

Estudio preliminar de la preparación de carbonatos cíclicos por cicloadición del epóxido de limoneno con CO₂ empleando TiO₂, MOF (UiO-67-bpydc MIL-125-NH₂), MCM-41 con basicidad tipo Lewis

Luis Efrén Díaz Pinzón

Trabajo de Grado para Optar al Título de Químico

Director

Fernando Martínez Ortega

Doctor en Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2023

Agradecimientos

Al Dr. Fernando Martínez, por su apoyo, consejos y enseñanzas que hicieron posible la realización de este trabajo de investigación.

A mis compañeros de fotocátalisis del CICAT, en especial a Julián, Mafe y Danna, por su valiosa colaboración y consejos durante nuestras investigaciones.

En especial a la magister en química Laura Valdivieso, por todo su apoyo incondicional, paciencia, dedicación y colaboración en la finalización de este proyecto, le agradezco de todo corazón.

A mi familia, padres y hermanos, a quienes agradezco por su amor incondicional, apoyo constante por sus consejos en cada una de mis decisiones durante este proyecto.

A los laboratorios de rayos X y resonancia magnética nuclear del PTG-UIS por su colaboración y disposición para el análisis de muestras.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	12
1. Objetivos	15
1.1 Objetivo General	15
1.2 Objetivos Específicos.....	15
2. Marco Teórico	16
2.1 Problemática mundial de CO ₂	16
2.2 Carbonatos cíclicos	18
2.3 Obtención de carbonatos cíclicos mediante la cicloadición del CO ₂ al epóxido	18
2.4 Catalizadores utilizados en la obtención de carbonatos cíclicos	20
2.4.1. Redes organometálicas (MOFs).....	22
2.4.2 Materiales mesoporosos (MCM-41 y TiO ₂)	23
2.5 Limoneno y su epóxido.....	25
3. Parte Experimental	28
3.1 ETAPA 1: Síntesis de los catalizadores heterogéneos UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc, MIL-125-NH ₂ , MCM-41-bpydc, TiO ₂ -PPD, TiO ₂ -bpydc.....	28
3.1.1. Reactivos.....	28
3.1.2 Síntesis de UiO-67 (Zr/Ti)- (bpdc-bpydc)	28
3.1.2.1 Preparación de la MOFs tipo UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc).	29
3.1.2.2 Intercambio post-sintético de Ti por Zr en las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) preparadas.....	29
3.1.3 Síntesis de la MIL-125-NH ₂	30

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

3.1.4 Síntesis de TiO ₂ -PPD.....	30
3.1.5 Síntesis de MCM-41-Bpydc	30
3.1.5.1 Reacción de trimetilsililación de MCM-41 con HDMS.	31
3.1.5.2 Anclaje de la bipyridina a la MCM-41.	31
3.1.6 Síntesis de TiO ₂ -bpydc	31
3.1.6.1. Reacción de trimetilsililación de TiO ₂ con HDMS.....	32
3.1.6.2 Anclaje del ácido 2,2-bipyridina,4,4-dicarboxílico al TiO ₂ sililado.....	32
3.2 ETAPA 2: Caracterización de los catalizadores heterogéneos básicos.	32
3.2.1 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)	32
3.2.2 Difracción de Rayos X (XRD).....	32
3.2.3 Adsorción/desorción N ₂	33
3.3 ETAPA 3: Determinación de sitios básicos mediante la adsorción del CO ₂	33
3.4 ETAPA 4: Evaluación catalítica en la reacción de cicloadición de CO ₂ al epóxido de limoneno	34
3.4.1 Pruebas preliminares en la reacción de cicloadición de CO ₂ con el epóxido de estireno....	34
3.4.2 Reacción de cicloadición de CO ₂ al epóxido de limoneno	36
4. Resultados y discusión	37
4.1 Caracterización de los catalizadores heterogéneos básicos	37
4.1.1 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)	37
4.1.2 Difracción de rayos X (XRD)	42
4.1.3 Adsorción/desorción de N ₂	46
4.2 Determinación de sitios básicos mediante la adsorción del CO ₂	51

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

4.3 Evaluación catalítica en la reacción de cicloadición de CO ₂ al epóxido de limoneno.....	54
4.3.1 Pruebas preliminares	55
4.3.2 Reacción de cicloadición de CO ₂ al epóxido de limoneno	65
5. Conclusiones	71
6. Recomendaciones	72
Referencias Bibliográficas.....	73
Anexos	88

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. <i>Emisiones y proyecciones del CO₂ por regiones.</i>	16
Figura 2. <i>A) Esquema de la estructura general de las MOF. B) Estructura de la MOF tipo UiO-67.</i>	22
Figura 3. <i>Estructura MCM-41 (Ángeles Beltrán et al., 2003).</i>	24
Figura 4. <i>Reactor Parr para sistema de alta presión.</i>	35
Figura 5. <i>Espectros IR obtenidos en la síntesis de los 5 catalizadores heterogéneos básicos en la etapa 1. a) MOFs UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc, MIL-125-NH₂ b) MCM-41-bpydc, c) TiO₂-bpydc, d) TiO₂-PPD.</i>	37
Figura 6. <i>Difractogramas obtenidos para los catalizadores heterogéneos sintetizados. a) MOFs UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc, b) MIL-125-NH₂ c) MCM-41 (rojo) y MCM-41-bpydc (azul), d) TiO₂-bpydc e) TiO₂-PPD.</i>	43
Figura 7. <i>a) Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC. Adaptado de Zhang et al (2016). b) Tipos de ciclos de histéresis según la IUPAC. Adaptado de Zhang et al (2016).</i> ...	47
Figura 8. <i>Isotermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K los catalizadores obtenidos en la etapa 1.</i>	48
Figura 9. <i>Distribución de tamaño de poro de catalizadores heterogéneos básicos.</i>	50
Figura 10. <i>Clasificación de las señales que aparecen en un espectro de TPD con relación a la temperatura.</i>	51

Figura 11. <i>Deconvolucion de curvas de desorción de CO₂ de catalizadores heterogéneos. A) MOFs UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc, b) MIL-125-NH₂, c) MCM-41-bpydc, d) TiO₂-bpydc e) TiO₂- PPD.</i>	52
Figura 12. <i>Mecanismo general para la obtención de carbonatos cíclicos a partir de la cicloadición de CO₂ con epóxidos usando catalizadores heterogéneos.</i>	54
Figura 13. <i>Moléculas estudiadas. A) epóxido de estireno, b) epóxido de limoneno.</i>	55
Figura 14. <i>Propuesta de mecanismo de reacción de la cicloadición de CO₂ a epóxidos con usando un catalizador con pares acido base (A: sitio acido, B: sitio básico) (Beyzavi et al., 2015)</i>	56
Figura 15. <i>Esquema de reordenamiento de epóxidos terminales (reacción de Meinwald).</i>	58
Figura 16. <i>Reordenamiento del epóxido de estireno mediante catálisis acida. (Terfassa et al., 2017)</i>	59
Figura 17. <i>Mecanismo de reordenamiento mediado por bases orgánicas.</i>	60
Figura 18. <i>Mecanismo de reacción de MCM-41-Imi con epóxido en ausencia de CO₂: El papel de la molécula de agua en la formación del subproducto. (Adam et al., 2014)</i>	60
Figura 19. <i>Mecanismo de apertura del anillo del epóxido en condiciones de catálisis ácida. ...</i>	61
Figura 20. <i>Mecanismo de la síntesis de carbonato cíclico catalizada por haluros de amonio. El catión (NBu₄) se eliminó para mayor claridad. (Cokoja et al., 2015).</i>	62
Figura 21. <i>Mecanismo para la cicloadición de SO y CO₂ utilizando el sistema 1S/TBAB. (Senthilkumar et al., 2018).</i>	64
Figura 22. <i>Representación esquemática de las transformaciones catalizadas por ácido del óxido de limoneno. (Löser et al., 2020)</i>	67
Figura 23. <i>Reactividad de los óxidos de cis- y trans-1,2-limoneno en la carbonatación.</i>	68

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Alimentos obtenidos por extracción con fluidos supercríticos. (Z. Zhang et al., 2020)	17
Tabla 2. Bandas vibraciones observadas en el IR para los catalizadores heterogéneos básicos sintetizadas en la etapa 1.....	40
Tabla 3. Cálculo de la posición 2θ e índices de Miller para los catalizadores heterogéneos sintetizados en la etapa 1.....	44
Tabla 4. Grupo puntual, espacial, Parámetros de celda, volumen de celda y Rwp obtenido para los catalizadores heterogéneos sintetizados en la etapa 1.	45
Tabla 5. Valores del área de superficie BET, volumen y diámetro de poro obtenido para los catalizadores heterogéneos sintetizadas.....	50
Tabla 6. Tipos de sitios básicos determinados por TPD presentes en lo catalizadores sintetizados en la etapa 1.....	53
Tabla 7. Conversión y selectividad obtenidos con los catalizadores sintetizados en la etapa 1 para la reacción de cicloadición de CO ₂ al epóxido de estireno a 1 atm de presión.	57
Tabla 8. Conversión y selectividad obtenidos con los catalizadores UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc y MCM-41-bpydc en la reacción de cicloadición de CO ₂ al epóxido de estireno a 1 atm de presión y TBAB.	63
Tabla 9. Conversión y selectividad obtenidos con los catalizadores UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc y MCM-41-bpydc en la reacción de cicloadición de CO ₂ al epóxido de estireno a 6 atm de presión, con y sin TBAB.	65

Tabla 10. *Conversión y selectividad obtenidas de la reacción de cicloadición de CO₂ al epóxido de limoneno.* 66

Tabla 11. *Conversión de los óxidos de cis- y trans-1,2-limoneno en la reacción de cicloadición.*
..... 69

Resumen

Título: Estudio preliminar de la preparación de carbonatos cíclicos por cicloadición del epóxido de limoneno con CO₂ empleando TiO₂, MOF (UiO-67-bpydc MIL-125-NH₂), MCM-41 con basicidad tipo Lewis.

Autor: Luis Efred Diaz Pinzón **

Palabras Clave: Catalizadores heterogéneos, fijación química de CO₂, dióxido de carbono, carbonatos cíclicos, epóxidos.

Descripción:

La captura y utilización selectiva de carbono como materia prima para sintetizar productos químicos y combustibles de valor añadido es un paso prometedor hacia la reducción de la concentración de CO₂ atmosférico y la obtención de productos químicos de alto valor. La reacción de cicloadición de CO₂ a epóxidos para la formación de carbonatos cíclicos es una opción interesante en la fijación de CO₂. A escala industrial los epóxidos usados se derivan principalmente de materias primas petroquímicas, sin embargo, en la actualidad se busca obtener sustratos biorenovables utilizados en la industria como el epóxido de limoneno el cual es extraído de residuos de biomasa, como cáscaras de naranja o de limón. Entre las diversas clases de catalizadores estudiados para la cicloadición de CO₂ a carbonatos cíclicos encontramos las redes organometálicas (MOFs), considerados materiales catalíticos prometedores debido a sus propiedades topológicas y estructuras que pueden diseñarse mediante la elección de los nodos metálicos y diferentes ligandos orgánicos. De igual forma los materiales mesoporosos como el (TiO₂) y el MCM-41 resultan ser bastantes llamativos por la facilidad para prepararlos y su uso como soporte para la inmovilización de una alta densidad de funcionalidades ácido de Lewis (LA) y básico de Lewis (LB) CO₂-fílicas de metales, compuestos orgánicos y catalizadores homogéneos proporcionando facilidades técnicas relacionadas con estabilidad, separación, y reutilización de los catalizadores. Con base a esto los catalizadores UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc y MCM-41-bpydc mostraron una conversión de 98,05 % y 94,81% para el epóxido de estireno con una selectividad de 3,51 % y 2,52 % respectivamente para nuestro producto de interés bajo las condiciones de 6 atm de presión, 100 °C de temperatura y 6 horas de reacción sin co-catalizador mostrando el efecto sinérgico de los sitios básico de Lewis para la activación del CO₂ y el soporte suministrando sitios ácido de Lewis para la activación del epóxido.

*Trabajo de Grado

*Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Fernando Martínez O., Dr.

Abstract

Title: Preliminary study of the preparation of cyclic carbonates by cycloaddition of limonene epoxide with CO₂ using TiO₂, MOF (UiO-67-bpydc MIL-125-NH₂), MCM-41 with Lewis-type basicity.

Author(s): Luis Efrén Díaz Pinzón

Key Words: Heterogeneous catalysts, chemical fixation of CO₂, carbon dioxide, cyclic carbonates, epoxides.

Description: Selective carbon capture and utilisation as a feedstock for synthesising value-added chemicals and fuels is a promising step towards reducing atmospheric CO₂ concentration and obtaining high-value chemicals. The cycloaddition reaction of CO₂ to epoxides for the formation of cyclic carbonates is an interesting option in CO₂ fixation. On an industrial scale, the most commonly used epoxides are mainly derived from petrochemical feedstocks, however, nowadays, biorenewable substrates used in industry such as limonene epoxide, which is extracted from biomass waste, such as orange or lemon peel (1), are being sought. Among the various classes of catalysts studied for CO₂ cycloaddition to cyclic carbonates are organometallic networks (MOFs), which are considered promising catalytic materials due to their topological properties and structures that can be designed by choosing metal nodes and different organic ligands (2). Likewise, mesoporous materials such as (TiO₂) and MCM-41 are quite striking for their ease of preparation and their use as support for the immobilisation of a high density of Lewis acid (LA) and Lewis basic (LB) CO₂-philic functionalities of metals, organic compounds and homogeneous catalysts providing technical facilities related to stability, separation, and reusability of the catalysts (3). Based on this, the catalysts UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc and MCM-41-bpydc showed a conversion of 98.05 % and 94.81 % for styrene epoxide with a selectivity of 3.51 % and 2.52 % respectively for our product of interest under the conditions of 6 atm pressure, 100 °C temperature and 6 hours of reaction without co-catalyst showing the synergistic effect of the Lewis basic sites for CO₂ activation and the support providing Lewis acid sites for epoxide activation.

*Undergraduate work

*Faculty of Science. School of Chemistry. Director: Fernando Martínez O., Dr.

Introducción

El efecto invernadero es un fenómeno que ocurre en la atmósfera de forma natural, resultado de la presencia de gases como CO₂, vapor de agua y metano, manteniendo un balance en la energía del planeta (Aresta et al., 2018). Las emisiones antropogénicas de CO₂ a la atmósfera han generado una preocupación por su impacto medioambiental; su mitigación se ha visto retardada debido a su acumulación en la atmósfera, generando un aumento en la temperatura promedio del planeta (Peters et al., 2020). Las variantes por mitigar las emisiones de CO₂ son necesarias, planteándose como una alternativa su uso como bloque de construcción para productos químicos y materiales o como fuente de carbono para combustibles (Z. Zhang et al., 2020).

La reacción de cicloadición de CO₂ a epóxidos para la formación de carbonatos cíclicos (CC) es una opción en la fijación de CO₂ (Appaturi & Adam, 2013). A escala industrial los epóxidos más usados son los epóxidos de etileno y propileno que se derivan principalmente de materias primas petroquímicas, por tanto el uso del epóxido de limoneno, sintetizado mediante la epoxidación de residuos de biomasa de limoneno, como cáscaras de naranja o de limón (Bähr et al., 2012), es una alternativa como posibles sustratos biorenovables en lugar de utilizar epóxidos derivados del petróleo como materia prima, considerando que la producción de derivados cítricos de naranja deja alrededor de 13 millones de toneladas de cáscara a nivel mundial, y que solo se utilizan 2 a 3 toneladas de estos residuos para la producción de limoneno (Ciriminna et al., 2014).

La síntesis de CC a partir del epóxido de limoneno es de gran interés ya que puede utilizarse como monómero para la producción de polímeros de base biológica como los poliuretanos sin isocianato (NIPU) (Durkin et al., 2019; Kernbichl & Rieger, 2020). Asimismo, los carbonatos

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

cíclicos se utilizan cada vez más como productos intermedios para la preparación de otros productos útiles, entre ellos el carbonato de etileno utilizado en la producción de etilenglicol (Z. Han et al., 2012).

En los últimos años la demanda de CC ha aumentado drásticamente debido a sus aplicaciones en las baterías de iones de litio de los equipos electrónicos como celulares, computadores, vehículos electrónicos, entre otros (Marciniak et al., 2020). Es por lo que, los carbonatos son considerados sustitutos prometedores del fosgeno (considerado como tóxico y venenoso), el cual es usado en la producción de policarbonatos y poliuretanos (North et al., 2010).

Los catalizadores heterogéneos modificados con grupos básicos aumentan la cantidad de sitios nucleofílicos para la conversión de CO₂ en carbonatos cíclicos (Appaturi et al., 2021). En principio, la presencia de un número apropiado de sitios básicos y un aumento en el área superficial en el catalizador favorecerá a que ocurra la reacción a presiones y temperaturas moderadas, así como también en un aumento del rendimiento de la reacción (Shaikh et al., 2018). Estudios teóricos y experimentales (Ahmed & Sakthivel, 2017; D. Liu et al., 2019; Yamazaki et al., 2018) han demostrado que la incorporación de sitios donantes de nitrógeno accesibles, como aminas, el imidazol, la piridina, bipyridinas, fenilendiaminas, el tetrazol o el triazol en los MOFs o sólidos soportados puede influir drásticamente en la capacidad de sorción de CO₂ y en la selectividad debido a las interacciones dipolo-cuadrupolo entre la molécula de CO₂ y el sitio de nitrógeno accesible (P. Z. Li et al., 2014).

De las ventajas más relevantes de los catalizadores heterogéneos se encuentra su estabilidad, bajo costo para la separación del producto y además son reutilizables (J. Zhu et al., 2018). Entre ellos se encuentran las redes organometálicas (MOFs), considerados materiales

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

catalíticos prometedores debido a sus propiedades morfológicas y estructurales, las cuales pueden modificarse mediante la elección de los nodos metálicos y diferentes ligandos orgánicos (C. Liu et al., 2020). Los materiales mesoporosos como el óxido de Ti (TiO₂) y el MCM-41 resultan ser bastante llamativos por la facilidad para prepararlos y su uso como soporte para la inmovilización de una alta densidad de funcionalidades ácido de Lewis (LA) y básico de Lewis (LB) CO₂-fílicas de metales, compuestos orgánicos y catalizadores homogéneos proporcionando facilidades técnicas relacionadas con estabilidad, separación, manipulación y la reutilización de los catalizadores (Laugel et al., 2014).

Con el fin de contribuir en la investigación sobre el diseño de catalizadores para la fijación de CO₂, en el presente trabajo se llevó a cabo la obtención de 5 catalizadores heterogéneos, modificados con grupos básicos tipo amino, como los TiO₂, las MOFs (UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc, MIL-125-NH₂) y MCM-41 para posteriormente evaluar su actividad catalítica en la cicloadición de CO₂ con el epóxido de estireno y limoneno, estudiando adicionalmente el efecto de la presión del gas sobre el rendimiento del catalizador.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Evaluar la cicloadición del CO₂ al epóxido de limoneno con catalizadores con sitios básicos tipo Lewis como UiO-67 (Zr/Ti)- bpydc y MIL-125-NH₂, TiO₂ y MCM-41.

1.2 Objetivos Específicos

- ✓ Evaluar el efecto de la incorporación de grupos básicos tipo amino en los sólidos tipo MOF, TiO₂ y SiO₂ en la reacción de cicloadición del CO₂ con el epóxido de limoneno.
- ✓ Estudiar el efecto de la presión de CO₂ en la cicloadición catalítica del CO₂ al epóxido de limoneno usando sólidos con basicidad tipo Lewis.

2. Marco Teórico

2.1 Problemática mundial de CO₂

Durante las últimas dos décadas, el aumento exponencial de las emisiones de CO₂ a la atmósfera lo han convertido en una amenaza para el medio ambiente, alcanzando una media de 410 ppm (partes por millón) en 2019, siendo uno de los principales contribuyentes al calentamiento global (Goel et al., 2021) estando China e India, los países en desarrollo y potencias, como mayores contribuyentes a este incremento (ver **Figura 1**) (Peters et al., 2020).

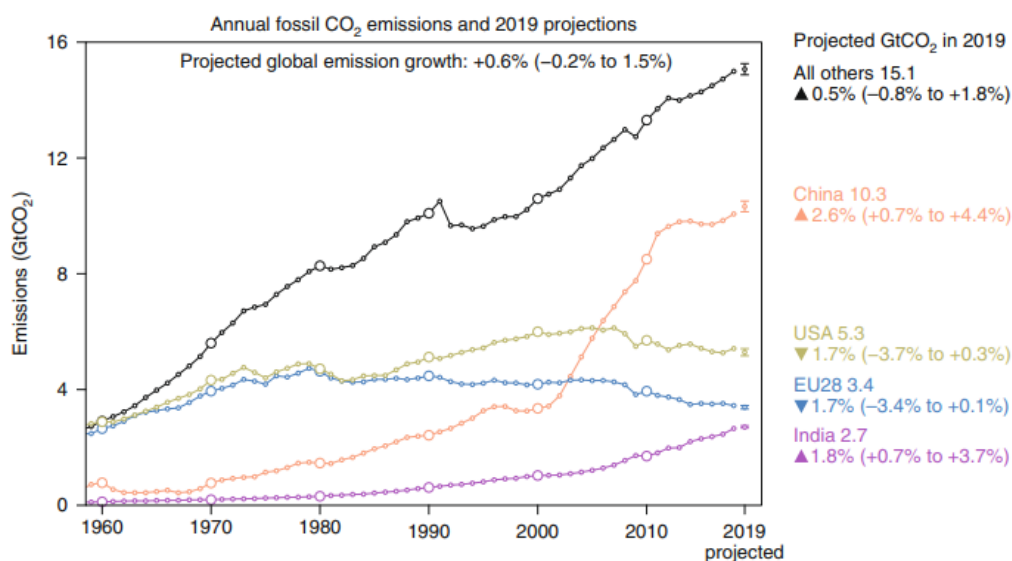


Figura 1. Emisiones y proyecciones del CO₂ por regiones. (Peters et al., 2020).

En busca de alternativas que contribuyan a disminuir las emisiones antropogénicas del CO₂, basados en la importancia tecnológica y científica, se han planteado dos enfoques principales como la utilización directa y la transformación mediante procesos químicos y biológicos. En el primer caso, el uso directo del CO₂ se ha dado en las industrias de alimentos y bebidas carbonatadas, pero su mayor utilidad se da en las industrias del petróleo y el gas basada en la recuperación mejorada de hidrocarburos (Z. Zhang et al., 2020) (Kiatkittipong et al., 2020) (ver

Tabla 1). El segundo enfoque incluye la mineralización, la producción de combustible y productos químicos de valor agregado en el mercado.

Tabla 1. Alimentos obtenidos por extracción con fluidos supercríticos (Z. Zhang et al., 2020).

