



**FACULTAD DE CIENCIAS**  
**GRADO EN QUÍMICA**  
**TRABAJO FIN DE GRADO**  
**CURSO ACADÉMICO [2015-2016]**

TÍTULO:

**COMPLEJOS METÁLICOS PARA LA CAPTURA Y FIJACIÓN DE CO<sub>2</sub> EN  
MOLÉCULAS ORGÁNICAS EN DISOLVENTES EUTÉCTICOS**

AUTOR:

**CRISTINA MAQUILÓN ALBALADEJO**



## **Agradecimientos**

Agradezco al Departamento de Química Orgánica por la oportunidad y los medios prestados para llevar a cabo mi trabajo de fin de grado.

Igualmente, quiero dar las gracias a todas las personas que me han apoyado en la realización de este trabajo, especialmente a Alejandro Baeza, por su ayuda y paciencia.



## RESUMEN

Es bien conocido por todos el problema de la contaminación ambiental y las consecuencias que acarrea, tanto para la conservación del medio ambiente como para la salud humana. A raíz de dichos problemas dentro de la química surge una nueva corriente denominada *Química Verde* cuyo objetivo es hacer un uso responsable de la química tratando de mitigar o eliminar los efectos derivados de la misma relacionados con la contaminación. Dentro de los contaminantes más importantes se destacan los gases de efecto invernadero entre los cuales se encuentra el dióxido de carbono, uno de los más abundantes. Por otra parte, si se analizan los procesos de síntesis orgánica desde el punto de vista de la contaminación que puedan generar, una parte influyente son los componentes orgánicos volátiles empleados como disolventes, por lo que estudios recientes proponen como alternativa otro tipo de disolventes que sean biorenovables, como es el caso de las mezclas eutécticas de bajo punto de fusión.

Dado que el CO<sub>2</sub> tiene un papel importante en la síntesis orgánica, ya que se trata de un equivalente sintético de un carbono y al mismo tiempo es una fuente de carbono renovable, se ha planteado su uso como reactivo en transformaciones orgánicas. Concretamente, este trabajo se ha centrado en las reacciones de síntesis de carbonatos cíclicos por reacción de epóxidos con dióxido de carbono, catalizadas por complejos metálicos. Además con el fin de hacer este proceso más atractivo desde el punto de vista medioambiental se ha llevado a cabo dicha reacción utilizando disolventes eutécticos como alternativa a los disolventes orgánicos clásicos.

**Palabras clave:** Dióxido de carbono, química verde, disolventes eutécticos, carboxilación, carbonatos cíclicos.



## ABSTRACT

The well known environmental pollution entails harmful effects on the environment and its conservation as well as for the human health. Accordingly, a new scientific current known as *Green Chemistry* has emerged in the last decades with the aim to conduct a responsible use of chemistry in order to diminish or even eliminate the polluting effects which arise from chemical processes. Some of the best known pollutants are the greenhouse gases, and among them carbon dioxide is one of the most abundant. Moreover, when organic synthesis processes are analyzed thoroughly a significant contribution to the environmental pollution comes from volatile organic compounds used as solvents. Hence, recent studies have proposed bio-renewable alternatives such as deep eutectic solvents.

The fact that carbon dioxide has an important role in organic synthesis, since it is a one carbon synthon, and it can be considered as a renewable source of carbon, has led to the development of organic transformations in which CO<sub>2</sub> has been employed as reagent. One of these transformations is the synthesis of cyclic carbonates from the reaction between an epoxide and carbon dioxide catalyzed by metal complexes, which is the main topic of the present work. In addition, in order to make this process even more attractive from an environmental point of view, the reaction has been carried out using deep eutectic solvents instead of common organic solvents.

**Key words:** Carbon dioxide, green chemistry, deep eutectic solvents, carboxylation, cyclic carbonates.



## GLOSARIO DE TÉRMINOS

<b>VOCs</b>	<b>Volatile Organic Compounds</b>
<b>DES</b>	<b>Deep Eutectic Solvents</b>
<b>ChCl</b>	<b>Cloruro de colina</b>
<b>ChNO<sub>3</sub></b>	<b>Nitrato de colina</b>
<b>ChF</b>	<b>Fluoruro de colina</b>
<b>DCM</b>	<b>Diclorometano</b>
<b>AcOEt</b>	<b>Acetato de etilo</b>
<b><sup>1</sup>HRMN</b>	<b>Resonancia magnética nuclear de protón</b>
<b><sup>13</sup>CRMN</b>	<b>Resonancia magnética nuclear de carbono</b>
<b>IR</b>	<b>Infrarrojo</b>
<b>EM</b>	<b>Espectroscopía de masas</b>
<b>TMS</b>	<b>Tetrametilsilano</b>



<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 Química sostenible</b> .....	<b>3</b>
<b>1.2 Disolventes clásicos frente a DES</b> .....	<b>5</b>
<b>1.3 CO<sub>2</sub> en síntesis orgánica</b> .....	<b>7</b>
1.3.1 Tipos de reacciones con CO <sub>2</sub> como reactivo en síntesis orgánica.....	8
<b>1.4 Complejos organometálicos para la captura de CO<sub>2</sub></b> .....	<b>10</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>13</b>
<b>3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b> .....	<b>17</b>
<b>3.1 Síntesis de los ligandos 5a-5c</b> .....	<b>19</b>
<b>3.2 Síntesis de los complejos organometálicos</b> .....	<b>19</b>
<b>3.3 Reacciones de carboxilación en DES</b> .....	<b>20</b>
<b>3.4 Estudio de la actividad de los distintos catalizadores</b> .....	<b>21</b>
<b>3.5 Captación del CO<sub>2</sub> ambiental</b> .....	<b>24</b>
<b>4. EXPERIMENTAL</b> .....	<b>27</b>
<b>4.1 Consideraciones Generales</b> .....	<b>29</b>
<b>4.2 Síntesis de los ligandos 5a-5c</b> .....	<b>29</b>
4.2.1 Ligando <b>5a</b> .....	30
4.2.2 Ligando <b>5b</b> .....	31
4.2.3 Ligando <b>5c</b> .....	31
<b>4.3 Síntesis de los catalizadores organometálicos</b> .....	<b>31</b>
4.3.1 Síntesis del catalizador <b>6a</b> .....	31
4.3.2 Síntesis del catalizador <b>6a'</b> .....	32
4.3.3 Síntesis del catalizador <b>6b</b> .....	32
4.3.4 Síntesis del catalizador <b>6c</b> .....	32
4.3.5 Síntesis de los catalizadores <b>7 y 8</b> .....	32
<b>4.4 Síntesis del carbonato cíclico</b> .....	<b>33</b>
4.4.1 Síntesis del carbonato cíclico en DES.....	31
4.4.2 Síntesis del carbonato cíclico en Cloruro de colina:Etilenglicol empleando los catalizadores <b>6-8</b> .....	31
<b>4.5 Síntesis del carbonato cíclico empleando CO<sub>2</sub> del aire</b> .....	<b>34</b>
<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	<b>35</b>
<b>6. ESPECTROS</b> .....	<b>39</b>



# **1. INTRODUCCIÓN**



## 1.1 Química sostenible

Desde sus inicios, la industria química se caracteriza por la producción masiva de compuestos, a través de diversas rutas sintéticas, empleando la totalidad de recursos materiales y energéticos de que se disponían. La creciente actividad, en respuesta a la demanda por parte de la sociedad, supuso una mejora en la calidad de vida, pero el desconocimiento de los efectos adversos dio lugar a un gran impacto ambiental, el cual se trató de mitigar. Inicialmente se tomó por válida “la dilución como solución a la contaminación”, es decir, el vertido de residuos en grandes reservorios, como son el océano o la atmósfera. Otra medida que se desarrolló fue la de aislar los vertidos en espacios creados para este fin (vertederos, fosas...), en lugar de dispersarlos en el medio ambiente. Sin embargo se trataba de prácticas insostenibles por lo que las administraciones llevaron a cabo medidas de penalización. Con el fin de evitar la liberación de sustancias residuales se tomaron soluciones denominadas “a final de tubería”, en las que no se modificaba el proceso productivo, si no que tan solo se centraban en el tratamiento de residuos. Aun así, se trataba de una práctica de dudosa rentabilidad, ya que, implica costes económicos y no supone grandes beneficios ambientales.<sup>1</sup>

Es en la década de los 70 y a lo largo de los 80 cuando la sociedad científica toma realmente consciencia del efecto negativo que suponen los procesos químicos, por lo tanto se decide llevar a cabo medidas adecuadas para la protección del entorno, dando lugar al denominado *desarrollo sostenible*, que se define como aquel capaz de garantizar las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras de hacer frente a sus necesidades (Comisión Mundial para el Desarrollo y el Medio Ambiente, 1987).<sup>2,3</sup> El desarrollo sostenible ante la problemática de la contaminación enfoca una estrategia de prevención (química preventiva). El objetivo es proponer nuevos productos y procesos industriales de forma que se minimice o incluso elimine la liberación de sustancias químicas nocivas, en definitiva, realizar un diseño molecular con criterios ambientales, en el que se prevea el mínimo impacto en el entorno natural. En este nuevo enfoque de los procesos químicos sí se

---

<sup>1</sup> Domènech, X. *Química verde*, 1ª Ed.; Rubes: Barcelona, 2005.

<sup>2</sup> Brundtland, G. H. (1987). *Our Common Future: Report of the World Commission on Environment and Development*. *Medicine, Conflict and Survival*, 4(1), 300.

<sup>3</sup> Fernández, I. G., *Aplicación de materiales nanoestructurados metal-orgánicos (MOFs) en procesos de adsorción y catálisis heterogénea*. Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 2005.

introducen cambios a lo largo de todo el ciclo de vida industrial, pero procurando siempre llegar a un equilibrio con el avance tecnológico, ya que, se debe mantener un progreso de la industria continuado para sostener los estándares de vida actual. La introducción de esta nueva corriente en el diseño de los procesos químicos da lugar al nacimiento de la *Química Verde*, fundamentada en el diseño, la investigación y la implementación de productos y procesos orientados a reducir o eliminar el uso y la generación de sustancias peligrosas para la salud y el medio ambiente (Paul T. Anastas y John C. Warner, 1998). El término *Química Verde* fue acuñado en 1993 por Paul T. Anastas, quien junto a John Warner desarrolla los 12 principios (Figura 1) que integran las bases de la química verde, en los que se demanda un uso responsable de la química bajo un punto de vista ambiental.<sup>4</sup>

1. **Prevención.** Es preferible prevenir la formación de residuos que tratar los generados.
2. **Eficiencia atómica.** Maximizar la incorporación en el producto final de los materiales empleados en el proceso.
3. **Síntesis menos peligrosas.** Diseño de síntesis que generen productos de baja o nula toxicidad, tanto para la salud humana como para el medio ambiente.
4. **Productos más seguros.** Diseño de productos que mantengan su eficacia funcional y se reduzca su toxicidad.
5. **Disolventes más seguros.** Evitar en la medida de lo posible el uso de sustancias auxiliares como disolventes y agentes de purificación, procurando su inocuidad.
6. **Eficiencia energética.** Reducir la demanda energética y realizar las síntesis, mientras sea posible, en condiciones ambientales de presión y temperatura.
7. **Uso de fuentes renovables.**
8. **Evitar derivados.** Evitar, siempre que sea posible, la formación de productos procesos derivados.
9. **Uso de catalizadores.** Emplear catalizadores lo más selectivos posibles en lugar de reactivos estequiométricos.
10. **Productos biodegradables.** Diseño de productos que al finalizar su vida útil no persistan en el medio ambiente
11. **Control a tiempo real de la contaminación.** Desarrollo de técnicas analíticas para el control de los procesos químicos.
12. **Prevención de accidentes.** Elección de las sustancias y condiciones de operación, con el objetivo de minimizar el riesgo de accidentes.

