

UNIVERSIDAD DE CHILE



**“CICLOADICIÓN DE ÓXIDO DE ESTIRENO CON  
CO<sub>2</sub> CATALIZADA POR COMPUESTOS DE  
COORDINACIÓN MACROCÍCLICOS DE  
COBALTO(II) Y COBRE(II)”**

Tesis presentada a la Universidad de Chile para optar al grado de  
Químico

Por:

**CAMILO ALONSO LOBO ORÓSTEGUI**

Directores de Tesis:

Dr. Pablo Fuentealba Castro  
Dr. Patricio Cancino Rivera

*Pablo Fuentealba*

*Patricio Cancino*

## Agradecimientos:

Quiero partir agradeciendo a mis profesores de tesis Dr. Pablo Fuentealba y Dr. Patricio Cancino por todo apoyo y la paciencia (y digo paciencia con mucho énfasis) que me han otorgado desde que comencé a trabajar con ellos en la unidad de investigación. Gracias por todo el conocimiento, y experiencia que he adquirido gracias a ustedes. Por las conversaciones científicas, tirones de oreja y orientaciones que me permitieron realizar un buen trabajo. Espero con creces seguir trabajando bajo sus tutelas, con el fin de seguir enriqueciendo nuestro conocimiento.

También quiero agradecer al grupo de trabajo de los laboratorios 408 y 409 de la facultad: Nané, Yoli, Juli, Marco, Raúl, Marianela, Dani, Paty, Coté, por el apoyo y risas que pasamos en las jornadas de trabajo. Aquí me quiero detener en dos personas. Daniel, gracias por todas las conversaciones y copuchenteos que tuvimos en las largas jornadas que nos pegábamos hasta las 9 de la noche en laboratorio, ayudaba mucho al momento de relajarse y recargar pilas por las risas que inundaban el pasillo del 4to piso. Nané, gracias por todo el apoyo y consejos que recibí de parte tuya al momento de trabajar en el laboratorio.

Agradecer a mi pareja, Macarena Arcos, la cual me ha apoyado en las buenas y en malas. Has sido un pilar fundamental en mi vida para levantarme con una risa cada día.

Finalmente, y no mucho menos importante, agradecer a mi familia. A mi padre, Isaac Lobo, gracias por sacarte la cresta día a día para que no nos falte nada. A mi hermano, Bruno Lobo, que siempre está ahí para sacarme una en los momentos difíciles. Y aquí me vuelvo a detener para mencionar a la persona más importante en mi vida, mi madre, Milenka Katiuska Oróstegui Lagos. Gracias por estar ahí presente, por tu amor incondicional, por trabajar día a día junto a mi padre, por ser la persona que está dispuesta a escucharme en todo momento, por enseñarme lo que es el trabajo duro. Muchas gracias de corazón, te amo mucho.

## Resumen

Se informan complejos macrocíclicos  $[\text{Cu}_2\text{LCl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  y  $[\text{Co}_2\text{LCl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y polímeros de coordinación  $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{BDC})]_n$  y  $([\text{Co}_2\text{L}(\text{BDC})]\cdot 4\text{H}_2\text{O})_n$  sintetizados a partir de los complejos macrocíclicos utilizados como *building blocks*. Estos compuestos de coordinación fueron utilizados como catalizadores en la reacción de cicloadición de  $\text{CO}_2$  con epóxido. Se estudió la reacción a 5 bar de presión de  $\text{CO}_2$ , utilizando 0,17 mmol de óxido de estireno como sustrato y 0,03 mmol de catalizador por 24 h, a distintas temperaturas. El uso de estas condiciones experimentales y 0,1 mmoles de amino-fosfinas como base de Lewis (co-catalizador) produjo una conversión del 75% y 4-fenil-1,3-dioxolan-2-ona como producto mayoritario para el complejo  $[\text{Co}_2\text{LCl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a  $120^\circ\text{C}$ , siendo éste el complejo que presentó una mayor actividad catalítica. Existió un descenso en la actividad catalítica de los polímeros de coordinación sintetizados con respecto a sus precursores, debido a la rigidez y apilamiento de éstos, lo que produce un impedimento que disminuye el paso del sustrato hacia el sitio activo del catalizador.

## Abstract

Macrocyclic complexes  $[\text{Cu}_2\text{LCl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  and  $[\text{Co}_2\text{LCl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and coordination polymers  $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{BDC})]_n$  and  $([\text{Co}_2\text{L}(\text{BDC})]\cdot 4\text{H}_2\text{O})_n$  synthesized from macrocyclic complexes used as building blocks are reported. These coordination compounds were used as catalysts in the reaction of cycloaddition of  $\text{CO}_2$  with epoxide. The reaction was studied at 5 bar  $\text{CO}_2$  pressure, using 0,17 mol of styrene oxide as substrate and 0,03 mmol of catalyst for 24h, at different temperatures. The use of these experimental conditions and 0,1 mmol of amino-phosphines as Lewis base (co-catalyst) produced a 75% conversion and 4-phenyl-1,3-dioxolan-2-one as a majority product for the  $[\text{Co}_2\text{LCl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  complex at  $120^\circ\text{C}$ , this being the complex that presented the greatest catalytic activity. There was a decrease in the catalytic activity of the coordination polymers synthesized with respect to their precursors, due to the rigidity and stacking of these, which produces an impediment that decreases the passage of the substrate to the active site of the catalyst.

# Índice

1. Introducción .....	7
1.1 Cicloadición de CO <sub>2</sub> .....	8
1.1.1 Mecanismo de reacción general .....	9
1.2 Condiciones de reacción .....	10
1.2.1 Temperatura .....	11
1.2.2 Presión de CO <sub>2</sub> .....	11
1.2.3 Co-catalizador .....	11
1.2.4 Solvente .....	12
1.3 Catalizadores .....	12
1.4 Complejos Macrocíclicos .....	13
1.5 Bases de Schiff .....	14
1.6 Polímeros de coordinación .....	15
1.6.1 Polímeros de Coordinación 1D:.....	17
2. Hipótesis y objetivos: .....	19
3. Metodología y procedimiento experimental .....	20
3.1 Síntesis de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldhido. ....	20
3.2 Síntesis de complejos macrocíclicos homodinucleares: .....	21
3.4 Síntesis de polímeros de coordinación .....	22
3.5 Cicloadición de CO <sub>2</sub> a partir de un epóxido catalizada por complejos macrocíclicos y polímeros 1D sintetizados .....	23
4. Técnicas utilizadas para la caracterización de los compuestos sintetizados y el estudio catalítico .....	25
4.1 Espectroscopía infrarroja (FTIR). ....	25
4.2 Difracción de rayos X de monocristal. ....	25
4.3 Análisis termogravimétrico (TGA) .....	25
4.4 Cromatografía gaseosa (GC) .....	25
5. Resultados y Discusión.....	26
5.1. Síntesis y caracterización de complejos macrocíclicos de cobre(II) y cobalto(II). ..	26
5.1.1 Espectro FTIR de los complejos macrocíclicos.....	27
5.2 Síntesis y caracterización de polímeros de coordinación.....	30
5.2.1 Espectros FTIR de los polímeros de coordinación.....	31
5.3 Difracción de rayos X de cristal .....	36
5.4 Análisis termogravimétrico.....	41
5.5 Cicloadición de CO <sub>2</sub> catalizada.....	45

5.5.1 Reacción catalizada por los compuestos sintetizados.....	45
5.5.2 Reacción asistida por los compuestos sintetizados y co-catalizador.....	47
6. Conclusiones.....	52
7. Bibliografía.....	53

## Lista de figuras y tablas

<b>Figura 1</b>	<i>Enfoques para la utilización de CO<sub>2</sub></i>	<b>7</b>
<b>Figura 2</b>	<i>Síntesis de ciclo carbonatos a partir de epóxidos y CO<sub>2</sub></i>	<b>9</b>
<b>Figura 3</b>	<i>Mecanismo de reacción general de cicloadición de CO<sub>2</sub></i>	<b>10</b>
<b>Figura 4</b>	<i>Catalizadores utilizados en la cicloadición de CO<sub>2</sub></i>	<b>12</b>
<b>Figura 5</b>	<i>Complejo macrocíclico con centro metálico de cinc (II) y ligando orgánico sintetizado por Maeda y col.</i>	<b>13</b>
<b>Figura 6</b>	<i>Mecanismo de reacción para la obtención de una base de Schiff</i>	<b>14</b>
<b>Figura 7</b>	<i>Ilustración de polímeros de coordinación de 1, 2 y 3 dimensiones</i>	<b>16</b>
<b>Figura 8</b>	<i>Distintos ligandos puentes utilizados para la formación de polímeros de coordinación</i>	<b>17</b>
<b>Figura 9</b>	<i>Distintas formas de empaquetamiento de polímeros de coordinación 1D.</i>	<b>18</b>
<b>Figura 10</b>	<i>Estructura de la base de Schiff que actúa como ligando macrocíclico (L).</i>	<b>20</b>
<b>Figura 11</b>	<i>Complejos macrocíclicos homobimetálicos. Se omiten las moléculas de agua para una mejor comprensión del esquema.</i>	<b>21</b>
<b>Figura 12</b>	<i>Esquema de reacción para la síntesis de polímeros de coordinación</i>	<b>22</b>
<b>Figura 13</b>	<i>Condiciones de reacción estudiadas para la cicloadición de CO<sub>2</sub></i>	<b>23</b>
<b>Figura 14</b>	<i>Espectro FTIR de 2-hidroxi-5-metilbenceno-1,3-dicarbaldehído</i>	<b>27</b>
<b>Figura 15</b>	<i>Espectro FTIR obtenido de [Cu<sub>2</sub>LCl<sub>2</sub>]</i>	<b>28</b>
<b>Figura 16</b>	<i>Espectro FTIR obtenido de [Co<sub>2</sub>LCl<sub>2</sub>]</i>	<b>29</b>
<b>Figura 17</b>	<i>Espectro FTIR del ácido tereftálico (H<sub>2</sub>BDC).</i>	<b>31</b>
<b>Figura 18</b>	<i>Espectro FTIR del polímero [Cu<sub>2</sub>L(BDC)]<sub>n</sub></i>	<b>32</b>
<b>Figura 19</b>	<i>Espectro FTIR del polímero [Co<sub>2</sub>L(BDC)]<sub>n</sub>.</i>	<b>33</b>
<b>Figura 20</b>	<i>Espectros FTIR obtenidos de los complejos y polímeros sintetizados.</i>	<b>34</b>
<b>Figura 21</b>	<i>Estructura obtenida a partir de DRX de monocristal para el polímero [Cu<sub>2</sub>L(BDC)]<sub>n</sub>.</i>	<b>37</b>
<b>Figura 22</b>	<i>Estructura obtenida a partir de DRX de monocristal para el polímero ([Co<sub>2</sub>L(BDC)]*4H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub></i>	<b>39</b>
<b>Figura 23</b>	<i>TGA del complejo [Cu<sub>2</sub>LCl<sub>2</sub>] y del polímero [Cu<sub>2</sub>L(BDC)]<sub>n</sub> obtenidos.</i>	<b>41</b>
<b>Figura 24</b>	<i>TGA del complejo [Co<sub>2</sub>LCl<sub>2</sub>] (verde) y polímero [Co<sub>2</sub>L(BDC)]<sub>n</sub>.</i>	<b>43</b>
<b>Figura 25</b>	<i>Reacción de cicloadición de CO<sub>2</sub> estudiada.</i>	<b>45</b>
<b>Figura 26</b>	<i>Estructura de la serie de amino-fosfinas, base de Lewis que se utilizaron como co-catalizador en la reacción.</i>	<b>47</b>
<b>Figura 27</b>	<i>Polímero de coordinación 1D con centros metálicos de cobalto(II) utilizad por Arunangshu y col. [45]</i>	<b>51</b>
<b>Tabla 1</b>	<i>Resultados: cicloadición de CO<sub>2</sub> catalizada.</i>	<b>46</b>
<b>Tabla 2</b>	<i>Resultados: cicloadición de CO<sub>2</sub> asistida por catalizador y co-catalizador.</i>	<b>48</b>
<b>Tabla 3</b>	<i>Resultados: cicloadición de CO<sub>2</sub> con las distintas amino-fosfinas</i>	<b>48</b>
<b>Tabla 4</b>	<i>Resultados: cicloadición de CO<sub>2</sub> a distintas temperaturas</i>	<b>49</b>
<b>Tabla 5</b>	<i>Comparación resultados con bibliografía citada</i>	<b>51</b>

## 1. Introducción

El impacto ambiental producido por las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub> a la atmósfera ha contribuido directamente al calentamiento global, lo que exige la necesidad de mitigar la emisión de CO<sub>2</sub> [1]. Por esto, evitar la emisión de CO<sub>2</sub> a través de la mejora de la eficiencia energética y de los materiales renovables sería la estrategia de gestión del carbono más deseable. La utilización de CO<sub>2</sub> como material, denominado 'captura y utilización de carbono (CCU, por sus singlas en inglés *Carbon Capture and Use*)', seguido de la captura y almacenamiento de carbono (CCS, *Carbon Capture and Storage*), sería beneficioso para el secuestro a largo plazo del CO<sub>2</sub> [2]. Hay muchos enfoques diversos para la utilización de CO<sub>2</sub>, sin embargo, generalmente se puede dividir en dos enfoques principales: uso directo, y transformación a través de procesos químicos y biológicos como se muestra en la figura 1:



**Figura 1:** Enfoques para la utilización de CO<sub>2</sub>

Se han encontrado usos directos de CO<sub>2</sub> en las industrias del petróleo, así como en alimentos y bebidas carbonatadas. Actualmente, la mayor utilización de CO<sub>2</sub> se basa en un uso directo de éste en el aceite e industrias del gas, que se basan principalmente en la recuperación mejorada de petróleo u otras tecnologías

relacionadas, como la recuperación mejorada de metano en capas de carbón y la recuperación mejorada de gas de esquisto. Considerando el ciclo de vida del carbono, estas tecnologías de producción mejorada de combustibles fósiles siguen produciendo un excedente de emisiones de CO<sub>2</sub> [3].

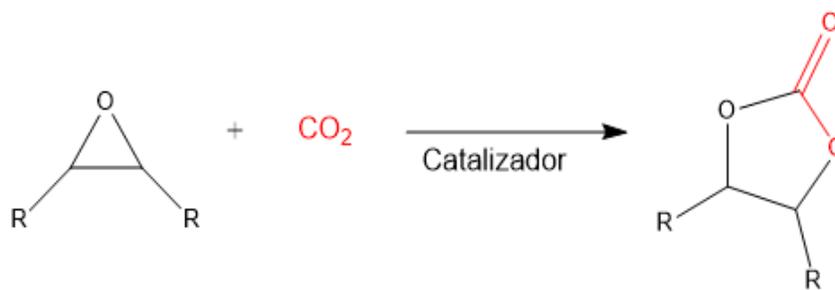
Para el segundo enfoque, la transformación por vía química y biológica incluye la mineralización, la producción de combustibles, productos químicos y la utilización biológica. Aunque estas transformaciones de CO<sub>2</sub> no pueden mitigar las enormes emisiones de este gas, convertir CO<sub>2</sub> en productos químicos ha llamado mucho la atención de la investigación porque ofrece la ampliación de un mayor uso del material. El CO<sub>2</sub> ha sido previsto como fuente de carbono para las síntesis orgánicas, ya que es renovable, no tóxico y económico. [4]

En este aspecto, se han dedicado importantes esfuerzos desde la academia y la industria para desarrollar las metodologías para la utilización eficaz del CO<sub>2</sub> como C1 *building block*. Es un desafío debido a su alta estabilidad termodinámica e inercia cinética, ya que presenta un alto nivel de calor estándar de formación ( $\Delta H_f = -394$  kJ / mol) [5]. Debido a su baja reactividad, este enfoque alternativo de utilización de CO<sub>2</sub> como materia prima para síntesis orgánicas requiere un alto aporte de energía y puede resultar desfavorable. En consecuencia, la reacción de CO<sub>2</sub> debe llevarse a cabo con aquellos compuestos que tienen energía libre relativamente alta para proporcionar un proceso termodinámicamente factible.

