^- , las sales metálicas pueden ser aisladas si se desea.



Evidentemente esta propiedad puede ser aprovechada para la introducción de sustratos orgánicos y explorar la posibilidad de emplear el compuesto **1** como un catalizador en diversas transformaciones químicas que involucren epóxidos y CO_2 .

1.6 ACTIVACIÓN DE CO₂ CON METALES DE TRANSICIÓN

La activación del CO₂ vía complejación no es una idea nueva, las reacciones de CO₂ con metales de transición fueron consideradas en la química hace mucho tiempo, aunque es asombroso que la primera publicación que describe la química del CO₂-metales de transición haya aparecido en 1969. Un punto importante de partida fue la reacción del complejo de Wilkinson [RhCl(Ph₃)₃] con CO₂ encontrada por Volpin y Kolomnikov y a mediados de los 70, aparecieron un número interesante de aplicaciones relacionadas con la reacciones estequiométricas del CO₂ con complejos de metales de transición.^[18]

El uso de CO₂ para la síntesis de compuestos (por ejemplo, los carboxilatos) que incorporaron todo el grupo de CO₂ es un ejemplo de un proceso que sigue los principios de la “química sustentable”. De hecho, con los procesos en funcionamiento, la utilización de CO₂ reduce la producción de desechos desde la fuente, emplea menos materia prima, recicla carbón, disminuye el uso de disolventes y, debido a que es un procedimiento sintético más directo, puede también estar asociado con la reducción del consumo de energía. La formación de un complejo de metales de transición con CO₂ a través de la coordinación directa es una de las maneras más viables para inducir a la molécula de CO₂ a su activación.^[19] Sin embargo, a la fecha se consideran 2 posibles rutas para la interacción del CO₂ con un sustrato (S), como un epóxido, que se desea incorporar: en la primera ruta (ruta A, figura 1.6), el sustrato S se coordina al metal y produce un intermediario reactivo M-S, el cual, al unirse al CO₂ y una posterior eliminación genera el producto S-[CO₂]. En el otro caso (ruta B, figura 1.6), el dióxido de carbono primero se coordina con el metal y reacciona con el sustrato S en un segundo paso.

Es importante resaltar que para la coordinación de CO₂ a centros metálicos existen varios posibles modos de enlace y algunos de ellos se muestran en la figura 1.7. La reducción del orden del enlace C-O y la energía en la coordinación a los centros metálicos representan *per se* una activación de CO₂, pero a veces una forma activada puede no estar lista para una conversión adicional, debido a la alta energía de los enlaces formados con los centros metálicos, que a veces se comportan como “formas estables del CO₂ activado”.

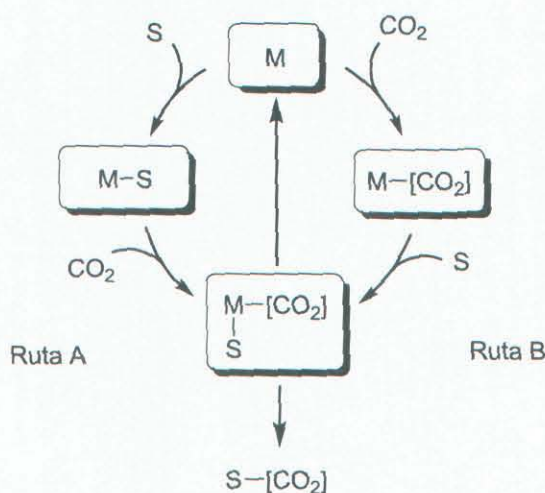


Figura 1.6. Rutas posibles de interacción entre CO_2 y un sustrato (S) con un metal de transición (M).

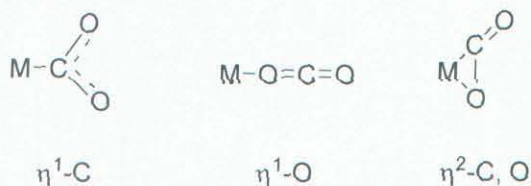
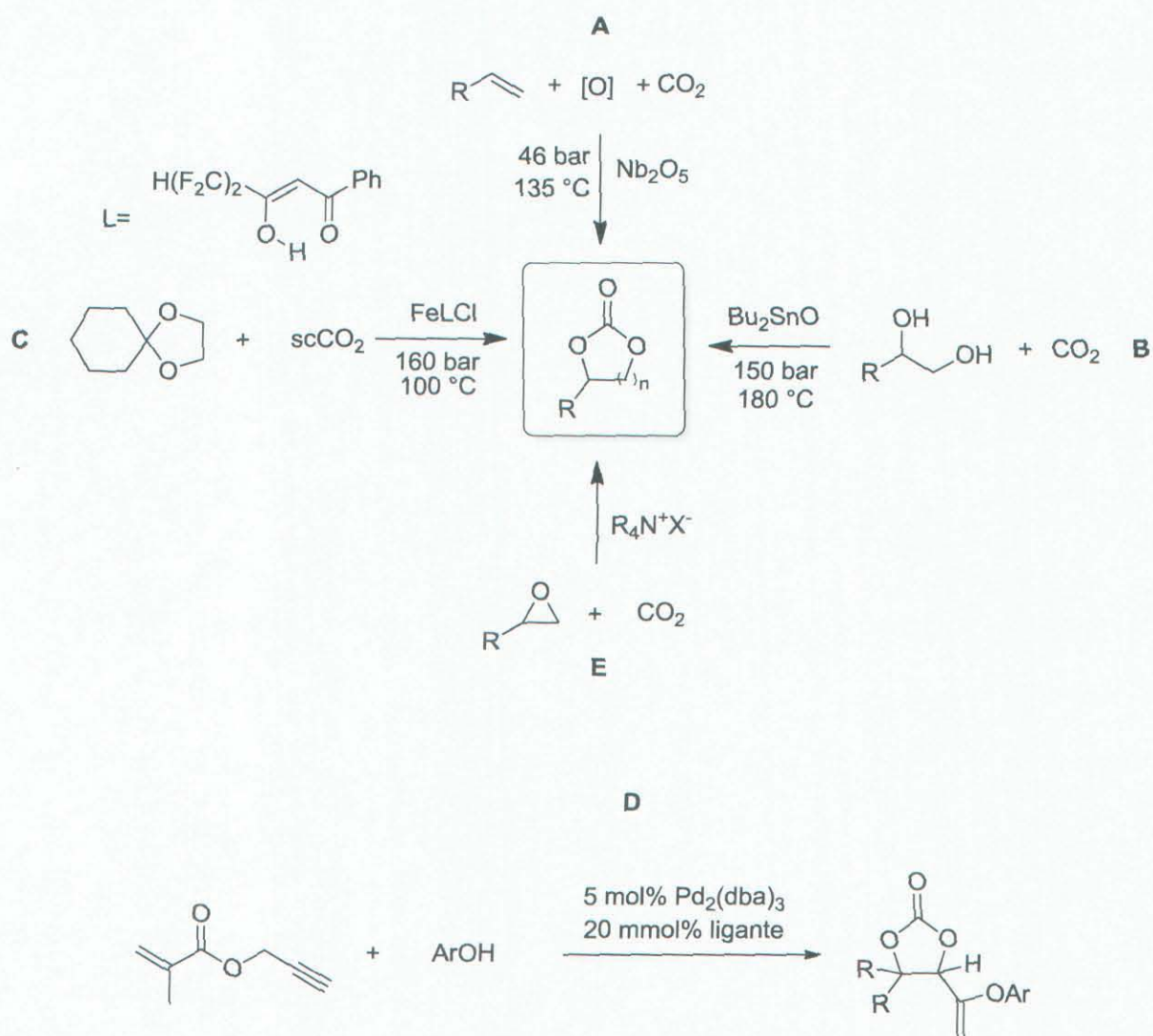


Figura 1.7. Varios modos de coordinación del CO_2 al centro metálico.

Sin embargo, una pregunta consecuente es si la coordinación del CO_2 al metal es o no un prerequisite para su conversión en otros productos químicos y de hecho, esto depende del tipo de reacción a la que se someta el CO_2 .

En el caso particular de la síntesis de carbonatos cíclicos, es conocido que los oxiranos y oxetanos se utilizan como sustratos (S) en reacciones de cicloadición con CO_2 produciendo carbonatos cíclicos de 5 ó 6 miembros (pág 2). Existen también otros materiales de partida además de los oxiranos para la obtención de carbonatos cíclicos (esquema 1.1),^[7] por ejemplo, se reportó la carboxilación de olefinas catalizadas por Nb_2O_5 (A),^[21] la reacción deshidratante de 1,2-dioles catalizada por $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ o Bu_2SnO (B),^[22] la reacción de acetales cíclicos con CO_2 catalizada por complejos de Fe o Cu (C)^[23] y la reacción de carbonatos de propargilo con fenol en presencia de un catalizador de paladio. (D)^[24] En todas ellas se utilizan temperaturas y presiones altas, lo cual representa un inconveniente económico a gran escala. Sin embargo, el acoplamiento de CO_2 y epóxidos ha estimulado la investigación en esta área y

recientemente se han explorado sales cuaternarias de amonio como medios de reacción o co-catalizadores ^[25] (E), las cuales también llevan a cabo esta transformación a presiones y temperaturas más bajas. Las sales cuaternarias de amonio exhiben una solubilidad importante en agua y disolventes orgánicos, son relativamente estables, por lo que requieren cantidades considerables de energía para romper los enlaces C-N y son también ampliamente usadas como surfactantes, desinfectantes, suavizantes textiles y agentes antiestáticos.



Esquema 1.1

1.7 TÉCNICAS DE MANIPULACIÓN DE COMPUESTOS Y CARACTERIZACIÓN

Para el desarrollo del presente proyecto es necesario conocer las propiedades de los compuestos que se van a utilizar, ya que en función de ellas se deberán usar las técnicas o métodos adecuados. En el caso de compuestos sensibles al aire y a la humedad, se utilizan, dependiendo del grado de sensibilidad del compuesto o producto, la línea doble de vacío/nitrógeno gas, la caja de guantes y las técnicas Schlenk que consisten en la exclusión de aire empleando un gas inerte. Para el análisis de posibles intermediarios y productos, se emplean métodos espectroscópicos como la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), infrarroja (IR) y la espectrometría de masas (MS).

La resonancia magnética nuclear en disolución proporciona información detallada de la estructura de compuestos que contienen átomos con un momento magnético diferente de cero, por ejemplo los núcleos: ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P y muchos otros. La RMN es usada para caracterizar moléculas orgánicas, inorgánicas, biológicas y organometálicas, incluyendo macromoléculas como polímeros o proteínas. Esta técnica se basa en que en ausencia de un campo magnético externo intenso, los ejes de rotación de los núcleos magnéticos están orientados al azar, cuando estos núcleos se colocan entre polos de un imán, adoptan orientaciones específicas. Si ahora los núcleos orientados reciben radiación electromagnética de una frecuencia apropiada, ocurre una absorción energética, y el estado rotacional de menor energía salta al estado de mayor energía. Cuando ocurre este “salto” se dice que el núcleo está en resonancia con la radiación aplicada y proporciona los datos necesarios para obtener el espectro característico correspondiente.

Por otra parte, la espectroscopia de infrarrojo es usada para identificar materiales, determinar la composición de mezclas, monitorear el curso y alcance de reacciones y para obtener información útil en la deducción de estructuras moleculares. Está basada en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias específicas de vibraciones internas. Estas frecuencias se encuentran en la región de infrarrojo del espectro electromagnético: $\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ a $\sim 200\text{ cm}^{-1}$. Cuando una muestra se somete a esta radiación, la absorbe a frecuencias correspondientes a las frecuencias vibracionales moleculares, pero transmitirá otras frecuencias. Las frecuencias

de la radiación absorbida son medidas por un espectrómetro, y la gráfica resultante de la energía absorbida vs. la frecuencia es llamada espectro.

La espectrometría de masas se utiliza para análisis cuantitativos de compuestos orgánicos, organometálicos, inorgánicos y materiales que incluyen metales y aleaciones. Es usada para confirmar la presencia de compuestos conocidos e identificar compuestos con una estructura desconocida. Muestras volátiles y gaseosas, usualmente compuestos orgánicos se examinan usando impacto electrónico o ionización química, muestras que no son volátiles pueden ser examinadas por FAB (Fast Atom Bombardment) o ionización por termospray. En un experimento típico, se introduce una pequeña cantidad de muestra al espectrómetro de masas, donde es bombardeada por una corriente de electrones de alta energía. La cantidad exacta de energía de la corriente de electrones varía, pero suele ser alrededor de 70 electrón-volt (eV). Cuando un electrón de alta energía golpea una molécula, extrae de ella un electrón de valencia, formando así un catión radical. El bombardeo con electrones transfiere tal cantidad de energía a las moléculas de la muestra que los cationes radicales se rompen después de la ionización: se separan en una gran cantidad de fragmentos más pequeños, algunos de los cuales retienen una carga positiva mientras que otros son neutros. Los fragmentos pasan después por un campo magnético intenso, el cual los desvía por un tubo curvo conforme a su relación de masa sobre carga (m/z). Los fragmentos neutros no son desviados por el campo magnético y se pierden en las paredes del tubo, pero los fragmentos con carga positiva son separados por el espectrómetro, que los envía a un detector en el cual se registran como picos en las relaciones m/z .

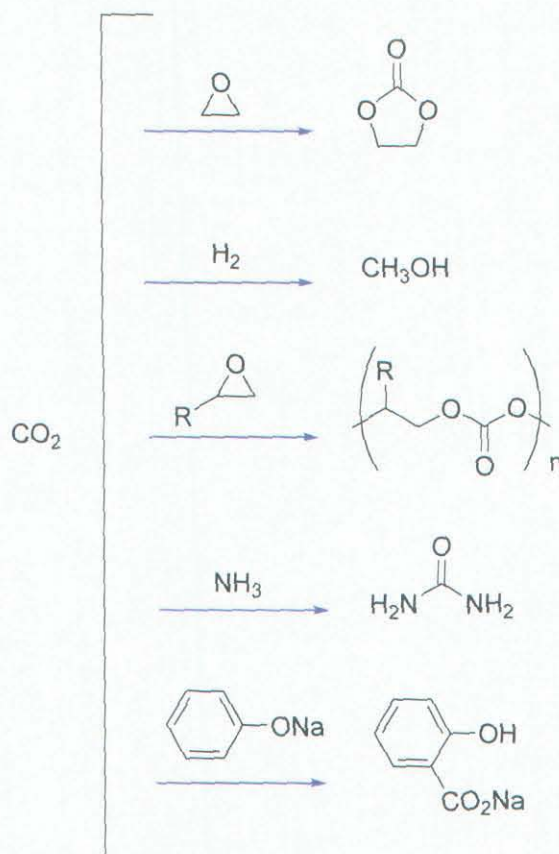
CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

ANTECEDENTES

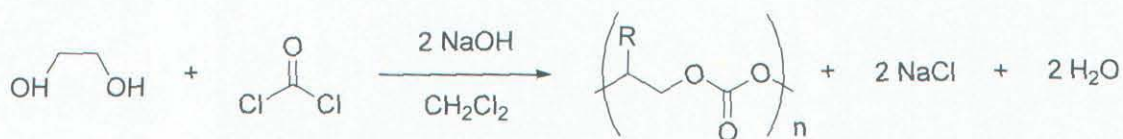
2.1 INTRODUCCIÓN

En la industria química, el CO_2 se emplea para la producción de Na_2CO_3 , NaHCO_3 (proceso Solvay) y CaCO_3 entre otros carbonatos. Además, es usado en la síntesis de urea, metanol, ácido salicílico, carbamatos, lactonas y carbonatos cíclicos (esquema 2.1).



Esquema 2.1

La síntesis de carbonatos cíclicos a partir de una ruta no-contaminante es un área de investigación muy atractiva actualmente, ya que esta ruta de síntesis es una alternativa muy importante para la obtención de una gran variedad de policarbonatos que son preparados generalmente mediante la polimerización de un diol y fosgeno (COCl_2), el cual es un agente altamente tóxico (esquema 2.2).



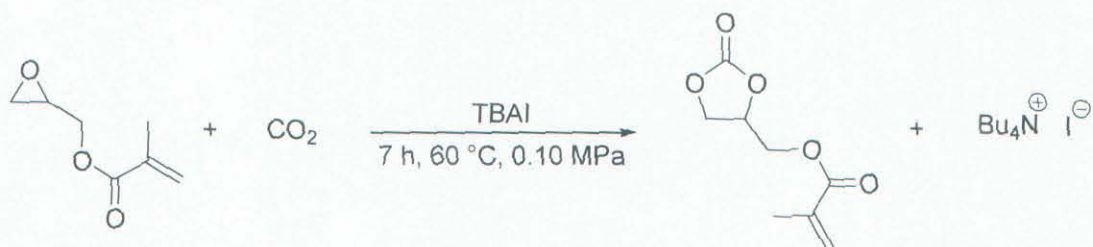
Esquema 2.2

La reacción de condensación de epóxidos y CO_2 es también promovida por una variedad de catalizadores homogéneos y heterogéneos. Los haluros metálicos alcalinos, sales de amonio y bases soportadas, fosfinas, complejos de salicilaldimina, “salen” (de aluminio, cromo, cobalto, zinc y estaño), zeolitas, óxidos de metales y líquidos iónicos, son ejemplos de éstos.^[20,26] En este tipo de reacción, algunos catalizadores pueden formar sólo especies monoméricas, es decir, los carbonatos cíclicos; mientras que otros producen tanto policarbonatos como carbonatos cíclicos, estos últimos como subproductos. Aunque los avances han sido significativos, muchos de estos catalizadores sufren actualmente de baja actividad catalítica, expresada en la necesidad de co-disolventes, co-catalizadores o del requerimiento de altas presiones y/o altas temperaturas. En particular, se ha observado que el uso de líquidos iónicos como disolventes, facilita la reacción de condensación con respecto a otros disolventes orgánicos, probablemente porque los líquidos iónicos promueven la formación y/o estabilización de intermediarios polares o iónicos. A continuación se presentará el trabajo desarrollado en años recientes en la síntesis de carbonatos cíclicos, utilizando complejos de rutenio como catalizadores y sales cuaternarias de amonio que han sido empleadas como catalizadores, co-catalizadores y disolventes.

2.2 OBTENCIÓN DE CARBONATOS CÍCLICOS EN PRESENCIA DE COMPUESTOS DE RUTENIO Y SALES DE AMONIO

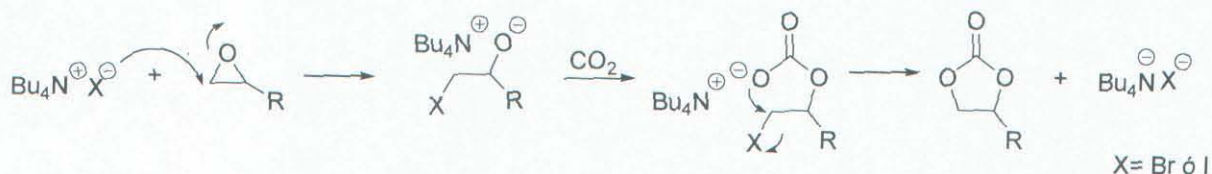
En 2002, Caló y colaboradores sintetizaron carbonatos cíclicos disolviendo epóxidos y CO_2 en bromuro de tetrabutilamonio ($[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$, TBAB) y yoduro de tetrabutilamonio ($[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$, TBAI) fundidos. Los autores describen dos métodos de síntesis, en el primero, usaron el metacrilato de glicidilo con una mezcla de TBAB y TBAI (1:1), como disolvente en una relación de 1:1.5 (epóxido: disolvente), a una temperatura de 120°C y 0.10 MPa de CO_2 (1 atm, 14.7 psi) en un tiempo de 1 hora con un rendimiento del 88%. En el segundo método, sólo emplearon $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ disuelto en el epóxido fundido en una relación 1:10 ($[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$:

epóxido), calentado a 60°C y 0.10 MPa de CO₂ de presión. Al emplear [Bu₄N]I en el segundo método se obtuvo un mayor rendimiento del carbonato cíclico (91%) correspondiente en un tiempo de 7 horas (esquema 2.3).



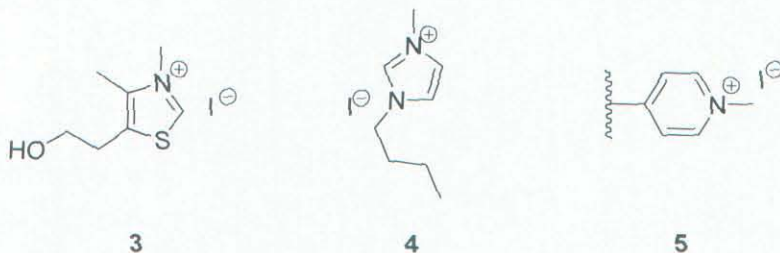
Esquema 2.3

Los autores proponen un mecanismo para esta reacción, donde la apertura del anillo del epóxido se da a través de un ataque nucleofílico del halogenuro, lo que conduce a una especie alcóxido que genera el correspondiente carbonato cíclico después de la reacción con CO₂. La mayor actividad del [Bu₄N]I con respecto al [Bu₄N]Br se explicó por la diferencia en la nucleofilia de los iones halogenuro y la rapidez de esta reacción depende en gran parte de la estructura del catión.



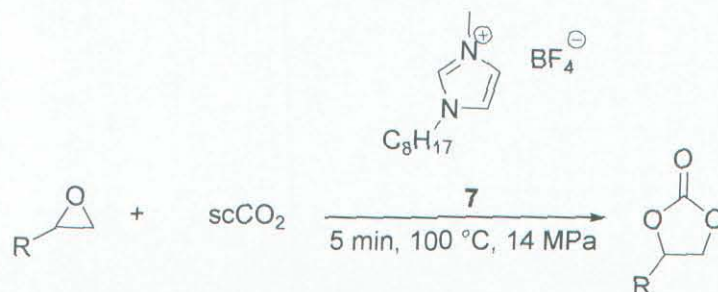
Esquema 2.4

Para analizar el efecto del catión, los autores usaron el yoduro de 2-(4-*N*-dimetiltiazol-5-il)etanol (**3**), yoduro de 1-butil-3-metilimidazolio (**4**) y yoduro de poli(*N*-metil-4-vinilpiridinio) (**5**) como catalizadores y como sustrato el 2-(fenoximetil)oxirano en una relación del 10% p/p, obteniendo rendimientos de 10, 85 y 10%, respectivamente, a 120 °C en 24 horas. Observaron que al incrementar la temperatura, **3** y **5** se descomponen.



Los autores concluyen que el mejor desempeño de las sales de amonio ($[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ y $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$) puede ser atribuido a las diferencias estructurales entre éstas y los compuestos **3**, **4** y **5** que podrían influenciar el comportamiento de los aniones. Ellos sugieren que la actividad eficiente de las sales de tetraalquilamonio se debe al volumen del ion de amonio tetraédrico, que forza al ion halogenuro a separarse del catión fácilmente, lo que resulta en una interacción electrostática más débil entre el anión y el catión, consecuentemente, en una mayor nucleofilia del anión.^[27] Con respecto a los cationes planos **3**, **4** y **5**, debido a que interaccionan más fuerte con el anión, podrían disminuir su habilidad para reaccionar con epóxidos.

En 2003, Kawanami y colaboradores^[28] emplearon como disolvente la misma familia de compuestos 1-alkil-3-metil-imidazolio, $[\text{C}_n\text{-mim}][\text{X}]$ ($\text{X} = \text{NO}_3^-$, CF_3SO_3^- , BF_4^- y PF_6^- , $n = 2, 4, 6$ y 8), en CO_2 supercrítico (scCO_2) para la obtención de carbonatos cíclicos. Los resultados experimentales mostraron que tanto el tipo de anión como la longitud de la cadena alquílica en el catión tienen efectos decisivos en la conversión y selectividad. Se observó que el anión BF_4^- es el más efectivo y el rendimiento del carbonato aumenta del 25 al 99% con un aumento en la longitud de la cadena de alquilo (de C_2 a C_8) (esquema 2.5). Adicionalmente, al emplear $[\text{C}_2\text{-mim}]\text{BF}_4$ (**6**) y $[\text{C}_8\text{-mim}]\text{BF}_4$ (**7**) con presiones de 14 MPa y 6 MPa se observó un cambio en el rendimiento del carbonato cíclico, dejando claro que la presión y las cadenas alquílicas son un factor clave en la condensación.



Esquema 2.5

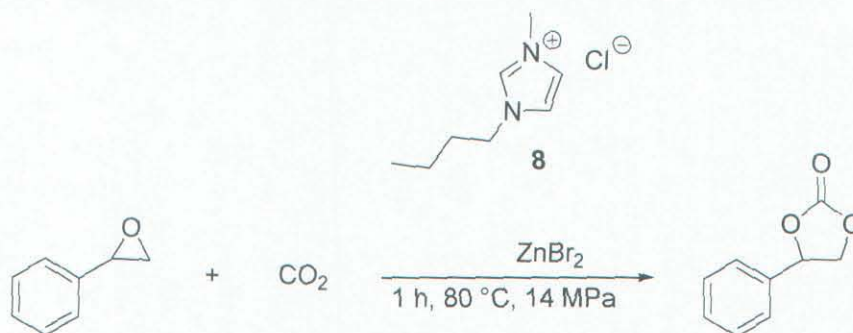
Por otra parte, también en 2003, Kim y colaboradores^[29] mostraron que sorprendentemente las actividades catalíticas de varios cloruros o bromuros de 1-R-3-metil-imidazolio ($[\text{C}_n\text{-mim}]\text{X}$, $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$) en las reacciones de acoplamiento de CO_2 y óxido de etileno y óxido de propileno son mejoradas con la combinación de estas sales con bromuro de zinc (ZnBr_2), mientras que el ZnBr_2 no mostró actividad catalítica. Los autores atribuyeron que las altas actividades se deben a la formación *in situ* de tetrahalozincatos de bis(1-alkil-3-metilimidazolio), $(1\text{-R-3-metilimidazolio})_2\text{ZnX}_2\text{Y}_2$ ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_4\text{H}_9, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$) y que esta actividad es fuertemente influenciada por la naturaleza de los grupos haluro enlazados al átomo de zinc. La actividad catalítica fue encontrada en el orden de $[\text{ZnBr}_4]^{2-} > [\text{ZnBr}_2\text{Cl}_2]^{2-} \gg [\text{ZnCl}_4]^{2-}$, lo cual refleja nuevamente la importancia de la nucleofilia de los ligantes halogenuro. Se observa además un incremento de la actividad catalítica con el incremento de la temperatura, mientras que no se observa cambio con el incremento en la presión de CO_2 .

Kossev y colaboradores^[30] observaron que el cloruro de calcio (CaCl_2) muestra un pronunciado efecto co-catalítico en la síntesis de carbonatos cíclicos de la reacción entre CO_2 y epóxidos, la cual es catalizada por haluros de tetraalquilamonio o fosfonio, en un intervalo de temperatura de 100 a 180 °C, 40 MPa de presión de CO_2 y en tiempos de entre 2 y 8 horas.