**Figura 1.** Los 12 principios de la química verde.

Es por tanto el propósito de esta nueva corriente de investigación el desarrollo de rutas sintéticas con un enfoque que prevenga la contaminación. Parte de las mejoras

---

<sup>4</sup> Anastas, P. T., Warner, J. C. *Green Chemistry. Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford, 1998.

ambientales que se pueden conseguir en el desarrollo de una reacción química, hacen referencia a la catálisis, la reducción del uso de disolventes, el uso de fuentes renovables y la economía atómica. Principios en los que se incidirá a lo largo de este trabajo.

El uso de catalizadores (9º principio de la química verde) conlleva a un ahorro tanto energético como económico. El uso de catalizadores rebaja la energía de activación del proceso y acelera el curso de las reacciones. Esto permite un ahorro energético ya que la síntesis se puede llevar a cabo en condiciones más suaves y también evita el consumo de promotores de la reacción en cantidades estequiométricas. También se contempla, para determinados catalizadores, un aumento de la selectividad y el consumo de recursos renovables.

## **1.2 Disolventes clásicos frente a DES**

Los disolventes son los compuestos más empleados y en mayor cantidad en las transformaciones orgánicas, puesto que sus propiedades los convierten en el medio óptimo donde llevar a cabo las reacciones químicas. En concreto, los componentes volátiles orgánicos o VOCs (del inglés “volatile organic compounds”) suponen una de las mayores contribuciones a la contaminación ambiental, ya que cada año se vierten de 10 a 15 millones de toneladas. Los VOCs se caracterizan por una baja presión de vapor, por tanto una elevada volatilidad, lo que contribuye a que se produzcan las pérdidas que terminan por alojarse en el entorno, generando problemas ambientales relacionados con procesos atmosféricos y acarreando problemas para la salud debido a su elevada toxicidad, además de inflamabilidad y explosividad.

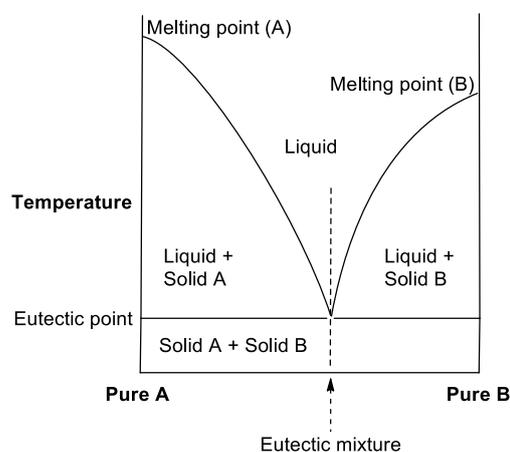
Todos aquellos inconvenientes citados hasta ahora influyen suficientemente en el impacto ambiental como para buscar alternativas que reduzcan dichos efectos. Para ello se deben tener en cuenta los beneficios que presentan los disolventes y que determinan su uso masivo. Entre las características más importantes se encuentra: la capacidad de disolver gran variedad de compuestos, pudiendo situar los reactivos en una misma fase ofreciendo una homogeneidad para que ocurran las reacciones y estabilizando los intermedios de reacción. Otras características destacables de los disolventes son que la gran mayoría presentan una baja viscosidad y son capaces de regular la temperatura y vigorosidad exotérmica.<sup>5</sup> Se fija, por tanto, el objetivo de diseñar procesos que sustituyan los disolventes orgánicos por compuestos que ofrezcan estas cualidades, siendo las más relevantes el que sean capaces de disolver los reactivos y catalizadores y

---

<sup>5</sup> Matlack, A. S. *Introduction to green chemistry*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, 2010.

que cumplan la función como soporte de las reacciones químicas. Algunas de las propuestas más destacadas son los líquidos iónicos, disolventes bifásicos o fluidos supercríticos, no obstante este trabajo se va a centrar en investigaciones más recientes que sugieren las *mezclas eutécticas de bajo punto de fusión* o *disolventes eutécticos* como potenciales compuestos auxiliares.

Éstos, conocidos como disolventes eutécticos o DES (del inglés “deep eutectic solvents”), son mezclas eutécticas formadas por dos o más componentes, generalmente sólidos, que son líquidas a temperatura ambiente o relativamente bajas. Se describe el eutéctico como una mezcla de dos constituyentes que, en las proporciones determinadas, forman una única fase cuyo punto de fusión es inferior al de los integrantes por separado, denominándose éste como punto eutéctico (Figura 2).



**Figura 2.** Diagrama de fases de dos componentes en el que se puede observar la composición eutéctica.

Los DES presentan grandes ventajas frente a los disolventes orgánicos, empezando por una presión de vapor despreciable; lo que elude el problema de la volatilidad, así como su biodegradabilidad; y en consecuencia una baja o nula toxicidad, una alta reciclabilidad, su baja inflamabilidad, y el hecho de que sean de una elevada disponibilidad; ya que algunos componentes provienen de fuentes naturales y por consiguiente se obtienen a bajo coste.<sup>6</sup> Finalmente la sencillez en su preparación y, sobre todo, el que sean solubles en agua hace de ellos una alternativa atractiva para muchas reacciones químicas, pues una vez terminado el proceso, la adición de agua disuelve el DES, quedando reactivos y producto en diferentes fases, simplificándose así la extracción y favoreciéndose la reutilización del disolvente eutéctico. Una gran

<sup>6</sup> Alonso, D. A.; Baeza, A.; Chinchilla, R.; Guillena, G.; Pastor, I. M.; Ramón, D. J. *Eur. J. Org. Chem.* **2016**,4, 612-632.

desventaja que presenta este tipo de disolventes es la elevada densidad y viscosidad, lo que supone un notable inconveniente, sobre todo a nivel industrial, sin embargo en estudios recientes se ha comprobado cómo estos parámetros se modifican con la variación de la temperatura de trabajo, o con la adición de compuestos dando lugar a mezclas ternarias, influyendo también en otras propiedades como la conductividad eléctrica.<sup>7</sup>

Este trabajo tan solo se centrará en aquellos formados por una sal orgánica (sal de amonio) y una molécula susceptible de formar enlaces de hidrógeno, en la Tabla 1 se muestran algunos ejemplos de DES.<sup>8</sup> Al tratarse de ácidos y bases de Lewis o Brønsted, pueden actuar a la vez de disolvente y de promotores de los procesos químicos en los que se emplean. Así algunos ejemplos de reacciones donde se han empleado DES como disolventes y catalizadores de las mismas son reacciones tipo red-ox, ciclaciones, condensaciones y esterificaciones.

**Tabla 1.** Ejemplos de DES

<b>Entrada</b>	<b>DES</b>	<b>Composición<sup>a</sup></b>	<b>T<sub>f</sub>/K</b>
<b>1</b>	ChCl:Urea	1:2	285,15
<b>2</b>	ChNO <sub>3</sub> :Urea	1:2	277,15
<b>3</b>	ChF:Urea	1:2	274,15
<b>4</b>	ChCl:Glicerol	1:2	233,15
<b>5</b>	ChCl:Etilenglicol	1:2	207,15

<sup>a</sup> Relación estequiométrica sal orgánica:Especie formadora de enlace de H.

### 1.3 CO<sub>2</sub> en síntesis orgánica

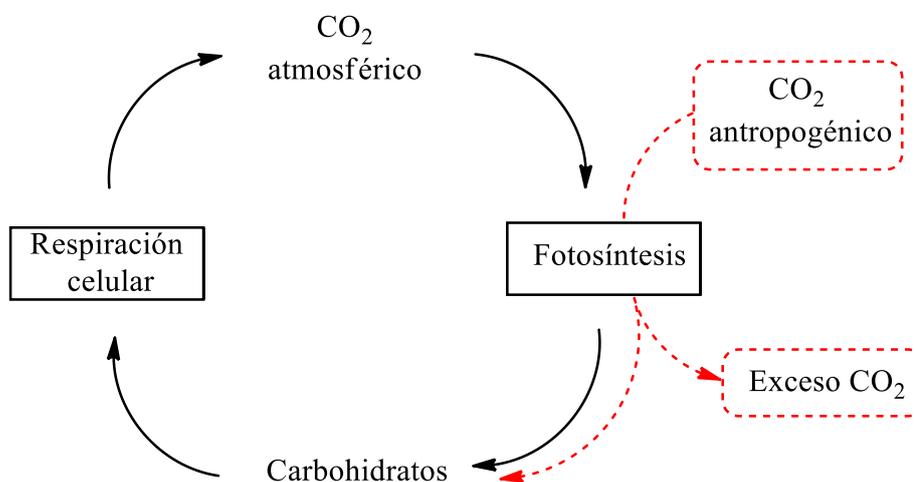
Desde el nacimiento de la química verde se han tomado, y se siguen tomando, medidas con el fin de promover el desarrollo sostenible. Una de las más conocidas se estableció el 11 de diciembre de 1997 en Kyoto (Japón) se trata de un acuerdo internacional, conocido como *Protocolo de Kyoto*, en el que 37 países industrializados se comprometieron a efectuar medidas para reducir las emisiones mundiales de los gases de invernadero en un 5%, en el periodo de 2008 a 2012, con respecto a los niveles de emisiones del año 1990. Actualmente el proyecto se encuentra en una fase de

<sup>7</sup> Liu, Y. T.; Chen, Y. A.; Xing, Y. J *Chin. Chem. Lett.* **2014**,25, 104-106.