## 1.1 Cicloadición de CO<sub>2</sub>

La síntesis de carbonatos cíclicos mediante la reacción de cicloadición de CO<sub>2</sub> a partir de epóxidos es prometedora en términos de química verde [6]. Los carbonatos cíclicos tienen un amplio rango de aplicaciones. Estos son utilizados cada vez más como disolventes apróticos polares ‘verdes’ en procesos químicos industriales debido a su alto punto de ebullición, alto momento dipolar, alto punto de inflamación, baja toxicidad y biodegradabilidad [7]. También son usados como electrolitos en baterías de ion-litio debido a sus altas propiedades dieléctricas [8]; como

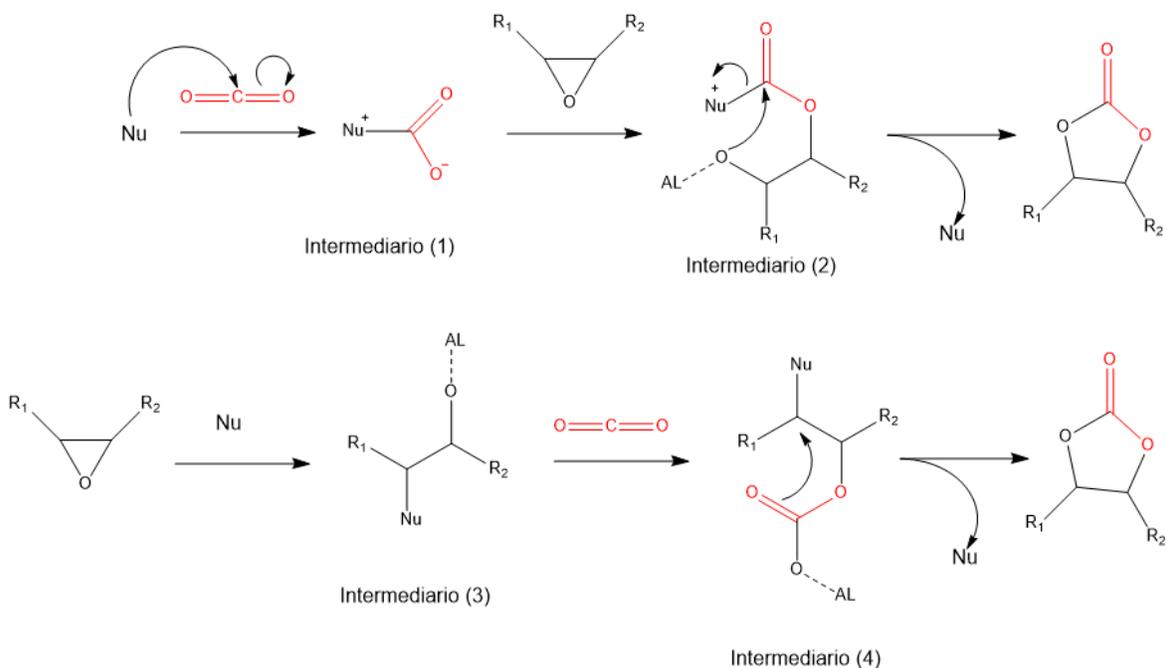
monómeros para la síntesis de polímeros, formando policarbonatos y poliuretanos [9, 10]; y como intermediarios en la producción de productos farmacéuticos y muchos otros productos químicos de importancia industrial como el glicol o las pirimidinas y carbamatos [11, 12].



**Figura 2:** Síntesis de ciclo carbonatos a partir de epóxidos y CO<sub>2</sub>

### 1.1.1 Mecanismo de reacción general

La reacción que implica la cicloadición de CO<sub>2</sub> con epóxidos se puede instigar mediante la activación de ya sea el CO<sub>2</sub> o el epóxido, o ambos al mismo tiempo. La figura 3 muestra ambas rutas del mecanismo general de la cicloadición de CO<sub>2</sub>. La activación del CO<sub>2</sub> se lleva a cabo mediante un ataque nucleofílico (Nu) a uno de los átomos de oxígeno de la molécula para que actúe como nucleófilo. La activación del epóxido se lleva a cabo mediante la interacción de un ácido de Lewis (AL), seguido de un ataque nucleofílico, promoviendo la apertura del anillo de epóxido. Así, la mayoría de los sistemas catalíticos utilizados para la adición de CO<sub>2</sub> en epóxidos contienen sitios activos de ácido de Lewis (LA) para la posterior activación electrofílica del epóxido.



**Figura 3:** Mecanismo de reacción general de cicloadición de CO<sub>2</sub>

## 1.2 Condiciones de reacción

La cicloadición de CO<sub>2</sub> es fuertemente influenciada por las condiciones de reacción. Para lograr la alta eficiencia de cualquier sistema catalítico, el contacto entre todos los componentes de una mezcla (reactivos, solventes, catalizador y co-catalizador) es altamente deseable bajo las condiciones de reacción dadas. Por ejemplo, la síntesis de carbonatos cíclico catalizado por un complejo macrocíclico en combinación con un aditivo nucleofílico requiere una mezcla de reacción uniforme de todos los componentes para lograr un alto rendimiento catalítico. Sin embargo, las condiciones de reacción también pueden afectar, por ejemplo, la disolución de CO<sub>2</sub> en la mezcla de reacción.

### **1.2.1 Temperatura**

La tasa de cicloadición catalítica de CO<sub>2</sub> a los epóxidos generalmente aumenta con la temperatura debido a un aumento de la actividad del catalizador a una temperatura más alta [13]. Del mismo modo, un aumento de la temperatura de reacción puede mejorar la selectividad hacia carbonatos cíclicos, ya que estos son productos termodinámicamente favorables para una reacción entre epóxido y CO<sub>2</sub> [14]. La energía de activación necesaria para la síntesis de carbonato cíclico es significativamente mayor que para la formación de policarbonatos [15]. Sin embargo, el aumento de la temperatura por encima de un cierto límite (es decir, mayor a 120 °C para la síntesis de PC) puede acelerar reacciones como la isomerización a acetona y la hidrólisis a dioles, causando una disminución significativa en la selectividad del producto [16, 17].

### **1.2.2 Presión de CO<sub>2</sub>**

El efecto de la presión de CO<sub>2</sub> en la síntesis de carbonato cíclico catalizada por varios sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos fue ampliamente estudiado dando como resultado un aumento en la velocidad de reacción con el aumento en la presión de CO<sub>2</sub> [18]. Además, la alta presión de CO<sub>2</sub> requiere exigencias estrictas para el equipo y reduce la concentración de sustrato en las cercanías del catalizador, provocando una disminución de la velocidad de reacción [16].

### **1.2.3 Co-catalizador**

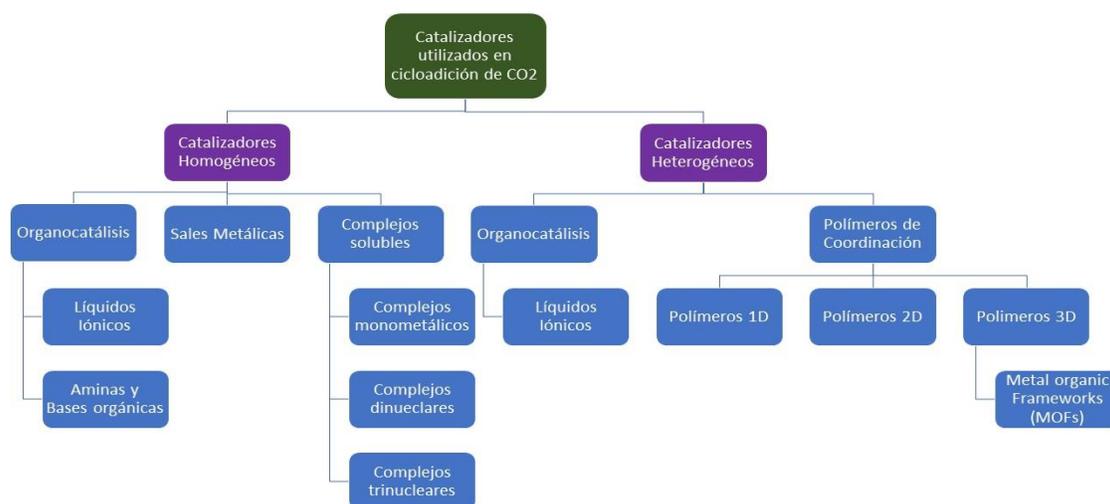
El papel del co-catalizador durante la formación de carbonatos cíclicos es proporcionar un nucleófilo (principalmente anión haluro) requerido para abrir el anillo del epóxido. Además, la relación molar entre catalizador y co-catalizador, también pueden desempeñar un papel importante para decidir la selectividad de la reacción entre el epóxido y el CO<sub>2</sub> [19].

## 1.2.4 Solvente

Algunos solventes orgánicos utilizados en reacciones catalíticas heterogéneas pueden ser tóxicos, inflamables o volátiles, lo que representa riesgos para la salud y seguridad de las personas involucradas en el proceso y para el medio ambiente en caso de liberación al entorno. Por ende, la cicloadición de CO<sub>2</sub> se estudia prioritariamente en ausencia de solvente, en donde el mismo sustrato epóxido actúa como medio de reacción [20]

## 1.3 Catalizadores

Durante las últimas dos décadas, se han llevado a cabo importantes investigaciones para desarrollar varios catalizadores homogéneos y heterogéneos. La figura muestra los distintos tipos de catalizadores empleados en la cicloadición de CO<sub>2</sub> [21].



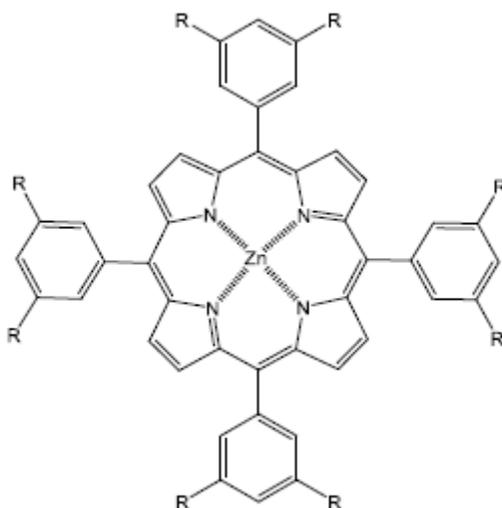
**Figura 4:** Catalizadores utilizados en la cicloadición de CO<sub>2</sub>

El catalizador en la reacción de cicloadición de CO<sub>2</sub> es una especie indispensable, ya que, según el mecanismo de reacción (ver figura 3), actúa como el ácido de Lewis que facilita la apertura del anillo del epóxido.

## 1.4 Complejos Macrocíclicos

Los complejos macrocíclicos han sido muy estudiados ya que presentan una interesante y amplia gama de propiedades. A su vez, estas propiedades dependerán tanto de la naturaleza de los centros metálicos como la naturaleza de los ligandos. [22 - 24],

Dentro de los catalizadores estudiados en la cicloadición de  $\text{CO}_2$ , están los complejos macrocíclicos. La estructura de estos complejos consta principalmente de uno o más centros metálicos, y ligandos de naturaleza orgánica, los cuales poseen átomos que puede coordinar al centro metálico. La figura 5 muestra un ejemplo de un complejo macrocíclico con centro metálico de cinc (II) y un ligando macrocíclico tetradentado. [25]



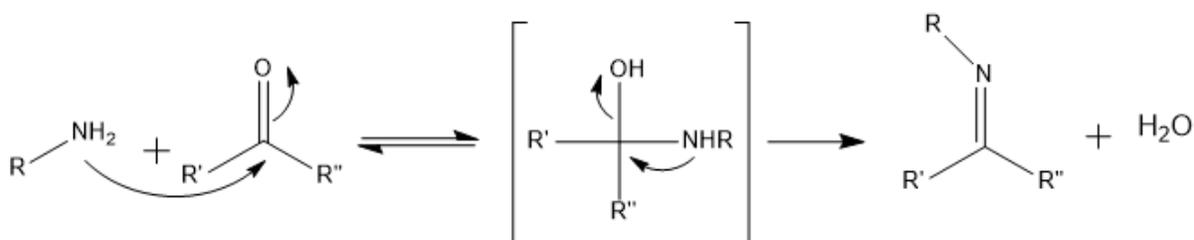
**Figura 5:** Complejo macrocíclico con centro metálico de cinc(II) y ligando orgánico sintetizado por Maeda y col. [25]

El mecanismo de reacción de la síntesis de carbonato cíclico en presencia de complejos macrocíclicos monometálicos implica la activación de epóxido por la interacción de un centro metálico con oxígeno (interacción M-O), seguido de apertura del anillo del epóxido por el ataque nucleofílico del anión haluro en el átomo

de C menos impedido del epóxido para formar un enlace metálico intermedio de alcóxido [26]. Por otro lado, el mecanismo en presencia de complejos macrocíclicos bimetálicos consta de la activación simultánea del CO<sub>2</sub> y el epóxido. La activación simultánea ayuda a promover la inserción del CO<sub>2</sub> en un epóxido de anillo abierto, ya que este paso es energéticamente menos exigente, dando como resultado una mayor actividad catalítica de los complejos bimetálicos que los complejos monometálicos [27].

### 1.5 Bases de Schiff

Dentro de los complejos macrocíclicos estudiados para la reacción de cicloadición de CO<sub>2</sub>, existen ligandos denominados 'bases de Schiff' [28]. Las bases de Schiff se obtienen a partir de la condensación de una amina primaria y un grupo carbonilo, como se muestra en la figura 6



**Figura 6:** Mecanismo de reacción para la obtención de una base de Schiff

La reacción consiste en una condensación entre el grupo amino y el grupo carbonilo, pasando por un intermediario quiral, finalizando con la liberación de una molécula de agua.

Se han estudiado distintas bases de Schiff como ligandos, obtenidas de la reacción entre diaminas y compuestos dicarbonilos. Así, se han obtenido complejos macrocíclicos y hemicíclicos.

Para la obtención de estos complejos con ligandos macrocíclicos simétricos, se utiliza una técnica llamada 'síntesis *template*', en donde primero se coordinan a los

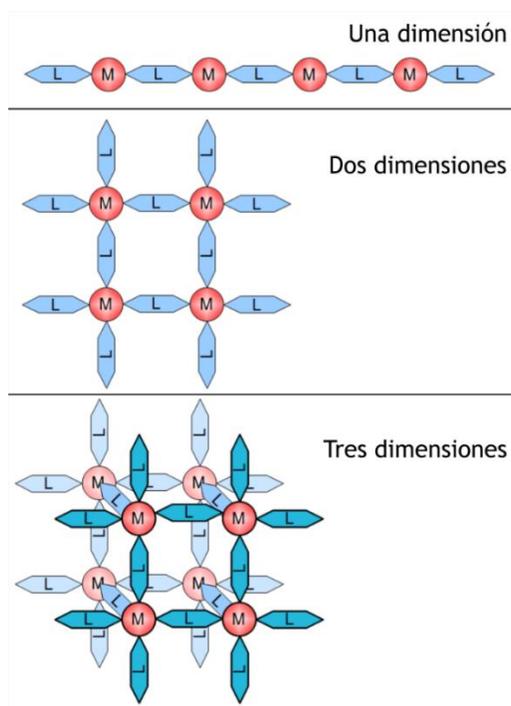
centros metálicos el dicarbaldehído, y luego se agrega la diamina correspondiente, la cual cicla a ambos lados del ligando, obteniéndose un ligando macrocíclico simétrico [29, 30]

Lo más interesante de los complejos macrocíclicos, es que sus propiedades dependen tanto de la naturaleza de los centros metálicos, como de la naturaleza y estructura de los ligandos. Srivastava y *col.* Estudiaron una familia de complejos macrocíclicos con centros de cobre(II), determinando que las propiedades catalíticas dependen también de la geometría de los centros metálicos. [31]

## 1.6 Polímeros de coordinación

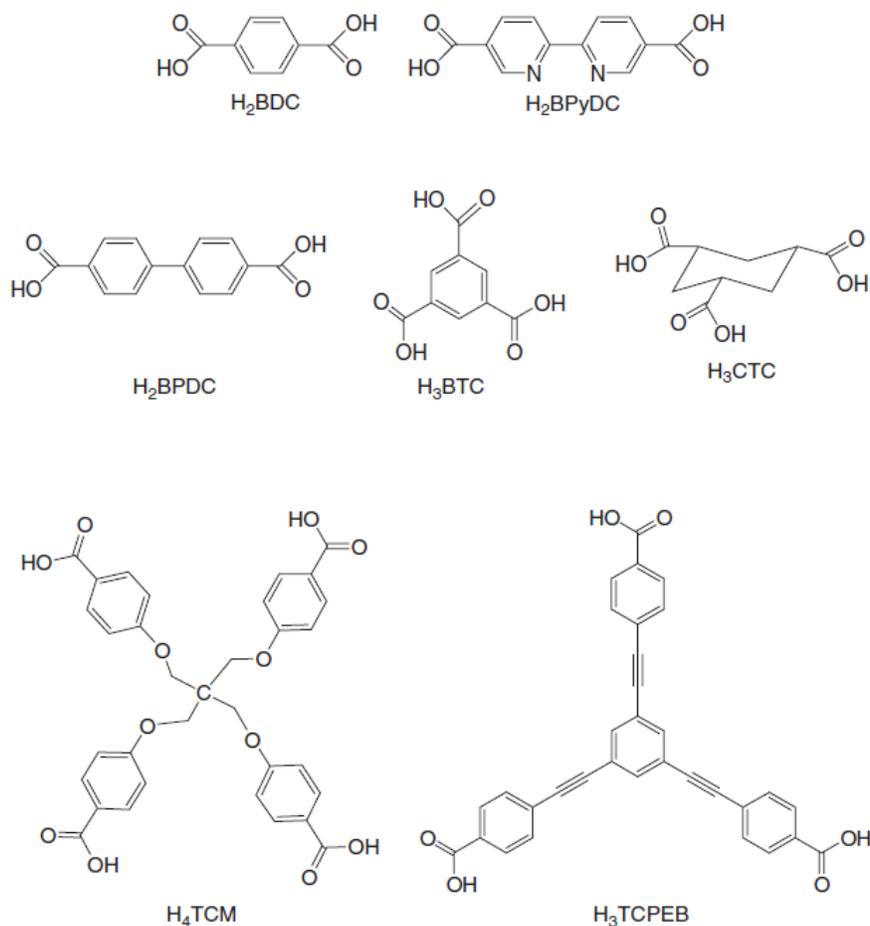
Un polímero de coordinación es una estructura polimérica que contiene centros metálicos unidos por ligandos. Más concretamente, un polímero de coordinación es un polímero cuya unidad repetitiva son compuestos de coordinación, actuando como *building blocks* [32]. Una subclase de estos compuestos, son los denominados *Metal Organic Frameworks (MOFs)*, compuestos sintéticos porosos debido a que estructuralmente son una red metal-orgánica con ligandos orgánicos polidentados que unen los centros metálicos de los complejos.