Li y colaboradores^[31] reportaron la reacción de cicloadición de varios epóxidos terminales y óxido de ciclohexeno catalizada por el complejo tetrakis(trifenilfosfina)níquel(0) que es generado *in situ* a partir del complejo de Ni(II), $\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$, en presencia de trifenilfosfina, sales cuaternarias de amonio y de Zn como agente reductor, en una relación $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]/\text{PPh}_3/[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}/\text{Zn}$ de 1:2:4:20, respectivamente. Los carbonatos cíclicos correspondientes se obtuvieron en buenos rendimientos, por ejemplo, el carbonato de propileno se obtiene en 99 % de rendimiento a 120°C y 2.5 MPa (362.6 psi) en 1 hora. Sin embargo, es importante resaltar que bajo estas mismas condiciones los autores reportan el 5% de rendimiento cuando únicamente se emplea la sal de amonio $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$, y del 2% cuando sólo la mezcla de $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]/\text{PPh}_3/\text{Zn}$ es usada. Se investigó además el efecto de las sales $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ y $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$, resultando ser mejor la sal cuaternaria de amonio $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ bajo las condiciones antes mencionadas. Estos resultados muestran que existe un efecto cooperativo entre el complejo de Ni(0) y la sal cuaternaria de amonio. Asimismo, se observó

que el sistema es sensible a la temperatura, ya que cuando ésta se disminuyó de 120 a 90 °C, también disminuye el rendimiento de 99 a 28%, respectivamente.

Un año más tarde, Arai y colaboradores^[32] encontraron que el sistema a base de ZnBr_2 y cloruro de 1-butil-3-metil-imidazolio (**8**) puede dar rendimientos de 93% con selectividad del 100% para el carbonato de estireno a 80 °C y 1 h (esquema 2.6). Es importante resaltar que la conversión de óxido de estireno a carbonato de estireno es más difícil debido a la baja reactividad del átomo de carbono β , comparado con el óxido de propileno y óxido de etileno, y que no se observa actividad empleando sólo ZnBr_2 , mientras que se obtiene un bajo rendimiento del carbonato de estireno (6%) empleando sólo el líquido iónico.

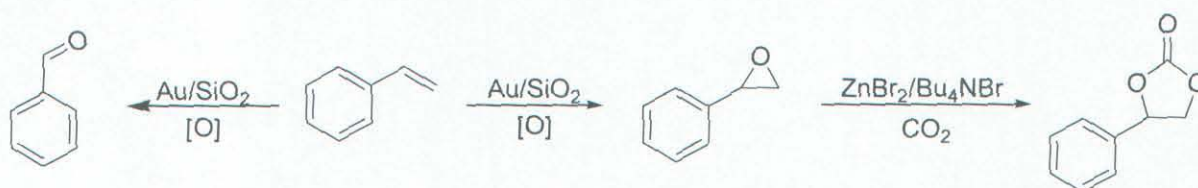


Esquema 2.6

Adicionalmente, se emplearon otros haluros metálicos como co-catalizadores con $[\text{C}_4\text{-mim}]\text{Cl}$ (**8**) y llegaron a la conclusión que el ion metálico tiene un fuerte efecto en el rendimiento del carbonato, siendo el orden de actividad: $\text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+$. Contrario a lo observado por Kawanami y colaboradores (*vide supra*), cuando se usaron $[\text{C}_4\text{-mim}]\text{BF}_4$ y $[\text{C}_4\text{-mim}]\text{PF}_6$ en lugar de $[\text{C}_4\text{-mim}]\text{Cl}$, se obtuvieron rendimientos bajos, lo cual se atribuye al carácter no nucleofílico de los iones BF_4^- y PF_6^- . Además, con estos catalizadores, la selectividad del carbonato de estireno fue baja debido a la formación de oligómeros de óxido de estireno y/o oligómeros de carbonato de estireno.

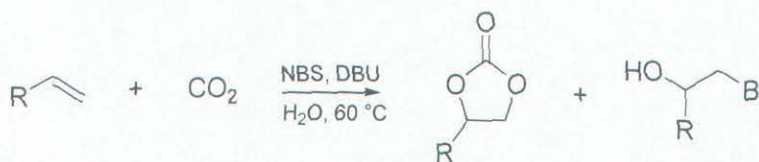
En 2005 Arai y colaboradores^[33] reportan una ruta directa para la síntesis de carbonato de estireno a partir de estireno evitando la preparación preliminar y aislamiento del óxido de estireno. El sistema catalítico consiste de Au/SiO_2 , ZnBr_2 y bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) el cual se aplicó a una mezcla conteniendo estireno, un peróxido orgánico y CO_2 . Las condiciones de reacción empleadas fueron 80 °C, 1 MPa y un tiempo de reacción de 4 horas,

obteniendo un rendimiento de 42%. El Au/SiO₂ es activo para llevar a cabo la epoxidación del estireno (y de forma paralela forma benzaldehído) mientras que el ZnBr₂ y [Bu₄N]Br catalizan cooperativamente la subsecuente cicloadición del epóxido (esquema 2.7). Se estableció además que el hidroperóxido de cumeno, C₆H₅C(CH₃)₂OOH, es el mejor oxidante en esta reacción y que nuevamente el [Bu₄N]Br es más efectivo que el yoduro o cloruro de tetrabutilamonio.



Esquema 2.7

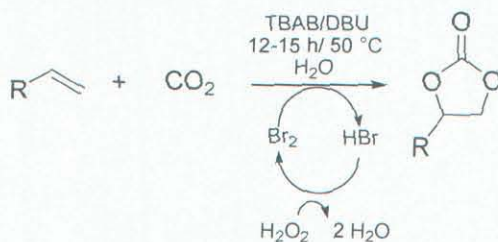
Recientemente, Chao-Jun Li^[34] reportó en 2007 un método para convertir directamente alquenos y CO₂ en carbonatos cíclicos en agua como medio de reacción, usando *N*-bromosuccinimida (NBS) y 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU) en cantidades estequiométricas o usando iones bromuro en cantidades catalíticas con H₂O₂ y en presencia de bases orgánicas como dimetilaminopiridina (DMAP), trietilamina, piridina y 1-metilimidazol, entre otras. Los autores proponen la formación de bromohidrinas como intermediarios de la reacción y, por ejemplo, en el primer caso la reacción con estireno produce el carbonato cíclico con un rendimiento de 89% y la correspondiente bromohidrina se obtuvo en 10% después de 3 horas a 60 °C, usando una presión de CO₂ de 1.72 - 2.07 MPa (250-300 psi) (esquema 2.8). El uso de DBU en exceso fue necesario para desprotonar el alcohol débilmente ácido y para neutralizar el ácido bromhídrico generado durante la reacción.



Esquema 2.8

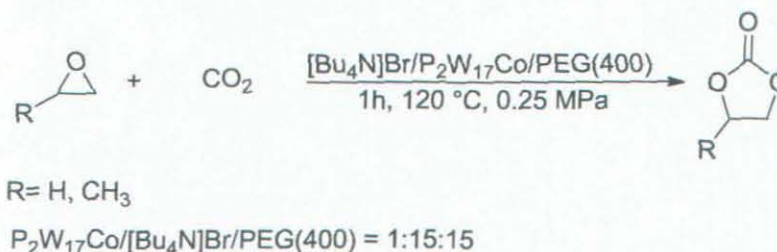
Con respecto al sistema catalítico, éste se basa en que el ion bromuro puede ser oxidado a bromo o ácido hipobromoso que reaccionan con olefinas para formar bromohidrinas, las cuales posteriormente reaccionan con CO₂ y los iones bromuro son regenerados y el agua es el único subproducto de la reacción. En consecuencia, sólo 0.15-0.25 equivalentes de una fuente

de bromo son necesarios para la reacción (esquema 2.9). En este caso, las fuentes de bromo más efectivas fueron nuevamente la TBAB y bromuro de sodio (NaBr) con un 70% y 65% de rendimiento en la conversión de carbonato de estireno, respectivamente, bajo las condiciones de reacción de 1.72 - 2.07 MPa (250-300 psi), 45-55 °C y 15 horas y las mejores bases fueron DBU y la DMAP, con rendimientos de 17% y 9%.



Esquema 2.9

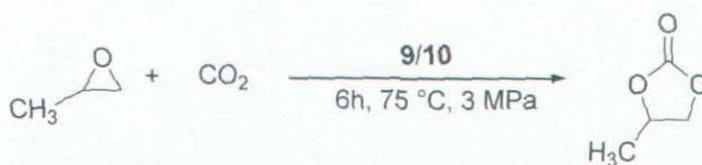
En el mismo año, Sun y Zhai^[35] emplearon $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$, $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ (polioxometalato) y polietilenglicol (PEG, MW 400) como un sistema catalítico para sintetizar carbonato de propileno y carbonato de etileno. En las reacciones con óxido de propileno se observaron varios efectos en los parámetros de la reacción de acoplamiento, por ejemplo, el polioxometalato $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$ y la sal de amonio $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ muestran bajos rendimientos de 19 y 7% respectivamente, mientras que PEG(400) no mostró actividad alguna. Sin embargo, cuando combinaron $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$, $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ y PEG(400), el rendimiento del carbonato cíclico fue de 98% a 120 °C, 0.25 MPa (36.26 psi) y 1 hora de reacción, lo cual asegura que existe un efecto cooperativo entre los tres componentes del sistema catalítico (esquema 2.10). Adicionalmente, cuando disminuyeron la temperatura de 120 a 80 °C también lo hace el rendimiento del producto, demostrando que la temperatura es una variable importante. Realizaron además un estudio de comparación del efecto de diferentes sales cuaternarias en la reacción: $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ y $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$ y $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$, siendo esta última con la que se obtuvo el mejor rendimiento.



Esquema 2.10

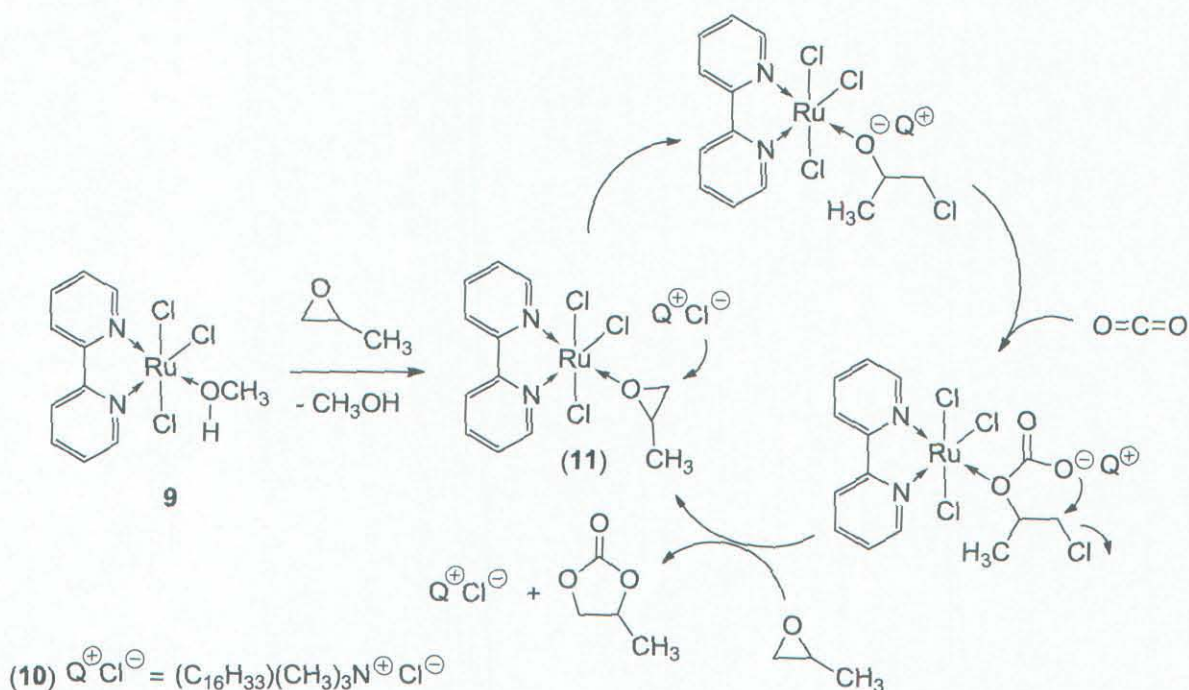
Con respecto a la reacción de condensación con el óxido de etileno, debido a una posible explosión, la reacción no se lleva a cabo a una presión total menor de 2.1 MPa. Por la tanto, la presión inicial de CO_2 en estos experimentos fue de 2 MPa (290.07 psi) y la presión total del sistema fue de 3.5 MPa (507.63 psi) a 120 °C.

También en 2007, Cao y colaboradores^[36] reportan por primera vez la formación del carbonato de propileno a partir de CO_2 y óxido de propileno, catalizada por el compuesto de rutenio [(2,2'-bipiridina) $\text{RuCl}_3(\text{MeOH})$] (**9**) y cloruro de cetiltrimetilamonio (**10**, CTAC) (esquema 2.11). Los autores proponen un mecanismo donde el epóxido es primeramente coordinado al centro metálico, substituyendo al metanol para formar el compuesto [(2,2'-bipiridina) $\text{RuCl}_3(\text{epóxido})$] (**11**), lo cual es facilitado por el débil enlace formado entre el metanol coordinado al átomo de rutenio (esquema 2.12). El nucleófilo, que en este caso es el ion cloruro, proveniente del cloruro de cetiltrimetilamonio (Q^+Cl^-), ataca al epóxido coordinado y abre el anillo sobre el cual posteriormente el dióxido de carbono se inserta. Finalmente, dado el carácter nucleofílico del oxígeno aniónico y la presencia del cloro como buen grupo saliente se completa la cicloadición generando el carbonato cíclico correspondiente. En este experimento se emplearon presiones entre 1 a 4 MPa (145.04 - 580.15 psi), las temperaturas en un rango de 50 a 90 °C, en tiempos de 2 a 6 horas y una mezcla 1:1 de **9** y **10** en cantidades catalíticas (0.023% mol respectivamente) obteniendo rendimientos del 65 al 98%.



Esquema 2.11

Nuevamente los autores resaltan la importancia de la temperatura, la presión y el tiempo en el rendimiento del carbonato de propileno, ya que al aumentar cada una de estas variables, también lo hace el rendimiento del carbonato cíclico.

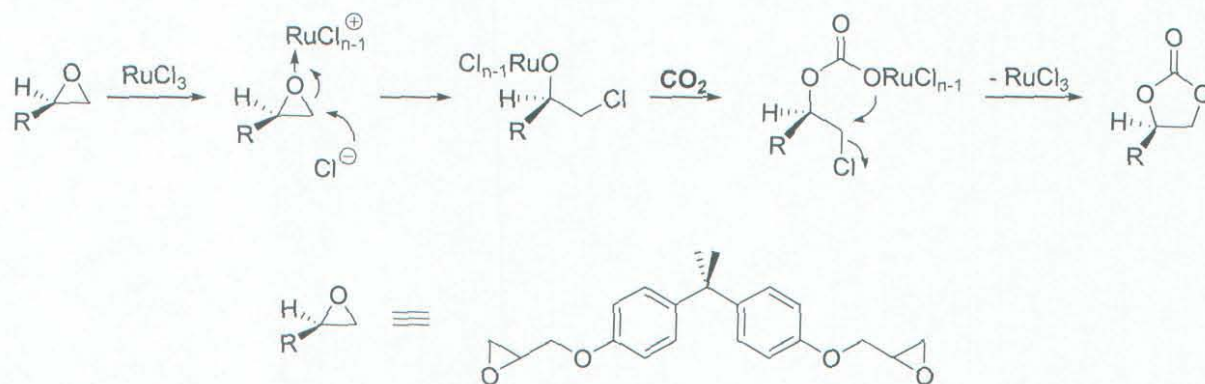


Esquema 2.12

Por otra parte, el tricloruro de rutenio ($RuCl_3$) soportado en SiO_2 , bromuro de tetraetilmonio (TEAB) o ácido polifosfotúngstico ha mostrado un amplio potencial en la cicloadición de CO_2 y diglicidil éter de bisfenol A, donde el $RuCl_3$ actúa como un ácido de Lewis (esquema 2.13).^[37] Nuevamente, los autores proponen un mecanismo de reacción donde el anillo del epóxido se enlaza directamente al $RuCl_3$ haciendo que el ion cloruro proveniente del centro metálico actúe como un nucleófilo abriendo el anillo y permitiendo la reacción con el CO_2 . Posteriormente, dada la naturaleza nucleofílica del oxígeno coordinado al rutenio y que el ion cloruro es un buen grupo saliente, la reacción de cicloadición se completa produciendo el carbonato cíclico correspondiente.

Cuando el $RuCl_3$ es mezclado con bromuro de tetraetilamonio en una relación equimolar 1:1, se observa un incremento en la conversión del di (carbonato cíclico). La alta conversión se

explica por la participación del TEAB empleado como soporte y co-catalizador, donde el catión $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ asiste electrofílicamente la apertura de anillo del oxirano y estabiliza los intermediarios aniónicos (R-O^- y R-O-C(O)O^-) formados en la secuencia de reacción, antes y después de la reacción con CO_2 (esquema 2.13). Pero el rol más importante del TEAB se atribuye al carácter nucleofílico del ion bromuro, que es al mismo tiempo un buen grupo saliente, aún mejor que el ion cloruro. La temperatura de reacción fue entre 70 y 80 °C, la presión 0.10 MPa (14.71 psi) y el tiempo de 3 horas. El empleo de disolvente en la reacción no es claro, aunque los autores mencionan el uso de acetonitrilo en mínima cantidad.

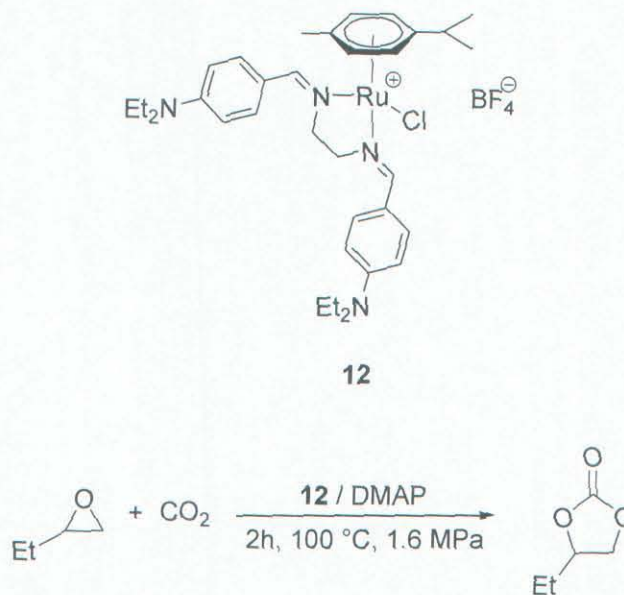


Esquema 2.13

En 2008, Ulosoy y colaboradores^[38] sintetizaron y evaluaron varios complejos diimina-rutenio(II) como catalizadores para la producción de carbonatos cíclicos a partir de CO_2 y algunos epóxidos. En particular, el complejo **12** resultó ser muy activo en presencia de 4-dimetilaminopiridina (DMAP) y una presión constante de CO_2 (esquema 2.14). El procedimiento general para la cicloadición de epóxidos con CO_2 consistió en utilizar 0.1% mol del complejo diimina **12**, el epóxido, DMAP (0.2 % mol) y CH_2Cl_2 como medio de reacción aunque se determinó que este último realmente no es necesario como disolvente. En general las reacciones empleando esta metodología proceden eficientemente, por ejemplo, empleando el 1,2-epoxibutano y el óxido de propileno a 1.6 MPa (232.21 psi), 100 °C y 2 horas de reacción se obtienen rendimientos del 71.1% y 67.2% del carbonato cíclico correspondiente.

Los autores proponen que el mecanismo de esta reacción ocurre mediante la activación del epóxido por el ácido Lewis y el ataque de la base DMAP sobre el carbono estéricamente

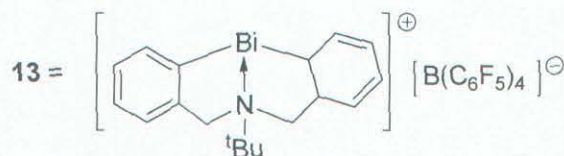
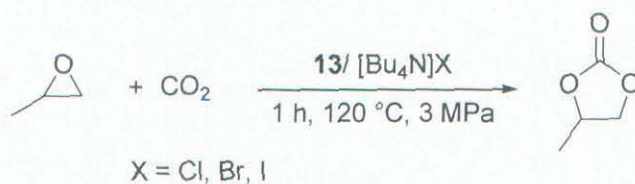
menos impedido abre el anillo epóxido, entonces, las especies oxianiónicas generadas reaccionan con CO_2 para dar el carbonato cíclico.



Esquema 2.14

Recientemente, se han estudiado otros sistemas metálicos donde los haluros de tetrabutilamonio son empleados como co-catalizadores junto con compuestos de organobismuto, $[\text{Bu}_4\text{N}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{Bi}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ (**13**), o compuestos tipo “salen” con ligantes (saliciliden)etilendiamina. Cabe señalar que en este último sistema el carbonato de propileno fue empleado como un disolvente para la preparación de otros carbonatos cíclicos.

Con respecto al sistema catalítico empleando el compuesto de organobismuto, Xiaowen Zhan y colaboradores en 2009,^[39] sintetizaron carbonato de propileno empleando mezclas equimolares de cloruro, bromuro o yoduro de tetrabutilamonio con el compuesto **13** (esquema 2.15). El complejo de bismuto con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ alcanzó la mayor conversión de óxido de propileno, 97.5%, comparada con las otras dos sales (60.3%, Cl y 90.7%, Br) a una presión de 3 MPa (435.12 psi), 120 °C y 1 hora de reacción. Es importante resaltar que los autores reportan la conversión al carbonato únicamente del 1 y 1.6% cuando se usan las sales $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ y $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ respectivamente como catalizadores, mientras que no reportan actividad catalítica cuando se usan solos como catalizadores $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ o el complejo de bismuto.

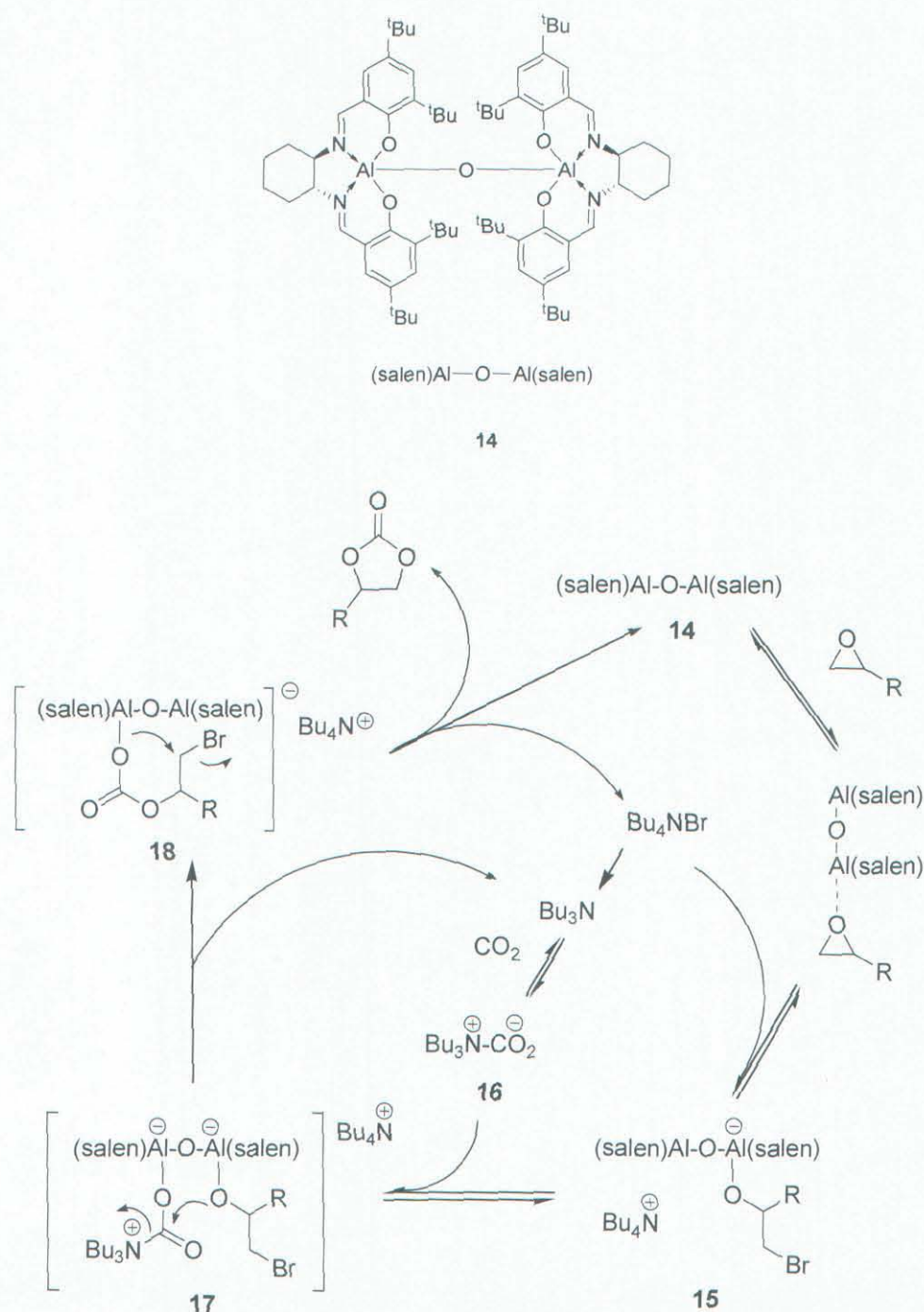


Esquema 2.15

En el caso del sistema catalítico del tipo “salen”, Michael North y Riccardo Pasquale^[40] reportaron el desarrollo de un compuesto salen bimetálico de aluminio (**14**), el cual cuando es usado junto con bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) constituye un método capaz de catalizar la inserción de dióxido de carbono en el óxido de estireno a temperatura ambiente y 0.10 MPa (14.70 psi, 1 atm). El compuesto bimetálico de aluminio **14** se emplea normalmente bajo condiciones libres de disolvente, no obstante los intentos de llevar a cabo las reacciones de condensación en disolventes convencionales fracasaron al producir cualquier carbonato cíclico, por lo que se empleó el carbonato de propileno como disolvente ya que es líquido a temperatura ambiente. Este artículo también establece el primer estudio mecanístico de esta importante reacción y revela el papel que tiene el bromuro de tetrabutilamonio en el ciclo catalítico (*vide infra*).

El ciclo catalítico que proponen los autores es mostrado en el esquema 2.16. En este mecanismo, el compuesto **14** actúa como ácido de Lewis, coordinándose al epóxido y activándolo para facilitar la apertura del anillo por el ion bromuro, que proviene de la molécula del TBAB, generando la especie **15**, tal como se ha descrito anteriormente. Sin embargo, aquí una segunda molécula de TBAB es usada para formar la tributilamina, que reacciona reversiblemente con el dióxido de carbono para formar una sal carbamato **16**. La naturaleza bimetálica del complejo **14**, permite también que se coordine el carbamato **16** para formar el complejo **17**. Esta habilidad para generar el complejo **17**, en donde el epóxido y el CO₂ han sido activados y pre-organizados para una reacción intramolecular es una

característica única de la catálisis llevada a cabo por el compuesto **14** y, de acuerdo a los autores, explica su alto nivel de actividad catalítica. La sustitución del grupo tetrabutilamonio del compuesto **17** genera el grupo carbonato coordinado al metal **18**, y el subsecuente cierre del anillo forma el carbonato cíclico y regenera el catalizador **14** y el TBAB.