<sup>8</sup> García, G.; Atilhan, M.; Aparicio, S. *Chem. Phys. Lett.* **2015**,634, 151-155.

prórroga o segundo periodo de vigencia, siendo el nuevo plazo establecido de 2013 a 2020.<sup>9</sup>

La mayoría de gases que contribuyen al efecto invernadero están presentes de forma natural en la atmósfera y su concentración se regula siguiendo ciclos naturales, sin embargo el factor humano ha producido concentraciones crecientes que desequilibran estos balances, incrementando así dicho efecto y dando lugar al calentamiento global. Uno de los más comunes y protagonista de este fenómeno es el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). La demanda energética se satisface mayormente mediante la quema de combustibles fósiles, lo que supone la principal fuente de emisión de  $\text{CO}_2$ ,<sup>10</sup> cuya concentración se ha incrementado de forma constante, se estima un aumento de 100 ppm desde la época preindustrial (Figura 3).<sup>11</sup>



**Figura 3.** Ciclo del  $\text{CO}_2$  interrumpido por la actividad industrial.

### 1.3.1 Tipos de reacciones con $\text{CO}_2$ como reactivo en síntesis orgánica

El  $\text{CO}_2$  representa la mayor fuente de carbono renovable de la naturaleza, se trata de la forma más oxidada del carbono, lo que le confiere una notable estabilidad termodinámica. No obstante existen ejemplos de reacciones en las que aparece el dióxido de carbono como reactivo, lo cual entronca con el uso de fuentes renovables y por consiguiente con el cumplimiento del 7º principio de la química verde, tal y como se ha reflejado en la Figura 1. Dada la disponibilidad, no toxicidad, reciclabilidad y

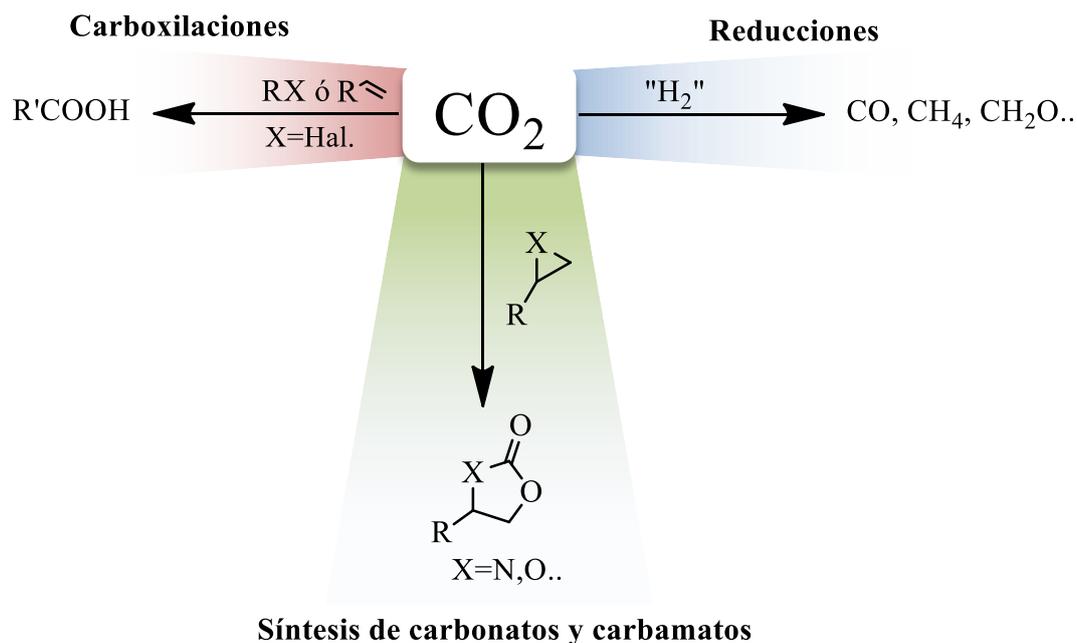
<sup>9</sup> ONU (1998). *Protocolo de Kyoto de la convención marco de las naciones unidas sobre el cambio climático*. Kyoto, ONU

<sup>10</sup> ONU (2002). *Handbook on energy sector fuel combustion*, Nueva Delhi, ONU

<sup>11</sup> Yu, K. M. K.; Curcic, I.; Cabriel, J.; Tsang, S. C. E. *CemSusChem*. **2008**,*1*, 893-899.

abundancia en el medio, el CO<sub>2</sub> se describe como un equivalente sintético de un carbono (sintón C1) práctico y muy versátil, lo que lo convierte en una posible fuente de materias primas.

De acuerdo con la bibliografía se puede realizar una clasificación general de las reacciones en las que actúa el CO<sub>2</sub> como reactivo, pudiéndose ordenar éstas en tres grandes grupos: carboxilaciones, reducción de CO<sub>2</sub> y síntesis de carbonatos y carbamatos (Figura 4).<sup>12</sup>



**Figura 4.** Clasificación de las reacciones en las que interviene el CO<sub>2</sub>.

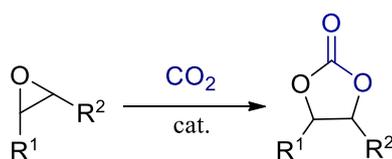
- Carboxilaciones: Son aquellas transformaciones en las cuales al hacer reaccionar el dióxido de carbono con el alqueno o el halogenuro de alquilo deseado se obtiene por regla general el ácido carboxílico o derivado de ácido correspondiente.
- Reducciones: En este tipo de procesos mediante el empleo de un reductor, por ejemplo hidruros ( $\text{R}_3\text{SiH}$ ,  $\text{R}_2\text{SiH}_2$ ,  $\text{RSiH}_3$ ) en presencia de aminas, o bien hidrógeno, se consiguen a partir del dióxido de carbono especies reducidas como pueden ser monóxido de carbono, ácido fórmico, metano, metanol, amidas o aminas terciarias.

<sup>12</sup> Maeda, C.; Mizuyaki, Y.; Ema, T. *Catal. Sci. Technol.* **2014**,*4*, 1482-1497.

- Síntesis de carbonatos y carbamatos: En esta transformación la reacción del epóxido (o aziridina) adecuada con el CO<sub>2</sub> da lugar a la síntesis de carbonatos (o carbamatos, ya sean cíclicos o cadenas policarbonadas).

De las reacciones descritas, el propósito de estudio en este trabajo es la síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos. Viendo dicha reacción resulta fácil entender en qué consiste la eficiencia o economía atómica, como se destaca en el Esquema 1, ya que todos los átomos de los reactivos implicados (epóxido y dióxido de carbono) quedan incorporados en el producto final (carbonato cíclico), que es exactamente lo que viene a decir el segundo principio de la química verde (Figura 1).

En cuanto al producto obtenido los carbonatos cíclicos se caracterizan por ser intermedios sintéticos con grandes aplicaciones en síntesis orgánica, además se emplean, entre otros usos, como disolventes apróticos polares y como precursores en biomedicina y síntesis de plásticos.<sup>13</sup>

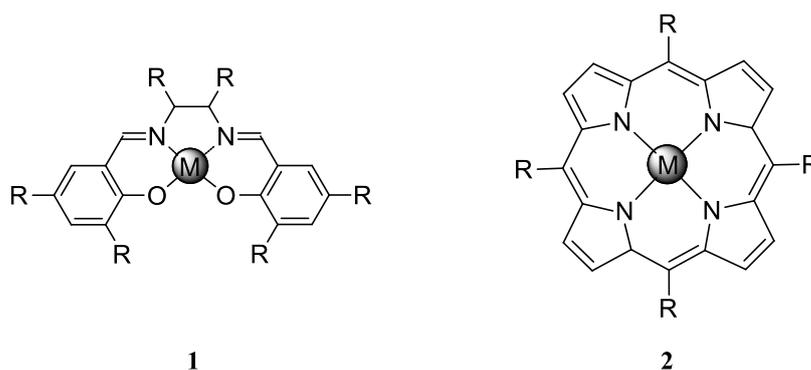


**Esquema 1.** Síntesis de carbonatos cíclicos

#### 1.4 Complejos organometálicos para la captura de CO<sub>2</sub>

Como se ha mencionado con anterioridad el dióxido de carbono es una molécula muy estable, con lo cual, para que se produzca la reacción se precisa de un catalizador que sea capaz de rebajar su energía de activación. Algunos de los más citados son los complejos catalíticos formados por un metal y ligando tipo salen **1** o anillos porfirínicos **2**. La estructura de estos dos catalizadores homogéneos se puede observar en la Figura 5.

<sup>13</sup> Liu, Q.; Wu, L.; Jackstell, R.; Beller, M. *Nat. Commun.* **2015**,6:5933.

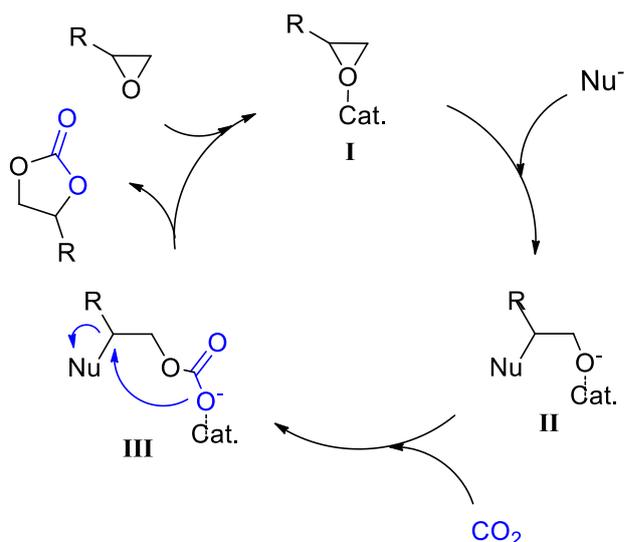


**Figura 5.** Ejemplo complejos **1** tipo salen y **2** porfirínico

Los complejos porfirínicos presentan la particularidad de tener una geometría plana, cosa que favorece la coordinación con epóxidos terminales, por otra parte los complejos tipo Salen son sencillos de sintetizar, tanto a la hora de preparar el ligando como de introducir el metal.<sup>14</sup> Además, en cuanto a estos últimos en especial, se puede preparar una gran variedad de los mismos modificando únicamente los sustituyentes del anillo aromático, jugando así con la acidez de Lewis del complejo (según sean grupos aceptores o dadores de electrones) o bien con las posibles aproximaciones del sustrato al centro activo (según sean grupos más o menos voluminosos). Otro aspecto importante es la posibilidad de introducir quiralidad en el fragmento puente, lo cual aumenta aún si cabe el valor y la versatilidad de los carbonatos cíclicos resultantes. Todas las características mencionadas hacen posible el estudio del efecto que se produce en la reacción al cambiar alguno de estos aspectos. Estos complejos organometálicos tipo **1** son los que se han escogido como catalizadores en este estudio debido a todas las razones anteriormente expuestas.<sup>15</sup>

<sup>14</sup> Martin, C.; Fiorani, G.; Kleij, A. W. *ACS Catal.* **2015**,*5*, 1353-1370.