Los polímeros de coordinación pueden clasificarse de varias maneras en función de su estructura y composición. Una clasificación importante es la dimensionalidad. Se puede determinar que una estructura es unidimensional, bidimensional o tridimensional, dependiendo del número de direcciones en el espacio en las que se extienda el conjunto. Una estructura unidimensional se extiende en línea recta (a lo largo del eje  $x$ ); una estructura bidimensional se extiende en un plano (dos direcciones, ejes  $x$  e  $y$ ); y una estructura tridimensional se extiende en las tres direcciones (ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$ ) [33-35]. Esto se representa en la figura 7.



**Figura 7:** Ilustración de polímeros de coordinación de 1, 2 y 3 dimensiones

Los polímeros de coordinación se forman cuando un ligando tiene la capacidad de formar múltiples enlaces de coordinación y actuar como puente entre múltiples centros metálicos (también denominados ligandos tipo puente). Los ligandos que pueden formar un enlace de coordinación se denominan monodentados, pero los que forman enlaces de coordinación múltiples, que podrían dar lugar a polímeros de coordinación, se denominan polidentados. Los ligandos polidentados son especialmente importantes porque es a través de los ligandos que conectan múltiples centros metálicos entre sí como se forma un conjunto infinito [36]. En la figura 8, se puede observar distintos ligandos puente que han sido utilizados en la formación de nuevos polímeros de coordinación:



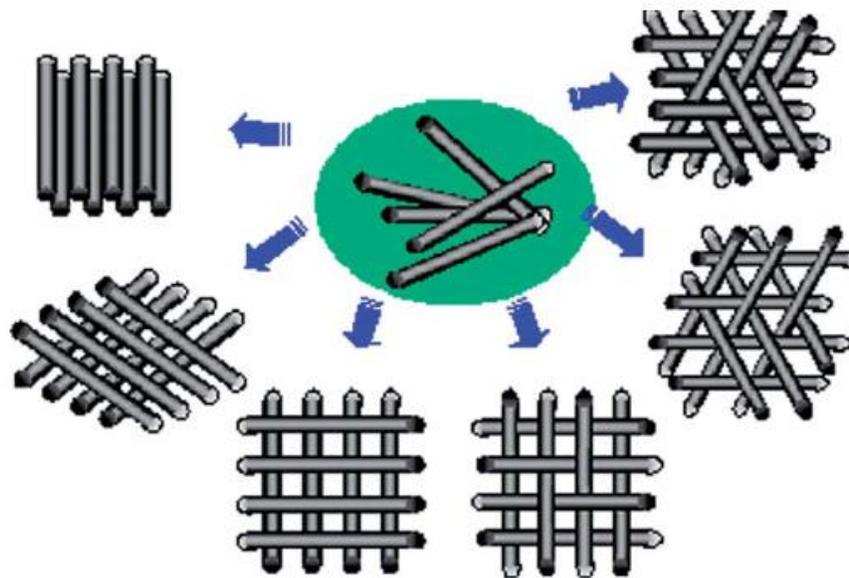
**Figura 8:** Distintos ligandos puentes utilizados para la formación de polímeros de coordinación [36]

### 1.6.1 Polímeros de Coordinación 1D:

Dentro de los polímeros de coordinación, se encuentran los polímeros unidimensionales o 1D, los cuales su estructura se extiende dentro de un solo eje. Estos polímeros son sintetizados a partir de ligandos puentes bidentados lineales, como ácido tereftálico (H<sub>2</sub>BDC). [38]

Los polímeros 1D al ser lineales, no presentan poros o canales en su estructura. Sin embargo, las cadenas 1D se empaquetan en varios modos, como se describe en la figura 9. En la mayoría de los casos, las barras lineales se empaquetan en forma paralela, lo que no puede producir una estructura porosa. Sin embargo,

cuando los *building blocks* de las cadenas 1D obtenidas tienen una forma y longitud apropiadas, las varillas se empaquetarían de manera que se generaran poros o canales. [37]



**Figura 9:** Distintas formas de empaquetamiento de polímeros de coordinación 1D.

En la presente tesis, se sintetizaron complejos macrocíclicos homobimetálicos de cobre(II) y cobalto(II), con bases de Schiff como ligando macrocíclicos. Además, sintetizaron polímeros de coordinación 1D a partir los complejos macrocíclicos obtenidos, utilizando ácido tereftálico como ligando puente.

Finalmente, utilizamos cada complejo macrocíclico y polímero 1D sintetizado como catalizadores en la cicloadición de  $\text{CO}_2$ , con el fin de estudiar la actividad catalítica de cada uno de ellos, y estudiar el efecto de la geometría y la distribución espacial de los compuestos a la actividad catalítica de estos mismos.

## 2. Hipótesis y objetivos:

La presente tesis está basada en la siguiente hipótesis:

Los complejos macrocíclicos homobimetálicos de Cu<sup>II</sup> y Co<sup>II</sup> tendrán una actividad catalítica distinta a los polímeros de coordinación formados a partir de los complejos macrocíclicos de Cu<sup>II</sup> y Co<sup>II</sup>, en la reacción de cicloadición de CO<sub>2</sub>.

Para comprobar la hipótesis planteada, se proponen los siguientes objetivos:

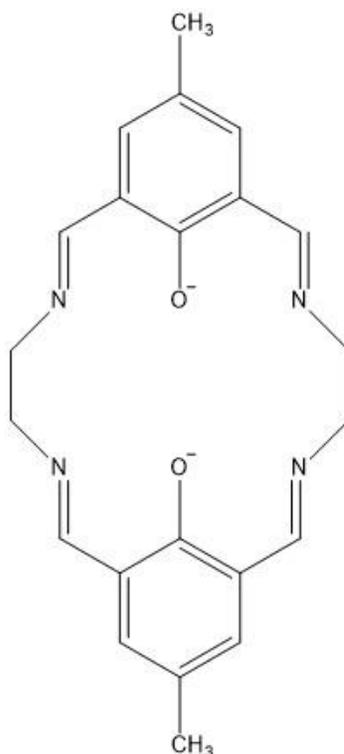
- Sintetizar y caracterizar los complejos macrocíclicos homodinucleares de Cu<sup>II</sup> y Co<sup>II</sup>.
- Sintetizar y caracterizar los polímeros de coordinación a partir de los complejos macrocíclicos de Cu<sup>II</sup> y Co<sup>II</sup> sintetizados en el punto anterior.
- Caracterizar todos los complejos y polímeros sintetizados mediante técnicas espectroscópicas y cristalográficas.
- Utilizar los complejos y polímeros sintetizados como catalizadores en la reacción de cicloadición de CO<sub>2</sub>.
- Estudiar el efecto de la temperatura y las distintas estructuras de todos los complejos y polímeros sintetizados, en las propiedades catalíticas para la reacción de cicloadición de CO<sub>2</sub>.

### 3. Metodología y procedimiento experimental

#### 3.1 Síntesis de 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldehido.

Todos los complejos que se obtuvieron están basados en la reacción del dialdehído, 2-hidroxi-5-metil-1,3-bencenodicarbaldehido, con etilendiamina y sales metálicas. Éste fue sintetizado por oxidación de 2,6-bis(hidroximetil)-*p*-cresol con dióxido de manganeso activado [39]. Esta síntesis se detalla a continuación:

En 1L de cloroformo se disuelven 13,8 g de 2,6-bis(hidroximetil)-*p*-cresol, y se agregan lentamente 120 g de dióxido de manganeso activado, manteniendo agitación constante. La suspensión se lleva a reflujo por 6 horas. Luego, la solución se deja enfriar a temperatura ambiente, y se filtra. El filtrado (de color amarillento) se lleva a sequedad, y el sólido obtenido se purificó mediante sublimación. El producto obtenido fue caracterizado por espectroscopía FTIR.

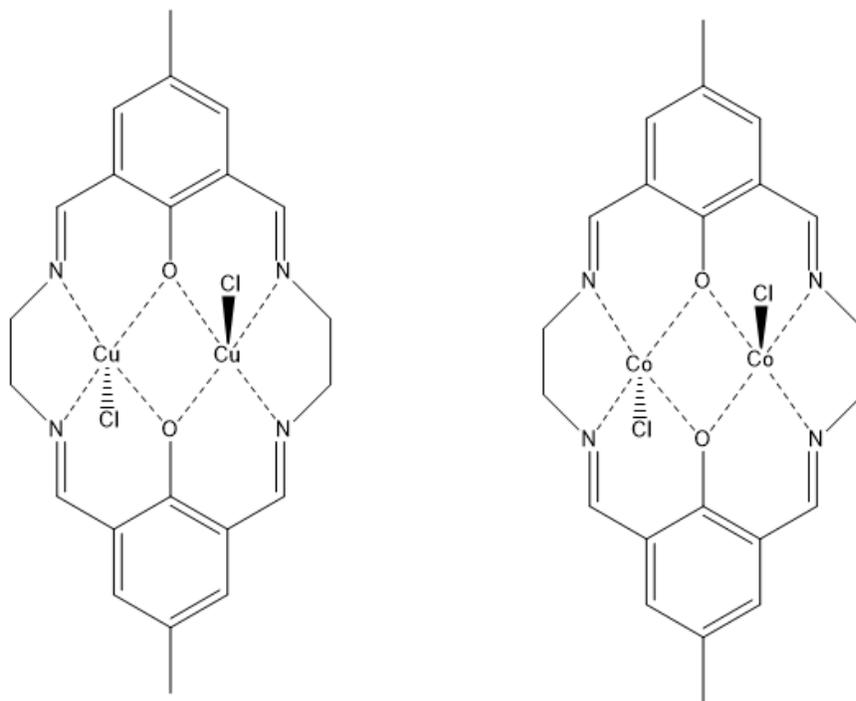


**Figura 10:** Estructura de la base de Schiff que actúa como ligando macrocíclico (L).

### 3.2 Síntesis de complejos macrocíclicos homodinucleares:

Los complejos macrocíclicos se obtuvieron basados en la metodología descrita por Fuentealba *et. al.* [40]. Esta síntesis se describe a continuación:

En una síntesis típica, a una solución de 2-hidroxi-4-metil-1,3-bencenodicaldehído (1 mmol; 164 mg, 15 mL de isopropanol) desprotonado con trietilamina (TEA, 140  $\mu$ L), se agregan 1 mmol de sal metálica ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 170 mg, ó  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 240 mg) en 10 mL de isopropanol. Luego, se agrega 1 mmol de etilendiamina (60 mg); se deja a reflujo por 30 minutos. Terminada la reacción, la solución se deja 24 horas a temperatura ambiente. Los sólidos obtenidos son lavados con isopropanol y metanol.



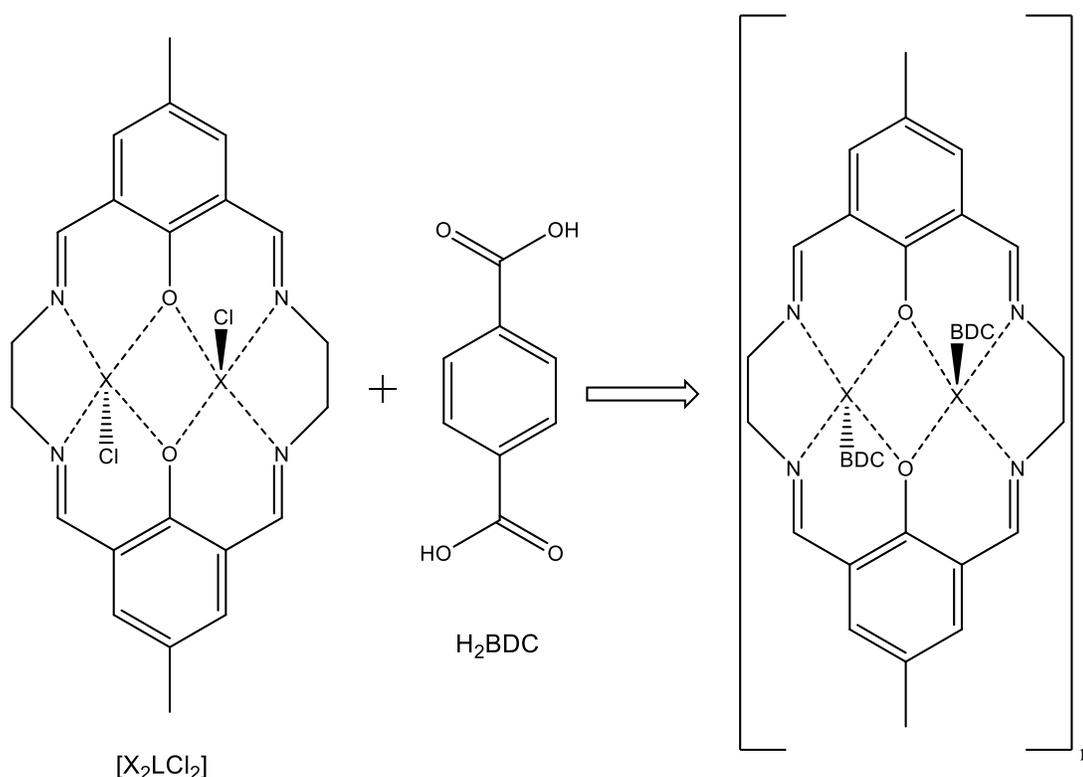
**Figura 11:** Complejos macrocíclicos homobimetálicos. Se omiten las moléculas de agua para una mejor comprensión del esquema.

Se definen los complejos macrocíclicos como  $[\text{Cu}_2\text{LCl}_2]$  y  $[\text{Co}_2\text{LCl}_2]$ , donde L es el ligando macrocíclico de los complejos (figura 10). Estas fórmulas serán corregidas dependiendo de los análisis presentados más adelante. La figura 11 muestra un esquema de estos complejos, la cual consta de 2 centros metálicos

iguales. Además, el ligando macrocíclico actúa como un ligando polidentado. Por otro lado, el ion cloruro proveniente de la sal metálica utilizada actúa como ligando en posición axial con respecto al plano del ligando macrocíclico. Así, cada centro metálico presenta una geometría piramidal de base cuadrada.

### 3.4 Síntesis de polímeros de coordinación

A continuación, se presenta el esquema para la síntesis de los polímeros de coordinación. Se utilizó ácido tereftálico ( $H_2BDC$ ) como ligando puente, el cual se propone que sustituirá a los ligandos cloruros en posición axial. Debido a que el ácido tereftálico presenta 2 grupos carboxilato en posición *para* del anillo aromático que puede coordinar al centro metálico, puede actuar como ligando puente lineal, uniendo 2 complejos macrocíclicos.



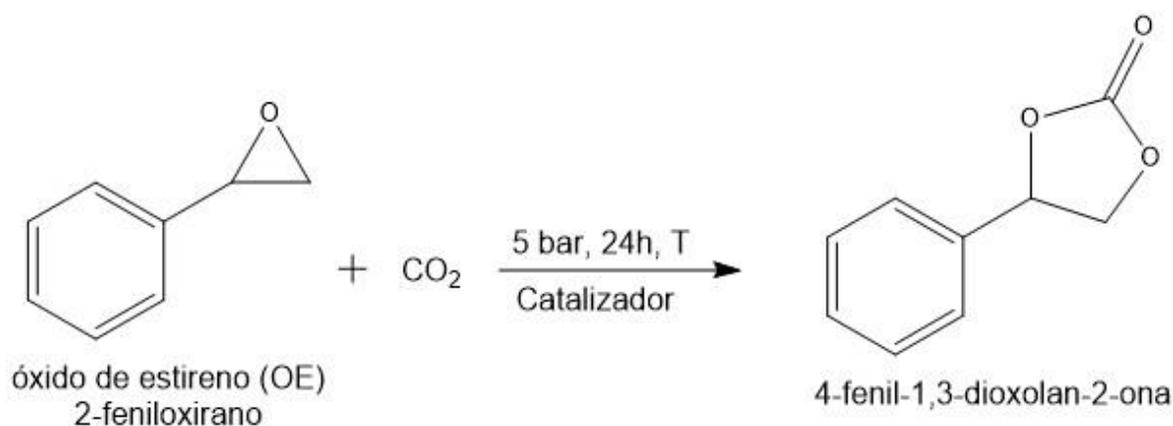
**Figura 12:** Esquema de reacción para la síntesis de polímeros de coordinación

Para llevar a cabo esta síntesis, nos basaremos en la metodología descrita por Wang *et. al.* [41], que se describe a continuación:

En una síntesis típica, se disolvieron 0,2 mmol del compuesto macrocíclico correspondiente en 5 mL de dimetil formamida (DMF). Se agitó por 10 min, luego la solución se sonicó por 30 min para aumentar la solubilidad. Por otro lado, se disolvieron 0,2 mmol de ácido tereftálico (ligando puente) en 5 mL de etanol (EtOH), y se agregó 0,4 mmol de TEA para la desprotonación del ácido. La solución de ácido se agrega sobre la solución de DMF. La nueva solución formada se lleva a una bomba de reacción, la cual se deja en estufa a 90°C por 48 horas. La solución se deja enfriar a temperatura ambiente por 2 días. Los cristales obtenidos se filtran y se lavan con abundante EtOH.

### 3.5 Cicloadición de CO<sub>2</sub> catalizada por complejos macrocíclicos y polímeros 1D sintetizados.

Utilizamos tanto los compuestos macrocíclicos como los polímeros de coordinación 1D sintetizados, como catalizadores en la cicloadición de CO<sub>2</sub> a partir de óxido de estireno. Las condiciones de reacción se establecen en la figura 12:



**Figura 13:** Condiciones de reacción estudiadas para la cicloadición de CO<sub>2</sub>

Como establece la figura 13, se utilizó óxido de estireno (OE, 2-feniloxirano) como el sustrato epóxido. Se trabajó a 80°C durante 24 horas, y 5 bar de presión de CO<sub>2</sub>. Cada compuesto sintetizado en la presente tesis se utilizó como catalizador, utilizando en cada caso 0,03 mmoles aproximadamente.