Alimentos obtenidos por extracción con fluidos supercríticos		
Té /Café descafeinado	Alimentos sin grasa	Cerveza elaborada con extractos de lúpulo
Zumo de naranja aromatizado	Carne / patatas fritas	Patatas fritas rebajadas
Aditivos vitamínicos	Cerveza /vinos desalcoholizados	Arroz vaporizado por CO ₂

Debido a la abundancia del CO₂ en el medio ambiente y a su no toxicidad, se ha ocasionado un interés para su fijación y uso como materia prima renovable y fuente de bloque de construcción para combustibles tipo C1 y síntesis de productos químicos de mayor valor agregado (Kiatkittipong et al., 2020), como en la producción de ácido fórmico, carbonato de dialquilo, dimetilformamida, metanol, urea, o el caso de la reacción Kolbe-Schmitt para la producción de ácidos salicílicos, importante en la industria de los farmacéuticos y la agroindustria. Sin embargo, son pocos los procesos que se han comercializado debido a las limitaciones correspondidas a sus elevados costos, su alta estabilidad termodinámica debido a su bajo calor estándar de formación ($\Delta H_f = -394 \text{ kJ mol}^{-1}$) y la inercia cinética debido a la energía de Gibbs de formación (394 kJ mol^{-1}) que presenta el CO₂ para su activación y fijación (Rehman et al., 2021); por esto, es necesario un gran aporte de energía, catalizadores altamente activos, selectivos y condiciones de reacción óptimas. De esta manera el uso de CO₂ y de compuestos naturales como recursos renovables para la síntesis química es una estrategia importante para reducir la dependencia de las materias primas derivadas del petróleo, y buscando en un futuro industrias químicas sostenibles (Z. Zhang et al., 2020).

2.2 Carbonatos cíclicos

Los carbonatos suelen agruparse en derivados orgánicos e inorgánicos (metálicos) y los carbonatos orgánicos pueden clasificarse además en carbonatos cíclicos, carbonatos acíclicos y policarbonatos. Se ha dedicado mucha investigación a la síntesis de carbonatos orgánicos a partir de CO₂ impulsada por sus posibles implicaciones para la reducción del cambio climático y los beneficios económicos asociados. Los carbonatos cíclicos (CC) son moléculas incoloras, inodoras y biodegradables (Kamphuis et al., 2019) los cuales se utilizan ampliamente como disolventes polares apróticos, aditivos y monómeros para la síntesis de polímeros (North et al., 2010), así como también en materiales electrolíticos como baterías secundarias (baterías de litio), resinas, productos de limpieza, cosméticos y de cuidado personal (Kiatkittipong et al., 2020). De igual forma se han usado como intermedios para la síntesis química fina farmacéutica, biomédica, en aditivos para combustibles (Kiatkittipong et al., 2020), y en la industria agrícola para la obtención de herbicidas y desinfectantes (Marciniak et al., 2020).

2.3 Obtención de carbonatos cíclicos mediante la cicloadición del CO₂ al epóxido

La síntesis de CC mediante la cicloadición de CO₂ a epóxidos está fuertemente influenciada por las condiciones de reacción (Rehman et al., 2021). Para lograr una alta eficiencia de cualquier sistema catalítico se busca el máximo contacto entre todos los componentes de la mezcla de reacción bajo ciertas condiciones (Rehman, Gunam Resul, et al., 2019). Por ejemplo, la síntesis de estos sin disolventes, catalizada por un complejo metálico en combinación con un aditivo nucleófilo requiere una mezcla uniforme de todos los componentes para obtener un alto rendimiento catalítico (Panza et al., 2021).

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

La velocidad de la cicloadición catalítica del CO₂ a los epóxidos aumenta generalmente con la temperatura debido a una mayor actividad del catalizador, la cual mejora la selectividad hacia los carbonatos cíclicos, siendo estos productos termodinámicamente favorecidos para una reacción entre el epóxido y el CO₂ (Sakakura & Kohno, 2009). Sin embargo, el aumento de la temperatura por encima de un límite puede acelerar reacciones secundarias como la isomerización a cetonas y la hidrólisis a dioles, causando una disminución significativa de la selectividad del producto (Shi et al., 2013).

A bajas presiones de CO₂ (< 50 bar), la inserción de CO₂ se informa como el paso determinante de la velocidad debido a que se requiere una mayor estabilización del anillo abierto del epóxido para aumentar la velocidad de reacción (Rehman, Gunam Resul, et al., 2019). Un aumento en la presión de CO₂ resulta en una mayor velocidad de reacción hasta un cierto límite, el cual al ser superado provoca que el epóxido se disuelva completamente en la fase gaseosa disminuyendo el rendimiento de la reacción. Bajo estas condiciones el epóxido se expande volumétricamente debido a la alta miscibilidad con el CO₂ a alta presión, formando un líquido expandido provocando la disminución en la concentración del sustrato y por tanto la disminución de la velocidad de reacción (Montoya et al., 2015).

Las reacciones catalíticas de cicloadición de epóxidos con CO₂ llevadas a cabo para la obtención de CC han sido implementadas para la captura y conversión del CO₂ buscando la sustitución del fosgeno, considerado como venenoso y tóxico (Sakakura & Kohno, 2009). Esta reacción tiene varias ventajas en el contexto de la química verde y sostenible, ya que utiliza un reactivo renovable, no tóxico y ampliamente disponible como el dióxido de carbono, mostrando una economía atómica del 100 %, ya que todos átomos de los reactivos se transforman en producto,

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

además de llevarse a cabo de forma eficaz sin necesidad de un disolvente. La reacción es termodinámicamente favorable, aprovechando la alta energía libre de los epóxidos para contrarrestar la alta estabilidad termodinámica del CO₂ (Rehman et al., 2021).

Finalmente es importante resaltar el interés que existe por la cicloadición de CO₂ a epóxidos internos di- y tri-sustituidos estéricamente con alta estereoselectividad. Para el caso de los epóxidos internos estos han presentado un especial interés debido a que pueden derivarse de fuentes naturales renovables, como los compuestos olefínicos de base biológica extraídos de terpenos y ácidos grasos insaturados (Langanke et al., 2013), convirtiéndose fácilmente en los epóxidos correspondientes utilizando métodos de epoxidación estándar (Denicourt-Nowicki et al., 2019).

2.4 Catalizadores utilizados en la obtención de carbonatos cíclicos

Para llevar a cabo la obtención de carbonatos cíclicos se ha implementado la reacción de cicloadición de CO₂ utilizando diversos tipos de catalizadores como los organocatalizadores, las sales de amonio, de fosfonio y de imidazolio, los líquidos iónicos y complejos metálicos. Sin embargo, estos presentan una actividad catalítica relativamente baja, ocasionando varias desventajas prácticas, como menor robustez y reciclabilidad, lo que provoca el uso de condiciones de reacción, como temperatura y presión de CO₂, a valores elevados (Martín et al., 2015).

Con el objetivo de estudiar procesos ambientalmente amigables para la síntesis de carbonatos cíclicos, en los últimos 20 años se han reportado importantes investigaciones sobre el desarrollo de catalizadores, tanto homogéneos como heterogéneos (Bobadilla et al., 2015), altamente eficientes bajo condiciones de reacción suaves, recibiendo gran atención el uso de co-

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

catalizadores nucleofílicos debido a su capacidad de actuar en condiciones ambientales (25 °C y 1 bar de presión (CO₂)) (Meléndez et al., 2007).

Específicamente los catalizadores heterogéneos como las redes organometálicas (MOFs), los copolímeros iónicos, los óxidos metálicos y las especies organometálicas o líquidos iónicos (IL) soportadas, han ganado mucha atención para la obtención de los carbonatos, ofreciendo ventajas sustanciales, como su fácil separación y reutilización, evitando así el uso extensivo de disolventes que intervienen en los procesos posteriores (Marciniak et al., 2020).

Para llevar a cabo las reacciones de cicloadición se ha demostrado la importancia que tiene la presencia de pares ácido-base de Lewis en los catalizadores, la cual es esencial para así aumentar los sitios nucleofílicos y de ese modo provocar la conversión del CO₂ formando los carbonatos cíclicos, a causa de una mayor actividad del epóxido (X. Wang et al., 2021).

Debido a la electrofilia del CO₂ y a la débil basicidad de los epóxidos, los sitios activos catalíticos para la formación de carbonatos cíclicos suelen incluir tanto sitios básicos como ácidos (Appaturi & Adam, 2013). Los sitios básicos del catalizador deben tener una buena nucleofilia y capacidad de grupo saliente para que ayude a activar el CO₂ o abrir el anillo del epóxido y finalmente se desplace para permitir la formación del carbonato cíclico, la apertura del anillo por parte del nucleófilo es el paso determinante de la velocidad de la reacción (Rehman, López Fernández, et al., 2019).

Ahora, para lograr una actividad más preferente se suelen combinar los sitios con carácter ácido de Lewis, proporcionados por uno o más centros metálicos, con los sitios con carácter básicos de Lewis proporcionados por sales de amonio cuaternario y de fosfonio o diferentes bases de Lewis. El papel de los sitios ácido de Lewis es interaccionar con el oxígeno del epóxido para

activarlo, y el de los sitios básico de Lewis es proporcionar el nucleófilo, donde según su naturaleza, atacará al epóxido permitiendo la apertura del anillo y posteriormente la inserción del CO₂ en el enlace metal-alcoxilo, o la activación del CO₂ formando un anión carbamato que luego promueve la apertura del anillo del epóxido (Singh Dhankhar et al., 2020).

2.4.1. Redes organometálicas (MOFs)

Las redes organometálicas o MOFs (Metal Organic Framework por sus siglas en inglés) son materiales porosos cristalinos formados por la agrupación de iones metálicos coordinados con ligandos orgánicos (Yoon et al., 2012), (ver **Figura 2**) (Gándara & Gándara, 2012), los cuales actúan como catalizadores heterogéneos prometedores, a presión y temperatura ambiente. El uso de las MOFs tipo UiO-67 han mostrado una buena actividad catalítica para reacciones como la epoxidación de monoterpenos y cicloocteno así como la adición de CO₂ al óxido de estireno (Noh et al., 2018). El comportamiento presentado por estas redes se basa en el efecto electrónico de los grupos -NO₂ (atractor de electrones) y -NH₂ (donador de electrones) presentes en el ligando orgánico de la estructura; Este último se comporta como sitio nucleofílico, activando el CO₂ y mejorando la eficiencia catalítica de la reacción de cicloadición (Konnerth et al., 2020).

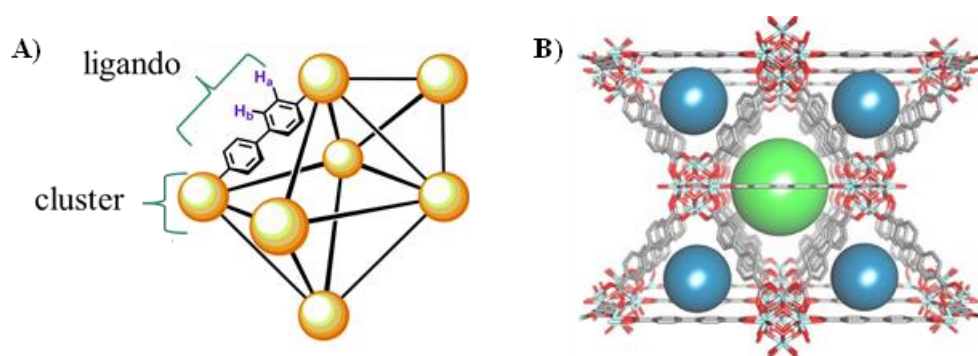


Figura 2. A) Esquema de la estructura general de las MOF. B) Estructura de la MOF tipo UiO-67 (Gándara & Gándara, 2012).

Una de las principales características de estos materiales es su área superficial alta, la cual proporciona más sitios activos catalíticos, los poros bien ordenados, la alta capacidad de adsorción y la posibilidad para cambiar la química de la superficie. La capacidad de estos materiales para capturar CO₂ y transformarlo simultáneamente en carbonatos cíclicos los convierte en una excelente opción como catalizadores para la cicloadición de CO₂ a epóxidos (Hu et al., 2021).

Algunas de las ventajas que presentan las MOFs en comparación con otros materiales de soporte es la distribución homogénea, lo que resulta en una alta selectividad del producto (Wu et al., 2018), así como también la presencia de sitios metálicos activos como ácidos de Lewis, en la combinación de iones metálicos de alta carga positiva, mejorando significativamente la reacción bajo condiciones optimizadas. Además, la presencia de grupos como -NH₂, -OH, y son considerados como sitios de adsorción de alta selectividad del CO₂ (J. Zhu et al., 2018).

2.4.2 Materiales mesoporosos (MCM-41 y TiO₂)

El MCM-41 (Mobil Composition of Matter-41) (ver **Figura 3**) (Amolegbe et al., 2018), es un material ordenado y semicristalino con una disposición de mesoporos unidimensionales en forma de panal de abeja, con una composición química modificable por medio de la adición de cationes metálicos como el titanio, que se incorpora de forma tetraédrica modificando la morfología del material (Ángeles Beltrán et al., 2003).

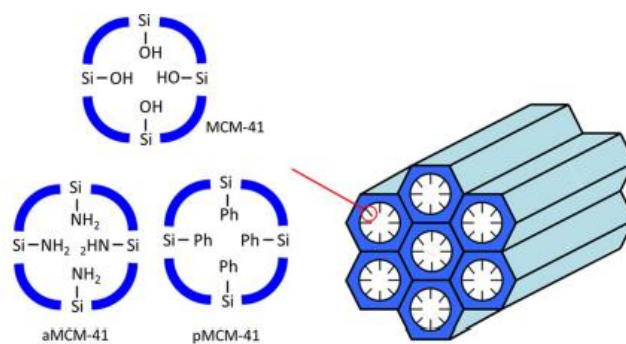


Figura 3. Estructura MCM-41 (Ángeles Beltrán et al., 2003).

Las características para resaltar de este material son el tamaño de sus poros, los cuales pueden variar modificando el surfactante, utilizando compuestos ricos en nitrógeno que contribuyen a la basicidad necesaria para llevar a cabo un sistema de catalizador básico (Costa et al., 2020). En general, los MCM-41 pueden usarse para la adsorción de moléculas orgánicas grandes, en separaciones cromatográficas, como anfitrión para confinar moléculas huésped y arreglos atómicos, así como también en catálisis selectiva (Sánchez-Velandia & Villa, 2019).

Los óxidos metálicos como MgO, CaO, ZrO₂, ZnO, Al₂O₃, TiO₂ y SiO₂ se han probado como catalizadores heterogéneos para la síntesis de carbonatos cíclicos. Tienen la ventaja que pueden sintetizarse fácilmente, separarse de la mezcla de la reacción y mejorar su rendimiento modificando aspectos estructurales como su morfología, o el tamaño de partícula (Laugel et al., 2014). Sin embargo, para lograr altas actividades catalíticas, es de importancia un equilibrio entre los sitios ácidos y básicos del catalizador. Por tanto, se han usado como soporte para la inmovilización de compuestos básicos; la mejora en la actividad catalítica se observa debido al efecto sinérgico de los sitios básicos injertados en los óxidos, con los grupos OH de la superficie

que actúan como sitios ácidos débiles, los cuales forman enlaces de hidrógeno con el átomo de oxígeno del epóxido (Laugel et al., 2014).

Recientemente se han reportado óxidos metálicos funcionalizados con amina, que posee sitios organobásicos en la superficie y grupos metálicos ácidos con el armazón del material, como por ejemplo la incorporación de grupos básicos como la p-fenilendiamina (PPD) en nanopartículas de TiO₂ con una estructura anatasa, permitiendo la sorción y activación del CO₂ (Jiménez-López et al., 2018).

Entre estos catalizadores, el yoduro de pirrolidinopiridinio soportado en sílice (SiO₂-PPI) ha mostrado un excelente rendimiento catalítico para la transformación de varios epóxidos en carbonatos cíclicos en condiciones de reacción suaves; se observó una mejora significativa en la actividad catalítica debido al efecto sinérgico de los grupos Si-OH con los grupos básicos del catalizador (Rehman, Gunam Resul, et al., 2019).

2.5 Limoneno y su epóxido

Los terpenos de origen natural se han identificado como un material de partida clave para la producción de epóxidos de origen biológico. Basada en el número de unidades de isopreno de las que derivan biogenéticamente (regla del isopreno) (Ruzlcka, 1953), el limoneno, junto con el geraniol, el linalól, el mentol y el alcanfor, pertenece a los monoterpenoides (C₁₀), compuestos biológicos volátiles presente en numerosas plantas (Parrino et al., 2018).

Estos compuestos son creados por la ruta del isopreno, donde la condensación cabeza-cola del difosfato de isopentenilo y el difosfato de dimetilalilo producen la forma activada de las

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

unidades de isopreno, el difosfato de geranilo (GPP), el cual es el precursor del limoneno, así como del linalól y del geraniol (Hyatt et al., 2007). Los terpenos son principalmente compuestos cíclicos hidrocarbonados insaturados, con uno o más dobles enlaces C-C. Con más de 80.000 compuestos conocidos, los terpenos representan la mayor clase de productos naturales (Jeroen S. Dickschat, 2019). Entre estos compuestos hidrocarbonados (C₁₀H₁₆), el limoneno ha sido ampliamente estudiado como una posible plataforma química renovable para producir biopolímeros (Byrne et al., 2004).

El limoneno es un terpeno monocíclico insaturado que se extrae principalmente de la piel de los cítricos (90 % en peso) (Pourbafrani et al., 2010). La producción mundial de limoneno en 2013 fue de aproximadamente 70.000 toneladas, que aumenta gradualmente cada año (Ciriminna et al., 2014). En la temporada 2013-2014, alrededor del 40 % de los 51,8 millones de toneladas de producción mundial de naranja se destinó a la producción de zumo de naranja, esto generó unos 13 millones de toneladas de residuos de cáscara de naranja, de los que podrían haberse obtenido 520 mil toneladas de limoneno. Sin embargo, solo se extrajo y se comercializó 70 000 toneladas de dichos residuos en esa temporada, por tanto, la mayor parte de limoneno, la celulosa, la pectina y otros productos valiosos que componen las cáscaras de naranja acaban en vertederos donde se biodegradan lentamente (Ciriminna et al., 2014).

Debido a su abundancia como subproducto de desecho de las cáscaras de la naranja y a su idoneidad para la síntesis orgánica por la presencia de dos dobles enlaces, el limoneno puede utilizarse como sustituto sostenible de los precursores de epóxidos derivados del petróleo sin competir con los cultivos alimentarios. El óxido de limoneno (LO) de origen biológico es un

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

epóxido trisustituido, un epóxido interno unido a la estructura altamente sustituida y voluminosa del limoneno (Bähr et al., 2012).

La síntesis de carbonatos cíclicos a partir de óxido de limoneno, en particular, es de gran interés, ya que puede utilizarse como monómero biorenovable para la producción de polímeros totalmente biobasados, como los poliuretanos sin isocianato (NIPU), que tienen aplicaciones potenciales como materiales termoestables, elastómeros o termoplásticos. El uso de epóxidos de base biológica derivados de recursos renovables como la biomasa residual y el CO₂ puede proporcionar una base sostenible para la futura industria de los polímeros (Y. Zhu et al., 2016).

En la actualidad las reacciones para la obtención de los carbonatos cíclicos usan como sustratos compuestos derivados del petróleo, como el óxido de propileno o de ciclohexeno; se busca como alternativa utilizar moléculas con similitud estructural a las ya estudiadas pero provenientes de productos naturales, como los terpenos. Un ejemplo de ello es el limoneno, monoterpeneo cíclico, el cual se extrae principalmente de la cáscara de la naranja y es el componente mayoritario de su aceite esencial (Z. Zhang et al., 2020). Su abundancia y bajo costo hacen del óxido de limoneno una excelente elección como materia prima biorenovable para la síntesis de carbonatos cíclicos a partir de la cicloadición de CO₂ a epóxidos (Maltby et al., 2020a).

3. Parte Experimental

3.1 ETAPA 1: Síntesis de los catalizadores heterogéneos UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc, MIL-125-NH₂, MCM-41-bpydc, TiO₂-PPD, TiO₂-bpydc.

En la primera etapa se llevó a cabo la síntesis de cinco catalizadores heterogéneos básicos a partir de los soportes (TiO₂, MOFs, y SiO₂) modificándolos con grupos aminos.

3.1.1. *Reactivos*

Cloruro de zirconio (ZrCl₄), ácido fórmico, Complejo tetrahidrofurano de cloruro de titanio TiCl₄•(THF)₂, N,N'-dimetilformamida (DMF), Ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico (bpydc), Ácido 4,4'-bifenildicarboxílico (bpdc), 2-propanol, ácido aminotereftálico (NH₂-H₂bdc), metanol (MeOH), tetrapropilortotitanato (TPOT), tetrabutoxido de titanio, p-fenilendiamina, agua tipo 1, acetona, hidróxido de amonio (NH₄OH), ortosilicato de tetraetilo (TEOS), bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB), benceno seco, oxido de titanio (TiO₂), hexametildisiloxano (HDMS), diclorometano (CH₂Cl₂), acetonitrilo, bromuro de tetrabutilamonio (TBAB), epóxido de estireno, epóxido de limoneno (mezcla 6:4 de isómeros de epóxido trans /cis), productos marca Sigma Aldrich.

3.1.2 *Síntesis de UiO-67 (Zr/Ti)- (bpdc-bpydc)*

Este procedimiento se realizó basado en la referencia (Øien, 2012), con algunas modificaciones.

3.1.2.1 Preparación de la MOFs tipo UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc).

Se agregó 1.08 g de ZrCl₄ a un balón de 250 mL, seguido de 0,109 mL de agua destilada y 180 mL de DMF calentando en baño de arena a 100 °C con agitación magnética (300 rpm) hasta desaparecer turbidez. Posteriormente, se agregó 5,3 mL de ácido fórmico manteniendo la agitación constante y 1,13 g de los ligandos bpdc-bpydc (30:70). La solución se mantiene en agitación hasta eliminar turbidez, y se deja en reacción a 100 °C por 96 h, cerrando parcialmente el balón para evitar que parte del solvente se evapore. Seguido, el sólido obtenido se recupera por centrifugación, y se lava 3 veces con DMF (10 mL cada una) para eliminar el ligando que queda sin reaccionar y consecutivamente 3 veces con 2-propanol para arrastrar el DMF presente en los poros de la red. Finalmente, el polvo se seca en una estufa de aire a 120 °C por 12 h.

3.1.2.2 Intercambio post-sintético de Ti por Zr en las UiO-67 (Zr) (bpdc:bpydc) preparadas.

Para realizar el intercambio del Zr presente en los nodos de la red por Ti, se llevó a cabo según el protocolo reportado en la referencia (Amador et al., 2017). Dentro de una glovebox se pesó 9 mg del complejo TiCl₄•(THF)₂ y agregó a un frasco tipo Schott graduado autoclavable que contiene 5 mL de DMF. Posteriormente, la solución se trasfiere a un autoclave de acero, en el cual se adiciona 50 mg de la MOFs tipo UiO-67 (Zr) bpdc:bpydc (30:70) anteriormente sintetizada y se sonicó por 30 min a temperatura ambiente para garantizar una buena dispersión. La autoclave se lleva a un horno de aire a 120 °C por 6 días, realizando dos agitaciones diarias para mantener la homogeneidad de la solución. El sólido obtenido se recupera por centrifugación y se lava 3 veces con DMF, 3 veces con etanol y 3 veces con éter dietílico (10 mL cada vez) para finalmente ser secado en un horno a 40 °C por 12 h.