<sup>15</sup> Decortes, A.; Castilla, A. M.; Kleij, A. W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**,*49*, 9822-9857.



**Figura 6.** Ciclo catalítico propuesto para la síntesis de carbonatos cíclicos

Como cualquier proceso en el que interviene un catalizador, la reacción sigue un ciclo catalítico. Este comienza supuestamente por la activación del oxirano por parte del catalizador (**I**), tras lo cual un nucleófilo (suele ser un halogenuro), que puede provenir del catalizador o del medio de reacción, ataca la posición más favorable del mismo dando lugar a la apertura del epóxido (**II**). Posteriormente el intermedio oxoaniónico formado ataca al electrófilo, que en este caso es la molécula de CO<sub>2</sub>, que puede ser también activada por el catalizador, permitiendo así su inserción. Finalmente el carboxilato generado produce la ciclación para generar el correspondiente carbonato cíclico a través de una reacción de sustitución nucleófila interna (**III**).<sup>16</sup>

<sup>16</sup> Rintjema, J.; Carrodegua, L. P.; Laserna, V.; Sopena, S.; Kleij, W. A. *Top Organomet. Chem.* **2016**,53, 39-72.

---

## **2. OBJETIVOS**

---



El principal objetivo de este trabajo consiste en el estudio de reacciones de carboxilación de epóxidos en disolventes eutécticos, utilizando como reactivo  $\text{CO}_2$ . Para este propósito se establece como objetivo secundario la síntesis de catalizadores, los cuales han demostrado ser capaces de activar la reacción en cuestión en disolventes convencionales, y por tanto, se pretende comprobar su compatibilidad en los disolventes eutécticos mencionados. También se estudiará los efectos del metal y del ligando sobre la posible actividad del catalizador para un mismo tipo de complejos.



---

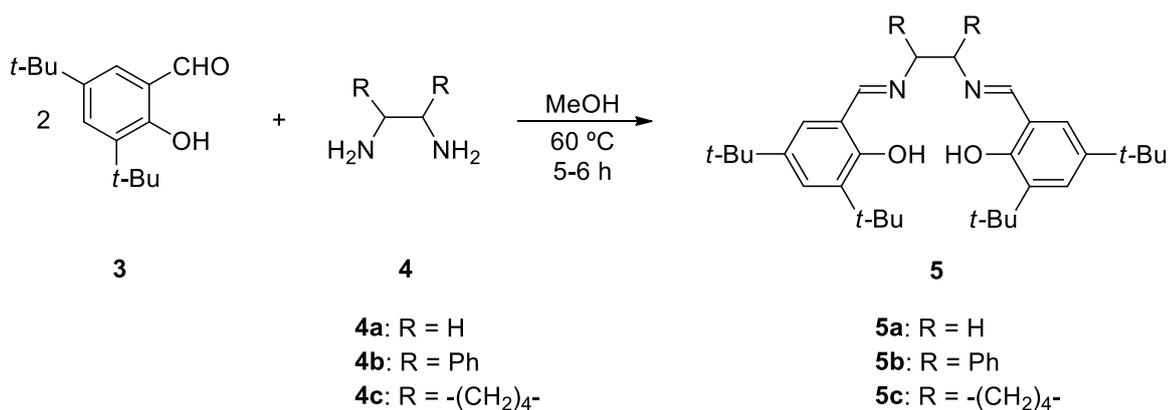
### **3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

---



### 3.1 Síntesis de los ligandos 5a-5c

En primera instancia se llevó a cabo la síntesis de los ligandos tipo Salen, que como se ha dicho con anterioridad es el tipo de ligando que se ha elegido para preparar los catalizadores que se emplearán finalmente en la reacción. Para su obtención se ha seguido el procedimiento descrito en la bibliografía,<sup>17</sup> donde se lleva a cabo la síntesis de una diimina al hacer reaccionar dos equivalentes del 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroxibenzaldehído con la diamina correspondiente (Esquema 2). De esta manera se obtuvieron los ligandos **5a-5c** de forma casi cuantitativa.



*Esquema 2.* Síntesis ligando tipo Salen

### 3.2 Síntesis de los complejos organometálicos

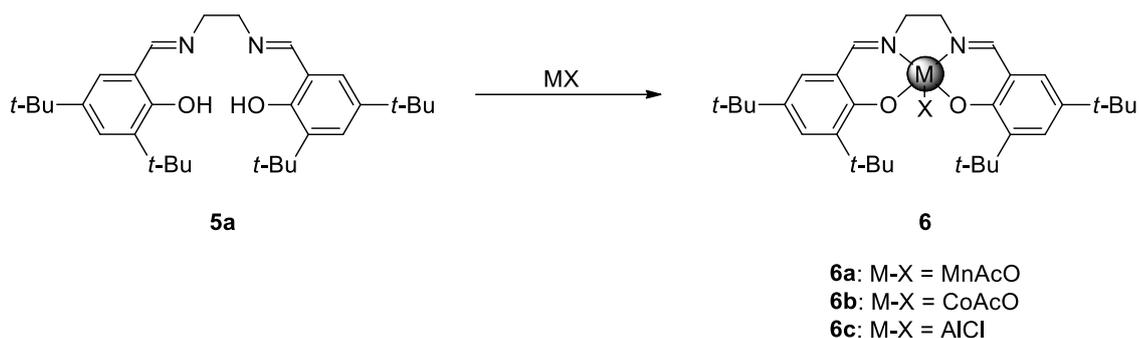
Una vez preparados los ligandos, el siguiente paso fue la obtención de los complejos organometálicos. Se define en la bibliografía<sup>18,19,20</sup> un método sencillo para la síntesis de dichos compuestos, en el que se hace reaccionar el ligando obtenido con la sal del metal que se desea introducir en el complejo final (Esquema 3). Este procedimiento se llevó a cabo inicialmente a partir del ligando **5a**, para en una primera aproximación estudiar el metal que produjera los mejores resultados.

<sup>17</sup> Kurahashi, T.; Hada, M.; Fuji, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12394-12405.

<sup>18</sup> a) Ballistreri, F. P.; Brinchi, L.; Germani, R.; Savelli, G.; Tomaselli, G. A.; Toscano, R. M. *Tetrahedron.* **2008**, *64*, 10239-10243. b) Zhang, W.; Jacobsen, E. N. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2296-2298.

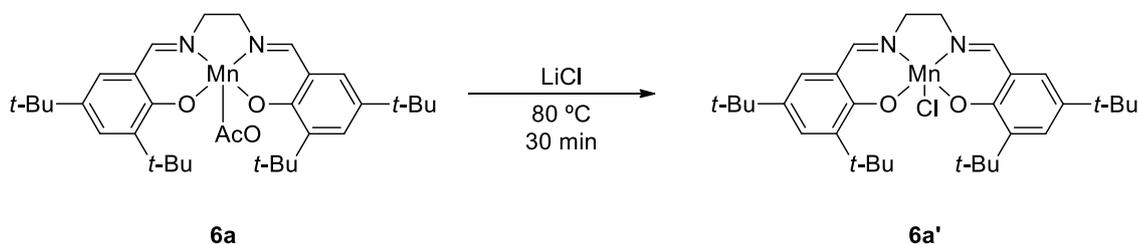
<sup>19</sup> Yan, P.; Jing, H. *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1325-1332.

<sup>20</sup> Mulzer, M.; Whiting, B. T.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10930-10933.



**Esquema 3.** Síntesis de los complejos organometálicos **6a-6c**

Dado que en la bibliografía también se ha utilizado el complejo **6a'** (Esquema 4) para la captura de CO<sub>2</sub>, destacándose una mayor estabilidad frente a su precursor, se pensó en llevar a cabo su síntesis a partir de **6a** por simple intercambio de contraanión, por medio de la reacción con LiCl, tal y como ha sido descrito.



**Esquema 4.** Síntesis del complejo **6a'**

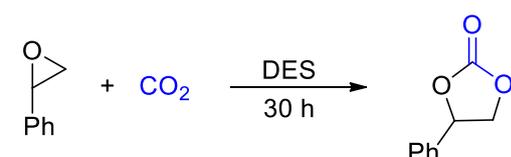
### 3.3 Reacciones de carboxilación en DES

Para poder comprobar la actividad de los catalizadores preparados utilizando DES como medio de reacción, se debe primero plantear una reacción de control, es decir, estudiar la carboxilación de epóxidos sin emplear catalizador alguno. Concretamente se ha estudiado la reacción de carboxilación del óxido de estireno.

Debido a la elevada disponibilidad y su sencilla manipulación, los disolventes eutécticos escogidos fueron las mezclas de etilenglicol y urea con cloruro de colina en proporción 2:1.

Así se dejó reaccionar el óxido de estireno con CO<sub>2</sub> durante 30 horas utilizando ChCl:Etilenglicol y ChCl:Urea, en las condiciones de temperatura óptimas para cada proceso, 25 °C en el primer caso y 45 °C para ChCl:Urea, ya que este último a temperatura ambiente se encuentra en estado sólido.

**Tabla 2.** Resultados para las reacciones de control

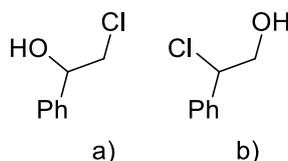


Entrada	DES	T/°C	Conversión/% <sup>a</sup>
1	ChCl:Etilenglicol 1:2	25	37,9 (31,1) <sup>b</sup>
2	ChCl:Urea 1:2	45	96,2 (6,5) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Conversión de producto determinada por GC

<sup>b</sup> Conversión para la clorhidrina respecto a la conversión total

Los resultados obtenidos empleando como disolvente Cloruro de colina:Urea fueron muy prometedores sin la intervención de ningún catalizador.<sup>21</sup> Por tanto se intuye que el propio disolvente puede actuar como promotor de la reacción activando posiblemente el óxido de estireno. Se consideró entonces que carecía de sentido estudiar la mejora que puede proporcionar el catalizador en este disolvente eutéctico, si la reacción en cuestión se produce de forma satisfactoria, presentando altas conversiones en ausencia del mismo. Es por esto que se decidió realizar el estudio de la actividad de los catalizadores únicamente en el disolvente eutéctico Cloruro de colina:Etilenglicol. En este caso la reacción produjo mayoritariamente el producto de apertura del epóxido (Figura 7), tal y como se ve en la Tabla 2.