Definido el catalizador que presentó mejores porcentajes de conversión para la reacción estudiada, se trabajó a 100 y 120°C para estudiar como influye la temperatura en la cicloadición.

Finalmente, se estudiaron 3 fosfinas distintas como co-catalizadores para la reacción. Estas fosfinas tienen numerosos átomos de nitrógeno y fósforo que, al presentar un par de electrones libre, pueden actuar como base de Lewis en la reacción. De esta manera, pueden atacar nucleofílicamente al carbono menos impedido del ciclo de 3 miembros del epóxido. Así, estas bases son interesantes a estudiar debido a la cantidad de sitios de la molécula que pueden realizar ataques nucleofílicos.

La 4-fenil-1,3-dioxolan-2-ona es el producto mayoritario obtenido en la reacción, que fue identificado y cuantificado mediante cromatografía gaseosa (GC). Así, se estudió la actividad catalítica de cada compuesto utilizado como catalizador en la reacción.

#### **4. Técnicas utilizadas para la caracterización de los compuestos sintetizados y el estudio catalítico**

##### **4.1 Espectroscopía infrarroja (FTIR).**

Esta técnica nos permitió realizar estudios tanto de los complejos macrocíclico como de los polímeros sintetizados. Para los complejos macrocíclicos, nos permitió corroborar la formación de la base de Schiff presentes, a parte de las bandas características de los grupos funcionales. En cuanto a los polímeros, nos permitió ver las bandas características del ligando puente, y así corroborar la presencia de éste en la molécula.

##### **4.2 Difracción de rayos X de monocristal.**

Esta técnica nos permitió obtener la estructura de los polímeros, y cómo el ligando puente coordina a los centros metálicos. No fue posible obtener estructuras cristalinas adecuadas de los complejos macrocíclicos, por lo que no fue posible caracterizarlos mediante esta técnica.

##### **4.3 Análisis termogravimétrico (TGA)**

Esta técnica permitió estudiar la estabilidad de los compuestos sintetizados frente al aumento de temperatura. También nos permitió corroborar si los compuestos están hidratados, o si presentan moléculas de agua en la esfera de coordinación.

##### **4.4 Cromatografía gaseosa (GC)**

La cromatografía gaseosa nos permitió cuantificar los productos obtenidos de la reacción catalizada, determinando el porcentaje de conversión y selectividad de éstos. Así, pudimos determinar la actividad catalítica tanto de los compuestos macrocíclicos como de los polímeros de coordinación. También, gracias un detector de masa, logramos caracterizar los productos obtenidos de la reacción de cicloadición de CO<sub>2</sub> catalizada.

## 5. Resultados y Discusión

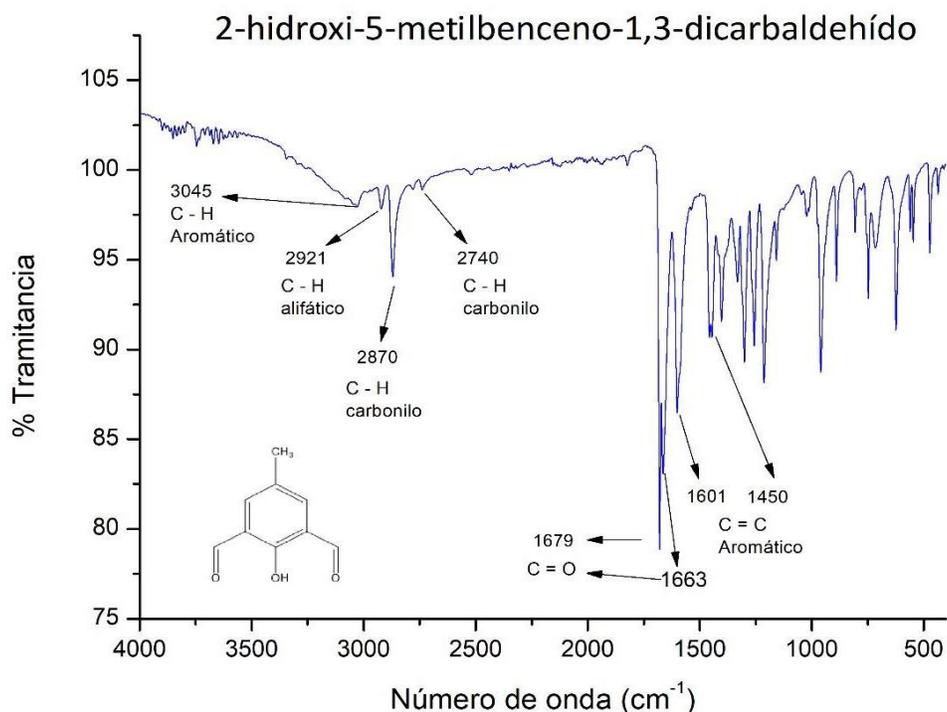
### 5.1 Síntesis y caracterización de complejos macrocíclicos de cobre(II) y cobalto(II).

Los complejos macrocíclicos obtenidos,  $[\text{Cu}_2\text{LCl}_2]$  y  $[\text{Co}_2\text{LCl}_2]$ , fueron sintetizados por el método 'template' [42]. El complejo macrocíclico de cobre(II) se obtuvo como un polvo de color verde, con un rendimiento del 80%. Por otro lado, el complejo macrocíclico de cobalto (II) se obtuvo como un polvo de color amarillo, con un 75% de rendimiento de reacción.

Ninguno de los complejos macrocíclicos sintetizados se obtuvo como monocristal, ni tampoco fue posible su recristalización para difracción de rayos X, por lo que estos compuestos fueron caracterizados mediante espectroscopía FTIR y análisis termogravimétrico. De esta forma, y con información disponible en literatura [40], se propuso la primera esfera de coordinación de los complejos. La primera esfera de coordinación de los centros metálicos consta de dos átomos dadores de oxígeno (O) y dos átomos dadores de nitrógeno (N), aportados por el ligando macrocíclico, mientras que la posición axial queda ocupada por iones cloruro. Con el análisis termogravimétrico presentado más adelante, se corrobora si los complejos están hidratados, o si presentan moléculas de agua coordinada a los centros metálicos

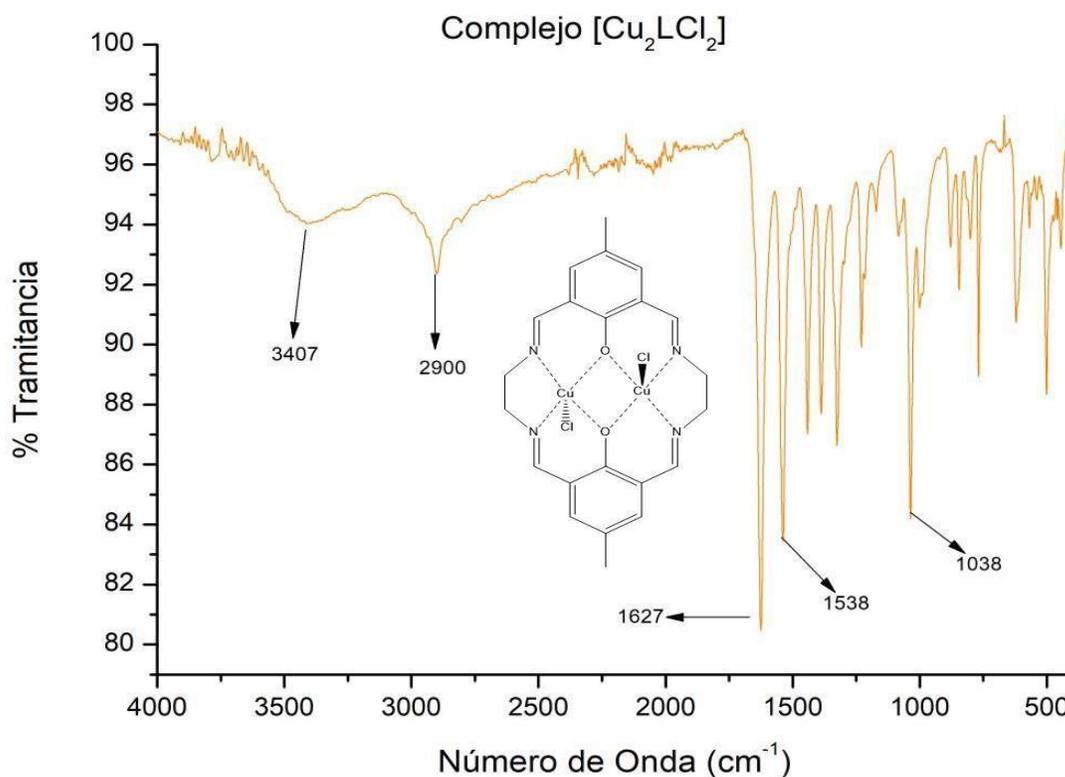
### 5.1.1 Espectro FTIR de los complejos macrocíclicos

Se presenta el espectro FTIR de 2-hidroxi-5-metilbenceno-1,3-dicarbaldehído, precursor del ligando macrocíclico L, para una posterior comparación con los espectros de los complejos macrocíclicos.



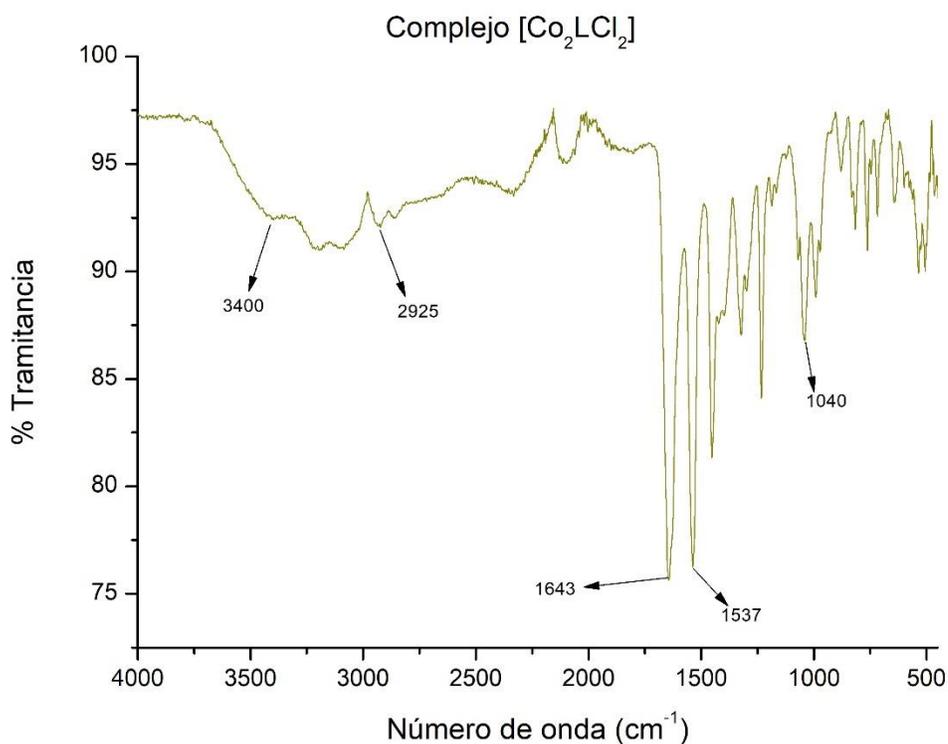
**Figura 14:** Espectro FTIR de 2-hidroxi-5-metilbenceno-1,3-dicarbaldehído

El espectro FTIR de 2-hidroxi-5-metilisofthalaldehído, presenta bandas en  $3045 \text{ cm}^{-1}$ , pertenecientes a las vibraciones C-H del anillo aromático; la banda presente en  $2921 \text{ cm}^{-1}$  pertenece a la vibración C-H alifático ( $\text{CH}_3$ ); las bandas presentes en  $2870$  y  $2740 \text{ cm}^{-1}$  pertenecen a las vibraciones C-H del grupo aldehído; la banda doblete presente en  $1679$  y  $1663 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones C=O del grupo aldehído. Por último, las bandas presentes en  $1601$  y  $1450 \text{ cm}^{-1}$  pertenecen a las vibraciones C=C del anillo aromático. Con el espectro obtenido, se puede inferir que el compuesto es el descrito en la figura 14.



**Figura 15:** Espectro FTIR obtenido de  $[Cu_2LCl_2]$

El espectro FTIR del complejo  $[Cu_2LCl_2]$  muestra una banda presente  $3407\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración O-H de posibles moléculas de  $H_2O$  (esto se confirma con TGA). Existe una banda característica en  $1627\text{ cm}^{-1}$ , perteneciente a la vibración del enlace C=N de la base de Schiff. La banda presente en  $1538\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración C=C del anillo aromático. La banda presente en  $1038\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración *bending* C-H en el plano del ligando macrocíclico. Es importante destacar que no se observa la banda doblete de C=O (descritas anteriormente en el espectro FTIR del precursor del ligando (ver figura 13), lo que corrobora la reacción propuesta. Este complejo coincide con el complejo obtenido por Fuentealba y *col.* [40].



**Figura 16:** Espectro FTIR obtenido de  $[Co_2LCl_2]$

El espectro FTIR del complejo  $[Co_2LCl_2]$  muestra una banda presente  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración O-H y puentes de hidrógeno de moléculas de  $H_2O$ . Existe una banda característica en  $1643\text{ cm}^{-1}$ , perteneciente a la vibración del enlace C=N de la base de Schiff. La banda presente en  $1537\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración C=C del anillo aromático. La banda presente en  $1040\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración *bending* C-H en el plano del ligando macrocíclico.

Este espectro muestra un patrón similar al espectro del complejo  $[Cu_2LCl_2]$  (figura 15), diferenciándose principalmente en la banda descrita para el grupo imino, la cual está desplazada hacia la izquierda en el espectro del complejo  $[Co_2LCl_2]$ . Esto indica que grupo imino está coordinado a distintos centros metálicos. Las demás bandas de los espectros se mantienen igual.

## 5.2 Síntesis y caracterización de polímeros de coordinación

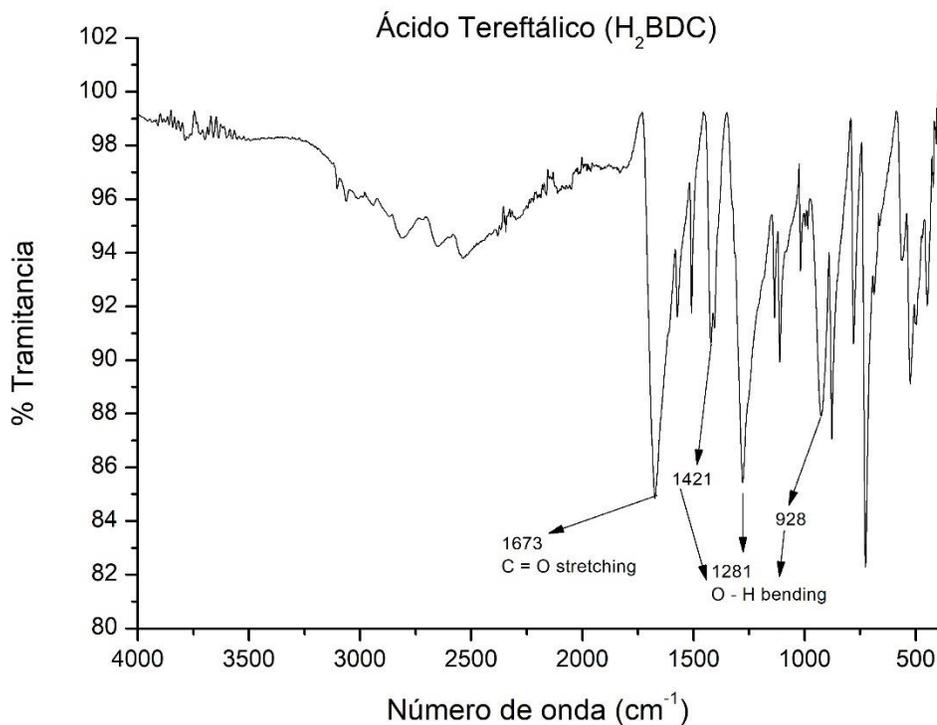
Se sintetizaron polímeros de coordinación a partir de los complejos macrocíclicos obtenidos. Para ello, los complejos actúan como *building blocks*. Se utilizó ácido tereftálico como ligando puente, el cual se propone sustituirá a los ligandos cloruros en posición axial. Debido a que el ácido tereftálico presenta dos grupos carboxilato en posición *para* del anillo aromático que pueden coordinar al centro metálico, puede actuar como un ligando lineal bidentado, uniendo dos complejos macrocíclicos.

De la síntesis polimérica a partir del complejo  $[\text{Cu}_2\text{LCl}_2]$ , se obtuvieron cristales definidos de color verde oscuro, con un 30% de rendimiento. Por otro lado, de la síntesis para la obtención del polímero de coordinación a partir del complejo  $[\text{Co}_2\text{LCl}_2]$ , se obtuvieron cristales de color café oscuro aptos para DRX, con un 35% de rendimiento.

Se definen los polímeros obtenidos como  $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{BDC})]_n$  y  $([\text{Co}_2\text{L}(\text{BDC})] \cdot 4\text{H}_2\text{O})_n$ . La caracterización de los polímeros se llevó a cabo mediante espectroscopía FTIR, análisis termogravimétrico y difracción de rayos X.