3.1.3 Síntesis de la MIL-125-NH₂

Este procedimiento se realizó basado en la referencia (J. Zhu et al., 2018), con algunas modificaciones. Se preparará una mezcla de tetrapropilo ortotitanato (TPOT, 0,6 mL) y NH₂-H₂bdc (0,55 g) en 10 mL de solución mixta 9:1 (v/v) de DMF: MeOH. La suspensión se mezcla durante 30 min y luego se trasfiere a una autoclave de acero inoxidable donde se realizó la reacción por 48 h a 150 °C. Tras enfriar a temperatura ambiente, los polvos amarillos precipitados se centrifugaron a 7000 rpm por 15 min, luego se lavó con DMF para eliminar el exceso de ligando que no reaccionó, y se volvió a lavar con metanol, un solvente más volátil y fácil de separar por calentamiento moderado, para por último secar al vacío a 60 °C por 24 h.

3.1.4 Síntesis de TiO₂-PPD

La síntesis del TiO₂-PPD se llevó a cabo con el protocolo informado (Jiménez-López et al., 2018), bajo algunas modificaciones. Se disolvió 0,08 g de p-fenilendiamina en 35 mL de etanol absoluto y se dejó en agitación a 40 °C por 2 h. Luego se agregó gota a gota 5,00 g de tetrabutóxido de titanio a la solución anterior, manteniendo una agitación constante a temperatura ambiente durante 40 min. Luego, se agregó gota a gota 60 mL de agua tipo 1 manteniéndolo en agitación durante 6 h, transcurrido el tiempo se llevó a la estufa a 90 °C durante 24 h. Finalmente, el sólido obtenido se lavó con 100 mL de acetona, se filtra y se deja en la estufa a 90 °C por 6 h.

3.1.5 Síntesis de MCM-41-Bpydc

Este procedimiento se realizó basado en la referencia (Sánchez-Velandia & Villa, 2019). A 370 mL de agua desionizada se agregó 6,80 g de bromuro de cetil trimetil amonio (CTAB) y 30

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

mL de hidróxido de amonio (NH₄OH) bajo agitación constante (450 rpm) durante 1 h hasta disolución total. Luego se agregó 30 g de ortosilicato de tetraetilo (TEOS) bajo atmósfera inerte de nitrógeno y agitación constante (1 h, 450 rpm y 298 K). El sólido se lavó dos veces con agua desionizada y luego se secó a 100 °C por 24 h. Por último, se eliminó la plantilla por calcinación a 550 °C durante 5 h.

3.1.5.1 Reacción de trimetilsililación de MCM-41 con HDMS.

Para esta síntesis se basó en el procedimiento reportado por (Y. Wang et al., 2021a). Se pesó 1,000 g de MCM-41, para deshidratarlos a 110 °C con ayuda de un baño de aceite con agitación constante por 24 h; tras enfriar a temperatura ambiente se agregó 1 mL de hexametildisiloxano (HDMS) y 50 mL de benceno, la mezcla se agitó por 24 horas a temperatura ambiente. La disolución se lava con benceno (2 x 25 mL) y se seca al vacío.

3.1.5.2 Anclaje de la bipyridina a la MCM-41.

A 1,000 g de MCM-41 se adicionó 0,122 g del ácido 2,2'-bipyridina-4,4'-dicarboxílico y 50 mL de benceno. La mezcla se dejó reaccionar por 72 horas a temperatura ambiente, luego se lavó 3 veces con 40 mL de benceno y se seca al vacío (Y. Wang et al., 2021a).

3.1.6 Síntesis de TiO₂-bpydc

Este procedimiento se realizó basado en la referencia (Yang et al., 2013a), con algunas modificaciones. Se pesó 1,000 g de TiO₂, para deshidratarlos a 110 °C con ayuda de un baño de aceite con agitación constante por 24 h.

3.1.6.1. Reacción de trimetilsililación de TiO₂ con HDMS.

Luego al TiO₂ previamente deshidratado se agregó 1 mL de hexametildisiloxano (HDMS) y 50 mL de benceno, la mezcla se agitó por 24 horas a temperatura ambiente. La disolución se lavó con benceno (2x 25mL) y se secó al vacío (Yang et al., 2013a).

3.1.6.2 Anclaje del ácido 2,2-bipiridina,4,4-dicarboxílico al TiO₂ sililado.

A 1,000 g de MCM-41 se agregó 0,122 g del ácido 2,2'-bipiridina-4,4'-dicarboxílico y 50 mL de benceno. La mezcla se dejó reaccionar por 72 h a temperatura ambiente, luego se lavó 3 veces con 40 mL de benceno y se secó al vacío (Yang et al., 2013a).

3.2 ETAPA 2: Caracterización de los catalizadores heterogéneos básicos.

Los catalizadores básicos fueron caracterizados por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (XRD), y adsorción/desorción de N₂.

3.2.1 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

La identificación de los grupos funcionales presentes en la estructura de los catalizadores básicos se realizó un espectrómetro infrarrojo Termo Scientific-Nicolet iS50T con celda ATR perteneciente al grupo de investigación CICAT, con un rango de medición entre los 400 a los 3500 cm⁻¹.

3.2.2 Difracción de Rayos X (XRD)

Los difractogramas de los catalizadores se tomaron en un difractómetro de Rayos X marca Bruker modelo D8 Advance, ubicado en el Laboratorio de Rayos X de la Universidad Industrial

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

de Santander (UIS), con Geometría DaVinci, radiación Cu-K α ($\lambda= 0.15406$ nm), un detector lineal y rendija de divergencia de 0.6 mm. Las muestras se molturaron y montaron bajo la técnica de llenado frontal en un portamuestras de polimetilmetacrilato (PMMA) para ser medidas en el rango 5 a 90° (2 θ) usando un paso de 0.01526° (2 θ) y escaneo paso a paso de 0.4 s.

3.2.3 Adsorción/desorción N₂

La determinación del área superficial, volumen y tamaño de poro de los catalizadores heterogéneos básicos se realizó mediante construcción de isothermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 K, en un equipo de caracterización de superficie 3FLEXTM de Micromeritics, perteneciente al grupo de investigación CICAT, en un rango de presión relativa (P/P₀) desde 0.0025 hasta 0.95 bajo atmósfera de nitrógeno. Antes del análisis se procedió a la desgasificación de las muestras (alrededor de 0.16 g) bajo un vacío de 6 Pa a 120 °C por 2 h. La determinación de área específica se realizó mediante el método de BET (Brunauer-Emmett-Teller) y la distribución del tamaño de poro y el volumen de poro promedio se determinaron mediante el método de BJH (Brunauer-Joyner-Hallenda).

3.3 ETAPA 3: Determinación de sitios básicos mediante la adsorción del CO₂

La cantidad y la fuerza de los sitios básicos se determinaron por desorción a temperatura programada de dióxido de carbono (TPD-CO₂) en el microreactor CATLAB (Hiden Analytical), acoplado a un espectrómetro de masas perteneciente al grupo de investigación CICAT. Los catalizadores heterogéneos (100 mg) se sometieron a un pretratamiento calentando desde temperatura ambiente hasta 250 °C durante 1 h con una rampa de temperatura de 10 °C/min, usando como gas de arrastre argón (50 cm³/min). Finalizado el pretratamiento térmico, la muestra

se enfrió a temperatura ambiente con circulación de argón. Para llevar a cabo la adsorción de CO₂ se llevó a una temperatura de 100 °C bajo un caudal de 50 cm³/min por 1 h. Enseguida se llevó a cabo la desorción de dióxido de carbono llevando desde una temperatura ambiente hasta 750 °C con una rampa de velocidad de 10°C/min usando como gas de arrastre argón (50 cm³/min).

3.4 ETAPA 4: Evaluación catalítica en la reacción de cicloadición de CO₂ al epóxido de limoneno

El óxido de limoneno (LO) es un epóxido trisustituido, un epóxido interno unido a la estructura altamente sustituida y voluminosa del limoneno. En particular, para los epóxidos internos el impedimento estérico juega un papel importante para determinar la actividad del catalizador, por tanto, se realizaron pruebas preliminares con el epóxido de estireno, un epóxido terminal más reactivo que el epóxido interno del (LO) (Kiatkittipong et al., 2020).

3.4.1 Pruebas preliminares en la reacción de cicloadición de CO₂ con el epóxido de estireno

Las pruebas preliminares de la reacción se llevaron cabo con el epóxido de estireno en un reactor Parr (ver Figura 4) de 50 mL conectado a una fuente de CO₂ presurizada, para cada uno de los catalizadores sintetizados en la etapa 1 (UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc, MIL-125-NH₂, MCM-41-bpydc, TiO₂-PPD, TiO₂-bpydc.) De esta manera se evaluaron los catalizadores y el mejor en cuanto a conversión y selectividad, para la conversión, esta se determinó por RMN a partir de las áreas integradas de un único protón derivado del epóxido de estireno (H_c) antes y después de la reacción (**Anexo 1**). Para la selectividad se determinó por GC-masas a partir de las áreas identificadas en los cromatogramas derivados de los productos obtenidos (**Anexo 2**). Debido a las posibles

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

limitaciones de accesibilidad hacia los sitios básicos por parte del CO₂ a 1 atm de presión, y a estudios teóricos mediante la teoría funcional de la densidad (DFT) donde demostraron que el paso determinante de la velocidad de reacción es la apertura del anillo del epóxido (Marciniak et al., 2020), se decidió usar el co-catalizador bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) identificado en la literatura como promotor eficiente en la apertura del epóxido para los catalizadores escogidos con mejor conversión y selectividad; además se realizaron las pruebas aumentando la presión a 6 atm con y sin el co-catalizador, para evaluar el rendimiento de los catalizadores básicos escogidos.



Figura 4. *Reactor Parr para sistema de alta presión.*

El reactor se cargó con epóxido de estireno (1 mL), catalizador (50 mg), el solvente acetonitrilo (20 mL), se presurizó el reactor con CO₂ a la presión de 1 atm, luego se calentó hasta 100 °C y se ajustó la agitación deseada (300 - 450 rpm) (Rehman, Gunam Resul, et al., 2019).

Después de 6 h de la reacción el catalizador se separó por centrifugación. Los procedimientos experimentales se repitieron para los diferentes 5 catalizadores sintetizados en este trabajo.

3.4.2 Reacción de cicloadición de CO₂ al epóxido de limoneno

El catalizador de mayor conversión y menor formación de productos determinado en las pruebas preliminares a partir de los resultados de RMN y GC-MS, se evaluó en la reacción de cicloadición CO₂ con el epóxido de limoneno en un reactor Parr (ver **Figura 4**).

El reactor se cargó con epóxido de limoneno (1mL), catalizador (50 mg), bromuro de tetrabutilamonio TBAB (10 % mol) y el solvente acetonitrilo (20 mL), se presurizo con CO₂ a la presión de 1 y 6 bar, luego se calentó hasta 100 °C y se ajustó la agitación deseada (300-450 rpm) (Rehman, Gunam Resul, et al., 2019). Después de 6 h de la reacción el catalizador se separó por centrifugación. La conversión del epóxido de limoneno se siguió por resonancia magnética nuclear (RMN), y la selectividad se determinó por medio de la identificación de los productos por GC-MS.

4. Resultados y discusión

4.1 Caracterización de los catalizadores heterogéneos básicos

Una vez obtenidos los catalizadores heterogéneos básicos se procedió a la determinación de sus propiedades estructurales, morfológicas y de composición por medio del uso de las técnicas espectroscópicas de Infrarroja (FT-IR), Difracción de Rayos X (DRX) y Adsorción/desorción N₂.

4.1.1 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

En la

Figura 5 se presentan los espectros FT-IR de los 5 catalizadores heterogéneos básicos, se observa de manera general la presencia de la mayoría de las vibraciones asociadas a los grupos aminos anclados y las vibraciones de los soportes identificadas en la **Tabla 2**.

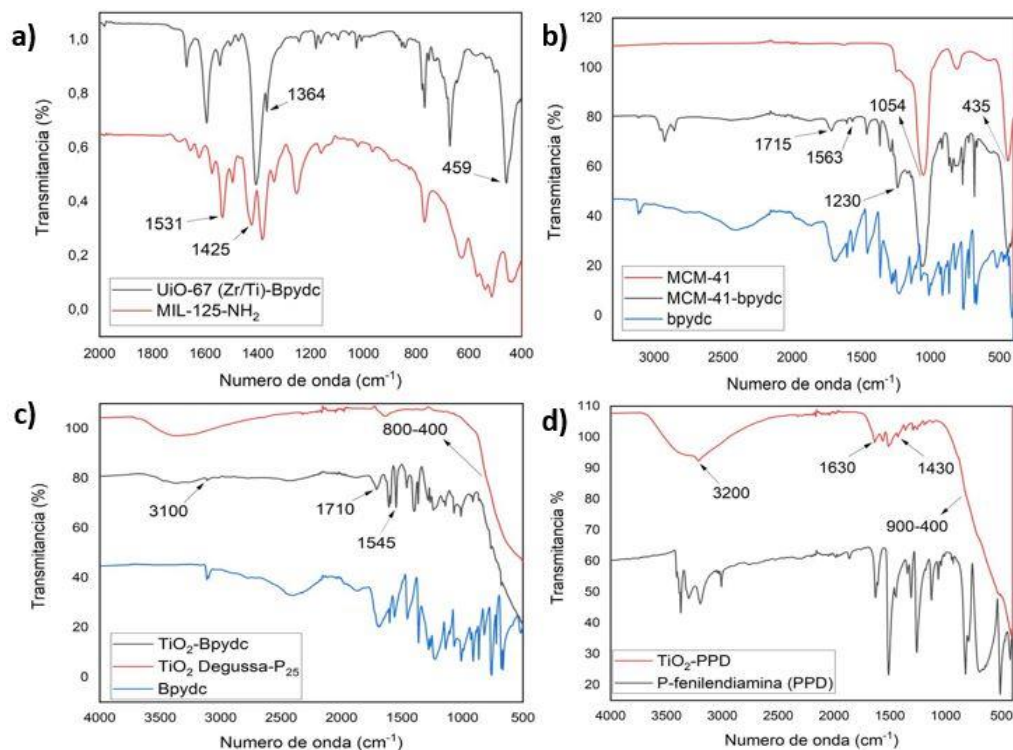


Figura 5. Espectros IR obtenidos en la síntesis de los 5 catalizadores heterogéneos básicos en la etapa 1. a) MOFs UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc, MIL-125-NH₂ b) MCM-41-bpydc, c) TiO₂-bpydc, d)

TiO₂-PPD.

En la

Figura 5a) se observa el espectro FT-IR de la MOF UiO-67(Zr/Ti)-bpydc, las bandas características de la bpydc perteneciente al estiramiento de los enlaces C-N se superponen con la banda C=C la cual aparece a 1364 cm⁻¹ confirmando la presencia del ligando en la red, las bandas en la región entre 700 a 400 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones simétricas, asimétrica y flexión, las bandas 687, 670 y 459 cm⁻¹ corresponden a los enlaces Zr-O, características de la red del MOF (Chavan et al., 2012);(Neves et al., 2015). Finalmente, la banda en 446 cm⁻¹ corresponde a las vibraciones de estiramiento de Ti-O-Ti indicativo del intercambio de Zr por Ti (Amador et al., 2017); (Chavan et al., 2012); (Neves et al., 2015).

La

Figura 5a) muestra el espectro FT-IR de la MOF MIL-125-NH₂. Las señales características para el grupo -NH₂ presentan dos bandas entre 3500-3300 cm⁻¹ que se atribuye a vibración de tensión asimétrica y simétrica del enlace N-H, la banda de flexión N-H a 1531 cm⁻¹ y las vibraciones C-N de las aminas aromáticas a 1425 cm⁻¹. Las señales en el rango de 1300–1600 cm⁻¹ fueron atribuidas al grupo carboxilato, y a 3359 cm⁻¹ a los grupos OH de agua absorbida en la superficie, además del pico de 400-800 cm⁻¹ que pertenece a la absorción de vibraciones de las bandas O-Ti-O (L. Han et al., 2019).

Para la MCM-41 se identifica en el espectro FT-IR una banda alrededor de (3446 cm⁻¹) generada por la vibración de estiramiento del Si-OH de MCM-41 así como también del O-H del

agua adsorbida y el pico de absorción en 1620 cm⁻¹ atribuidos a la vibración de deformación del agua. Los picos en 1054 cm⁻¹ y 806 cm⁻¹ se asignan a la vibración de estiramiento asimétrica y simétrica de Si-O-Si y el pico en 435 cm⁻¹ podría atribuirse a las vibraciones de flexión de Si-O (Y. Wang et al., 2021b). Para la MCM-41-bpydc, los nuevos picos de absorción en 1715 cm⁻¹ y 1563 cm⁻¹ se atribuían a los enlaces C=O y C=N de la amina aromática, respectivamente, lo que indica que la bipyridina se injertó con éxito (Bloch et al., 2010). En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se hace un resumen de las principales señales observadas en el espectro FT-IR.

El espectro FT-IR del sólido TiO₂-bpydc se ilustra en la **Figura 5c**. Se confirma la presencia de los principales grupos funcionales del ligando anclado a la red de TiO₂. Se observa la aparición de los picos 1710 cm⁻¹ y 1545 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento C=O carboxílico y el estiramiento C=N del anillo de la bipyridina anclada, respectivamente. La **Tabla 2** resume las principales bandas de vibración ya mencionadas del ligando bpydc, además se identifica la banda ancha de 400 a 800 cm⁻¹ de la red de óxido de titanio (Ti-O-Ti) (Bloch et al., 2010).

El espectro FT-IR de TiO₂-PPD mostró una banda amplia en 3400 cm⁻¹ de los grupos OH del agua adsorbida. La estructura de la fenilendiamina (PPD) contiene dos grupos NH₂ en posición para. Los picos de vibración correspondientes al estiramiento H-N-H se observaron a 3410 y 3211 cm⁻¹. El pico debido a la flexión C-N-H apareció a 1630 cm⁻¹, las vibraciones de estiramiento C=C en 1563 y 1506 cm⁻¹, el pico de vibración perteneciente al estiramiento C-N se observó a 1430 cm⁻¹, el pico debido a la flexión del enlace C-N-C se observó en 1360 cm⁻¹, las vibraciones de flexión

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

del enlace C-H en el plano en 1290 y 1250 cm⁻¹ (Kumar Trivedi et al., 2015). El pico debido al benceno disustituido en PPD a 831 cm⁻¹, el pico de flexión N-H a 798 cm⁻¹ y la vibración debido a la flexión fuera del plano del C-H a 721 cm⁻¹ se encuentran solapadas por la banda ancha de la red de Ti-O-Ti en 400 a 900 cm⁻¹ (Jiménez-López et al., 2018).

Tabla 2. *Bandas de vibraciones observadas en el IR para los catalizadores heterogéneos básicos sintetizadas en la etapa 1.*

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibraciones
UiO-67(Zr/Ti)-bpydc	
1668	Estiramiento asimétrico O-C=O
1594	Estiramiento asimétrico de C=C
	Vibración de estiramiento C=N
1545	Estiramiento simétrico C=C
1405	Estiramiento simétrico de O-C=O
1364	Estiramiento C=N del ligando bpydc
1095	Estiramiento CH ₃ del solvente
767	Flexión fuera del plano C-H aromático
687	Estiramiento simétrico de Zr-(OC)
670	Estiramiento asimétrico de Zr-(OC)
459	Flexión Ti-O-Ti
MIL-125-NH₂	

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

3476	Estiramiento O-H
3500-3000	Estiramiento simétrico y asimétrico NH ₂
1620	Estiramiento C=O
1574	Estiramiento asimétrico O-C=O
1531	Deformacion N-H
1425	Estiramiento aromático C-N
1383	Estiramiento asimétrico O-C=O
400-800	Flexión Ti-O-Ti
MCM-41-bpydc	
3446	Estiramiento Si-O-Si
3112	Deformación del anillo C-H
1715	Estiramiento C=O carboxílico
1620	Deformación H ₂ O
1605	Estiramiento C=C del anillo
1563	Estiramiento C=N del anillo
1460	Estiramiento C-O
1230	Estiramiento C-O
912	Estiramiento fuera del plano O-H
1054	Estiramiento asimétrico Si-O-Si
806	Estiramiento simétrico Si-O-Si
435	Flexión Si-O
TiO₂-bpydc	

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

3100	Deformación del anillo C-H
1710	Estiramiento C=O carboxílico
1620	Deformación H ₂ O
1610	Estiramiento C=C del anillo
1545	Estiramiento C=N del anillo
1547	Estiramiento C-O
1283	Estiramiento C-O
914	Estiramiento fuera del plano O-H
1140	
1072	Vibración C-H fuera del plano
1012	
800-400	Flexión Ti-O-Ti
TiO₂-PPD	
3400	Estiramiento OH de agua adsorbida en la superficie
3211	Estiramiento H-N-H
1630	Flexión C-N-H
1563	Estiramiento aromático C=C
1506	Estiramiento aromático C=C
1425	Estiramiento C-N
1361	Flexión C-N-C
1294	Deformación en plano C-H

1255	Deformación en plano C-H
900-400	Flexión Ti-O-Ti

4.1.2 Difracción de rayos X (XRD)

Los difractogramas obtenidos de los 5 catalizadores heterogéneos sintetizados se observan en la **Figura 6**, en el cual se presenta, de manera general, picos delgados e intensos característicos de materiales altamente cristalinos. Cada uno de ellos fue analizado y comparado con el reportado en la base de datos cristalográfica mediante el programa EVA y confirmados con la estructura cristalina reportada por el Centro de Datos Cristalográficos de Cambridge (CCDC). La determinación del sistema cristalino, grupo espacial, puntual y parámetros de celda se calculó por medio del programa Topas obteniéndose un error (Rwp) menos al 10 %, límite determinado para establecer el análisis como confiable.