Esquema 2.16

En resumen, la fijación química de dióxido de carbono en compuestos orgánicos, como epóxidos que producen carbonatos cíclicos, es un proceso muy importante que permite la transformación de un gas cada vez más abundante en la atmósfera en materias primas para la producción de plásticos, cosméticos y disolventes polares, entre otros. Como se ha descrito, muchos compuestos orgánicos e inorgánicos catalizan la activación de la molécula de CO_2 , sin embargo, para estos procesos las altas temperaturas, altas presiones de CO_2 , co-catalizadores, co-disolvente o disolventes tóxicos como CH_2Cl_2 y DMF son empleados. Adicionalmente, algunos oxiranos son inactivos bajo estas condiciones de reacción o son sensibles a la polimerización por lo que son difícilmente convertidos en carbonatos cíclicos. Es importante resaltar que a pesar de que los avances en esta área han sido significantes, el papel de las sales de tetraalquilamonio como especies catalíticas, en la condensación de CO_2 y epóxidos, no es del todo claro. Mientras que algunos autores atribuyen la obtención de carbonatos cíclicos a la participación de las sales amonio o por su combinación con otras especies no catalíticas, otros autores no reportan efectos importantes en esta condensación por la presencia de estas sales en el medio de reacción. Por otra parte, las reacciones catalizadas por metales de transición han contribuido al crecimiento de la química orgánica y una variedad de métodos sintéticos han sido desarrollados. En particular, los compuestos de rutenio como $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (**1**) tienen un gran potencial para su exploración en la reacción de condensación de CO_2 y epóxidos. Adicionalmente, el rutenio es relativamente barato en comparación con otros metales de transición como rodio, osmio, etc., siendo el tricloruro de rutenio hidratado, $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, frecuentemente empleado como material de partida en la preparación de la mayoría de los compuestos de rutenio.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

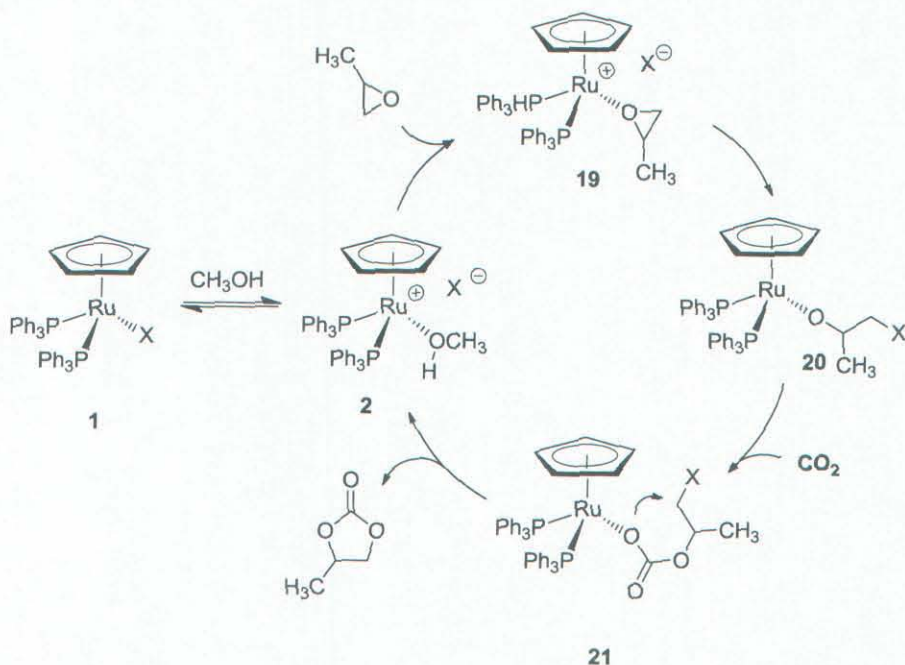
3.1 SÍNTESIS DE CARBONATO DE PROPILENO USANDO

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$, $\text{X} = \text{Cl}$ (**1**), **I** (**22**)

El rutenio es un metal muy versátil debido a su amplio rango de estados de oxidación así como por sus diversas geometrías de coordinación. El compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (**1**) es una especie química cuyas propiedades como la alta capacidad de transferencia de electrones, acidez de Lewis y alta capacidad de coordinación de heteroátomos lo convierten en un posible catalizador para la síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y CO_2 . Adicionalmente, es bien conocido que **1** muestra una disociación parcial reversible en disolución de metanol y otros disolventes coordinantes como acetonitrilo:^[7]



Lo cual puede ser aprovechado para la introducción de sustratos como epóxidos en la esfera de coordinación del átomo metálico. Con base en estas características, es posible proponer un mecanismo de reacción análogo a lo propuesto para otros sistemas catalíticos que contienen el compuesto **1** actuando como un ácido de Lewis. En esta propuesta, **1** puede primeramente sufrir una disociación del átomo de cloro en disolución de metanol para formar $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})]^+\text{Cl}^-$ (**2**), reversiblemente (esquema 3.1). Se propone entonces que el desplazamiento del metanol débilmente coordinado al átomo de rutenio en el compuesto **2**, por un ligante neutro como el óxido de propileno, generará el compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)]^+\text{Cl}^-$ (**19**). Alternativamente, el epóxido podría también desplazar al ion cloruro directamente y generar **19**. Una vez coordinado el epóxido, se espera que el ion cloruro actúe como un nucleófilo y abra el anillo del epóxido coordinado al centro metálico para producir una especie neutra, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl})]$ (**20**). Posteriormente, la inserción del dióxido de carbono en el compuesto **20** produciría $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{OC}(\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Cl})]$ (**21**) que, con base en la naturaleza nucleofílica del oxígeno en el carbonato coordinado al metal y el carácter de buen grupo saliente del ion cloruro, se espera que se cierre el anillo para completar la cicloadición y producir el correspondiente carbonato de propileno selectivamente y se regenere **2**.

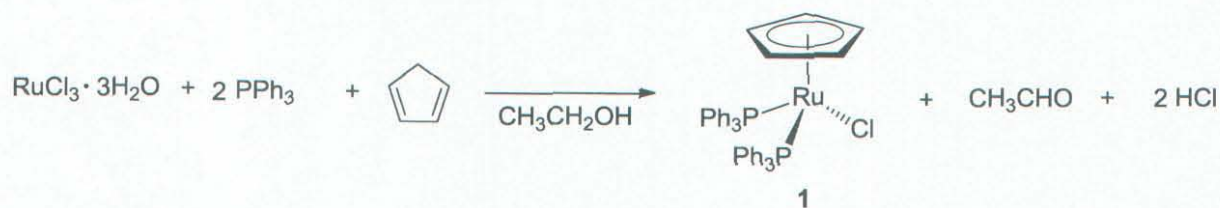


Esquema 3.1

Como puede apreciarse de esta propuesta mecanística, el compuesto de rutenio $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (**1**) resultaría muy versátil ya que la misma especie juega dos papeles en el ciclo catalítico, por un lado, las reacción de disociación en metanol genera un ácido de Lewis que facilitaría la coordinación del epóxido y, por el otro, tiene la función de co-catalizador ya que también al disociarse la misma estructura química genera al ion cloruro que sirve como nucleófilo. Evidentemente, la presencia de otras fuentes de halógenos tal como las sales de tetraalquilamonio en el medio de reacción podría acelerar la apertura del anillo epóxido, siguiendo este mismo razonamiento.

Con la idea de probar la actividad catalítica del compuesto **1** en las reacciones de condensación, se procedió a preparar este compuesto mediante la adición de una disolución etanólica de tricloruro de rutenio y ciclopentadieno a una disolución a reflujo de trifenilfosfina en etanol, de acuerdo con lo previamente publicado.^[14] Mediante este procedimiento el cloro(η^5 -ciclopentadienil)bis(trifenilfosfina)rutenio(II) (**1**) es obtenido en 78% de rendimiento como cristales de color naranja (esquema 3.2). Previo a su uso, el compuesto **1** fue completamente caracterizado mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C y

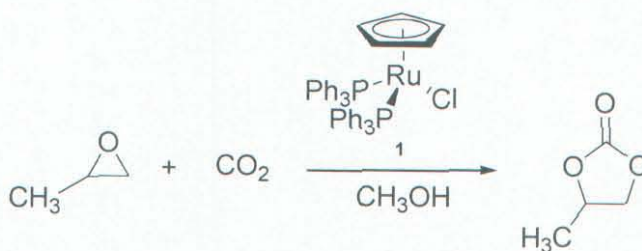
^{31}P , así como, espectrometría de masas. Los espectros de RMN correspondientes y el espectro de masas son mostrados en el anexo 1 (pág. 78 - 82).



Esquema 3.2

Para evaluar la actividad catalítica del compuesto **1** es importante considerar la temperatura, la presión, el tiempo y la presencia del disolvente (CH_3OH), por lo que se establecieron las siguientes condiciones de reacción: 80°C , 50 psi y 18 horas de reacción, las cuales son condiciones suaves muy por debajo de las previamente reportadas.^[38]

Como se observa en la tabla 3.1, experimento 0, se realizó una reacción de referencia donde se cargó óxido de propileno y metanol al reactor y posteriormente se adicionó el CO_2 , sin embargo no hubo reacción, en el espectro de RMN- ^1H sólo se observan las señales del CH_3OH y $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, evidenciando que es necesario el uso de un catalizador para este sistema empleando estas condiciones (50 psi , 80°C , 18 horas).



Esquema 3.3

Respecto a la presión, la reacción de **1** con el óxido de propileno como disolvente a 1000 psi de CO_2 conduce a la formación de un sólido blanco que se atribuye a oligómeros (experimento 1, tabla 3.1), lo cual posteriormente se corroboró por RMN- ^1H donde se observan señales anchas y en el infrarrojo se muestra claramente la incorporación del CO_2 en la estructura polimérica por la presencia de una banda de estiramiento $\text{C}=\text{O}$ en 1731 cm^{-1} (figura 3.1).

Tabla 3.1. Reacción de cicloadición entre CO₂ y óxido de propileno en presencia de 1% mol de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$
X = Cl (1), I (22).

No.	Catalizador	Co-catalizador	Disolvente (CH ₃ OH)	Temp. (°C)	Presión (psi)	Tiempo (hrs)	Producto
0	N/A	N/A	CH ₃ OH	80	50	18	N/R
1	1	N/A	N/A	80	1000	2	oligómeros
2	1	N/A	CH ₃ OH	80	500	variable	Carbonato de propileno y oligómeros
3	1	N/A	N/A	80	50	18	N/R
4	1	N/A	CH ₃ OH	80	50	18	Carbonato de propileno (0.5%) ^a
5	1	N/A	CH ₃ OH	30	50	18	N/R
6	1	N/A	N/A	80	50	36	N/R
7	1	[Bu ₄ N]Br	CH ₃ OH	80	50	18	Carbonato de propileno (62.18%) ^b
8	1	HgCl ₂	CH ₃ OH	80	50	18	Carbonato de propileno (0.58%) ^a
9	22	N/A	CH ₃ OH	80	50	18	Carbonato de propileno (0.23%) ^a

N/A: No adicionado N/R= No reacción.

^a Conversión calculada por estándar interno (ver sección 4.5)

^b Conversión calculada por diferencia de pesos (ver sección 4.5)

A una presión de 500 psi y empleando CH₃OH como medio de reacción, se observó la formación tanto de carbonato de propileno como de oligómeros (tabla 3.1, experimento 2). Cuando se usaron presiones menores, en este caso 50 psi (experimento 4) se obtuvo una conversión de 0.5% de carbonato de propileno, exclusivamente y se observó además una

completa descomposición de **1** (*vide infra*). Estos experimentos evidencian que las altas presiones reducen la selectividad de la reacción y por lo tanto, disminuyen la conversión al producto deseado.

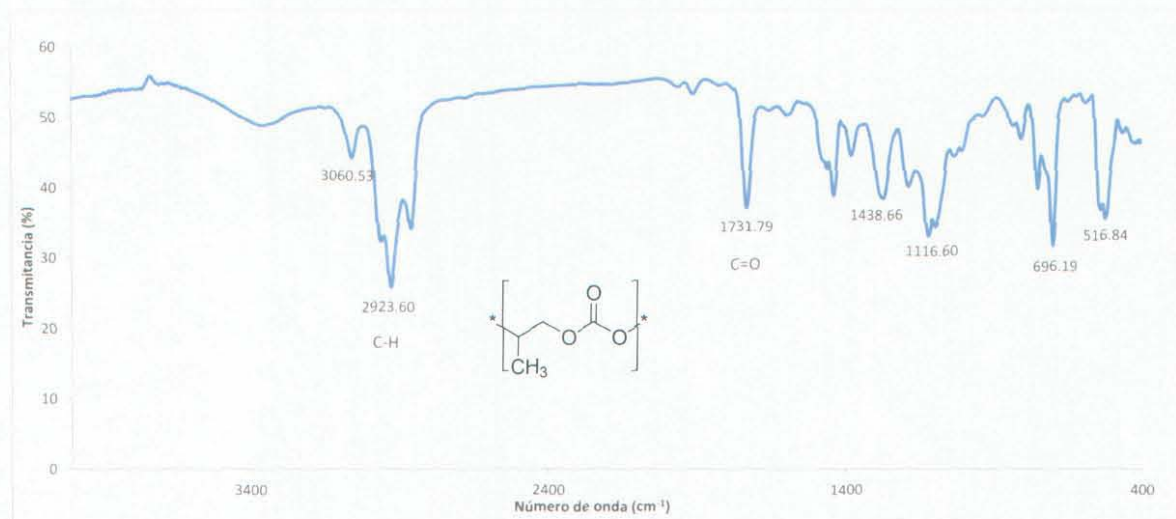


Figura 3.1. Espectro de IR de poli(carbonato de propileno).

En cuanto a la temperatura, se observa que en el experimento 4 la conversión fue del 0.5% al carbonato cíclico a una temperatura de 80 °C y en el experimento 5, a 30°C, no se observa reacción aunque hay una parcial descomposición de **1**. No se probaron temperaturas más altas que 80 °C ya que se deseaba un valor que no sobrepasara los 100 °C, pero que fuera mayor a 30 °C. Es importante resaltar que la formación de carbonato de propileno empleando **1** no procede en ausencia de CH₃OH (tabla 3.1, experimento 3). Adicionalmente, el óxido de propileno es soluble en CH₃OH, por lo que el disolvente contribuye a que el epóxido, a pesar de su punto de ebullición bajo (34 °C) esté presente en el medio de reacción durante el experimento generando el carbonato correspondiente.

Como se mencionó, el tiempo de reacción también es una variable importante, en el experimento 6, el tiempo total de reacción fue de 36 horas; sin embargo, aunque se duplicó el tiempo de reacción respecto al experimento 3, sólo se observó la descomposición del compuesto **1** presumiblemente por la formación de óxido de trifenílfosfina. En los demás casos, cuando el tiempo fue de 18 horas, el resultado varía en función de la presencia de

disolvente, temperatura y presión. Eso indica que no es conveniente más tiempo que el establecido, debido a la descomposición del catalizador.

En todas las reacciones realizadas, el color del crudo es café, corroborando la descomposición del compuesto **1** y adicionalmente, se observó la presencia de óxido de trifenilfosfina (O=PPh_3), en los espectros de RMN- ^1H correspondientes.

Cabe recordar que estos resultados contrastan con los reportados por Cao y colaboradores^[4] quienes obtienen rendimientos entre 65 y 98% utilizando el compuesto [(2,2'-bipiridina) $\text{RuCl}_3(\text{MeOH})$], sin embargo, utilizan el cloruro de cetiltrimetilamonio como co-catalizador, donde el ion cloruro actúa como nucleófilo. Los autores emplearon 15 mL (0.21 mol) de óxido de propileno ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), 0.05 mmol de (2,2'-bipiridina) $\text{RuCl}_3(\text{MeOH})$ y 0.05 mmol de CTAC, presiones entre 1 a 4 MPa (145.04 - 580.15 psi) y temperaturas en un rango de 50 a 90 °C, en tiempos de 2 a 6 horas. La temperatura utilizada en el presente proyecto está dentro del rango de temperaturas que estos autores reportan; sin embargo, las presiones reportadas por ellos son altas y hacen uso de co-catalizadores que evidentemente mejoran el rendimiento.

Ulosoy también sintetizó y evaluó la actividad catalítica de varios complejos de diiminarutenio(II), siendo el compuesto **12** el más activo pero añaden una base, la DMAP, que nuevamente actúa como co-catalizador y como disolvente se usó CH_2Cl_2 , variables que mejoraron sus rendimientos.

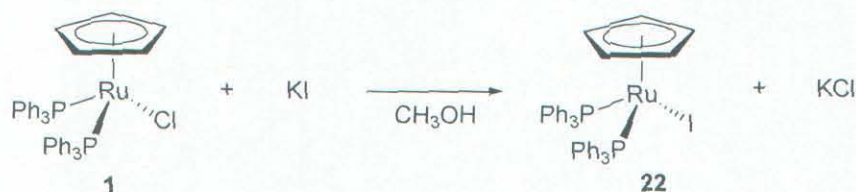
Por otra parte, Ribeiro y colaboradores^[37] emplean como catalizador el $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que actúa como un ácido de Lewis que se enlaza con el epóxido y hace uso de $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Br}$ que realiza la apertura de anillo del epóxido.

En los tres reportes anteriormente citados se hace uso de bases y sales de amonio como co-catalizadores, por lo que, en el experimento 7 del presente trabajo, se usó como co-catalizador al bromuro de tetrabutilamonio ($[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$) y se obtuvo un rendimiento de 62.18%, hecho que junto a la baja conversión obtenida con el compuesto **1** (tabla 3.1, experimento 4), hizo suponer que quien realmente actuaba como catalizador era el $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$, motivo por el cual se realizó un estudio independiente de la actividad catalítica de las sales cuaternarias de amonio

bajo las mismas condiciones de presión, temperatura y tiempo que se discutirá en la siguiente sección.

Adicionalmente, en el experimento 8, se adicionó HgCl_2 como co-catalizador ya que es bien conocido que el valor de conductividad molar del compuesto **1** en acetonitrilo de $\Lambda_M = 10 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, que es relacionado con el grado de ionización de la especie **1** en el disolvente, aumenta a $\Lambda_M = 65 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ después de adicionar un equivalente de HgCl_2 ^[43]. Evidentemente la adición de HgCl_2 desplaza el equilibrio a la derecha por la formación del anión HgCl_3^- , este aumento en la conductividad se debe también al mejor carácter electro-donador de la fosfina, lo cual causa una mayor efectividad del metal para aceptar la densidad electrónica del nitrilo. En este caso dado que el metanol tiene valores de la constante dieléctrica semejantes al acetonitrilo (32.6 y 36.2, respectivamente), se esperaba una mejor actividad catalítica ya que aumentaría la densidad electrónica sobre el metal, favorecería la labilidad del enlace Ru-Cl y sería más reactivo. Sin embargo, se obtuvo la misma conversión (0.58%, experimento 8) conseguida anteriormente cuando únicamente se utilizó el compuesto **1** (experimento 4), esto debido posiblemente a la estabilidad del ion HgCl_3^- y su baja nucleofilia.

De acuerdo a lo encontrado en la literatura sobre el compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{I}]$ (**22**), que se ha usado en la cicloadición de alquinos funcionalizados así como para alquinoatos con altos rendimientos^[44] y con base en la tendencia nucleofílica de la serie de los halógenos, con la intención de mejorar el rendimiento de carbonato de propileno obtenido con el compuesto **1**, se sintetizó **22** a partir de una disolución de **1** y KI en CH_3OH bajo agitación, obteniendo 81% de rendimiento del compuesto esperado como cristales de color rojo (esquema 3.4).^[42] Antes de usar el compuesto **22** fue completamente caracterizado mediante Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C y ^{31}P , así como, espectrometría de masas FAB. Los espectros de RMN correspondientes son mostrados en el anexo 1 (pág. 83-87), junto con el espectro de masas.



Esquema 3.4

Cuando se evaluó la actividad catalítica de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{I}]$, se esperaba una conversión mayor que la obtenida con $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ debido al mayor carácter de nucleófilo del yodo, sin embargo; la conversión fue menor (tabla 3.1, experimento 9, figura 3.2). Esta diferencia en actividad catalítica es atribuida a la diferencia en electronegatividad entre el átomo de rutenio (2.2) y los átomos de cloro (3.0) y de yodo (2.5), esto ocasiona que el enlace Ru-Cl en **1** esté más polarizado hacia el átomo de cloro promoviendo una mejor ionización, mientras que en **22** el enlace Ru-I tiene un carácter más covalente y posiblemente una menor ionización en el medio de reacción lo cual lo hace menos reactivo a pesar de ser un muy buen nucleófilo.

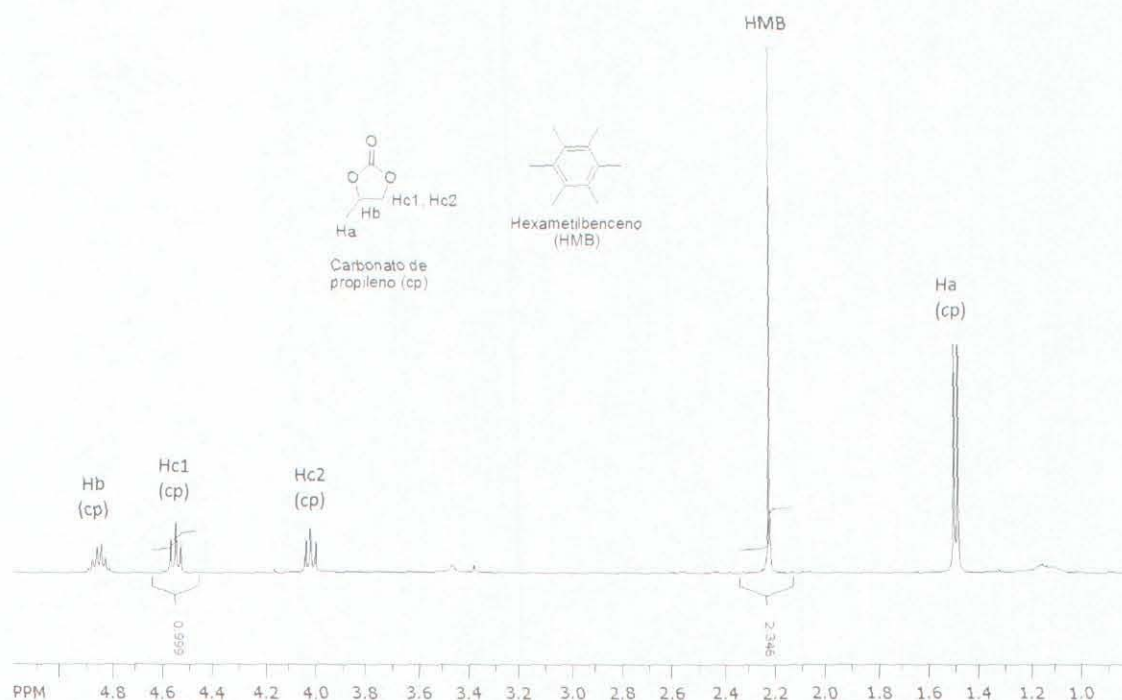
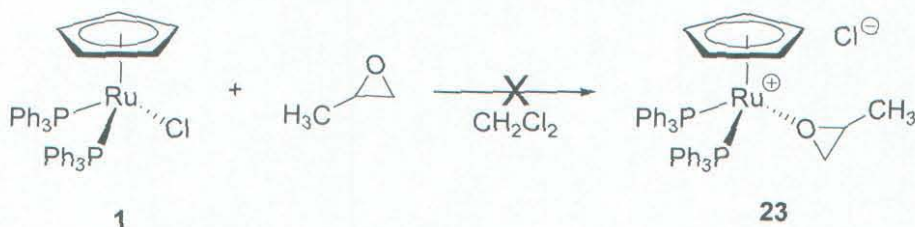


Figura 3.2. Espectro de RMN de ^1H del crudo de reacción (experimento 9, tabla 3.1) con evaporación de metanol y posterior redisolución en CDCl_3 a temperatura ambiente.

Se llevaron a cabo reacciones adicionales con la finalidad de analizar la interacción entre el óxido de propileno (sustrato) y el rutenio así como la posible causa del bajo rendimiento.

Primeramente, se hizo reaccionar bajo atmósfera de nitrógeno y agitación el compuesto **1** con óxido de propileno en CH_2Cl_2 , esperando obtener el epóxido coordinado a **1** por el desplazamiento del átomo de cloro (**23**) propiciado por la labilidad del enlace Ru-Cl , sin embargo, según evidencia de cromatografía en capa fina y $\text{RMN-}^1\text{H}$ (Figura 3.3), la reacción no procede recuperando sólo la materia prima. De acuerdo al espectro de $\text{RMN-}^1\text{H}$ hay presencia de óxido de trifenilfosfina (O=PPh_3), lo cual indica que la PPh_3 sale del compuesto **1** y posiblemente fue oxidada por el oxígeno del óxido de propileno con la concomitante generación de propileno ($\text{CH}_3\text{CH}_2=\text{CH}_2$).



Esquema 3.5

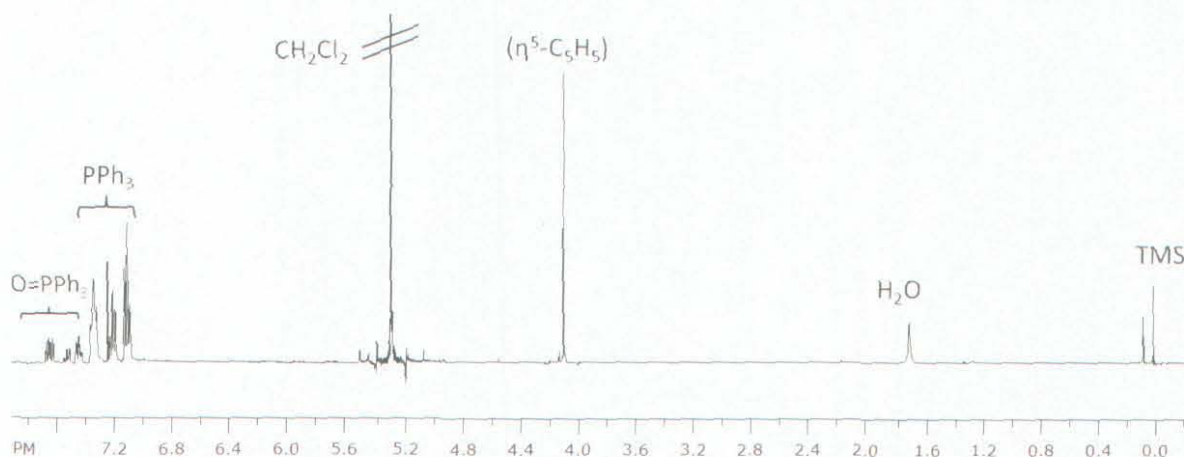
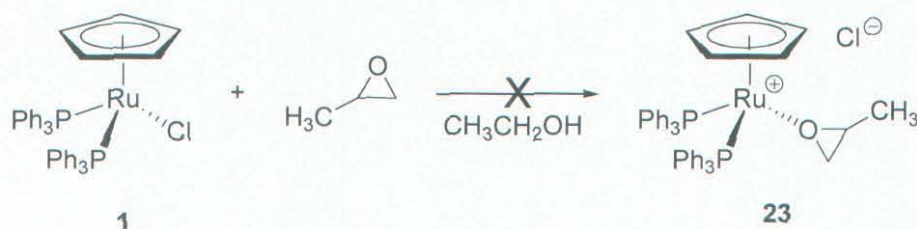


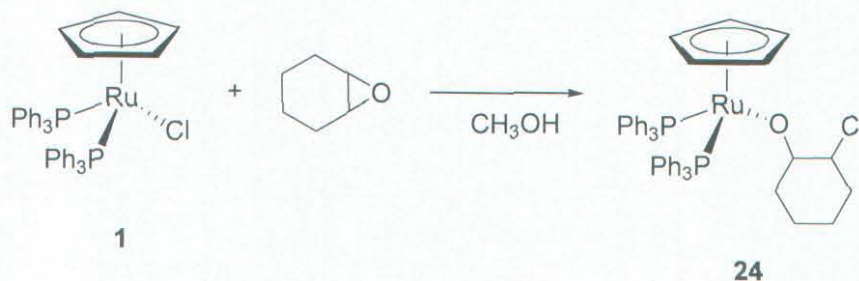
Figura 3.3. Espectro de RMN de ^1H de la reacción de **1** con óxido de propileno en CDCl_3 a.

