

"2015, Año del Generalísimo José María Morelos y Pavón"

Saltillo, Coahuila a 24 de marzo de 2015

Coordinación de Posgrado

Presente

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, en virtud de que el documento de tesis de Dalia Carolina Martínez Leija titulada "Síntesis de nanopartículas de oro soportadas en óxido de silicio funcionalizado y su actividad catalítica en reacciones de epoxidación, cicloadición y carboxilación oxidativa" el cual fue presentado el día 6 de noviembre de 2014, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, por lo anterior no tenemos ningún inconveniente en que se imprima y mande a empastar esta versión final del documento de tesis.

Atentamente,



Dr. Ricardo Acosta Ortiz

Presidente



Dr. José Manuel Mata Padilla

Secretario



M.C. Gladys de los Santos Villarreal

Vocal

TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: DALIA CAROLINA MARTÍNEZ LEIJA FIRMA 

TITULO: Síntesis de nanopartículas de oro soportadas en óxido de silicio funcionalizado y su actividad catalítica en reacciones de epoxidación, cicloadición y carboxilación oxidativa.

ASESORES: Dr. José Román Torres Lubián FIRMA 

Dra. Ivana Moggio FIRMA 

El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 6 de noviembre de 2014



Sello de la Institución

Dr. Oliverio Santiago Rodríguez Fernández
Director General del CIQA

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

**Síntesis de nanopartículas de oro soportadas en óxido de silicio
funcionalizado y su actividad catalítica en reacciones de epoxidación,
cicloadición y carboxilación oxidativa**

Presentada por:

DALIA CAROLINA MARTÍNEZ LEIJA

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

**Dr. José Román Torres Lubián
Dra. Ivana Moggio**

SINODALES



Dr. Ricardo Acosta Ortiz
Presidente



Dr. José Manuel Mata Padilla
Secretario



M.C. Gladys de los Santos Villarreal
Vocal

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 6 de Noviembre de 2014


DALIA CAROLINA MARTÍNEZ LEIJA

Nombre y Firma



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA

TESIS

Síntesis de Nanopartículas de Oro Soportadas en Óxido de Silicio Funcionalizado y su Actividad Catalítica en Reacciones de Epoxidación, Cicloadición y Carboxilación Oxidativa.

Presenta:

Dalia Carolina Martínez Leija

Para obtener el grado:

Maestro en Tecnología en Polímeros

Asesores:

Dr. José Román Torres

Dra. Ivana Moggio

Saltillo, Coahuila.

06 de noviembre del 2014

DEDICATORIA:

A mis padres.

A mi hermana.

A mi país.

A Dios.

AGRADECIMIENTOS

A mis asesores, por su tiempo y su apoyo al darme la oportunidad de incluirme en la realización de este proyecto. A mis compañeras del grupo de investigación y a mis compañeros del laboratorio de síntesis y de materiales avanzados. A mis muy apreciados amigos y compañeros de generación de la maestría. Al personal administrativo y académico del área de posgrado. Al personal técnico del centro de investigación: Dr. Carlos Alberto Gallardo Vega, Lic. Gabriela Padrón Gamboa y Lic. Josefina Zamora Rodríguez, M.C. Jesús Alejandro Espinoza Muñoz, M.C. Ma. Luisa López Quintanilla, M.C. Ma. de Lourdes Guillén Cisneros, M.C. María Almendra Ordaz Quintero, Ing. José Alejandro Díaz Elizondo, M.C. Sandra Peregrina García Rodríguez, Dr. Luis Ernesto Elizalde, Dr. Dámaso Navarro Rodríguez, M.C. Claudia Patricia Rosales, por su disponibilidad. Al M.C. Aldo Josué Romo Quiroz por su ayuda incondicional. Le agradezco a mi comunidad mexicana que por medio del CONACYT y la SEP han financiado mi educación de posgrado, además de este proyecto SEP-CONACyT CB-2009-131103 y SEP-CONACyT 98513R; también se agradece al proyecto CONACyT 232753 Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos. Con gusto agradezco a Dios por la bendición de poder contar con el apoyo incondicional de mi familia y amigos. ¡Alentando la flama de la verdad!



Alere Flammam Veritatis

ÍNDICE

SIMBOLOGÍA.....	I
ÍNDICE DE TABLAS.....	IV
ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
RESUMEN.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.....	5
1.1. <i>Polícarbonatos.....</i>	5
1.1.1. Producción comercial de polícarbonatos.....	5
1.1.2. Procesos de producción de polícarbonatos por policondensación que no emplean fosgeno.....	7
1.1.3. Copolimerización de CO ₂ y epóxidos para la producción de polícarbonatos.....	9
1.1.4. Polimerización por apertura de anillo para la producción de polícarbonatos.....	13
1.2. <i>Fijación de CO₂ a epóxidos.....</i>	15
1.2.1. Importancia del uso del CO ₂ como fuente de carbono.....	15
1.2.2. Formación de carbonatos cíclicos con CO ₂ y epóxidos.....	16
1.3. <i>Reacción de epoxidación de olefinas.....</i>	18
1.4. <i>Síntesis de carbonatos cíclicos desde olefinas.....</i>	19
1.5. <i>Catálisis con nanopartículas de oro.....</i>	20
1.5.1. Nanopartículas de oro.....	20
1.5.2. Actividad catalítica de las AuNPs en la reacción de cicloadición.....	21
1.5.3. Actividad catalítica de las AuNPs en la reacción de epoxidación.....	22
1.5.4. Actividad catalítica de las AuNPs en la síntesis de carbonatos cíclicos desde olefinas.....	23
CAPÍTULO II. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	24
2.1. <i>Objetivo General.....</i>	24
2.2. <i>Objetivos Específicos.....</i>	24
2.3. <i>Hipótesis.....</i>	25
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	26
3.1. <i>Materiales.....</i>	26
3.1.1. Reactivos.....	26
3.1.2. Equipos.....	26
3.2. <i>Síntesis de NP's de oro soportadas en sílice funcionalizada con 3-aminopropil</i> <i>AuSiO₂(CH₂)₃NH₂.....</i>	27
3.3. <i>Síntesis de carbonatos cíclicos a partir de CO₂ y epóxidos.....</i>	29

3.4. Estudio de los factores que afectan la reacción de cicloadición.	30
3.5. Epoxidación de olefinas con NP's de oro soportadas en sílice.	30
3.6. Síntesis de carbonato cíclico de estireno a partir de olefinas.	32
3.7. Reacción de polimerización por apertura de anillo de carbonatos cíclicos.	32
CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	33
4.1. NP's de oro soportadas en sílice.	33
4.2. Síntesis de Carbonatos cíclicos a partir de CO ₂ y epóxidos.	42
4.3. Estudio de los factores que afectan la reacción de cicloadición.	47
4.3.1. Efecto de la presión.	47
4.3.2. Efecto de la temperatura.	48
4.3.3. Efecto del tiempo de reacción.	49
4.3.4. Efecto del porcentaje molar de catalizador.	49
4.3.5. Actividad catalítica de AuSiO ₂ (CH ₂) ₃ NH ₂ sobre la reacción de cicloadición.	51
4.4. Epoxidación de olefinas con NP's de oro soportadas en sílice.	51
4.5. Síntesis de carbonato de estireno por descarboxilación oxidativa de estireno.	54
4.7. Reacción de polimerización por apertura de anillo de carbonatos cíclicos.	56
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.	60
CAPÍTULO VI. PERSPECTIVAS.	62
REFERENCIAS.	63

SIMBOLOGÍA.

$\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	Nanopartículas de oro soportadas en sílice 3-aminopropil funcionalizada.
% p/p	Porcentaje peso sobre peso.
AA	Espectroscopía de absorción atómica.
AFM	Microscopio de fuerza atómica.
AuNPs	Nanopartículas de Oro.
BFA	Bisfenol A.
Cat.	Catalizador.
CC	Carbonato cíclico.
CE	Carbonato de etileno.
CO	Monóxido de carbono.
CO ₂	Dióxido de carbono.
D	Doblete.
DFC	Difenilcarbonato.
DMF	Dimetilcarbonato.
DSC	Calorimetría diferencial de barrido.
DTC	2,2-Dimetiltrimetileno.
EFM	Microscopía de fuerza electrostática.
Ev	Electronvolts.
GC/MS	Cromatografía de gases acoplado a masas.
H	Horas.
J	Constante de acoplamiento.
J	Julios.
K	Kilogramos.
KOH	Hidróxido de potasio.
M	Molar, molaridad.
M	Multiplete.
MEG	Monoetilenglicol.
Mg	Miligramos.
MHz	MegaHertz.

mL	Mililitros.
Mmol	Milimoles.
M _n	Peso molecular en número.
MPa	Megapascal.
Mt	Megatonelada.
MΩ	Mega ohms.
MOP	Microscopía óptica.
Nm	Nanometros.
NPs	Nanopartículas.
°C	Grados Celsius.
OCH	Óxido de ciclohexeno.
OE	Óxido de etileno.
OP	Óxido de propileno.
OS	Óxido de estireno.
PAA	Polimerización por apertura de anillo.
PC	Policarbonato.
PCHC	Poli(ciclohexencarbonato).
PDI	Índice de dispersión de tamaños.
PEC	Poli(etilencarbonato).
PPC	Poli(propilencarbonato).
Ppm	Partes por millón.
PSC	Poli(estirencarbonato).
Ref.	Referencia.
RMN	Resonancia magnética nuclear.
Rpm	Revoluciones por minuto.
S	Singulete.
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaños.
SEM	Microscopía electrónica de barrido.
St	Estireno.
T	Triplete.
TBHP	Hidroperóxido de t-butilo.
T _{D50%}	Temperatura de descomposición del 50% del polímero.

TEM	Microscopía electrónica de transmisión.
T _g	Temperatura de transición vítrea.
TGA	Análisis termogravimétrico.
TOAB	Bromuro de tetraoctilamonio.
TOF	Frecuencia de repetición del catalizador.
TON	Número de repetición del catalizador.
UV-vis	Espectroscopía de ultravioleta visible.

ÍNDICE DE TABLAS.

<i>Tabla 1. Propiedades térmicas y mecánicas de algunos policarbonatos atácticos obtenidos de CO₂ y epóxidos.</i>	10
<i>Tabla 2. Comparación catalizadores entre AuNPs soportadas para la epoxidación del estireno.^a</i>	22
<i>Tabla 3. Catalizadores base AuNPs para la carboxilación oxidativa de estireno.</i>	23
<i>Tabla 4. Sistemas de polimerización probados para CC de 5 miembros.</i>	32
<i>Tabla 5. Datos de caracterización de los CCs obtenidos.</i>	43
<i>Tabla 6. Síntesis de carbonatos cíclicos con CO₂ y epóxidos con TOAB como catalizador^a</i>	45
<i>Tabla 7. Variación de la presión en la reacción de E3 y CO₂, TOAB (0.62%mol), 80 °C, 8h.</i>	47
<i>Tabla 8. Variación de la temperatura en la reacción de E3 y CO₂ con TOAB (0.6%mol) a 2.4 MPa por 8h.</i>	48
<i>Tabla 9. Variación del tiempo en la reacción de E3 y CO₂ con TOAB (0.62%mol) a 80 °C y 2.4 MPa.</i>	49
<i>Tabla 10. Variación del % Mol de TOAB como catalizador en la reacción de E3 y CO₂ a 80 °C y 2.4 MPa por 8h.</i>	50
<i>Tabla 11. Reacciones de epoxidación de estireno con TBHP^a.</i>	53
<i>Tabla 12. Comparación con catalizadores base AuNPs en la epoxidación de estireno.^a</i>	54
<i>Tabla 13. Comparación con catalizadores base AuNPs en la carboxilación oxidativa de estireno.</i>	55
<i>Tabla 14. Resultados en la prueba de iniciadores para PAA de CCs</i>	56
<i>Tabla 15. Datos de caracterización de CC2 y el dialcohol derivado de la reacción 1, tabla 14.</i>	58

ÍNDICE DE FIGURAS.

<i>Figura 1. Síntesis de policarbonato usando BFA y fosgeno.</i>	6
<i>Figura 2. Proceso del fosgeno para producción de policarbonato.</i>	6
<i>Figura 3. Síntesis de policarbonato por proceso de transesterificación de BFA y DFC.</i>	7
<i>Figura 4. Síntesis de policarbonato por proceso de transesterificación de BFA y DMC.</i>	8
<i>Figura 5. Producción de DMC desde CO₂ y OE.</i>	8
<i>Figura 6. Síntesis a partir de epóxidos y CO₂ de (a) carbonatos cíclicos, (b) policarbonatos, (c) copolímeros de poliéteres y policarbonatos.</i>	9
<i>Figura 7. Tipos más comunes de catalizadores para la copolimerización de CO₂ con epóxidos: a)metal-porfirina, b)bimetal-fenóxidos, c)metal-β-diiminatos, d)metal-salen.</i>	12
<i>Figura 8. Mecanismo de la copolimerización de OE y CO₂</i>	13
<i>Figura 9. Esquema de la etapa de iniciación en la PAA de carbonatos cíclicos.</i>	14
<i>Figura 10. Polimerización de etilencarbonato catalizada por KOH.</i>	14
<i>Figura 11. Ataque nucleofílico más probable para diferentes tipos de epóxidos.</i>	17
<i>Figura 12. Esquema general de la epoxidación del estireno.</i>	19
<i>Figura 13. Carboxilación oxidativa de estireno a carbonato de estireno.</i>	19
<i>Figura 14. Obtención de AuSiO₂(CH₂)₃NH₂.</i>	28
<i>Figura 15. Reactor de acero inoxidable de Paar Instrument Company® conectado a tanque de CO₂.</i>	29
<i>Figura 16. Reacción de cicloadición de E3 con TOAB como catalizador.</i>	30
<i>Figura 17. Epoxidación de estireno con AuNPs y TBHP como oxidante.</i>	31
<i>Figura 18. Síntesis de CC2 en un sólo paso a partir de estireno en presencia de AuNPs.</i>	32
<i>Figura 19. Imágenes de MOP a 100 aumentos: 1) Partículas de SiO₂(CH₂)₃NH₂. 2) Partículas de AuSiO₂(CH₂)₃NH₂ 3.6 ± 0.3% p/p de Au. 3) Partículas de AuSiO₂(CH₂)₃NH₂ 6.9 ± 0.5% p/p de Au.</i>	33
<i>Figura 20. Espectros UV-vis-cercano IR de AuSiO₂(CH₂)₃NH₂: a) 3.6 ± 0.3% p/p de Au el máximo de la banda de plamón está en 518 nm y b) 6.9 ± 0.5% p/p de Au el máximo en 554nm.</i>	34
<i>Figura 21. Imagen de TEM correspondientes a las AuNPs soportadas en el material AuSiO₂(CH₂)₃NH₂ con una carga de 3.6 ± 0.3% p/p de Au.</i>	36
<i>Figura 22. Histograma de la distribución de tamaños de las AuNPs (tamaño promedio de 7,6 ± 1,4 nm) soportadas en el material AuSiO₂(CH₂)₃NH₂ con una carga de 3.6 ± 0.3% p/p de Au.</i>	36
<i>Figura 23. Imagen de TEM correspondientes a las AuNPs soportadas en el material AuSiO₂(CH₂)₃NH₂ con una carga de 6.9 ± 0.5% p/p de Au.</i>	37
<i>Figura 24. Histograma de la distribución de tamaños de las AuNPs (tamaño promedio de 15.1 ± 4.6 nm) soportadas en el material AuSiO₂(CH₂)₃NH₂ con una carga de 6.9 ± 0.5% p/p de Au.</i>	37

<i>Figura 25. Imagen de SEM de la superficie de las partículas de AuSiO₂(CH₂)₃NH₂ (6.9 ± 0.5% p/p de Au) a 500 (1), 50000 (2) y 150000 (3) aumentos.</i>	38
<i>Figura 26. Imagen de SEM de la superficie de las partículas de AuSiO₂(CH₂)₃NH₂ (3.6 ± 0.3% p/p de Au) a 500 (1), 75000 (2) y 150000 (3) aumentos.</i>	39
<i>Figura 27. Micrografías obtenidas por AFM: imagen de morfología (a), imagen de fase (b) e imagen de fuerza electrostática (c) de AuSiO₂(CH₂)₃NH₂ con 3.6 ± 0.3% p/p de Au (1), 6.9 ± 0.5% p/p de Au (2) y SiO₂(CH₂)₃NH₂ (3).</i>	41
<i>Figura 28. Reacción general de cicloadición de CO₂ y epóxidos.</i>	42
<i>Figura 29. Asignación de señales del espectro de RMN ¹H para la mezcla de reacción de epóxido de estireno y carbonato de estireno.</i>	44
<i>Figura 30. Mecanismo de cicloadición de epóxidos con CO₂ catalizado con TOAB.</i>	46
<i>Figura 31. Efecto de la presión en la conversión de E3 a CC3.</i>	47
<i>Figura 32. Efecto de la temperatura en la conversión de E3 a CC3.</i>	48
<i>Figura 33. Efecto del tiempo de reacción en la conversión de E3 a CC3.</i>	49
<i>Figura 34. Efecto del por ciento mol de TOAB en la conversión de E3 a CC3.</i>	50
<i>Figura 35. Productos de la oxidación del estireno con TBHP.</i>	52
<i>Figura 36. Síntesis en un paso de carbonato de estireno a partir de estireno a 2.4 MPa.</i>	55
<i>Figura 37. Esquema de la formación de dialcohol con t-BuOK a partir de CC2.</i>	56
<i>Figura 38. Comparación de los espectros de RMN ¹H correspondientes a CC2 y al producto de la reacción 1, tabla 14.</i>	59

RESUMEN

Se sintetizó un catalizador basado en nanopartículas de oro soportadas sobre sílice funcionalizada con el grupo 3-aminopropil: $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, se obtuvieron nanopartículas de oro de dos tamaños en promedio: 7.6 y 15.1 nm. El tamaño, la morfología, y la distribución de dichas nanopartículas sobre el soporte se observaron mejor por TEM y EFM. Finalmente se probó su actividad catalítica en tres reacciones: la fijación de CO_2 a epóxidos (reacción de cicloadición), la epoxidación del estireno y la carboxilación oxidativa de estireno en un solo paso. Se observó que el catalizador $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ no tiene efecto en la cicloadición, por lo tanto, para llevar a cabo la reacción de cicloadición se utilizó la sal de amonio cuaternario TOAB, la cual cataliza la reacción para obtener los carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y CO_2 . Se estudió la variación del grupo R del epóxido, el efecto de la presión, temperatura, tiempo y % molar de TOAB en la reacción de cicloadición. El catalizador $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ tiene actividad catalítica en la epoxidación selectiva del estireno utilizando TBHP como agente oxidante. La mayor actividad la alcanzó en un sistema abierto y en presencia de humedad y se obtuvo óxido de estireno con rendimiento del 58% y una selectividad de 65%. El sistema formado por $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ y TOAB catalizan la reacción de carboxilación oxidativa de estireno con una conversión del 100% y para obtener carbonato de estireno satisfactoriamente con 67% de rendimiento y selectividad en un solo paso. Se probaron el $t\text{-BuOK}$ 0.1M en $t\text{-BuOH}$, $n\text{-BuLi}$ 1.098M en hexano, $\text{Al}(\text{OiPr})_3$, $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, KOH como iniciadores de polimerización por apertura de anillo de los carbonatos cíclicos de 5 miembros obtenidos de la reacción de cicloadición, la estabilidad del anillo no permitió la polimerización en ningún caso, $t\text{-BuOK}$ provocaron la apertura del anillo y la descarboxilación del carbonato.

INTRODUCCIÓN.

El interés de aprovechar el CO₂ como fuente “verde” de carbono en la síntesis de materiales orgánicos se incrementa notablemente. La industria utiliza aproximadamente un 0.5% de las emisiones antropogénicas como una fuente económica y abundante de carbono para fijarlo en compuestos químicos de interés industrial, entre ellos se incluye compuestos base carbonatos como son carbonatos cíclicos (CC) y policarbonatos (PC).^{1,2} La reacción de cicloadición de CO₂ y epóxidos o CO₂ y olefinas es de interés por la generación de CC de 5 miembros, los cuales son compuestos muy valorados utilizados como reactivos o disolventes. La catálisis es necesaria para activar el CO₂, una molécula termodinámicamente muy estable, y promover la reacción de cicloadición. Otras reacciones de interés en este proyecto son la epoxidación y la carbonilación oxidativa que requieren la activación del oxígeno para promover dichas reacciones. Por lo tanto, nuestro interés surge por la necesidad de sintetizar nuevos catalizadores más activos a las reacciones descritas en este proyecto.

Las nanopartículas presentan interesantes propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas relacionadas con el tamaño de partícula, además tienen aplicaciones en bioquímica, medicina y en catálisis. Especialmente las nanopartículas de oro (AuNPs) se han desarrollado debido a la sorprendente capacidad para poder promover una gran cantidad de reacciones orgánicas de manera selectiva y eficiente.³⁻⁷

Las NPs en general poseen propiedades dependientes de la naturaleza del metal, el tamaño de partícula, la distancia entre partícula, la naturaleza de la protección orgánica que la rodea y la geometría.⁸ El efecto de tamaño cuántico se presenta cuando la longitud de onda de Broglie de los electrones de valencia son del mismo orden que el tamaño de la partícula, este tamaño es de 1 a 10 nm, de tal forma que, las partículas se comportan electrónicamente como cajas cuánticas, mostrando una frecuencia de oscilación característica de resonancia de plasma y dando lugar a una banda de resonancia de plasmón, derivando en propiedades ópticas, eléctricas de las NPs y el incremento de la actividad catalítica a medida que se disminuye el tamaño de la partícula.^{3,9}

En muchos casos la catálisis con oro ha mostrado una alta actividad para catalizar reacciones orgánicas, como la epoxidación, incluso con mayor selectividad, a menor temperatura y teniendo una mayor estabilidad que otros catalizadores de NPs en base de paladio y platino.³ Los

catalizadores heterogéneos consisten en AuNPs soportadas sobre polímeros y soportes inorgánicos (óxidos metálicos como TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , entre otros)^{4,10}, en todos estos casos se observa como la actividad del sistema catalítico está influenciada por la naturaleza del soporte y que interactúa con las AuNPs durante las reacciones orgánicas, de tal manera que en la síntesis de AuNPs existe aún un gran campo que explorar según las variaciones que se pueden realizar de acuerdo al tipo de soporte o estabilizante y al método de síntesis.