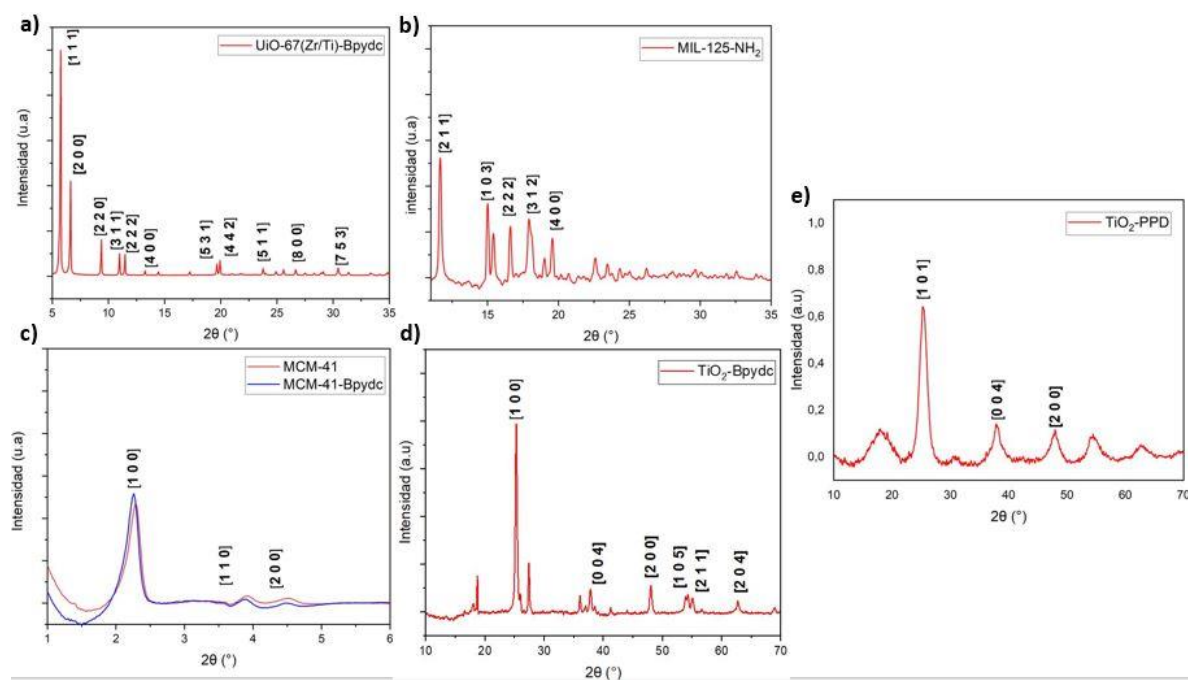


Figura 6. Difractogramas obtenidos para los catalizadores heterogéneos sintetizados. a) MOFs InUiO-67 (Zr/Ti)-bpydc, b) MIL-125-NH₂ c) MCM-41 (rojo) y MCM-41-bpydc (azul), d) TiO₂-bpydc e) TiO₂-PPD.

En la **Figura 6a** se presenta el difractograma correspondiente a la MOF tipo UiO-67 (Zr/Ti)- bpydc el cual presenta señales a ángulos 2θ a 5.75°, 6.63°, 9.37°, 10.9°, 11.4°, 13.2°, 19.65°, 19.93°, 23.76°, 26.67° y 30.45° corresponde a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (531), (449), (511), (800) y (753) (ver **Tabla 3**). La determinación del sistema cristalino realizado corresponde a un grupo puntual Oh, espacial Pn-3m y parámetro de celda a=b=c de 25.11 Å y un Rwp de 4.12 % (ver **Tabla 4**), los cuales coinciden con el reporte de la base de datos de la Universidad de Cambridge para la estructura cristalina de la UiO-67 (Zr) (bpydc) (CCDC) N° 1018032 (Kaposi et al., 2015).

Tabla 3. Cálculo de la posición 2θ e índices de Miller para los catalizadores heterogéneos sintetizados en la etapa 1.

Índices de Miller	Posición 2θ									
	UiO-67(Zr/Ti)bpydc		MIL-125-NH ₂		MCM-41-bpydc		TiO ₂ -bpydc		TiO ₂ -PDD	
	Teórico	Exp	Teórico	Exp	Teórico	Exp	Teórico	Exp	Teórico	exp
101	-	-	-	-	-	-	25,2	25,20	25,30	25,32
004	-	-	-	-	-	-	37,8	37,70	37,80	38,10
200	6,62	6,63	-	-	4,55	4,46	47,9	47,90	48,95	47,97
105	-	-	-	-	-	-	54,0	54,20	-	-
211	-	-	11,60	11,60	-	-	55,1	55,03	-	-
204	-	-	-	-	-	-	62,88	62,70	-	-
311	10,99	10,90	-	-	-	-	-	-	-	-
111	5,73	5,75	-	-	-	-	-	-	-	-

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

220	9,36	9,37	-	-	-	-	-	-	-	-
222	11,47	11,40	16,5	16,6	-	-	-	-	-	-
400	13,25	13,20	19,6	19,5	-	-	-	-	-	-
531	19,64	19,65	-	-	-	-	-	-	-	-
442	19,94	19,93	-	-	-	-	-	-	-	-
511	17,26	23,76	-	-	-	-	-	-	-	-
800	26,66	26,67	-	-	-	-	-	-	-	-
753	30,49	30,45	-	-	-	-	-	-	-	-
103	-	-	15,04	15,01	-	-	-	-	-	-
312	-	-	17,90	17,90	-	-	-	-	-	-
100	-	-	-	-	2,30	2,25	-	-	-	-
110	-	-	-	-	3,95	3,87	-	-	-	-

Tabla 4. Grupo puntual, espacial, parámetros de celda, volumen de celda y Rwp obtenido para los catalizadores heterogéneos sintetizados en la etapa 1.

Catalizador	Datos Reportados					Datos experimentales					
	Grupo puntual	Grupo espacial	Parámetro de celda (Å)		Volumen de celda (Å ³)	Grupo puntual	Grupo espacial	Parámetro de celda (Å)		Volumen de celda (Å ³)	Rwp (%)
			a=b	c				a=b	c		
UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc	O _h	Pn-3m	26,75	26,75	19039	O _h	Pn-3m	25,11	25,11	16608	4,12
MIL-125-NH ₂	D _{4h}	I4/mmm	18,38	18,00	6367	D _{4h}	I4/mmm	17,69	18,18	5683	6,03
MCM-41-bpydc	C _{6v}	P6mm	41,20	47,60	77815	C _{6v}	P6mm	42,98	47,52	74041	9,12
TiO ₂ -bpydc	D _{4h}	I4 ₍₁₎ /amd	3,79	9,45	136	D _{4h}	I4 ₍₁₎ /amd	3,80	9,50	100	3,30
TiO ₂ -PPD	D _{4h}	I4 ₍₁₎ /amd	3,78	9,50	136	D _{4h}	I4 ₍₁₎ /amd	37,77	9,52	110	4,79

El difractograma obtenido para la MOF tipo MIL-125-NH₂ (ver **Figura 6b**) presenta concordancia con el reportado en la base de datos de la Universidad de Cambridge) (cif-file COD

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

Nº 7211159) (Castellanos et al., 2019), el cual muestra picos característicos a 11,6°, 15,01°, 16,6°, 17,9°, 19,5° correspondientes a los planos cristalográficos (211), (103), (222), (312), (400) (ver **Tabla 3**). Los datos calculados corresponden a una celda tetragonal con grupo espacial I4/mmm y parámetros de celda a=b: 17,69 Å y c: 18,18 Å (ver **Tabla 4**).

Para el caso de la red sintetizada MCM-41 y MCM-41-bpydc muestra patrones (ver **Figura 6c**) con picos correspondientes a los planos cristalográficos (100), (110) y (200) de la red hexagonal del MCM-41 mesoporoso (ver **Tabla 3**), los cuales cambiaron gradualmente a ángulos 2θ más bajos y con menor intensidad provocado por la incorporación del 4,4'-dicarboxilato-2,2'-bipiridina en los mesoporos de la MCM-41. Este comportamiento es atribuido a la variación del grosor de la pared, causando una menor dispersión entre la pared del canal de la estructura de silicato y el grupo orgánico anclado en los poros (Yang et al., 2013a), Respecto a la posición de la reflexión (100) esta permaneció igual, demostrándose así que se mantuvo la disposición hexagonal básica de los poros (Yang et al., 2013b). Los datos calculados de la red se observan en la **Tabla 4**, los cuales muestran una similitud con los reportados en la literatura, obteniéndose un porcentaje Rwp confiable.

Respecto al sólido TiO₂-bpydc su difractograma muestra picos intensos a ángulos 2θ de 25,2°, 37,7°, 47,9°, 54,2°, 55,03°, 62,7°, correspondientes a los planos cristalográficos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116) y (311). Este tipo de red presenta una fase anatasa (tetragonal) obteniéndose un grupo espacial I4(1)/amd y parámetros de la celda a=b: 3,79 Å y c: 9,45 Å (ver **Tabla 4**).

Finalmente, el difractograma de la red a TiO₂-PPD (ver **Figura 6d**) presenta señales a 25,32° (101), 38,1° (004) y 47,97 (200), que corresponde a los planos cristalográficos de la fase anatasa

(ver **Tabla 3**). La determinación de los datos cristalográficos exhibe una celda unitaria tetragonal con grupo espacial I4₍₁₎/amd y parámetros de la celda de a=b: 3,78 Å y c: 9,50 Å, como se observa en la **Tabla 4**.

4.1.3 Adsorción/desorción de N₂

Las propiedades texturales de los sólidos se caracterizaron mediante el análisis de isotermas de adsorción/desorción de N₂. La cantidad de gas adsorbido, a temperatura constante, a distintas presiones relativas permite obtener isotermas de adsorción, que según la clasificación de la IUPAC (Y. Zhang et al., 2016) se agrupan en 6 tipos (ver **Figura 7a**). Una vez se ha llegado al punto de saturación las moléculas se desorben a presiones más bajas, en efecto se genera una histéresis, la cual está relacionada con la morfología y tamaño del poro (ver **Figura 7b**) (Y. Zhang et al., 2016). A partir de las isotermas de adsorción es posible calcular el área superficial BET y determinar algunas propiedades texturales de los materiales, como el volumen y diámetro del poro.

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

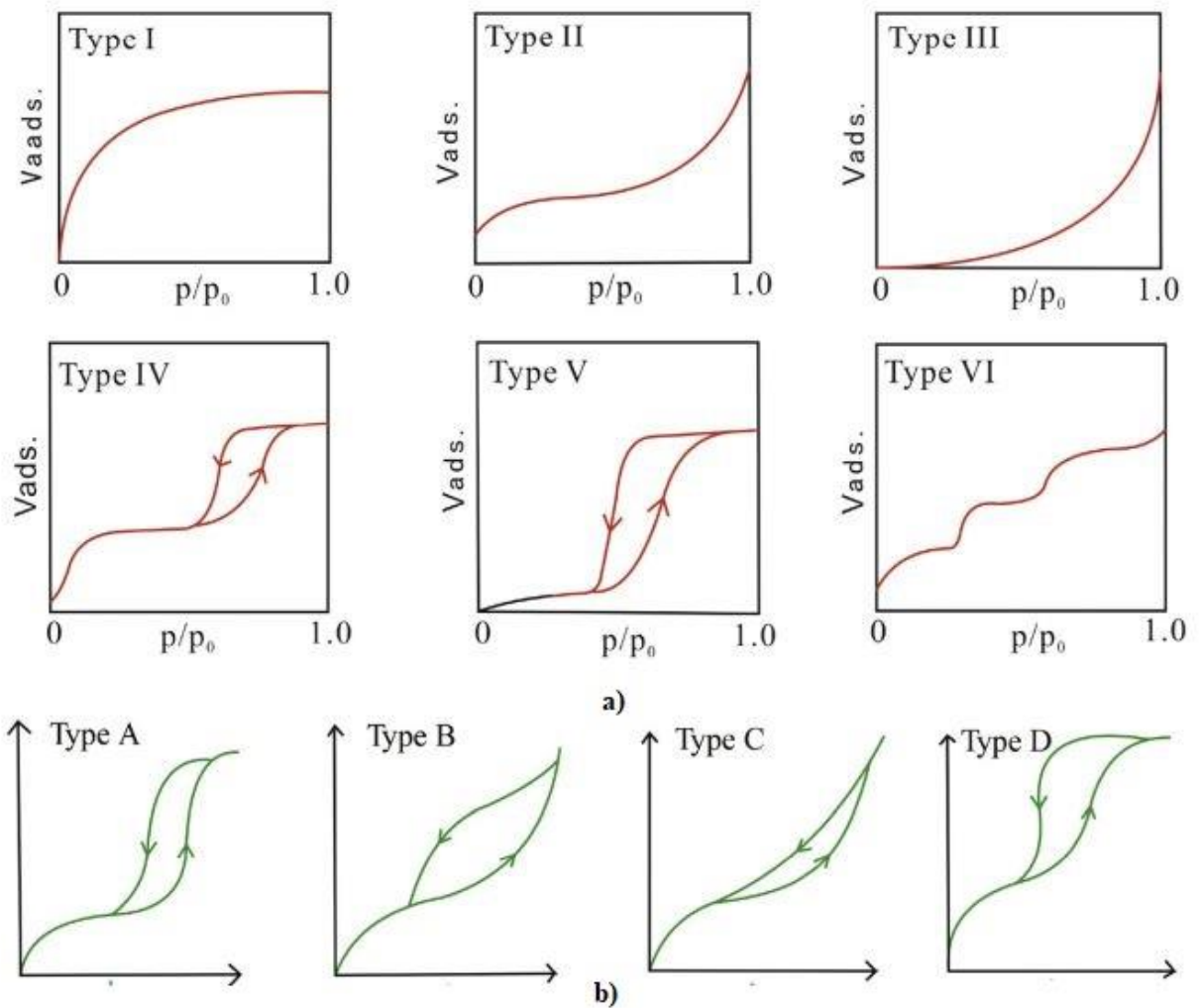
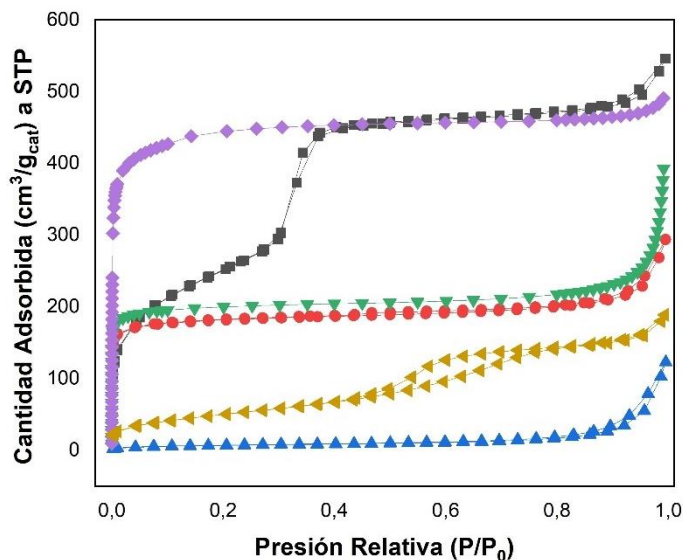


Figura 7. a) Clasificación de las isothermas de adsorción según la IUPAC. Adaptado de Zhang et al. (2016). b) Tipos de ciclos de histéresis según la IUPAC. Adaptado de Zhang et al. (2016).

A partir de la forma de las isothermas de adsorción es posible indagar sobre la porosidad de los sólidos. En la

- MCM-41
- MCM-41-bpydc
- ▲ TiO₂-bpydc
- ▼ MIL-125-NH₂
- ◆ UiO-67 (Zr/Ti)- bpydc
- ◀ TiO₂-PPD

Figura 8 se presentan las isotermas de N₂ a 77 K correspondientes a los 5 catalizadores heterogéneos básicos sintetizados.



de

etapa 1.

Figura 8. Isotermas de adsorción/desorción de N₂ a 77 k los catalizadores obtenidos en la

Para la MOF tipo UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc se observan isotermas tipo I característico de materiales microporosos de acuerdo con la clasificación IUPAC (ver

Figura 8)(Øien, 2012) . El valor del área superficial obtenido fue de 1695 m²/g (ver Tabla) con un volumen de poro de 0,72 cm³/g y diámetro de 0,85 (nm) en concordancia con lo reportado en la literatura.

Las características texturales de la MOF tipo MIL-125-NH₂ se resumen en la **Tabla 5**. El catalizador mostro un isoterma tipo I, observándose una mayor adsorción a bajas presiones debido

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

a la fuerte interacción adsorbente-absorbato proporcionado por la estructura microporosa, lo que concuerda con valores de la literatura previa (Castellanos et al., 2019).

Las isotermas de adsorción de N₂ de los sólidos MCM-41 y MCM-41-bpydc se representan en la

Figura 8, presenta isotermas de tipo IV típicas de materiales mesoporoso, con una histéresis para la MCM-41 tipo A, a presiones relativas de $0,2 \leq P/P_0 \leq 0,5$ característicos de la condensación capilar de materiales mesoporosos uniformes; para el caso de la MCM-41-bpydc el paso de inflexión no es tan agudo como el del MCM-41, la isoterma correspondiente a $P/P_0 < 0,1$ implica una adsorción monocapa de nitrógeno en las paredes de los meseoporos y la sección casi horizontal por encima de $P/P_0 > 0,1$ representa la adsorción multicapa en la superficie exterior de las partículas (Xu et al., 2018). La MCM-41 pura obtuvo un área de 917 m²/g y un volumen de poro 0,92 cm³/g (ver

Figura 8) presentándose una disminución a 558 m²/g y 0,16 cm³/g respectivamente debido al llenado parcial de los poros del soporte, lo que confirma el anclaje de los grupos orgánicos voluminosos en la superficie de los poros (Appaturi & Adam, 2013).

La

Figura 8 muestra el isoterma de adsorción de N₂ del TiO₂-Bpydc característico de un tipo IV, indicando la estructura mesoporosa. El evidente descenso de la curva de desorción indica una histéresis tipo B a presiones relativas de $0,8 \leq P/P_0 \leq 1,0$ entre las dos curvas (ver **Tabla 5**). El TiO₂-bpydc posee una disminución en A_{BET} de 25 m²/g y un aumento en el tamaño de poro a 3,59 nm indicando el anclaje del compuesto orgánico en la red de óxido de titanio al compararlo con el soporte comercial TiO₂ degussa-P25 el cual presenta un A_{BET} de 50 m²/g y tamaño de poro de 2,5 nm (Xi et al., 2020).

En el caso del TiO₂-PPD presenta isotermas de tipo IV con un bucle de histéresis bien desarrollado tipo D a presiones relativas de $0,5 \leq P/P_0 \leq 0,8$ característico de materiales mesoporosos (Jiménez-López et al., 2018). El área superficial BET y las distribuciones de poro, volumen y diámetro se indican en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Valores del área de superficie BET, volumen y diámetro de poro obtenido para los catalizadores heterogéneos sintetizadas

Catalizador	A _{BET} (m ² /g)	Volumen poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
MCM-41	912	0,92	2,82
MCM-41-bpydc	558	0,16	3,60
TiO ₂ -bpydc	25	0,16	3,59
MIL-125-NH ₂	527	0,31	0,62
UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc	1695	0,72	0,85
TiO ₂ -PPD	185	0,30	4,56

TiO ₂ degussa-P25	50	0,08	2,50
------------------------------	----	------	------

Mediante la distribución de tamaño de poro, representada en la **Figura 9** se determinó el diámetro de poro para cada catalizador. Respecto a la nomenclatura de la IUPAC, un material se considera microporoso cuando su tamaño de poro es menor a 2 nm, rango en el que se encuentran las MOF UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc y MIL-125-NH₂, los demás catalizadores evidenciaron un tamaño de poro correspondientes a materiales mesoporosos correspondiente a diámetros entre 2 y 50 nm (Storck et al., 1998).

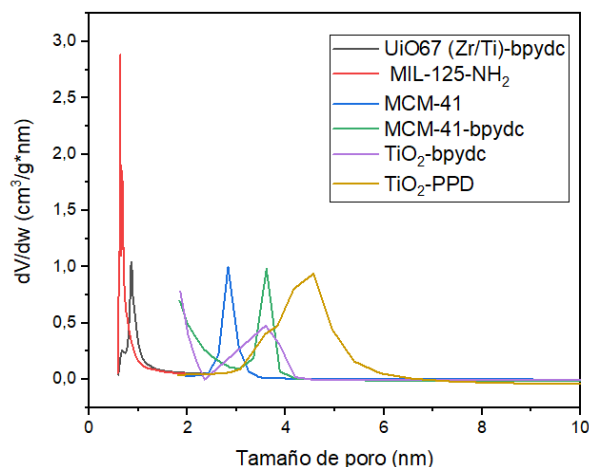


Figura 9. Distribución de tamaño de poro de catalizadores heterogéneos básicos.

4.2 Determinación de sitios básicos mediante la adsorción del CO₂

Con el objetivo de relacionar la información estructural con la basicidad en los catalizadores, se llevó a cabo la desorción a temperatura programada (TPD-CO₂) con el fin de evaluar el tipo y cantidad de sitios básicos en la superficie de los catalizadores. La prueba esencialmente consistió en la adsorción del CO₂ sobre los sólidos sintetizados en la etapa 1 a una determinada temperatura hasta saturación de su superficie, seguido se realizó la desorción del gas absorbido por calentamiento de la muestra bajo condiciones de temperatura programada donde el CO₂ que ha quedado absorbido al sitio básico se libera y es medido por un detector, obteniendo un

espectro de la concentración del gas desorbido en función de la temperatura. El área bajo los picos del TPD es proporcional al número de sitios donde se ha absorbido el CO₂, como se observa en la **Figura 10** (Sánchez Faba et al., 2021).

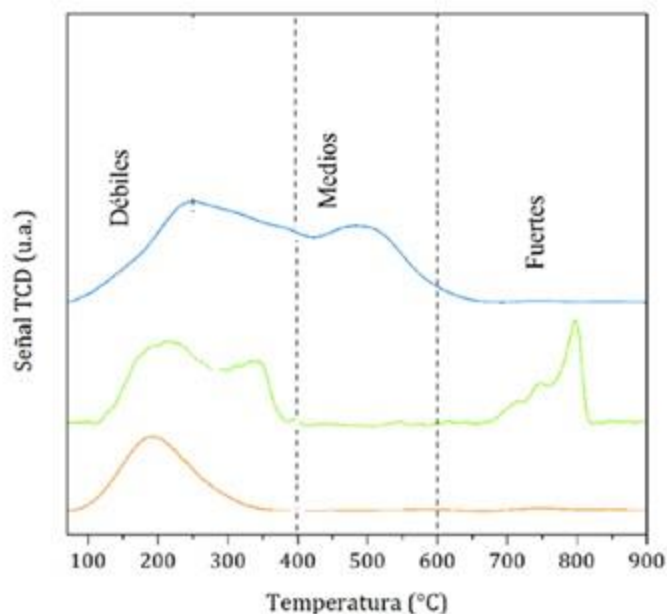


Figura 10. Clasificación de las señales que aparecen en un espectro de TPD con relación a la temperatura (Sánchez Faba et al., 2021).

La fuerza de los sitios básicos de un catalizador está en función de la temperatura a la cual está el máximo de desorción (T_D), por tanto, la temperatura a la cual las especies son desorbidas de la superficie de un sólido calentado refleja la fuerza del enlace superficial. A mayor temperatura el enlace es más fuerte, clasificándose, así como sitios débiles con $T_D < 400$ °C, sitios medios a T_D entre 400 y 600 °C y sitios fuertes con T_D entre 600-800 °C (Aramendía et al., 2004)

Por medio del programa ORIGIN se realizó la deconvolución de los perfiles de TPD de CO₂ de los sólidos sintetizados en la etapa 1 (ver **Figura 11**); se identificó el tipo de sitios básicos de diferente fuerza registrados en la **Tabla 6**. La cantidad de los sitios se puede determinar a partir

del porcentaje con el que contribuyen cada una de estas curvas en el área. Por tanto, la cuantificación de los sitios básicos se realizó basado en la integración del área bajo la curva de los TPD obtenidos empleando el programa ORIGIN.