En una segunda reacción, se cambió el disolvente por etanol, con la finalidad de lograr nuevamente la disociación del átomo de cloro para formar $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)]^+\text{Cl}^-$ (**23**). Sin embargo, según evidencia de RMN- ^1H la reacción no procedió, observándose en el espectro las señales de la materia prima, así como óxido de trifenilfosfina.



Esquema 3.6

Debido a la alta volatilidad del óxido de propileno (punto de ebullición: 34.2 °C) se decidió usar óxido de ciclohexeno (punto de ebullición: 130°C), el cual se hizo reaccionar con el compuesto **1** en metanol previamente desgasificado (esquema 3.7).



Esquema 3.7

En este caso, se dejó bajo agitación a temperatura ambiente 24 horas y reflujo por 2 horas. Se obtuvo un precipitado de color naranja y un sobrenadante color amarillo y al evaporar, quedó un sólido color verde oscuro. En la figura 3.4, se comparan los espectros de RMN- ^1H correspondientes, en primer lugar se tiene el espectro del compuesto **1** (A), seguido del espectro del óxido de ciclohexeno (B) y por último el crudo de reacción (C). En este último, se observan señales del óxido de trifenilfosfina, de **1** y señales que evidencian la posible coordinación del óxido de ciclohexeno al rutenio.

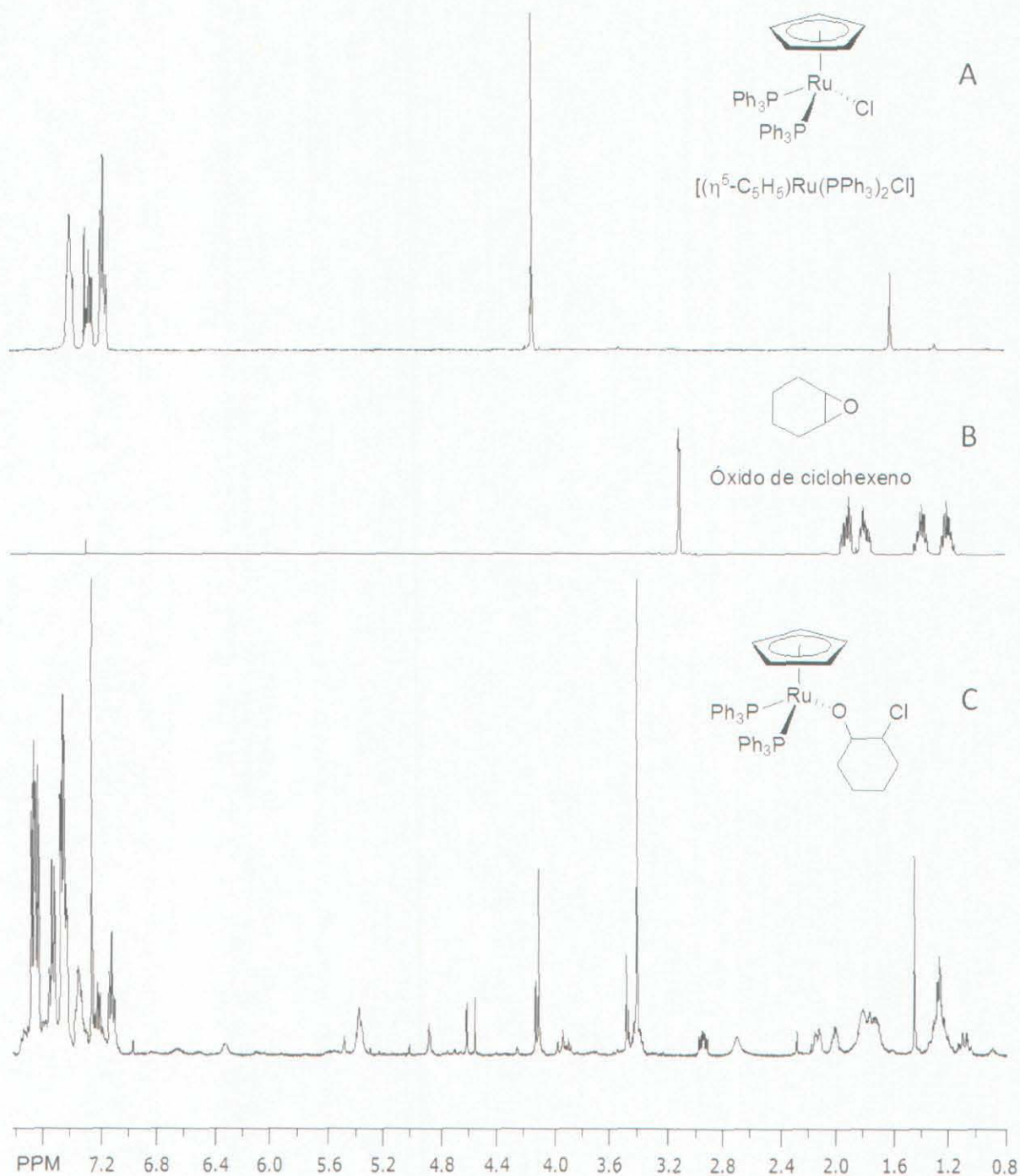
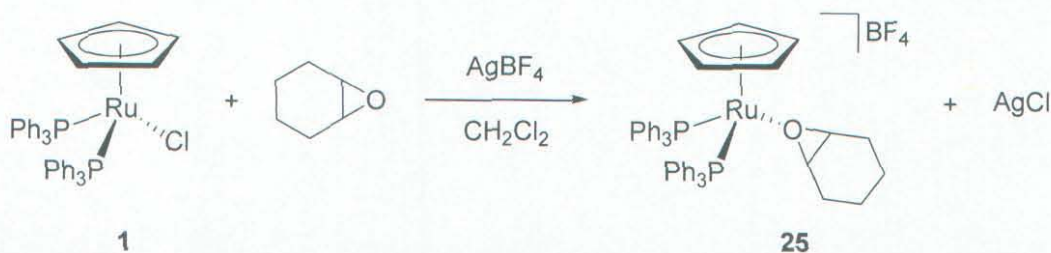


Figura 3.4. Comparación de los espectros de RMN de ^1H de: A) Compuesto 1, B) Óxido de ciclohexeno y C) Compuesto 24 en CDCl_3 a temperatura ambiente.

Evidentemente se trata de un espectro de RMN complejo, no obstante es claro que en el crudo de reacción no se encuentran presentes las señales correspondientes al óxido de ciclohexeno, aunque se observan trazas del compuesto **1** sin reaccionar. Dado el número de señales observadas en la región de 1 a 3 ppm del espectro C, características para los hidrógenos del ciclohexeno asimétrico, es posible proponer la formación del compuesto **24**, el cual presentaría 10 señales correspondientes a cada uno de los hidrógenos del anillo alifático. Los intentos para aislar y caracterizar este compuesto fueron infructuosos dado que es un producto estable por cortos periodos de tiempo.

También se hizo reaccionar el compuesto **1** con AgBF_4 en CH_2Cl_2 , después de una hora bajo agitación se observó un cambio de color naranja a un tono más claro. Posteriormente, se añadió el óxido de ciclohexeno en exceso con la finalidad de asegurar que se encontrara en el medio de reacción. A continuación se filtró sobre celita empleando CH_2Cl_2 y se intentó la cristalización por difusión directa empleando C_6H_{14} y CH_2Cl_2 . El sistema se dejó 48 horas bajo refrigeración, presentando un precipitado de color negro indicando la completa descomposición del producto. En la figura 3.5 se comparan los espectros de la materia prima (A), el óxido de ciclohexeno (B) y el producto de esta reacción (C). En este último espectro pueden observarse trazas de **1** y óxido de ciclohexeno pero además se observa la formación de un nuevo producto **25**. Este nuevo producto muestra tres señales muy anchas asignadas a los hidrógenos metilenos del óxido de ciclohexeno, coordinado al rutenio en forma simétrica, además de las señales correspondientes a los hidrógenos aromáticos correspondientes a las trifenilfosfinas. Sin embargo, dada la complejidad del espectro no es posible asignar la señal del ciclopentadienilo del nuevo producto. Los intentos por aislar y caracterizar completamente **25** fueron infructuosos y el producto descompone incluso a baja temperatura bajo atmósfera inerte como ya se mencionó.



Esquema 3.8

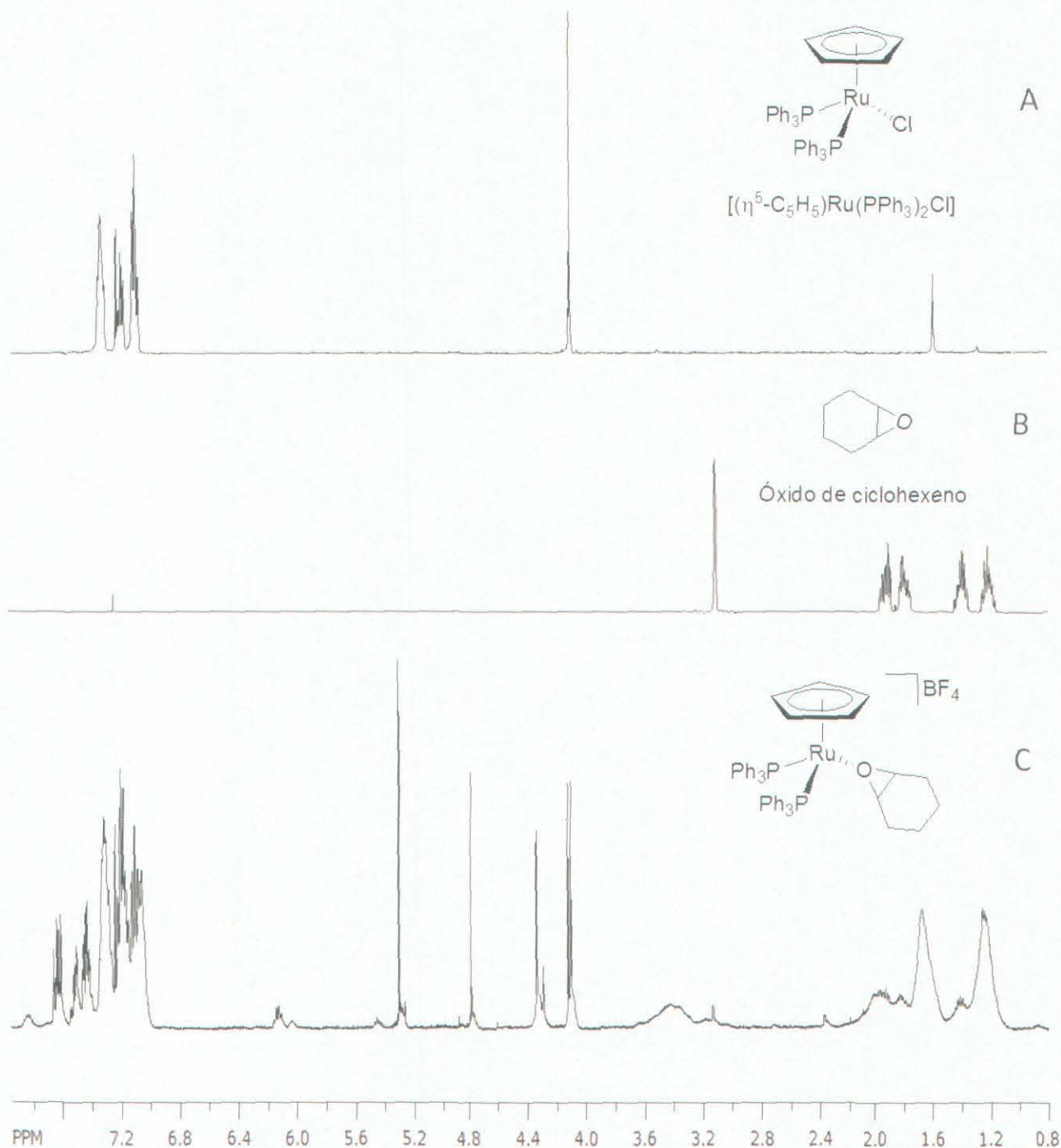


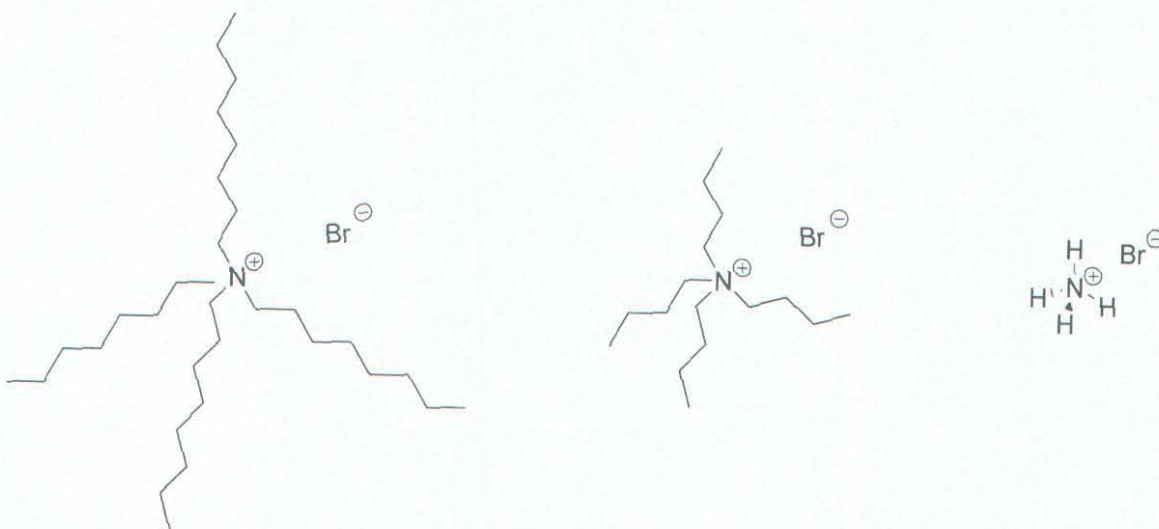
Figura 3.5. Comparación de espectros de RMN de ^1H de: A) Compuesto 1, B) Óxido de ciclohexeno y C) Compuesto 25 en CDCl_3 a temperatura ambiente.

El compuesto **1** no es un buen catalizador bajo las condiciones empleadas en este sistema, sin embargo, mostró una mínima conversión a carbonato de propileno y se tiene evidencia de algunos intermediarios, por lo que puede ser interesante continuar explorando la actividad catalítica de **1** en la reacción de condensación de CO₂ y epóxidos, posiblemente modificando la estructura de **1** para aumentar su estabilidad tanto térmica como química y así aumentar la conversión del carbonato de propileno, por ejemplo, se podría aprovechar el efecto quelato de algunas difenilfosfinas para formar un compuesto más estable, así como la incorporación de sistemas diimino y bipyridina que no son fácilmente oxidables.

3.2 SÍNTESIS DE CARBONATO DE PROPILENO A PARTIR DE SALES CUATERNARIAS DE AMONIO (R₄N⁺X⁻, R = H, butilo, octilo, X = F, Cl, Br, I

De acuerdo a lo revisado en la literatura, en la síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y CO₂ se utilizan diversos catalizadores metálicos y como co-catalizadores, sales de imidazolio y amonio, estas últimas también como disolvente o co-disolvente.^[27] Se ha sugerido para algunos casos que las sales de amonio no tienen una actividad catalítica importante y en otros que la alta actividad de las sales cuaternarias de amonio se debe al volumen del ion de amonio tetraédrico, que fuerza al ion haluro a separarse del catión fácilmente, produciendo una interacción electrostática menor entre el anión y el catión, y consecuentemente, genera aniones con un mayor carácter nucleofílico.^[25] Dada esta contradicción y en base al alto rendimiento del carbonato cíclico obtenido al emplear el compuesto **1** y la sal [Bu₄N]Br como co-catalizador (*vide supra*, tabla 3.1, experimento 8) queda evidente que bajo las condiciones experimentales empleadas en el presente trabajo, la sal de amonio muestra una actividad catalítica importante mientras que el compuesto **1** tiene una limitada actividad. Por lo tanto, a raíz de los resultados obtenidos con el compuesto **1**, se decidió explorar la reactividad de diversas sales de amonio en cantidades catalíticas y empleando las condiciones experimentales previamente establecidas. En este estudio, se mantuvo constante la temperatura (80 °C) para poder establecer una comparación más enriquecedora de los resultados.

Es importante entender los efectos de la estructura del catión en la conversión del óxido de propileno (OP), por lo que se estudiaron los bromuros de tetraalquilamonio ($[R_4N^+]Br^-$, $R =$ butilo, octilo) y al bromuro de amonio ($[NH_4]Br$), sin cadenas alquílicas (esquema 3.9). Estas sales presentan la típica estructura tetraédrica de un átomo de nitrógeno unido a cuatro grupos alquílicos y un anión bromuro, y su solubilidad depende la naturaleza polar de los grupos alquílicos unidos al nitrógeno.



Esquema 3.9

Al llevar a cabo las reacciones correspondientes se observó que la conversión del óxido de propileno incrementó al aumentar el tamaño del catión, es decir, $[Oc_4N]^+ > [Bu_4N]^+ > [H_4N]^+$ con una conversión de 68.02%, 66.24% y 27% respectivamente (tabla 3.2, experimentos 1-3, anexo A12.). El bajo rendimiento al emplear $[NH_4]Br$ es atribuido a su falta de cadenas alquílicas y su alta fuerza iónica. Esto se explica del hecho que uno de los pasos más importantes de la reacción de condensación epóxido- CO_2 es el ataque nucleofílico al carbono menos sustituido, en este caso, del anión bromuro al óxido de propileno. Las sales cuaternarias voluminosas, como el bromuro de tetraoctilamonio, tienen largas distancias entre el catión y el anión, por lo que el tamaño del tetraalquilamonio fuerza al ion bromuro a alejarse del catión y esta mínima interacción electrostática hace al bromuro más nucleofílico, favoreciendo el ataque nucleofílico del anión al anillo del epóxido.

En contraste con estos resultados, Xia ^[31] reportó un rendimiento de sólo el 5% empleando la sal de [Bu₄N]Br en condiciones de 120 °C y 2.5 MPa (362.6 psi) en 1 hora de reacción, el cual es bajo en comparación con los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, donde se usaron condiciones mucho más suaves, 80 °C y 50 psi, obteniendo una conversión de 66.24% del carbonato de propileno, aunque con un tiempo de reacción de 18 horas.

Tabla 3.2. Efecto del catión de las sales de amonio utilizadas en 5% mol en la síntesis de carbonato de propileno.

No.	Sal de amonio	Disolvente (MeOH)	Presión (psi)	Tiempo (hrs)	Producto
1	[NH ₄]Br	CH ₃ OH	50	18	Carbonato de propileno (0.27%) ^a
2	[Bu ₄ N]Br	CH ₃ OH	50	18	Carbonato de propileno (66.24%) ^b
3	[Oc ₄ N]Br	CH ₃ OH	50	18	Carbonato de propileno (68.02%) ^b

^a Conversión calculada por estándar interno (sección 4.5)

^b Conversión calculada por diferencia de pesos (sección 4.5)

Por otra parte, se analizó el efecto de diferentes aniones de la sal de tetrabutylamonio [Bu₄N]X (X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻) bajo las mismas condiciones de reacción antes establecidas y los resultados correspondientes se muestran en la tabla 3.3.

Como puede observarse, la conversión del óxido de propileno aumentó en el orden de I⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > F⁻ (tabla 3.3, experimentos 2, 4, 5, y 6) que corresponde con el orden creciente de nucleofilia del halogenuro, ya que a mayor carácter nucleofílico, el anión podrá atacar más rápidamente al anillo del epóxido para formar un intermediario aniónico (R-O⁻). Los iones halogenuro son también bases de Lewis y estos resultados encontrados también se explican porque el I⁻ y Br⁻ son bases blandas, tienen un átomo dador cuya densidad electrónica se polariza con facilidad, mientras que el F⁻ y el Cl⁻ son bases duras, en las cuales ocurre lo contrario.

Tabla 3.3. Efecto del anión de las sales de amonio utilizadas en 5% mol en la síntesis de carbonato de propileno.

No.	Sal de amonio	Disolvente (MeOH)	Presión (psi)	Tiempo (hrs)	Productos	
2	[Bu ₄ N]Br	CH ₃ OH	50	18	Carbonato de propileno (66.24%) ^b	
4	[Bu ₄ N]F	CH ₃ OH	50	18	Carbonato de propileno (1.11%) ^a	1,2-propanodiol (2.21%)
5	[Bu ₄ N]Cl	CH ₃ OH	50	18	Carbonato de propileno (1.62%) ^a	1,2-propanodiol (8.12%)
6	[Bu ₄ N]I	CH ₃ OH	50	18	Carbonato de propileno (88.71%) ^b	

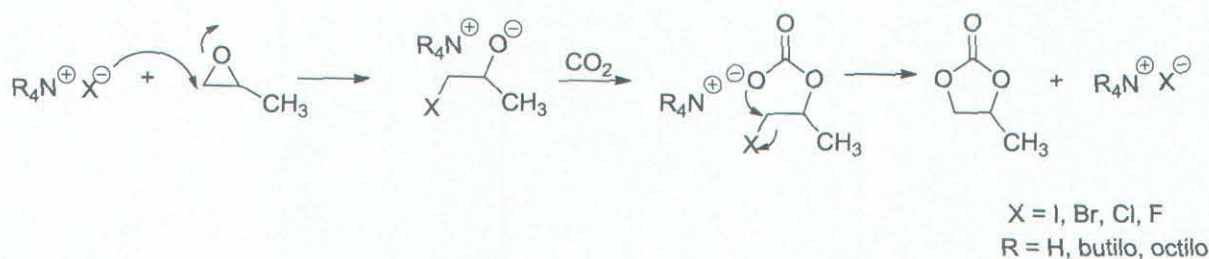
^a Conversión calculada por estándar interno (sección 4.5)^b Conversión calculada por diferencia de pesos (sección 4.5)

Otra propiedad química que afecta la actividad de las sales cuaternarias de amonio es la electronegatividad, que en general, cuanto más electronegativo es el átomo del halógeno, menos nucleofílico es; en la serie de halógenos, el flúor es el átomo más electronegativo, lo cual se refleja en el rendimiento obtenido en el experimento 4 (tabla 3.3), ya que tiene los pares de electrones solitarios sujetos con más fuerza al núcleo, son menos polarizables, y por tanto, menos reactivos en la formación de nuevos enlaces.

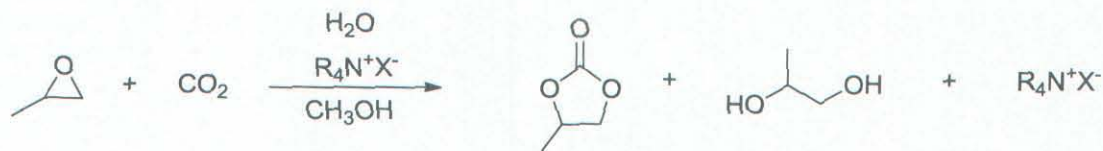
En una reacción S_N2 (sustitución nucleofílica bimolecular), la habilidad como grupo saliente depende de la basicidad del grupo saliente. En el paso del mecanismo donde se cierra el ciclo del carbonato (esquema 3.10), la velocidad con la que sale el anión es un factor clave. De manera general, a menor basicidad de un grupo, mayor es su capacidad como grupo saliente. En el caso del yoduro de tetrabutilamonio, el ion yoduro es una base débil, que no comparte bien sus electrones debido a que se encuentran alejados del núcleo, lo que causa que sus enlaces sean más fáciles de romper, contrastando con el ion fluoruro, que es una base fuerte, por lo que disminuye su carácter de grupo saliente, quedando así el orden de mayor a menor basicidad: F⁻ > Cl⁻ > Br⁻ > I⁻. Al utilizar al metanol, que es un disolvente polar prótico, se

favorece la nucleofilicidad del yoduro, que es el átomo de mayor tamaño en la serie de los halógenos.

Adicionalmente, las conversiones al carbonato cíclico obtenidas con las sales de amonio $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$ y $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$, (1.11% y 1.62% respectivamente) son bajas, ya que existe una mayor formación de 1,2-propanodiol (esquema 3.11) debido a que estas sales son muy higroscópicas y a pesar de que se secaron previamente a su uso empleando vacío, a 45 °C por 24 horas, aún contenían agua.



Esquema 3.10



Esquema 3.11

En el caso de las reacciones empleando las otras sales de amonio, se puede observar que son reacciones muy selectivas por ejemplo, la reacción de condensación catalizada por $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ muestra por RMN- ^1H exclusivamente las señales correspondientes al carbonato de propileno y la sal de amonio usada como catalizador (Figura 3.6).