La última parte de este proyecto fue enfocada a la síntesis de compuestos que deriven del CO_2 , además de la síntesis de los CCs, nos interesa la obtención de PCs, los cuales son polímeros que contienen grupos carbonato (-O-CO-O-) en la cadena principal, son ésteres carbónicos de difenoles y dioles. Se dividen en PCs aromáticos y PCs alifáticos. Son materiales de interés industrial debido a sus excelentes propiedades de dureza, durabilidad, ligereza, resistencia a altas temperaturas, buenos aislantes eléctricos y de muy alta transparencia. Se preparan industrialmente vía policondensación de carbonatos lineales o derivados de ácidos carbónicos (como el fosgeno) con difenoles o dioles. A nivel industrial se obtienen los PCs aromáticos, a partir de bisfenol-A (el nombre común del 4,4'-(propano-2,2-diil)difenol), gas fosgeno y fenol, en este caso hay desventaja pues el uso del gas fosgeno, muy tóxico por lo que es un factor que se busca cambiar^{1,11} Los PCs se pueden obtener también de CO_2 y epóxidos como monómeros, empleando catálisis con complejos metálicos generalmente de Zn y Co.^{1,12-14} Por otro lado también se pueden obtener de la polimerización por apertura de anillo (PAA) de CCs por medio de un iniciador iónico. Los iniciadores más comunes son los alquilmetálicos como el *sec*-butillítio y el naftaleno de sodio y potasio, así como alcóxidos de sodio y potasio.

Los CCS y los PCs son productos de las reacciones de fijación de CO_2 y epóxidos. Son materiales de gran valor a nivel industrial. Desde su descubrimiento en los años 50s hasta la actualidad, se ha estado estudiando su síntesis a partir de CO_2 y epóxidos para así obtener una gran variedad de carbonatos cíclicos y lineales, en especial obtener polímeros con mejores propiedades físicas y mecánicas y que a su vez se obtengan mediante rutas más "verdes", menos tóxicas, más eficientes y selectivas, tomando en cuenta que se puedan industrializar.

Para lograr los objetivos de este trabajo fue primero imperante el diseño de un catalizador basado en nanopartículas de oro estable, y probar su actividad catalítica en tres reacciones: la fijación de CO_2 a epóxidos (reacción de cicloadición), la epoxidación del estireno y la formación de carbonato de estireno en un solo paso desde estireno. Las reacciones que permitan la fijación del

CO₂ en compuestos orgánicos son muy importantes para la química verde, pues ofrecen la posibilidad de activar una molécula gaseosa muy estable, y convertirla en una fuente de carbono, es decir un bloque de construcción en la síntesis de otras moléculas. Por otro lado, las reacciones de oxidación son muy importantes en síntesis, pues de ellas derivan compuestos muy valorados, como los epóxidos utilizados ampliamente como precursores de poliéteres y otras moléculas orgánicas.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.

1.1. POLICARBONATOS.

1.1.1. Producción comercial de policarbonatos.

Los policarbonatos son polímeros que tienen grupos carbonato (-O-CO-O-) en la cadena principal, los más comunes son esteres carbónicos de bisfenoles o dioles. Se encuentran divididos en policarbonatos aromáticos y policarbonatos alifáticos. Ambos se preparan por policondensación entre derivados de ácidos carbónicos y bisfenoles o dioles. Los plásticos base carbonato más comunes son derivados del bisfenol-A (BFA) y el fosgeno, dimetilcarbonato o el bifenilcarbonato como la fuente de ácido carbónico.¹⁵ De esto resulta un plástico bastante durable y con propiedades ópticas y mecánicas interesantes, como son buena transparencia a la luz, estabilidad dimensional, resistencia al calor y alta resistencia al impacto.

La mayor parte de policarbonatos comerciales que se producen globalmente son derivados de bisfenoles. Dichos policarbonatos vienen del proceso de polimerización interfacial, como se muestra en la figura 1, donde se emplea un gas tóxico llamado fosgeno (COCl_2) obtenido de CO y Cl_2 .

Este proceso de fosgeno, esquematizado en la figura 2, se lleva a cabo en un medio de cloruro de metileno a una temperatura de 40 °C.¹⁶ Algunas desventajas de este proceso involucran el uso de grandes cantidades de fosgeno como monómero (más de 4.3 ton por cada 10 ton que se producen de policarbonato). Es necesario usar grandes cantidades de cloruro de metileno como disolvente (diez veces más que el peso de policarbonato que se produce), el cual es volátil, y cancerígeno. Además, del proceso se obtienen grandes cantidades de agua de desecho que es necesario tratar debido a la gran cantidad de contaminantes que contiene. Otra desventaja está en los subproductos corrosivos para los equipos, como el ácido clorhídrico y las soluciones acuosas de NaCl que se generan en el proceso. El Cl_2 y el NaOH, necesarios en el proceso, son obtenidos por electrólisis y ocupan gran cantidad de energía eléctrica¹⁷.

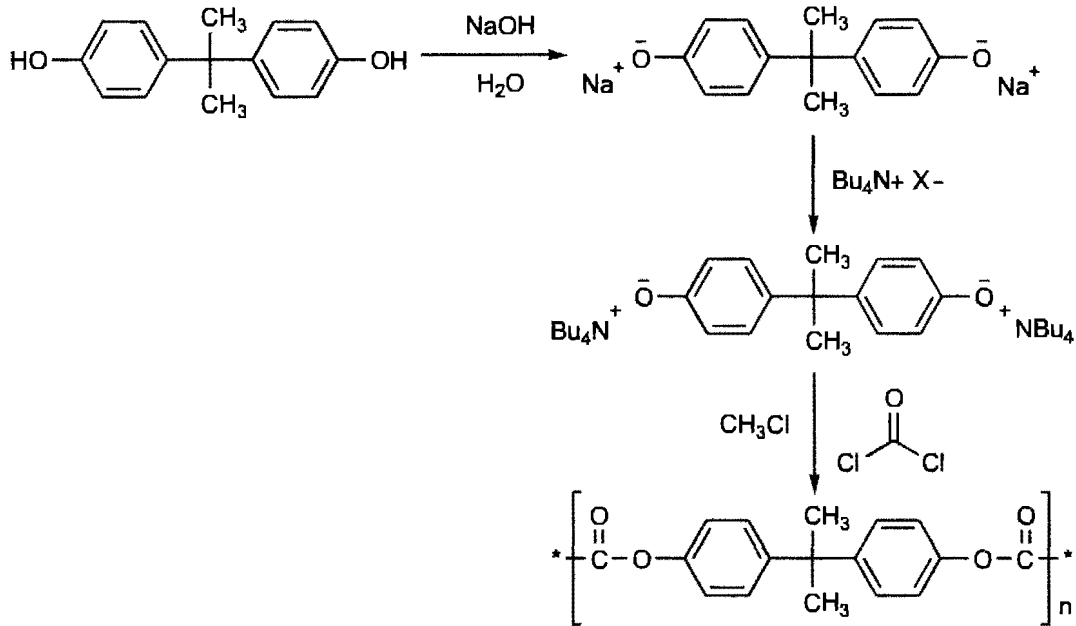


Figura 1. Síntesis de policarbonato usando BFA y fosgeno.

En general las desventajas de este proceso son tanto ambientales como económicas, y eso ha llevado a la comunidad científica e industrial a la búsqueda de nuevos monómeros que sustituyan al fosgeno.¹⁸

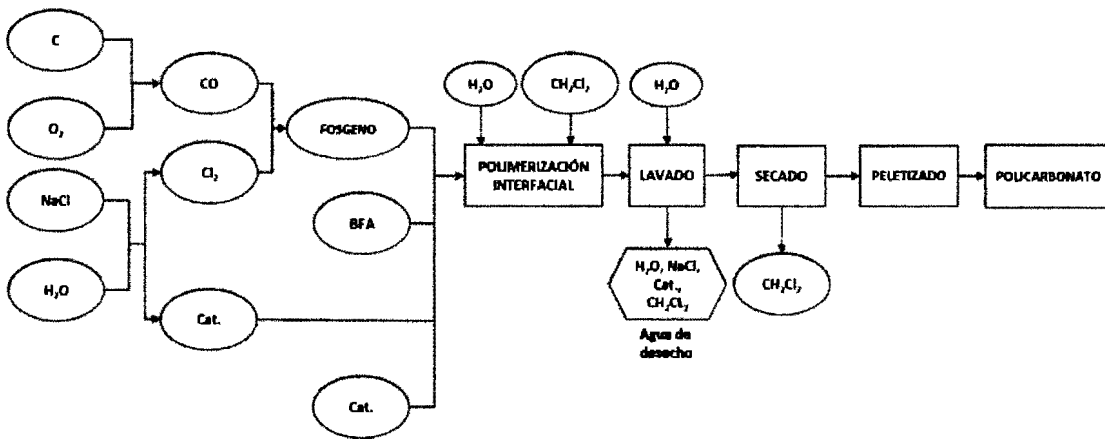


Figura 2. Proceso del fosgeno para producción de policarbonato.

1.1.2. *Procesos de producción de policarbonatos por policondensación que no emplean fosgeno.*

Otro proceso para obtener policarbonato es el de transesterificación (“fundido o sin disolvente”). Involucra BFA y difenilcarbonato (DFC) a una temperatura de entre 150 y 350 °C. Los monómeros, oligómeros y la resina final permanecen en estado fundido durante el curso de la reacción, y se destila el fenol que se va produciendo durante el proceso según la reacción en la figura 3. Los catalizadores más utilizados en el proceso son los de metales alcalinos como NaOH, que pueden formar sales que contaminan al producto final ya que quedan atrapadas en el polímero. Desde el punto de vista ambiental, el proceso de transesterificación es más “verde” que el proceso del fosgeno.¹⁶

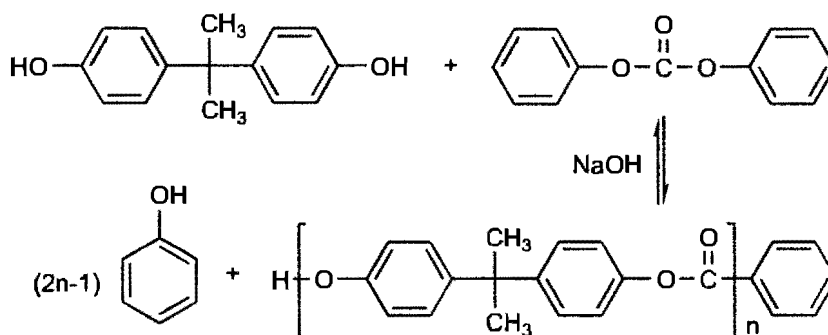


Figura 3. Síntesis de policarbonato por proceso de transesterificación de BFA y DFC.

Además del uso del DFC también se emplea dimetilcarbonato (DMC), la diferencia es que durante el proceso se destila metanol tal como se muestra en la figura 4. Tanto el DFC y DMC se pueden obtener de un proceso de carbonilación oxidativa del fenol o del metanol respectivamente (empleando CO y O₂)¹¹.

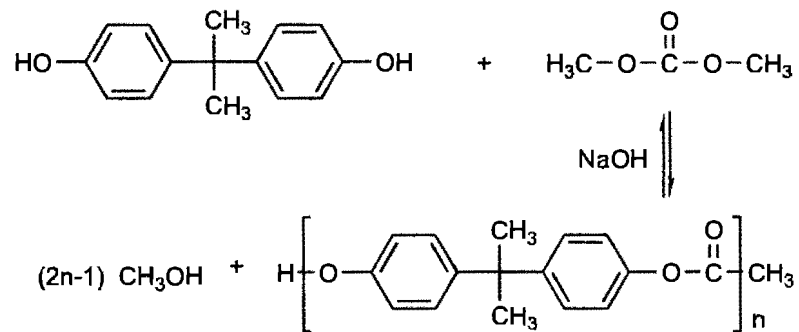


Figura 4. Síntesis de policarbonato por proceso de transesterificación de BFA y DMC.

Actualmente existe una mejor alternativa ambientalmente hablando, menos usada en la industria, que obtiene tanto DMC como monoetilenglicol (MEG) como subproducto a partir de carbonato de etileno (CE), el cual se obtiene de la cicloadición de CO₂ y óxido de etileno (OE) como se explicará en la sección 1.2. El proceso para la producción de DMC ha tomado gran interés por ser precursor en la obtención de policarbonato por el proceso de transesterificación¹⁸. Para sintetizar DMC a partir de CE y metanol se utilizan catalizadores diversos como, sales de amonio cuaternario y líquidos iónicos, entre otros que se siguen estudiando y desarrollando.¹⁸⁻²⁰ El esquema general de la obtención de DMC se muestra en la figura 5.

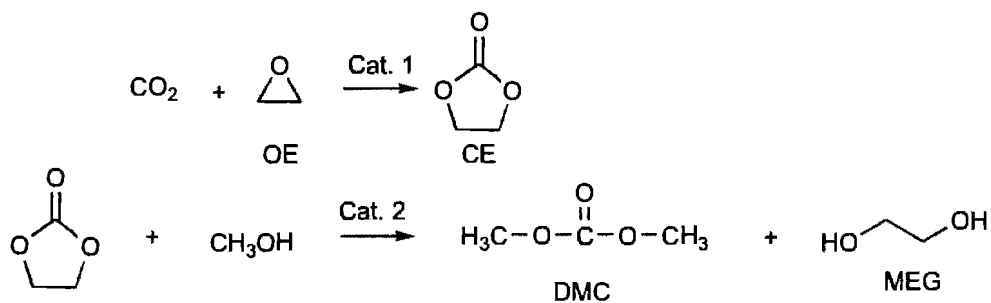


Figura 5. Producción de DMC desde CO₂ y OE.

1.1.3. Copolimerización de CO₂ y epóxidos para la producción de policarbonatos.

La adición de CO₂ a epóxido genera 3 productos posibles, que son los carbonatos cíclicos, los policarbonatos y los policarbonatos que contienen un porcentaje de enlaces éteres (figura 6). La selectividad de la reacción hacia un producto u otro depende del sistema catalítico que se haya empleado para este fin.¹⁷ En esta sección nos enfocaremos a los catalizadores que se requieren para producir policarbonatos, el objetivo de estos sistemas es que promuevan la copolimerización de CO₂ con epóxidos para obtener policarbonatos con el menor porcentaje de enlaces éter posible, los cuales se generan por descarboxilación durante el proceso o por la polimerización únicamente de epóxidos. La estéreo regularidad de estos policarbonatos depende del tamaño y la ubicación de los sustituyentes en el anillo del epóxido pues esto determina el carbono donde es más probable que ocurra el ataque nucleofílico.

Los policarbonatos más representativos son el, poli(etilencarbonato) (PEC) obtenido del óxido de etileno (OE) poli(propilencarbonato) (PPC) obtenido del óxido de propileno (OP), poli(ciclohexencarbonato) (PCHC) que se obtiene del óxido de ciclohexeno (OCH) y poli(estirencarbonato) (PSC) obtenido del óxido de estireno (OS), también existen los polímeros en bloque y la terpolimerización entre dos distintos epóxidos y CO₂. Otros epóxidos se siguen usando para desarrollar policarbonatos biodegradables²¹, por ejemplo son de interés aquellos que se puede obtener de epóxidos que vienen de fuentes renovables como el óxido de limoneno²² y la epíclorohidrina²³.

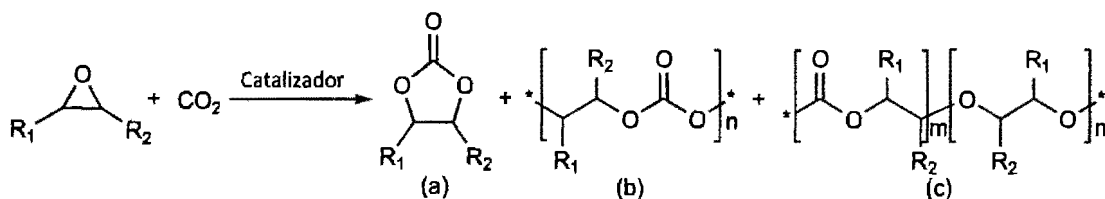


Figura 6. Síntesis a partir de epóxidos y CO₂ de (a) carbonatos cíclicos, (b) policarbonatos, (c) copolímeros de poliéteres y policarbonatos.

Como se explicó en la sección 1.1.1., los policarbonatos derivados de BFA tienen propiedades físicas adecuadas para una gran cantidad de aplicaciones, en cambio, los policarbonatos obtenidos de la copolimerización de CO₂ y epóxidos no se pueden aplicar como

plásticos de ingeniería pues presentan propiedades mecánicas y térmicas inferiores a las de los policarbonatos de BFA o a otros polímeros de ingeniería. En la tabla 1 se pueden observar algunas características de estos polímeros en comparación con los obtenidos por copolimerización entre CO₂ y epóxidos su peso molecular (M_n) y el índice de dispersión de tamaños (PDI).^{21,24} Las propiedades térmicas de los policarbonatos están relacionadas con el porcentaje de enlaces éter en su estructura, la tacticidad (el grado de cristalinidad), del peso molecular, interacciones dipolares e impurezas. En general la T_g aumenta con el aumento del M_n, y con la estereoregularidad, la T_g es mayor para polímeros isotácticos. Por otro lado al aumentar el porcentaje de enlaces éter en el polímero éste presenta menor T_g.²¹ El PCHC, tiene una cadena más rígida y eso lo hace más adecuado para ser procesable debido a que tiene una temperatura de descomposición relativamente alta (T_{D50%}=310 °C)²⁵ en comparación del policarbonato de BFA (T_{D50%}=450 °C) el cual es procesable y de cadena rígida.

Respecto a las propiedades mecánicas, como se observa en la tabla 1, varían dependiendo de la naturaleza del epóxido, por ejemplo PCHC es un material de apariencia quebradizo a temperatura ambiente mientras PEC y PPC tienen apariencia elástica.²⁴

Tabla 1. Propiedades térmicas y mecánicas de algunos policarbonatos alifáticos obtenidos de CO₂ y epóxidos.

Policarbonato	M _n (K/mol)	PDI	T _g (°C) ^a	T _{D50%} (°C) ^b	Módulo de tensión (MPa)	Elongación a la ruptura (%)	Resistencia al impacto (J/cm)	Ref.
Poli(etilencarbonato)	-	-	10	-	3-8	-	-	26
Poli(propilencarbonato)	7.5	3.8	28	-	212	9	-	26
"	-	-	38	-	1353	14.7	7.27	27
"	69.5	1.09	42	252	-	-	-	25
Poli(butencarbonato)	180	1.15	9	241	-	-	-	28
Poli(pentencarbonato)	7.5	5.1	-4	-	-	-	-	26
Poli(hexencarbonato)	9.5	4.8	-10	-	-	-	-	26
Poli(ciclohexencarbonato)	8	4.2	105	-	2460	11.8	-	26
"	63	1.06	118	310	-	-	-	25
Policarbonato de BFA	-	-	149	450	2000-2800	43-51	9	24

^a Medido por DSC

^b Medido por TGA

Debido a que los policarbonatos obtenidos de CO₂ y epóxidos vienen de un proceso más sustentable, que además tienen propiedades biodegradables²⁹ y que son materiales procesables o termoplásticos²⁶, esto ha hecho crecer el interés en la comunidad científica de tal forma que se han desarrollado estrategias para mejorar sus propiedades térmicas y mecánicas, tales como mezclarlos

con otros materiales poliméricos³⁰⁻³². Por ejemplo la mezcla de PEC con ABS desarrollada por Bayer como un polímero más elástico y resistente a la ruptura³³, o mezclarlo con sólidos inorgánicos o formar composites^{34,35}, aprovechando la capacidad de los policarbonatos para adherirse a fibras o la superficie de vidrio.³¹ Los oligómeros de PEC con terminación de diol, es decir policarbonatos con terminación de OH, se han usado como precursores de poliuretanos, una aplicación para los policarbonatos de CO₂ y epóxidos con potencial para ser usada a nivel industrial.^{36,37}

Para que se lleve a cabo la reacción de copolimerización entre CO₂ y epóxidos es de gran importancia el catalizador y las condiciones de reacción de presión y temperatura. Un sistema catalítico activo al acoplamiento entre CO₂ y epóxido debe de ser una base de Lewis que actúe como nucleófilo (por ejemplo, una base orgánica o un haluro). Por otro lado, se necesita contar con un sitio ácido de Lewis (en este caso el centro metálico de un complejo) para que en conjunto puedan catalizar la reacción. El sistema catalítico puede tener el nucleófilo unido al complejo metálico, es decir, ser parte del ligando o puede estar separado del complejo metálico, entonces al nucleófilo se le denomina cocatalizador en un sistema catalítico binario.²¹

Los catalizadores empleados para este fin son complejos de coordinación con metales como el zinc, el cobalto y el aluminio, los catalizadores más comunes son de tipo homogéneo, aunque se han desarrollado sistemas heterogéneos con excelente actividad, en otros casos también se necesita de un cocatalizador, por ejemplo, sales de amonio cuaternario o fosfinas. Por lo pronto los catalizadores que más comúnmente se utilizan son de tipo porfirinas, fenóxidos, β-diiminatos y salens, su estructura general se muestra en la figura 7. El tipo salen son a los que se les ha mostrado más interés pero se siguen desarrollando modificaciones actualmente para hacer estos sistemas altamente activos para la copolimerización de CO₂ y epóxidos.^{1,17,24,38,39}

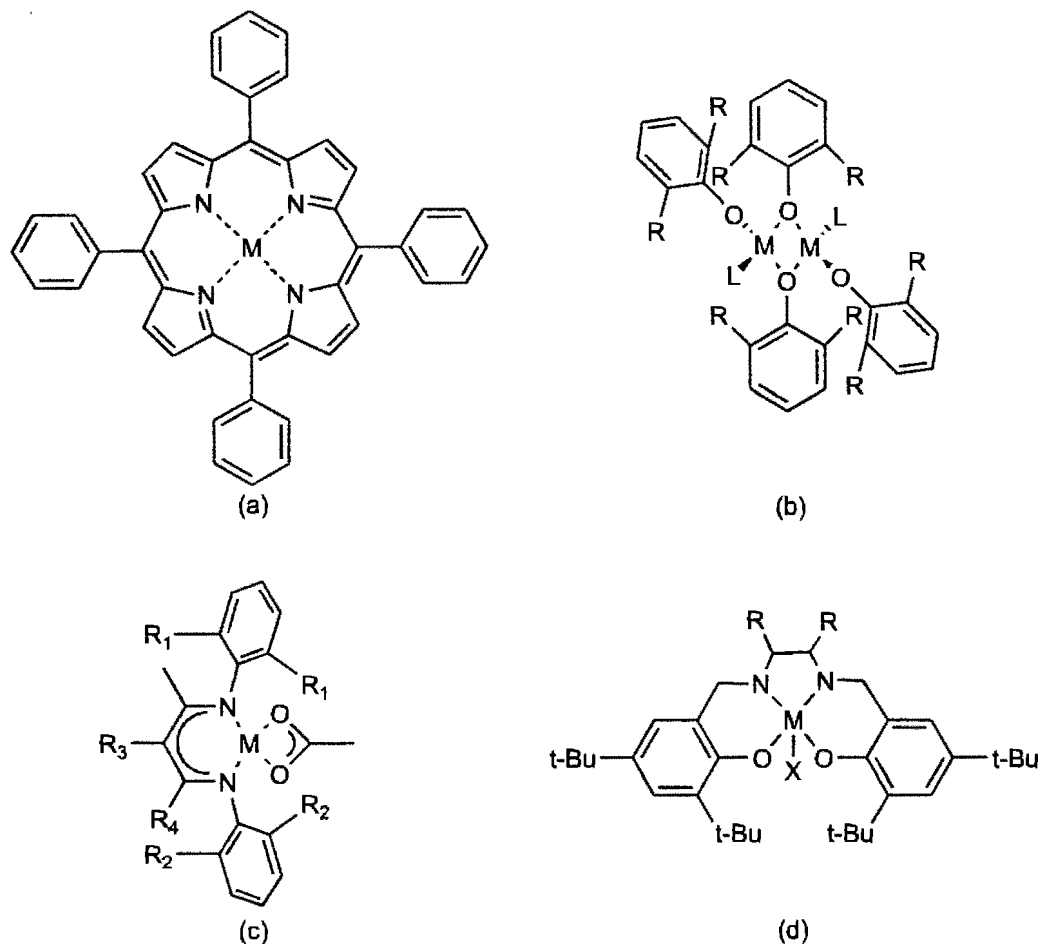


Figura 7. Tipos más comunes de catalizadores para la copolimerización de CO_2 con epóxidos: a) metal-porfirina, b) bimetálico-fenóxidos, c) metal- β -diiminato, d) metal-salen.