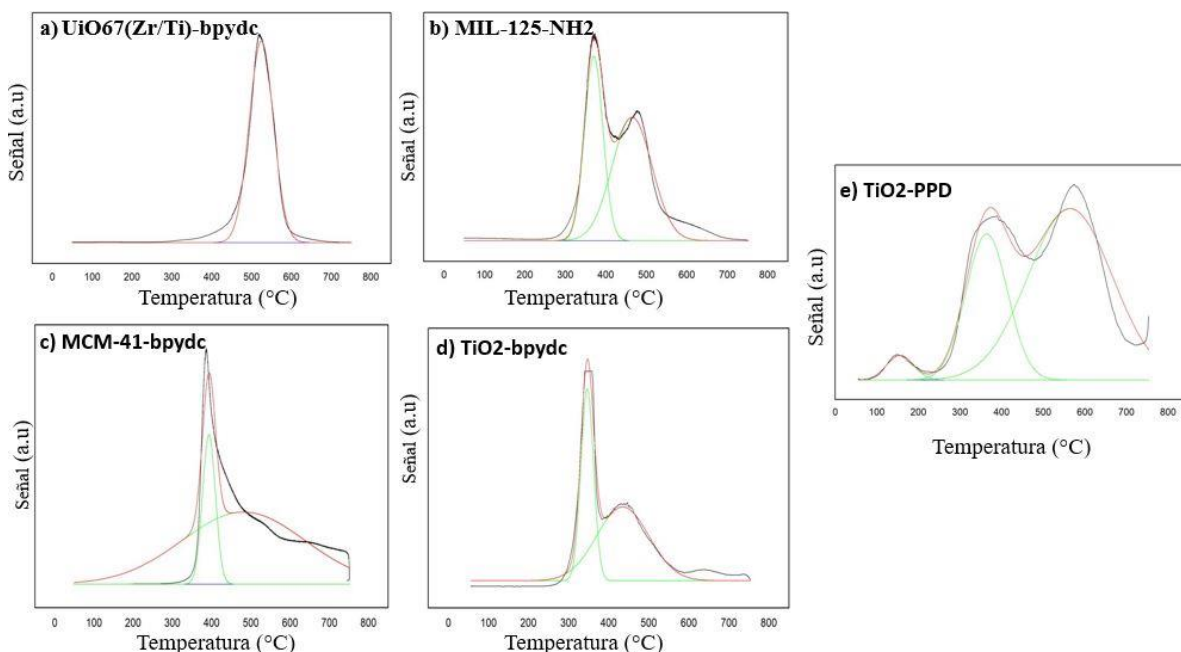


Figura 11. Deconvolucion de curvas de desorción de CO₂ de catalizadores heterogéneos. A) MOFs UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc, b) MIL-125-NH₂, c) MCM-41-bpydc, d) TiO₂-bpydc e) TiO₂- PPD.

Tabla 6. Tipos de sitios básicos determinados por TPD presentes en los catalizadores sintetizados en la etapa 1.

Catalizador	Sitios básicos			
	Tipo (°C)		Cantidad (%)	
	Débil	Medio	Débil	Medio
UiO-67-(Zr/Ti)-bpydc	-	524	-	100
MIL-125-NH ₂	370	465	42	58
MCM-41-bpydc	390	481	18	82
TiO ₂ -bpydc	346	435	39	61

TiO ₂ -PPD	155/364	564	32	68
-----------------------	---------	-----	----	----

En la **Figura 11** se observan las curvas de desorción en el cual las señales más notorias corresponden a sitios básicos débiles; para el caso del catalizador MIL-125-NH₂ esta se observa a los 370 °C, a 390 °C para la MCM-41-bpydc y 155/364 °C para el TiO₂-PPD; en todos los casos correspondiente a la adsorción del CO₂ en forma de bicarbonato (Díez et al., 2006). Las señales correspondientes a los sitios básicos medios se presentan en la **Tabla 6**, las cuales están asociadas a la adsorción de CO₂ en forma de carbonatos ligados en manera bidentada (Díez et al., 2008).

Respecto a la cuantificación de los sitios básicos en términos del porcentaje (ver **Tabla 56**), y teniendo en cuenta cada una de las curvas presentes en el TPD, se logra identificar que los sólidos UiO-67-(Zr/Ti)-bpydc y MCM-41-bpydc tienen la mayor cantidad de sitios medios, entre 100 % y 82 % respectivamente, logrando una mayor quimisorción del CO₂, lo cual puede tener un efecto positivo sobre la actividad del catalizador en la transferencia de masa debido a la difusión entre el CO₂ y el epóxido en el sistema bifásico (liquido-gas) (Urbani et al., 2023).

Es importante tener en cuenta que la actividad de los catalizadores depende de la cantidad de sitios activos, es por ello, y de acuerdo con los resultados obtenidos, que por la cantidad de sitios es posible considerar que se presenta el valor apropiado para conversiones del epóxido por encima del 80 % (Gervasini, 2013).

4.3 Evaluación catalítica en la reacción de cicloadición de CO₂ al epóxido de limoneno

La reacción de cicloadición de CO₂ con epóxidos puede iniciarse de tres formas, activando el CO₂, activando el epóxido o activando ambos simultáneamente. El ciclo 1 (ver **Figura 12**)

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

muestra la activación del CO₂ a través de un ataque nucleofílico para formar un intermedio (1), el cual posteriormente promueve la apertura del anillo de epóxido, siendo facilitada por la presencia de un sitio de ácido de Lewis (LA), dando lugar así al segundo intermedio (2). Posteriormente se produce la ciclación, formando un carbonato cíclico, mientras que el nucleófilo se recicla para un nuevo ciclo catalítico (Kiatkittipong et al., 2020).

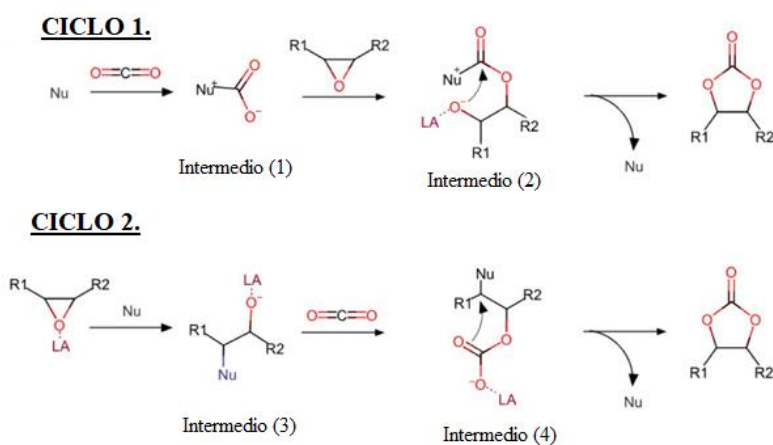


Figura 12. Esquema general para la obtención de carbonatos cíclicos a partir de la cicloadición de CO₂ con epóxidos usando catalizadores heterogéneos (Kiatkittipong et al., 2020).

El ciclo 2 (ver **Figura 12**) muestra el esquema de la cicloadición del CO₂ iniciando con la activación del epóxido. En este caso, los compuestos de base de Lewis como las sales de haluro de amonio cuaternario y las sales de fosfonio, actúan como nucleófilos atacando al epóxido para permitir la apertura del anillo, produciendo un intermedio (3), el cual es asistido por una especie de ácido de Lewis (LA) en proximidad a los centros metálicos. Posteriormente, tras la apertura del anillo, se produce la inserción de CO₂ en el enlace metal-alcóxido del intermedio, produciendo un nuevo intermedio (4). La ciclación del intermedio produce el carbonato cíclico como producto final, y el nucleófilo se recicla para la reacción posterior (Rehman, Gunam Result, et al., 2019).

4.3.1 Pruebas preliminares

Antes de llevar a cabo la reacción de cicloadición de CO₂ al epóxido de limoneno empleando todos los catalizadores heterogéneos básicos sintetizados, se realizaron algunas pruebas buscando establecer las condiciones adecuadas para evaluar y comparar la actividad de los sólidos. En estos ensayos se utilizó el epóxido de estireno como molécula modelo inicial, antes de considerar el impedimento estérico del epóxido de limoneno (ver **Figura 13**), el cual ralentiza la velocidad de una reacción química debido a interacciones de volumen estérico, es decir, de acuerdo con la sustitución y tipo de sustituyentes del sustrato necesitará presiones y temperaturas mayores para obtener una mayor conversión.

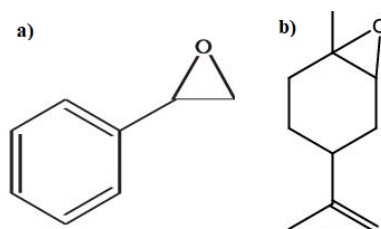


Figura 13. Moléculas estudiadas. A) epóxido de estireno, b) epóxido de limoneno.

Con el fin de evaluar la actividad de los catalizadores para la producción de carbonatos cíclicos en condiciones de baja presión, inicialmente se probaron en condiciones de 1 atm de presión de CO₂. Los sólidos evaluados con presencia de nucleófilos tipo amino, inducidos mediante el mecanismo de reacción de Langmuir-Hinshelwood (ver **Figura 14**) en el cual se inicia por la adsorción del epóxido de estireno en los sitios ácidos y el CO₂ en los sitios básicos siguiendo una reacción bimolecular.

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

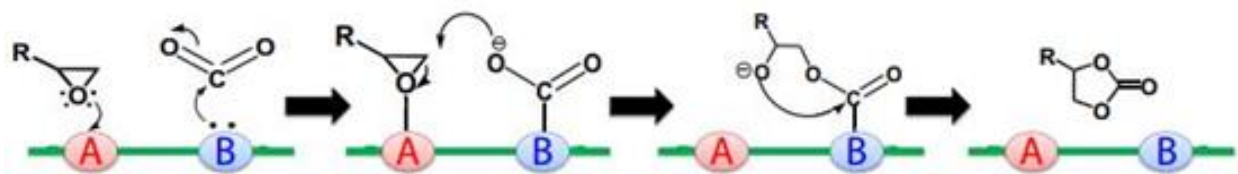


Figura 14. Propuesta de mecanismo de reacción de la cicloadición de CO₂ a epóxidos con usando un catalizador heterogéneo con pares ácido base (A: sitio ácido, B: sitio básico)

(Beyzavi et al., 2015)

En la

Tabla 7 se presentan los resultados de conversión y selectividad obtenida con cada uno de los catalizadores utilizados, observándose de manera general una conversión superior al 80 % después de 6 h de reacción, producto de la activación del epóxido no productiva por parte de los sitios ácidos suministrados por el soporte usado. En el caso del TiO₂ y la MCM-41, estos tienen grupos OH capaces de formar enlaces de hidrogeno con el átomo de oxígeno del epóxido, o en el caso de las MOF los claustrs metálicos actúan como sitios ácidos de Lewis aumentando la electrofilia de los átomos de carbono del epóxido, esto hace que sea más susceptible a ser atacado por el nucleófilo. Respecto a la selectividad, esta se encuentra en función de la naturaleza de los sitios activos, específicamente de su distribución y densidad de superficie, observándose que con ninguno de los catalizadores se produjo la formación del carbonato deseado a 1 atm de presión.

Tabla 7. Conversión y selectividad obtenidos con los catalizadores sintetizados en la etapa 1 para la reacción de cicloadición de CO₂ al epóxido de estireno a 1 atm de presión.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad					
		a	b	c	d	e	f

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

MIL-125-NH ₂	92,36	87,72	7,14	3,51	0,94	0,67	-
TiO ₂ -PPD	97,60	93,57	2,25	2,26	0,63	0,89	0,36
UiO-67-(Zr-Ti)-bpydc	95,93	88,75	5,13	1,93	-	4,18	-
TiO ₂ -bpydc	81,93	94,12	0,97	2,48	0,88	0,35	-
MCM-41-bpydc	90,35	87,41	5,59	5,05	1,93	-	-

a) fenilacetaldehído, b) 1-fenil-1,2-etanodiol, c) benzaldehído, d) alcohol bencílico, e) feniletil alcohol, f) acetofenona.

Este comportamiento pudo haber sido causado debido a que en estas condiciones (1 atm) la densidad y distribución de los sitios básicos en la superficie de los catalizadores no es suficiente para lograr la inserción de CO₂ y posterior apertura del epóxido, teniendo en cuenta que para una actividad catalítica sinérgica la distancia entre los sitios ácidos y básicos debe ser óptima. Se ha observado que la distancia efectiva entre los sitios LA y LB oscila entre 2,1 y 7,5 Å (Singh Dhankhar et al., 2020). A baja presión, 1 atm, la velocidad de la reacción es lenta debido a la poca solubilidad del CO₂ en la fase líquida, retardando así la inserción de este en los sitios básicos y la posterior apertura del epóxido (Yu et al., 2010), siendo este el paso determinante del mecanismo de reacción. Con ello se podría determinar la limitación existente de transferencia de masa del CO₂ de la fase gaseosa a la mezcla de reacción, provocándose reacciones secundarias de hidrólisis ocasionado por trazas de agua y reacciones de apertura de anillo, reordenamiento e isomerización del epóxido activado por los sitios ácidos del catalizador, para dar dioles, alcoholes, aldehídos y cetonas (Jürgens et al., 2015; Lamb et al., 2015; S. Li et al., 2019).

Respecto a los productos obtenidos con cada catalizador, estos fueron identificados por GC-MS; para el TiO₂-PPD se presentó la formación de un total de 6, la MIL-125-NH₂ y TiO₂-bpydc 5, la UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc y MCM-41-bpydc con 4, los cuales de manera general se tratan de alcoholes, dioles, cetonas y aldehídos.

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

Para el caso de aldehídos y cetonas, estos productos se formaron por medio de la reacción de reordenamiento de *Meinwald* (ver **Figura 15**), tradicionalmente asistida por ácidos, ya sean de tipo Lewis o tipo Brønsted, como también por bases. Dependiendo del sustrato, el disolvente y el catalizador elegido, la reacción puede seguir dos vías diferentes. Si se produce un desplazamiento del hidruro, se forma una cetona, mientras que un desplazamiento del grupo alquilo o (arilo) conduce a la formación de un aldehído. (Lamb et al., 2015)

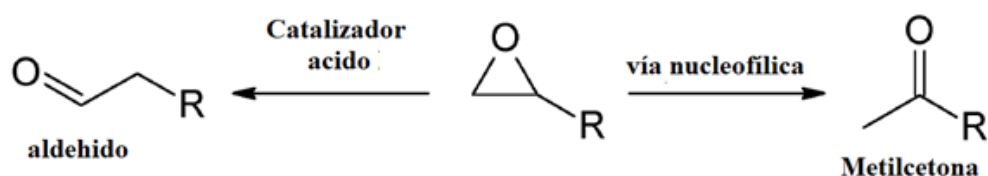


Figura 15. Esquema de reordenamiento de epóxidos terminales (reacción de Meinwald). (Lamb et al., 2015)

Esto sugiere que los grupos hidroxilo de los soportes TiO₂ y MCM-41 y los claustrones metálicos de las MOF funcionan como sitios ácidos, los cuales podrían iniciar la reacción formando un enlace con el átomo de oxígeno del epóxido; si los sitios son ácidos tipo Brønsted se produce la adición de un protón al oxígeno del anillo del epóxido, mientras que los sitios ácidos tipo Lewis dan lugar a una coordinación entre el epóxido y un catión multivalente, dando lugar a la polarización de los enlaces C-O del epóxido, lo que facilita la apertura del anillo, lo cual genera un carbocatión intermedio que por sucesivas migraciones da lugar a la formación del fenilacetaldehído y benzaldehído, como se observa en la **Figura 16**.

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

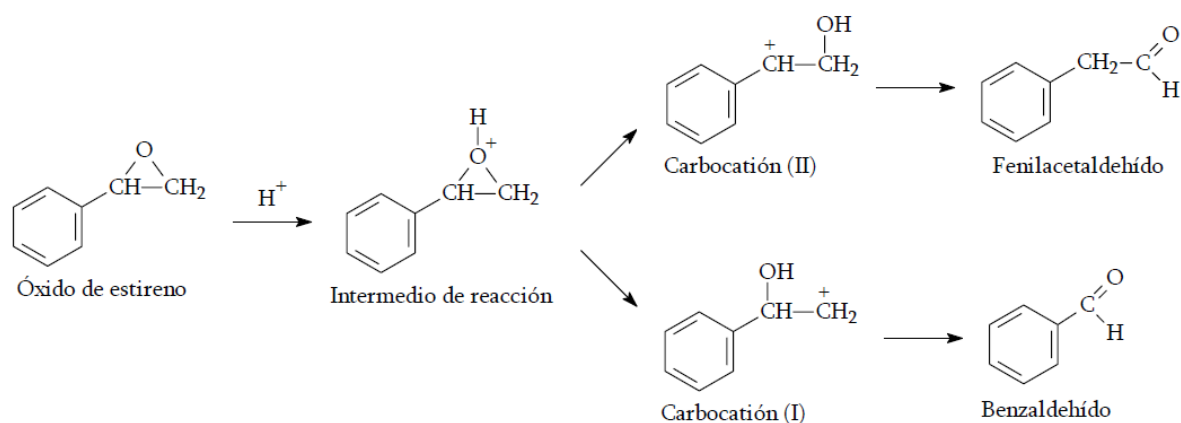


Figura 16. Reordenamiento del epóxido de estireno mediante catálisis ácida (Terfassa et al., 2017).

Para el caso de las cetonas obtenidas como producto, ocurre un reordenamiento del epóxido asistido por nucleófilos; las bases orgánicas terciarias o aromáticas nucleofílicas como la biperidina usada, sirven como nucleófilos para abrir epóxidos en su átomo de carbono más electrófilo, para generar un intermedio ion dipolar, que sufre un desplazamiento 1,2-hidruro similar a una sustitución intramolecular para producir las metilcetonas, como se observa en la **Figura 17** (S. Li et al., 2019).

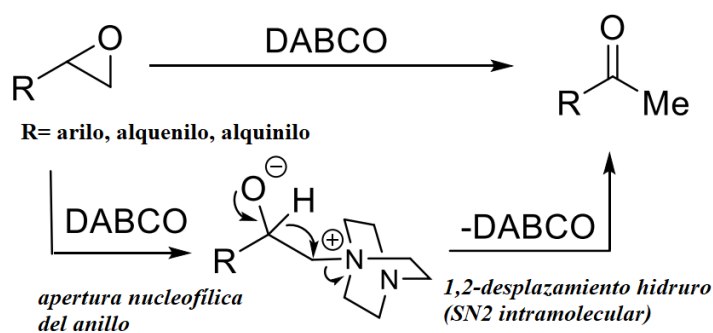


Figura 17. Mecanismo de reordenamiento mediado por bases orgánicas. (S. Li et al., 2019)

Respecto a la formación de dioles, estos fueron originados por el proceso de hidrólisis del epóxido con trazas de H₂O presentes, posiblemente en el solvente o el reactivo (ver **Figura 18**).

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

En este mecanismo, la transferencia de protones genera el ácido conjugado del epóxido el cual es atacado por moléculas de agua al carbono menos impedido del anillo de epóxido y lo abre. Una vez que el epóxido se encuentra en la forma de anillo abierto, puede sufrir una transferencia de protones para dar 1-fenil-1,2-etanodiol. (Adam et al., 2014)

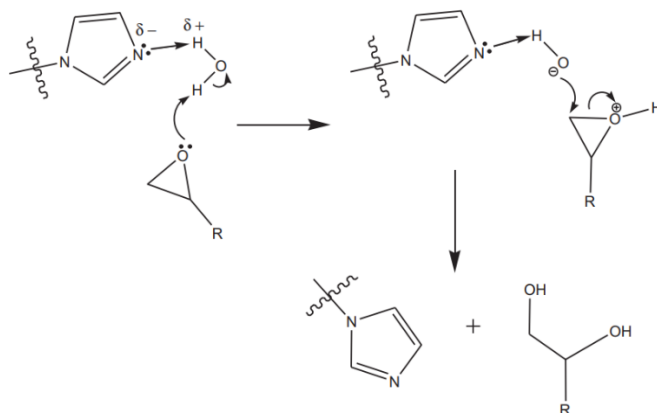


Figura 18. Mecanismo de reacción de MCM-41-Imi con epóxido en ausencia de CO₂: El papel de la molécula de agua en la formación del subproducto (Adam et al., 2014).

Por último, la formación de alcoholes se generó por medio de reacciones de apertura de epóxidos en condiciones de catálisis ácida; los centros ácidos del catalizador interaccionan con el oxígeno del epóxido debilitando el enlace C-O, facilitando la apertura del epóxido por ataque nucleofílico al carbono que pueda soportar mejor la carga positiva. Así la catálisis ácida promueve la ruptura del enlace C-O en el carbono más sustituido; por último la transferencia de protones por el agua completa la reacción formando alcoholes (ver **Figura 19**). (X. Li et al., 2013)

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

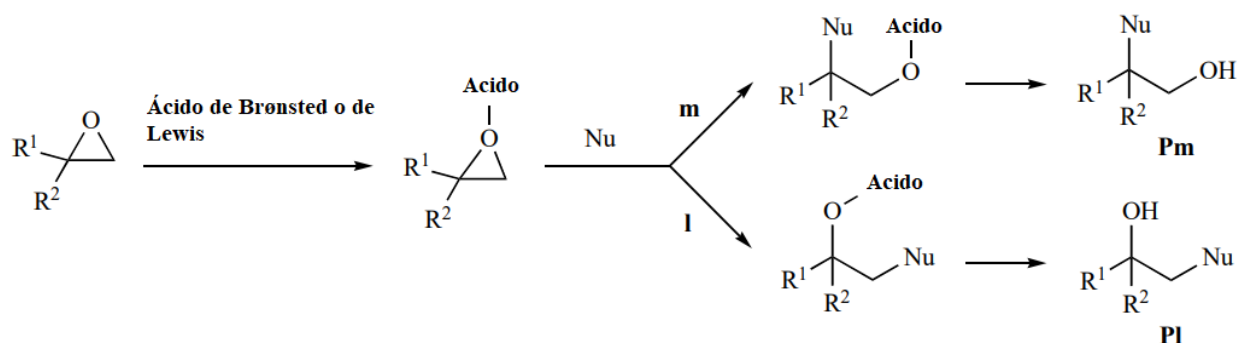


Figura 19. Mecanismo de apertura del anillo del epóxido en condiciones de catálisis ácida. (X. Li et al., 2013)

Con base en los resultados anteriormente obtenidos y con el fin de llevar a cabo modificaciones de las condiciones de reacción se escogieron los sólidos UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc y MCM-41-bpydc, debido a que estos presentaron mayor conversión y selectividad, en cuanto a la formación de solo 4 productos. Adicionalmente estos sólidos presentan altos valores de área superficial, volumen de celda y volumen de poro, siendo así óptimos para la difusión de los reactivos en el medio de reacción, junto con una mayor cantidad de sitios básicos medios, facilitando la transferencia de masa y una mayor capacidad del ataque nucleofílico.