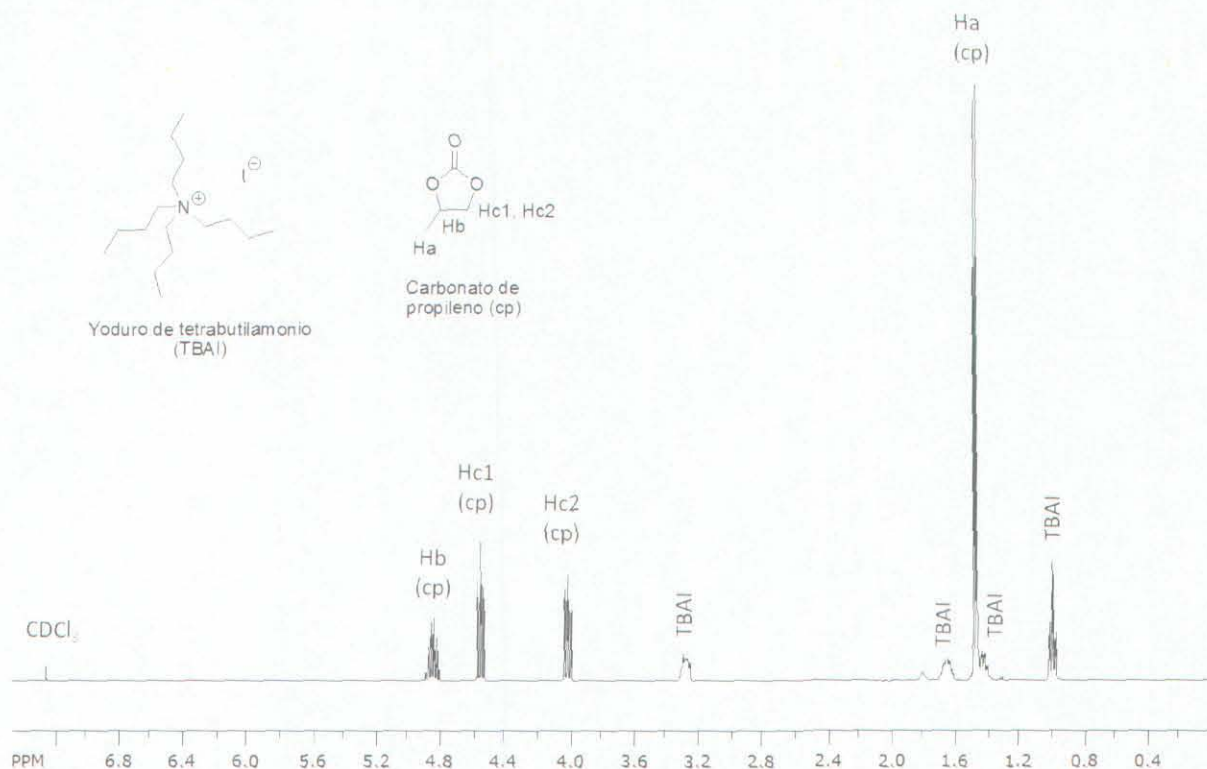


Figura 3.6. Espectro de RMN de ^1H del carbonato de propileno con $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ como catalizador en CDCl_3 a temperatura ambiente.

En cuanto al análisis de la reacción de condensación bajo diferentes presiones de CO_2 , cuando se usó la sal $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ a presión atmosférica (14 psi), no hubo reacción (tabla 3.4, experimento 7), en cambio, cuando se elevó a 50 psi, la conversión de carbonato de propileno fue de 1.62% (tabla 3.4, experimento 5). Cuando se empleó $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ como catalizador a 14.7 psi, la conversión de carbonato de propileno fue de 15% (tabla 3.4, experimento 8). En el experimento 2, se usaron 50 psi de CO_2 , obteniendo una conversión de 66.24%. Lo anterior pone en manifiesto la importancia de la presión de CO_2 como un factor clave para que se lleve a cabo la reacción de cicloadición de óxido de propileno y CO_2 . Sin embargo, como ya se comentó anteriormente, presiones excesivas (500 o 1000 psi) puede conducir a oligómeros o mezclas de carbonatos cíclicos con oligómeros.

Tabla 3.4. Efecto de la presión en la síntesis de carbonato de propileno usando sales cuaternarias de amonio (5%mol).

No.	Sal de amonio	Disolvente (MeOH)	Presión (psi)	Tiempo (hrs)	Producto
2	[Bu ₄ N]Br	CH ₃ OH	50	18	Carbonato de propileno (66.24%) ^b
5	[Bu ₄ N]Cl	CH ₃ OH	50	18	Carbonato de propileno (1.62%) ^a
7	[Bu ₄ N]Cl	CH ₃ OH	14.7	14	N/R
8	[Bu ₄ N]Br	CH ₃ OH	14.7	16	Carbonato de propileno (15%) ^a

^a Conversión calculada por estándar interno (sección 4.5)^b Conversión calculada por diferencia de pesos (sección 4.5)

N/R= No reacción

Si bien es cierto que actualmente se busca evitar el uso de disolventes en las reacciones, se observó que cuando se realizaron reacciones con $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ sin metanol (tabla 3.1, experimentos 1,3, 6), no hubo formación del producto esperado. En el caso de las sales cuaternarias de amonio, se llevó a cabo el experimento utilizando [Bu₄N]I sin metanol (tabla 3.5, experimento 9), y comparando el resultado con el experimento 6, se sugiere que el metanol tiene un efecto significativo en las reacciones de cicloadición, como se observó con el compuesto **1**. En la literatura se reportó que las reacciones de alcoholes con CO₂ son procesos rápidos que ocurren a presiones elevadas.^[30] Sin embargo, esto indica que para acelerar la velocidad de la reacción sería necesario incrementar la presión, a valores mínimos de 1 Mpa.^[45]

Tabla 3.5. Efecto del disolvente en la síntesis de carbonatos cíclicos utilizando $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ (5%mol) como catalizador.

No.	Sal de amonio	Disolvente (MeOH)	Presión (psi)	Tiempo (hrs)	Producto
6	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$	CH_3OH	50	18	Carbonato de propileno (88.71)% ^b
9	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$	N/A	50	18	Carbonato de propileno (13.02)% ^b

N/A: No adicionado

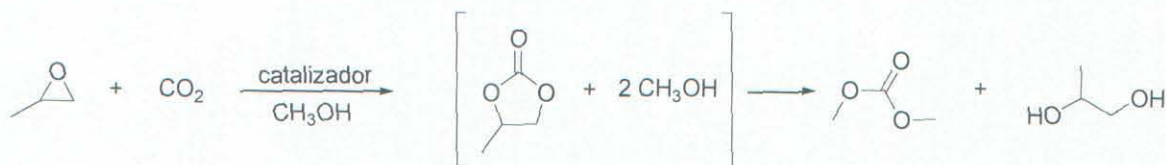
^a Conversión calculada por estándar interno (sección 4.5)^b Conversión calculada por diferencia de pesos (sección 4.5)

El carbonato de propileno es un líquido incoloro, aunque con la luz y el tiempo, cambia a color amarillo, y presenta un punto de ebullición de 242 °C. En un experimento típico, los crudos de reacción contenían la mezcla tanto del carbonato de propileno como el metanol, el óxido de propileno y la sal de amonio correspondiente y usada en cantidad catalítica, y en algunos casos el 1,2-propanodiol, según evidencia de RMN-¹H. Un caso en particular fue el experimento en el cual se usó $[\text{NH}_4]\text{Br}$, debido al color azul que presentaba el crudo de reacción, a diferencia de las demás sales cuaternarias donde el crudo era incoloro, pero con el paso del tiempo, cambió a amarillo, por efectos de la luz y el aire, como se indica en la hoja de seguridad del producto comercial. Con la finalidad de conocer de dónde provenía ese color azul, se realizó una reacción estequiométrica siguiendo el mismo procedimiento pero a temperatura ambiente y presión atmosférica, dejándola bajo agitación por 24 horas, sin embargo, la disolución permaneció incolora. Observando esto, se colocó en el reactor la mezcla de reacción en el baño de aceite a 80 °C, pensando en que la temperatura estaría relacionada con la formación de algún producto que diera la coloración, aunque una vez transcurridas 18 horas, tampoco se observó algún cambio en el color. Posteriormente, se cargó el reactor con 50 psi de CO_2 y se colocó en un baño de aceite a 80 °C, después de 18 horas bajo agitación, el crudo de reacción era amarillo. Se procedió a evaporar el disolvente, precipitando el $[\text{NH}_4]\text{Br}$, y el líquido, presumiblemente el carbonato de propileno, tuvo un color verde. Se realizó RMN-¹H, donde se observó sólo la presencia del carbonato de propileno, la sal de amonio y CH_3OH . Aparentemente, la impureza que da el color verde al producto no es soluble en cloroformo, hexano y diclorometano, sí lo es en acetona pero no se

hicieron más intentos de caracterización de este crudo de reacción, además de que se obtiene en cantidades muy pequeñas.

Pensando que el aire tuviera alguna relación con el color azul, previamente observado en estos crudos de reacción, se llevó a cabo la misma reacción, con la única diferencia que el crudo se filtró con cánula a un matraz schlenk bajo atmósfera de nitrógeno gas, esto para evitar el contacto con el aire. El crudo fue incoloro y también se obtuvo un espectro de RMN- ^1H (figura 3.7), el cual resultó prácticamente igual al crudo de color verde y azul obtenidos anteriormente, lo cual permite concluir que no hay formación *in situ* de otro compuesto, sino que posiblemente sean las impurezas de la sal que están en trazas y que no son visibles en la RMN las que se oxidan por acción del aire causando esta coloración verde-azul del crudo de reacción. Adicionalmente, se dejó expuesta al aire una mezcla de $[\text{NH}_4]\text{Br}$ y CH_3OH por varios días sin observar algún cambio en la coloración.

Como ya se había mencionado anteriormente, el subproducto de la reacción de cicloadición de CO_2 y óxido de propileno es el 1,2-propanodiol, que proviene presumiblemente del agua presente en el medio o del agua de hidratación de la sal de amonio correspondiente, ya que el CH_3OH no se secó antes de utilizarse, esto con la intención de establecer un sistema que no requiriera pasos previos o consideraciones especiales. No obstante, se ha reportando en la literatura,^[46] que la reacción de transesterificación de carbonato cíclico con CH_3OH produce carbonato de dimetilo y el diol correspondiente (esquema 3.12).



Esquema 3.12

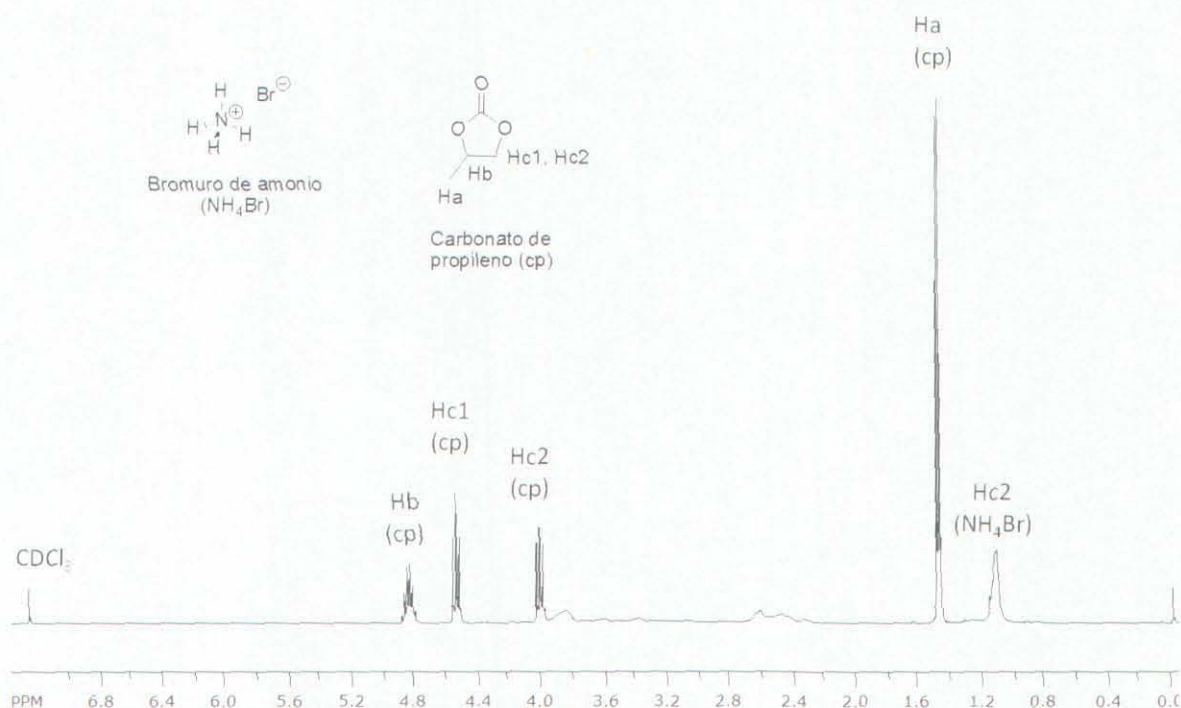


Figura 3.7. Espectro de RMN de ^1H de carbonato de propileno con $[\text{NH}_4]\text{Br}$ como catalizador en CDCl_3 a temperatura ambiente.

Es importante resaltar que en los experimentos correspondientes del presente trabajo de investigación se descarta la participación del CH_3OH en la formación 1,2-propanodiol ya que la formación del carbonato de dimetilo (DMC) a partir del carbonato de propileno, generado *in situ*, y el metanol empleado como medio de reacción debería ser evidente por la presencia de la señal característica de RMN de ^1H para el DMC en 3.67 ppm en CDCl_3 . Esta señal no se observa al analizar, por ejemplo, el crudo de la reacción de condensación del CO_2 y el óxido de propileno en presencia de $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ (TBAB) (figura 3.8) mediante RMN de ^1H , el cuál muestra sólo la sal cuaternaria de amonio, el carbonato de propileno y el óxido de propileno sin reaccionar.

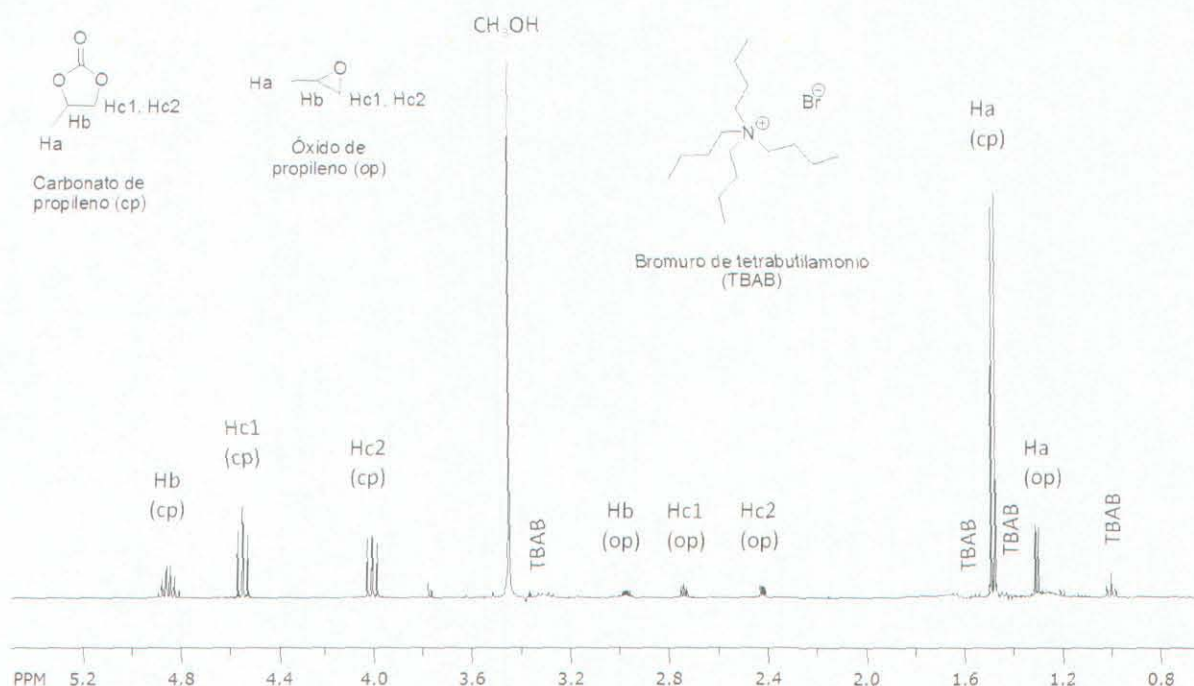


Figura 3.8. Espectro de RMN de ^1H del experimento 2, tabla 3.2 en CDCl_3 a temperatura ambiente.

La razón por la cual no hay formación *in situ* de carbonato de dimetilo, por el intercambio del éster con el metanol en la reacción de CO_2 con epóxidos, se debe a que es necesario un gran exceso del alcohol, ya que la reacción de intercambio es desfavorable entre el metanol y los carbonatos de alquileno,^[7] por lo que sólo se obtiene el diol como subproducto. Además, la sal de amonio es activa para la cicloadición de CO_2 y epóxidos, pero inactiva para la transesterificación, de acuerdo a lo reportado en la literatura, por lo que se corrobora que no se está llevando a cabo la transesterificación del carbonato de propileno con alcoholes. Además, las presiones y temperaturas que se reportan son altas en la esterificación del carbonato de propileno (4 MPa, 150 °C) comparado con las condiciones suaves (0.34 MPa, 80 °C) empleadas en los experimentos aquí reportados las cuales evidentemente no conducen a la formación del DCM.^[46] En el anexo A14 (pág. 92), se muestra una tabla resumen de todos estos experimentos.

3.3 ESTUDIO DE OTRAS BASES COMO CATALIZADORES EN LA SÍNTESIS DE CARBONATO DE PROPILENO

Con la finalidad de probar la efectividad de otros nucleófilos neutros en esta reacción de cicloadición, se decidió utilizar la 4-dimetilaminopiridina (DMAP) que ha demostrado ser efectiva como co-catalizador en presencia de diversos compuestos diimina de rutenio^[38] y la trifenilfosfina (PPh₃) usando CH₃OH como disolvente a 80 °C, presión de CO₂ de 50 psi por 18 horas, esta última, para descartar su posible participación en las reacciones donde se emplea el compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (**1**). En todos los experimentos llevados a cabo (tabla 3.6) se obtuvieron productos en bajos rendimientos y fueron cuantificados empleando hexametilbenceno (HMB) como estándar interno (ver sección 4.5).

Tabla 3.6. PPh₃ y DMAP (5%mol) como co-catalizadores en la síntesis de carbonato de propileno

No.	Catalizador	Co-catalizador	Disolvente	Temp. (°C)	Presión (psi)	Tiempo (hrs.)	Producto
10	N/A	PPh ₃	CH ₃ OH	80	50	18	Carbonato de propileno (2.24%) ^a
11	N/A	DMAP	CH ₃ OH	80	50	18	1,2-propanodiol (3.87%) ^b
12	1	DMAP	CH ₃ OH	80	50	18	Carbonato de propileno (3.56%) ^a

N/A: No adicionado

^a Conversión calculada por estándar interno (sección 4.5)

^b Conversión calculada por diferencia de pesos (sección 4.5)

Ratzenhofer y Kisch sintetizaron carbonatos cíclicos a partir de oxiranos y CO₂ en presencia de haluros de aluminio, molibdeno o hierro con trifenilfosfina a temperatura ambiente y presión atmosférica, sin embargo, los rendimientos no fueron muy satisfactorios.^[47] En el presente proyecto, empleando trifenilfosfina (PPh₃) como co-catalizador, según evidencia de RMN-¹H, se obtiene el carbonato de propileno en una conversión de 2.24% (tabla 3.6, experimento 10), similar a lo previamente reportado^[47], así como óxido de trifenilfosfina (O=PPh₃). Sin embargo, es importante mencionar que sólo en algunos experimentos de la

tabla 3.6, el 1,2-propanodiol también estaba presente y sólo en un experimento fue el producto mayoritario.

Por otra parte, con la DMAP no se obtuvo carbonato de propileno, observándose por RMN de ^1H la formación de 1,2-propanodiol como producto mayoritario (figura 3.9), lo cual confirma lo anteriormente publicado por Paddock y colaboradores^[48], donde la DMAP no presentó actividad inclusive bajo una presión de CO_2 de 150 psi y a una temperatura de 75°C por 2 horas.

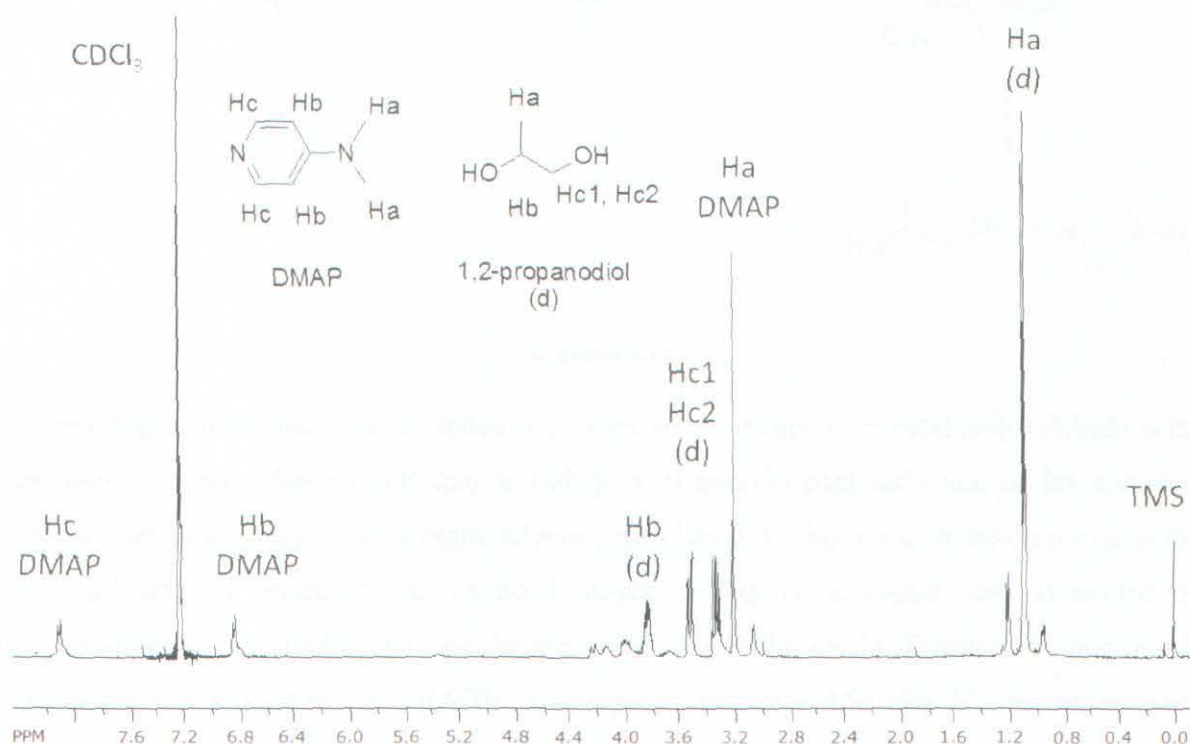


Figura 3.9. Espectro de RMN de ^1H del experimento 11 (tabla 3.6) en CDCl_3 a temperatura ambiente.

No obstante, cuando se llevó a cabo el mismo experimento con el compuesto **1** y DMAP como co-catalizador, se observa un efecto cooperativo importante entre ambos compuestos y obteniendo el 3.56% de conversión de carbonato de propileno, que está por arriba del 0.5% de la conversión que se obtiene cuando el compuesto **1** se emplea solo como catalizador, mientras que la DMAP sola, como puede apreciarse en los datos de la tabla 3.6, no mostró actividad catalítica.

Por otro lado, se intentó purificar la muestra por cromatografía en columna, variando la proporción de disolventes, CH_2Cl_2 y C_6H_{14} y cuando se utilizaba cromatografía en capa fina para verificar si se estaba separando la mezcla, no se observaba debido a que el carbonato de propileno es incoloro, por lo que se tuvieron que utilizar el revelador de KMnO_4 y el Hannesian (ácido sulfúrico, sulfato de cerio y molibdato amónico tetrahidratado). Cuando se concentraron las diferentes fracciones, se observó que el producto adquiría nuevamente una coloración amarilla, lo cual indicaba que no se había purificado. Asimismo, la cantidad de carbonato de propileno era mínima, por lo que se diluía en el disolvente al momento de ser recuperado de la columna. En el anexo A14 (pág. 92), se muestra una tabla resumen de todos estos experimentos.

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 REACTIVOS Y EQUIPO

Las reacciones de cicloadición fueron llevadas a cabo en un reactor de vidrio de la marca SEV equipado con una barra magnética, con válvulas y conectores en latón níquelado o acero inoxidable. Las reacciones en las que se usaron presiones elevadas (500 y 1000 psi), se llevaron a cabo en un reactor Parr de acero inoxidable y cuando la presión fue 14 psi, se realizaron en un matraz Schlenk con válvula Yong por transferencia del gas empleando línea doble de vacío-atmósfera inerte.

Cuando fue necesario, las manipulaciones fueron llevadas a cabo bajo atmósfera de nitrógeno empleando técnicas Schlenk. El óxido de propileno (C_3H_6O) fue adquirido de Aldrich y el dióxido de carbono de Infra. La dimetilaminopiridina (DMAP) y las sales cuaternarias de amonio: fluoruro de tetrabutilamonio, cloruro de tetrabutilamonio, bromuro de tetrabutilamonio, yoduro de tetrabutilamonio y bromuro de tetraoctilamonio se adquirieron de la compañía Aldrich, mientras que el $[NH_4]Br$ de J. T. Baker. Debido a sus propiedades higroscópicas, el fluoruro de tetrabutilamonio y cloruro de tetrabutilamonio fueron secados previamente a su uso en un horno para secado al vacío marca SEV a $45\text{ }^{\circ}C$ por 24 h. Los disolventes diclorometano, acetona, hexano, metanol, etanol son grado ACS de J. T. Baker, Fermont o Merck y se utilizaron sin secado previo. El disolvente deuterado, cloroformo ($CDCl_3$), se obtuvo de la compañía Aldrich.

Los reactivos que se utilizaron como materiales de partida para la síntesis del compuesto cloro(η^5 -ciclopentadienil)bis(trifenilfosfina)rutenio(II): $RuCl_3 \cdot nH_2O$ y dicitriclopentadieno (C_5H_6) de Aldrich, PPh_3 de Strem Chemicals, fueron usados sin previa purificación. El etanol y metanol fueron desgasificados previamente a su uso. El yoduro de potasio se obtuvo de J. T. Baker, el bromuro de sodio de Productos Químicos Monterrey y el cloruro de mercurio de Meyer.

4.2 EQUIPO INSTRUMENTAL

La caracterización de los productos y reactivos se llevó a cabo a través de la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C y ^{31}P en una dimensión. Los espectros se obtuvieron en un equipo marca Varian Mercury-VX, ^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz y ^{31}P : 162 MHz o JEOL GSX-270, ^1H : 270 MHz, ^{13}C : 67.5 MHz y ^{31}P : 109.4 MHz. Para los espectros de RMN de ^1H se usó como referencia el tetrametilsilano (TMS) y para ^{13}C se usó la señal residual del cloroformo (CDCl_3) y para los desplazamientos químicos (δ) en ^{31}P se usó el ácido fosfórico (H_3PO_4) al 85 % como referencia externa. Los δ fueron medidos en partes por millón (ppm). Los espectros de masas se obtuvieron mediante la técnica FAB^+ y fueron realizados en un espectrómetro JEOL JMS-SX102A.

4.3 SÍNTESIS DE COMPUESTOS $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$, $\text{X} = \text{Cl}$ (1), I (22)

4.3.1 Síntesis del compuesto cloro(η^5 -ciclopentadienil)bis(trifenilfosfina)rutenio(II), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (1)^[41]

Como operación preliminar es necesario el craqueo del dicitropentadieno, para lo cual, se ensambló un aparato de destilación como se muestra en la figura 4.1 y se adicionaron 15 mL de dicitropentadieno al matraz bola. Posteriormente, se insertó una aguja en el tapón de hule del matraz colector en forma de pera y se purgó el sistema con nitrógeno gas por 1 min y se removió la aguja de ventilación. Se llevó a cabo el proceso de craqueo calentando el matraz de destilación lentamente y colectando el monómero ciclopentadieno entre 39 - 41 °C. El craqueo puede tomar de 1-2 horas y durante este tiempo la velocidad de la destilación puede disminuir por lo que se necesitará incrementar la temperatura en la mantilla cuidando que la velocidad de destilación no exceda 2-3 gotas/segundo. El ciclopentadieno debe ser usado inmediatamente o el procedimiento de craqueo y la destilación deberán ser repetidos (a temperatura ambiente el 8 % del ciclopentadieno es dimerizado en 4 h y 50 % en 24 h). Por lo tanto, se debe tener preparada la disolución de tricloruro de rutenio y trifenilfosfina, como se describe a continuación, antes de obtener el ciclopentadieno.