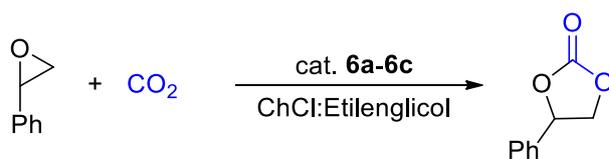
**Figura 7.** a) 2-cloro-1-feniletanol, b) 2-cloro-2-feniletanol

### 3.4 Estudio de la actividad de los distintos catalizadores

A continuación se reprodujo la reacción anterior añadiendo un 10% mol de los catalizadores previamente sintetizados (Tabla 3).

<sup>21</sup> Recientemente se ha descrito en una publicación el uso de ese DES para la captura de CO<sub>2</sub>: Trivedi, T. J.; Lee, J. H.; Lee, H. J.; Jeong, Y. K.; Choi, J. W. *Green Chem.* **2016**,18, 2834-2842.

**Tabla 3.** Resultados obtenidos al variar el metal del complejo organometálico

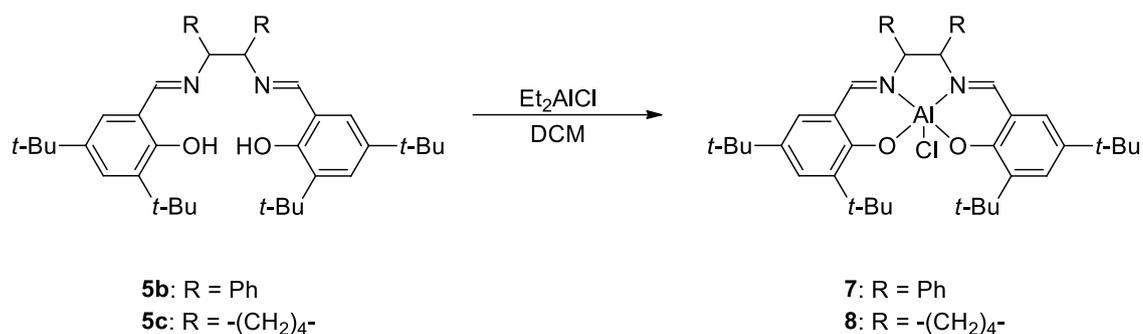


Entrada	Catalizador	Conversión/% <sup>a</sup>
1	6a	56,1 (43,9) <sup>b</sup>
2	6a'	47,8 (41,7) <sup>b</sup>
3	6b	36,7 (27,5) <sup>b</sup>
4	6c	40,5 (36,4) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Conversión de producto determinada por GC

<sup>b</sup> Conversión para la clorhidrina respecto a la conversión total

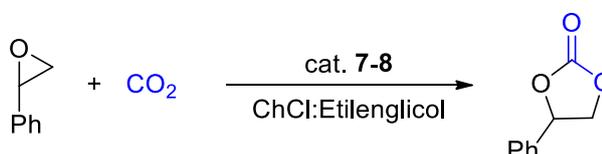
Se puede contemplar en la Tabla 3 que los resultados no fueron demasiado satisfactorios, obteniéndose los más favorables para el catalizador de Mn con AcO como ligando, con una conversión del 11%, seguido del catalizador de Co con un 9%, frente a un 6,7% de la reacción no catalizada. Finalmente los peores resultados se muestran para el catalizador de Mn acompañado con Cl y para el de Al, consiguiéndose conversiones inferiores a la de la reacción de control. Este hecho se puede explicar por un aumento de la proporción relativa del intermedio **II** (clorhidrina) que se describe en el mecanismo de la reacción (Figura 6). A pesar de las conversiones obtenidas, se ha querido estudiar cómo influye la elección del ligando en la función del catalizador. Con este fin, empleando los ligandos **5b** y **5c**, se sintetizaron los catalizadores de Al correspondientes (Esquema 5). La sencillez a la hora de la síntesis es la principal justificación de que se haya optado por la preparación del complejo empleando este metal.



**Esquema 5.** Síntesis de complejos organometálicos de aluminio **7** y **8**

Una vez conseguidos los catalizadores **7** y **8** se procedió del mismo modo que en el caso anterior (Tabla 4).

**Tabla 4.** Resultados logrados al modificar el ligando del complejo organometálico



Entrada	Catalizador	Conversión/% <sup>a</sup>
1	7	34,2 (32,4) <sup>b</sup>
2	8	33,2 (32,4) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Conversión de producto determinada por GC

<sup>b</sup> Conversión para la clorhidrina respecto a la conversión total

De nuevo los resultados logrados presentan conversiones significativamente bajas para la obtención de producto (carbonato) y sin embargo altas para la generación del intermedio clorado. En definitiva no se muestra mejoría al cambiar el ligando en el complejo metálico consiguiéndose la conversión más alta para el caso **6c**, se puede pensar que, ya que se trata del ligando más flexible, esto puede influir ligeramente en el proceso.

Cabe destacar que, por regla general, se observó una baja solubilidad por parte de los complejos en el DES. Esta falta de compatibilidad podría ser explicada por la elevada polaridad del medio, por lo que el complejo no podría acceder al  $\text{CO}_2$  y/o oxirano. Además el aumento relativo en proporción de reactivo convertido hacia la clorhidrina respectiva indica que el complejo está activando preferentemente al epóxido y no a la molécula de  $\text{CO}_2$ .

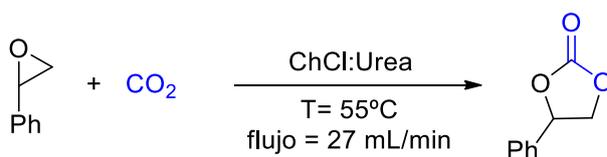
### 3.5 Captación del CO<sub>2</sub> ambiental

Finalmente, en respuesta a los resultados obtenidos para el primer DES (ChCl:Urea) se decidió estudiar si este sistema sería capaz de reproducir la misma reacción de carboxilación empleando únicamente el dióxido de carbono del aire. Experimentalmente se hizo burbujear aire, controlado mediante una bomba el flujo, que se transmitía a la disolución del DES con el óxido de estireno (Figura 8). Periódicamente se fueron extrayendo muestras hasta comprobar la conversión completa de la reacción. En un inicio se propuso la reacción en las condiciones de temperatura y especificadas en la Tabla 5.



**Figura 8.** Montaje experimental para la captación de CO<sub>2</sub> atmosférico

**Tabla 5.** Resultados obtenidos para la captura de CO<sub>2</sub> del aire (I)



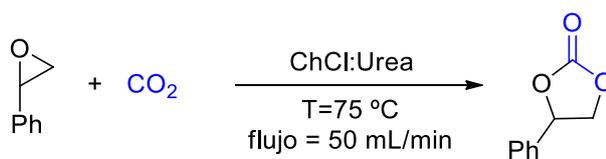
Entrada	Tiempo/días	Conversión/% <sup>a</sup>
1	1	95(84) <sup>b</sup>
2	2	98(76) <sup>b</sup>
3	5	99(54) <sup>b</sup>
4	7	>99(42) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Conversión de producto determinada por GC

<sup>b</sup> Conversión para la clorhidrina respecto a la conversión total

En vista del paulatino crecimiento de la conversión en relación al tiempo transcurrido se decidió repetir el ensayo modificando las condiciones de reacción (Tabla 6).

**Tabla 6.** Resultados obtenidos para la captura de CO<sub>2</sub> del aire (II)



Entrada	Tiempo/días	Conversión/% <sup>a</sup>
1	1	99(33) <sup>b</sup>
2	2	>99(5) <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Conversión de producto determinada por GC

<sup>b</sup> Conversión para la clorhidrina respecto a la conversión total

Para temperaturas de 75°C y flujo de 50 mL/min se consiguió la transformación completa del óxido de estireno a carbonato cíclico transcurridas las primeras 48 horas, a diferencia del ensayo anterior en el que se logró una conversión del 58% tras los siete días de reacción.



---

## **4. EXPERIMENTAL**

---



#### 4.1 Consideraciones Generales

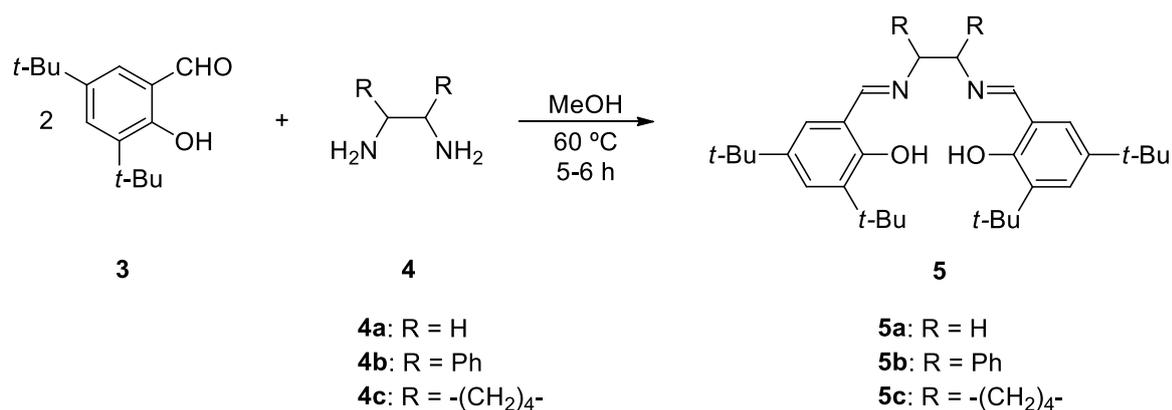
Los análisis de espectrometría de masas se han realizado mediante espectrómetro *Agilent GC/MS-5973N*, en la modalidad de impacto electrónico (EI) a 70 eV como fuente de ionización y helio como fase móvil. Las muestras se introducen por inyección a través de un cromatógrafo de gases *Hewlett-Packard HP-6890*, equipado con una columna *HP-5MS* de 30 m de longitud, 0.25 mm de diámetro interno y 0.25  $\mu\text{m}$  de espesor de película (entrecruzamiento 5% PH ME siloxano). Los iones que derivan de las rupturas se dan como  $m/z$  con intensidades relativas porcentuales entre paréntesis.

Los espectros de IR ( $\text{cm}^{-1}$ ) efectuaron en un espectrómetro Jasco FT/4100, dónde las muestras (sólidas) se compactan directamente sobre el cristal portamuestras.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ -RMN) y carbono ( $^{13}\text{C}$ -RMN) se realizan en las unidades de Resonancia Magnética Nuclear de los Servicios Técnicos de la Universidad de Alicante (SSTTI), con un espectrofotómetro Bruker AC-300 ó AC-400 (el primero más utilizado en nuestro trabajo). Como disolvente se utilizó cloroformo deuterado y como referencia interna se utilizó tetrametilsilano (TMS). Los espectros de protón se realizan a 300 ó 400 MHz, mientras que los de carbono se hacen a 75 ó 100 MHz. Con respecto a las unidades utilizadas, los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) están en partes por millón (ppm) y las constantes de acoplamiento ( $J$ ) en Hz. Se utiliza como abreviaturas para las señales las siguientes siglas; s (singlete), d (doblete), t (triplete), c (cuartete) y m (multiplete).