Teniendo en cuenta que el paso determinante de la velocidad de la reacción es la apertura del anillo del epóxido, se decidió implementar un co-catalizador, específicamente el bromuro de tetrabutilamonio (TBAB), identificado en la literatura como promotor eficiente para la apertura de epóxidos mediante el mecanismo de Eley-Rideal (ver **Figura 20**), el cual consiste en que uno de los reactivos adsorbidos (específicamente el epóxido) se activa y ataca al otro reactivo libre (CO₂ en fase gaseosa). En este caso, para el TBAB se observó una conversión del 80,49 %, y una selectividad hacia carbonato del 7,15 % con los mismos subproductos, confirmando los problemas de transferencia de masa entre las fases de reacción; al tener la presencia de un anión bromuro se

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

muestra una mayor eficiencia respecto a la apertura del epóxido debido a que posee una barrera de energía de activación más baja en este paso (12,40 kcal/mol)(Marciniak et al., 2020), permitiendo un mecanismo de reacción en condiciones de baja presión (Maltby et al., 2020b).

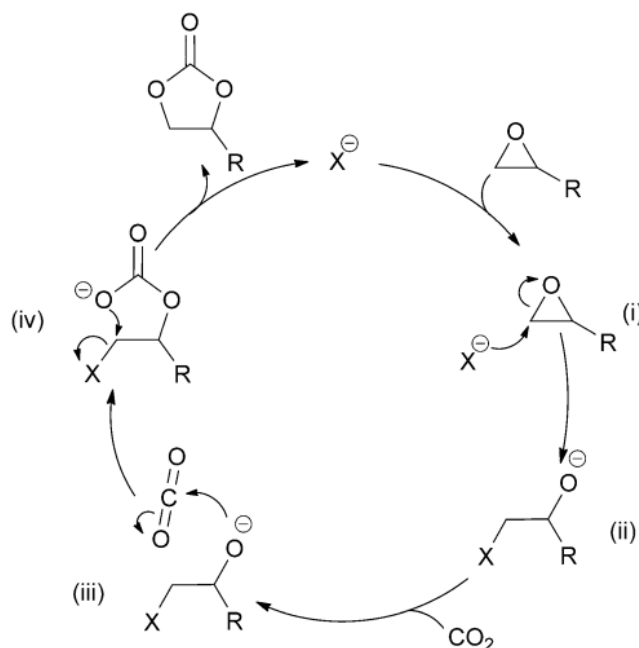


Figura 20. Mecanismo de la síntesis de carbonato cíclico catalizada por haluros de amonio. El catión (NBu_4) se eliminó para mayor claridad (Cokoja et al., 2015).

Posteriormente se llevó a cabo la reacción de cicloadición de CO_2 al epóxido de estireno a 1 atm de presión con los catalizadores escogidos, UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc y MCM-41-bpydc, adicionando el TBAB como co-catalizador, observándose en la **Tabla 8** la conversión y selectividad lograda. Para el catalizador UiO-67-(Zr/Ti)-bpydc se muestra una disminución de la conversión al 84,70 %, al igual que para la MCM-41-bpydc a 83,28 %; sin embargo, se observa la formación del carbonato esperado con una selectividad de 18,14 % y 9,07 % respectivamente. Este comportamiento se atribuye al anión bromuro, presente en el TBAB, el cual actúa como nucleófilo para la apertura del epóxido, proporcionando una especie oxianión, la cual puede atacar

eventualmente a un carbamato formado por la reacción del CO₂ y los grupos aminos libre formando carbonatos cíclicos (ver **Figura 21**) (Senthilkumar et al., 2018).

Tabla 8. *Conversión y selectividad obtenidos con los catalizadores UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc y MCM-41-bpydc en la reacción de cicloadición de CO₂ al epóxido de estireno a 1 atm de presión y TBAB.*

Catalizador	Co-catalizador	Conversión (%)	Selectividad				
			a	b	c	d	h
MCM-41-bpydc	TBAB	83,28	34,58	50,27	4,03	2,03	9,07
UiO-67-(Zr-Ti)-bpydc	TBAB	84,70	40,45	28,47	6,48	2,18	18,14
-	TBAB	80,49	87,64	2,13	3,07	-	7,15

a) Fenilacetaldehído, b) 1-fenil-1,2-etanodiol, c) benzaldehído, d) alcohol benílico h) carbonato de estireno.

El mecanismo propuesto en la **Figura 21** confirma que los sitios ácidos de Lewis del soporte activan al epóxido aumentando la electrofilia de los átomos de carbono del epóxido, permitiendo así que el átomo de carbono sea más susceptible a ser atacado por nucleófilos, actuando como sitios básicos los grupos aminos que activan al CO₂ por medio de la formación de aniones carbamato, facilitando el acoplamiento de este con el intermedio del epóxido por el co-catalizador, formando un intermedio de carbonato. Posteriormente el carbonato de cadena abierta se somete a una eliminación cíclica intramolecular (reacción de retroceso) y así finalmente la formación del carbonato cíclico. Esta doble activación ha dado lugar a una mayor actividad catalítica haciendo que la apertura del epóxido y la activación del CO₂, pasos determinantes de la velocidad, sean energéticamente menos exigente en condiciones de baja presión (Dai et al., 2021).

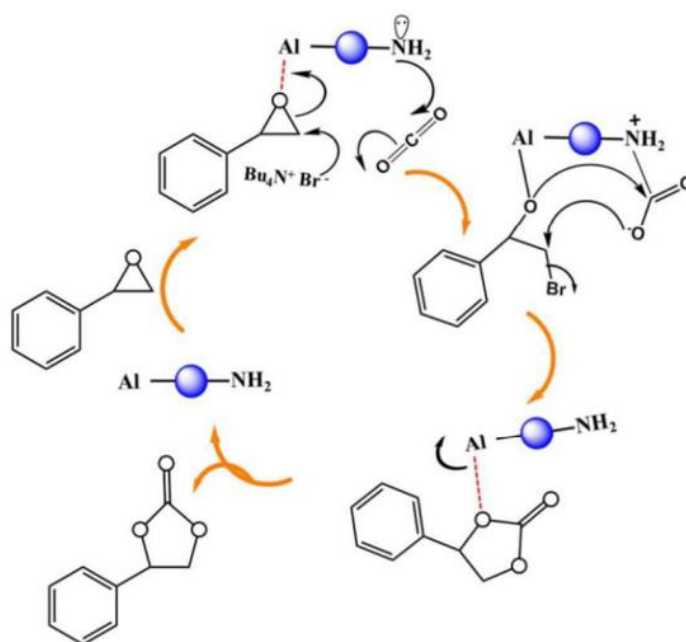


Figura 21. Mecanismo para la cicloadición de SO y CO₂ utilizando el sistema IS/TBAB

(Senthilkumar et al., 2018).

Teniendo en cuenta estos resultados obtenidos, en el cual los grupos básicos de amina funcionan con los grupos ácidos del soporte para crear un catalizador bifuncional y eficaz ayudado por la presencia del cocatalizador, los catalizadores fueron evaluados aumentando la presión a 6 atm de CO₂. Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 9**, en la cual se observa una conversión de 94,81 % para la MCM-41-bpydc y 98,05 %, para la UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc, mientras que la selectividad fue de 3,51 % y 2,52 % respectivamente hacia el carbonato, corroborando el mecanismo de reacción de Langmuir-Hinshelwood para reacciones heterogéneas. En busca de mejores resultados se implementó el co-catalizador TBAB aumentando los valores de conversión (99,64 y 99,81 %) y selectividad a (95,08 y 97,90 %) respectivamente, evidenciando el mecanismo (ver **Figura 21**), en el cual el paso determinante de la reacción es la apertura del epóxido promovido por el cocatalizador y en cierta manera se establece un efecto de cooperación entre el

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

TBAB y el sólido básico evaluado, dado que el co-catalizador solo no produce selectivamente el carbonato y la formación del aldehído es alta.

Tabla 9. *Conversión y selectividad obtenidos con los catalizadores UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc y MCM-41-bpydc en la reacción de cicloadición de CO₂ al epóxido de estireno a 6 atm de presión, con y sin TBAB (10%mol)..*

Catalizador	Co-catalizador	Conversión (%)	Selectividad							
			a	b	c	d	e	f	g	h
MCM-41-bpydc	-	94,81	57,07	26,35	7,19	1,90	-	-	2,99	3,51
	TBAB	99,64	0,56	3,48	0,71	0,14	-	-	-	95,08
UiO-67-(Zr-Ti)-bpydc	-	98,05	64,10	12,21	6,32	2,02	12,32	-	0,21	2,52
	TBAB	99,81	0,78	2,57	0,65	0,30	1,50	0,18	-	97,90
	TBAB	86,75	8,98	4,48	1,09	0,17	-	-	-	84,24

a) Fenilacetaldehído, b) 1-fenil-1,2-etanodiol, c) benzaldehído, d) alcohol bencílico, e) feniletil alcohol, f) acetofenona g) 1-fenilpropanol h) carbonato de estireno.

4.3.2 Reacción de cicloadición de CO₂ al epóxido de limoneno

Con base en los ensayos preliminares se establecieron los siguientes parámetros de reacción con el fin de evaluar la actividad catalítica en la reacción de cicloadición de CO₂ al epóxido de limoneno para la UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc y MCM-41-bpydc: 20 mL de acetonitrilo como solvente, 0.05 g de catalizador, 10 % mol TBAB, 1 y 6 atm de presión de CO₂ a 1 mL de sustrato a 100 °C por 6 horas.

Tabla 10. *Conversión y selectividad obtenidas de la reacción de cicloadición de CO₂ al epóxido de limoneno.*

Presión del CO ₂	Catalizador	Co-catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)					
				1	2	3	4	5	6

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

(atm)									
1	MCM-41-	TBAB	59,13	12,34	12,86	61,44	13,33	-	-
6	bpydc	TBAB	79,51	11,93	12,96	53,39	13,14	6,07	2,46
1	UiO-67-(Zr-	TBAB	50,79	25,96	6,82	44,54	7,89	4,09	10,68
6	Ti)-bpydc	TBAB	93,07	19,87	9,66	44,08	12,49	6,54	7,34
1	-	TBAB	35,24	16,48	28,26	55,25	-	-	-
6	-	TBAB	57,00	-	-	100	-	-	-

1. trans-isocarveol, 2. Trans-Dihidrocarvona, 3. Trans-carveol, 4.cis-isocarveol, 5. Cis-Carveol, 6. Limoneno 1,2-diol

En la **Tabla 10** se presentan los resultados de conversión y selectividad obtenida con los catalizadores utilizados, observándose una conversión superior al 50 % después de 6 h de reacción. Sin embargo, en presencia del TBAB la conversión aumento y no se produjo la formación del carbonato deseado a pesar de la apertura del anillo epoxídico. Las condiciones de reacción y las características de los catalizadores evaluados produjeron productos de isomerización por catálisis ácida, donde el producto de mayor selectividad fue el trans-carveol con 61,44 %, mostrando la estereoselectividad de la reacción debido a la mayor cantidad del isómero trans y mayor reactividad de este isómero en el epóxido de limoneno (mezcla 6:4 de isómeros de epóxido trans /cis).

El mecanismo propuesto para las transformaciones catalizadas por ácido del óxido de limoneno en los productos **1-6** se muestra en la **Figura 22**; la apertura del anillo epóxido es inducida por la polarización del enlace C-O por los sitios ácidos para dar el ion carbenio **A**. Este ion puede llegar a sufrir varias transformaciones competitivas, entre ellas la formación de la dihidrocarvona **2** a través del desplazamiento de hidruro C2-C1 seguido de la abstracción del protón del ion carbenio **B**. Ahora, el ataque de agua en **A** puede dar lugar a la formación de diol de limoneno **6**. La desprotonación de **A** en C2-C1 es inducida por la protonación del átomo de oxígeno mientras que en C7 o C6 puede dar directamente iso-carveol **1** o carveol **3**. Este proceso

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

de desprotonación puede verse favorecida por disolventes básicos, como DMA, dioxano donde los productos **3** y **1** se forman en cantidades apreciables. La mayor selectividad de estos compuestos (**1** y **3**) en todas las reacciones confirma la acción del acetonitrilo usado para favorecer la desprotonación y formación de estos productos. (Löser et al., 2020).

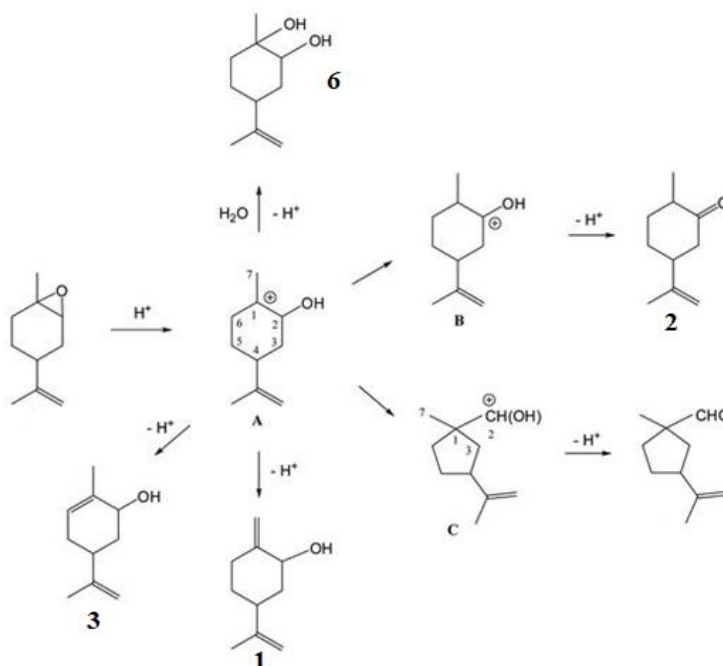


Figura 22. Representación esquemática de las transformaciones catalizadas por ácido del óxido de limoneno (Löser et al., 2020).

La cantidad, tipo y fuerza de los sitios básicos de los catalizadores evaluados no fueron suficientes para lograr una doble inserción vía catalítica como se indica en la **Figura 23**. Las limitaciones de transferencia de masa del CO₂ de la fase gaseosa a la fase líquida influyen para una eficaz absorción del CO₂ en los sitios básicos y posterior apertura del epóxido.

Teniendo en cuenta los efectos conformacionales y estéricos de la vía de inserción del CO₂ catalizada por nucleófilos, se evidenció la reactividad de los isómeros del epóxido trans/cis (6:4),

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

la cual difiere en la activación nucleofílica por parte de los haluros, donde el isómero trans tiene una mayor reactividad debido a su estructura, lo que facilita el ataque nucleofílico y la posterior inserción del CO₂. El isómero cis tiene una reactividad más baja debido a su estado de transición de mayor energía y a su estructura de barco, provocando que la inserción de CO₂ sea lenta y disminuya la velocidad de la reacción, produciendo como productos reacciones de hidrólisis y reordenamiento (ver **Figura 23**) (Maltby et al., 2020b).

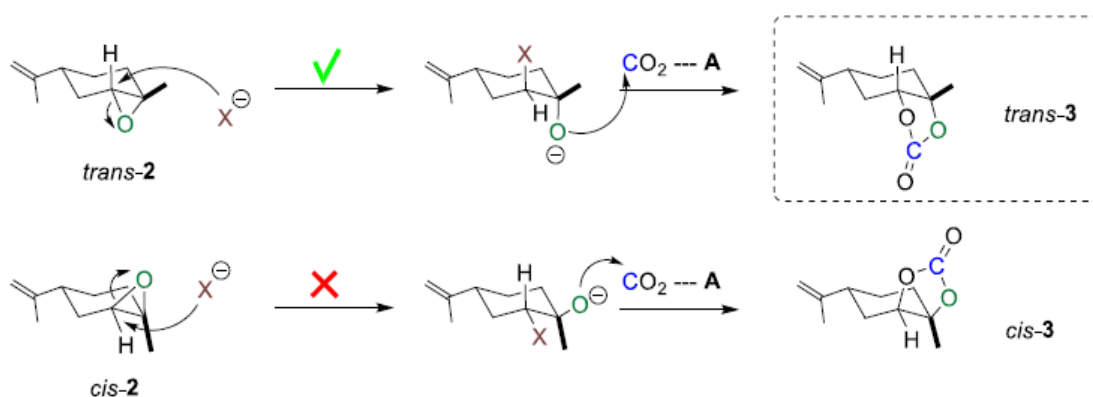


Figura 23. Reactividad de los óxidos de cis- y trans-1,2-limoneno en la carbonatación.

En la **Tabla 11** se puede observar una mayor conversión del isómero cis del limoneno, confirmando la baja reactividad de este isómero hacia la formación de carbonatos cíclicos y su mayor reactividad hacia los productos de isomerización e hidrólisis presentados; de igual manera el isómero trans, más allá de los efectos conformacionales y estéricos que favorecen la inserción del CO₂, mostró una conversión hacia la formación de los productos ya mencionados debido a las condiciones de la reacción.

Tabla 11. Conversión de los óxidos de cis- y trans-1,2-limoneno en la reacción de cicloadición.

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

Presión del CO ₂ (atm)	Catalizador	Co-catalizador	Conversión (%) Isómero Cis	Conversión (%) Isómero Trans
1	MCM-41-bpydc	TBAB	82,03	77,62
6		TBAB	95,36	91,367
1	UiO-67-(Zr-Ti)-bpydc	TBAB	60,60	59,67
6		TBAB	56,66	46,39
1	-	TBAB	60,71	57,93
6	-	TBAB	36,56	34,24

Es importante recordar que la molécula de óxido de limoneno contiene un epóxido interno unido a la estructura voluminosa y altamente sustituida causando un alto grado de impedimento estérico, debido a la presencia de los dos anillos en su estructura molecular (Rehman, López Fernández, et al., 2019). Este impedimento obstruye y retarda el ataque para abrir el anillo del epóxido, provocando la disminución de la velocidad de apertura de este y posterior inserción del CO₂. Sin embargo, también es importante mencionar la accesibilidad del sustrato, la cual es significativa para mantener una actividad elevada debido a que si existen limitaciones de transferencia de masa la reacción será lenta. Es por ello que, para la reacción de cicloadición de CO₂ al epóxido de limoneno el impedimento estérico es un factor más determinante que el carácter nucleofílico de los sitios básicos donde el uso de nucleófilos pequeños va a favorecer la reacción en epóxidos altamente sustituidos (Rehman, López Fernández, et al., 2019).

Con base en lo anterior y en los resultados obtenidos se puede considerar la naturaleza endergónica de la reacción, la cual es cinéticamente controlada por las condiciones de reacción, específicamente la selectividad del epóxido de limoneno, siendo fuertemente influenciada por la cantidad de CO₂ añadido, implicando que a bajas presiones se produce una baja solubilidad de este

en la mezcla de reacción, bajo las condiciones mencionadas inicialmente. El disolvente es clave para mejorar la difusión de los reactivos en el medio, específicamente en los apróticos polares como el acetonitrilo, causando mejoras en los rendimientos de la reacción debido a su alta constante dieléctrica (> 20) la cual genera una alta afinidad para la disolución de especies cargadas como nucleófilos (catalizador) en comparación con aquellos disolventes no polares. (Rehman, López Fernández, et al., 2019)

5. Conclusiones

Los diferentes tipos de catalizadores utilizados con propiedades básicas de Lewis evidenciaron que la formación del carbonato proveniente del epóxido de estireno es dependiente

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

de la presencia de una alta densidad de sitios básicos y catalíticos CO₂-fílicos expuestos, necesarios para una captura y conversión eficientes del carbono en condiciones suaves (1 y 6 atm a 100 °C).

Los catalizadores UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc y MCM-41-bpydc mostraron una conversión de 98,05 % y 94,81% para el epóxido de estireno con una selectividad de 3,51 % y 2,52 % respectivamente para el producto de interés bajo las condiciones de 6 atm de presión, 100 °C de temperatura y 6 horas de reacción sin co-catalizador, mostrando el efecto sinérgico de los sitios básico de Lewis para la activación del CO₂ y el soporte, suministrando sitios ácidos de Lewis para la activación del epóxido. Pero, con la presencia del co-catalizador se aumentó la formación del trans-carveol por favorecer la apertura del anillo. Sin embargo, la actividad de los catalizadores hacia la formación del carbonato del epóxido de limoneno no se logró en mayor medida. Los factores que podrían explicar estarían asociado a la naturaleza de la fuerza de los sitios básicos de los catalizadores evaluados, la cual no fue suficiente. Así como se debe tener en cuenta la posición del grupo epóxido (terminal o interno), que en el limoneno corresponde a un epóxido interno; el impedimento estérico es un factor muy importante, más que la nucleofilia de los sitios básicos evaluados.

6. Recomendaciones

El diseño de futuros catalizadores heterogéneo básicos para la reacción de cicloadición de CO₂ en condiciones suaves, debe considerar la incorporación de una alta densidad de sitios básicos (medios-fuertes) y catalíticos CO₂-fílicos expuestos que faciliten la transferencia de masa y una

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

mayor capacidad de ataque nucleofílico en las fases gas-líquido, además de soportes que tengan sitios ácidos tipo Brønsted o tipo Lewis que contribuyan en la activación del epóxido, como también de altas áreas superficiales y de poros interconectados compuestos de meso-/macro- y microporos que faciliten un elevado transporte de masa y mejoren la eficiencia catalítica. Para el caso de epóxidos internos se debe considerar el uso de nucleófilos pequeños, que faciliten el ataque nucleofílico para promover la apertura y posterior inserción del CO₂.

En este sentido se puede considerar el anclaje de sales de imidazolio en la estructura de la MOF UiO-67 (Zr/Ti)-bpydc y el material mesoporos MCM-41-bpydc, donde los grupos amino contribuyen en la activación del CO₂ y los haluros anclados permitirían facilitar la apertura del epóxido en condiciones de reacción suave sin co-catalizador, en el cual para epóxidos internos, donde el impedimento estérico juega un papel más importante que el carácter nucleofílico de los aniones haluros, se debe considerar el uso del átomo de cloro al tener un menor tamaño y ser un buen grupo saliente presentaría una mayor actividad catalítica.

Referencias Bibliográficas

Adam, F., Appaturi, J. N., & Ng, E. P. (2014). Halide aided synergistic ring opening mechanism of epoxides and their cycloaddition to CO₂ using MCM-41-imidazolium bromide catalyst.