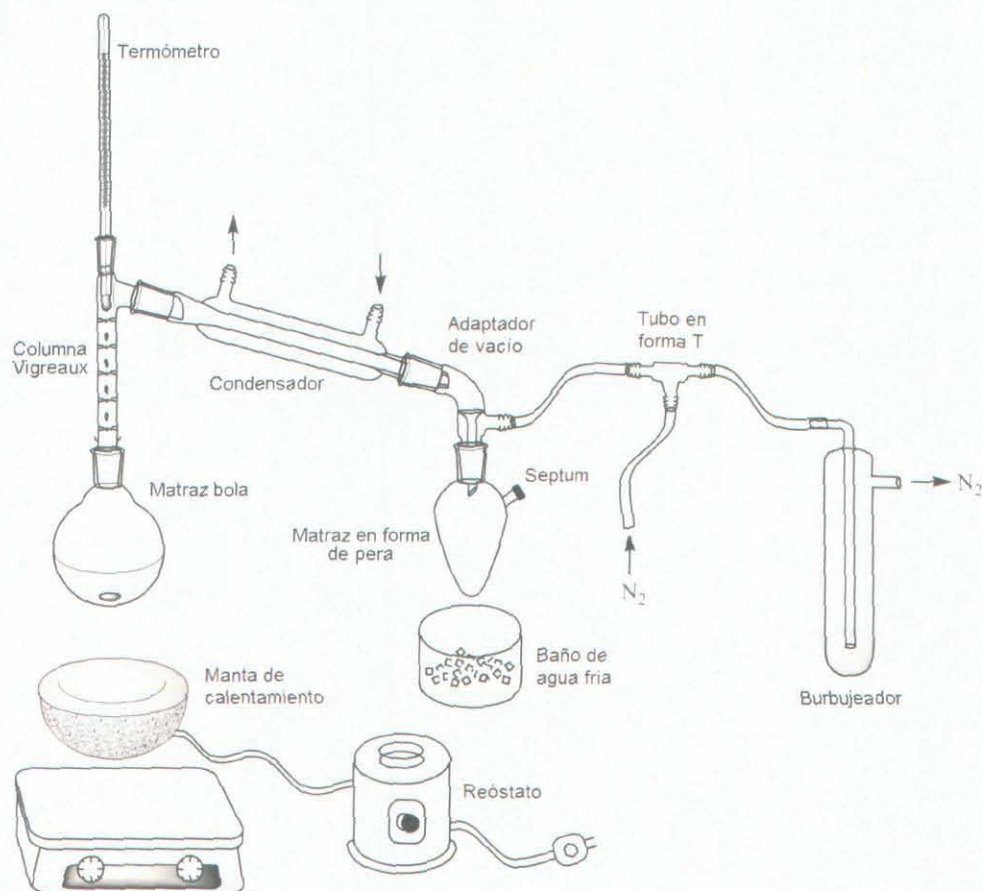


Figura 4.1 Aparato de destilación.

Para la síntesis del $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}](1)$ se ensambla un equipo de reflujo bajo atmósfera inerte como se muestra en la figura 4.2 empleando un matraz de dos bocas de 100 mL. Posteriormente, se adicionan 1.05 g (4.00 mmol) de trifenilfosfina (PPh_3) al matraz bola por una de las bocas bajo una atmósfera inerte de nitrógeno. Se coloca un tapón de hule (septum) y se purga el sistema por unos minutos. A continuación se adicionan 80 mL de etanol desgasificado al matraz bola y se pone a reflujo. Por otra parte, en un matraz Schlenk seco y equipado con una barra magnética se adicionan 0.25 g (0.96 mmol) de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, se coloca un septum y nuevamente se purga el sistema. Enseguida, bajo atmósfera de nitrógeno, se disuelven completamente en 10 mL de etanol. A esta disolución de color café oscuro se le añaden 0.5 mL de ciclopentadieno (6.14 mmol) e inmediatamente la mezcla resultante se adiciona lentamente sobre la disolución a reflujo de PPh_3 , empleando un filtro de cánula. El

matraz Schlenk que contiene el $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y el ciclopentadieno se lava con 5 mL de etanol desgasificado y también se añade al seno de la mezcla de reacción. La mezcla se deja a reflujo durante 1 hora (la disolución cambia de un color café a color naranja) y se deja enfriar por aproximadamente 5 min. La mezcla de reacción aún caliente se hace pasar por un embudo de vidrio sinterizado que contiene una cama de celita de 2 cm de alto el cual está colocado sobre un matraz Kitazato conectado al vacío. Posteriormente, se lava con el mínimo de etanol desgasificado y el matraz Kitazato se satura con atmósfera inerte de nitrógeno, se coloca un tapón de goma en la boca del matraz y en la salida lateral y la disolución de color naranja resultante se deja en un refrigerador a 8 °C por 24 horas. Una vez transcurrido este tiempo, los cristales de color naranja formados dentro del Kitazato son colectados por filtración empleando un filtro Büchner y vacío. Inmediatamente, se lavan con etanol frío (2 x 5 mL) y éter de petróleo (2 x 5 mL) obteniendo 0.538 g (0.74 mmol) que corresponde a un rendimiento de 78%. El compuesto **1** es soluble en benceno, tolueno, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , medianamente soluble en CH_3OH o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e insoluble en agua.

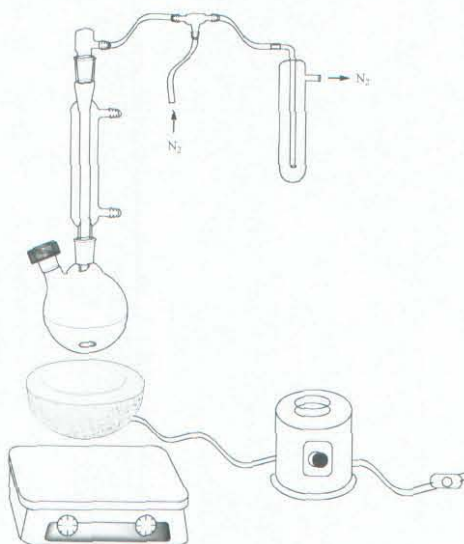


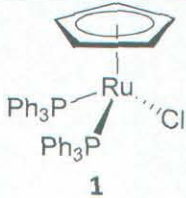
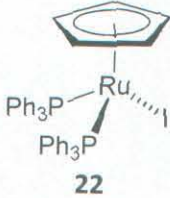
Figura 4.2 Equipo de reflujo bajo atmósfera de N_2 .

Nota: Tanto el craqueo como el reflujo bajo atmósfera de nitrógeno son sistemas bajo presión, por lo que se deben manipular con mucha precaución para evitar la proyección de reactivos y líquidos calientes. Es por eso que se debe emplear siempre agujas de salida o sistemas con presión interna controlada.

4.3.2 Síntesis del compuesto yodo(η^5 -ciclopentadienil)bis(trifenilfosfina)rutenio(II), $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{I}]$ (**22**)^[42]

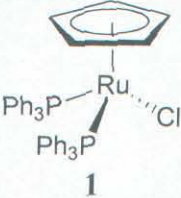
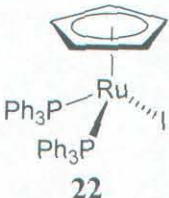
Bajo atmósfera inerte de nitrógeno, en un matraz Schlenk de 100 mL equipado con una barra magnética, se coloca $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (**1**) (0.500 g, 0.69 mmol) y KI (2.29 g, 13.8 mmol), a continuación, se disolvieron en 42 mL de metanol desgasificado y esta mezcla se deja bajo agitación durante 5 días. El precipitado rojo obtenido durante este tiempo se separa por filtración y se disuelve en 20 mL de CH_2Cl_2 . Posteriormente, la disolución de color rojo se transfiere a un embudo de separación y se lava con agua (2 x 20 mL). La fase orgánica es recuperada y se seca sobre MgSO_4 anhidro. Finalmente, se filtra por gravedad y se remueve el disolvente en el rotavapor. El producto sólido de color rojo obtenido es soluble en CH_2Cl_2 , medianamente soluble en CH_3OH o $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e insoluble en agua, es estable en el aire por periodos prolongados y tiene un rendimiento de 81% (0.458 g, 0.56 mmol).

Tabla 4.1. Datos^a de RMN de ^1H y ^{31}P de los compuestos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ y $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{I}]$.

Compuesto	RMN ^1H		RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$
	C_5H_5	PPh_3	
 1	4.10 (s)	7.37 (m, <i>orto</i>) 7.23 (m, <i>para</i>) 7.12 (m, <i>meta</i>)	39.50 (s)
 22	4.18 (s)	7.30 (m, <i>orto</i>) 7.26 (m, <i>para</i>) 7.15 (m, <i>meta</i>)	37.39 (s)

^a CDCl_3 , desplazamientos químicos en ppm relativos a TMS; singulete (s), multiplete (m).

Tabla 4.2. Datos^a de RMN de ^{13}C de los compuestos $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ y $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{I}]$

Compuesto	RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	
	C_5H_5	PPh_3
 1	81.55 (s)	133.92 (t, $^1J_{\text{C-P}} = 5.1$ Hz, <i>orto</i>) 128.83 (s, <i>para</i>) 127.62 (t, $^1J_{\text{C-P}} = 4.6$ Hz, <i>meta</i>) 138.49 (t, $^1J_{\text{C-P}} = 19.8$ Hz, <i>ipso</i>)
 22	81.80 (s)	134.20 (t, $^1J_{\text{C-P}} = 5.0$ Hz, <i>orto</i>) 128.97 (s, <i>para</i>) 127.59 (t, $^1J_{\text{C-P}} = 4.6$ Hz, <i>meta</i>) 138.88 (t, $^1J_{\text{C-P}} = 20.1$ Hz, <i>ipso</i>)

^a CDCl_3 , desplazamientos químicos en ppm relativos a la señal del CDCl_3 residual; singulete (s), triplete (t), multiplete (m).

4.4 REACCIÓN DE CICLOADICIÓN DE CO_2 Y ÓXIDO DE PROPILENO

Todas las reacciones de cicloadición fueron llevadas a cabo en un reactor de vidrio de 100 mL, equipado con una barra magnética. Se colocó dentro del tubo el compuesto correspondiente en las cantidades indicadas en la tabla 4.3 ($[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) 1% mol y las sales cuaternarias de amonio 5% mol). A continuación se cerró el reactor, se hizo vacío con la finalidad de remover el aire y se saturó de N_2 gas. Se inyectaron 0.5 mL (0.396 g, 12.36 mmol) de metanol desgasificado y 0.5 mL (0.415 g, 7.15 mmol) de óxido de propileno e inmediatamente se congeló en N_2 líquido. Después se hizo vacío nuevamente por 20 segundos y se esperó a que se estabilizara térmicamente con el ambiente (figura 4.3). Se preparó un baño de cloroformo/ N_2 líquido (-64°C) en el que se colocó el reactor para cargar el CO_2 a una presión de 0.34 MPa (50 psi) y así evitar su condensación. Una vez que el tubo alcanzó la temperatura ambiente, se colocó dentro de un baño de aceite a 80°C y se dejó 18 horas bajo agitación (figura 4.4). Después de este tiempo, se liberó la presión del reactor, se extrajo la

mezcla de reacción y se evaporó. Los productos obtenidos en estado líquido, se almacenaron en viales para después ser analizados y en su caso, cuantificados, por RMN- ^1H .



Figura 4.3. Mezcla de reacción.



Figura 4.4. Reacción de condensación en curso.

Tabla 4.4 Cantidades en gramos y moles de los compuestos utilizados

Compuesto	Cantidad (gramos)	Moles (mmol)
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$	0.010	0.01
$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{I}]$	0.011	0.01
$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$	0.026	0.07
$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$	0.023	0.07
$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$	0.019	0.07
$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$	0.018	0.07
$[\text{Oc}_4\text{N}]\text{Br}$	0.007	0.07
$[\text{NH}_4]\text{Br}$	0.038	0.07
PPh_3	0.018	0.07
DMAP	0.008	0.07

4.5 CUANTIFICACIÓN DE CARBONATO DE PROPILENO

En algunos casos, se utilizó la RMN- ^1H para cuantificar el carbonato de propileno debido a que se formó en cantidades muy pequeñas. El compuesto que se utilizó como estándar interno fue el hexametilbenceno (HMB), $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$, RMN- ^1H (300 MHz, CDCl_3): δ 2.24 (s, CH_3), ya que su desplazamiento quedó libre de posibles traslapes con otras señales. Para conocer el porcentaje de carbonato de propileno, primero se divide la integral de la señal del $\text{C}_6(\text{CH}_3)_6$ entre su número de hidrógenos (18), después se toma el valor de la integral de una señal del carbonato de propileno que también se divide entre el número de hidrógenos que contribuya a ella. Se establece una regla de tres:

Moles de Carbonato Cíclico

$$= \frac{\text{Moles de HMB} * \text{Valor de la integral del carbonato cíclico}}{\text{Valor de la integral del HMB}}$$

En las reacciones donde el carbonato cíclico se obtiene como producto único en alto rendimiento, una vez evaporado el disolvente y el epóxido sin reaccionar, el producto se cuantificó por diferencia del peso del vial que contiene la muestra y el peso del vial vacío más el peso del catalizador empleado. En el anexo A13 (pág. 90-91) se muestra un ejemplo de cálculo.

4.6 REACCIONES ADICIONALES CON EL COMPUESTO 1

4.6.1 Intento de reacción de óxido de ciclohexeno con el compuesto 1 en metanol

En un matraz redondo de 100 mL provisto de barra magnética se adicionó el compuesto **1** (0.100 g, 0.0001377 mol) y 50 mL de metanol previamente desgasificado bajo atmósfera inerte, permaneciendo bajo agitación por 24 horas. La mezcla presentaba un color naranja. Se añadieron 84 μ L de óxido de ciclohexeno y 30 mL de metanol con la finalidad de conseguir la solubilidad total del compuesto **1**. La mezcla aún era naranja pero con una consistencia viscosa. El matraz se adaptó a un condensador de reflujo y éste a una trampa de aceite. Se dejó bajo reflujo por 2 horas, solubilizando el sólido totalmente con un cambio de color a naranja intenso. Posteriormente, se filtró el producto y se caracterizó por RMN.

4.6.2 Intento de reacción de óxido de ciclohexeno con el compuesto 1 y AgBF_4 en diclorometano.

A un matraz schlenk de dos bocas se añadió el compuesto **1** (0.100 g, 0.0001383 mol) AgBF_4 (0.030 g., 0.0001541 mol) y 10 mL. de CH_2Cl_2 seco, observando que esta mezcla presentaba un color naranja claro. Se dejó bajo agitación por una hora y se adicionaron 42 μ L de óxido de ciclohexeno. Posteriormente se filtró sobre celita y se intentó la cristalización por difusión directa empleando CH_2Cl_2 (5 mL.) y C_6H_{14} (20 mL). El sistema se dejó 48 horas bajo refrigeración, presentando un precipitado de color negro indicando la completa descomposición del producto.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos en la presente investigación, tanto en la síntesis de materiales como en la aplicación de los mismos, se obtienen las siguientes conclusiones:

- 1.- El compuesto $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (**1**) no es buen catalizador en la reacción de cicloadición de CO_2 y óxido de propileno debido a la descomposición que sufre en disolución con formación de la óxido de trifenilfosfina.
- 2.- El metanol es necesario en este sistema, ya que sin este disolvente como un medio de reacción se dificulta la interacción entre el catalizador, el epóxido y el CO_2 , obteniéndose bajos rendimientos del carbonato de propileno o simplemente no se forma.
- 3.- Al utilizar **1** como catalizador, la temperatura no debe ser igual o menor a 30°C ni igual o mayor a 100°C , ya que la reacción no procede.
- 4.- Al adicionar HgCl_2 la conversión de carbonato de propileno no incrementó, posiblemente debido a la estabilidad del ion HgCl_3^- y su baja nucleofilia. Sin embargo, es importante seguir investigando esta reacción ya que la conductividad podría ser importante como una medida de evaluación sencilla para determinar la actividad catalítica de las especies de rutenio.
- 5.- La menor actividad catalítica de $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2\text{I}]$ (**22**) con respecto a **1** se atribuye a que el enlace Ru-I tiene un carácter más covalente y posiblemente una menor ionización en el medio de reacción haciéndolo menos reactivo a pesar de que el yoduro es un muy buen nucleófilo.
- 6.- Las presiones de CO_2 superiores a 500 psi reducen la selectividad del carbonato de propileno, por formación de oligómeros y a presión atmosférica no hay formación del carbonato de propileno.
- 7.- Tiempos de reacción mayores a 18 horas no son adecuados por el incremento en la formación de óxido de trifenilfosfina.

8.- Las sales cuaternarias de amonio en cantidades catalíticas presentan una gran actividad en la síntesis de carbonatos cíclicos. Estos resultados contrastan con lo reportado en la literatura, donde estas sales son utilizadas como disolventes o co-catalizadores.

9.- De la serie de sales investigadas $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ y F), la sal $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$ presentó la mayor actividad catalítica, con una conversión de carbonato de propileno de 88.71%, de acuerdo con la tendencia nucleofílica del anión y su carácter de buen grupo saliente.

10.- Con respecto al catión, la conversión del óxido de propileno incrementó al aumentar el tamaño del catión, $\text{Oc}_4\text{N}^+ > \text{Bu}_4\text{N}^+ > \text{NH}_4^+$, con una conversión de 68.02%, 66.24% y 0.27% respectivamente. El $[\text{NH}_4]\text{Br}$ presentó un rendimiento muy bajo, atribuido a su falta de cadenas alquílicas y a una mayor fuerza iónica.

11.- A una temperatura constante (80 °C), un tiempo de 18 horas y las sales cuaternarias de amonio como catalizadores, se obtienen muy bajas conversiones de carbonato de propileno a presión atmosférica. Mientras que a una presión mayor, en este caso, 50 psi, se obtienen mejores resultados.

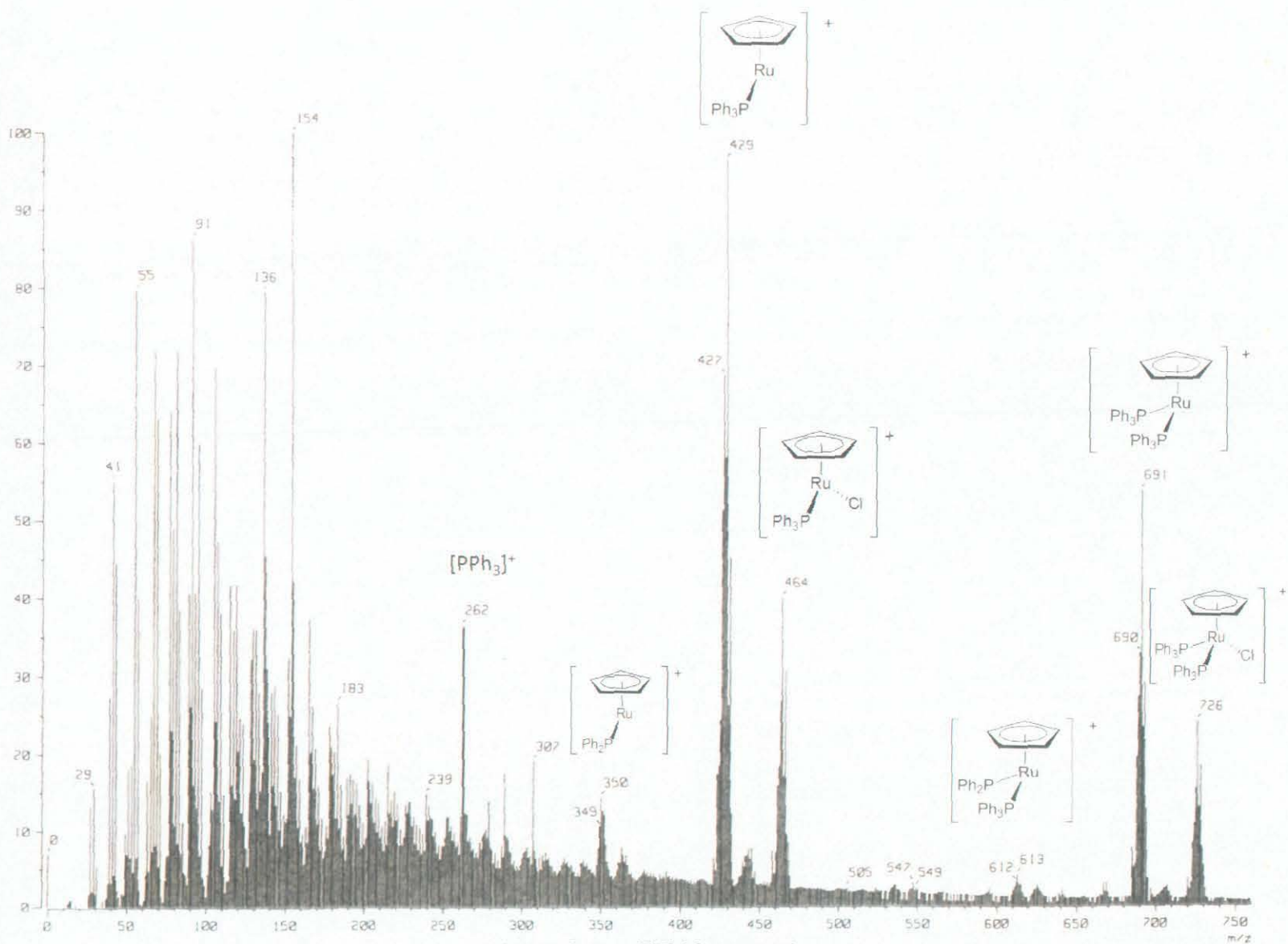
12.- La PPh_3 cataliza la reacción de cicloadición a 80°C, 50 psi y 18 horas, obteniendo una conversión de 2.24% de carbonato de propileno.

13.- La DMAP no cataliza la reacción de cicloadición bajo las condiciones fijadas de 80°C, 50 psi y 18 horas.

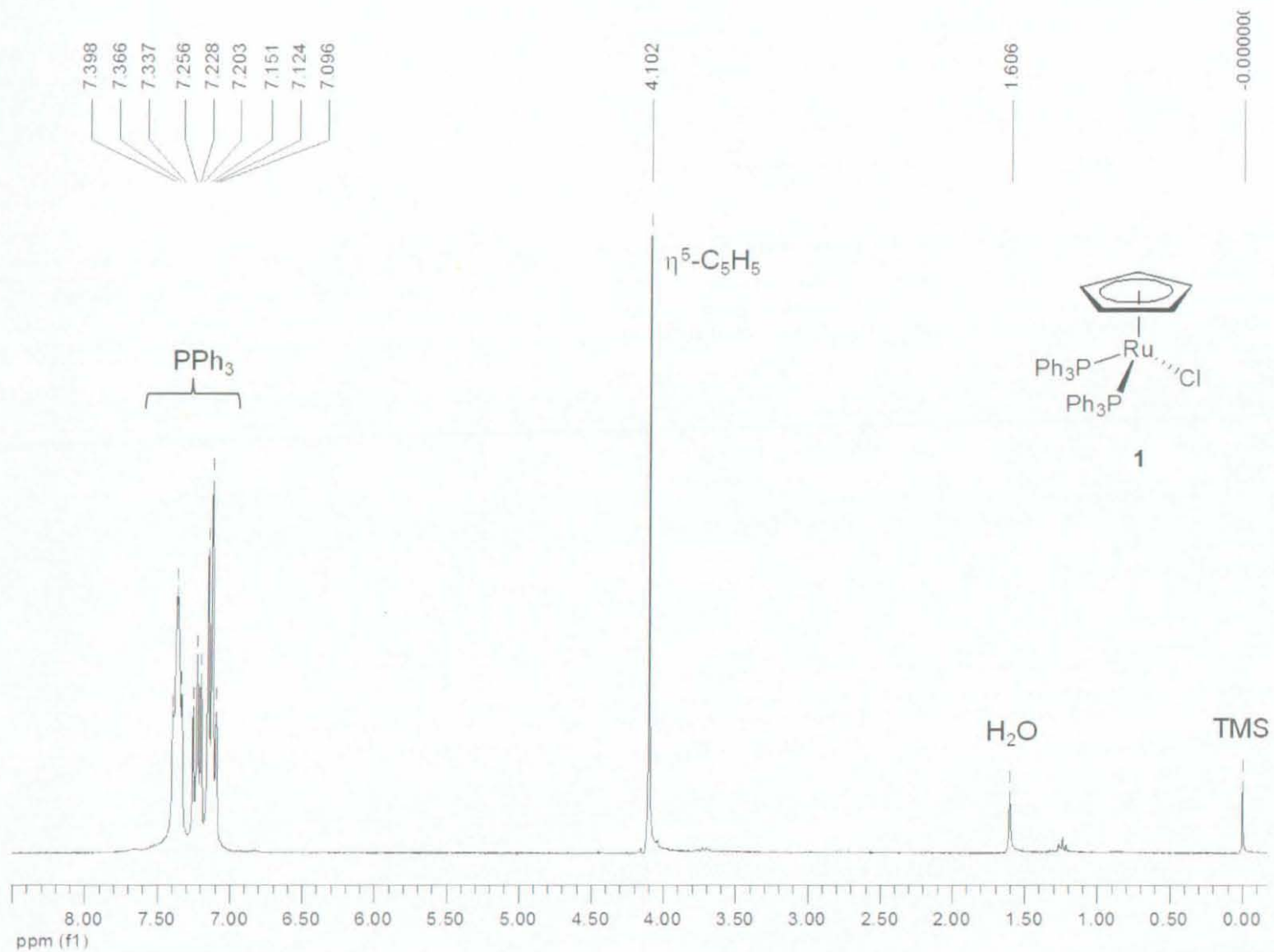
14.- Existe un efecto cooperativo entre el compuesto **1** y DMAP, ya que se obtuvo una conversión mayor (3.56%) a carbonato de propileno, comparado con el sistema donde se emplea sólo **1** (0.5%).