La actividad de este sistema catalítico está determinada por la habilidad del ácido de Lewis en combinación con el nucleófilo y por la relación molar entre ellos. Un nucleófilo que no es un buen grupo saliente favorecerá el crecimiento de la cadena en contraste con un nucleófilo que es muy buen grupo saliente y también favorecerá la formación del carbonato cíclico, de igual manera si el nucleófilo es el que se encuentra en exceso. Normalmente cuando la relación molar nucleófilo/metal es uno o menor a uno la copolimerización se ve favorecida.²¹

El mecanismo de reacción propuesto en diversos trabajos consiste en que el oxígeno del epóxido se coordine con el metal haciendo los carbonos del anillo más susceptibles al ataque nucleofílico de una base de Lewis presente, simultáneamente ocurre la apertura del anillo del epóxido, el CO_2 se puede insertar en el enlace entre el oxígeno del epóxido y el metal, entonces se

forma el grupo carbonato, ésta es la especie propagante y la formación del policarbonato ocurre con la inserción consecutiva de CO₂ a epóxido.

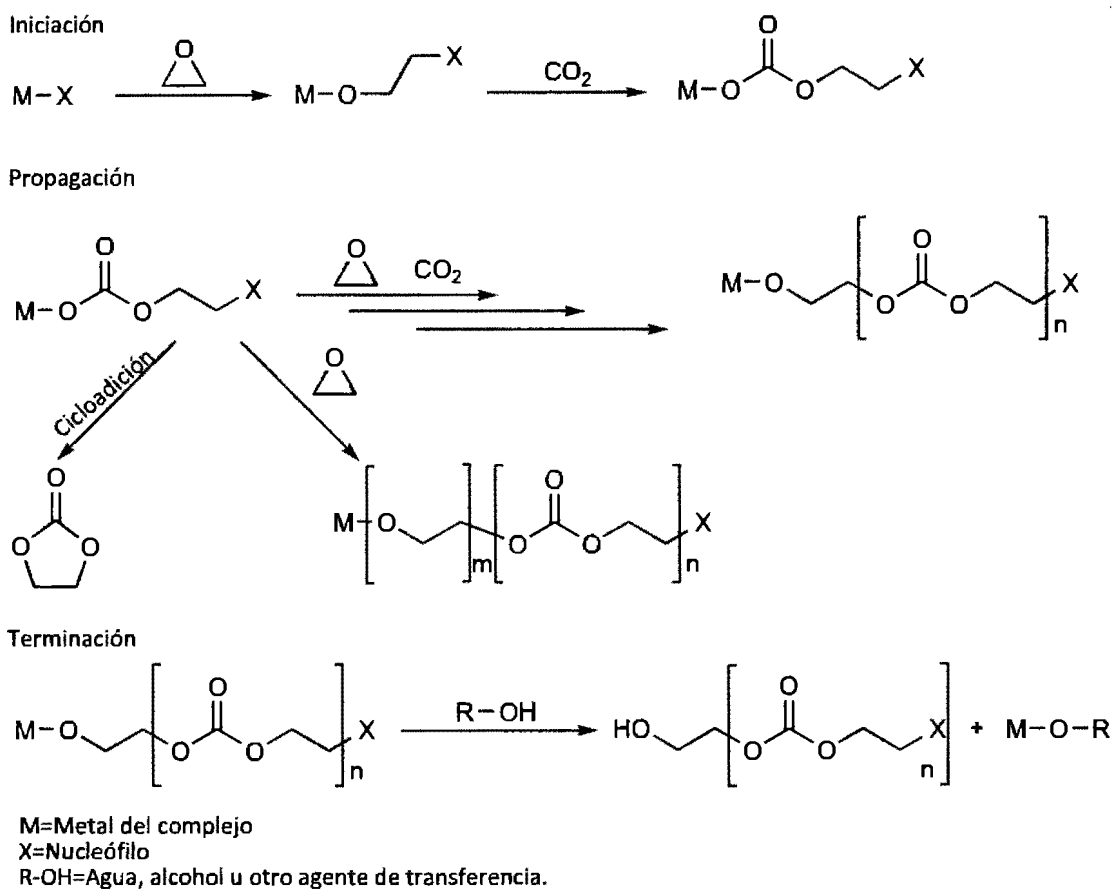


Figura 8. Mecanismo de la copolimerización de OE y CO₂

1.1.4. Polimerización por apertura de anillo para la producción de policarbonatos.

La polimerización por apertura de anillo (PAA) de los carbonatos cíclicos es otra alternativa de síntesis para policarbonatos alifáticos, principalmente porque evita el uso del gas fosgeno, y nos permitirá realizar la polimerización de los carbonatos cíclicos obtenidos a partir de CO₂ y epóxidos. La PAA de anillo de carbonatos cíclicos se lleva a cabo bajo condiciones cinéticas muy bien controladas, deberá ser empleando un iniciador nucleófilo; por ejemplo, el carbonato de 2,2-dimetiltrimetileno (DTC) es polimerizado anionicamete por gran variedad de sistemas de iniciación:

a base de metales alcalinos (Li, Na, K), alcalinotérreos (Mg), tierras raras (La, Nd, Sm, Gd, Er, Y), y otros metales (Al, Zn, Sn), incluso iniciadores sin metal.

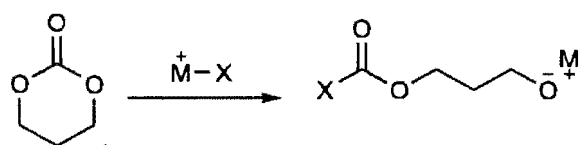


Figura 9. Esquema de la etapa de iniciación en la PAA de carbonatos cíclicos.

La eficiencia de la iniciación depende de la reactividad del nucleófilo del iniciador y la afinidad electrónica del monómero, para tener una polimerización rápida y cuantitativa. Los iniciadores más comunes son, hidróxidos de sodio y potasio, los alquilmetálicos como el *sec*-butillítio y el naftaleno de sodio y potasio, así como alcóxidos de sodio y potasio.^{15,40}

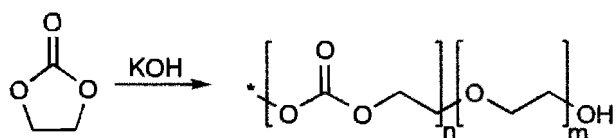


Figura 10. Polimerización de etilencarbonato catalizada por KOH.

Los anillos de 5 miembros son termodinámicamente más estables y resultan más difíciles de polimerizar por PAA, se necesita más temperatura para romper el anillo y a la par ocurre descarboxilación dando lugar al policarbonato con cierto porcentaje de enlaces éter.⁴¹ Algunos trabajos al respecto fueron realizados catalizando esta reacción con KOH⁴² (figura 10) y con líquidos iónicos.⁴³ Tezuca *et al.* estudiaron la polimerización por apertura de un anillo de carbonato de cinco miembros sin descarboxilación, la especial apertura del *trans*-ciclohexane-1,2-diil carbonato en presencia de iniciadores de tipo alcóxidos.⁴⁴ La capacidad para lograr la apertura y polimerización de dicho anillo se la confieren a su estructura química.

1.2. FIJACIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS.

1.2.1. *Importancia del uso del CO₂ como fuente de carbono.*

El efecto invernadero es un fenómeno que ocurre de forma natural en nuestra atmósfera y es el resultado de la presencia de gases en la misma, tales como CO₂, vapor de agua y metano, que mantienen el balance de energía en el planeta. El CO₂ es el gas más importante involucrado con el efecto invernadero, y las actividades del ser humano. Especialmente los países más industrializados, han incrementado notoriamente la concentración de CO₂ en la atmósfera provocando un efecto negativo y alarmante en el tema del calentamiento global.⁴⁵⁻⁴⁷

Actualmente existe una puerta que se cierra, según la simulación de escenarios de emisiones de CO₂: la mitigación de las emisiones de dióxido de carbono está retardada debido a que la acumulación de CO₂ en la atmósfera hará inalcanzable la meta surgida de acuerdos internacionales para evitar las consecuencias que tendría el calentamiento del planeta si llega a aumentar su temperatura promedio. El CO₂ se acumula exponencialmente en la atmósfera^{48,49}, de tal forma que aunque se detengan las emisiones, el calentamiento seguirá adelante, por lo que los esfuerzos para mitigar las emisiones son inminentes, y por otro lado la fijación del CO₂ promete ser una opción más adecuada y “verde” en el logro de este propósito.⁴⁹ Tomando el ejemplo de la naturaleza, las plantas utilizan el CO₂ para sus reacciones fotosintéticas, así también podemos pensar en esta molécula como fuente de carbono para realizar reacciones interesantes.

El interés de aprovechar y reusar el CO₂ como fuente de carbono para producir compuestos útiles ha crecido recientemente en la industria química. En general la industria utiliza aproximadamente 120 Mt de CO₂ por año, lo cual equivale solamente a un 0.5% de las emisiones antropogénicas. El CO₂ se puede obtener del aire, pero la forma más económica de obtenerlo es recuperarlo como subproducto de procesos industriales y pozos naturales, es decir de fuentes fijas. Actualmente el potencial del CO₂ como una fuente económica y abundante de carbono para fijarlo en compuestos químicos de interés industrial se aprovecha en la producción de urea, ácido salicílico y compuestos base carbonatos como son carbonatos cíclicos y policarbonatos, estos últimos ya se sintetizan en la industria usando CO₂ con óxido de propileno y óxido de ciclohexeno, esta última es una ruta de síntesis industrializada desde los años cincuenta, para la obtención de policarbonatos.^{1,50}

De todas formas, la cantidad de CO₂ necesaria anualmente para generar estos y otros compuestos por fijación de CO₂ es relativamente baja en comparación a la cantidad de CO₂ que se genera alrededor del mundo debido a la quema de combustibles fósiles. Objetivamente, la mitigación de las emisiones del dióxido de carbono requiere implementar simultáneamente el uso de fuentes de energía más “verdes”, hacer más eficientes los procesos que generan CO₂ como un desecho (procesos industriales, combustión de automóviles, calefacción, etc.) y la implementación de políticas a nivel mundial para evitar su generación excesiva.¹⁷

1.2.2. Formación de carbonatos cíclicos con CO₂ y epóxidos.

Una alternativa que permite utilizar el CO₂ como reactivo es hacerlo reaccionar con compuestos de relativamente mayor energía libre, promoviendo un proceso más favorable para la fijación del CO₂. El reto que se enfrenta es su alta estabilidad termodinámica. Un ejemplo de esto es la reacción de cicloadición del CO₂ con epóxidos para obtener anillos de 5 miembros. Los carbonatos cíclicos obtenidos son compuestos de gran valor como precursores en la síntesis de policarbonatos y otros compuestos o para usarse como solventes apróticos polares, amigables con el medioambiente y de baja toxicidad.^{2,51}

La reacción de CO₂ con epóxidos u oxiranos genera dos productos posibles: los carbonatos cíclicos y los policarbonatos (Figura 6), como se explicó en la sección 1.1.3., de los cuales el carbonato cíclico es termodinámicamente más estable que el carbonato lineal. Además, la inserción consecutiva de dos epóxidos a la cadena polimérica se puede llevar a cabo en lugar de la copolimerización alternada de dióxido de carbono y epóxido por lo que también se puede observar la presencia de enlaces tipo éter en el policarbonato. La reacción de cicloadición sin catálisis necesita altas presiones de CO₂ (presión supercrítica aproximadamente de 7.8 MPa) para su activación y temperaturas relativamente altas (130-160°C).¹⁷

La fijación del CO₂ en epóxidos habitualmente se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Un epóxido es activado por la interacción del oxígeno con un ácido de Lewis, seguido de un ataque nucleofílico que ocasiona la apertura del anillo. El CO₂ al poseer una carga parcialmente positiva sobre el átomo de carbono puede actuar como electrófilo y los oxígenos como nucleófilos y la fijación de la molécula por lo tanto ocurre mediante un ataque de ambos tipos.¹⁷

Los epóxidos con impedimento estérico alrededor del anillo generalmente tienen un menor porcentaje de conversión en comparación de epóxidos con grupos de menor tamaño. También la naturaleza del epóxido parece tener efecto en la síntesis: en los epóxidos con grupos alifáticos, como el óxido de propileno, donde el ataque nucleofílico ocurre generalmente en el átomo de carbono menos impedido (carbono β), pero en el caso de epóxidos con grupos electroattractores, como es el óxido de estireno, el ataque ocurre en el carbono α en consecuencia del efecto inductivo del grupo fenilo, y que después de la inserción del CO_2 favorece la ciclación como se muestra en la figura 11. En el caso de ocurrir la polimerización, por ejemplo del policarbonato de propileno, se ha observado la presencia de enlaces cabeza-cabeza y cola-cola, pero en su mayoría cabeza-cola, que son las más deseables.¹⁷

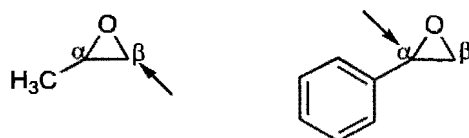


Figura 11. Ataque nucleofílico más probable para diferentes tipos de epóxidos.

Se ha usado catálisis homogénea y heterogénea. Aunque ambas se han reportado como adecuadas, la catálisis heterogénea tiene la ventaja de que se pueda recuperar el catalizador del producto e incluso reutilizarse.⁵¹ Los tipos de catalizadores encontrados en la literatura consisten en complejos de coordinación y organometálicos con metales diversos, y compuestos orgánicos. Los catalizadores metálicos son muy estudiados para la reacción de interés, en este caso tanto el metal como el ligando juegan un rol importante, la naturaleza del metal y si se trata de un catalizador monometálico o bimetálico, están caracterizados por un enlace oxígeno-metal lábil y fácil de desplazar por un nucleófilo o por una molécula de solvente lo que generará la ciclación y se favorecerá el carbonato cíclico. Por el contrario, para un enlace oxígeno-metal más fuerte se favorecerá el carbonato lineal. De la misma manera ligandos con grupos electro-donadores pueden debilitar el enlace metal-oxígeno e incrementar la selectividad al carbonato cíclico. En otros casos en lugar de ligandos con grupos nucleófilos se utilizan sistemas de catalizador/co-catalizador.^{1,12} El otro caso son los compuestos orgánicos que contienen grupos nucleófilos que catalizan la reacción, generalmente son ácidos y bases de Lewis bifuncionales o de Brønsted. algunos ejemplos de

catalizadores orgánicos son líquidos iónicos^{52,53}, sales cuaternarias de amonio⁵⁴⁻⁵⁶, fosfónio⁵⁷, entre otros^{17,38,51}. Sin el carácter de ácido de Lewis del metal, este sistema catalítico necesita mayor temperatura y presión para alcanzar un buen porcentaje de conversión del epóxido, y se favorece la formación del carbonato cíclico.^{17,38} Las sales cuaternarias de amonio han mostrado una buena actividad catalítica para la reacción la cual se lleva a cabo a presión atmosférica o en condiciones más suaves, como en el caso de Caló y colaboradores⁵⁴ que realizaron la cicloadición con sales de halogenuros de tetrabutilamonio como catalizadores y solventes. La desventaja de estos sistemas homogéneos es la dificultad para separar el catalizador del producto de reacción. La reactividad de la reacción depende de la nucleofilicidad del ion haluro (la reactividad aumenta con la electronegatividad del ion haluro) así como de la estructura del catión³⁸; los sistemas homogéneos como este tienen la desventaja en cuanto a la dificultad y costo para separarlos del producto. Los sistemas catalíticos heterogéneos, en cambio, se han desarrollado aún más para la reacción de CO₂ y epóxidos, donde los catalizadores orgánicos y organometálicos, que son activos, han sido soportados sobre una superficie adecuada como polímeros, gel de sílice o zeolita.⁵⁷⁻⁶⁰

1.3. REACCIÓN DE EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS.

La epoxidación de olefinas implica selectividad a la formación del epóxido, pues en esta reacción se obtienen otros subproductos de oxidación que la complican; de todas formas, es la ruta más importante para la obtención de epóxidos utilizando olefinas como sustrato. Para lo anterior se requiere un agente oxidante, los más usados a nivel industrial son los perácidos como ácido peracético⁶¹, hidroperóxidos como el hidroperóxido de t-butilo (TBHP)^{62,63} o hidroperóxido de etilbenceno⁶⁴, el peróxido de hidrógeno⁶⁵ e incluso el oxígeno molecular⁶⁶. También se requiere un catalizador que promueva la conversión del doble enlace y la formación del grupo epóxido. Los catalizadores usados para este fin son complejos de metales como molibdeno⁶⁷⁻⁶⁹, titanio⁷⁰, magnesio⁶¹, rutenio⁷¹, cobalto⁷², compuestos organometálicos o complejos de coordinación con ligandos tipo salen⁷³, porfirinas⁷¹, base de schiff⁶⁸, óxidos metálicos⁶³, zeolitas⁷² y nanopartículas de oro^{62,66,74-77}.

En este proyecto nos enfocaremos a la epoxidación del estireno que es una reacción a la cual se le ha prestado gran interés recientemente en síntesis orgánica, para este estudio simboliza una manera de obtener óxido de estireno como precursor de carbonatos cíclicos y policarbonatos.

En la figura 12 se muestra el esquema general de la epoxidación del estireno en presencia de un agente oxidante como el TBHP. Además del agente oxidante se requiere un catalizador selectivo a la producción de epóxido que disminuya la formación de subproductos que comúnmente son los aldehídos o dialcoholes.

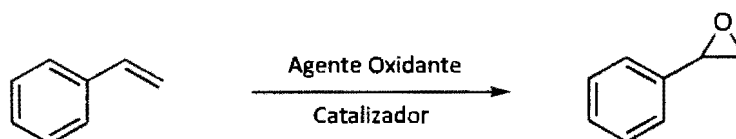


Figura 12. Esquema general de la epoxidación del estireno.

1.4. SÍNTESIS DE CARBONATOS CÍCLICOS DESDE OLEFINAS.

La síntesis de carbonatos cíclicos partiendo desde olefinas se puede realizar en dos pasos que es la epoxidación y posteriormente la cicloadición del epóxido con CO_2 , por lo que se han venido desarrollando procesos en los cuales se pretende realizar la síntesis de carbonatos cíclicos desde olefinas en un solo paso, la así llamada "carboxilación oxidativa". Es interesante tomar en cuenta que es más económico partir de olefinas en comparación de epóxidos para generar los carbonatos cíclicos y los policarbonatos, y que permite el empleo de CO_2 como fuente de carbono. Enfocándonos nuevamente en el estireno, el esquema general de la carboxilación oxidativa del estireno se muestra a continuación, una reacción que se lleva a cabo en un solo paso, se muestra en la figura 13.

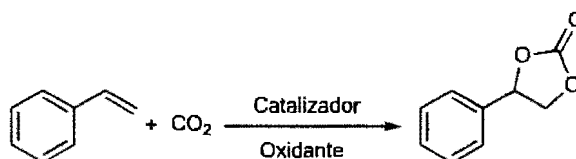


Figura 13. Carboxilación oxidativa de estireno a carbonato de estireno.