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

- Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 386, 42–48.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.02.008>
- Ahmed, M., & Sakthivel, A. (2017). Preparation of cyclic carbonate via cycloaddition of CO₂ on epoxide using amine-functionalized SAPO-34 as catalyst. *Journal of CO₂ Utilization*, 22, 392–399. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.10.021>
- Amador, R. N., Carboni, M., & Meyer, D. (2017). Sorption and photodegradation under visible light irradiation of an organic pollutant by a heterogeneous UiO-67-Ru-Ti MOF obtained by post-synthetic exchange. *RSC Advances*, 7(1), 195–200. <https://doi.org/10.1039/c6ra26552a>
- Amolegbe, S. A., Hirano, Y., Adebayo, J. O., Ademowo, O. G., Balogun, E. A., Obaleye, J. A., Krettli, A. U., Yu, C., & Hayami, S. (2018). Mesoporous silica nanocarriers encapsulated antimalarials with high therapeutic performance. *Scientific Reports*, 8(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21351-8>
- Ángeles Beltrán, D., Marisela Maubert Franco, A., Lomas, L., Hugo Lara Corona, V., Cárdenas, J., & Negrón, G. (2003). Preparación de materiales mesoporosos tipo Ti-MCM-41 y su uso en la apertura nucleófila de epíclorhidrina con L-prolinol. *Revista de la Sociedad Química de México*, 47(2), 155–159.
- Appaturi, J. N., & Adam, F. (2013). A facile and efficient synthesis of styrene carbonate via cycloaddition of CO₂ to styrene oxide over ordered mesoporous MCM-41-Imi/Br catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 136–137, 150–159. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.049>
- Appaturi, J. N., Ramalingam, R. J., Gnanamani, M. K., Periyasami, G., Arunachalam, P., Adnan, R., Adam, F., Wasmiah, M. D., & Al-Lohedan, H. A. (2021). Review on carbon dioxide

- utilization for cycloaddition of epoxides by ionic liquid-modified hybrid catalysts: Effect of influential parameters and mechanisms insight. *Catalysts*, *11*(1), 1–15. <https://doi.org/10.3390/catal11010004>
- Aramendía, M. A., Borau, V., Jiménez, C., Marinas, A., Marinas, J. M., Ruiz, J. R., & Urbano, F. J. (2004). Magnesium-containing mixed oxides as basic catalysts: Base characterization by carbon dioxide TPD-MS and test reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *218*(1), 81–90. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.04.006>
- Aresta, M., Nocito, F., & Dibenedetto, A. (2018). What Catalysis Can Do for Boosting CO₂ Utilization. In *Advances in Catalysis* (Vol. 62, pp. 49–111). Academic Press Inc. <https://doi.org/10.1016/bs.acat.2018.08.002>
- Bähr, M., Bitto, A., & Mülhaupt, R. (2012). Cyclic limonene dicarbonate as a new monomer for non-isocyanate oligo- and polyurethanes (NIPU) based upon terpenes. *Green Chemistry*, *14*(5), 1447–1454. <https://doi.org/10.1039/c2gc35099h>
- Beyzavi, M. H., Stephenson, C. J., Liu, Y., Karagiari, O., Hupp, J. T., & Farha, O. K. (2015). Metal-organic framework-based catalysts: Chemical fixation of CO₂ with epoxides leading to cyclic organic carbonates. In *Frontiers in Energy Research* (Vol. 3, Issue JAN). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2014.00063>
- Bloch, E. D., Britt, D., Lee, C., Doonan, C. J., Uribe-Romo, F. J., Furukawa, H., Long, J. R., & Yaghi, O. M. (2010). Metal insertion in a microporous metal-organic framework lined with 2,2'-bipyridine. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(41), 14382–14384. <https://doi.org/10.1021/ja106935d>

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

- Bobadilla, L. F., Lima, S., & Urakawa, A. (2015). *Cycloaddition of CO₂ and Epoxides over Reusable Solid Catalysts. Advanced Catalytic Materials*, 271–312. doi:10.1002/9781118998939.ch8
- Byrne, C. M., Allen, S. D., Lobkovsky, E. B., & Coates, G. W. (2004). Alternating copolymerization of limonene oxide and carbon dioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 126(37), 11404–11405. <https://doi.org/10.1021/ja0472580>
- Castellanos, N. J., Martinez Rojas, Z., Camargo, H. A., Biswas, S., & Granados-Oliveros, G. (2019). Congo red decomposition by photocatalytic formation of hydroxyl radicals (\cdot OH) using titanium metal–organic frameworks. *Transition Metal Chemistry*, 44(1), 77–87. <https://doi.org/10.1007/s11243-018-0271-z>
- Chavan, S., Vitillo, J. G., Gianolio, D., Zavorotynska, O., Civalleri, B., Jakobsen, S., Nilsen, M. H., Valenzano, L., Lamberti, C., Lillerud, K. P., & Bordiga, S. (2012). H₂ storage in isostructural UiO-67 and UiO-66 MOFs. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(5), 1614–1626. <https://doi.org/10.1039/c1cp23434j>
- Ciriminna, R., Lomeli Rodriguez, M., Demma Carà, P., Lopez Sanchez, J. A., & Pagliaro, M. (2014). Limonene: A versatile chemical of the bioeconomy. *Chemical Communications*, 50(97), 15288–15296. <https://doi.org/10.1039/c4cc06147k>
- Cokoja, M., Ilhelm, M. W., Ichael, M., Anthofer, H., Errmann, W. H., & Kühn, F. E. (2015). *Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and Carbon Dioxide by Using Organocatalysts. ChemSusChem*, 8(15), 2436–2454. doi:10.1002/cssc.201500161
- Costa, J. A. S., Sarmiento, V. H. V., Romão, L. P. C., & Paranhos, C. M. (2020). Performance of the MCM-41-NH₂ Functionalized Mesoporous Material Synthetized from the Rice Husk Ash

- on the Removal of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Silicon*, 12(8), 1913–1923.
<https://doi.org/10.1007/s12633-019-00289-0>
- Dai, W., Zou, M., Long, J., Li, B., Zhang, S., Yang, L., Wang, D., Mao, P., Luo, S., & Luo, X. (2021). Nanoporous N-doped Carbon/ZnO hybrid derived from zinc aspartate: An acid-base bifunctional catalyst for efficient fixation of carbon dioxide into cyclic carbonates. *Applied Surface Science*, . <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148311>
- Denicourt-Nowicki, A., Rauchdi, M., Ali, M. A., & Roucoux, A. (2019). Catalytic oxidation processes for the upgrading of terpenes: State-of-the-art and future trends. *Catalysts*, 9(11), 833 <https://doi.org/10.3390/catal9110893>
- Díez, V. K., Apesteguía, C. R., & Di Cosimo, J. I. (2006). Aldol condensation of citral with acetone on MgO and alkali-promoted MgO catalysts. *Journal of Catalysis*, 240(2), 235–244.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.04.003>
- Díez, V. K., Di Cosimo, J. I., & Apesteguía, C. R. (2008). Study of the citral/acetone reaction on Mg₂AlO_x oxides: Effect of the chemical composition on catalyst activity, selectivity and stability. *Applied Catalysis A: General*, 345(2), 143–151.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.04.035>
- Durkin, A., Tapygin, I., Kong, Q., Gunam Resul, M. F. M., Rehman, A., Fernández, A. M. L., Harvey, A. P., Shah, N., & Guo, M. (2019). Scale-up and Sustainability Evaluation of Biopolymer Production from Citrus Waste Offering Carbon Capture and Utilisation Pathway. *ChemistryOpen*, 8(6), 668–688. <https://doi.org/10.1002/open.201900015>
- Gándara, F., & Gándara, F. (2012). Metal-organic frameworks: nuevos materiales con espacios llenos de posibilidades. *An. Quím. Real Sociedad Española de Química*, 108(3), 190–196.

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

- Gervasini, A. (2013). Characterization of Acid–Base Sites in Oxides. In *Springer Series in Materials Science* (Vol. 154, pp. 319–352). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. https://doi.org/10.1007/978-3-642-11954-5_8
- Goel, M., Satyanarayana, T, Sudhakar, M., & Agrawal Editors, D P. (2021). *Green Energy and Technology Climate Change and Green Chemistry of CO₂ Sequestration* (Malti Goel & M. S. D. P. A. T Satyanarayana, Eds.). Springer Singapore. <https://doi.org/doi.org/10.1007/978-981-16-0029-6>
- Han, L., Zhang, X., & Wu, D. (2019). Construction and characterization of BiOI/NH₂-MIL-125(Ti) heterostructures with excellent visible-light photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(4), 3773–3781. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-00660-8>
- Han, Z., Rong, L., Wu, J., Zhang, L., Wang, Z., & Ding, K. (2012). Catalytic Hydrogenation of Cyclic Carbonates: A Practical Approach from CO₂ and Epoxides to Methanol and Diols. *Angewandte Chemie*, 124(52), 13218–13222. <https://doi.org/10.1002/ange.201207781>
- Hu, H., Zhang, D., Liu, H., Jin, Y., Gao, J., Zhang, Y., Liu, Z., Zhang, X., Geng, L., Liu, S., & Zhang, R. (2021). Two isostructural Ni(II)/Co(II)-based metal-organic frameworks for selective dye adsorption and catalytic cycloaddition of CO₂ with epoxides. *Chinese Chemical Letters*, 32(1), 557–560. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2020.02.028>
- Hyatt, D. C., Youn, B., Zhao, Y., Santhamma, B., Coates, R. M., Croteau, R. B., & Kang, C. (2007). Structure of limonene synthase, a simple model for terpenoid cyclase catalysis. *PNAS*, 104, 13.5360-5365 www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0700915104

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

- Jeroen S. Dickschat. (2019). Terpenos. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 56(34), 2966–2967. <https://doi.org/10.1002/anie.201702363>
- Jiménez-López, J., Linares, N., Serrano, E., & García-Martínez, J. (2018). Visible-Light-Activated Black Organotitanias: How Synthetic Conditions Influence Their Structure and Photocatalytic Activity. *ChemPlusChem*, 83(5), 390–400. <https://doi.org/10.1002/cplu.201800054>
- Jürgens, E., Wucher, B., Rominger, F., Törnroos, K. W., & Kunz, D. (2015). Selective rearrangement of terminal epoxides into methylketones catalysed by a nucleophilic rhodium-NHC-pincer complex. *Chemical Communications*, 51(10), 1897–1900. <https://doi.org/10.1039/c4cc07154a>
- Kamphuis, A. J., Picchioni, F., & Pescarmona, P. P. (2019). CO₂-fixation into cyclic and polymeric carbonates: Principles and applications. *Green Chemistry*, 21(3), 406–448. <https://doi.org/10.1039/c8gc03086c>
- Kaposi, M., Cokoja, M., Hutterer, C. H., Hauser, S. A., Kaposi, T., Klappenberger, F., Pöthig, A., Barth, J. V., Herrmann, W. A., & Kühn, F. E. (2015). Immobilisation of a molecular epoxidation catalyst on UiO-66 and -67: the effect of pore size on catalyst activity and recycling. *Dalton Transactions*, 44(36), 15976–15983. <https://doi.org/10.1039/c5dt01340b>
- Kernbichl, S., & Rieger, B. (2020). Aliphatic polycarbonates derived from epoxides and CO₂: A comparative study of poly(cyclohexene carbonate) and poly(limonene carbonate). *Polymer*, 205. 122667 <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122667>

- Kiatkittipong, K., Shukri, M. A. A. M., Kiatkittipong, W., Lim, J. W., Show, P. L., Lam, M. K., & Assabumrungrat, S. (2020). Green pathway in utilizing CO₂ via cycloaddition reaction with epoxide-A mini review. *Processes*, 8(5), 548. <https://doi.org/10.3390/PR8050548>
- Konnerth, H., Matsagar, B. M., Chen, S. S., Prechtel, M. H. G., Shieh, F. K., & Wu, K. C. W. (2020). Metal-organic framework (MOF)-derived catalysts for fine chemical production. In *Coordination Chemistry Reviews* (Vol. 416, p. 213319). <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213319>
- Kumar Trivedi, M., Branton, A., Trivedi, D., Nayak, G., & Singh, R. (2015). Characterization of Physical, Thermal and Spectroscopic Properties of Biofield Energy Treated p-Phenylenediamine and p-Toluidine. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, 05(06).329-349 <https://doi.org/10.4172/2161-0525.1000329>
- Lamb, J. R., Jung, Y., & Coates, G. W. (2015). Meinwald-type rearrangement of monosubstituted epoxides to methyl ketones using an [Al porphyrin]⁺[Co(CO)₄]⁻ catalyst. *Organic Chemistry Frontiers*, 2(4), 346–349. <https://doi.org/10.1039/c4qo00324a>
- Langanke, J., Greiner, L., & Leitner, W. (2013). Substrate dependent synergetic and antagonistic interaction of ammonium halide and polyoxometalate catalysts in the synthesis of cyclic carbonates from oleochemical epoxides and CO₂. *Green Chemistry*, 15(5), 1173–1182. <https://doi.org/10.1039/c3gc36710j>
- Laugel, G., Rocha, C. C., Massiani, P., Onfroy, T., & Launay, F. (2014). Homogeneous and Heterogeneous Catalysis for the Synthesis of Cyclic and Polymeric Carbonates from CO₂ and Epoxides: A Mechanistic Overview. *Advanced Chemistry Letters*, 1(3), 195–214. <https://doi.org/10.1166/acl.2013.1036>

- Li, P. Z., Wang, X. J., Zhang, K., Nalaparaju, A., Zou, R., Zou, R., Jiang, J., & Zhao, Y. (2014). 'Click'-extended nitrogen-rich metal-organic frameworks and their high performance in CO₂-selective capture. *Chemical Communications*, 50(36), 4683–4685. <https://doi.org/10.1039/c3cc49457h>
- Li, S., Shi, Y., Li, P., & Xu, J. (2019). Nucleophilic Organic Base DABCO-Mediated Chemospecific Meinwald Rearrangement of Terminal Epoxides into Methyl Ketones. *Journal of Organic Chemistry*, 84(7), 4443–4450. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b03171>
- Liu, C., Sun, Q., Lin, L., Wang, J., Zhang, C., Xia, C., Bao, T., Wan, J., Huang, R., Zou, J., & Yu, C. (2020). Ternary MOF-on-MOF heterostructures with controllable architectural and compositional complexity via multiple selective assembly. *Nature Communications*, 11(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18776-z>
- Liu, D., Li, G., Liu, J., & Yi, Y. (2019). Organic-inorganic hybrid mesoporous titanium silica material as bi-functional heterogeneous catalyst for the CO₂ cycloaddition. *Fuel*, 244, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.167>
- Löser, P. S., Rauthe, P., Meier, M. A. R., & Llevot, A. (2020). Sustainable catalytic rearrangement of terpene-derived epoxides: Towards bio-based biscarbonyl monomers: Catalysis with terpene derived epoxides. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 378(2176). <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0267>
- Maltby, K. A., Hutchby, M., Plucinski, P., Davidson, M. G., & Hintermair, U. (2020). Selective Catalytic Synthesis of 1,2- and 8,9-Cyclic Limonene Carbonates as Versatile Building Blocks for Novel Hydroxyurethanes. *Chemistry - A European Journal*, 26(33), 7405–7415. <https://doi.org/10.1002/chem.201905561>

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

- Marciniak, A. A., Lamb, K. J., Ozorio, L. P., Mota, C. J. A., & North, M. (2020). Heterogeneous catalysts for cyclic carbonate synthesis from carbon dioxide and epoxides. *Green and Sustainable Chemistry*, 26. 100365 <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100365>
- Martín, C., Fiorani, G., & Kleij, A. W. (2015). Recent advances in the catalytic preparation of cyclic organic carbonates. *ACS Catalysis*, 5(2), 1353–1370. <https://doi.org/10.1021/cs5018997>
- Meléndez, J., North, M., & Pasquale, R. (2007). Synthesis of cyclic carbonates from atmospheric pressure carbon dioxide using exceptionally active aluminium(salen) complexes as catalysts. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 21, 3323–3326. <https://doi.org/10.1002/ejic.200700521>
- Montoya, C. A., Paninho, A. B., Felix, P. M., Zakrzewska, M. E., Vital, J., Najdanovic-Visak, V., & Nunes, A. V. M. (2015). Styrene carbonate synthesis from CO₂ using tetrabutylammonium bromide as a non-supported heterogeneous catalyst phase. *Journal of Supercritical Fluids*, 100, 155–159. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2015.01.027>
- Neves, P., Gomes, A. C., Amarante, T. R., Paz, F. A. A., Pillinger, M., Gonçalves, I. S., & Valente, A. A. (2015). Incorporation of a dioxomolybdenum(VI) complex in a Zr (IV)-based Metal-Organic Framework and its application in catalytic olefin epoxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 202(C), 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.046>
- Noh, J., Kim, Y., Park, H., Lee, J., Yoon, M., Park, M. H., Kim, Y., & Kim, M. (2018). Functional group effects on a metal-organic framework catalyst for CO₂ cycloaddition. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 64, 478–483. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.04.010>

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

- North, M., Pasquale, R., & Young, C. (2010). Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. *Green Chemistry*, 12(9), 1514–1539. <https://doi.org/10.1039/c0gc00065e>
- Øien, S. (2012). *Synthesis and characterization of modified UiO-67 metal-organic framework* [Thesis for the Master's degree in Chemistry]. Universidad de Oslo.
- Panza, N., di Biase, A., Gallo, E., & Caselli, A. (2021). Unexpected “ferrate” species as single-component catalyst for the cycloaddition of CO₂ to epoxides. *Journal of CO₂ Utilization*, 51.101365 <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2021.101635>
- Parrino, F., Fidalgo, A., Palmisano, L., Ilharco, L. M., Pagliaro, M., & Ciriminna, R. (2018). Polymers of Limonene Oxide and Carbon Dioxide: Polycarbonates of the Solar Economy. *ACS Omega*, 3(5), 4884–4890. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00644>
- Peters, G. P., Andrew, R. M., Canadell, J. G., Friedlingstein, P., Jackson, R. B., Korsbakken, J. I., le Quéré, C., & Pregon, A. (2020). Carbon dioxide emissions continue to grow amidst slowly emerging climate policies. *Nature Climate Change*, 10(1), 3–6. <https://doi.org/10.1038/s41558-019-0659-6>
- Pourbafrani, M., Forgács, G., Horváth, I. S., Niklasson, C., & Taherzadeh, M. J. (2010). Production of biofuels, limonene and pectin from citrus wastes. *Bioresource Technology*, 101(11), 4246–4250. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.077>
- Rehman, A., Gunam Resul, M. F. M., Eze, V. C., & Harvey, A. (2019). A kinetic study of Zn halide/TBAB-catalysed fixation of CO₂ with styrene oxide in propylene carbonate. *Green Processing and Synthesis*, 8(1), 719–729. <https://doi.org/10.1515/gps-2019-0042>
- Rehman, A., López Fernández, A. M., Gunam Resul, M. F. M., & Harvey, A. (2019). Highly selective, sustainable synthesis of limonene cyclic carbonate from bio-based limonene oxide

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

- and CO₂: A kinetic study. *Journal of CO₂ Utilization*, 29, 126–133.
<https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.12.001>
- Rehman, A., Saleem, F., Javed, F., Ikhtlaq, A., Waqas Ahmad, S., & Harvey, A. (2021). Recent advances in the synthesis of cyclic carbonates via CO₂ cycloaddition to epoxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 2213–3437.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105113>
- Ruzlcka, L. (1953). The Isoprene Rule and the Biogenesis of Terpenic Compounds The Carbon Skeleton of the Sesqui- and Polyterpenes. *EXPERIENTIA*, 9(10), 357–367.
- Sakakura, T., & Kohno, K. (2009). The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide. *Chemical Communications*, 11, 1312–1330. <https://doi.org/10.1039/b819997c>
- Sánchez Faba, E. M., Stobbia, D., Ferrero, G. O., & Eimer, G. A. (2021). Comparación de la performance de dos catalizadores sólidos a base de Na y Ce soportados sobre SBA-15 para la producción de biodiesel mediante catálisis heterogénea alcalina. *Revista Tecnología y Ciencia*, 41, 57–74. <https://doi.org/10.33414/rtyc.41.57-74.2021>
- Sánchez-Velandia, J. E., & Villa, A. L. (2019). Isomerization of α - and β -pinene epoxides over Fe or Cu supported MCM-41 and SBA-15 materials. *Applied Catalysis A: General*, 580, 17–27.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.04.029>
- Senthilkumar, S., Maru, M. S., Somani, R. S., Bajaj, H. C., & Neogi, S. (2018). Unprecedented NH₂-MIL-101(Al)/n-Bu₄NBr system as solvent-free heterogeneous catalyst for efficient synthesis of cyclic carbonates via CO₂ cycloaddition. *Dalton Transactions*, 47(2), 418–428.
<https://doi.org/10.1039/c7dt03754f>

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

- Shaikh, R. R., Pornpraprom, S., & D'Elia, V. (2018). Catalytic Strategies for the Cycloaddition of Pure, Diluted, and Waste CO₂ to Epoxides under Ambient Conditions. In *ACS Catalysis* (Vol. 8, Issue 1, pp. 419–450). American Chemical Society. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03580>
- Shi, T. Y., Wang, J. Q., Sun, J., Wang, M. H., Cheng, W. G., & Zhang, S. J. (2013). Efficient fixation of CO₂ into cyclic carbonates catalyzed by hydroxyl-functionalized poly(ionic liquids). *RSC Advances*, 3(11), 3726–3732. <https://doi.org/10.1039/c3ra21872d>
- Singh Dhankhar, S., Ugale, B., & Nagaraja, C. M. (2020). Co-Catalyst-Free Chemical Fixation of CO₂ into Cyclic Carbonates by using Metal-Organic Frameworks as Efficient Heterogeneous Catalysts. In *Chemistry - An Asian Journal* (Vol. 15, Issue 16, pp. 2403–2427). <https://doi.org/10.1002/asia.202000424>
- Storck, S., Bretinger, H., & Maier, W. F. (1998). Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis. *Applied Catalysis. A, General*, 174(1), 137–146. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00164-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00164-1)
- Terfassa, B., Nongwe, I., Ravat, V., & Coville, N. J. (2017). Selective gas phase isomerization of styrene oxide to phenylacetaldehyde in a steel tube reactor. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 120(2), 543–554. <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1115-5>
- Urbani, D., Rovegno, C., Massi, A., Leblebici, M. E., Kayahan, E., Polo, E., & Dambruoso, P. (2023). Efficiency in CO₂-utilization strategies: The case of styrene carbonate synthesis in microdroplets conditions. *Journal of CO₂ Utilization*, 67, 102328-. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.102328>

- Wang, X., Dong, Q., Xu, Z., Wu, Y., Gao, D., Xu, Y., Ye, C., Wen, Y., Liu, A., Long, Z., & Chen, G. (2021). Hierarchically nanoporous copolymer with built-in carbene-CO₂ adducts as halogen-free heterogeneous organocatalyst towards cycloaddition of carbon dioxide into carbonates. *Chemical Engineering Journal*, 403. 126460-
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126460>
- Wang, Y., He, R., Wang, C., & Li, G. (2021). Ionic liquids supported at MCM-41 for catalyzing CO₂ into cyclic carbonates without co-catalyst. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 134(2), 823–835. <https://doi.org/10.1007/s11144-021-02097-3>
- Xi, J., Zhang, Y., Chen, X., & Hu, Y. (2020). A simple sol–gel hydrothermal method for the synthesis of defective TiO₂ nanocrystals with excellent visible-light photocatalytic activity. *Research on Chemical Intermediates*, 46(4), 2205–2214. <https://doi.org/10.1007/s11164-020-04087-x>
- Xu, D., Sun, X., Zhao, X., Huang, L., Qian, Y., Tao, X., & Guo, Q. (2018). Heterogeneous Fenton Degradation of Rhodamine B in Aqueous Solution Using Fe-Loaded Mesoporous MCM-41 as Catalyst. *Water, Air, and Soil Pollution*, 229(10).1-9 <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3932-9>
- Yamazaki, K., Moteki, T., & Ogura, M. (2018). Carbonate synthesis from carbon dioxide and cyclic ethers over methylated nitrogen-substituted mesoporous silica. *Molecular Catalysis*, 454, 38–43. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.05.014>
- Yang, G., Chen, X., Wang, X., Xing, W., & Xu, N. (2013). Nickel(II) complex anchored on MCM-41 for the epoxidation of styrene by oxygen. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis*, 34(7), 1326–1332. [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(12\)60568-3](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(12)60568-3)