#### 4.2 Síntesis de los ligandos 5a-5c<sup>17</sup>

A continuación se puede observar el esquema de reacción para la síntesis de los distintos ligandos tipo Salen empleados en la obtención de los catalizadores (Esquema 2).



### Esquema 2. Síntesis ligando tipo Salen

En un matraz se añade sobre una disolución de 468,7 mg de **3** (2 mmol) en 13 mL de MeOH, la cantidad indicada en la Tabla 7 de la diamina correspondiente (1 mmol), esto es etilendiamina, 1,2-difeniletildiamina o ciclohexano-1,2-diamina para los casos **5a**, **5b**, **5c** respectivamente. La mezcla se mantiene a reflujo y agitación durante 5-6 horas a una temperatura de 65 °C. Transcurrido el tiempo de reacción se deja enfriar a temperatura ambiente y a continuación se filtra el precipitado amarillo generado y se limpia con MeOH enfriado, dejándose secar a vacío.

**Tabla 7.** Cantidad de diamina **4a-4c** empleada en la síntesis de **5a-5c**

Ligando/Diamina	Cantidad diamina
<b>5a/4a</b>	66,8 $\mu\text{L}$
<b>5b/4b</b>	212,3 mg
<b>5c/4c</b>	114,2 mg

Los datos físicos y espectroscópicos de dichos ligandos se muestran a continuación:

#### 4.2.1 Ligando **5a**

Sólido de color amarillo pálido.  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.82 (s, 2H), 7.40 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 7.10 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 3.95 (s, 4H), 1.47 (s, 18H), 1.32 (s, 18H) ppm;  $^{13}\text{C}$ -RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  167.6, 158.0, 140.0, 136.6, 127.0, 126.0, 117.8, 59.6, 35.0, 34.1, 31.5, 29.4 ppm; IR (ATR)  $\nu = 1627, 1466, 1439, 1269, 1253, 1040\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.2.2 Ligando **5b**

Sólido color amarillo.  $^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  13.53 (s, 2H), 8.27 (s, 2H), 7.39 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 7.38-7.29 (m, 10H), 6.99 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 4.82 (s, 2H), 1.48 (s, 18H), 1.29 (s, 18H) ppm;  $^{13}\text{C}$ -RMN (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  166.8, 158.0, 140.0, 139.6,

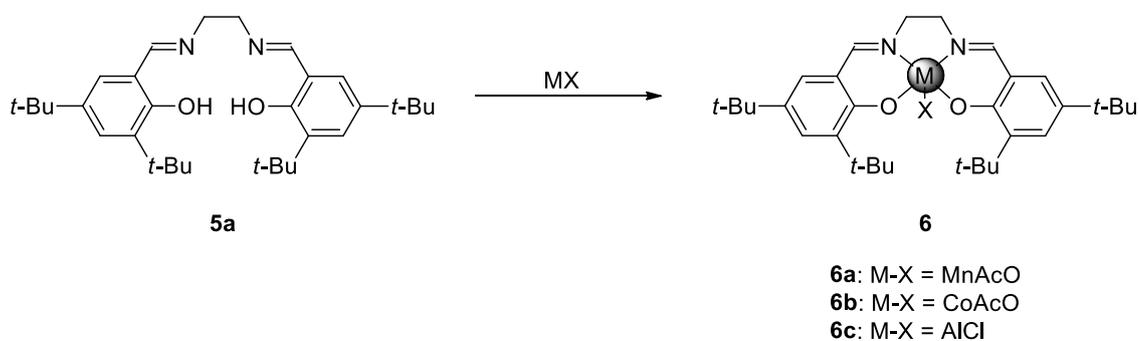
136.5, 128.3, 128.3, 127.6, 127.2, 126.3, 117.9, 79.7, 77.43, 77.0, 76.6, 35.0, 34.1, 31.5, 29.4 ppm; IR (ATR)  $\nu = 1619, 1454, 1439, 1246, 1172 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.2.3 Ligando **5c**

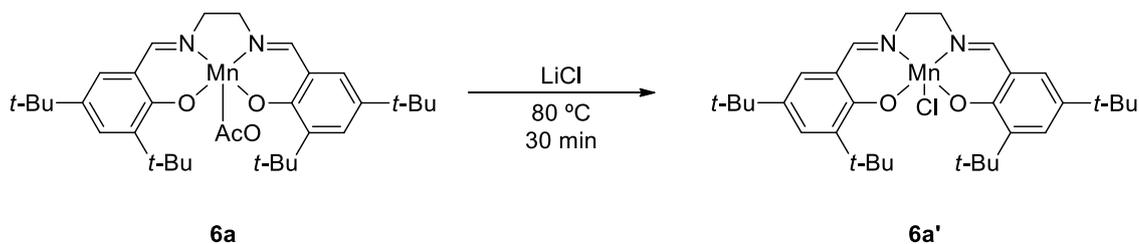
Sólido color amarillo pálido.  $^1\text{H-RMN}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.30 (s, 2H), 7.30 (d,  $J = 2.4 \text{ Hz}$ , 2H), 6.98 (d,  $J = 2.4 \text{ Hz}$ , 2H), 3.33-3.30 (m, 2H), 2.00-1.50 (m, 8H), 1.35 (s, 18H), 1.20 (s, 18H) ppm;  $^{13}\text{C-RMN}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  165.8, 158.0, 139.9, 136.3, 126.7, 126.0, 117.8, 77.4, 77.0, 76.6, 72.4, 34.9, 34.0, 33.3, 31.4, 29.4, 24.4 ppm; IR (ATR)  $\nu = 3328, 1630, 1467, 1449, 1438, 1046, \text{cm}^{-1}$ .

### 4.3 Síntesis de los catalizadores organometálicos

Se muestra a continuación el resumen de la síntesis de los distintos complejos metálicos.



#### Esquema 3. Síntesis de los complejos organometálicos **6a-6c**



#### Esquema 4. Síntesis del complejo **6a'**

##### 4.3.1 Síntesis del catalizador **6a'**<sup>18a</sup>

En un matraz se pesan 147,6 mg (0,3 mmol) del ligando **5a** y 98 mg (0,4 mmol) de  $\text{Mn}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  conjuntamente, se disuelven en 8 mL de EtOH bajo atmósfera de Ar y se deja en agitación a temperatura ambiente durante 30 minutos. El producto obtenido se divide en dos, una mitad se reserva para la obtención de **6a'** y la otra se evapora. A continuación el residuo obtenido se disuelve en 4 mL de DCM, quedándose el exceso de  $\text{Mn}(\text{AcO})_2$ -insoluble y eliminándose éste fácilmente por filtración sobre celite. Finalmente el complejo sólido (color marrón) una vez evaporado se guarda bajo Argón.

#### 4.3.2 Síntesis del catalizador **6a**<sup>18b</sup>

La parte reservada de producto **6a** del apartado anterior se hace reaccionar con 18,9 mg de LiCl en agitación a 80 °C y en condiciones de reflujo durante 30 minutos. Transcurridas 24 horas después de dejar enfriar a temperatura ambiente, se guarda en nevera a 0 °C y se añade H<sub>2</sub>O para ayudar a la precipitación del complejo metálico. El sólido color marrón formado se filtra y se deja secar a vacío.

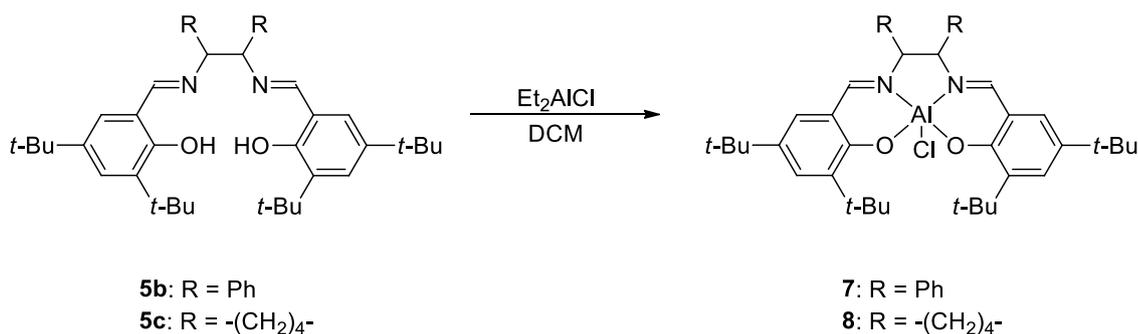
#### 4.3.3 Síntesis del catalizador **6b**<sup>19</sup>

En un matraz, bajo atmósfera inerte se disuelven 73,9 mg (0,15 mmol) de **5a** en 2,5 mL de tolueno seco, seguidamente se añaden sobre la disolución 51,9 mg (0,2 mmol) de Co(AcO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O en 2,5 mL de MeOH seco. La mezcla se deja en agitación a 80 °C durante 3 horas y se evapora obteniéndose un sólido color rojo oscuro. Seguidamente se disuelve el complejo en DCM quedando insoluble el exceso de Co(AcO)<sub>2</sub>, el cual se elimina por filtración sobre celite. Para finalizar se evapora el disolvente, obteniéndose el complejo deseado.

#### 4.3.4 Síntesis del catalizador **6c**<sup>20</sup>

En tubo schlenk, seco y previamente evacuado, se disuelven 73,8 mg (0,15 mmol) de **5a** en 2 mL de DCM seco y se añaden 150 µL (0,15 mmol) de Et<sub>2</sub>AlCl 1M en hexano. La adición se realiza a 0 °C. Se deja reaccionar durante 24 horas a temperatura ambiente. Una vez transcurrido este tiempo la mezcla se evapora y se deja secar a vacío a 75°C durante 1 hora más. El producto resultante, de color amarillo pálido, se guarda bajo atmósfera de Argón.

#### 4.3.5 Síntesis de los catalizadores **7** y **8**<sup>20</sup>



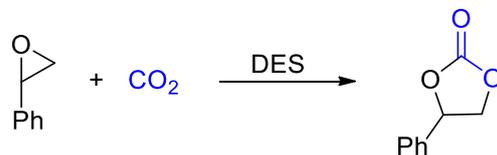
**Esquema 6.** Síntesis de complejos organometálicos de aluminio **7** y **8**

Disolver en un matraz 0,15 mmol del ligando (96,7 mg de **5b** y 82 mg de **5c** para la síntesis de **7** y **8** respectivamente) en 2 mL de DCM seco, seguidamente se añaden 150 µL (0,15 mmol) de Et<sub>2</sub>AlCl 1M en hexano. La adición se lleva a cabo a 0 °C. Se mantiene en agitación durante 12 horas y finalmente se evapora y se seca a vacío a una

temperatura de 75 °C durante 1 hora aproximadamente. El sólido obtenido se guarda en atmósfera de Argón (color amarillo en el caso de **7** y amarillo pálido en el caso de **8**).