Para la realización de esta reacción es necesario un agente oxidante, entre los cuales H_2O_2 y TBHP son los más reportados. Además, se requiere de un catalizador de naturaleza nucleofílico, que promueva la adición del CO_2 al óxido de estireno que se forma como intermediario de reacción. Para ello comúnmente se emplean sales de amonio cuaternario y sales de imidazolio con iones bromuro, cloruro y yoduro.⁷⁸⁻⁸¹ Es importante controlar varios factores como la temperatura, presión, solvente y tiempo de reacción para lograr la obtención del carbonato cíclico. Finalmente hay que señalar que el uso de catalizadores selectivos a la formación del intermediario óxido de estireno tiene como resultado el aumento en el rendimiento global de la reacción. En este ámbito destacan los catalizadores base nanopartículas de oro, de los cuales los heterogéneos han sido los más estudiados.^{56,77}

1.5. CATÁLISIS CON NANOPARTÍCULAS DE ORO.

1.5.1. *Nanopartículas de oro.*

Las nanopartículas (NPs) de metales de transición son “clusters” o agrupaciones de átomos desde unas pocas decenas hasta miles, los cuales están estabilizados por ligandos; surfactantes, polímeros, o dendrímeros que protegen su superficie. Sus diámetros van desde uno a cien nanómetros.⁸² Dentro de los beneficios en catálisis heterogénea está la posibilidad que ésta ofrece para la fácil remoción del catalizador y para reusarlo sin perder su eficiencia. Las nanopartículas de oro (AuNPs), también llamadas coloides de oro, son bastante estables y presentan características interesantes en la ciencia de los materiales por sus propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas relacionadas con el tamaño de partícula, además tienen aplicaciones en biología y en catálisis. En esta última área, ya se han desarrollado muchos estudios debido a la sorprendente capacidad de los catalizadores en base a AuNPs para poder promover una gran cantidad de reacciones orgánicas selectiva y eficientemente.^{3,4,8,83}

Las propiedades de las NPs dependen fuertemente además de la naturaleza del metal, del tamaño de partícula, la distancia entre partícula, la naturaleza de la protección orgánica que la rodea y la geometría de las NPs.⁸ El efecto de tamaño cuántico se presenta cuando la longitud de onda de Broglie de los electrones de valencia son del mismo orden que el tamaño de la partícula de tal forma

que las partículas se comportan electrónicamente como cajas cuánticas. Los físicos creen que este tamaño de partícula está entre 1-10 nm. Esto relacionado con reglas de mecánica cuántica; los electrones están confinados en dichas cajas mostrando una frecuencia de oscilación característica de resonancia de plasma y dando lugar a una banda de resonancia de plasmón, derivando en propiedades ópticas, eléctricas de las NPs y el incremento de la actividad catalítica a medida que se disminuye el tamaño de la partícula. Además estudios de voltamperometría de pulso diferencial revelan que las AuNPs se comportan como moléculas red-ox deslocalizadas, presentando varios estados de oxidación.⁸ En muchos casos la catálisis con oro ha mostrado una alta actividad para catalizar reacciones orgánicas, incluso mayor selectividad, a menor temperatura y teniendo una mayor estabilidad que otros catalizadores de NPs a base de paladio y platino.⁸⁴

Hay que señalar que hasta ahora se han sintetizado y estudiado una gran cantidad de catalizadores heterogéneos que consisten en AuNPs soportadas sobre polímeros y soportes inorgánicos (óxidos metálicos como TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, entre otros).⁸³ En todos estos casos se observa como la actividad del sistema catalítico está influenciada por la naturaleza del soporte y que interactúa con las AuNPs durante las reacciones orgánicas.¹⁰

1.5.2. Actividad catalítica de las AuNPs en la reacción de cicloadición.

El único reporte de la actividad de las nanopartículas de oro en la cicloadición de CO₂ y epóxidos, fue de Shi *et al.*⁸⁵ Estos autores estudiaron la eficiencia catalítica de AuNPs soportadas en un polímero (Amberlite® IRA-400) con funcionalidad de amonio cuaternario en una matriz de estireno/divinilbenceno (Au/Poli 0.05 % p/p de Au) para la reacción de fijación de CO₂, limitada para epóxidos monosustituídos. Sintetizaron NPs 3 a 12 nm, también reportaron un experimento de control donde no hay formación de carbonato cíclico, de lo cual nos atrevemos a dudar y pensar que la actividad es debida solamente a el soporte y no a las partículas⁸⁶ pues solamente con la funcionalidad de la resina debía haber formación de carbonato cíclico por lo que se explicó en la sección 1.2.2.

1.5.3. Actividad catalítica de las AuNPs en la reacción de epoxidación.

La actividad catalítica del oro en reacciones de oxidación de compuestos orgánicos se ha estudiado en las décadas recientes, observando que las AuNPs de tamaños de 1-42 nm tienen actividad en reacciones de oxidación aeróbica porque son capaces de activar el oxígeno en su superficie. La epoxidación selectiva de dobles enlaces terminales es importante en procesos sintéticos industriales pues los epóxidos son precursores de gran cantidad de moléculas orgánicas. Haruta *et al.* fueron los primeros en aplicar AuNPs soportadas (AuTiO₂) como catalizador en la síntesis de óxido de propileno OP y como oxidante H₂/O₂, compararon con platino, paladio y plata. Del resultado infirieron que el oro es necesario para que la reacción sea selectiva. Aunque la selectividad fue buena todavía tenían conversiones del 2%.⁸⁷ Pronto se despertó el interés y fueron desarrollando los catalizadores heterogéneos, para los cuales el método de preparación (deposición-precipitación homogénea, método de impregnación, método de postsíntesis), su posterior modificación y la naturaleza del soporte inorgánico, el tamaño de las AuNPs y su estabilidad fueron factores importantes en la actividad catalítica.⁸³ En la mayoría de los trabajos publicados hasta ahora sobre la epoxidación selectiva del estireno se usa como oxidante el TBHP, lo cual nos permite comparar entre catalizadores de AuNPs soportadas, la naturaleza del soporte, el diámetro de la NP y el porcentaje de carga de Au (%p/p). En la tabla 2 se comparan los resultados de algunos trabajos más recientes.

Tabla 2. Comparación catalizadores entre AuNPs soportadas para la epoxidación del estireno.^a

Catalizador	Método de Preparación ^b	Carga de Au %p/p	Diámetro AuNPs (nm)	% Conv. Estireno	% Sel. OS	TOF ^c (h ⁻¹)	Ref.
Au/MgO	HDP	7.5	7.9±0.3	62.6	54.3	29.8	⁶³
Au/Al ₂ O ₃	HDP	6.4	4.1±2.3	44.0	28.0	11.4	⁸⁸
Au/PMO-SBA-15	Post-síntesis	2.0	1.8	94.8	75	58.4	⁸⁹
Au/LDH	HDP	5.5	5.8±1.5	61	53	47.8	⁷⁷
Au/TiO ₂	HDP	6.0	2.8±0.8	61	53	34.4	⁹⁰
Au/HPA	IM	0.5	1.4±0.6	100	92	114	⁶²
Au/SiO ₂	HDP	4.0	6.4	98.5	82.8	66.9	⁷⁷

^a Las reacciones realizaron con TBHP como oxidante a 80-85°C. ^b HDP: deposición-precipitación homogénea, IM: impregnación, post-síntesis: AuNPs soportadas en materiales funcionalizados con grupos orgánicos. ^c TOF: moles de estireno/moles de oro por hora.

1.5.4. Actividad catalítica de las AuNPs en la síntesis de carbonatos cíclicos desde olefinas.

Para que se lleve a cabo esta reacción por la vía de la descarboxilación oxidativa, se necesita que esté presente un catalizador que permita la formación del anillo del epóxido como intermediario para la posterior inserción del CO₂ catalizado por un nucleófilo. Hasta ahora se han comenzado a desarrollar sistemas que contengan estos dos elementos y poder llevar la reacción en un solo paso. Como ya se explicó en la sección 1.4., es importante considerar como afectan los factores de temperatura, presión y concentración del nucleófilo. Además como ya lo mencionamos anteriormente, el método de síntesis del catalizador afecta el resultado, si esto conlleva la calcinación (Procedimiento para calcinar compuestos orgánicos sometiendo el catalizador a temperatura a más de 500 °C) se pierde actividad del catalizador debido a posible sinterización entre AuNPs para formar otras más grandes.⁷⁶

A continuación, en la tabla 3 se comparan los métodos de síntesis para carbonato de estireno (CC4) a partir de estireno que se han reportado, se pueden comparar los tipos de catalizadores base nanopartículas de oro utilizados para este fin.

Tabla 3. Catalizadores base AuNPs para la carboxilación oxidativa de estireno.

Sistema	Oxidante	Carga de Au (%p/p)	Diámetro AuNPs (nm)	Tiempo (h)	Temp. °C	Presión (MPa)	% Rend. CC4	Ref.
AuR201 /ZnBr ₂	TBHP	0.01%	-	1. 3h	1. 80 °C	4	51.0	86
				2. 4h	2. 150 °C			
AuSiO ₂ /ZnBr ₂ /TBAB ^a	CHP ^b	5%	10		80 °C	1	42.0	76

^aTBAB= Bromuro de tetrabutil amonio. ^bHidroperóxido de cumeno.

CAPÍTULO II. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.

2.1. OBJETIVO GENERAL.

Síntesis y caracterización de AuNPs, y estudio de su actividad en catálisis heterogénea en las reacciones de a) cicloadición de CO₂ y epóxidos para obtener carbonatos cíclicos, b) en la epoxidación selectiva de estireno y c) en la de carboxilación oxidativa de estireno. Posteriormente realizar la polimerización por apertura de anillo de los carbonatos cíclicos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Sintetizar nanopartículas soportadas en sílice, de tamaño promedio ~5 nm o menor a 10 nm y caracterizar las AuNPs mediante las técnicas de espectroscopía de UV-vis, microscopía óptica, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopio de fuerza atómica (AFM).
- Estudiar la actividad catalítica de AuNPs en la reacción de cicloadición de CO₂ y epóxidos, en la epoxidación del estireno y en la síntesis de carbonato de estireno desde estireno, caracterizar los productos mediante resonancia magnética nuclear (RMN), y cromatografía de gases acoplado a masas (GC/MS).
- Estudiar el efecto de la presión de CO₂, la temperatura y el efecto del grupo R (donde R = alquil, Ph, CH₂OPh y CH₂OiPr) presente en diferentes epóxidos en la reacción de cicloadición.
- Polimerizar por apertura de anillo del carbonato cíclico con iniciadores alquilmetálicos o alcóxidos y caracterización mediante RMN (¹H y ¹³C), IR y cromatografía de exclusión por tamaños (SEC).

2.3. HIPÓTESIS.

Mediante la adsorción de la sal de oro sobre la sílice funcionalizada con el grupo 3-aminopropil y la posterior reducción con NaBH_4 se obtendrán nanopartículas de oro, soportadas y estabilizadas, que tendrán actividad en las reacciones de cicloadición de CO_2 y epóxidos, en la epoxidación selectiva del estireno y en la carboxilación oxidativa selectiva del estireno.

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1. MATERIALES.

En la presente sección se enlistan los reactivos y solventes utilizados para la obtención de catalizadores y de moléculas de interés. Se indica en cada caso si se realizó algún procedimiento previo con el material antes de usarse para la síntesis. Posteriormente se enlistan los equipos usados en el análisis de los productos.

3.1.1. Reactivos.

Ácido cloro áurico (HAuCl_4) (99%), bromuro de tetraoctilamonio (TOAB) (98%), sílice 3-aminopropil-funcionalizada de 40-63 μm con una carga de 1 mmol/g NH_2 (funcionalización de 9% aproximadamente) borohidruro de sodio (NaBH_4) (98% pureza) 1,2-epoxyhexano (E1) (97%), 1,2-epoxi-3-fenoxipropano (E2) (99%), 2,3-epoxipropil isopropiléter (E3) (99%), 1,2-epoxietilbenceno (E4) (97%), 1,2-epoxiciclohexano (E5) (98%), tolueno grado espectroscópico (99.5%), solución de hidroperóxido de *t*-butilo (TBHP) 5.0 a 6.0 M, 2-etilhexanoato de estaño(II), triisopropóxido de aluminio ($\text{Al}(\text{iPrO})_3$), *t*-BuOK 0.1 M en *t*-butanol preparado a partir de *t*-butanol y potasio, hidróxido de potasio, *n*-butil litio 1.01 M en hexano, fueron obtenidos en Sigma-Aldrich Co. y se utilizaron sin realizar ningún procedimiento previo. Estireno, se destiló a presión reducida y se pasó a través de columna de alúmina antes de usarse. Los solventes tipo grado reactivo fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y J. T. Baker. Etanol y tolueno grado reactivo que se secaron previamente mediante procedimientos estándar en el laboratorio. Agua ultrapura de conductividad aproximada de 18 M Ω a 25 °C, fue obtenida por equipo para purificación de agua tipo I Milli Q[®]. Dióxido de carbono grado investigación adquirido con Grupo INFRA[®].

3.1.2. Equipos.

Los productos obtenidos fueron analizados mediante resonancia magnética nuclear de protón RMN ^1H y de carbono ^{13}C , se utilizó un equipo marca BRUKER de 500 MHz y otro de marca JEOL de 300 MHz. Las estructuras obtenidas fueron corroboradas por el análisis del ión molecular

mediante cromatografía de gases acoplado a masas CG/MS en un equipo marca Agilent Technologies modelo 7890A con detector de masas con trampa de iones modelo 240.

Las AuNPs fueron analizadas mediante microscopía electrónica de transmisión TEM para observar la morfología y el tamaño promedio de las nanopartículas, con un equipo modelo TITAN 80300 marca FEI. También se observó la distribución de las AuNPs sobre partículas comerciales de sílice funcionalizada con el grupo aminopropil con microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (SEM) marca JEOL modelo JSM-7401F las imágenes fueron adquiridas con detector “low electron image” y “secondary electron image” (LEI y SEI). También se usó un microscopio de fuerza atómica AFM en modalidad “tapping” marca Nanoscope Dimension 3000, con puntas de Pt/Ir para obtener imágenes en la modalidad de fuerza electrostática (EFM). La morfología de las partículas de sílice funcionalizada y con oro fueron observadas mediante microscopía óptica en un microscopio óptico Olympus modelo VX60. Las imágenes se adquirieron a 100 aumentos, usando luz reflejada en campo claro. El porcentaje de carga de oro en peso sobre la sílice fue obtenido mediante espectroscopía de absorción atómica AA con un equipo marca VARIAN modelo SPECTRAA250PLUS. En este caso se tomaron muestras de peso conocido y se llevó a cabo la digestión de las muestras con agua regia, se aforó a volumen conocido, se realizaron 3 repeticiones en todos los casos. La presencia de la banda de absorción UV-vis de plasmón característica de las AuNPs se obtuvo dispersando las partículas en etanol usando un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu 2401, debido a esto fue necesario disminuir el ruido con el software Origin®8.

3.2. SÍNTESIS DE NP'S DE ORO SOPORTADAS EN SÍLICE FUNCIONALIZADA CON 3-AMINOPROPIL $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$.

Se pesaron 100 mg de sílice funcionalizada y se realizó una dispersión en 10 mL de etanol, se mantuvieron en agitación vigorosa a 1050 rpm y posteriormente se colocaron en un baño de ultrasonido de marca Branson por 5 min. Se pesó la sal clorhidrato áurico (HAuCl_4) correspondiente a los moles de oro necesarios para preparar el porcentaje en peso de Au deseado respecto a la sílice funcionalizada, se disolvieron en 1 mL de etanol. La solución de la sal de oro se agregó gota a gota en la dispersión con agitación vigorosa. La solución se tornó a color amarillo pálido. Para asegurar que todos los iones AuCl_4^- se encuentren adsorbidos en la sílice se deja reposar la dispersión para que las partículas empiecen a precipitar y se observa como la solución es transparente mientras el

color amarillo está presente en el sólido. En todos los casos se dejó en agitación por 1 h más después de agregada la solución de HAuCl_4 . Se preparó una solución de NaBH_4 (4 moles de sal por mol de HAuCl_4) en 1 mL de agua ultra-pura. Se agregó la solución completamente con agitación vigorosa gota a gota sobre la dispersión de la sílice hasta que el color amarillo pálido se tornó morado oscuro y se dejó en agitación por 3 h, posteriormente se realizaron 3 lavados con etanol y finalmente se retiró el disolvente con vacío por 8h. Las partículas de $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ obtenidas fueron posteriormente analizadas como se explicó en la sección 3.1.2.

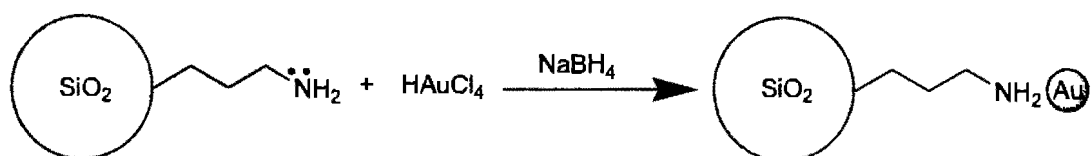


Figura 14. Obtención de $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$.

3.3. SÍNTESIS DE CARBONATOS CÍCLICOS A PARTIR DE CO₂ Y EPÓXIDOS.

Se sintetizaron 5 carbonatos cíclicos a partir CO₂ de los epóxidos 1,2-epoxyhexano (E1), 1,2-epoxi-3-fenoxipropano (E2), 2,3-epoxipropil isopropil éter (E3), 1,2-epoxietilbenceno u óxido de estireno (E4) y 1,2-epoxiciclohexano u óxido de ciclohexeno (E5). Se colocó 1 mL del epóxido y de catalizador 0,6% mol de sal de amonio cuaternario TOAB (este porcentaje molar de TOAB es el 0,6% de los moles de epóxido que en cada caso fueron administrados para catalizar la reacción), en un reactor de acero resistente a la presión (hasta 69 MPa) de capacidad de 25 mL con una entrada para alimentar el CO₂ (figura 15). Se calentó a 80 °C y se presurizó CO₂ a 2.4 MPa y se dejó por 22 h con agitación magnética de 1050 rpm. Al finalizar el tiempo el crudo de reacción fue analizado por RMN ¹H. Los productos líquidos se separaron por destilación y los productos sólidos se precipitaron y filtraron con hexano.



Figura 15. Reactor de acero inoxidable de Paar Instrument Company© conectado a tanque de CO₂.

3.4. ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE AFECTAN LA REACCIÓN DE CICLOADICIÓN.

Se evaluó el efecto de las AuNPs soportadas en esta reacción. Se probaron sin usar TOAB y también usando TOAB; se incluyeron a la reacción 10 mg y posteriormente 20 mg de AuNPs soportadas para evaluar cambios en los porcentajes de rendimiento de la reacción de cicloadición. Las $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ se agregaron a la reacción y posteriormente se siguió el procedimiento descrito en la sección 3.3.

Se estudiaron los factores de presión, temperatura, tiempo y porcentaje molar de catalizador en la reacción de cicloadición entre CO_2 y E3 con TOAB para la reacción de cicloadición entre CO_2 y epóxidos. Las variables para cada factor fueron 1.0, 2.4, 3.4, 4.5 MPa de presión; 50, 80, 100 y 120 °C de temperatura; 4, 8, 15 y 22 h y finalmente 0.2, 0.63, 1.01, 1.5% molar de TOAB. Las reacciones se llevaron a cabo tal y como se explica en la sección 3.3. La reacción general aparece en este estudio como la figura 16, que como ya se mencionó anteriormente, se utilizó como sustrato solamente el epóxido E3 para este estudio.

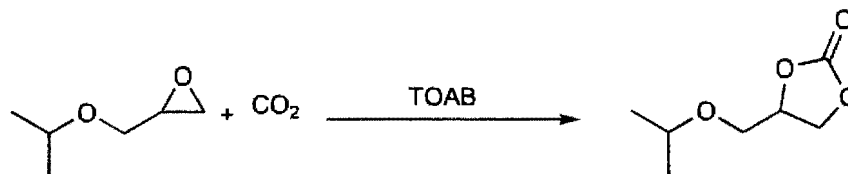


Figura 16. Reacción de cicloadición de E3 con TOAB como catalizador.

3.5. EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS CON NP'S DE ORO SOPORTADAS EN SÍLICE.

Se colocaron 2.5 mmol de estireno (0.29 mL) en un matraz de 25 mL, posteriormente se agregaron 10 mg de $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ y 3.75 mmol de TBHP (0.625 mL), el matraz se conectó a un refrigerante y trampa de humedad (CaCl_2) y se puso sobre baño de aceite a 85 °C, se mantuvo este sistema abierto a presión atmosférica por 3 h. Al finalizar se analizó por RMN ^1H .

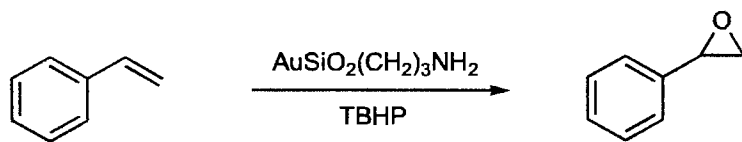


Figura 17. Epoxidación de estireno con AuNPs y TBHP como oxidante.

3.6. SÍNTESIS DE CARBONATO CÍCLICO DE ESTIRENO A PARTIR DE OLEFINAS.

Se colocaron 2.5 mmol de estireno (0.29 mL), 10 mg de $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, 3.75 mmol de TBHP (0.625 mL de la solución 6.0 M) y 2% mol de TOAB (27.3 mg) en el reactor de acero con capacidad de 25 mL. Se calentó a 80 °C por dos horas a presión atmosférica para favorecer la formación del intermediario óxido de estireno, posteriormente se calentó a 95 °C-97 °C durante 22 h más a una presión de 2.4 MPa de CO_2 .

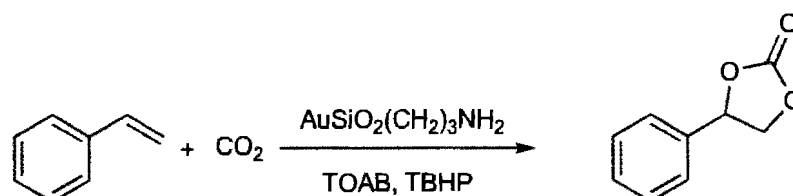


Figura 18. Síntesis de CC2 en un sólo paso a partir de estireno en presencia de AuNPs.