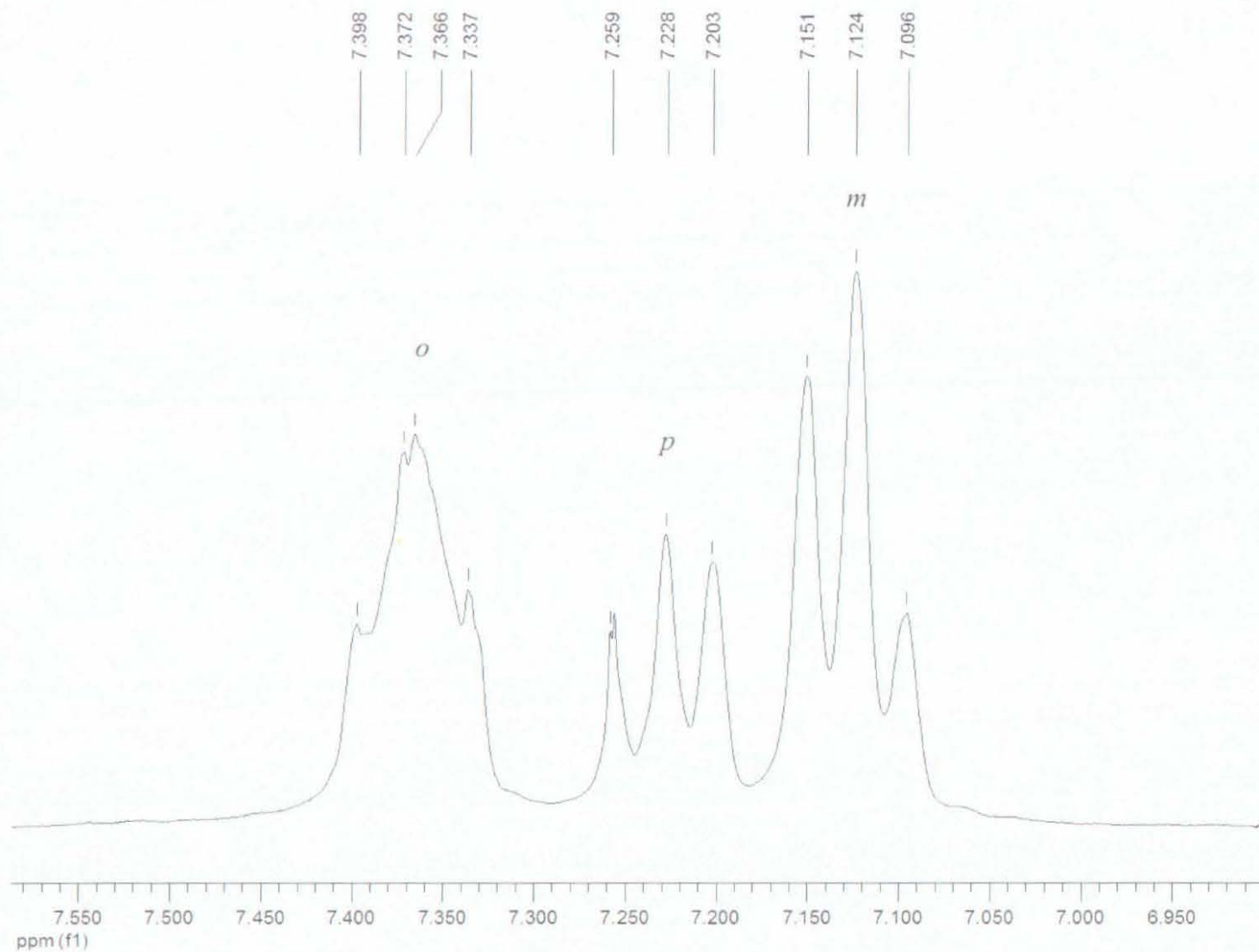
15.- La formación de subproductos es despreciable de acuerdo a evidencia de RMN- ^1H , salvo en el caso en el que se empleó como catalizador $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$ y $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$, donde se observó la formación de 1,2-propanodiol debido al fuerte carácter higroscópico de las sales.

ANEXO

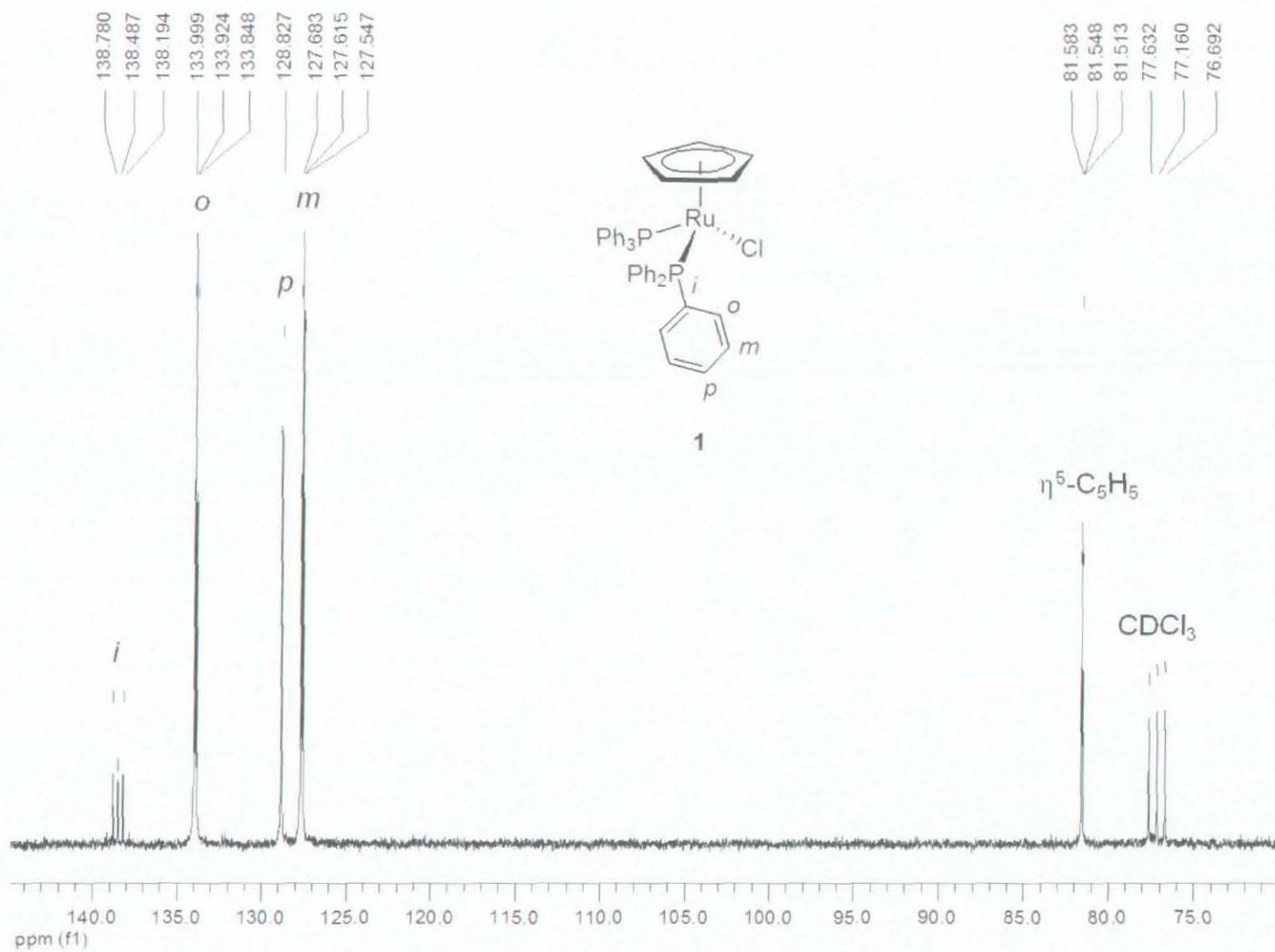


A1. Espectro de masas-FAB del compuesto 1

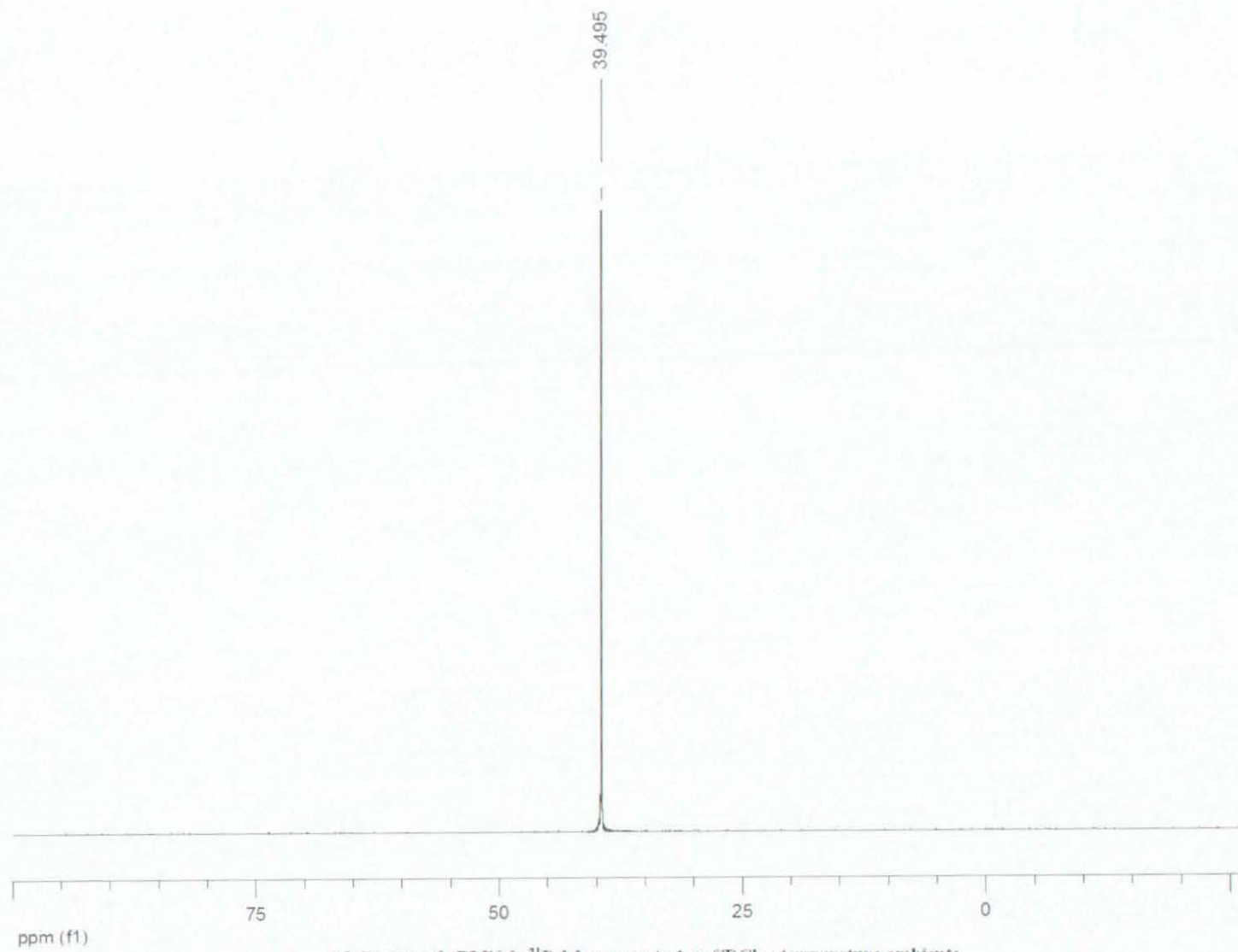
A2. Espectro de RMN de ^1H del compuesto **1** en CDCl_3 a temperatura ambiente



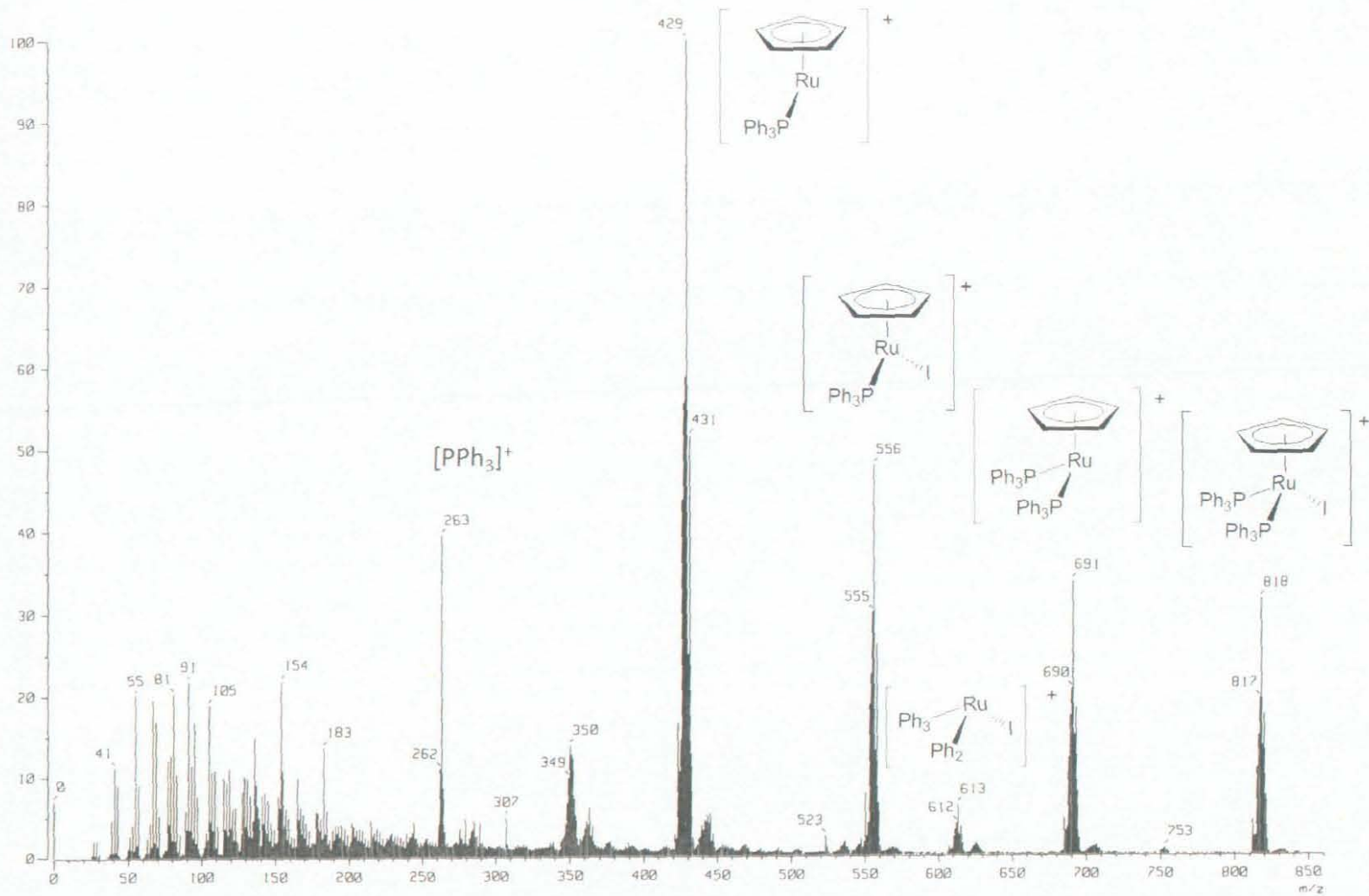
A3. Ampliación de la zona de las PPh_3 del espectro de RMN de ^1H del compuesto 1 en CDCl_3



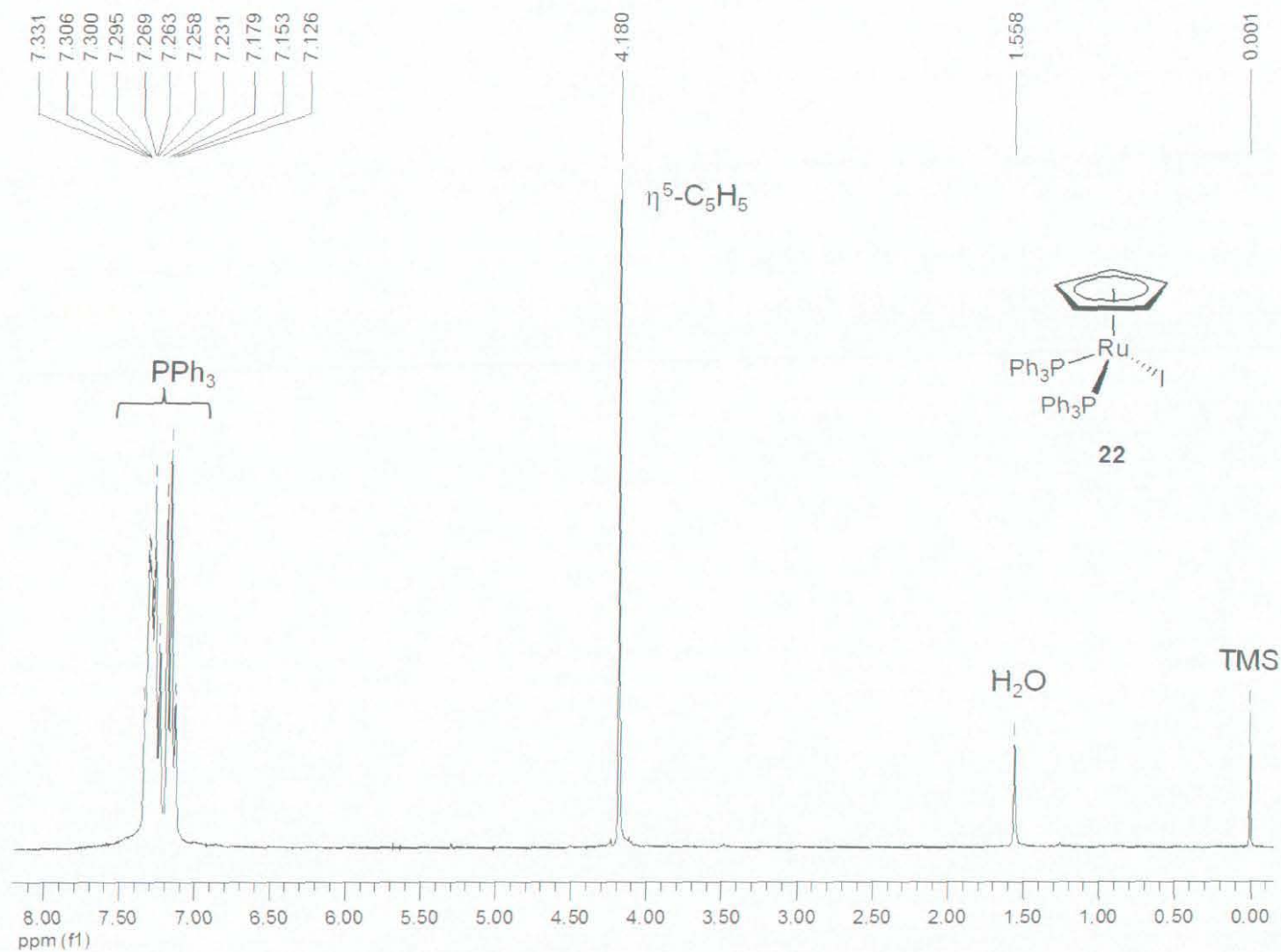
A4. Espectro de RMN de ¹³C' del compuesto 1 en CDCl₃ a temperatura ambiente.



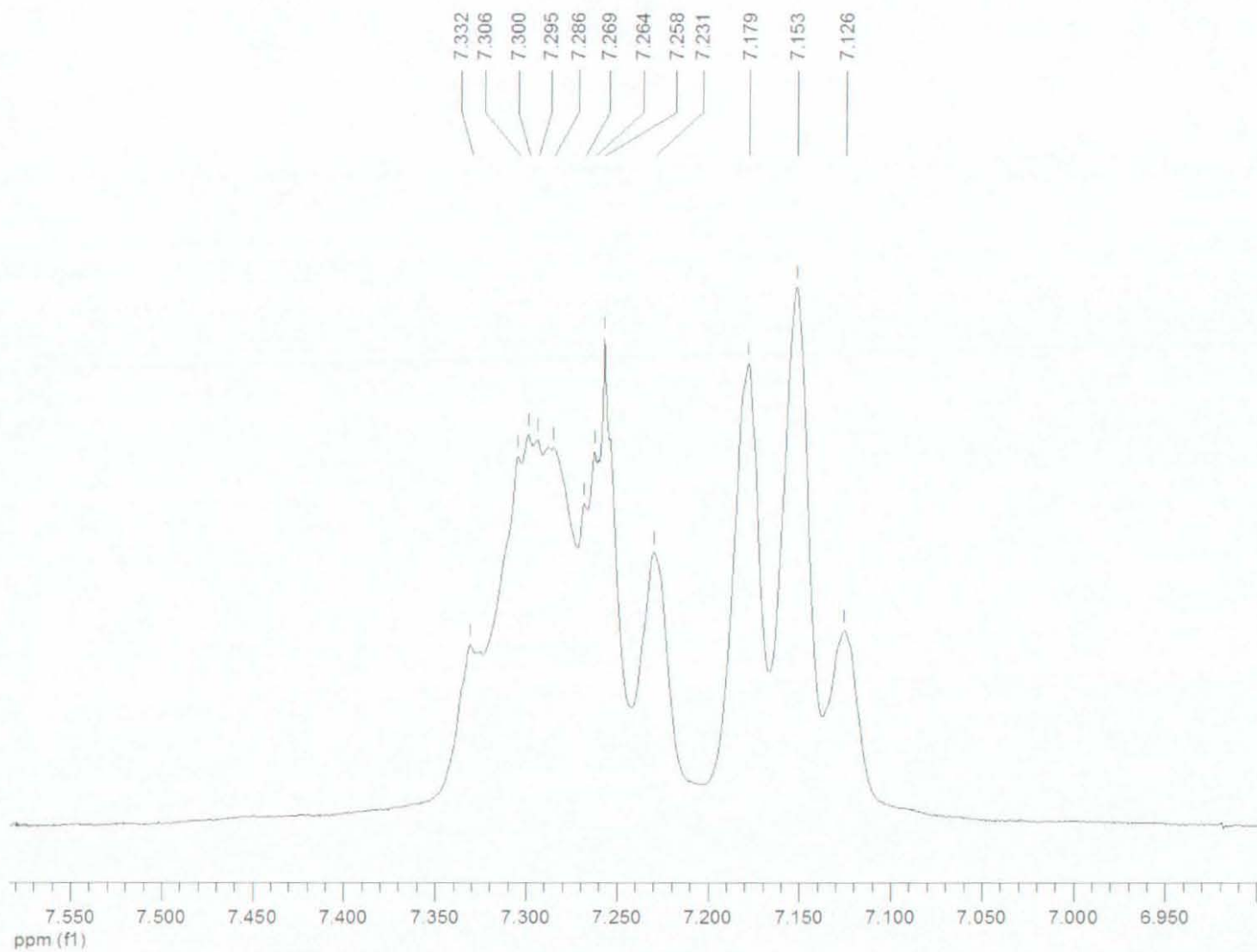
A5. Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto 1 en CDCl_3 a temperatura ambiente



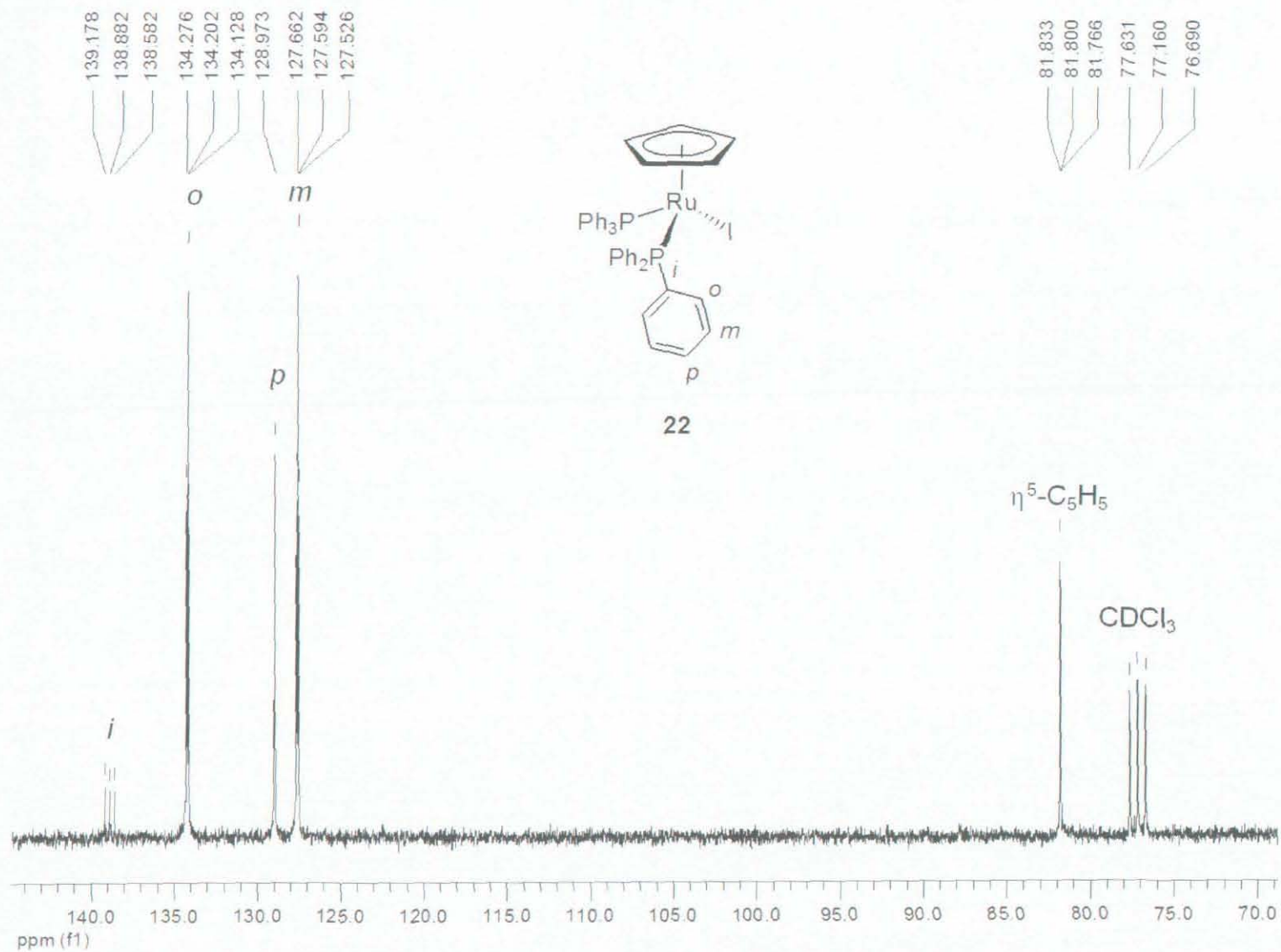
A6. Espectro de masas-FAB del compuesto 22