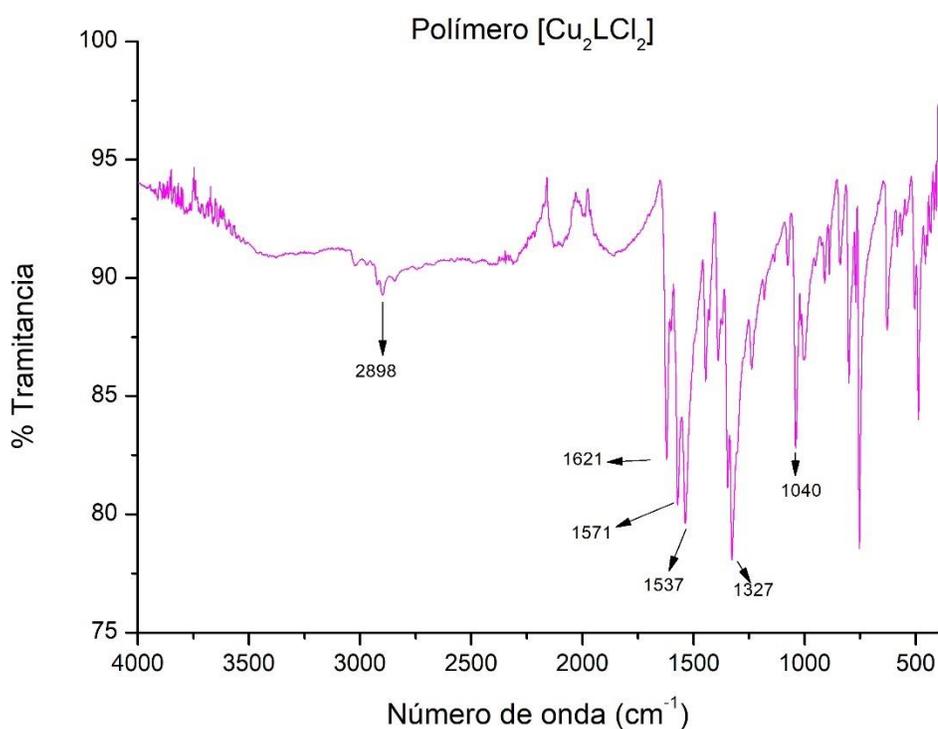
## 5.2.1 Espectros FTIR de los polímeros de coordinación

A continuación, se presenta el espectro FTIR del ácido tereftálico para una posterior comparación con los espectros de los polímeros sintetizados:



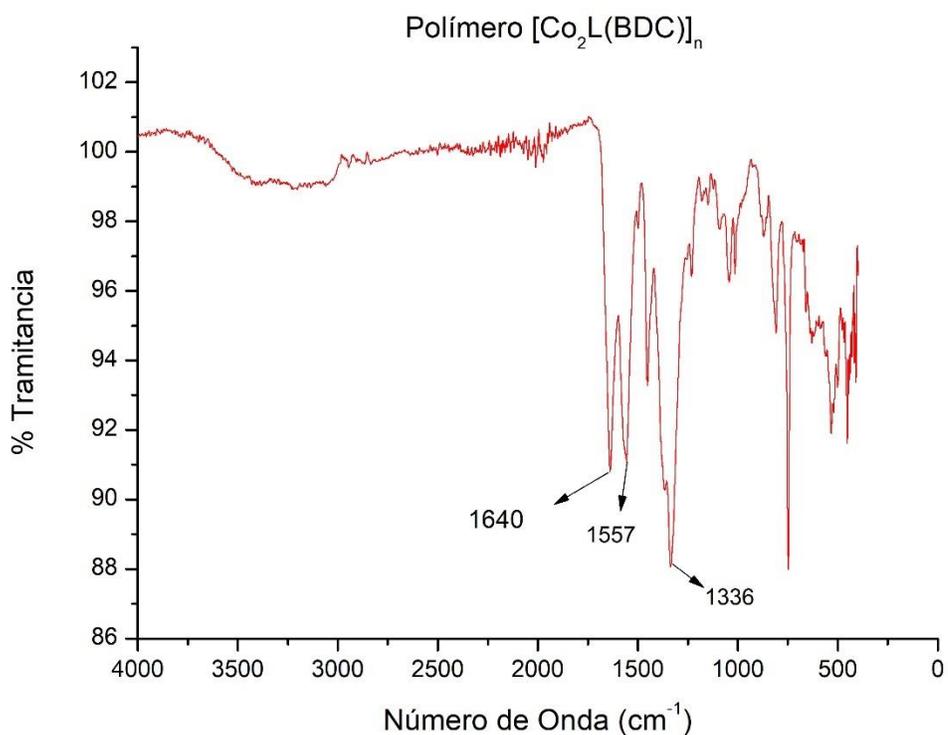
**Figura 17:** Espectro FTIR del ácido tereftálico (H<sub>2</sub>BDC).

El espectro del H<sub>2</sub>BDC muestra una banda presente en 1673 cm<sup>-1</sup>, que corresponde a la vibración C=O del grupo carboxilo de la molécula. Se pueden destacar 3 bandas del enlace O-H del ácido que se muestran en 1421, 1281 y 918 cm<sup>-1</sup>. [43]



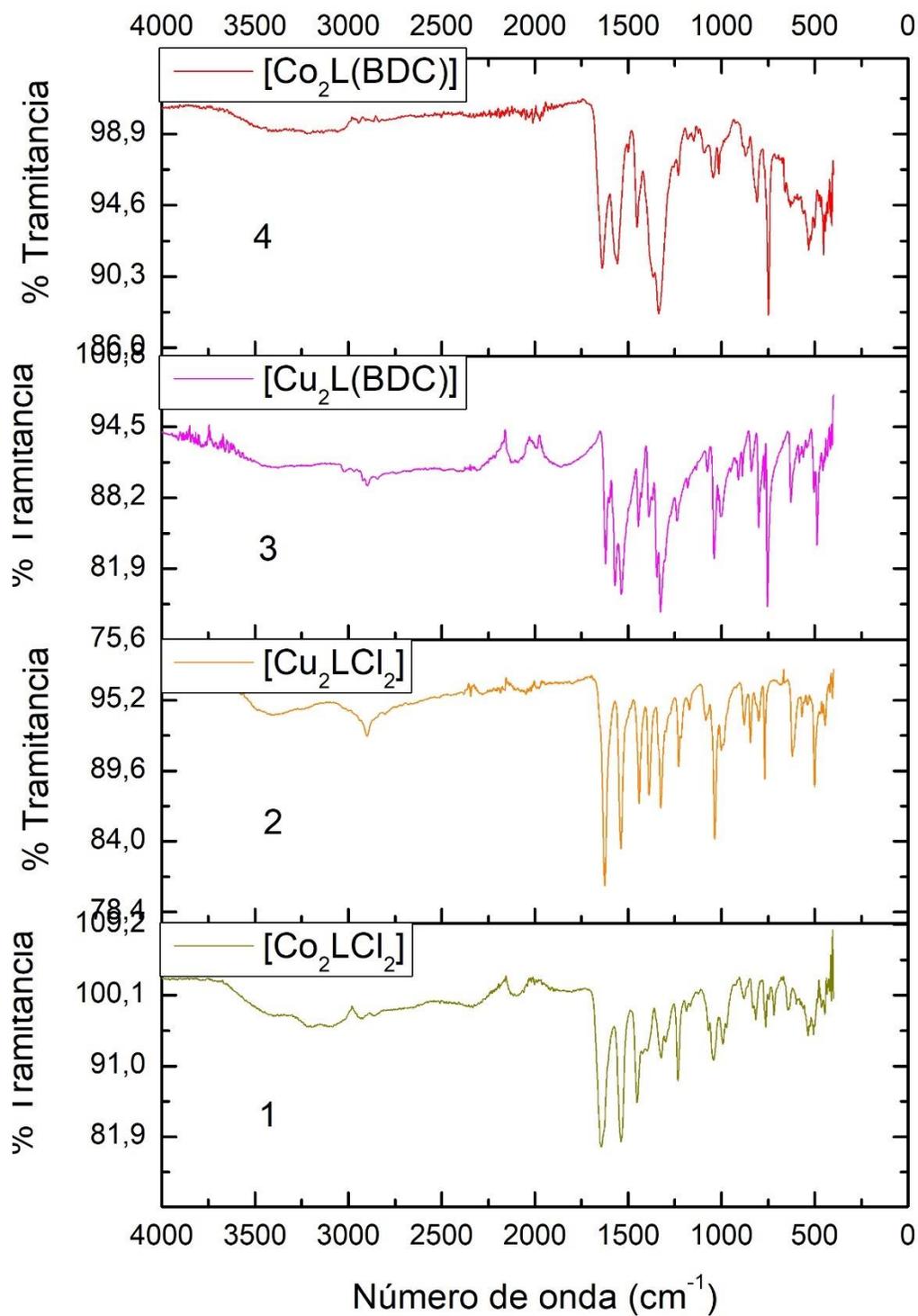
**Figura 18:** Espectro FTIR del polímero  $[Cu_2L(BDC)]_n$

El espectro FTIR del polímero  $[Cu_2L(BDC)]_n$  presenta bandas entre los 3200 a 2800  $cm^{-1}$  aproximadamente, pertenecientes a vibraciones C–H de los anillos aromáticos y C–H del ligando macrocíclico. La banda presente en 1621  $cm^{-1}$  corresponde a la vibración C=N de la base de Schiff. Las bandas en 1571 y 1327  $cm^{-1}$  corresponden a la vibración COO<sup>-</sup> del grupo carboxilato del ligando puente. La banda en 1040  $cm^{-1}$  pertenecen a la vibración bending C–H fuera del plano del ligando macrocíclico. La aparición de las bandas COO<sup>-</sup> en el espectro indica que el ligando puente reacciona con el complejo.



**Figura 19:** Espectro FTIR del polímero  $[\text{Co}_2\text{L}(\text{BDC})]_n$ .

El espectro FTIR del polímero  $[\text{Co}_2\text{L}(\text{BDC})]_n$  presenta bandas entre los 3200 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente, pertenecientes a vibraciones C–H de los anillos aromáticos y C–H del ligando macrocíclico. La banda presente en 1640  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración C=N de la base de Schiff. Las bandas en 1557 y 1336  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la vibración COO- del grupo carboxilato del ligando puente. La banda en 1200  $\text{cm}^{-1}$  pertenecen a la vibración bending C–H fuera del plano del ligando macrocíclico. Las bandas en este espectro están desplazadas con respecto al espectro FTIR del polímero  $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{BDC})]_n$  (ver figura 18) debido a las diferencias en la naturaleza de los centros metálicos.



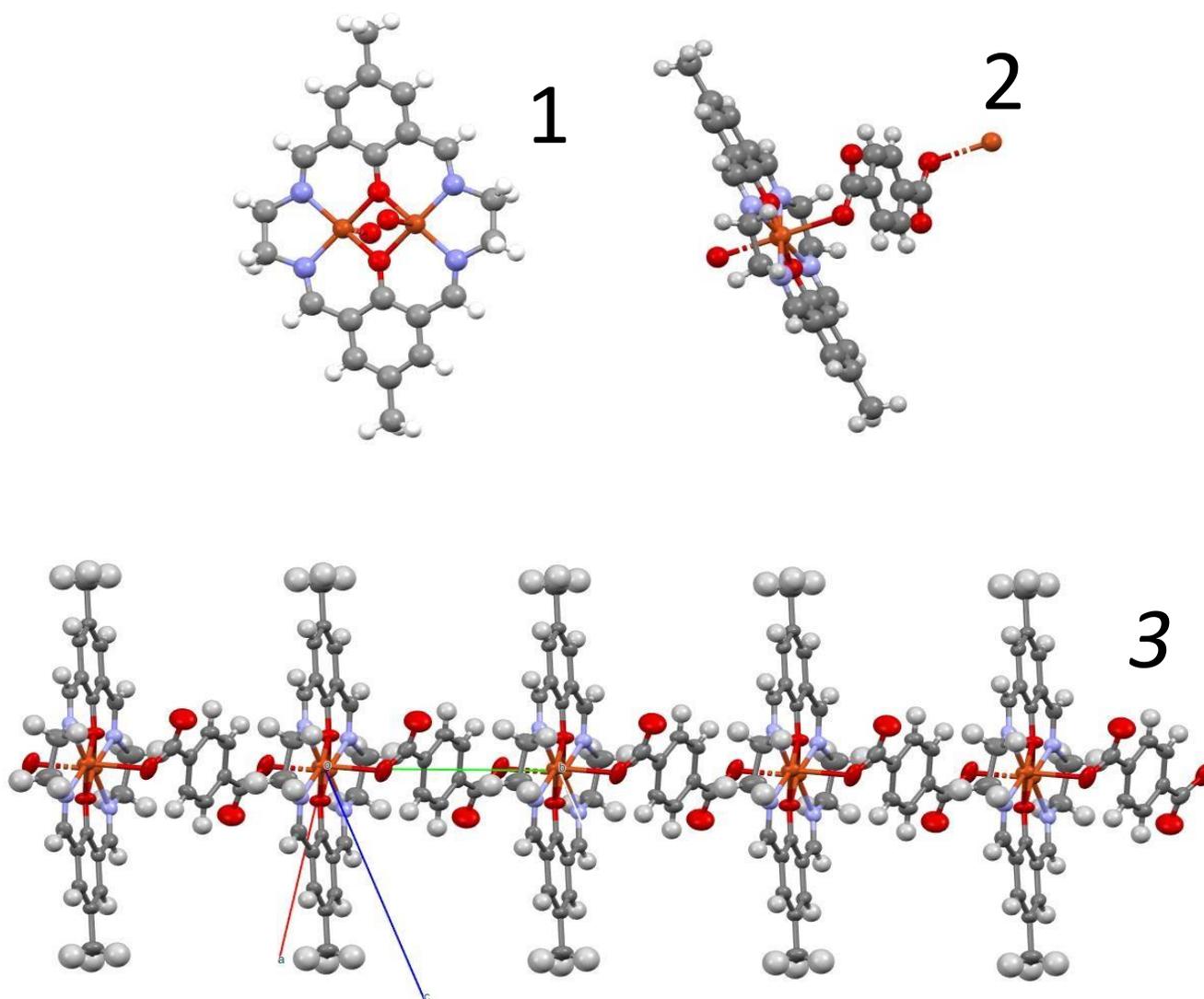
**Figura 20:** Espectros FTIR obtenidos de los complejos y polímeros sintetizados.

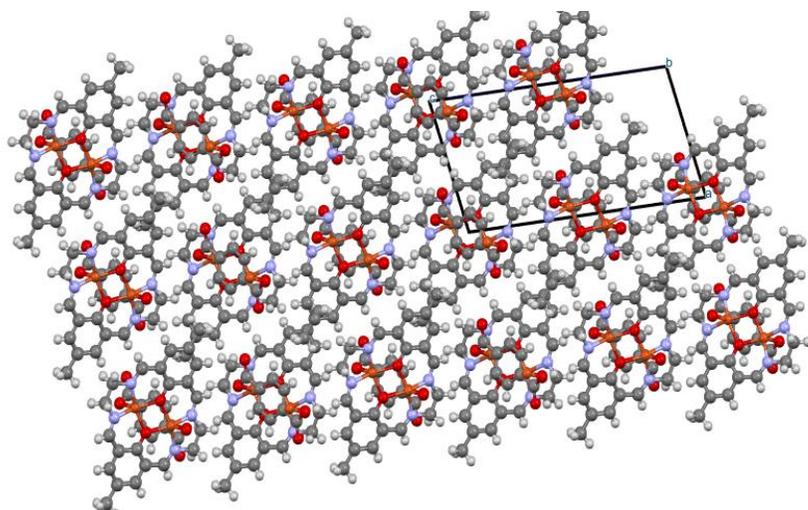
Se espera que los espectros obtenidos de los complejos macrocíclicos (figura 120, espectros 1 y 2) sean similares, ya que sólo cambia el centro metálico. Si analizamos los espectros de la figura 19, los espectros de ambos complejos macrocíclicos son similares entre sí, con las bandas del espectro FTIR del complejo  $[\text{Co}_2\text{LCl}_2]$  (figura 20, espectro 1) mínimamente desplazadas, provocado por la diferencia en los centros metálicos de los complejos. Por otro lado, en ambos espectros se aprecia la banda característica del grupo imino de la base de Schiff, lo que nos da cuenta de la formación de éste.

Si comparamos los espectros de los complejos macrocíclicos con sus respectivos polímeros (figura 20, espectros 3 y 4), aparecen bandas en el espectro de los polímeros que son las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) del ligando puente coordinado. Cabe destacar que las bandas del grupo hidroxilo del ácido tereftálico desaparecen (ver figura 17), lo cual indica que el ligando está presente como tereftalato ( $\text{BDC}^{2-}$ ). Las demás bandas se mantienen iguales en ambos espectros.