3.7. REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO DE CARBONATOS CÍCLICOS.

En base a lo descrito en bibliografía se probaron los siguientes sistemas para polimerizar carbonatos cíclicos monosustituídos de 5 miembros (tabla 4), Se procedió en un tubo Schlenk en condiciones de atmósfera de N_2 y se realizaron previamente 3 desgasificaciones con nitrógeno líquido.

Tabla 4. Sistemas de polimerización probados para CC de 5 miembros.

Monómero	Iniciador	Relación	Temp.	Tiempo (h)	Solvente	Ref.
		[M]/[I]	(°C)			
CC2	<i>t</i> -BuOK 0.1M en <i>t</i> -BuOH	25	150	22	Tolueno	91
CC2	<i>n</i> -BuLi 1.098M en hexano	25	85	22	Tolueno	91
CC2	$\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$	100	70	22	Tolueno	Este trabajo.
CC2	$\text{Sn}(\text{Oct})_2$	100	120	22	Tolueno	92
CC2	KOH	100	160	2	Tolueno	42

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

4.1. NP'S DE ORO SOPORTADAS EN SÍLICE.

En el presente proyecto se llevó a cabo la síntesis de AuNPs con el objetivo de probar su efecto como catalizadores en las reacciones de interés, es decir cicloadición de CO₂ a epóxidos, la epoxidación de estireno y la carboxilación oxidativa de estireno. Las partículas soportadas en sílice comercial funcionalizada con el grupo 3-aminopropil se obtuvieron en dos cargas: $3.6 \pm 0.3\%$ p/p y $6.9 \pm 0.5\%$ p/p de Au. Ambos materiales fueron observados por MOP, presentando a simple vista un cambio en el color en comparación con SiO₂(CH₂)₃NH₂.

También se obtuvo el espectro de UV-vis, las muestras se dispersaron temporalmente en etanol para la medición y en ambos casos se encontró la banda plasmón, la cual es característica de sistemas de AuNPs y el desplazamiento de su máximo depende de la distribución de tamaños de NP's presentes.

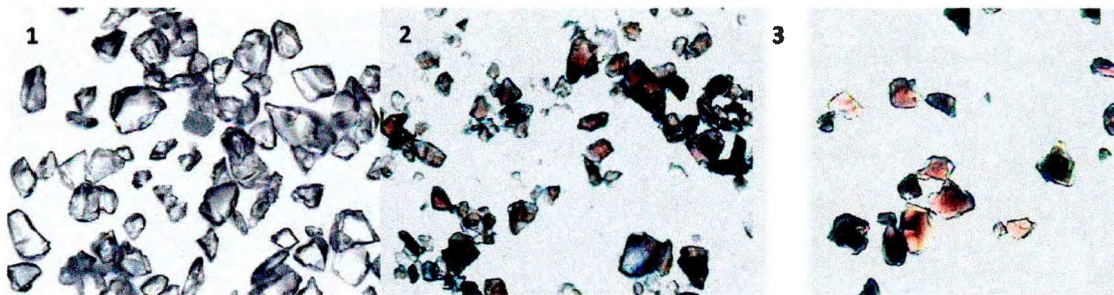


Figura 19. Imágenes de MOP a 100 aumentos: 1) Partículas de SiO₂(CH₂)₃NH₂. 2) Partículas de AuSiO₂(CH₂)₃NH₂ $3.6 \pm 0.3\%$ p/p de Au. 3) Partículas de AuSiO₂(CH₂)₃NH₂ $6.9 \pm 0.5\%$ p/p de Au.

La banda plasmón mostró un máximo en 518 nm en la sílice cargada con $3.6 \pm 0.3\%$ p/p de Au, y en 554 nm para $6.9 \pm 0.5\%$ p/p de Au. Se realizó una repetición de la síntesis y del análisis por UV-vis y se corroboró con la determinación del máximo de la banda plasmón que la técnica es reproducible.

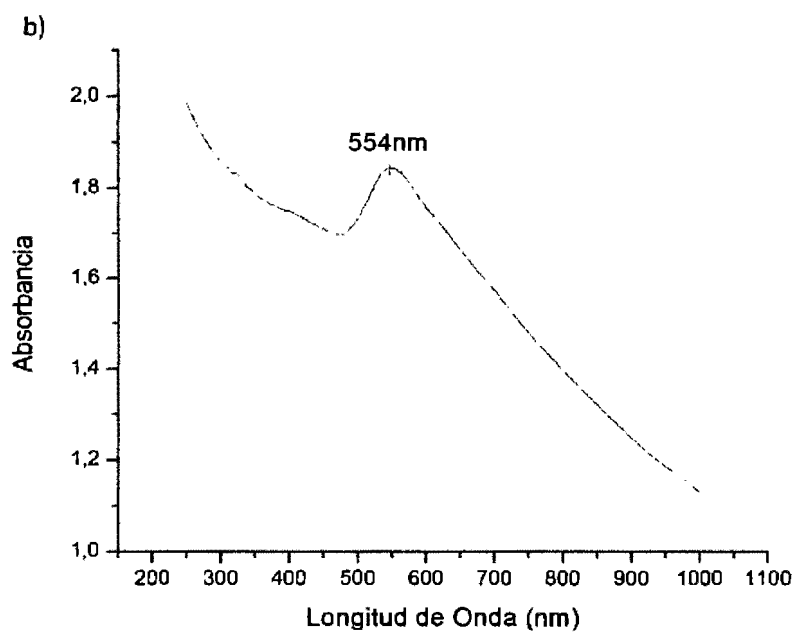
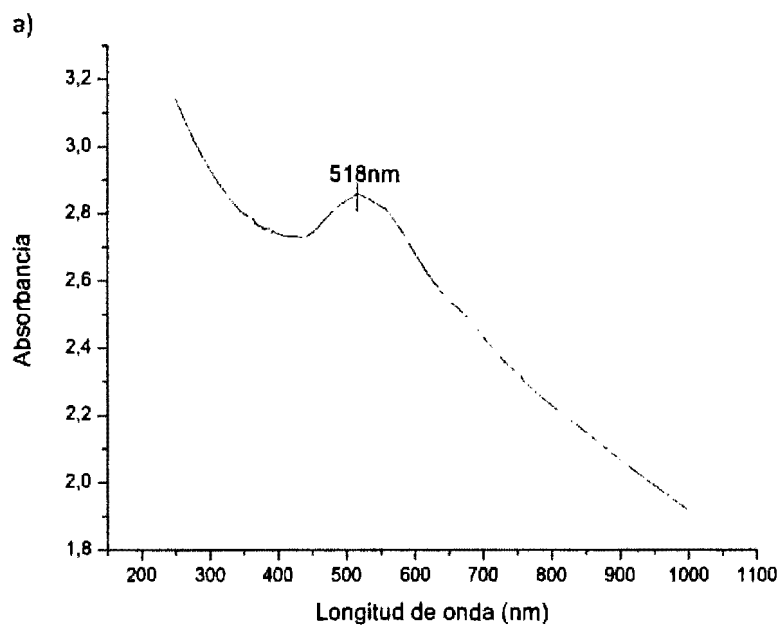


Figura 20. Espectros UV-vis-cercano IR de $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$: a) $3.6 \pm 0.3\%$ p/p de Au el máximo de la banda de plamón está en 518 nm y b) $6.9 \pm 0.5\%$ p/p de Au el máximo en 554 nm.

La caracterización morfológica y estructural de las NP's se realizó por TEM, obteniendo imágenes en las que se pudo observar una distribución de tamaños y formas de las partículas, la estructura cristalina de las partículas se corroboró a través de patrones de difracción de electrones en los que se observan los anillos característicos de un material policristalino.

El tamaño promedio de las nanopartículas de $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ con una carga de $3.6 \pm 0.3\%$ p/p de Au fue de 7.6 ± 1.4 nm. Para este caso se observa una morfología esférica, la cual era la esperada. El tamaño promedio de $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ con una carga de $6.9 \pm 0.5\%$ p/p de Au es de 15.1 ± 4.6 nm, se observan NP's con morfología esférica como se esperaba, y NP's con morfología distinta, es decir poliédrica. El mayor tamaño y variación en la morfología puede explicar el desplazamiento hacia el rojo del plasmón.

Las $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ con una carga de $3.6 \pm 0.3\%$ p/p de Au, tienen NP's con la morfología y distribución de tamaños de partícula adecuadas para ser probadas como catalizadores en las reacciones de cicloadición y epoxidación, ya que poseen morfología esférica que es la que tiene una mayor área superficial y así mismo un tamaño de partícula en promedio menor a 10 nm, el cual es responsable de mejorar el efecto catalítico de este tipo de metales nanométricos. Dicha distribución de tamaños se puede observar en el histograma de la figura 22, comparativamente al de las partículas con mayor carga de oro (figura 24) que presenta una distribución de tamaños más ancha donde el promedio es 15.1 nm con una desviación estándar más amplia de ± 4.6 nm.

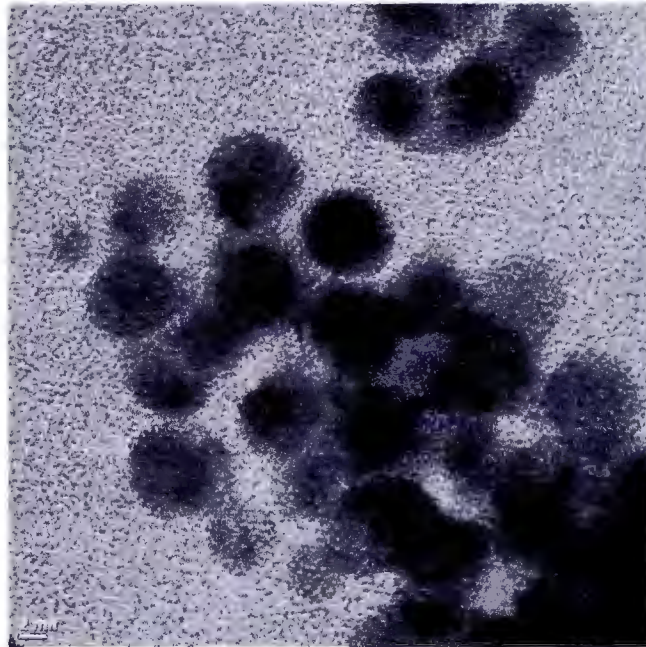


Figura 21. Imagen de TEM correspondientes a las AuNPs soportadas en el material $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ con una carga de $3.6 \pm 0.3\%$ p/p de Au.

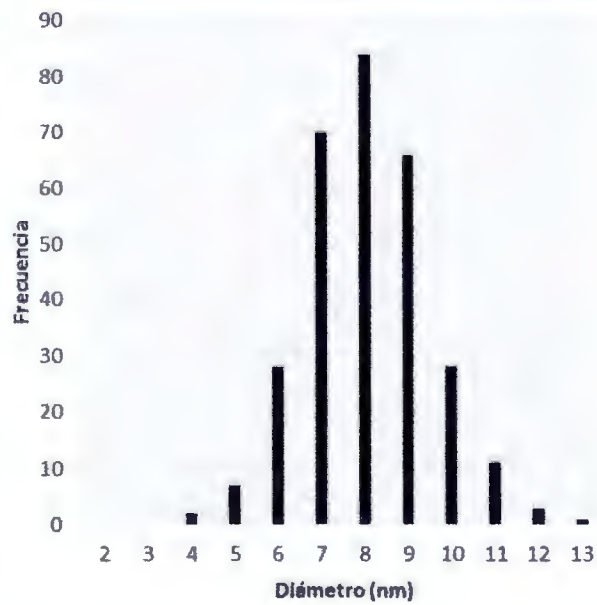


Figura 22. Histograma de la distribución de tamaños de las AuNPs (tamaño promedio de $7,6 \pm 1,4$ nm) soportadas en el material $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ con una carga de $3.6 \pm 0.3\%$ p/p de Au.

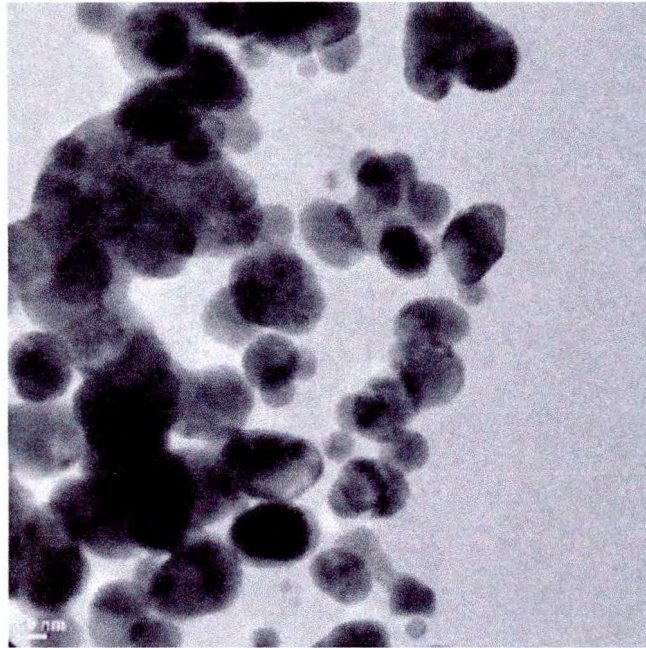


Figura 23. Imagen de TEM correspondientes a las AuNPs soportadas en el material $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ con una carga de $6.9 \pm 0.5\%$ p/p de Au.

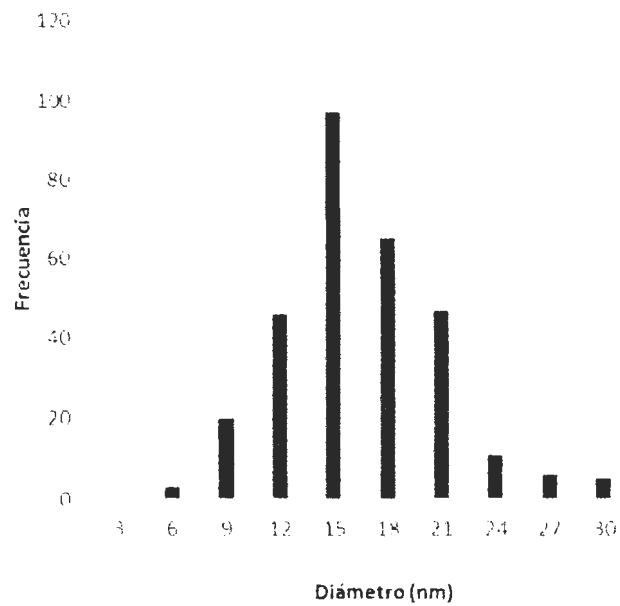


Figura 24. Histograma de la distribución de tamaños de las AuNPs (tamaño promedio de 15.1 ± 4.6 nm) soportadas en el material $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ con una carga de $6.9 \pm 0.5\%$ p/p de Au.

Completamos el estudio de las AuNPs soportadas en las partículas de sílice funcionalizada, analizando la superficie de una partícula mediante SEM Y AFM, para obtener información sobre la distribución del oro sobre la partícula de sílice funcionalizada.

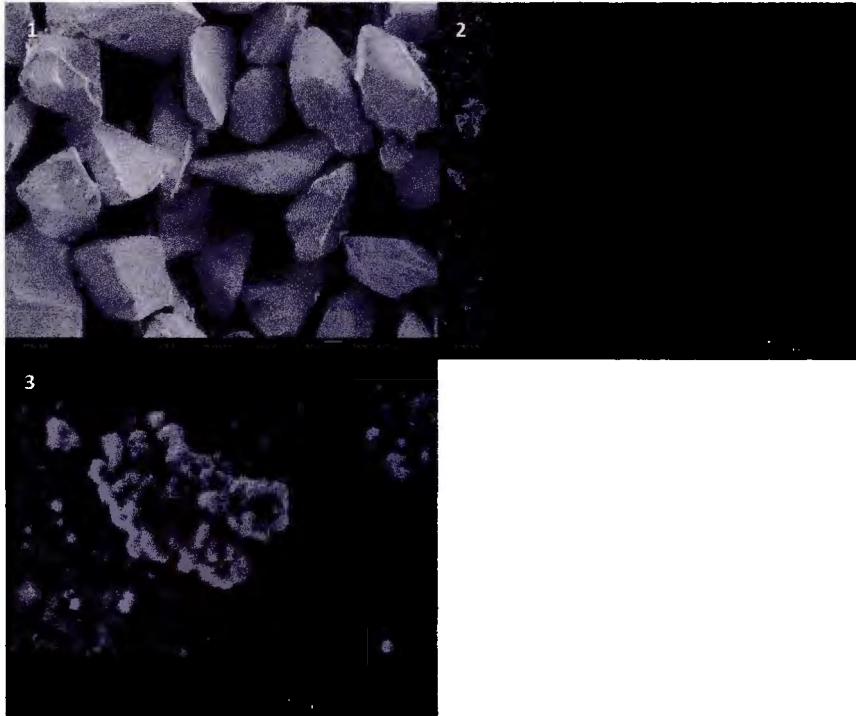


Figura 25. Imagen de SEM de la superficie de las partículas de $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ($6.9 \pm 0.5\%$ p/p de Au) a 500 (1), 50000 (2) y 150000 (3) aumentos.

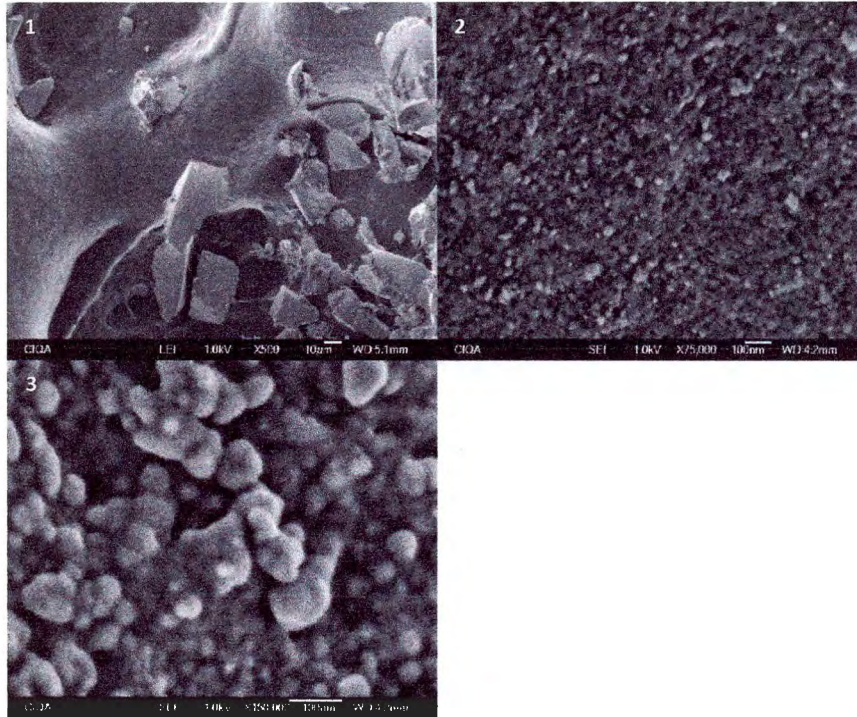


Figura 26. Imagen de SEM de la superficie de las partículas de $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ ($3.6 \pm 0.3\%$ p/p de Au) a 500 (1), 75000 (2) y 150000 (3) aumentos.

Las imágenes de la superficie de las partículas de $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, figura 25 y 26, tienen una morfología rugosa e irregular, la presencia de las nanopartículas de oro no es distinguible en las imágenes de SEM. Para observar cómo se distribuye el oro en la superficie, se utilizó el microscopio de fuerza atómica en su modalidad “tapping” y electrostática (EFM). Como se muestra en la figura 27, se obtuvieron imágenes de la morfología (a), imagen de fase (b) e imagen de fuerza electrostática (c) de la sílice sin oro y las AuNPs soportadas en la sílice.

Se puede observar la misma morfología rugosa que en SEM, lo que nos da información de la presencia de oro es la imagen de fase y la de fuerza electrostática, pues el oro es un material con densidad distinta a la sílice y es un material conductor, de tal manera que en las micrografías 1-a, 2-a y 3-a estamos observando prácticamente la misma morfología.

En 1-b y 2-b se observa la imagen de la fase por la presencia de dos materiales, el color más claro indica zonas donde encontramos oro. Comparando dichas imágenes con la 3-b, en esta observamos una sola fase, debido a la presencia de un solo material que es la sílice.

En 1-c y 2-c se observa la imagen de EFM generada por la presencia de un material conductor, el cual es el oro, y corresponde a las zonas más oscuras en las imágenes. Por comparación con las imágenes de altura, podemos ver que el oro está ubicado en la superficie de la sílice. Comparando dichas imágenes con la 3-c, en esta no se obtiene señal puesto que no hay material conductor presente.

De las imágenes de TEM y EFM se puede inferir que las nanopartículas de oro cubren la superficie de las partículas de sílice casi en su totalidad, y que presentan gran cantidad de aglomerados, pero también hay partículas más aisladas predominantemente esféricas.