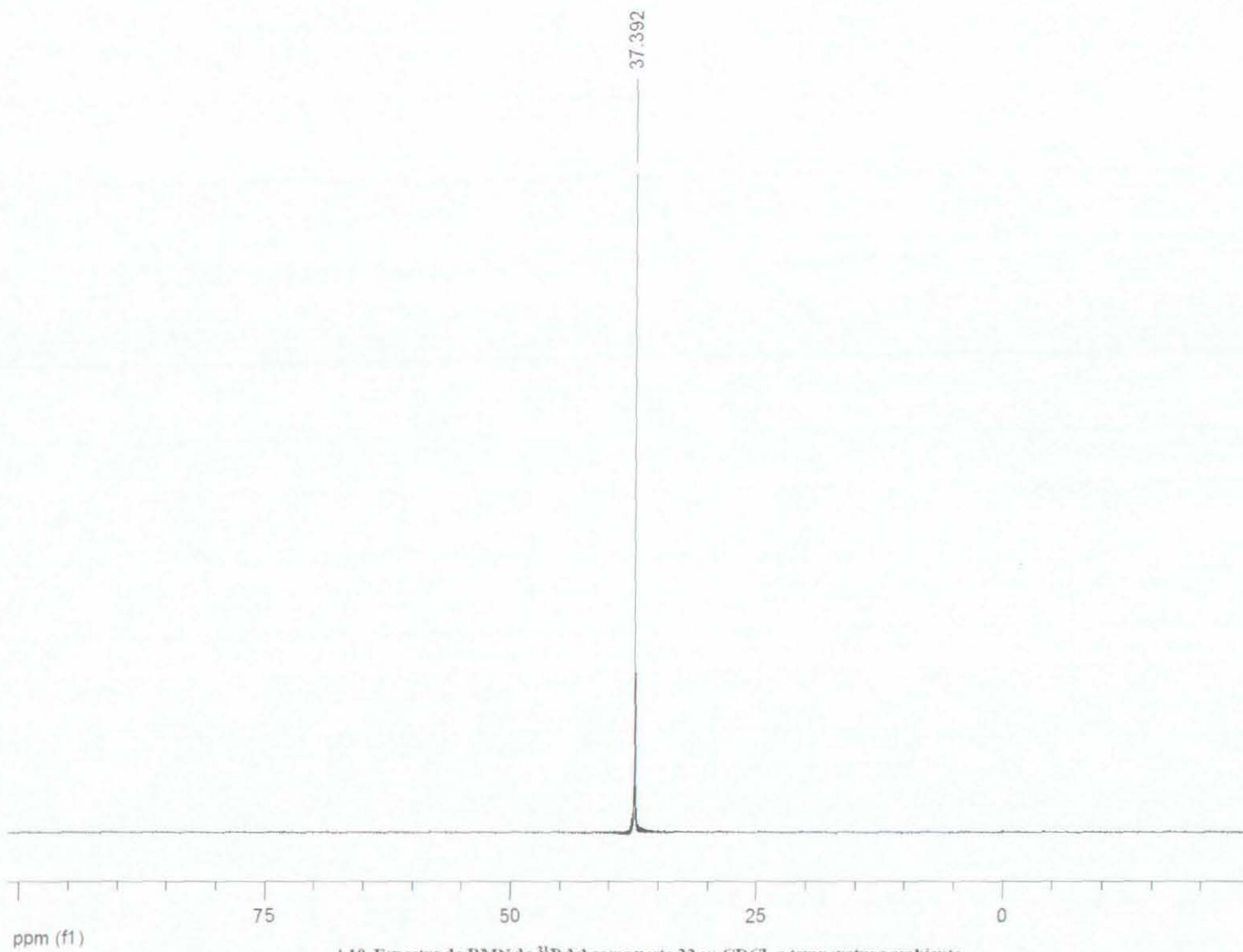


A7. Espectro de RMN de ¹H del compuesto 22 en CDCl₃ a temperatura ambiente

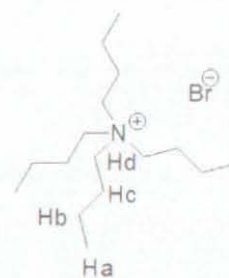


A8. Ampliación de la zona de la PPh_3 del espectro de RMN de ^1H del compuesto 22 en CDCl_3

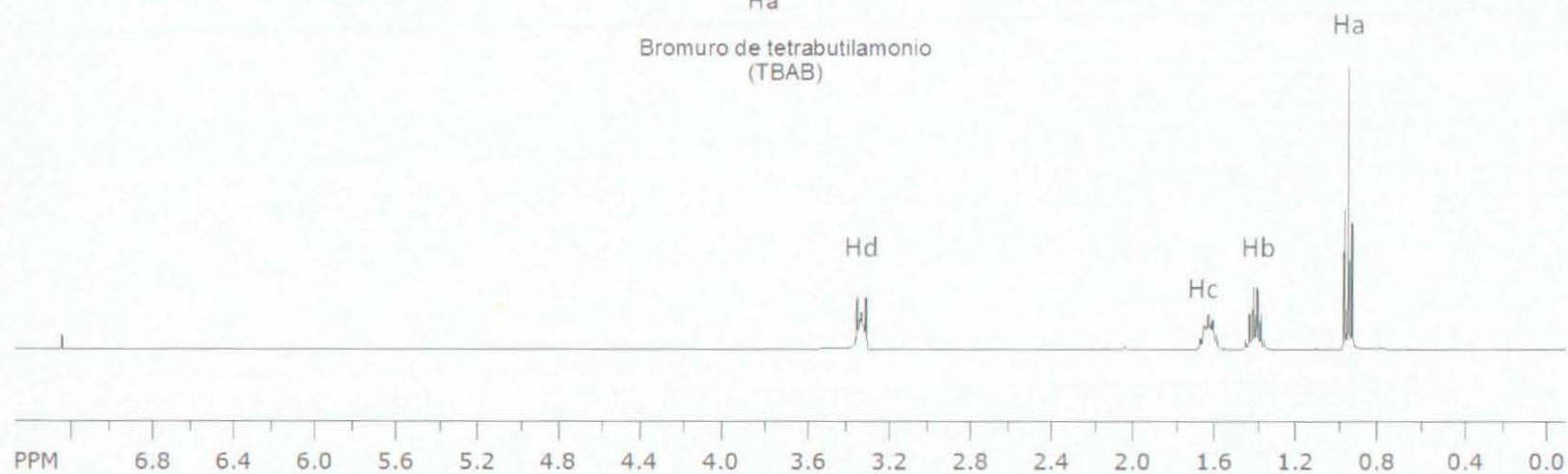
A9. Espectro de RMN de ^{13}C del compuesto 22 en CDCl_3 a temperatura ambiente



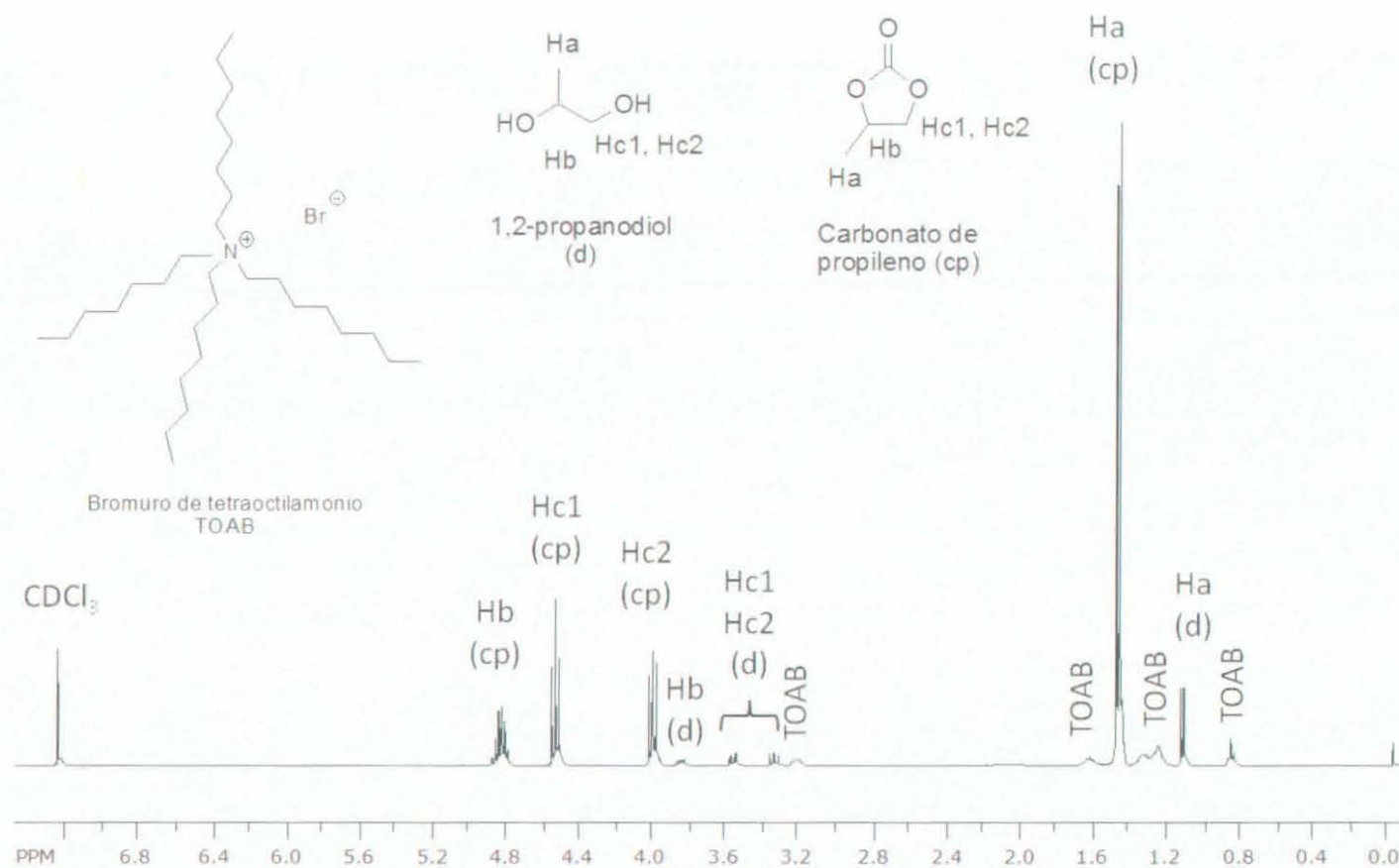
A10. Espectro de RMN de ^{31}P del compuesto 22 en CDCl_3 a temperatura ambiente



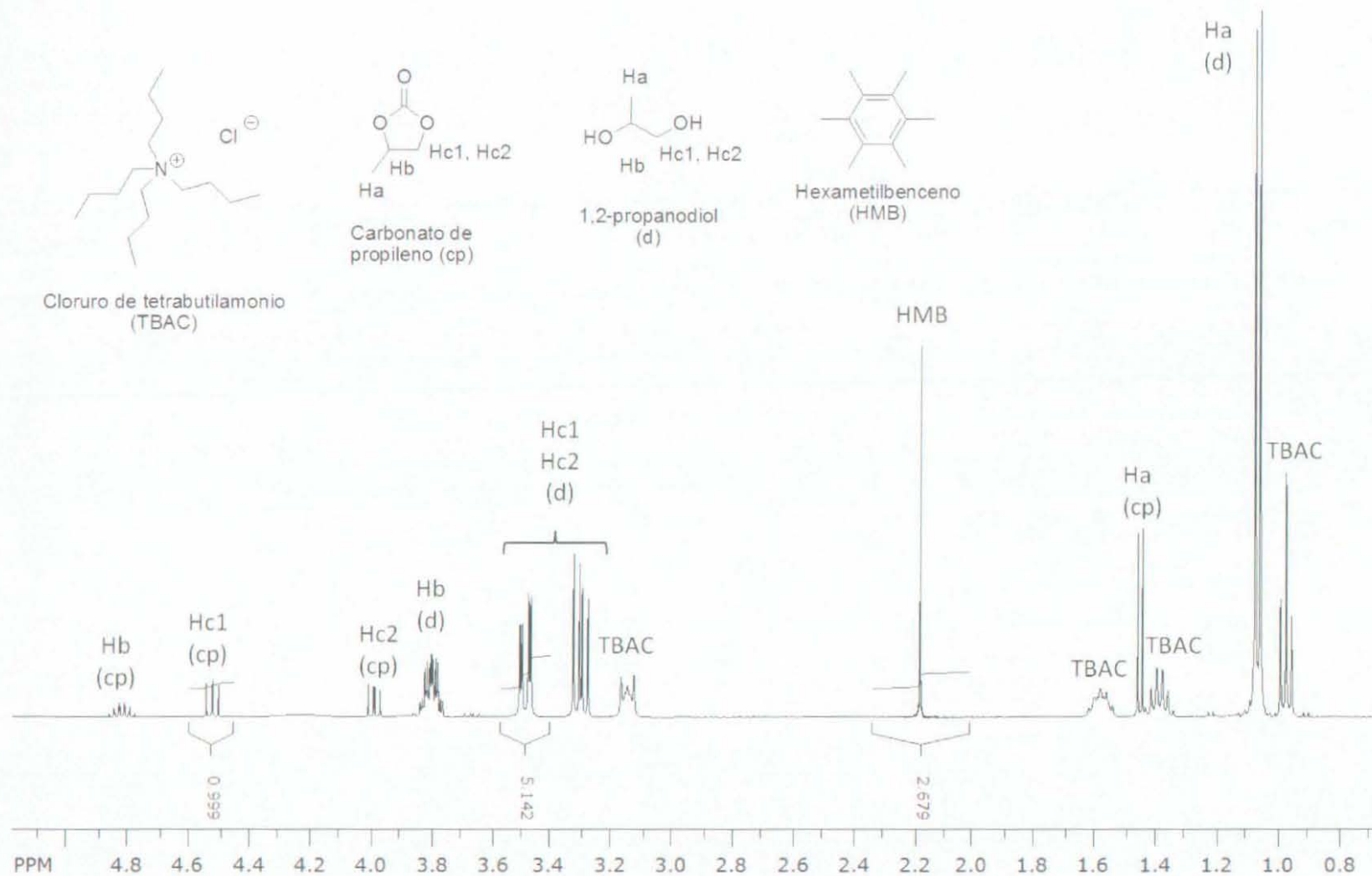
Bromuro de tetrabutilamonio
(TBAB)



A11. Espectro de RMN de ^1H de bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) en CDCl_3 a temperatura ambiente



A12. Espectro de RMN de ¹H del experimento 3 (tabla 3.2) en CDCl₃ a temperatura ambiente



A13. Espectro de RMN de ^1H de carbonato de propileno con TBAC como catalizador en CDCl_3 a temperatura ambiente

Cálculo de conversión de carbonato de propileno a partir de estándar interno (hexamentilbenceno, HMB)

Se utilizaron 0.00281 g de HMB, los cuales se dividen entre su peso molecular para obtener el número de moles:

$$\text{Moles de HMB} = \frac{0.0028}{162.2754} = 0.000017255 \text{ moles}$$

Se divide el valor de la integral para la señal de HMB entre el número de hidrógenos del HMB:

$$\frac{2.679}{18} = 0.1488$$

Se establece una regla de tres, el valor obtenido anteriormente corresponde al número de moles de HMB, como el valor de la integral de una de las señales del carbonato de propileno es al número de moles de producto obtenido.

$$\begin{array}{rcl} 0.1488 & - & 0.000017255 \text{ moles de HMB} \\ 1 & - & X \end{array} \quad X = 0.00011597 \text{ moles}$$

A continuación, se utiliza otra regla de tres:

$$\begin{array}{rcl} \text{Número de moles de carbonato de propileno} & - & 100\% \\ \text{Moles de carbonato de propileno obtenido} & - & X \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} 0.00713684 \text{ moles} & - & 100\% \\ 0.00011597 \text{ moles} & - & X \end{array} \quad X = 1.62\%$$

A14. Tabla resumen de las sales de cuaternarias de amonio, PPh_3 y DMAP utilizadas en 5% mol en la síntesis de carbonato de propileno.

No.	Catalizador	Disolvente (MeOH)	Temp.	Presión (psi)	Tiempo (hrs)	Producto	
1	$[\text{NH}_4]\text{Br}$	CH_3OH	80	50	18	Carbonato de propileno (0.27%) ^a	
2	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$	CH_3OH	80	50	18	Carbonato de propileno (66.24%) ^b	
3	$[\text{Oc}_4\text{N}]\text{Br}$	CH_3OH	80	50	18	Carbonato de propileno (68.02%) ^b	
4	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{F}$	CH_3OH	80	50	18	Carbonato de propileno (1.11%) ^a	1,2-propanodiol (2.21)
5	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$	CH_3OH	80	50	18	Carbonato de propileno (1.62%) ^a	1,2-propanodiol (8.12%)
6	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$	CH_3OH	80	50	18	Carbonato de propileno (88.71%) ^b	
7	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl}$	CH_3OH	80	14.7	14	N/R	
8	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$	CH_3OH	80	14.7	16	Carbonato de propileno (15%) ^a	
9	$[\text{Bu}_4\text{N}]\text{I}$	N/A	80	50	18	Carbonato de propileno (13.02%) ^b	
10	PPh_3	CH_3OH	80	50	18	Carbonato de propileno (2.24%) ^a	

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Song, C., Gaffney, A. y Fujimoto, K. (2002), *CO₂ Conversion and Utilization*, American Chemical Society, Washington D.C.
- [2] Bakac, A. (2010), *Physical Inorganic Chemistry: Reactions, Processes, and Applications*, WILEY, Alemania.
- [3] Beach, E. S. y Cui, Z., Anastas, P. T. (2009), "Green Chemistry: A design framework for sustainability", *Energy Environ. Sci.*, 2, 1038–1049.
- [4] Bu, Z., Qin, G. y Cao, S. (2007), "A ruthenium complex exhibiting high catalytic efficiency for the formation of propylene carbonate from carbon dioxide", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 277, 35-39.
- [5] Sugimoto, H. y Inoue, S. (2006), "Recent progress in the synthesis of polymers based on carbon dioxide", *Pure Appl. Chem.*, 78(10), 1823-1834.
- [6] Xiaoding, X. y Moulijn, J. A. (1996), "Mitigation of CO₂ by Chemical Conversion: Plausible Chemical Reactions and Promising Products", *Energy & Fuels*, 10, 305-323.
- [7] Sakakura, T., Choi, J.-C. y Yasuda, H. (2007), "Transformation of Carbon Dioxide", *Chem. Rev.*, 107, 2365-2387.
- [8] Lancaster, M. (2002), *Green Chemistry, an Introductory Text*, 1° ed., Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- [9] Purcell K.F. y Kotz, J. C. (1979), *Química Inorgánica*, Tomo II, 1°ed., Editorial Reverté.

- [10] Crabtree R. H. (2005), *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, 4ed, Wiley.
- [11] Kumar, P., Kumar, A., Sharma, S. y Shankar D. (2009), "Structures, preparation and catalytic activity of ruthenium cyclopentadienyl complexes based on pyridyl-phosphine ligand", *J. Organomet. Chem.*, 694, 3643-3652.
- [12] Murashi, S.-I. (2004), *Ruthenium in Organic Synthesis*, WILEY-VCH, Alemania.
- [13] Komiya, S. (1997), *Synthesis of organometallic compounds*, WILEY, Inglaterra.
- [14] Wilczewski, T., Bochenska, M. y Biernat, J. F. (1981), "Cyclopentadienyl-ruthenium complexes", *J. Organomet. Chem.*, 87-96.
- [15] Astruc, D. (2003), *Química Organometálica*, Editorial Reverté, España.
- [16] Bosquain, S., Dorcier, A., Dyson, P., Erlandsson, M., Gonsalvi, L., Laurenczy, G. y Peruzzini, M. (2007), "Aqueous phase carbon dioxide and bicarbonate hydrogenation catalyzed by cyclopentadienyl ruthenium complexes", *Appl. Organometal. Chem.*, 21, 947-951.
- [17] Blackmore, T., Bruce, M. I. y Stone, F.G.A. (1971), "Some New π -Cyclopentadienylruthenium Complexes", *J. Chem. Soc. (A)*, 2376-2382.
- [18] Behr, A. (1988), *Carbon dioxide activation by metal complexes*, WHC, E.U.A.
- [19] Yin, X. y Moss J. R. (1999), "Recent developments in the activation of carbon dioxide by metal complexes", *Coord Chem Rev*, 181, 27-59.
- [20] Darensbourg, D. J. y Holtcamp, M. W. (1996), "Catalyst for the reactions of epoxides and carbon dioxide", *Coord. Chem. Rev.*, 153, 155-174.

- [21] Aresta, M. y Dibenedetto, A. (2002), *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 182,399.
- [22] a) Tomishige, K.; Yasuda, H., Yoshida, Y., Nurunnabi, M., Li, B. T. y Kunimori, K., (2004), "Catalytic performance and properties of ceria based catalysts for cyclic carbonate synthesis from glycol and carbon dioxide", *Green Chem.*, 6, 206.
- b) Tomishige, K., Yasuda, H., Yoshida, Y., Nurunnabi, M., Li, B. T. y Kunimori, K. (2004), "Novel Route to Propylene Carbonate: Selective Synthesis from Propylene Glycol and Carbon Dioxide", *Catal. Lett.*, 95, 45.
- c) Du, Y., Kong, D. L., Wang, H. Y., Cai, F., Tian, H. S., Wang, J. Q., He, L. N., (2005), "Sn-catalyzed synthesis of propylene carbonate from propylene glycol and CO₂ under supercritical conditions", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 241, 233.
- [23] Aresta, M., Dibenedetto, A.; Dileo, C.; Tommasi, I.; Amodio, E. (2003), "The first synthesis of a cyclic carbonate from a ketal in SC-CO₂", *J. Supercrit. Fluids*, 25, 177.
- [24] a) Yoshida, M.; Fujita, M., Ishii, T., Ihara, M. (2003), "A Novel Methodology for the Synthesis of Cyclic Carbonates Based on the Palladium-Catalyzed Cascade Reaction of 4-Methoxycarbonyloxy-2-butyne-1-ols with Phenols, Involving a Novel Carbon Dioxide Elimination-Fixation Process", *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 4874-4881.
- b) Yoshida, M., Ihara, M., (2004), "Novel methodologies for the Synthesis of Cyclic Carbonates", *Chem. Eur. J.*, 10, 2886.
- [25] Sun, J., Fujita, S., Arai, M. (2005) "Development in the green synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide using ionic liquids", *J. Organomet. Chem.*, 690, 3490-3497.
- [26] Aresta, M. (2006), "Carbon Dioxide Reduction and Uses as Chemical Feedstock" en *Activation of Small Molecules*, editado por William B. Tolman, WILEY, Alemania.
- [27] Caló, V., Nacci, A., Monopoli, A. y Fanizzi, A. (2002), "Cyclic Carbonate Formation from Carbon Dioxide and Oxiranes in Tetrabutylammonium Halides as Solvents and Catalysts", *Org. Lett.*, 4(15), 2561-2563.

- [28] Kawanami, H.; Sasaki, A.; Matsui, K. y Ikushima, Y. (2003), "A rapid and effective synthesis of propylene carbonate using a supercritical CO₂-ionic liquid system", *Chem. Commun.*, 896-897.
- [29] Kim, H. S., Kim, J. J., Kim, H., Jang, H. G. (2003), "Imidazolium zinc tetrahalide-catalyzed coupling reaction of CO₂ and ethylene oxide or propylene oxide", *J. Catal.*, 220, 44-46.
- [30] Kossev, K., Koseva, N. y Troev, K. (2003), "Calcium Chloride as co-catalyst of onium halides in the cycloaddition of carbon dioxide to oxiranes", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 194, 29-37.
- [31] Li, F., Xia, C., Xu, L., Sun, W. y Chen, G. (2003), "A novel and effective Ni complex catalyst system for the coupling reactions of carbon dioxide and epoxides", *Chem. Commun.*, 2042-2043.
- [32] Sun, J., Fujita, S., Zhao, F. Y. y Arai, M. (2004), "Synthesis of styrene carbonate from styrene oxide and carbon dioxide in the presence of zinc bromide and ionic liquid under mild conditions", *Green Chem.*, 6, 613- 616.
- [33] Sun, J., Fujita, S., Zhao, F., Hasegawa, M. y Arai, M. (2005), "A direct synthesis of styrene carbonate from styrene with the Au/SiO₂- Bu₄NBr catalyst system", *J. Catal.*, 230, 398-405.
- [34] Li, C-H. y Eghbali, N. (2007), "Conversion of carbon dioxide and olefins into cyclic carbonates in water", *Green Chem.*, 9, 213-215.
- [35] Sun, D. y Zhai, H. (2007), "Polyoxometalate as co-catalyst of tetrabutylammonium bromide in polyethylene glycol (PEG) for coupling reaction of CO₂ and propylene oxide or ethylene oxide", *Catal. Comm.*, 8, 1027-1030.

- [36] Bu, Z., Qin, G. y Cao, S. (2007), "A ruthenium complex exhibiting high catalytic efficiency for the formation of propylene carbonate from carbon dioxide", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 277, 35-39.
- [37] Ribeiro, C., Marcondes, D., Leopoldo, C. y Pérez, E. (2008), "Selectivity of the cyclic carbonate formation by fixation of carbon dioxide into epoxides catalyzed by Lewis bases", *Tetrahedron Lett.*, 49, 6879-6881.
- [38] Ulosoy, M., Çetinkaya, E. y Çetinkaya, B. (2009), "Conversion of carbon dioxide to cyclic carbonates using diimine ruthenium complexes as catalysts", *Appl. Organometal. Chem.*, 23, 68-74.
- [39] Zhang, X.; Dai, W., Yin, S., Luo, S. y Au, C-T. (2009), "Cationic organobismuth complex as an effective catalyst for conversion of CO₂ into cyclic carbonates", *Front. Environ. Sci. Engine. China*, 3(1), 32-37.
- [40] North, M. y Pasquale, R. (2009), "Mechanism of Cyclic Carbonate Synthesis from Epoxides and CO₂", *Angew. Chem. Int.*, 2946-2948.
- [41] Bruce, M. I., y Windsor N. J. (1977), "Cyclopentadienyl- Ruthenium and Osmium Chemistry. IV Convenient High-Yield Synthesis of Some Cyclopentadienyl Ruthenium or Osmium Tertiary Phosphine Halide Complexes", *Aust. J. Chem.*, 30, 1601-1604.
- [42] McElwee-White, L. y Ying Yang, K. A. A. (2003), "Heterobimetallic complexes with dppm-bridged Ru/Pd, Ru/Pt, Ru/Au and Ru/Cu centers", *Dalton Trans.*, 4288-4296.
- [43] Gutiérrez, A., Ballester, L. (1987), "Cyclopentadienylruthenium complexes", *J. Organomet. Chem.*, 338, 249-254.
- [44] Tenaglia, A. y Giordano, L. (2003), "CpRuCl(PPh₃)₂/MeI Catalyst System for the [2+2] Cycloaddition of Norbornenes with Disubstituted Alkynes", *Synlett*, 15, 2333-2336.

- [45] Sauers, C., Jencs, W. y Groh, S. (1975), "The Alcohol-Bicarbonate-Water System. Structure-Reactivity Studies on the Equilibria for Formation of Alkyl Monocarbonates and on the Rates of Their Decomposition in Aqueous Alkali", *J. Am. Chem. Soc.*, 5546- 5553.
- b) Urukova, I. y Vorholz, J., Maurer, G. (2006), "Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Methanol. Predictions by Molecular Simulation and Comparison with Experimental Data", *J. Phys. Chem.*, 110, 14943-14949.
- [46] Sun, J., Liu, R., Fujita, S. y Arai, M. (2011), "Ionic Liquids in Green Carbonate Synthesis" en *Ionic Liquids-Classes and Properties*, editado por Scott T. Handy, InTech, Croacia.
- [47] Shaikh, A.A.G. y Sivaram, S. (1996), "Organic Carbonates", *Chem. Rev.*, 96, 951-976.
- [48] Paddock, R. y Nguyen, S. (2001), "Chemical CO₂ Fixation: Cr(III) Salen Complexes as Highly Efficient Catalysts for the Coupling of CO₂ and Epoxides", *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 11498-11499.
- [49] Doll, K. y Erhan S. (2005), "The improved synthesis of carbonated soybean oil using supercritical carbon dioxide at a reduced reaction time", *Green Chem.*, 7, 849-854.