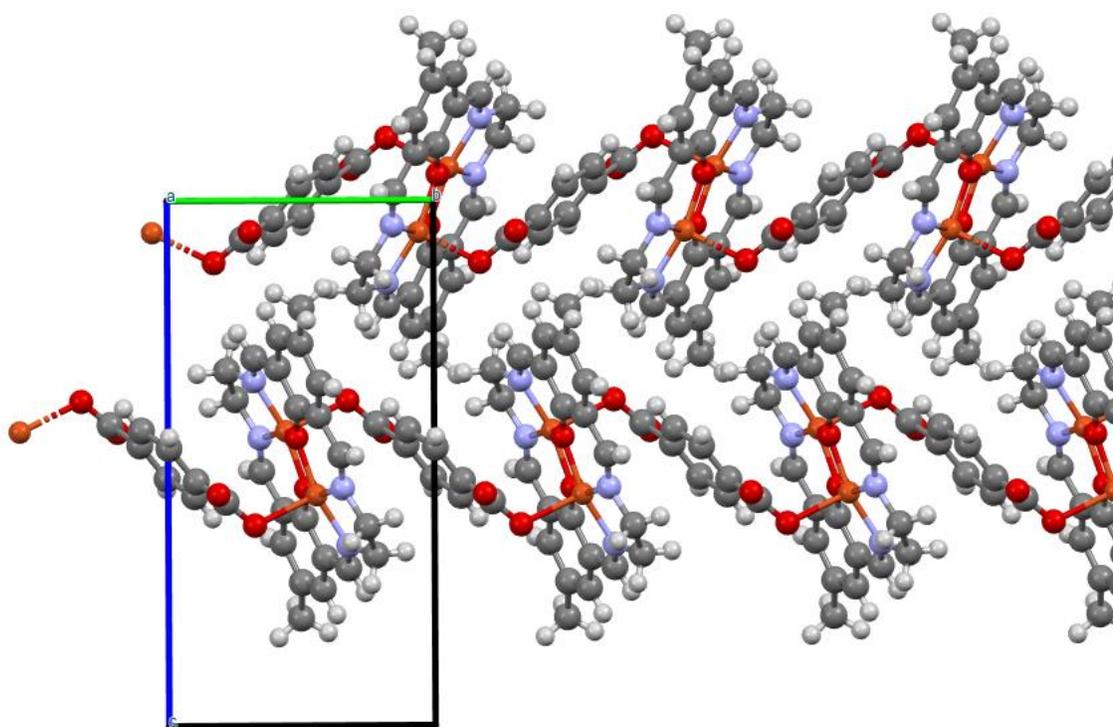
### 5.3 Difracción de rayos X de cristal

Se obtuvieron cristales de color verde aptos para medir con difracción de rayos X de la reacción polimérica a partir del complejo macrocíclico de cobre(II) y ácido tereftálico. A continuación, se presenta la molécula obtenida:





4

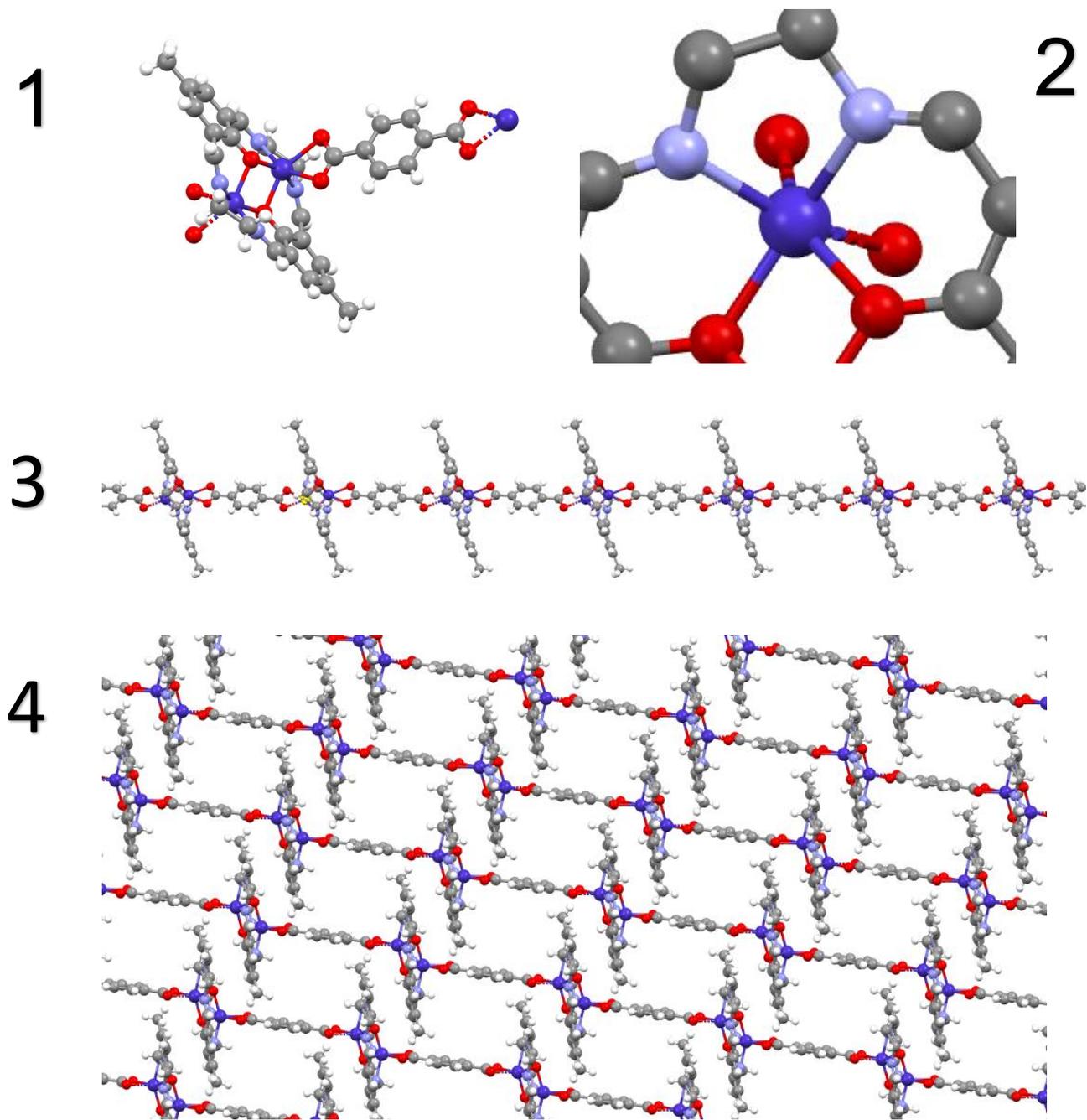


**Figura 21:** Estructura obtenida a partir de DRX de monocristal para el polímero  $[Cu_2L(BDC)]_n$ . Imagen 1: Estructura complejo macrocíclico (building block). Imagen 2: Estructura de unidad repetitiva del polímero. Imagen 3: Estructura del polímero  $[Cu_2L(BDC)]_n$ . La cadena crece en dirección del eje  $b$  de la celda unitaria. Imagen 4: Empaquetamiento del polímero obtenido. Color de los átomos: Naranja para cobre (Cu), rojo para oxígeno (O), violeta para nitrógeno (N), plomo para carbono (C), blanco para hidrógeno (H).

Los resultados de la difracción de rayos X de monocristal del polímero de  $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{BDC})]_n$  se muestran en la figura 21. La imagen 1 nos muestra la estructura del complejo macrocíclico *building block*, el cual es un complejo homobimetálico con centros de cobre(II) y el ligando macrocíclico descrito en la figura 10. Por otro lado, la esfera de coordinación de cada centro metálico presenta un átomo de oxígeno como ligando axial (perteneciente al grupo carboxilato del ligando puente), dos átomos de nitrógeno dadores que son parte del grupo imino de la base de Schiff del ligando, y dos átomos de oxígeno que actúan como puente fenoxo entre ambos centros metálicos. De esta forma, los centros metálicos presentan geometría piramidal de base cuadrada, igual que los compuestos precursores. La imagen 2 nos muestra la unidad repetitiva del polímero sintetizado. En esta imagen se observa que el ligando puente coordina por ambos grupos carboxilatos. Cada carboxilato coordina a un centro metálico de una molécula del complejo, en donde su plano está mínimamente desplazado con respecto al plano del complejo, sustituyendo al ligando cloruro que anteriormente estaba en esa posición, confirmando así la estructura propuesta para el complejo.

La imagen 3 nos muestra la estructura del polímero  $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{BDC})]_n$ . Se puede observar que el polímero se extiende por el eje b de la celda unitaria. Cada centro metálico presenta una posición axial libre, la cual puede actuar como posible sitio activo para la reacción de cicloadición de  $\text{CO}_2$ .

La imagen 4 demuestra que las cadenas poliméricas obtenidas se empaquetan de manera paralela entre ellas, y se extienden por el eje b de la celda unitaria. Los complejos macrocíclicos se ordenan de manera zigzag entre las cadenas vecinas. De esta forma, no se generan canales ni poros que puedan asistir la interacción sustrato-catalizador.



**Figura 22:** Estructura obtenida a partir de DRX de monocristal para el polímero  $[(\text{Co}_2\text{L}(\text{BDC})) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ . Imagen 1: Estructura de la unidad repetitiva del polímero. Imagen 2: Estructura del polímero  $[(\text{Co}_2\text{L}(\text{BDC})) \cdot 4\text{H}_2\text{O}]_n$ . Imagen 3: Empaquetamiento del polímero obtenido. Color de los átomos: Morado para cobalto (Co), rojo para oxígeno (O), violeta para nitrógeno (N), plomo para carbono (C), blanco para hidrógeno (H).

Los resultados de la difracción de rayos X de monocristal del polímero de  $[\text{Co}_2\text{L}(\text{BDC})]_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  se muestran en la figura 22. La imagen 1 nos muestra la estructura del complejo macrocíclico formado con el ligando puente coordinado al centro metálico de manera bidentada. El complejo macrocíclico consta de dos centros metálicos de cobalto(II), el ligando macrocíclico L descrito en la figura 10 y el ion tereftalato ( $\text{BDC}^{2-}$ ) coordinado de manera bidentada, perpendicular al plano del ligando L. De esta forma, el complejo presenta una geometría octaédrica distorsionada, provocando que las posiciones axiales quedan definidas por los átomos de nitrógeno y oxígeno del ligando L, como se demuestra en la imagen 2. También cabe mencionar que los centros metálicos están levemente desplazados del plano del ligando L, como la estructura descrita por Hoskins y *col.* [46].

La imagen 3 nos muestra la estructura polimérica obtenida para  $[\text{Co}_2\text{L}(\text{BDC})]_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . La estructura obtenida es un polímero de coordinación 1D, en el cual un ligando puente une dos compuestos macrocíclicos. Cada carboxilato coordina a un centro metálico de una molécula del complejo, en donde su plano está perpendicular con respecto al plano del complejo, sustituyendo al ligando cloruro que anteriormente estaba en esa posición.

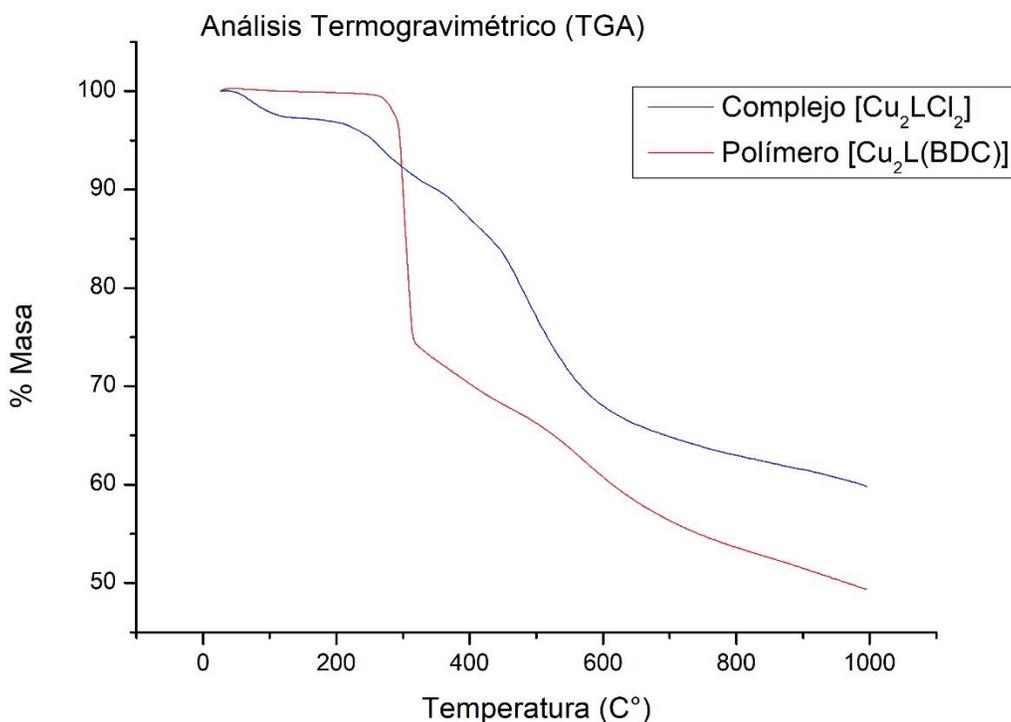
La imagen 4 demuestra que las cadenas poliméricas obtenidas se empaquetan de manera paralela entre sí, generando canales rectangulares que promueven la actividad catalítica del polímero.

Existen diferencias estructurales entre los polímeros obtenidos. A diferencia del polímero  $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{BDC})]_n$  (figura 21), el ligando puente coordinado está totalmente extendido en el polímero  $[\text{Co}_2\text{L}(\text{BDC})]_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Esto permite que se generen canales rectangulares en la red supramolecular los cuales pueden actuar como sitios catalíticamente activos. Por otro lado, el ion tereftalato en el polímero  $[\text{Co}_2\text{L}(\text{BDC})]_n \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  actúa como agente quelante, lo cual permite que el ligando pueda presentar características de hemilabilidad. Por último, los centros metálicos de cobre(II) están pentacoordinados, presentado una geometría

piramidal de base cuadrada y los centros de cobalto(II) están hexacoordinados, presentando una geometría octaédrica distorsionada.

## 5.4 Análisis termogravimétrico

### 5.4.1 TGA complejo y polímero con centros de cobre(II)



**Figura 23:** TGA del complejo  $[Cu_2LCl_2]$  y del polímero  $[Cu_2L(BDC)]_n$  obtenidos.

El análisis termogravimétrico (TGA) para el complejo  $[Cu_2LCl_2]$  y el polímero  $[Cu_2L(BDC)]_n$  obtenidos se presenta en la figura 23. El complejo  $[Cu_2LCl_2]$  sufre una pérdida de masa (3% aproximadamente) cercano a los 100 °C. Esto puede significar que el complejo está hidratado. No se aprecia una pérdida de masa luego de los 100°C, característico de moléculas de agua en la primera esfera de coordinación, por lo que las moléculas de agua deberían estar fuera de la esfera. Luego sufre una serie de descomposiciones que pueden deberse al ligando macrocíclico.

Cálculos teóricos:

Peso molecular  $[\text{Cu}_2\text{LCl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ : 590,48 g/mol

Peso molecular  $[\text{Cu}_2\text{LCl}_2]$ : 572,43 g/mol

$$\% \text{ masa} = \frac{572,43}{590,48} * 100\% = 96,9\%$$

Según los cálculos realizados, el complejo está monohidratado y la fórmula propuesta para el complejo obtenido será  $[\text{Cu}_2\text{LCl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Por otro lado, el polímero  $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{BDC})]_n$  es estable térmicamente hasta los 300°C. Esto nos indica que el polímero es anhidro. Luego sufre una descomposición del 25% aproximadamente cercano a los 300°C. Con los porcentajes de pérdida en masa se puede estimar el % en peso que representa el ligando puente BDC<sup>2-</sup> con relación al complejo  $[\text{Cu}_2\text{LCl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Luego sufre una descomposición muy similar al complejo, lo cual podemos afirmar que el ligando macrocíclico no sufre modificación luego de la síntesis del polímero.

Cálculos teóricos:

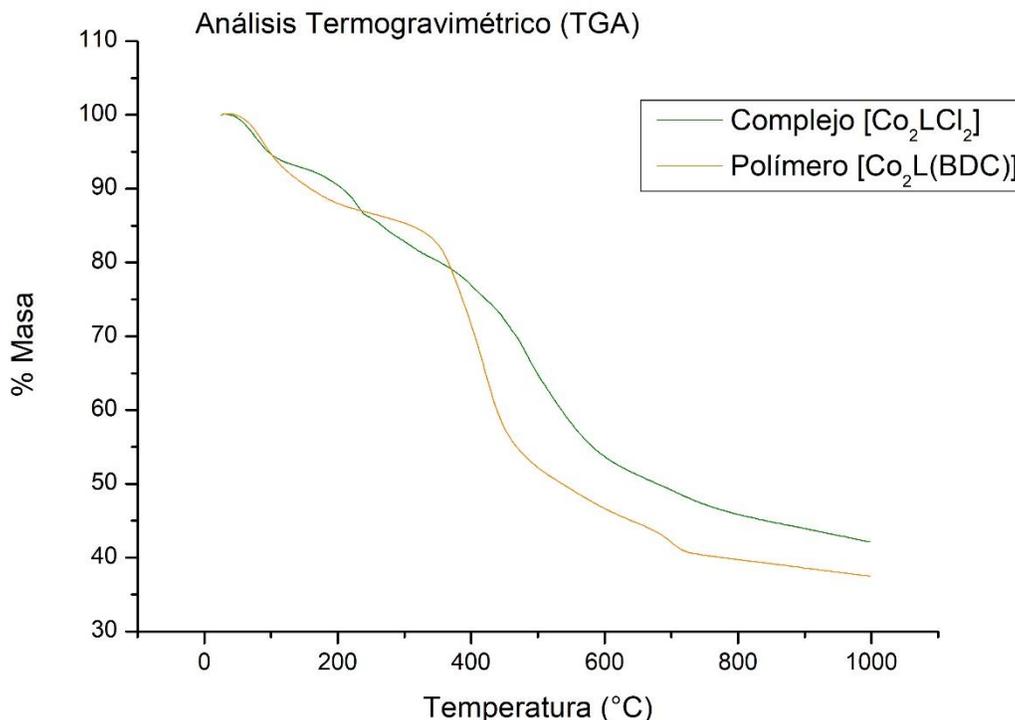
Peso molecular  $[\text{Cu}_2\text{L}(\text{BDC})]$ : 665,54 g/mol

Peso molecular  $[\text{Cu}_2\text{L}]^{2-}$ : 501,52 g/mol

$$\% \text{ masa} = \frac{501,52}{665,54} * 100\% = 75,3\%$$

Al ser un 25% en masa, con los cálculos presentados anteriormente, se infiere una relación 1:1 de ligando puente con complejo macrocíclico, y el ligando puente sustituye al ligando axial. Así se confirma que la estructura obtenida a partir del monocristal difractado del polímero presenta la misma estructura que el "bulk" que se utilizará como catalizador (figura 21)

#### 5.4.2 TGA complejo y polímero con centros de cobalto (II)



**Figura 24:** TGA del complejo  $[Co_2LCl_2]$  (verde) y polímero  $[Co_2L(BDC)]_n$ .

El análisis termogravimétrico para el complejo  $[Co_2LCl_2]$  y el polímero  $[Co_2L(BDC)]_n$  se presenta en la Figura 24. El complejo  $[Co_2LCl_2]$  sufre una pérdida de masa (6% aproximadamente cercano a los 100 °C. Esto puede significar que el complejo está hidratado. No se aprecia una pérdida de masa luego de los 100°C, característico de moléculas de agua en la primera esfera de coordinación, por lo que las moléculas de agua deberían estar fuera de la esfera. Luego sufre una serie de descomposiciones similares a las que sufre el complejo  $[Cu_2LCl_2] \cdot H_2O$ , por lo que estructuralmente son similares.