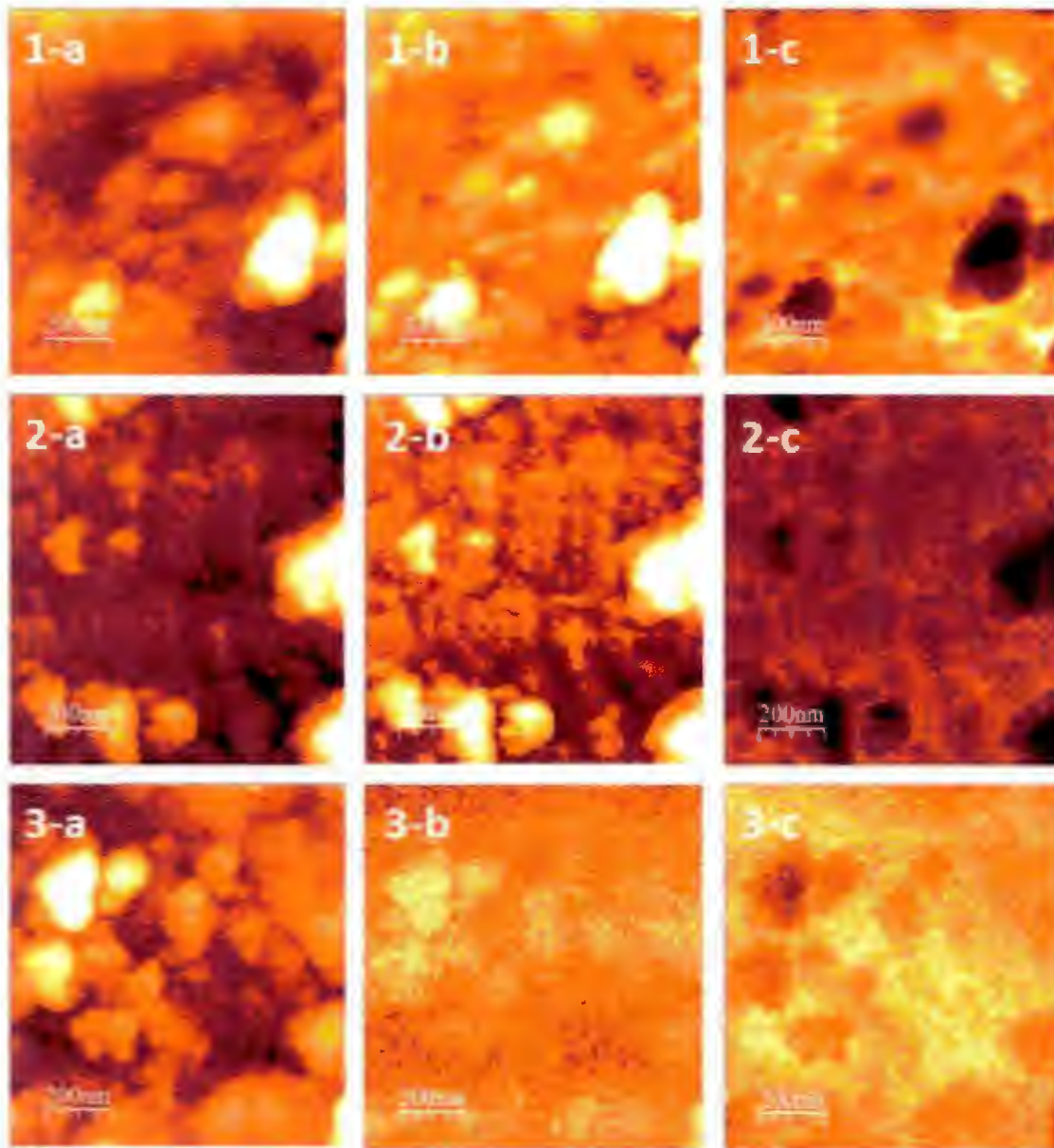


Figura 27. Micrografías obtenidas por AFM: imagen de morfología (a), imagen de fase (b) e imagen de fuerza electrostática (c) de $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ con $3.6 \pm 0.3\%$ p/p de Au (1), $6.9 \pm 0.5\%$ p/p de Au (2) y $\text{SiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ (3).

4.2. SÍNTESIS DE CARBONATOS CÍCLICOS A PARTIR DE CO₂ Y EPÓXIDOS.

Se estudió la reacción de cicloadición con cinco diferentes epóxidos y CO₂, usando como catalizador TOAB (figura 28). Las condiciones de la reacción se realizaron bajo el procedimiento descrito en la sección 3.4. Se corroboró la presencia de producto por ¹H RMN y se aislaron posteriormente como se describe también en la mencionada sección.

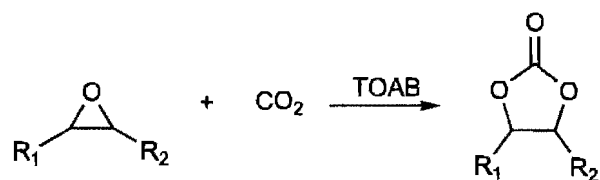
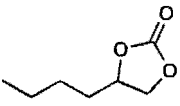
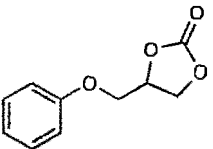
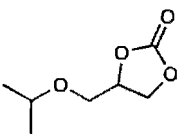
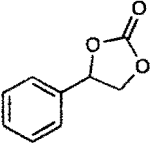
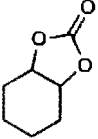


Figura 28. Reacción general de cicloadición de CO₂ y epóxidos.

Los carbonatos cíclicos fueron caracterizados mediante espectroscopía de RMN y espectrometría de masas. Los datos de caracterización de los carbonatos cíclicos obtenidos se muestran en la tabla 5.

Los porcentajes de rendimiento fueron calculados por resonancia ¹H RMN directamente de la mezcla de reacción, como se muestra en el espectro de la figura 29, donde se obtiene el porcentaje del rendimiento a partir de la integral de una de las señales de un protón perteneciente al epóxido en comparación de la integral de una de las señales de un protón del carbonato de estireno, por lo tanto el porcentaje de rendimiento = $\left(\frac{1}{1.0+2.16}\right) \times 100 = 31.6\%$. Por otro lado, el porcentaje de selectividad es igual a la integral de una de las señales de un protón perteneciente al epóxido sobre la suma de las integrales de todos los subproductos por cien.

Tabla 5. Datos de caracterización de los CCs obtenidos.

Producto	¹ H-RMN ^a	¹³ C(¹ H)-RMN ^b	CG/MS m/z(%) ^c
CC1 	0.90 (CH ₃ , t, ³ J _{(H,H)}} =6.6, 3H), 1.36 (CH ₂ , m, 2H), 1.49 (CH ₂ , m, 2H), 1.73 (CH ₂ , m, 2H), 4.04 (CH ₂ O, t, ³ J _{(H,H)}} = 8.2, 1H), 4.50 (CH ₂ O, t, ³ J _{(H,H)}} = 8.2, 1H), 4.68 (CHO, m, 1H).	14.0 (s, CH ₃), 22.3 (s, CH ₂), 26.5 (s, CH ₂), 33.6 (s, CH ₂), 69.4 (s, CH ₂ O), 79.9 (s, CHO), 155.0 (s, C=O).	144.9 (2.5) [M ⁺], 99 (22) 83 (98) 55 (40).
CC2 	4.13 (OCH ₂ , dd, 1H, ² J _{(H,H)}} =10.73, ³ J _{(H,H)}} =3.58), 4.23 (OCH ₂ , dd, 1H, ² J _{(H,H)}} =10.73, ³ J _{(H,H)}} =4.13) 4.57 (PhOCH ₂ , dd, 1H, ² J _{(H,H)}} =5.78, ³ J _{(H,H)}} =8.26), 4.61 (PhOCH ₂ , t, 1H, ³ J _{(H,H)}} =8.26), 5.03 (OCH, m, 1H), 6.90 (C ₆ H ₅ , d, 2H, ³ J _{(H,H)}} =7.71), 7.01 (C ₆ H ₅ , t, 1H, ³ J _{(H,H)}} =7.29), 7.30 (C ₆ H ₅ , t, 2H, ³ J _{(H,H)}} =7.43).	66.3 (CHO), 67.7 (CHO), 74.4 (CHO), 114.7 (CH), 122.0 (CH), 129.7 (CH), 154.1 (C), 158.4 (C=O).	194.1 (72.5) [M ⁺], 107.2 (87), 94.2 (99), 77.2 (82).
CC3 	1.13 (CH ₃ , iPr, 6H, d), 3.60 (CH, iPr, 1H, m), 3.56 (OCH ₂ , 1H, dd, ² J _{(H,H)}} =10.18, ³ J _{(H,H)}} =3.85) 3.63 (OCH ₂ , 1H, dd, ² J _{(H,H)}} =10.75, ³ J _{(H,H)}} =4.13) 4.35 (iPrOCH ₂ , dd, 1H, ² J _{(H,H)}} =6.05, ³ J _{(H,H)}} =8.26) 4.46 (iPrOCH ₂ , t, 1H, ³ J _{(H,H)}} =8.26) 4.76 (OCH, m).	21.9 (CH ₃), 22.0 (CH ₃), 66.6 (CH ₂ O), 67.2 (CH ₂ O), 73.1 (CHO), 75.2 (CHO), 155.1 (C=O).	160.1 (2.5) [M ⁺], 72.9 (40), 44.1 (65), 43.1 (99).
CC4 	4.32 (OCH ₂ , t, 1H, ³ J _{(H,H)}} =7.98) 5.67 (OCH ₂ , t, 1H, ³ J _{(H,H)}} =7.98) 4.79 (OCH, t, 1H, ³ J _{(H,H)}} =8.53). 7.38 (C ₆ H ₅ , m, 5H).	71.2 (CH ₂ O), 78.1 (CHO), 126.0 (CH), 129.3 (CH), 129.8 (CH), 135.9 (C), 155.0 (C=O). ^d	163.9 (45%) [M ⁺], 120 (22%), 105 (67.5%), 90.1 (100%), 78.1 (82%), 77.1 (22.5%).
CC5 	1.18 (CH ₂ , m, 2H) 1.35 (CH ₂ , m, 2H) 1.81 (CH ₂ , m, 4H), 4.63 (OCH, m, 2H, ² J _{(H,H)}} =10.03, ³ J _{(H,H)}} =4.40, isómero Cís).	19(CH ₂), 26 (CH ₂), 75 (CHO), 155.3 (C=O)	143.0 (5%) [M ⁺], 97.0 (30%), 81.0 (99%), 83.0 (10%).

^a (CDCl₃, 300 MHz, δ en ppm, J en Hz). ^b (CDCl₃, 75 MHz, δ en ppm). ^c (CG/SM, IE 75 eV, relación masa/carga (% intensidad)). ^d ¹³C RMN (CDCl₃, 500MHz).

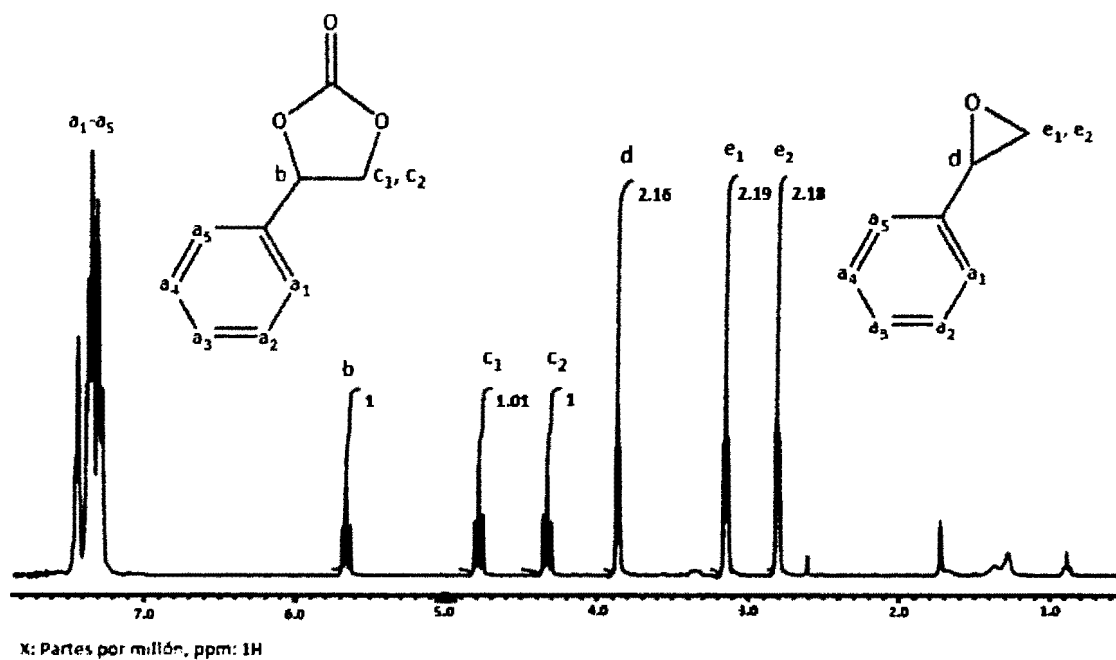
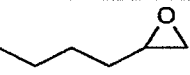
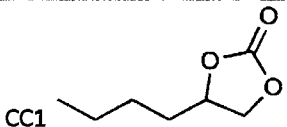
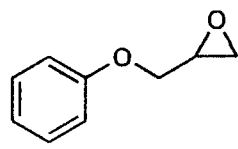
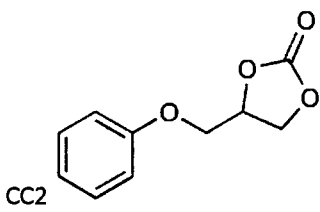
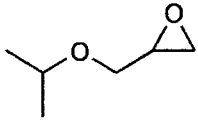
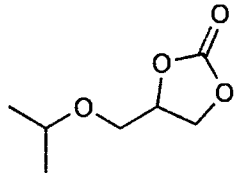
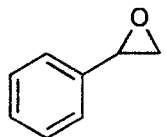
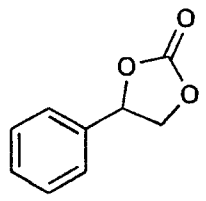
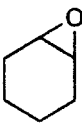
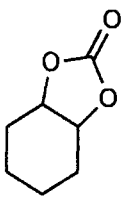


Figura 29. Asignación de señales del espectro de RMN ^1H para la mezcla de reacción de epóxido de estireno y carbonato de estireno.

En la tabla 6 se muestran los porcentajes de rendimiento para los carbonatos cíclicos en la reacción de cicloadición catalizada por TOAB, en todos los casos se obtuvieron con un 100% de selectividad, es decir sin la formación de otros subproductos.

Tabla 6. Síntesis de carbonatos cíclicos con CO₂ y epóxidos con TOAB como catalizador^a.

Epóxido	Producto	% Rendimiento ^b	TOF (h ⁻¹) ^c
E1 	CC1 	71	5,2
E2 	CC2 	68	5,0
E3 	CC3 	71	5,1
E4 	CC4 	31	2,3
E5 	CC5 	12	0,8

^a 0.6%mol de TOAB a 80 °C, 2.4MPa y 22h de reacción.

^b %Rendimiento = $\frac{f_{H_{CC}}}{f_{H_E} + f_{H_{CC}}} \times 100$.

^c TOF (h⁻¹) = moles de producto por moles de TOAB por hora.

De manera general se observa que el orden de estabilidad de los epóxidos al ataque nucleofílico del catalizador, de mayor a menor es E5 > E4 > E1, E2, E3. A diferencia del resto de los

epóxidos E5 tiene dos sustituyentes pues presenta un anillo de 6 miembros que estructuralmente es más estable al ataque del bromuro por la conformación que toma la molécula.

Siendo los grupos fenilo y ciclohexilo los que ejercen mayor impedimento al ataque nucleofílico del ión bromuro, y los grupos *n*-butilo, isopropil metilen éter y fenil metilen éter, los que ejercen menor impedimento promoviendo mayor conversión.

A continuación, presentamos el mecanismo de cicloadición de CO₂ a epóxidos catalizado por TOAB, donde el bromuro se une al carbono del epóxido, preferentemente el que no está sustituido y abre el anillo, dejando al oxígeno cargado negativamente y que a su vez reacciona con el carbono del CO₂. La carga negativa se transfiere a uno de los oxígenos y se compensa al reaccionar con el carbono unido al bromuro cerrando así el ciclo de cinco miembros, y a su vez sale el bromuro de la molécula cumpliendo un ciclo catalítico. La frecuencia de repetición (TOF=moles del producto por moles de catalizador por hora) para cada reacción indica que tan rápido se consume el reactivo por efecto del catalizador, los resultados se muestran para cada reacción en la tabla 6.

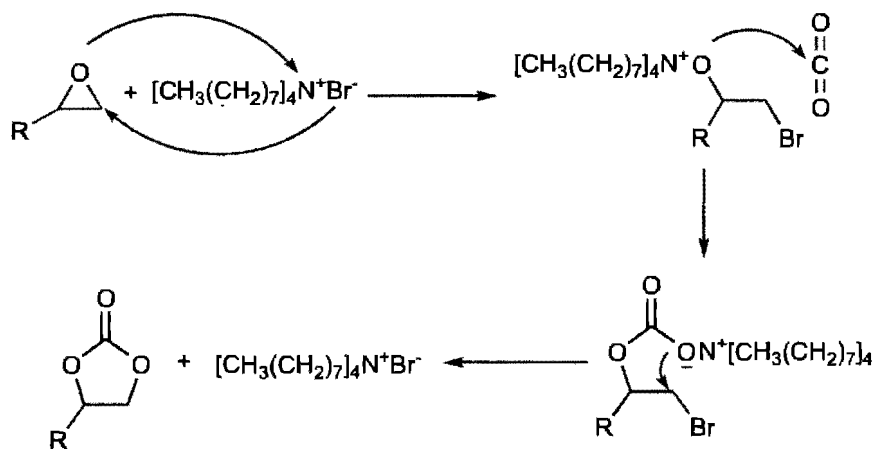


Figura 30. Mecanismo de cicloadición de epóxidos con CO₂ catalizado con TOAB.

4.3. ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE AFECTAN LA REACCIÓN DE CICLOADICIÓN.

Para estudiar cómo afecta la variación de los subsecuentes factores en la reacción de cicloadición se empleó el epóxido E3 y CO₂ para la obtención del carbonato cíclico CC3 y se procedió como se describe en la sección 3.4.

4.3.1. Efecto de la presión.

Se varió la presión dejando fija la temperatura a 80 °C, un tiempo de 8 h y 0.62% mol de TOAB, se observó que al aumentar la presión de CO₂ la conversión de CC3 aumentó hasta un máximo y comenzó a disminuir, por lo tanto la presión que se encontró como la óptima es de aproximadamente 2.4 MPa,.

Tabla 7. Variación de la presión en la reacción de E3 y CO₂, TOAB (0.62%mol), 80 °C, 8h.

Presión (MPa)	%Rendimiento	TOF (h ⁻¹)
1.0	50.0	9.94
2.4	58.8	11.7
3.4	45.8	9.14
4.5	33.3	6.55

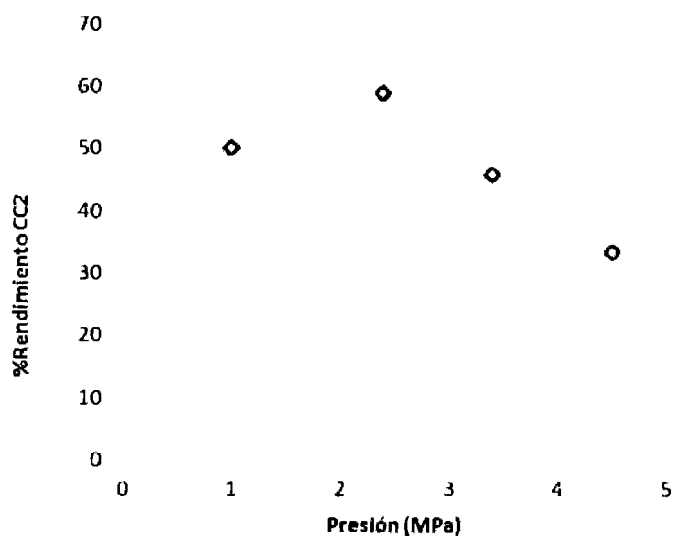


Figura 31. Efecto de la presión en la conversión de E3 a CC3.

Podemos inferir que, al aumentar la presión el CO₂ comienza a funcionar como disolvente del catalizador bajando su actividad, la cual es sensible a la concentración de catalizador, esto lo observamos en otros experimentos donde se usa como disolvente el tolueno, para esto encontramos que no usar disolvente es más favorable para la reacción aprovechando que el TOAB es soluble en los distintos epóxidos que se emplearon.

4.3.2. Efecto de la temperatura.

Se varió la temperatura dejando fija una presión de 2.4 MPa, un tiempo de 8 h y 0.62% mol de TOAB. La tendencia que se observó es el aumento del porcentaje de conversión de CC3 al incrementar la temperatura.

Tabla 8. Variación de la temperatura en la reacción de E3 y CO₂ con TOAB (0.6%mol) a 2.4 MPa por 8h

Temperatura (°C)	%Rendimiento	TOF(h ⁻¹)
50	18.5	3.65
80	58.8	11.7
100	77.5	15.4
120	97.2	19.3

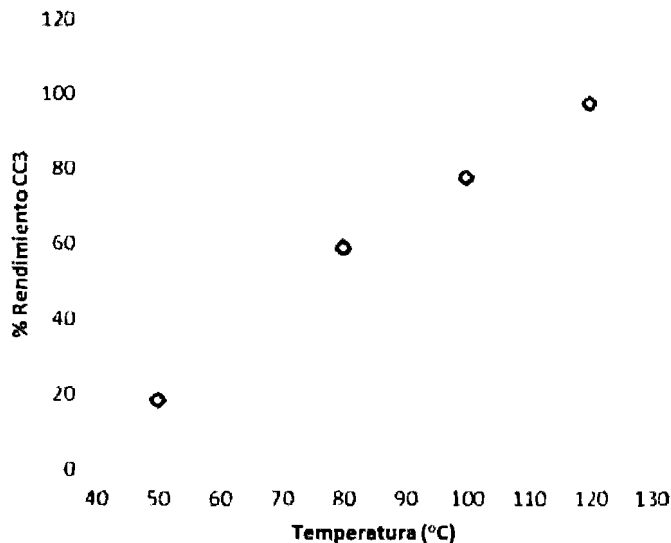


Figura 32. Efecto de la temperatura en la conversión de E3 a CC3.

4.3.3. Efecto del tiempo de reacción.

En estos experimentos se varió el tiempo de reacción y se dejó fija la presión a 2.4 MPa, a una temperatura de 80 °C y 0.62% mol de TOAB. Se observó que al incremento del tiempo de reacción hay un aumento en el rendimiento hasta alcanzar una conversión límite alrededor del 70%.

Tabla 9. Variación del tiempo en la reacción de E3 y CO₂ con TOAB (0.62%mol) a 80 °C y 2.4 MPa.