- Yoon, M., Srirambalaji, R., & Kim, K. (2012). Homochiral metal-organic frameworks for asymmetric heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, *112*(2), 1196–1231. <https://doi.org/10.1021/cr2003147>
- Yu, K. M. K., Curcic, I., Gabriel, J., Morganstewart, H., & Tsang, S. C. (2010). Catalytic coupling of CO₂ with epoxide over supported and unsupported amines. *Journal of Physical Chemistry A*, *114*(11), 3863–3872. <https://doi.org/10.1021/jp906365g>
- Zhang, Y., Shao, D., Yan, J., Jia, X., Li, Y., Yu, P., & Zhang, T. (2016). The pore size distribution and its relationship with shale gas capacity in organic-rich mudstone of Wufeng-Longmaxi Formations, Sichuan Basin, China. *Journal of Natural Gas Geoscience*, *1*(3), 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.jnggs.2016.08.002>
- Zhang, Z., Pan, S. Y., Li, H., Cai, J., Olabi, A. G., Anthony, E. J., & Manovic, V. (2020). Recent advances in carbon dioxide utilization. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *125*, 109799. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109799>
- Zhu, J., Li, P. Z., Guo, W., Zhao, Y., & Zou, R. (2018). Titanium-based metal–organic frameworks for photocatalytic applications. *Coordination Chemistry Reviews*, *359*, 80–101. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.12.013>
- Zhu, Y., Romain, C., & Williams, C. K. (2016). Sustainable polymers from renewable resources. *Nature*, *540*(7633), 354–362. <https://doi.org/10.1038/nature21001>

Anexos

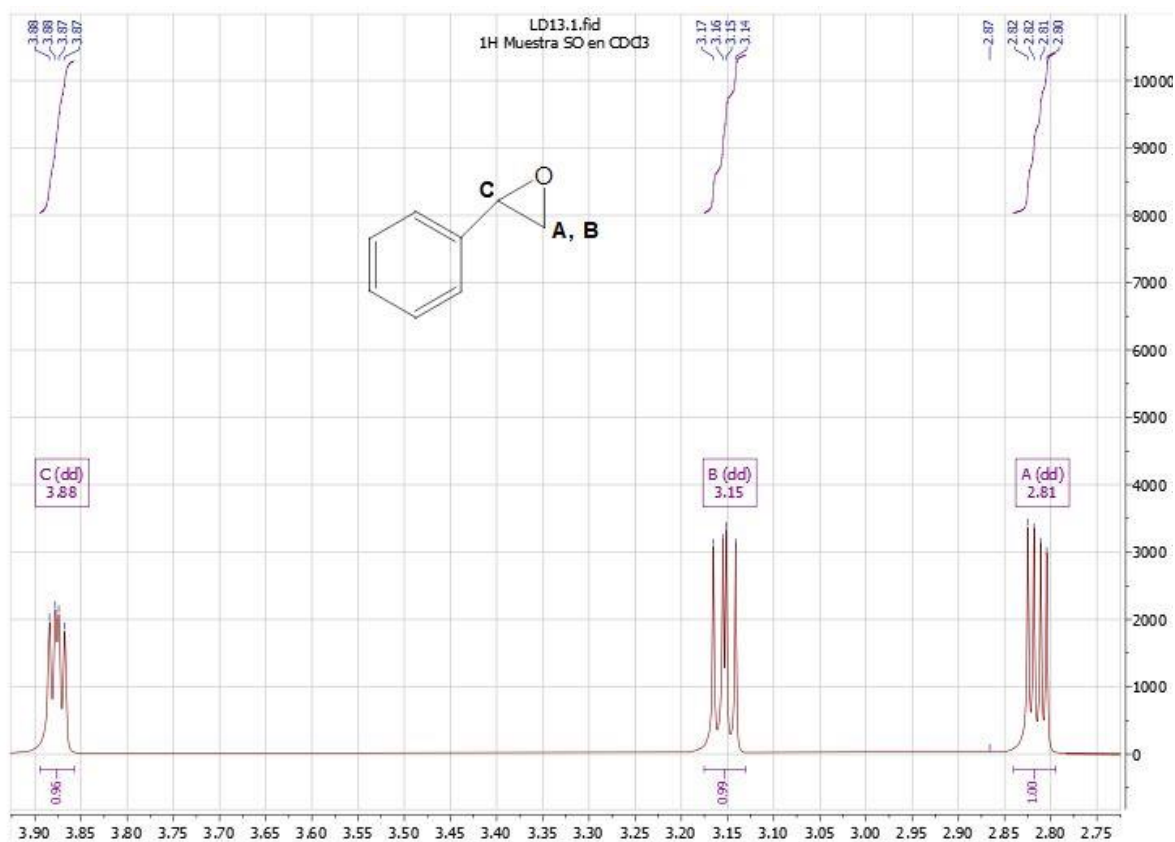
Anexo 1. Determinación de la conversión de la reacción por RMN ¹H

- *Epóxido de estireno*

A partir de las áreas integradas de un único protón derivado del epóxido de estireno (H_C) antes y después de la reacción se determinaron las conversiones de las reacciones (%).

$$\% \text{ Conversion} = \frac{H_C \text{ Area inicial} - H_C \text{ Area final}}{H_C \text{ Area final}} \times 100$$

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS



Anexo 1. Señales ¹H-NMR características del epóxido de estireno usadas para el cálculo de la conversión.

- **Epóxido de limoneno**

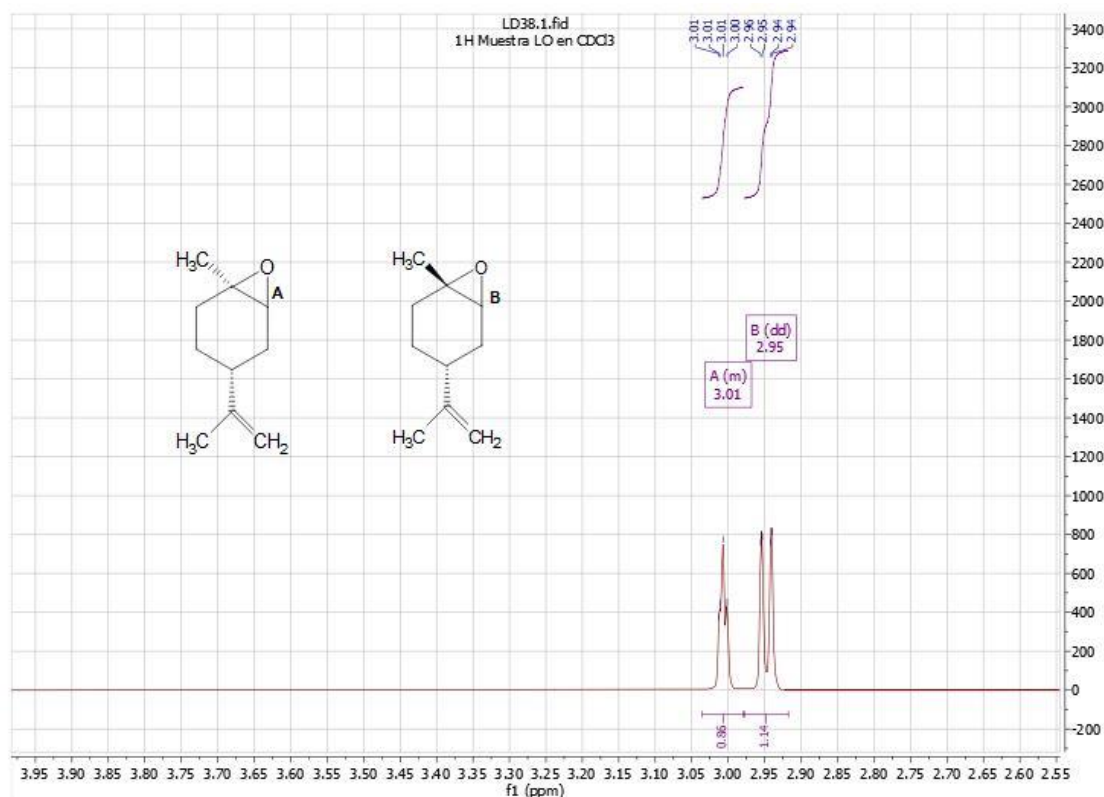
Las conversiones RMN del epóxido de limoneno (mezcla 6:4 de isómeros de epóxido *trans* (A) / *cis* (B)), se determinaron en conjunto y por separado.

$$.\% \text{ Conversion (cis)} = \frac{H_A \text{ Area inicial} - H_A \text{ Area final}}{H_A \text{ Area final}} \times 100$$

$$\% \text{ Conversion (Trans)} = \frac{H_B \text{ Area inicial} - H_B \text{ Area final}}{H_B \text{ Area final}} \times 100$$

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

$$\% \text{ Conversion} = \frac{(H_A + H_B) \text{ Area inicial} - (H_A + H_B) \text{ Area final}}{(H_A + H_B) \text{ Area final}} \times 100$$



Anexo 1.2 señales ¹H-NMR características del epóxido de limoneno (mezcla 6:4 de isómeros de epóxido trans(A)/cis (B)) usadas para el cálculo de la conversión.

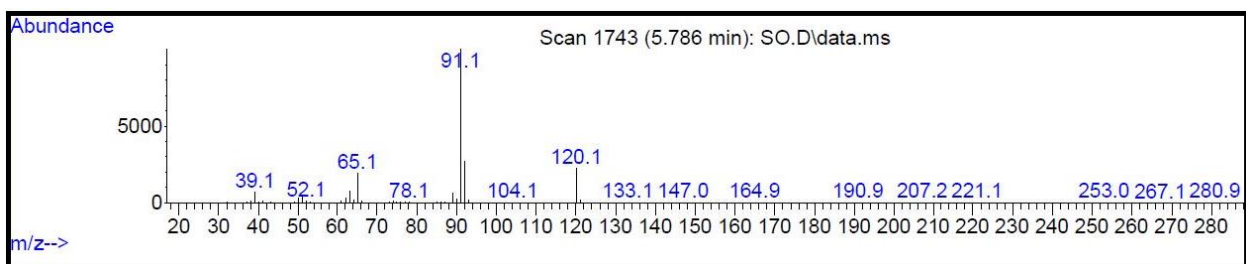
Anexo 2. Productos de las reacciones determinados por GC-MS

A partir de las áreas identificadas en los cromatogramas derivado de los productos obtenidos se determinaron las selectividades.

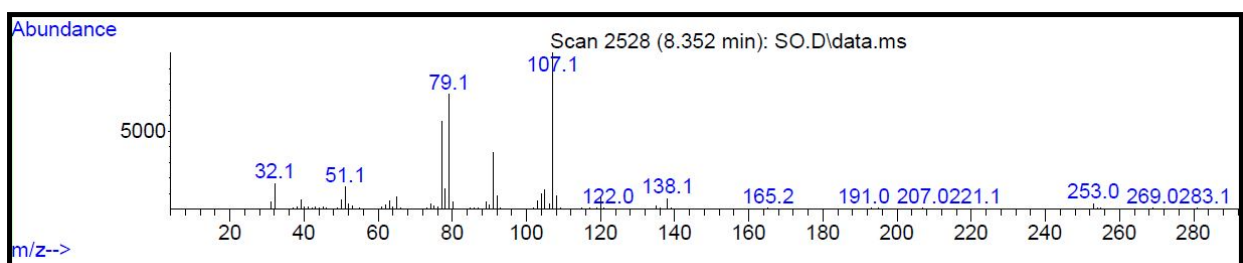
$$\% \text{ Selectividad} = \frac{\text{Area de todos los productos} - \text{Area Producto deseado}}{\text{Area de todos los productos}} \times 100$$

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

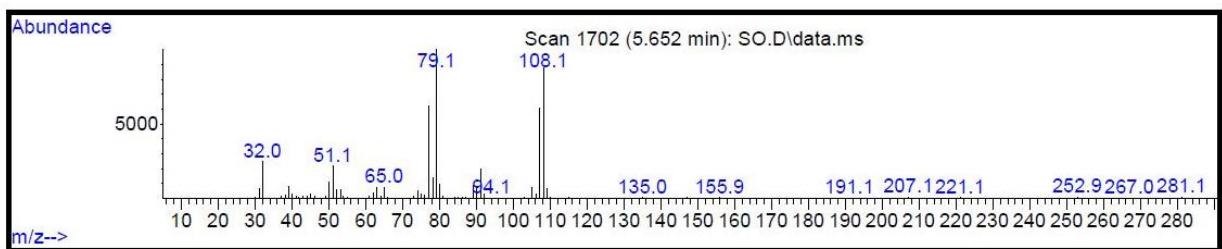
a) Fenilacetaldehído



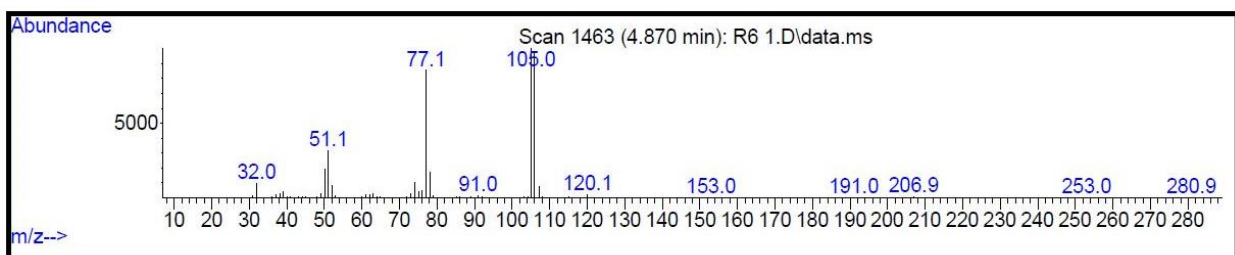
b) 1-fenil-1,2-etanodiol



c) Benzaldehído

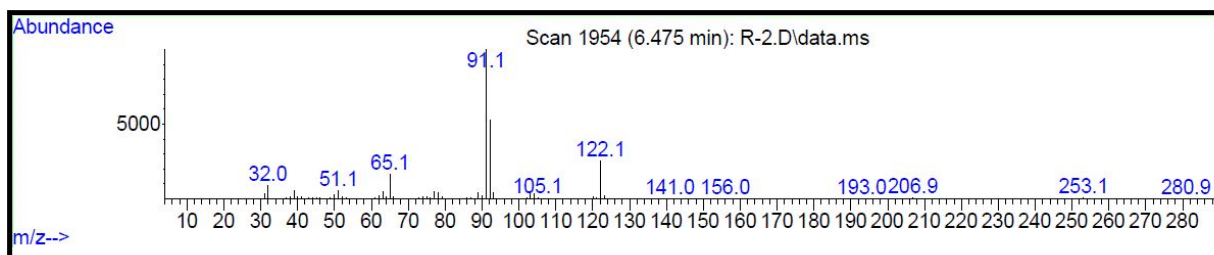


d) Alcohol bencílico

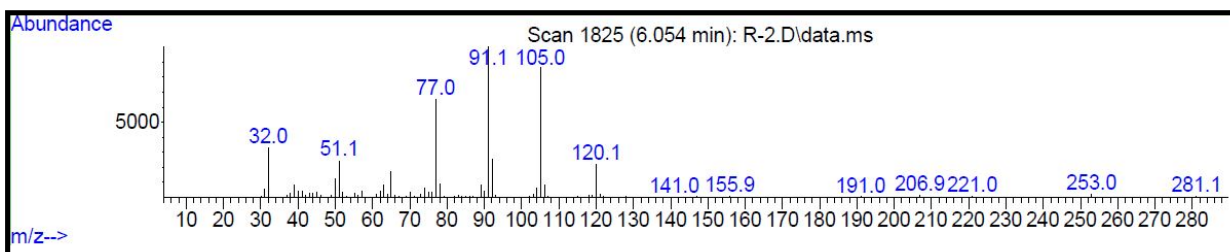


CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS

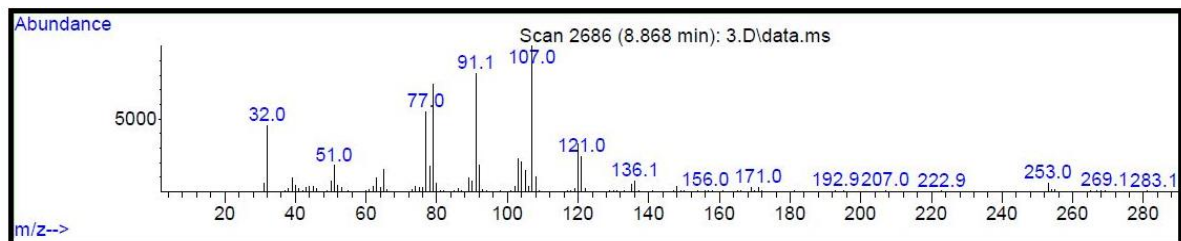
e) Fenil etil alcohol



f) Acetofenona

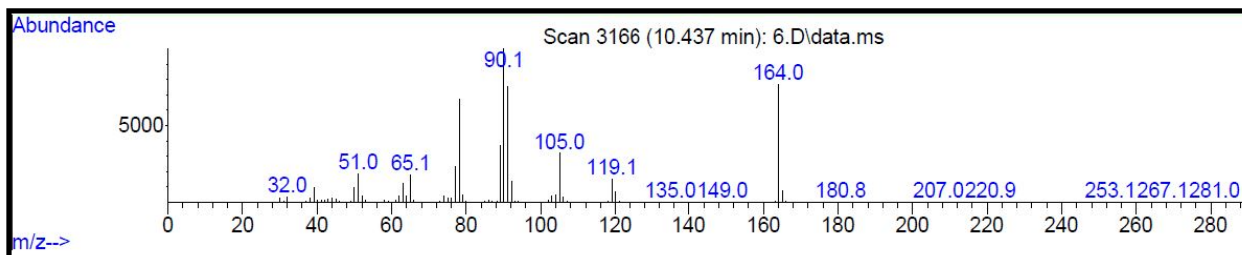


g) 1-fenilpropanol

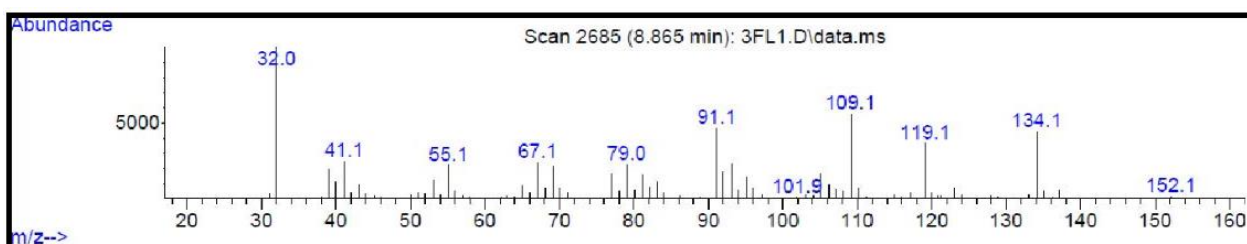


h) Carbonato de estireno

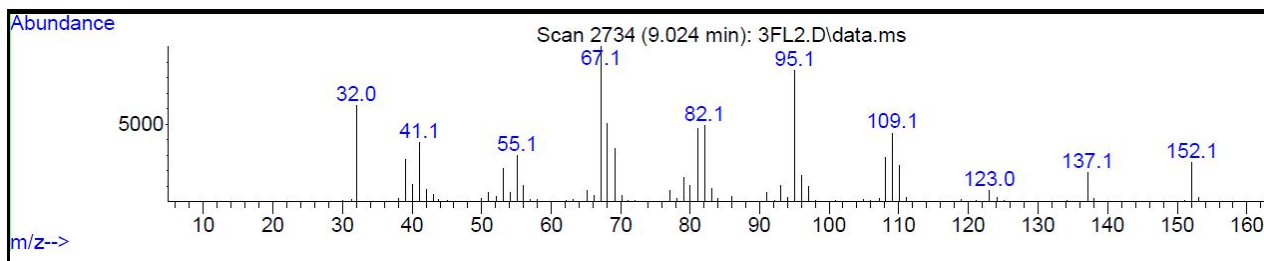
CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS



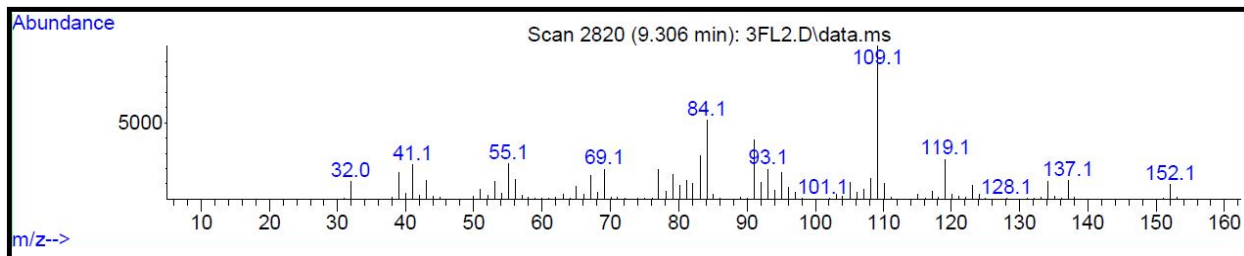
1) *Trans-isocarveol*



2) *Trans-dihidrocarvona*

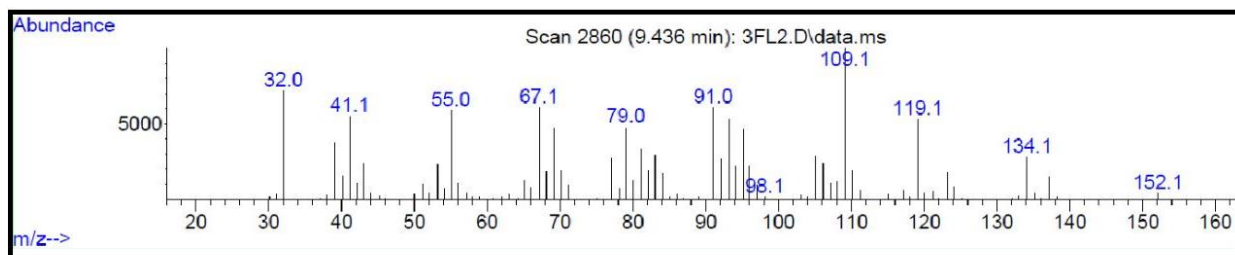


3) *Trans-carveol*



4) *Cis-carveol*

CICLOADICIÓN DE CO₂ A EPÓXIDOS POR CATALIZADORES BÁSICOS



5) *Limoneno 1,2-diol*