Cálculos teóricos:

Peso molecular  $[\text{Co}_2\text{LCl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 598 g/mol

Peso molecular  $[\text{Co}_2\text{LCl}_2]$ : 562 g/mol

$$\% \text{ masa} = \frac{562}{598} * 100\% = 93,9\%$$

Según los cálculos realizados, el complejo está dihidratado y la fórmula propuesta para el complejo obtenido será  $[\text{Co}_2\text{LCl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Por otro lado, el polímero  $[\text{Co}_2\text{L}(\text{BDC})]_n$  sufre dos descomposiciones. La primera descomposición, que equivale a un 10% aproximadamente y ocurre cercana a los 100°C. Esto puede significar que el polímero está hidratado. Con los cálculos teóricos, se determinó que el polímero está tetrahidratado (4 moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Cálculos teóricos:

Peso molecular  $[\text{Co}_2\text{L}(\text{BDC})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 729,36 g/mol

Peso molecular  $[\text{Co}_2\text{L}(\text{BDC})]$ : 656,43 g/mol

$$\% \text{ masa} = \frac{656,43}{729,36} * 100\% = 90\%$$

Luego sufre una descomposición del 25% aproximadamente cercano a los 300°C. Con los porcentajes de pérdida en masa se puede estimar el % en peso que representa el ligando puente  $\text{BDC}^{2-}$  con relación al complejo  $[\text{Co}_2\text{LCl}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Finalmente, sufre una descomposición muy similar al complejo, lo cual podemos afirmar que el ligando macrocíclico no sufre modificación luego de la síntesis del polímero.

Cálculos teóricos:

Peso molecular [Co<sub>2</sub>L(BDC)]: 656,43 g/mol

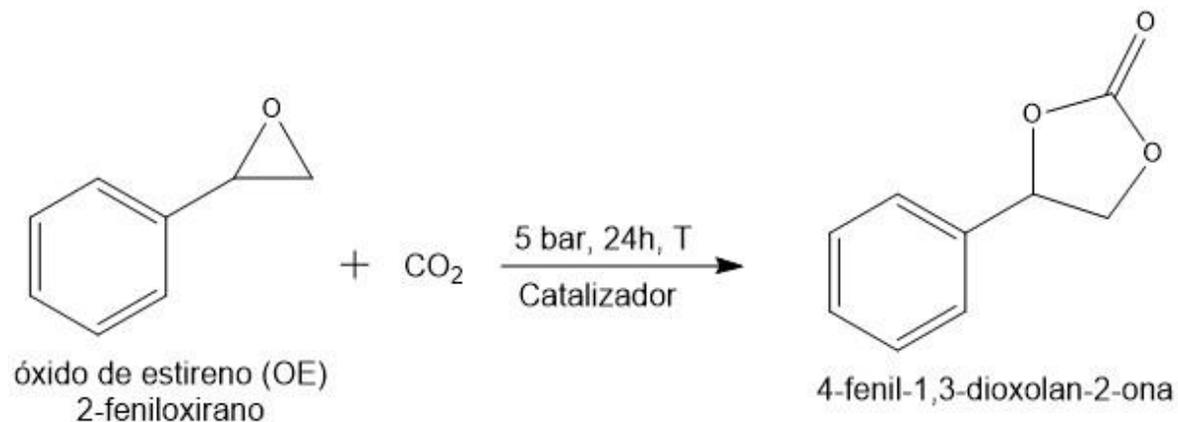
Peso molecular [Co<sub>2</sub>L]<sup>2-</sup>: 492,41 g/mol

$$\% \text{ masa} = \frac{492,41}{656,43} * 100\% = 75,1\%$$

Al ser un 25% la pérdida de masa, se infiere una relación 1:1 de ligando puente con complejo macrocíclico, y el ligando puente sustituyó al ligando cloruro. Así, se define la fórmula como ([Co<sub>2</sub>L(BDC)]\*4H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>

## 5.5 Cicloadición de CO<sub>2</sub> catalizada

### 5.5.1 Reacción catalizada por los compuestos sintetizados



**Figura 25:** Reacción de cicloadición de CO<sub>2</sub> estudiada.

Para estudiar la actividad catalítica de los complejos, primero se estudió la reacción cicloadición de CO<sub>2</sub> con epóxidos catalizada por cada complejo y polímero sintetizado. Las condiciones de reacción están descritas en la Figura 25. La reacción se trabajó a 80°C por 24h con agitación constante. Utilizamos 0,03 mmoles en cada

reacción, y óxido de estireno (2 mL) como sustrato inicial. El sistema se cargó con CO<sub>2</sub>, hasta alcanzar los 5 bar. Los resultados se presentan en la tabla 1:

**Tabla 1:** Resultados: cicloadición de CO<sub>2</sub> catalizada.

Catalizador	Relación Sustrato:Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)
-	-	0	0
[Cu <sub>2</sub> LCl <sub>2</sub> ]*H <sub>2</sub> O	580:1	4	99
[Cu <sub>2</sub> L(BDC)] <sub>n</sub>	580:1	2	99
[Co <sub>2</sub> LCl <sub>2</sub> ]*2H <sub>2</sub> O	580:1	32	42
([Co <sub>2</sub> L(BDC)]*4H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub>	580:1	19	52

*Condiciones: Catalizador (0,03 mmoles), OE: óxido estireno (2 mL, 17 mmoles), 80°C x 24 h, 5 bar CO<sub>2</sub>.*

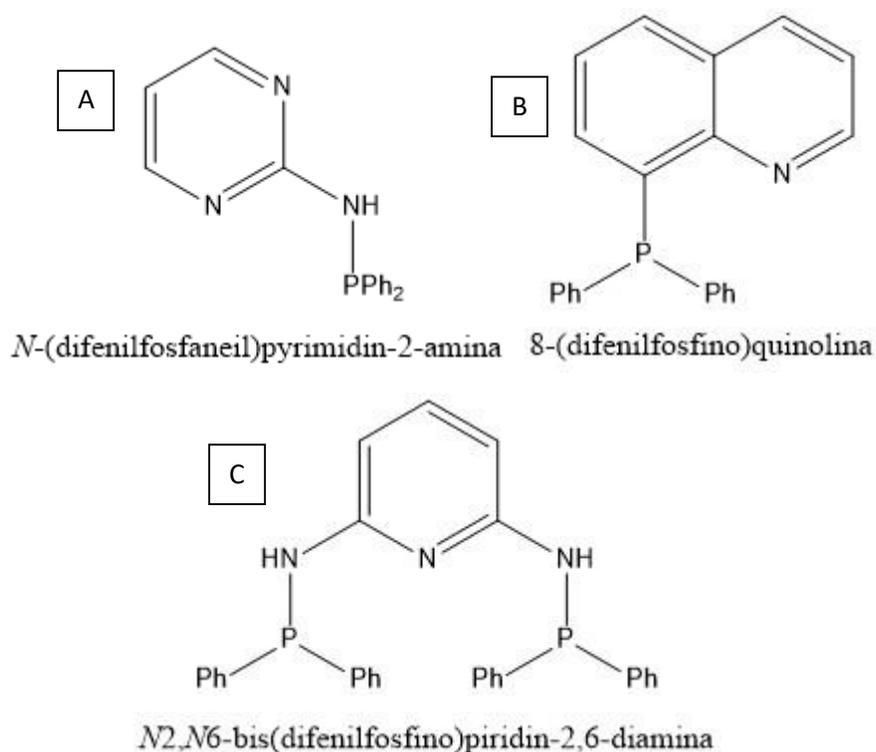
Analizando los resultados de la tabla, la reacción no ocurre en ausencia de catalizador, debido a que la molécula de CO<sub>2</sub> no se activa sólo con temperatura. Como se observa en la tabla, se obtuvo que los catalizadores basados en cobre(II) presentan baja actividad catalítica. Sin embargo, se obtiene un producto único, siendo éste el 4-fenil-1,3-dioxolan-2-ona. Por otro lado, los catalizadores basados en cobalto(II) presentan una mayor actividad, pero son menos selectivos.

Cabe destacar que, en ambos casos, los complejos macrocíclicos presentaron mayor porcentaje de conversión que sus respectivos polímeros. El polímero de coordinación [Cu<sub>2</sub>L(BDC)]<sub>n</sub> presenta una red supramolecular tipo zig-zag, la cual puede estar dificultando la interacción del sustrato con el sitio activo de estos catalizadores. Por otro lado, el polímero de coordinación ([Co<sub>2</sub>L(BDC)]\*4H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> presenta una red supramolecular con canales que favorecen la interacción con el sitio activo. Además, los polímeros de coordinación son sistemas más rígidos, lo que también dificulta el paso del epóxido hacia los centros metálicos. En cambio, los complejos macrocíclicos no presentan esta red supramolecular, por lo que la interacción sustrato:catalizador:CO<sub>2</sub> está más favorecida en comparación a sus respectivos polímeros, lo que lleva a la formación de 4-fenil-1,3-dioxolan-2-ona,

como producto mayoritario. De esta forma, los complejos de cobalto(II) sintetizados presentaron una mayor actividad catalítica que los complejos de cobre(II)

### 5.5.2 Reacción asistida por los compuestos sintetizados y co-catalizador.

Se estudió la cicloadición de CO<sub>2</sub> asistida por los catalizadores sintetizados y una serie de amino-fosfinas (Figura 26) como co-catalizador. Los resultados de porcentaje y conversión se muestran en la tabla 2.



**Figura 26:** Estructura de la serie de amino-fosfinas, bases de Lewis que se utilizaron como co-catalizador en la reacción.

Para estudiar la reacción catalizada, se agregó 0,1 mmol de la amino-fosfina correspondiente, generando una relación 1:3 catalizador:co-catalizador. Lo interesante de este tipo de moléculas, son los heteroátomos que presentan, ya que tanto los átomos de nitrógeno como de fósforo presentan un par de electrones libres,

los cuales pueden atacar nucleofílicamente al carbono menos impedido del ciclo de 3 miembros de epóxido.

**Tabla 2:** Resultados: cicloadición de CO<sub>2</sub> asistida por catalizador y co-catalizador

Catalizador	Co-Catalizador	Temp. (°C)	Relación Cat:Co-Cat	Conversión (%)	Selectividad (%)
-	A	80	-	3	99
[Cu <sub>2</sub> LCl <sub>2</sub> ]*H <sub>2</sub> O	A	80	1:3	3,5	99
[Cu <sub>2</sub> L(BDC)] <sub>n</sub>	A	80	1:3	2	99
[Co <sub>2</sub> LCl <sub>2</sub> ]*2H <sub>2</sub> O	A	80	1:3	60	91
[(Co <sub>2</sub> L(BDC))*4H <sub>2</sub> O] <sub>n</sub>	A	80	1:3	41	82

*Condiciones: Catalizador (0,03 mmoles), OE: óxido estireno (2 mL, 0,17 mmoles), 24 h, 5 bar CO<sub>2</sub>.*

Al analizar los resultados presentados en la tabla 2, los catalizadores centrados en cobalto(II) presentaron un aumento en su actividad catalítica, obteniendo un 28% más de conversión para el [Co<sub>2</sub>LCl<sub>2</sub>]\*2H<sub>2</sub>O, y un 22% más de conversión ([Co<sub>2</sub>L(BDC))\*4H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub>.

Cabe destacar que nuevamente los complejos macrocíclicos presentan mayores porcentajes de conversión que los polímeros de coordinación. Aparte, el ligando cloruro puede salir de la esfera de coordinación, generando un nuevo sitio activo en el complejo, y actuar como un nucleófilo más que ayude a la apertura de epóxidos.

**Tabla 3:** Resultados: cicloadición de CO<sub>2</sub> con las distintas amino-fosfinas

Catalizador	Co-Catalizador	Temp. (°C)	Relación Cat:Co-Cat	Conversión (%)	Selectividad (%)
-------------	----------------	------------	---------------------	----------------	------------------

[Co <sub>2</sub> LCl <sub>2</sub> ]*2H <sub>2</sub> O	A	80	1:3	60	91
[Co <sub>2</sub> LCl <sub>2</sub> ]*2H <sub>2</sub> O	B	80	1:3	55	95
[Co <sub>2</sub> LCl <sub>2</sub> ]*2H <sub>2</sub> O	C	80	1:3	60	94

Condiciones: Catalizador (0,03 mmoles), OE: óxido estireno (2 mL, 0,17 mmoles), 24 h, 5 bar CO<sub>2</sub>.

El catalizador más eficaz para esta reacción fue el [Co<sub>2</sub>LCl<sub>2</sub>]\*2H<sub>2</sub>O, el cual se utilizó para estudiar las distintas amino-fosfinas como co-catalizadores. Al analizar los resultados de la tabla 3, no hay cambio significativo en el porcentaje de conversión entre cada amino-fosfina. Sin embargo, el agregar un co-catalizador permitió dirigir la reacción hacia la formación de la 4-fenil-1,3-dioxolan-2-ona. Por lo tanto, el uso de un co-catalizador es clave al momento de optimizar la reacción.

**Tabla 4:** Resultados: cicloadición de CO<sub>2</sub> a distintas temperaturas

Catalizador	Co-Catalizador	Temp. (°C)	Relación Cat:Co-Cat	Conversión (%)	Selectividad (%)
[Co <sub>2</sub> LCl <sub>2</sub> ]*2H <sub>2</sub> O	A	80	1:3	60	91
[Co <sub>2</sub> LCl <sub>2</sub> ]*2H <sub>2</sub> O	A	100	1:3	65	93
[Co <sub>2</sub> LCl <sub>2</sub> ]*2H <sub>2</sub> O	A	120	1:3	75	99

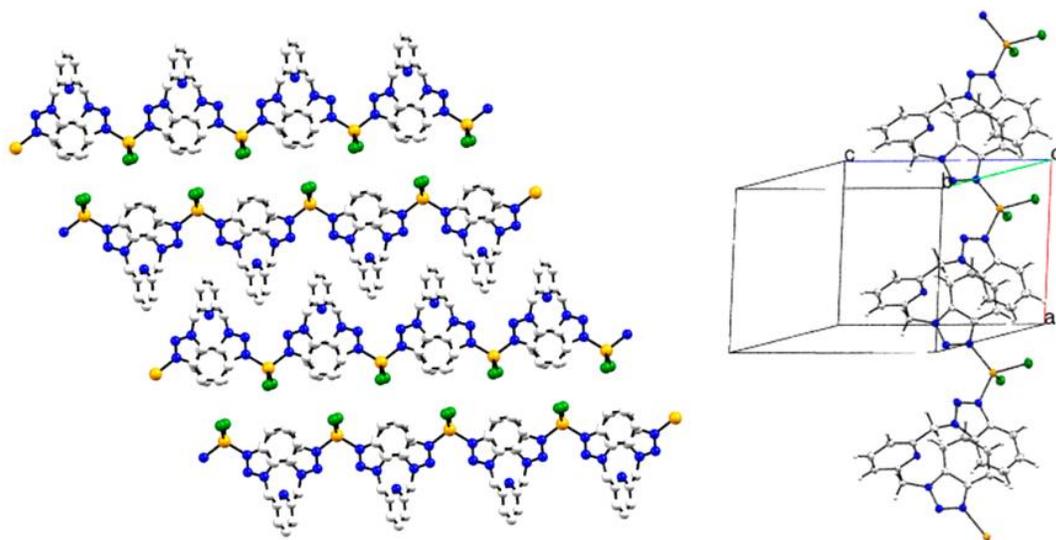
Condiciones: Catalizador (0,03 mmoles), OE: óxido estireno (2 mL, 0,17 mmoles), 24 h, 5 bar CO<sub>2</sub>.

La temperatura resultó ser un factor importante en la cicloadición, ya que aumentó el porcentaje de conversión un 15% más y se obtuvo una selectividad de 99% cuando se trabajó a 120 °C, logrando una mayor optimización de la reacción.