Tiempo (h)	%Rendimiento	TOF (h ⁻¹)
22	71.2	5.11
15	66.1	7.09
8	58.8	11.7
4	31.3	12.6

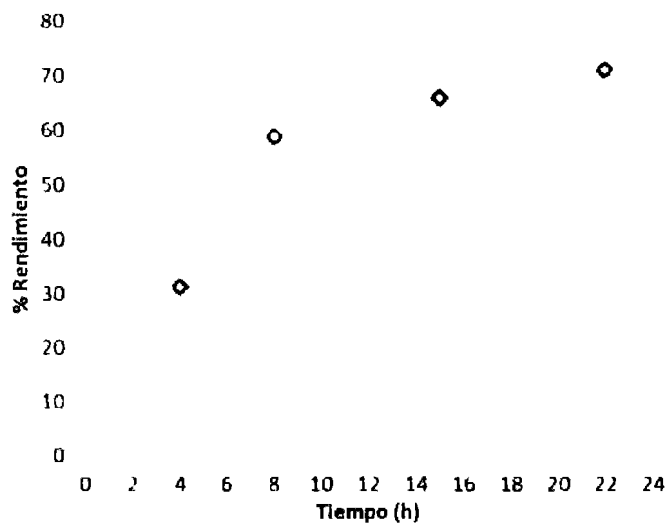


Figura 33. Efecto del tiempo de reacción en la conversión de E3 a CC3.

4.3.4. Efecto del porcentaje molar de catalizador.

Finalmente se varió el porcentaje molar del TOAB, manteniendo fija una presión de 2.4 MPa, 80 °C y 8 h, se observó que al aumentar el porcentaje mol de TOAB aumenta el rendimiento de CC2. Por otro lado, el TOF disminuye pues se emplea mayor catalizador para obtener mayor cantidad de

producto, considerando que TOF se obtiene de los moles del producto por moles de catalizador por hora.

Tabla 10. Variación del % Mol de TOAB como catalizador en la reacción de E3 y CO₂ a 80 °C y 2.4 MPa por 8h.

% Mol TOAB	% Rendimiento	TOF (h ⁻¹)
0.20	20.2	12.6
0.63	58.8	11.7
1.01	66.1	8.10
1.50	73.5	6.03

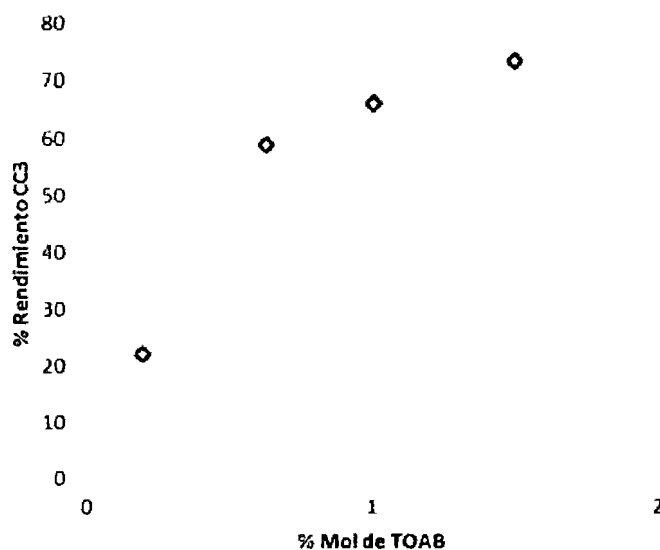


Figura 34. Efecto del por ciento mol de TOAB en la conversión de E3 a CC3.

En otros experimentos observamos que es más conveniente aumentar solo el tiempo y la temperatura a 120 °C por 22 h, por ejemplo en el caso de E1, E2, E3 y E4 se logran obtener los carbonatos cíclicos correspondientes con un rendimiento mayor al 90% y 100% de selectividad, excepto para E5 donde el mayor rendimiento que se pudo obtener es de 20%, con un 100% de selectividad, esto es debido a la relación entre la estructura de E5 y el tamaño del nucleófilo que estamos empleando (ion bromuro), lo que no favorece la reacción de cicloadición para este tipo de epóxidos bisustituidos.

4.3.5. Actividad catalítica de $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ sobre la reacción de cicloadición.

Se probaron las AuNPs soportadas en sílice como catalizadores en la reacción de cicloadición entre E3 y CO_2 a las mismas condiciones descritas en la sección 3.3., utilizando 10 mg y 20mg de $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ para cada una de las dos cargas de oro 3.6% y 6.9% en conjunto con el TOAB. Como resultado no observamos cambios en los rendimientos de reacción en comparación con los blancos, por lo tanto, la actividad catalítica de las nanopartículas para la reacción de cicloadición entre CO_2 y epóxidos es nula. Incluso se probaron las AuNPs soportadas en sílice en la reacción, pero sin utilizar TOAB, y no se observó producto de reacción. Existen solo dos reportes que en la literatura que estudian AuNPs en la reacción de cicloadición. Los resultados obtenidos por Shi *et al.*⁹³ no son claros en cuanto al reporte de actividad de las nanopartículas soportadas en la mencionada reacción, Los resultados de Sun *et al.*⁸¹ concuerdan a los que obtuvimos en este trabajo. Una probable explicación a la falta de actividad observada en la reacción estudiada se debe a que las partículas de oro estudiadas son incapaces de activar el CO_2 , por su naturaleza, como si lo hace como en la oxidación de monóxido de carbono o en la activación del oxígeno para catalizar reacciones de oxidación.⁹⁴⁻⁹⁸

4.4. EPOXIDACIÓN DE OLEFINAS CON NP'S DE ORO SOPORTADAS EN SÍLICE.

La reacción de epoxidación de estireno, así como de otras olefinas, se lleva a cabo con el oxidante TBHP, pero no selectivamente, ya que se obtienen otros derivados de la oxidación. Se encuentra reportado que las AuNPs, muestran actividad catalítica en la oxidación del estireno con selectividad en la formación del epóxido. Probamos el sistema $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ en la epoxidación de estireno con TBHP, para las dos cargas de oro diferentes y comparamos con un blanco de reacción.

En la tabla 11 observamos un blanco que se realizó en atmósfera oxidante (reacción 1, tabla 9), y se observa una conversión del 75%, los productos de oxidación que se obtienen son el óxido de estireno, 1-feniletano-1,2-diol, benzaldehído, 2-hidroxi-1-feniletanona (HPE), y otros subproductos no identificados, cuyas estructuras se muestran en la figura 35. En la reacción 1 se puede observar que la sola presencia del oxidante TBHP no hace una reacción selectiva al óxido de

estireno y en cambio el dialcohol se encuentra en mayor proporción, lo cual lo atribuimos a la presencia de humedad.

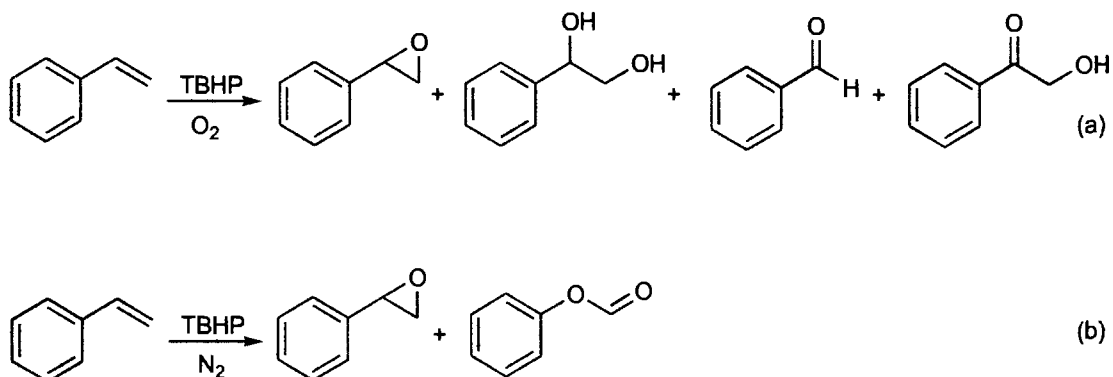


Figura 35. Productos de la oxidación del estireno con TBHP.

La misma reacción se repitió en una atmósfera inerte, la conversión del estireno fue de 69%, en este caso se obtuvo un compuesto en mayor proporción que por la aparición de una señal de protón en 8,20 ppm correspondiente a la estructura $\text{H}(\text{CO})\text{OPh}$ (formiato de bencilo), proponemos a este como subproducto de reacción, que en presencia de trazas de humedad y atmósfera de oxígeno se favorece la formación principalmente el dialcohol (como se observó en la reacción 1, tabla 11).

Debido a los resultados obtenidos hasta el momento en la caracterización de las partículas y en comparación con lo descrito en el estado del arte, esperamos que a menor tamaño de nanopartícula en el oro se presente una mayor actividad catalítica del catalizador en la reacción. Probamos primero el catalizador de oro con menor promedio de distribución de tamaños ($7,6 \pm 1,4$ nm) a las mismas condiciones que las dos reacciones anteriores.

Tabla 11. Reacciones de epoxidación de estireno con TBHP^a.

	% Rendimiento		% Selectividad					TOF (h ⁻¹) ^d	
	% Molar Au	% Conversión St	OS	OS	Benzaldehído	Dialcohol	HPE		Otros
1	-	75.1	16.1	13.8	-	-	-	86.2	-
2	-	69.1	9.52	21.4	5.19	39.8	9.32	24.2	-
3	0.0704	51.9	31.1	59.9	-	20.0	-	20.0	147
4	0.0704	91.1	26.3	28.9	9.89	35.3	19.6	6.27	124
5	0.0704	89.6	57.9	64.6	0.76	18.6	8.53	7.34	274
6	0.153	80.9	50.8	62.8	2.00	13.1	10.7	11.5	111
7 ^b	0.0704	97.4	53.2	52.4	5.86	17.7	15.7	8.23	252
8 ^c	0.0704	85.2	44.8	52.6	1.48	11.7	22.4	12.2	212

^a 3.75 mmol TBHP, 80 °C por 3 h.

^b 2º reúso

^c 3º reúso

^d TOF= moles de OS/moles de Au en el catalizador por hora.

En la reacción 3 de la tabla 11 en atmósfera inerte, la reacción se lleva a cabo con un aumento en la selectividad de óxido de estireno (OS) en comparación del blanco. En la reacción 4 en atmósfera oxidante se observa también un incremento en la selectividad y en el porcentaje de conversión del estireno. En la reacción 5 de la tabla 11 se probó realizar la reacción en un sistema abierto a la atmosfera, y se mejoró el rendimiento del óxido de estireno a 57,9% y la selectividad a 64.6%. Además, la reacción se lleva a cabo en atmósfera de aire de una de manera más eficiente en comparación a realizarla en atmósfera de N₂ y desgasificando, o de O₂ y desgasificando, de lo cual podemos inferir la participación del agua en la reacción de epoxidación, posiblemente como donador de protones.

En la reacción 6 de la tabla 11 se probaron partículas con mayor promedio de distribución de tamaños (15.1 ± 4.6 nm), se obtiene una menor conversión de St que en la reacción anterior, pero el rendimiento del OS es del 50,8% y la selectividad 62.8%.

Finalmente, el catalizador de AuNPs se reusó dos veces más, para esto se filtró y se lavó con cloroformo, se secó con vacío y se empleó nuevamente tal y como se hizo en la reacción 5. Se observó que la conversión va disminuyendo con uno (reacción 6) y dos reúsos (reacción 7) pero sigue siendo selectiva a óxido de estireno.

Como se observa en la tabla 12, el catalizador $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ con AuNPs de tamaño 7.6 nm es activo en comparación con otros trabajos en los que se usaron catalizadores base AuNPs en la reacción de oxidación del estireno, utilizando TBHP como agente oxidante en todos los casos y temperaturas de entre 80 y 85 °C. Se observa de la tabla que el tamaño de las NPs, la naturaleza del soporte y el método de preparación influyen en la actividad del catalizador. En este trabajo se obtuvo mayor TOF en comparación con otros trabajos, de lo anterior también podemos inferir que se puede mejorar la actividad catalítica al reducir el tamaño de partícula, para lo cual es necesario obtener AuNPs con un menor porcentaje de carga de oro, la cual está relacionada directamente con el tamaño de NP así como el método de preparación utilizado.

Tabla 12. Comparación con catalizadores base AuNPs en la epoxidación de estireno. ^a

Catalizador	Método de Preparación ^b	Carga de Au %p/p	Diámetro AuNPs (nm)	% Conv. Estireno	% Sel. OS	TOF ^c (h ⁻¹)	Ref.
Au/MgO	HDP	7.5	7.9±0.3	62.6	54.3	29.8	63
Au/Al ₂ O ₃	HDP	6.4	4.1±2.3	44.0	28.0	11.4	88
Au/PMO-SBA-15	Post-síntesis	2.0	1.8	94.8	75	58.4	89
Au/LDH	HDP	5.5	5.8±1.5	61	53	47.8	77
Au/TiO ₂	HDP	6.0	2.8±0.8	61	53	34.4	90
Au/HPA	IM	0.5	1.4±0.6	100	92	114	62
Au/SiO ₂	HDP	4.0	6.4	98.5	82.8	66.9	77
AuSiO ₂ (CH ₂) ₃ NH ₂	HDP	3.6	7.6 ± 1,4	89.6	64.6	274	Este trabajo

^a Las reacciones realizaron con TBHP como oxidante a 80-85°C. ^b HDP: deposición-precipitación homogénea, IM: impregnación, post-síntesis: AuNPs soportadas en materiales funcionalizados con grupos orgánicos. ^c TOF: moles de OS/moles de oro por hora.

4.5. SÍNTESIS DE CARBONATO DE ESTIRENO POR DESCARBOXILACIÓN OXIDATIVA DE ESTIRENO.

Se realizó la reacción en un solo paso desde estireno a carbonato cíclico de estireno tal como se describe en la sección 3.6. Se logró la conversión del estireno en un 100% y se obtuvo el carbonato de estireno con un rendimiento del CC4 del 67.1%, y como subproducto el 1-feniletano-1,2-diol con un 22.7% y también un derivado de oxidación del carbonato de estireno que tiene una señal de protón en 5.55ppm (2H, s) y otra en 4.77ppm (2H, s), corresponden con los protones de la 2-

(hidroximetoxi)-1-feniletanona (HMPE) obtenida en un 10.2%. Para la reacción se calculó un TOF=43h⁻¹ (respecto al catalizador de Au) y TON=952 (TON=moles de carbonato de estireno/moles de Au en el catalizador).

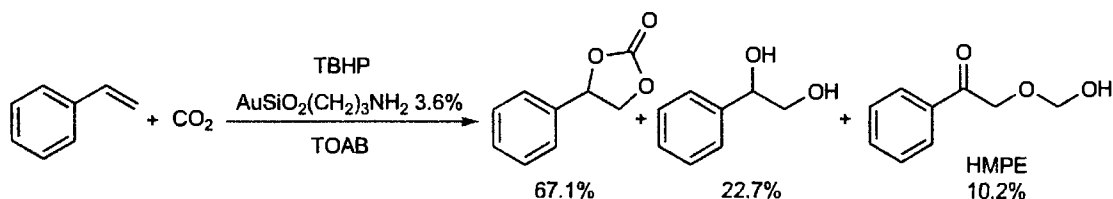


Figura 36. Síntesis en un paso de carbonato de estireno a partir de estireno a 2.4 MPa.

En la tabla 13 se comparan los reportes donde se utilizaron sistemas catalizadores base AuNPs soportadas, el rendimiento con el que obtuvimos el carbonato de estireno (CC4) fue más alto que los reportados en bibliografía. De estos ejemplos podemos observar que la reacción ocurre particularmente en dos pasos, la reacción de epoxidación de estireno ocurre primero, siendo catalizada selectivamente para formar St y luego la cicloadición de CO₂ a OE, va ocurriendo al tiempo que se va formando OE, por lo tanto, es más conveniente que las temperaturas varíen para favorecer una u otra reacción. En nuestro caso observamos que si dejamos que la reacción ocurra desde el principio a 97 °C predominará la presencia de productos de oxidación tipo aldehído en lugar de CC4. Por otro lado controlar la temperatura por dos horas a 80 °C para favorecer la reacción de epoxidación tiene mejores resultados en el porcentaje de rendimiento final del carbonato cíclico de estireno.

Tabla 13. Comparación con catalizadores base AuNPs en la carboxilación oxidativa de estireno.

Sistema	Oxidante	Carga de Au (%p/p)	Diámetro AuNPs (nm)	Tiempo (h)	Temp. °C	Presión (MPa)	% Rend. CC4	Ref.
AuR201/ZnBr ₂	TBHP	0.01%	20	1) 3h 2) 4h	1) 80 °C 2) 150 °C	4	51.0	86
AuSiO ₂ /ZnBr ₂ /TBAB ^a	CHP ^b	5%	10	4h	80 °C	1	42.0	76
AuSiO ₂ (CH ₂) ₃ NH ₂ /TOAB	TBHP	3.6%	7.6	1) 2h 2) 22h	1) 80 °C 2) 97 °C	2.4	67.1	Este trabajo

^aTBAB=Bromuro de tetrabutil amonio. ^bHidroperóxido de cumeno.

4.7. REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO DE CARBONATOS CÍCLICOS.

Probamos diferentes iniciadores para PAA de los carbonatos cíclicos CC4 y CC2 tal y como se describió en la sección 3.7, en la tabla 14 se muestran los resultados de probar distintos iniciadores en PPA. Como resultado general en ningún caso se obtuvo polímero, lo cual se corroboró por RMN ^1H y ^{13}C , al no observar cambios en los desplazamientos de los espectros de los productos obtenidos, ni la aparición de nuevas señales que nos dieran indicio de la formación de polímero, en las pruebas del 2 al 5 se recuperó el CC2 y en la prueba 1 de la tabla si hubo reacción, de la cual se obtuvo un dialcohol derivado del CC2, como se describe en la figura 37

Tabla 14. Resultados en la prueba de iniciadores para PAA de CCs

Monómero	Catalizador	Relación [M]/[I]	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Solvente	Resultado	
1	CC2	$t\text{-BuOK}$ 0.1M en $t\text{-BuOH}$	25	150	22	Tolueno	Descarboxilación y formación de dialcohol.
2	CC2	$n\text{-BuLi}$ 1.098M en hexano	25	85	22	Tolueno	NR
3	CC2	$\text{Al}(\text{O}i\text{Pr})_3$	100	70	22	Tolueno	NR
4	CC2	$\text{Sn}(\text{Oct})_2$	100	120	22	Tolueno	NR
5	CC2	KOH	100	160	2	Tolueno	NR

La reacción 1 de la tabla 14 ocurrió con un 100% de conversión del CC2 al dialcohol correspondiente, lo cual se observó por medio de RMN ^1H y ^{13}C y se corroboró por CG/MS. El esquema de la reacción se muestra en la figura 37.

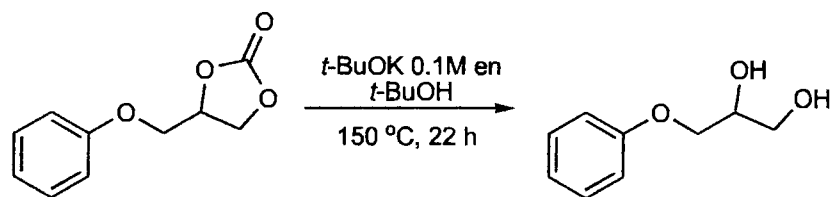
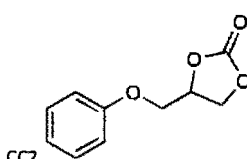
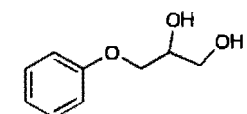


Figura 37. Esquema de la formación de dialcohol con $t\text{-BuOK}$ a partir de CC2.

Los datos de caracterización del diol obtenido de la descarboxilación de CC2 en comparación con los del CC2 se muestran en la tabla 15. El desplazamiento de las señales de 5ppm característica del anillo a 4ppm indica que hubo reacción que apertura el anillo de 5 miembros, lo cual también se observa en RMN ^{13}C con la desaparición de la señal característica del carbono del grupo carbonilo en CCs, la presencia de la señales de OH indican la formación del dialcohol y se descarta la formación del epóxido correspondiente mediante CG/MS, que además nos indica la pérdida de un átomo de carbono y uno de oxígeno, indicando la descarboxilación (eliminación de CO). La comparación de los espectros de RMN ^1H se muestra en la figura 38

Tabla 15. Datos de caracterización de CC2 y el dialcohol derivado de la reacción 1, tabla 14.

Producto	¹ H-RMN ^a	¹³ C(¹ H)-RMN ^b	CG/MS m/z(%) ^c
 CC2	4.13 (OCH ₂ , dd, 1H, ² J _(H,H) =10.73, ³ J _(H,H) =3.58), 4.23 (OCH ₂ , dd, 1H, ² J _(H,H) =10.73, ³ J _(H,H) =4.13) 4.57 (PhOCH ₂ , dd, 1H, ² J _(H,H) =5.78, ³ J _(H,H) =8.26), 4.61 (PhOCH ₂ , t, 1H, ³ J _(H,H) =8.26), 5.03 (OCH, m, 1H), 6.90 (C ₆ H ₅ , d, 2H, ³ J _(H,H) =7.71), 7.01 (C ₆ H ₅ , t, 1H, ³ J _(H,H) =7.29), 7.30 (C ₆ H ₅ , t, 2H, ³ J _(H,H) =7.43).	66.3 (CHO), 67.7 (CHO), 74.4 (CHO), 114.7 (CH), 122.0 (CH), 129.7 (CH), 154.1 (C), 158.4 (C=O).	194.1 (72.5) [M ⁺], 107.2 (87), 94.2 (99), 77.2 (82).
	3.73 (CH ₂ O, dd, 1H, ² J _(H,H) =11.56, ³ J _(H,H) =5.50), 3.83 (CH ₂ O, dd, 1H, ² J _(H,H) =11.56, ³ J _(H,H) =3.58) 4.02 (PhOCH ₂ , d, 2H, ³ J _(H,H) =4.68), 4.09 (CHO, m, 1H), 6.90 (C ₆ H ₅ , d, 2H, ³ J _(H,H) =7.71), 6.96 (C ₆ H ₅ , t, 1H, ³ J _(H,H) =7.15), 7.28 (C ₆ H ₅ , t, 2H, ³ J _(H,H) =7.71).	63.8 (CH ₂ OH), 69.2 (PhOCH ₂), 70.5 (OCHOH), 114.6 (CH), 129.7 (CH), 158.5 (C)	168.1 (12,5) [M ⁺], 119.2 (10), 94,2 (99), 77,2 (17).