#### 4.4 Síntesis del carbonato cíclico

Todos los procesos se llevaron a cabo bajo atmósfera de CO<sub>2</sub>.



*Esquema 7.* Síntesis de carbonato cíclico en DES

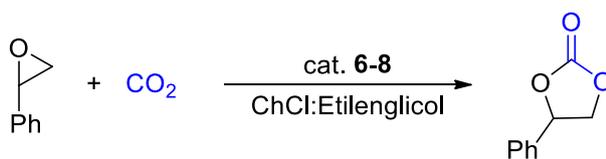
##### 4.4.1 Síntesis de carbonato cíclico en DES

En un matraz se adicionan 0,5 mL de ChCl:Urea sobre 22,9 µL (0,2 mmol) del óxido de estireno. Con un globo de CO<sub>2</sub> se hace burbujear dicho gas a 1 atmósfera de presión aproximadamente, manteniendo la reacción en agitación y a 50 °C durante 30 horas. De la misma forma, sobre 22,9 µL (0,2 mmol) del óxido de estireno se adicionan a 0,5 mL de ChCl:Etilenglicol. Se repite el procedimiento haciendo burbujear CO<sub>2</sub> a 1 atmósfera de presión con ayuda de un globo, dejando durante 30 horas la reacción en agitación y a 25 °C. Para extraer el producto se procede del mismo modo en ambos casos. Primeramente se añaden 5 mL de agua para disolver el DES y a continuación se adicionan 5 mL AcOEt, que disolverá el producto quedando éste en la fase orgánica separado del DES. Tras decantar y secar con MgSO<sub>4</sub> se evapora el disolvente, dando lugar al carbonato.

Los datos físicos y espectroscópicos del carbonato se muestran a continuación:

<sup>1</sup>H-RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.57-7.32 (m, 5H), 5.70 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 4.88-34.72 (m, 1H), 4.37 (dd, *J* = 8.6, 7.9 Hz, 1H) ppm; EM (IE) = *m/z*, 164 (M<sup>+</sup>, 88%), 119 (16), 105 (34), 92 (14), 91 (79), 90 (100), 89 (37), 78 (68), 77 (23), 65 (17), 63 (12).

##### 4.4.2 Síntesis de carbonato cíclico en Cloruro de colina:Etilenglicol empleando catalizadores **6-8**

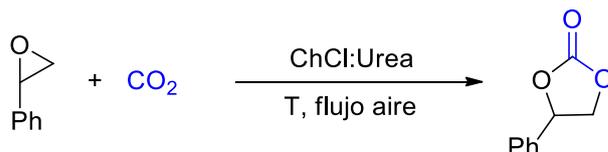


*Esquema 8.* Estudio de los catalizadores **6-8**

En un matraz se pesan 0,02 mmol del catalizador (10% mol), sobre éste se añaden 22,9 µL (0,2 mmol) del óxido de estireno. Después se adicionan 0,5 mL de

ChCl:Etilenglicol y finalmente se hace burbujear el CO<sub>2</sub> contenido en un globo, aproximadamente a 1 atmósfera de presión, dejando la reacción durante 24 horas en agitación y a 25 °C. Se procede a continuación con la extracción adicionando 5 mL de agua y AcOEt, quedando así DES y producto en diferentes fases. La fase orgánica se decanta y se filtra sobre celite, finalmente se seca sobre MgSO<sub>4</sub> y se evapora el disolvente.

#### 4.5 Síntesis del carbonato cíclico empleando el CO<sub>2</sub> del aire.



**Esquema 9.** Síntesis de carbonato cíclico a partir de CO<sub>2</sub> ambiental

En un matraz, que contiene 22,9 µL (0,2 mmol) de óxido de estireno disuelto en 0,5 mL de ChCl:Urea, se hace burbujear aire controlando el flujo con ayuda de una bomba (Figura 8). Se deja en agitación a 55 °C y un flujo de 27 mL/min y se van extrayendo y analizando muestras periódicamente. De igual modo se reproduce la reacción cambiando las condiciones de temperatura (75 °C) y flujo (50 mL/min). Cada muestra recogida se extrae siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.4.1.

---

## **5 CONCLUSIONES**

---



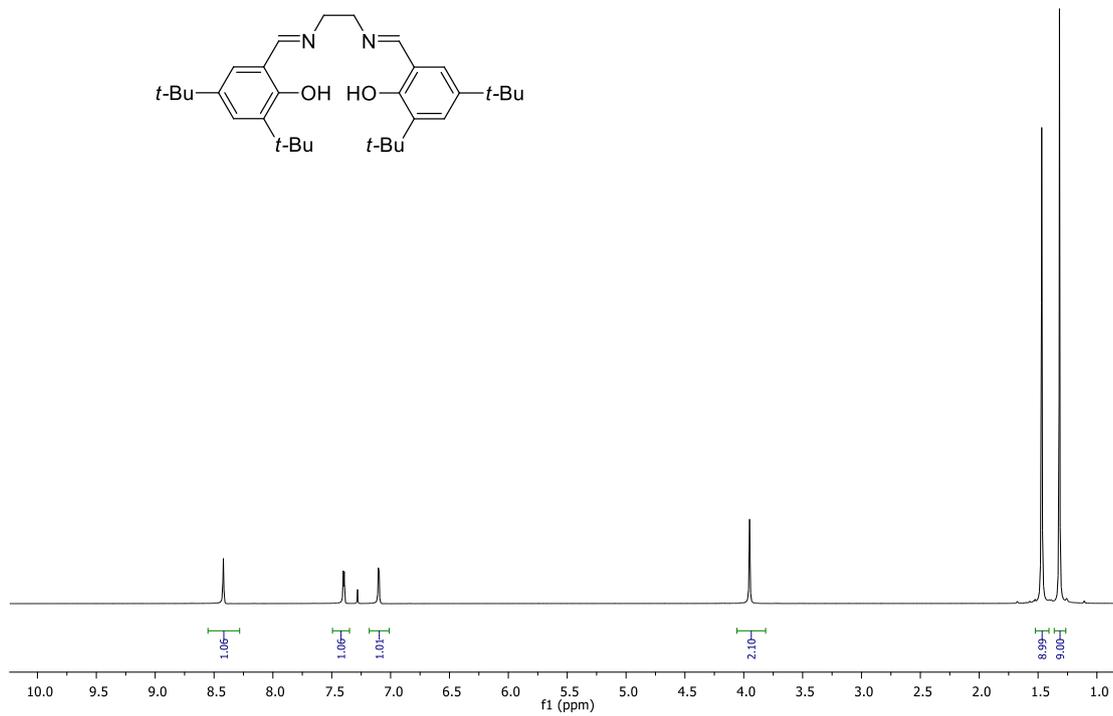
En primera instancia se ha logrado sintetizar con éxito los ligandos **5a-5c** y posteriormente los catalizadores organometálicos **6-8**, que finalmente se utilizaron para la reacción de captura de CO<sub>2</sub>. Se ha comprobado la viabilidad de la reacción de carboxilación del óxido de estireno en los DES seleccionados (ChCl:Etilenglicol, ChCl:Urea). En vista a que los resultados han sido muy favorables para el caso de ChCl:Urea, se ha llevado a cabo un estudio en el que se comprobó cómo sin usar ningún catalizador se consiguió captar el CO<sub>2</sub> ambiental, con lo que se puede pensar que seguramente este DES pueda activar la reacción de carboxilación estudiada. Para concluir cabe destacar que el comportamiento de los complejos en el DES (ChCl:Etilenglicol) no ha sido el esperado debido a una falta de compatibilidad de los primeros con el medio de reacción, ya que presentaban una solubilidad baja posiblemente debido a la elevada polaridad del medio.