Los catalizadores basados en cobre(II) no presentaron un aumento en la actividad catalítica al agregar la base de Lewis, lo que implica que estos catalizadores no son aptos para esta reacción. Esto se puede deber a varios factores. Primero, se ha estudiado que la actividad de este tipo de catalizadores depende de la acidez de los centros metálicos [44]. Bibimaryam y col. Estudiaron MOF como catalizadores con centros metálicos de zinc, cobalto, níquel y cobre para la cicloadición de CO<sub>2</sub>, obteniendo altos porcentajes de conversión para los catalizadores basados en zinc (99% de conversión, con 97% de selectividad) y cobalto (86% de conversión, con

78% de selectividad). Los autores lograron determinar que la acidez de estos centros metálicos es mayor a los centros de cobre y níquel. Las condiciones de reacción son distintas a las presentadas en este trabajo. Por un lado, utilizaron 100 mg de catalizador y una presión de 8 bar, alcanzando resultados optimizados a 100°C (tabla 5). Con estas condiciones, se espera que los catalizadores presenten alta actividad catalítica. Finalmente, la red supramolecular de los MOFs sintetizados presentan canales que aumentan aún más la actividad catalítica, evitando el uso de un co-catalizador, pero disminuyendo la selectividad en el caso del MOF con centro metálico de cobalto. [44]

También, Arunangshu y *col.* estudiaron la actividad catalítica de polímeros de coordinación 1D hemicíclicos con centros de zinc y cobalto, obteniendo buenos resultados para el polímero basado en cobalto (97% de conversión, 99% de selectividad) ya que los ligandos cloruros de éstos migran de la esfera de coordinación, permitiendo la interacción entre el centro metálico y el sustrato. También, la red supramolecular está compuesta de cadenas poliméricas en zig-zag de tal forma que los centros metálicos forman una especie de canales (figura 27), quedando intercalados unos con otros. Esto facilita la interacción sustrato-catalizador. Con respecto a las condiciones de reacción, utilizaron una alta presión (10 bar), lo que afecta de manera positiva al rendimiento de la reacción. Utilizaron  $\text{NBu}_4\text{Br}$  como co-catalizador (líquido iónico). Este líquido iónico presenta un alto poder nucleofílico, lo que facilita la activación del dióxido de carbono para su posterior interacción con el centro metálico. En cambio, el complejo de zinc presentó baja actividad catalítica (5% de conversión, 89% de selectividad) debido a que los ligandos nitrato no migraron de la esfera de coordinación, dificultando la interacción del oxido de estireno con los centros metálicos [45].



**Figura 27:** Polímero de coordinación 1D con centros metálicos de cobalto(II) utilizada por Arunangshu y col. [45]

**Tabla 5:** Comparación resultados con bibliografía citada

Catalizador	Presión (bar)	Co-Catalizador	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Cantidad catalizador (mg)	Conversión (%)	Selectividad (%)	Ref.
[Co <sub>2</sub> LCl <sub>2</sub> ]*2H <sub>2</sub> O	5	A	120	24	20	75	99	Este Trabajo
Zn-DABCO	8	-	100	12	100	99	97	[44]
CO-DABCO	8	-	100	12	100	86	78	[44]
[CoLCl <sub>2</sub> ]	10	NBu <sub>4</sub> Br	80	24	10	97	99	[45]

Tomando en cuenta todo lo anteriormente descrito, la baja actividad catalítica de los complejos basados en cobre(II) puede deberse a la baja acidez de los centros metálicos, o la poca interacción que tienen con el sustrato debido al impedimento estérico que genera el ligando cloruro que no migra de la esfera de coordinación en el complejo [Cu<sub>2</sub>LCl<sub>2</sub>]\*H<sub>2</sub>O. Por otro lado, las cadenas poliméricas se empaquetan paralelamente entre sí en forma de zigzag, obteniendo una red supramolecular que

genera un impedimento entre ellas, lo que dificulta aún más la interacción sustrato catalizador con respecto a su complejo macrocíclico precursor.

## 6. Conclusiones:

- En la presente tesis queda demostrado que se obtienen complejos macrocíclicos homobimetálicos de cobre(II) y cobalto(II) a través de una síntesis 'template' y una base de Schiff (ligando L). A su vez, se demostró que es posible obtener polímeros de coordinación extendidos en una dimensión a partir de estos complejos macrocíclicos y ácido tereftálico como ligando puente a través de síntesis solvotermales. Esto se demuestra mediante los resultados obtenidos en difracción de rayos X, análisis termogravimétrico y espectroscopía FTIR.
- Los polímeros de coordinación 1D obtenidos presentan una estructura novedosa, la cual las cadenas poliméricas se empaquetan de manera paralela haciendo un zigzag entre ellas para el polímero  $[\text{Cu}_2\text{LCl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$  y de manera paralela generando canales rectangulares para el polímero  $([\text{Co}_2\text{L}(\text{BDC})]\cdot 4\text{H}_2\text{O})_n$ .
- Los complejos macrocíclicos presentaron una mayor actividad catalítica en comparación a los polímeros de coordinación obtenidos, debido al impedimento que presenta estos polímeros.
- El catalizador  $[\text{Co}_2\text{LCl}_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  fue el catalizador más activo de todos en la reacción de cicloadición de  $\text{CO}_2$ , obteniendo un 75% de conversión. Al utilizar amino-fosfinas como base de Lewis, aumenta la selectividad hacia la 4-fenil-1,3-dioxolan-2-ona. Así, el co-catalizador dentro del sistema catalítico es indispensable para obtener el producto deseado.
- De esta forma, las condiciones óptimas de reacción son cuando se trabaja a  $120^\circ\text{C}$ , 5 bar de presión de  $\text{CO}_2$ , por 24 horas, utilizando una amino-fosfina como co-catalizador.
- Basados en la literatura, se cree que la drástica diferencia de actividad de los catalizadores se debe a la diferencia de la acidez de los centros metálicos y

la poca labilidad de los ligandos cloruros axiales en el caso del complejo macrocíclico  $[\text{Cu}_2\text{LCl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

## 7. Bibliografía

- [1] Liu, L., Wang, S.-M., Han, Z.-B., Ding, M., Yuan, D.-Q., & Jiang, H.-L. **2016**. 'Exceptionally Robust In-Based Metal–Organic Framework for Highly Efficient Carbon Dioxide Capture and Conversion. *Inorganic Chemistry*', 55(7), 3558–3565.
- [2] Bals, C.; Bellmann, E.; Bode, A.; Edenhofer, O.; Fishedick, M.; Gaertner, L.-E.; Gerling, P.; Helseth, J.M.; Kühn, M.; Liebscher, A. **2019**. 'CCU and CCS–Building Blocks for Climate Protection in Industry. Analysis, Options and Recommendations' Utzverlag GmbH: München, Germany.
- [3] Zhang, Z.; Pan, S.Y.; Li, H.; Cai, J.; Olabi, A.G.; Anthony, E.J.; Manovic, V. **2020**. 'Recent advances in carbon dioxide utilization'. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 125, 109799.
- [4] Liang, S.; Liu, H.; Jiang, T.; Song, J.; Yang, G.; Han, B. **2011**. 'Highly efficient synthesis of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxides over cellulose/KI'. *Chem. Commun.* 47, 2131–2133.
- [5] National Institute of Standards and Technology (NIST)(consultado el 05-06-23): <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [6] Yoshida, M., & Ihara, M. **2004**. 'Novel Methodologies for the Synthesis of Cyclic Carbonates'. *Chemistry -A European Journal*, 10(12), 2886–2893.
- [7] North, M., Pizzato, F., & Villuendas, P. **2009**. 'Organocatalytic, Asymmetric Aldol Reactions with a Sustainable Catalyst in a Green Solvent'. *ChemSusChem*, 2(9).
- [8] Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., & Aurbach, D. **2011**. 'Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review'. *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3243. doi:10.1039/c1ee01598b

- [9] Rehman, A., Eze, V. C., Resul, M. F. M. G., & Harvey, A. **2018**. '*Kinetics and mechanistic investigation of epoxide/CO<sub>2</sub> cycloaddition by a synergistic catalytic effect of pyrrolidinopyridinium iodide and zinc halides*'. Journal of Energy Chemistry, (37),32-45
- [10] Clements, J. H. **2003**. '*Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates*'. Industrial & Engineering Chemistry Research, 42(4), 663–674.
- [11] G. Laugel, C.C. Rocha, P. Massiani, T. Onfroy, F. Launay, **2013**. '*Homogeneous and heterogeneous catalysis for the synthesis of cyclic and polymeric carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxides: a mechanistic overview*'. Adv. Chem. Lett. 1 (3)
- [12] Clements, J. H. **2003**. '*Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates*'. Industrial & Engineering Chemistry Research, 42(4), 663–674.
- [13] Ferreira, A., Ferreira, C., Teixeira, J. A., & Rocha, F. **2010**. '*Temperature and solid properties effects on gas–liquid mass transfer*'. Chemical Engineering Journal, 162(2), 743–752.
- [14] Sakakura, T., & Kohno, K. **2009**. '*The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide*'. Chemical Communications, (11), 1312.
- [15] Pescarmona, P. P., & Taherimehr, M. **2012**. '*Challenges in the catalytic synthesis of cyclic and polymeric carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub>*'. Catalysis Science & Technology, 2(11), 2169.
- [16] Sun, J., Wang, J., Cheng, W., Zhang, J., Li, X., Zhang, S., & She, Y. **2012**. '*Chitosan functionalized ionic liquid as a recyclable biopolymer-supported catalyst for cycloaddition of CO<sub>2</sub>*'. Green Chemistry, 14(3), 654.
- [17] C. Jing-Xian, J. Bi, D. Wei-Li, D. Sen-Lin, C. Liu-Ren, C. Zong-Jie, L. Sheng-Lian, L. Xu-Biao, T. Xin-Man, A. Chak-Tong. **2014**. '*Catalytic fixation of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonates over biopolymer chitosan-grafted quarternary phosphonium ionic liquid as a recyclable catalyst*'. Appl. Catal. A Gen. 484,26–32.

- [18] T. Guadagno, S.G. Kazarian, **2004**. '*High-pressure CO<sub>2</sub> -expanded solvents: simultaneous measurement of CO<sub>2</sub> sorption and swelling of liquid polymers with in-situ near-IR spectroscopy*'. ,J. Phys. Chem. B 108 (37) 13995–13999.
- [19] A. Buchard, M.R. Kember, K.G. Sandeman, C.K. Williams. **2011**. '*A bimetallic iron (III) catalyst for CO<sub>2</sub>/epoxide coupling*', Chem. Commun. 47 (1) 212–214.
- [20] A. Decortes, **2011**. A.W. Kleij, '*Ambient fixation of carbon dioxide using a ZnII/salphen catalyst*'. ChemCatChem 3 (5) 831–834.
- [21] Büttner, H., Longwitz, L., Steinbauer, J., Wulf, C., & Werner, T. **2017**. '*Recent Developments in the Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO<sub>2</sub>*'. Chemical Transformations of Carbon Dioxide, 89–144.
- [22] Bakac, A., Brynildson, M. E., & Espenson, J. H. **1986**. '*Characterization of the structure, properties, and reactivity of a cobalt(II) macrocyclic complex*'. Inorganic Chemistry, 25(23), 4108–4114.
- [23] Arnaud-Neu, F. **1994**. '*Solution chemistry of lanthanide macrocyclic complexes*'. Chemical Society Reviews, 23(4), 235.
- [24] Hanack, M. **1984**. '*Synthesis and Properties of Conducting Bridged Macrocyclic Metal Complexes*'. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 105(1), 133–149.
- [25] Maeda, C.; Shimonishi, J.; Miyazaki, R.; Hasegawa, J.Y.; Ema, T. **2016**. '*Highly Active and Robust Metalloporphyrin Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates from a Broad Range of Epoxides and Carbon Dioxide*'. Chem. Eur. J. 22, 6556–6563
- [26] Darensbourg D.J., Yarbrough J.C. **2002**. '*Mechanistic aspects of the copolymerization reaction of carbon dioxide and epoxides, using a chiral salen chromium chloride catalyst*'. J. Am. Chem. Soc. 124 (22) 6335–6342.
- [27] J. Melendez, M. North, R. Pasquale. **2007** '*Synthesis of cyclic carbonates from atmospheric pressure carbon dioxide using exceptionally active aluminium (salen) complexes as catalysts*', Eur. J. Inorg. Chem. 2007 (21) 3323–3326.

- [28] Paredes-García, V., Venegas-Yazigi, D., Cabrera, A., Valencia-Gálvez, P., Arriagada, M., Ruiz-Leon, D., Spodine, E. **2009**. '*Optical properties of binuclear zinc (II) macrocyclic complexes derived from 4-methyl-2,6-diformylphenol and 1,2-diaminobenzene*'. Polyhedron, 28(12), 2335–2340.
- [29] Sreedaran, S., Shanmuga Bharathi, K., Kalilur Rahiman, A., Jagadish, L., Kaviyarasan, V., & Narayanan, V. **2008**. '*Novel unsymmetrical macrocyclic dicompartmental binuclear copper(II) complexes bearing 4- and 6-coordination sites: Electrochemical, magnetic, catalytic and antimicrobial studies*'. Polyhedron, 27(13), 2931–2938.
- [30] Sreedaran, S., Bharathi, K. S., Rahiman, A. K., Rajesh, K., Nirmala, G., Jagadish, L., ... Narayanan, V. **2008**. '*Synthesis, electrochemical, catalytic and antimicrobial activities of novel unsymmetrical macrocyclic dicompartmental binuclear nickel(II) complexes*'. Polyhedron, 27(7), 1867–1874
- [31] Srivastava, R., Bennur, T. H., & Srinivas, D. **2005**. '*Factors affecting activation and utilization of carbon dioxide in cyclic carbonates synthesis over Cu and Mn peraza macrocyclic complexes*'. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 226(2), 199–205.
- [32] Batten, S. R., Champness, N. R., Chen, X.-M., Garcia-Martinez, J., Kitagawa, S., Öhrström, L., Reedijk, J. **2013**. '*Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)*'. Pure and Applied Chemistry, 85(8), 1715–1724. doi:10.1351/pac-rec-12-11-20
- [33] Ye, B., Tong, M., & Chen, X. **2005**. '*Metal-organic molecular architectures with 2,2'-bipyridyl-like and carboxylate ligands*'. Coordination Chemistry Reviews, 249(5-6), 545–565.
- [34] Fromm, K. M. **2008**. '*Coordination polymer networks with s-block metal ions*'. Coordination Chemistry Reviews, 252(8-9), 856–885.
- [35] Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. I. **2004**. '*Functional Porous Coordination Polymers*'. Angewandte Chemie International Edition 43(18): 2334-2375.

- [36] Suh, M. P., & Moon, H. R. **2006**. '*Coordination Polymer Open Frameworks Constructed of Macrocyclic Complexes*'. *Advances in Inorganic Chemistry*, 39–79.
- [37] Lidin, S., Jacob, M., & Andersson, S. **1995**. '*A Mathematical Analysis of Rod Packings*'. *Journal of Solid State Chemistry*, 114(1), 36–41.
- [38] Dhers, S., Wilson, R. K., Rouziers, M., Clérac, R., & Brooker, S. **2020**. '*A one-dimensional coordination polymer assembled from a macrocyclic Mn(III) Single-Molecule Magnet and terephthalate*'. *Crystal Growth & Design*, 20, 1538-1542
- [39] Papadopoulos, E. P., Jarrar, A., & Issidorides, C. H. **1966**. '*Oxidations with Manganese Dioxide*'. *The Journal of Organic Chemistry*, 31(2), 615–616.
- [40] Fuentealba, P., Serón, L., Sánchez, C., Manzur, J., Paredes-Garcia, V., Pizarro, N., Cepeda, M., Venegas-Yazigi, D., Spodine, E. **2014**. '*Macrocyclic Zn(II) and Cu(II) complexes as guests of the hybrid composites based on the layered MnPS3 phase. Comparison of spectroscopic properties*'. *Journal of Coordination Chemistry*, 67(23-24), 3894–3908
- [41] Nan Wang, Ya-Juan Li, Ya-Mei Li & Zhan-Hang He **2016**. '*Effect of bis-triazole based secondary ligands on the structure of coordination polymers generated from terephthalic acid*', *Journal of Coordination Chemistry*, 69:9, 1541-1549
- [42] Zanello, P., Tamburini, S., Vigato, P. A., & Mazzocchin, G. A. **1987**. '*Syntheses, structure and electrochemical characterization of homo- and heterodinuclear copper complexes with compartmental ligands*'. *Coordination Chemistry Reviews*, 77, 165–273.
- [43] Wang, Y., Kretschmer, K., Zhang, J., Mondal, A. K., Guo, X., & Wang, G. **2016**. '*Organic sodium terephthalate@graphene hybrid anode materials for sodium-ion batteries*'. *RSC Advances*, 6(62), 57098–57102.
- [44] Mousavi, B., Chaemchuen, S., Moosavi, B., Zhou, K., Yusubov, M., & Verpoort, F. **2017**. '*CO<sub>2</sub> Cycloaddition to Epoxides by using M-DABCO Metal-Organic*

*Frameworks and the Influence of the Synthetic Method on Catalytic Reactivity*. ChemistryOpen, 6(5), 674–680.

[45] Kundu, A., De, G. C., & Ghosh, S. **2019**. ‘*Green Synthesis of Novel Polyesterurethane Materials from Epoxides and Carbon Dioxide by New Set of One-Dimensional Coordination Polymer Catalyst*’. ACS Omega.4, 9, 14074–14084.

[46] Hoskins, B. F., Robson, R., & Williams, G. A. **1976**. ‘*Complexes of binucleating ligands. VIII. The preparation, structure and properties of some mixed valence cobalt(II)—cobalt(III) complexes of a macrocyclic binucleating ligand*’. Inorganica Chimica Acta, 16, 121–133.