^a (CDCl₃, 300 MHz, δ en ppm, J en Hz). ^b (CDCl₃, 75 MHz, δ en ppm). ^c (CG/SM, IE 75 eV, relación masa/carga (% intensidad)).

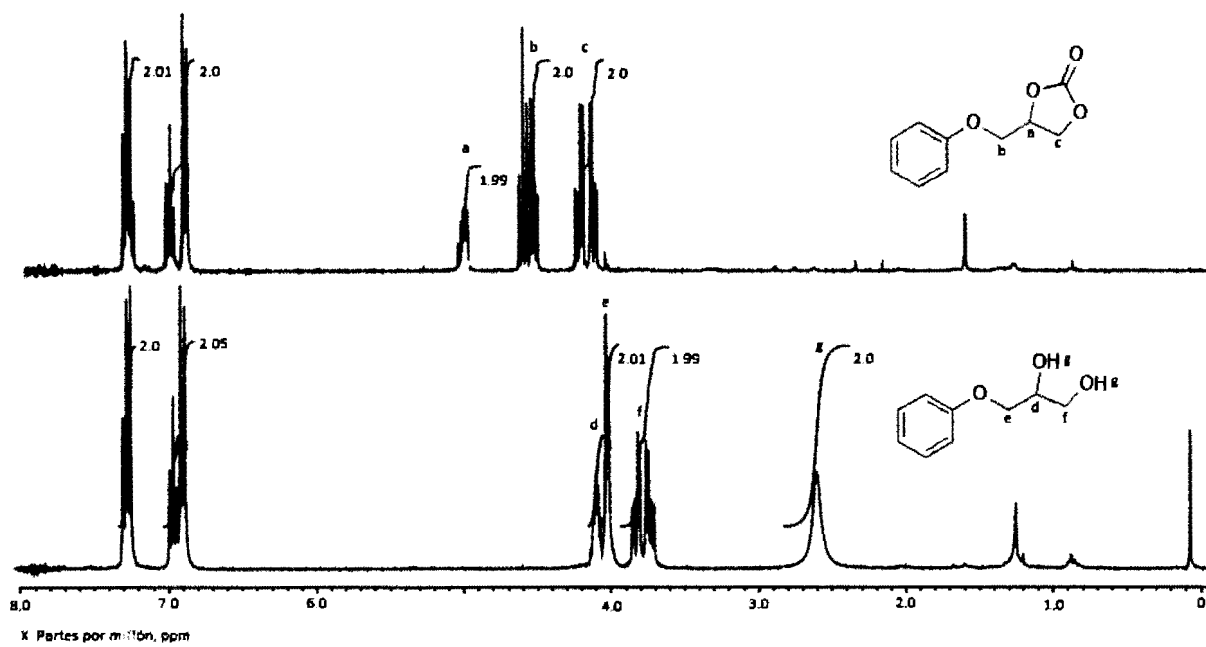


Figura 38. Comparación de los espectros de RMN ^1H correspondientes a CC2 y al producto de la reacción 1, tabla 14.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.

- Se obtuvieron nanopartículas de oro soportadas en sílice funcionalizada con el grupo 3-aminopropil $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ con dos porcentajes de carga, $3.6 \pm 0.3\%$ y $6.9 \pm 0.5\%$ p/p de Au, con un diámetro de nanopartícula de 7.6 ± 0.5 nm y 15.1 ± 4.6 nm respectivamente. Por lo tanto $6.9 \pm 0.5\%$ p/p tiene un tamaño promedio menor a 10 nm, es decir 7.6 nm, una distribución de tamaños más estrecha y una morfología esférica en comparación de la carga $3.6 \pm 0.5\%$ p/p. Se observó aglomeración de las nanopartículas de oro, sin embargo, la distribución se observó uniforme por toda la superficie del soporte de $\text{SiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$, lo cual es gracias a la presencia de grupos amino donadores de electrones que se encuentran distribuidos en la superficie de dicho soporte, en comparación de soportes de tipo SiO_2 no funcionalizados.
- Se probó la acción catalítica de las $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ NP's de ambos tamaños de partícula en la reacción de cicloadición del CO_2 a epóxidos, no se encontró actividad catalítica. La reacción procede por efecto del TOAB que funciona como catalizador orgánico. Los carbonatos cíclicos se obtuvieron con una selectividad del 100%. Los carbonatos cíclicos monosustituídos se logran obtener en rendimientos relativamente altos en comparación a la especie bisustituída debido a cuestiones estéricas y estructurales, de tal manera que el orden de actividad de TOAB en la reacción es $\text{CC5} < \text{CC4} < \text{CC1} < \text{CC2} < \text{CC3}$.
- Se observó que el aumento de la temperatura, el tiempo y el % molar de TOAB tiene un efecto positivo en el rendimiento de la reacción de cicloadición de CO_2 a epóxidos, mientras que para la presión de CO_2 hay un valor óptimo, después del cual el aumento de la presión disminuye el rendimiento de la reacción debido a la dilución del catalizador. Se lograron conversiones altas de carbonato cíclicos a 8 h, 2.4 MPa, 0.06% mol y 120 °C.
- Se obtuvo el óxido de estireno a partir del estireno, se determinó que las dos cargas de Au en el catalizador $\text{AuSiO}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ tienen actividad en la reacción y generan selectivamente óxido de estireno, siendo la carga $3.6 \pm 0.3\%$ p/p de Au la que tiene mayor actividad catalítica debida al menor tamaño promedio de AuNP con una

conversión del estireno de 90% y una selectividad del 58%, para dar un rendimiento final del 64% de óxido de estireno y TOF=274h⁻¹. El catalizador sigue siendo muy activo después de 3 usos, pero se observa la disminución de la selectividad. Además, la reacción se lleva a cabo en atmósfera de aire de una manera más eficiente en comparación a realizarla desgasificando y en atmósfera de N₂, o desgasificando y en atmósfera de O₂, de lo cual podemos inferir la posible participación del agua en la reacción.

- El sistema AuSiO₂(CH₂)₃NH₂/TOAB es activo y adecuado para la carboxilación oxidativa de estireno con el oxidante TBHP en decano, con un rendimiento del 67% y TOF=67 h⁻¹, se obtuvo un mayor porcentaje de rendimiento en comparación con los porcentajes reportados en trabajos de bibliografía donde se emplean AuNPs para esta misma reacción.
- La polimerización por apertura de anillo no se lleva a cabo con los iniciadores: *t*-BuOK 0.1M en *t*-BuOH, *n*-BuLi 1.098M en hexano, Al(OiPr)₃, Sn(Oct)₂ y KOH. En el caso del iniciador *t*-BuOK 0.1M en *t*-BuOH a 150 °C observamos la apertura y descarboxilación del CC2 para convertirse en el dialcohol correspondiente.

CAPÍTULO VI. PERSPECTIVAS.

En el presente capítulo se enlista el trabajo a futuro el cual se propone a partir de los resultados obtenidos, ya que se ha abierto un campo de investigación que tiene potencial para desarrollarse el área de la química verde, en el uso de CO₂ como fuente de carbono para la síntesis de policarbonatos y en la síntesis y aplicación de catalizadores basados en nanopartículas de oro en reacciones orgánicas de interés científico e industrial.

En el futuro se buscará aumentar la dispersión de las nanopartículas de oro, esto se logrará disminuyendo la cantidad de carga de oro, lo cual podría disminuir tanto la presencia de aglomerados como el tamaño promedio de la nanopartícula, que en base a los resultados en el presente proyecto, se cree que mejorará la actividad catalítica de AuSiO₂(CH₂)₃NH₂ para las reacciones de epoxidación y carboxilación oxidativa, con lo cual se evaluarán distintos tamaños promedio de nanopartícula y distintas cargas de oro en el soporte.

Se pretende probar el catalizador AuSiO₂(CH₂)₃NH₂ y el sistema AuSiO₂(CH₂)₃NH₂/TOAB en la epoxidación y la carboxilación oxidativa en distintas olefinas terminales. Se pretende probar distintos agentes oxidantes, especialmente H₂O₂ la cual es una opción más verde que los hidroperóxidos.

Probar el uso de los carbonatos cíclicos bisustituídos como precursores en la elaboración de carbonatos lineales para la síntesis de policarbonatos mediante transesterificación con dialcoholes (incluyendo el BFA).

REFERENCIAS.

- (1) Klaus, S.; Lehenmeier, M. W.; Anderson, C. E.; Rieger, B. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1460–1479.
- (2) Mikkelsen, M.; Jørgensen, M.; Krebs, F. C. *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 43–81.
- (3) Zhang, Y.; Cui, X.; Shi, F.; Deng, Y. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 2467–505.
- (4) Stratakis, M.; Garcia, H. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4469–506.
- (5) Yamazoe, S.; Koyasu, K.; Tsukuda, T. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 816–24.
- (6) Ma, Z.; Dai, S. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 805–818.
- (7) Dreaden, E. C.; Alkilany, A. M.; Huang, X.; Murphy, C. J.; El-Sayed, M. a *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2740–79.
- (8) Daniel, M.-C.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- (9) Eustis, S.; El-Sayed, M. a *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 209–17.
- (10) Kustov, L. M. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2013**, *62*, 869–877.
- (11) Kim, W. B.; Joshi, U. A.; Lee, J. S. **2004**, 1897–1914.
- (12) Saunders, L. N.; Ikpo, N.; Petten, C. F.; Das, U. K.; Dawe, L. N.; Kozak, C. M.; Kerton, F. M. *Catal. Commun.* **2012**, *18*, 165–167.
- (13) Tian, D.; Liu, B.; Zhang, L.; Wang, X.; Zhang, W.; Han, L.; Park, D.-W. *J. Ind. Eng. Chem.* **2012**, *18*, 1332–1338.
- (14) Luinstra, G. a; Haas, G. R.; Molnar, F.; Bernhart, V.; Eberhardt, R.; Rieger, B. *Chemistry* **2005**, *11*, 6298–314.
- (15) Keul, H. In *Handbook of Ring-Opening Polymerization*; Philippe Dubois, Olivier Coulembier, J.-M. R., Ed.; Wiley-VCH, 2009; pp. 307–327.
- (16) King, J. A. In *Handbook of Polycarbonate Science and Technology*; Legrand, D. G.; Bendler, J. T., Eds.; Marcel Dekker Inc., 2000; pp. 7–26.
- (17) Pescarmona, P. P.; Taherimehr, M. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 2169.
- (18) Fukuoka, S.; Kawamura, M.; Komiya, K.; Tojo, M.; Hachiya, H.; Hasegawa, K.; Aminaka, M.; Okamoto, H.; Fukawa, I.; Konno, S. *Green Chem.* **2003**, *5*, 497.
- (19) Wang, J.-Q.; Sun, J.; Cheng, W.-G.; Shi, C.-Y.; Dong, K.; Zhang, X.-P.; Zhang, S.-J. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 600.

- (20) Yang, Z.-Z.; He, L.-N.; Dou, X.-Y.; Chanfreau, S. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2931–2934.
- (21) Taherimehr, M.; Pescarmona, P. P. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *41141*, 1–17.
- (22) Byrne, C. M.; Allen, S. D.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11404–5.
- (23) Wu, G.; Xu, P.; Lu, X.; Zu, Y.; Wei, S.; Ren, W.; Darensbourg, D. J. **2013**.
- (24) Kember, M. R.; Buchard, A.; Williams, C. K. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 141–63.
- (25) Ren, W.-M.; Zhang, X.; Liu, Y.; Li, J.-F.; Wang, H.; Lu, X.-B. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1396–1402.
- (26) Thorat, S. D.; Phillips, P. J.; Semenov, V.; Gakh, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 534–544.
- (27) Hsu, T.-J.; Tan, C.-S. *Polymer (Guildf)*. **2002**, *43*, 4535–4543.
- (28) Seong, J. E.; Na, S. J.; Cyriac, A.; Kim, B.-W.; Lee, B. Y. *Macromolecules* **2010**, *43*, 903–908.
- (29) Artham, T.; Doble, M. *Macromol. Biosci.* **2008**, *8*, 14–24.
- (30) Yoo, S. J.; Lee, S. H.; Jeon, M.; Lee, H. S.; Kim, W. N. *Macromol. Res.* **2013**, *21*, 1182–1187.
- (31) Hong, J.-L.; Zhang, X.-H.; Wei, R.-J.; Wang, Q.; Fan, Z.-Q.; Qi, G.-R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 1–7.
- (32) Ma, X.; Chang, P. R.; Yu, J.; Wang, N. *Carbohydr. Polym.* **2008**, *71*, 229–234.
- (33) Bayer Materials Science. Product Center Plastics. (Fecha de acceso: Septiembre 2014) <http://www.plastics.bayer.com/Products/Bayblend/ProductList.aspx>.
- (34) Shi, X.; Gan, Z. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 4852–4858.
- (35) Nörnberg, B.; Borchardt, E.; Luinstra, G. a.; Fromm, J. *Eur. Polym. J.* **2014**, *51*, 167–176.
- (36) Mazurek, M. M.; Parzuchowski, P. G.; Rokicki, G. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 1–12.
- (37) Langanke, J.; Wolf, a.; Hofmann, J.; Böhm, K.; Subhani, M. a.; Müller, T. E.; Leitner, W.; Gürtler, C. *Green Chem.* **2014**, *16*, 1865.
- (38) Miao, C.; Wang, J.; He, L. *Open Org. Chem. J.* **2008**, *2*, 68–82.
- (39) Darensbourg, D. J.; Wilson, S. J. *Green Chem.* **2012**, *14*, 2665.
- (40) Nuyken, O.; Pask, S. *Polymers (Basel)*. **2013**, *5*, 361–403.
- (41) Guillaume, S. M.; Carpentier, J.-F. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 898.
- (42) Lee, J.; Litt, M. H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1618–1627.
- (43) Kadokawa, J.; Iwasaki, Y.; Tagaya, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 757–760.

- (44) Tezuka, K.; Komatsu, K.; Haba, O. *Polym. J.* **2013**, *45*, 1183–1187.
- (45) Zhou, X.; Zhang, J.; Li, J. *Energy Policy* **2013**, *57*, 43–51.
- (46) Booth, B. B. B.; Jones, C. D.; Collins, M.; Totterdell, I. J.; Cox, P. M.; Sitch, S.; Huntingford, C.; Betts, R. a; Harris, G. R.; Lloyd, J. *Environ. Res. Lett.* **2012**, *7*, 1–8.
- (47) Agee, E.; Orton, A.; Rogers, J. *J. Appl. Meteorol. Climatol.* **2013**, *52*, 281–288.
- (48) Allen, M. R.; Frame, D. J.; Huntingford, C.; Jones, C. D.; Lowe, J. a; Meinshausen, M.; Meinshausen, N. *Nature* **2009**, *458*, 1163–6.
- (49) Stocker, T. F. *Science* **2013**, *339*, 280–2.
- (50) Wei-Li, D.; Luo, S.; Yin, S.; Au, C. *Front. Chem. Eng. China* **2009**, *4*, 163–171.
- (51) Razali, N. A. M.; Lee, K. T.; Bhatia, S.; Mohamed, A. R. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16*, 4951–4964.
- (52) Li, B.; Zhang, L.; Song, Y.; Bai, D.; Jing, H. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2012**, *363-364*, 26–30.
- (53) Han, L.; Choi, S.-J.; Park, M.-S.; Lee, S.-M.; Kim, Y.-J.; Kim, M.-I.; Liu, B.; Park, D.-W. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2011**, *106*, 25–35.
- (54) Nacci, A.; Monopoli, A.; Fanizzi, A. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1552–1554.
- (55) Zhou, Y.; Hu, S.; Ma, X.; Liang, S.; Jiang, T.; Han, B. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2008**, *284*, 52–57.
- (56) Sun, J.; Liang, L.; Sun, J.; Lin, L.; Wang, R.; Xu, X.; Jiang, Y. *Catal Surv Asia* **2011**, *15*, 49–54.
- (57) Song, Q.-W.; He, L.-N.; Wang, J.-Q.; Yasuda, H.; Sakakura, T. *Green Chem.* **2013**, *15*, 110.
- (58) Srivastava, R.; Srinivas, D.; Ratnasamy, P. *Catal. Letters* **2003**, *89*, 81–85.
- (59) Barbarini, A.; Maggi, R.; Mazzacani, A.; Mori, G. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2931–2934.
- (60) Cao, T.; Sun, L.; Shi, Y.; Hua, L.; Zhang, R.; Guo, L.; Zhu, W.; Hou, Z. *Chinese J. Catal.* **2012**, *33*, 416–424.
- (61) Garcia-Bosch, I.; Company, A.; Fontrodona, X.; Ribas, X.; Costas, M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2095–8.
- (62) Liu, Y.; Tsunoyama, H.; Akita, T.; Tsukuda, T. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 550–2.
- (63) Patil, N. *J. Catal.* **2004**, *223*, 236–239.
- (64) Vassilev, K.; Turmanova, S.; Dimitrova, M.; Boneva, S. *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 2269–2278.
- (65) Grigoropoulou, G.; Clark, J. H.; Elings, J. a. *Green Chem.* **2003**, *5*, 1–7.
- (66) Ren, Y.; Xu, L.; Zhang, L.; Wang, J.; Liu, Y. **2012**, *84*, 561–578.

- (67) Abrantes, M.; Neves, P.; Antunes, M. M.; Gago, S.; Almeida Paz, F. a.; Rodrigues, A. E.; Pillinger, M.; Gonçalves, I. S.; Silva, C. M.; Valente, A. a. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**, *320*, 19–26.
- (68) Tangestaninejad, S.; Moghadam, M.; Mirkhani, V.; Mohammadpoorbaltork, I.; Ghani, K. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 853–858.
- (69) Barrio, L.; Campos-Martín, J. M.; de Frutos, M. P.; Fierro, J. L. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8016–8024.
- (70) Matsumoto, K.; Oguma, T.; Katsuki, T. *Angew. Chemie* **2009**, *121*, 7568–7571.
- (71) Chatterjee, D. *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 176–198.
- (72) Sebastián, J.; Jinka, K.; Jasra, R. *J. Catal.* **2006**, *244*, 208–218.
- (73) Silva, A.; Freire, C.; Castro, B. De *New J. Chem.* **2004**, *28*, 253–260.
- (74) Chang, C.-R.; Wang, Y.-G.; Li, J. *Nano Res.* **2010**, *4*, 131–142.
- (75) Zhu, K.; Hu, J.; Richards, R. *Catal. Letters* **2005**, *100*, 195–199.
- (76) Sun, J.; Fujita, S.; Zhao, F.; Hasegawa, M.; Arai, M. *J. Catal.* **2005**, *230*, 398–405.
- (77) Liu, J.; Wang, F.; Qi, S.; Gu, Z.; Wu, G. *New J. Chem.* **2013**, *37*, 769.
- (78) Sun, J.; Fujita, S.; Bhanage, B. M.; Arai, M. *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 83–87.
- (79) Sun, J.; Fujita, S.; Bhanage, B. M.; Arai, M. *Catal. Today* **2004**, *93-95*, 383–388.
- (80) Wang, Y.; Sun, J.; Xiang, D.; Wang, L.; Sun, J.; Xiao, F.-S. *Catal. Letters* **2009**, *129*, 437–443.
- (81) Xiang, D.; Liu, X.; Sun, J.; Xiao, F.-S.; Sun, J. *Catal. Today* **2009**, *148*, 383–388.
- (82) Astruc, D. In *Nanoparticles and Catalysis*; Astruc, D., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2008; pp. 1–38.
- (83) Ma, Z.; Dai, S. *Nano Res.* **2010**, *4*, 3–32.
- (84) Ishida, T.; Haruta, M. *Angew. Chemie* **2007**, *46*, 7154–6.
- (85) Shi, F.; Zhang, Q.; Ma, Y.; He, Y.; Deng, Y. *J. American Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4182–4183.
- (86) Xiang, D.; Liu, X.; Sun, J.; Xiao, F.-S.; Sun, J. *Catal. Today* **2009**, *148*, 383–388.
- (87) Sinha, A. K.; Seelan, S.; Tsubota, S.; Haruta, M. *Top. Catal.* **2004**, *29*, 95–102.
- (88) Patil, N. S.; Jha, R.; Uphade, B. S.; Bhargava, S. K.; Choudhary, V. R. *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, *275*, 87–93.
- (89) Jin, Y.; Wang, P.; Yin, D.; Liu, J.; Qiu, H.; Yu, N. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *111*, 569–576.

- (90) Patil, N. S.; Uphade, B. S.; Jana, P.; Sonawane, R. S.; Bhargava, S. K.; Choudhary, V. R. *Catal. Letters* **2004**, *94*, 89–93.
- (91) Haba, O.; Itabashi, H. *Polym. J.* **2013**, *46*, 89–93.
- (92) He, F.; Wang, Y.-P.; Liu, G.; Jia, H.-L.; Feng, J.; Zhuo, R.-X. *Polymer (Guildf)*. **2008**, *49*, 1185–1190.
- (93) Shi, F.; Zhang, Q.; Ma, Y.; He, Y.; Deng, Y. *J. Ammerican Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4182–4183.
- (94) Chi, Y.-S.; Lin, H.-P.; Mou, C.-Y. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *284*, 199–206.
- (95) Lü, G.; Ji, D.; Qian, G.; Qi, Y.; Wang, X.; Suo, J. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *280*, 175–180.
- (96) Thi, L. E.; Nam, H.; Dat, V. U. T.; Thi, N.; Loan, T.; Roduner, E. *J. Chem.* **2010**, *48*, 149–153.
- (97) Tsunoyama, H.; Sakurai, H.; Negishi, Y.; Tsukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9374–5.
- (98) Choudhary, V. R.; Dumbre, D. K. *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1677–1687.