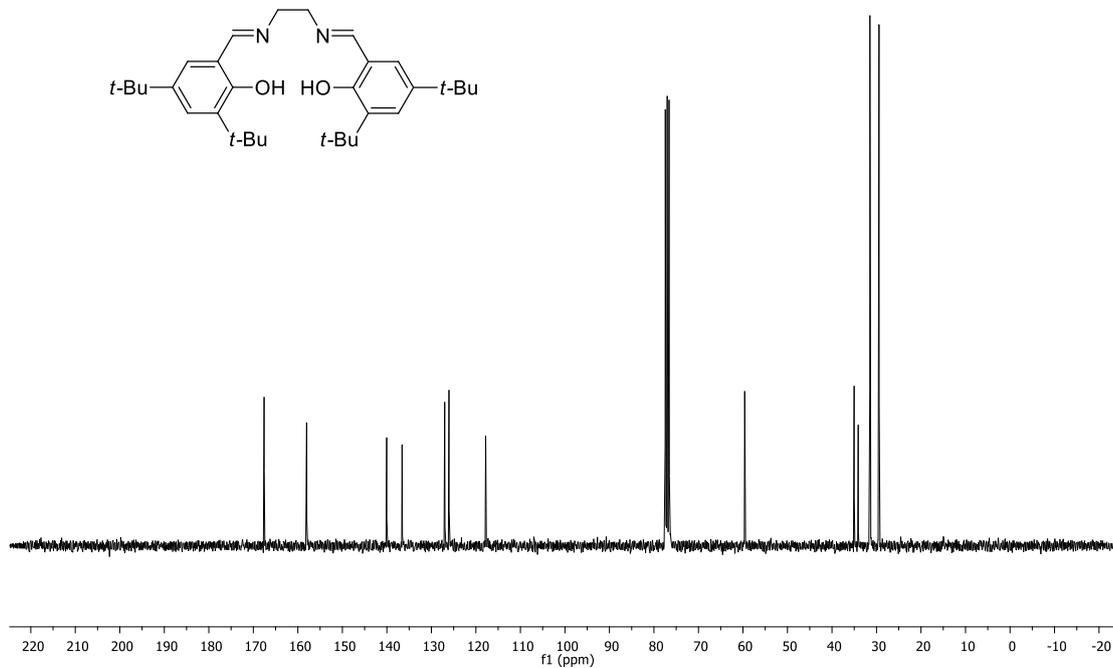
## **6 ESPECTROS**



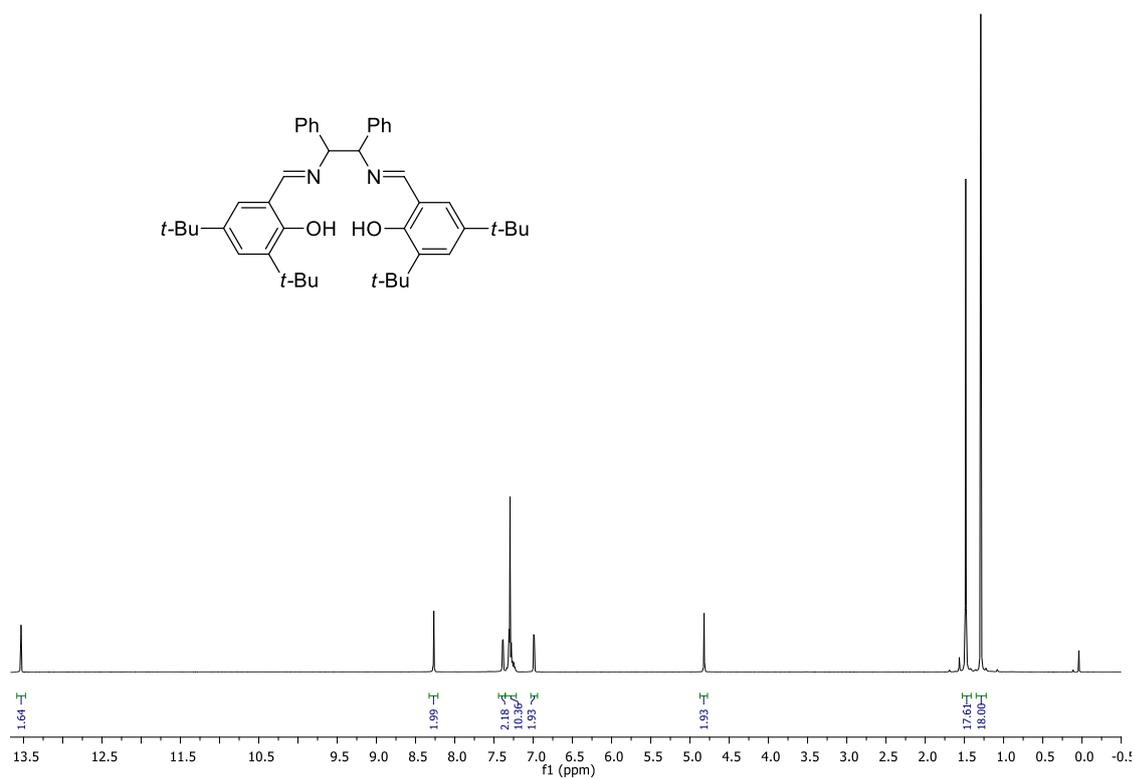
<sup>1</sup>H-RMN ligando **4a**



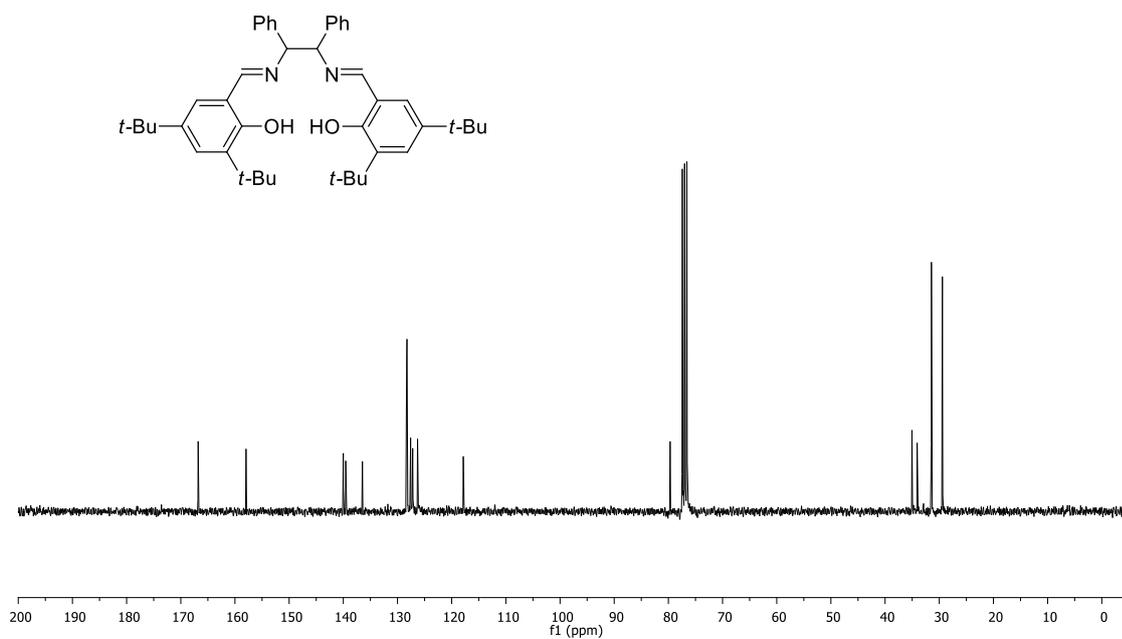
<sup>13</sup>C-RMN ligando **4a**



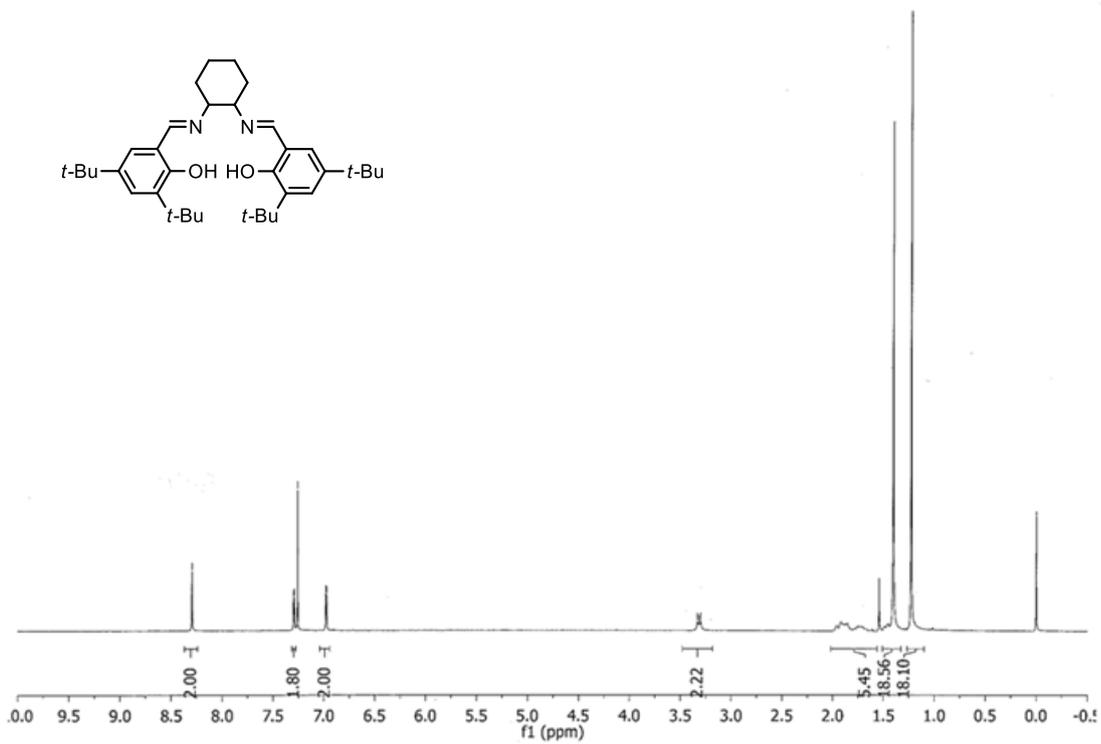
### $^1\text{H}$ -RMN ligando **4b**



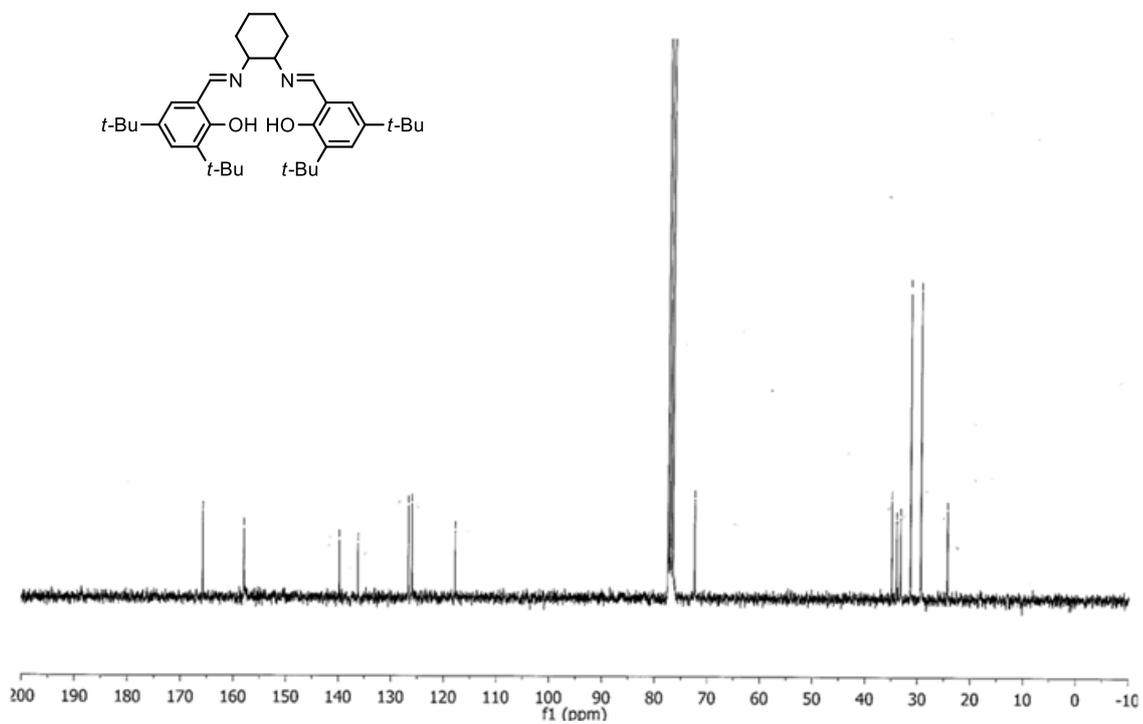
### $^{13}\text{C}$ -RMN ligando **4b**



<sup>1</sup>H-RMN ligando **4c**



<sup>13</sup>C-RMN ligando **4c**



# $^1\text{H}$ -RMN carbonato cíclico

