



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE CICLOCARBONATOS A PARTIR DE MATERIAS PRIMAS RENOVABLES

Gilbert, Elangeni

Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química INTEC-CONICET-UNL

Director: Vaillard, Santiago
Codirector: Guastavino, Javier

Área: Ingeniería

Palabras claves: Síntesis, Caracterización, Ciclocarbonatos.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el creciente interés en el cuidado del medio ambiente y en el desarrollo sustentable ha promovido el diseño de nuevos procesos que contribuyan a reducir el impacto ambiental (Hofmann *et al.*, 2020). El empleo de fuentes renovables y el desarrollo de nuevos procesos alternativos para la obtención de precursores poliméricos han adquirido gran relevancia en el campo académico, industrial, tecnológico y medioambiental.

Esto, es de gran relevancia en el área de los materiales dado que la producción mundial de polímeros aumenta exponencialmente desde 1950. Por citar un ejemplo de los tantos existentes en el mercado, el policarbonato del bis-fenol A tiene una producción mundial de más de 6 millones de toneladas anuales (Do *et al.*, 2018). Además, se obtiene industrialmente a partir de fosgeno, un gas altamente tóxico y corrosivo, y bis-fenol A el cual es considerando un disruptor endocrino (Rokicki, 2000). Por esto, hay un marcado interés en el desarrollo de investigaciones que generen precursores y métodos de síntesis generales, eficientes, económicos y sustentables que reemplacen a los compuestos y a las tecnologías contaminantes clásicas.

En este trabajo se plantea un proceso para la obtención de diferentes ciclocarbonatos a partir de derivados de la biomasa. Con este propósito, se propone el uso de diferentes polioles renovables y de carbonato de guayaquil como fuente del grupo carbonato. Particularmente, se propone el empleo de este último por tratarse de un compuesto que puede ser sintetizado a partir de derivados de la pirolisis de ligninas y dióxido de carbono (Gilbert. *et al.*, 2020).

Los precursores obtenidos mediante la metodología presentada podrán ser empleados para la posterior síntesis de nuevos materiales poliméricos del tipo policarbonatos y poliuretanos (Coates y Getzler, 2020). Por esto, se pueden desarrollar nuevos materiales de alto valor agregado mediante procesos que evitan en su totalidad la utilización de sustancias tóxicas y contaminantes como el fosgeno y el bis-fenol A.

OBJETIVOS

El objetivo de este de trabajo es obtener y caracterizar precursores poliméricos con funcionalidad mono-/di-/tri-ciclocarbonato a partir de materias primas renovables derivadas de la biomasa.

Título del proyecto: Nuevos Materiales Poliméricos y Nuevas Tecnologías Sustentables Basadas en el Uso De Fuentes Renovables Provenientes de da Región Centro

Instrumento: PUE

Año convocatoria: 2016

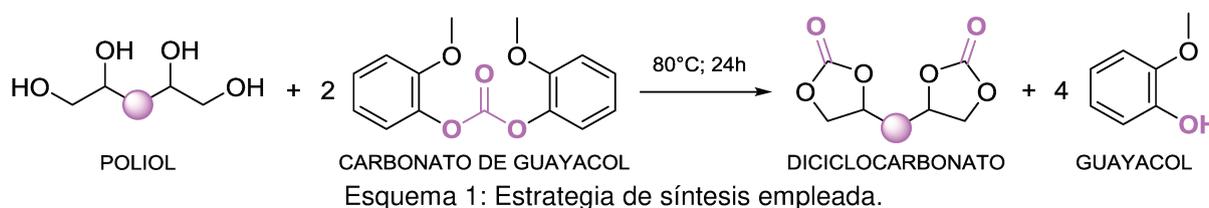
Organismo financiador: CONICET

Directora: Dra. Gabriela Henning

MATERIALES Y MÉTODOS

Se propone una estrategia de síntesis para la obtención de precursores poliméricos con funcionalidad ciclocarbonato. Los polioles empleados determinarán la estructura de los precursores generados, pudiendo estos últimos ser del tipo mono-, di-, tri- o multi-ciclocarbonatos de 5, 6 o más miembros. A modo de ejemplo se presenta a continuación una de las metodologías empleadas para la preparación de un di-ciclocarbonato de 5 miembros. En un solvente polar se hizo reaccionar 1 equivalente de un tetra-ol simétrico renovable y 2 equivalentes de carbonato de guayacol a 80°C durante 24 h empleando el catalizador adecuado (Esquema 1). A continuación, los compuestos volátiles fueron recuperados por destilación fraccionada a presión reducida. El di-ciclocarbonato obtenido en forma de cristales blancos, fue purificado mediante sucesivos lavados con éter dietílico, con un rendimiento del 60%.

Cabe destacar que la estrategia de síntesis empleada evita la utilización de fosgeno y sus derivados, involucra temperaturas de reacción moderadas, una única etapa de purificación y la recuperación tanto de los solventes empleados como de los compuestos volátiles generados, para su posterior reutilización.



Tanto los reactivos empleados como el di-ciclocarbonato obtenido, fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en un espectrofotómetro de infrarrojo Shimadzu FTIR-8201PC y por resonancia magnética nuclear (RMN) en un espectrómetro Bruker 300 Ultrashield (300 MHz), empleando dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d6) como solvente.

Para el análisis por IR, los compuestos fueron dispersos en bromuro de potasio y prensados en forma de pastillas. En el espectro del poliol (Figura 1) se observa la banda característica de los grupos -OH libres a 3000-3500 cm^{-1} y de los -CH₂- a 1460 cm^{-1} . En cuanto al carbonato de guayacol y al di-ciclocarbonato, pueden apreciarse las bandas características de los grupos carbonato a 1780 y 1800 cm^{-1} , respectivamente.

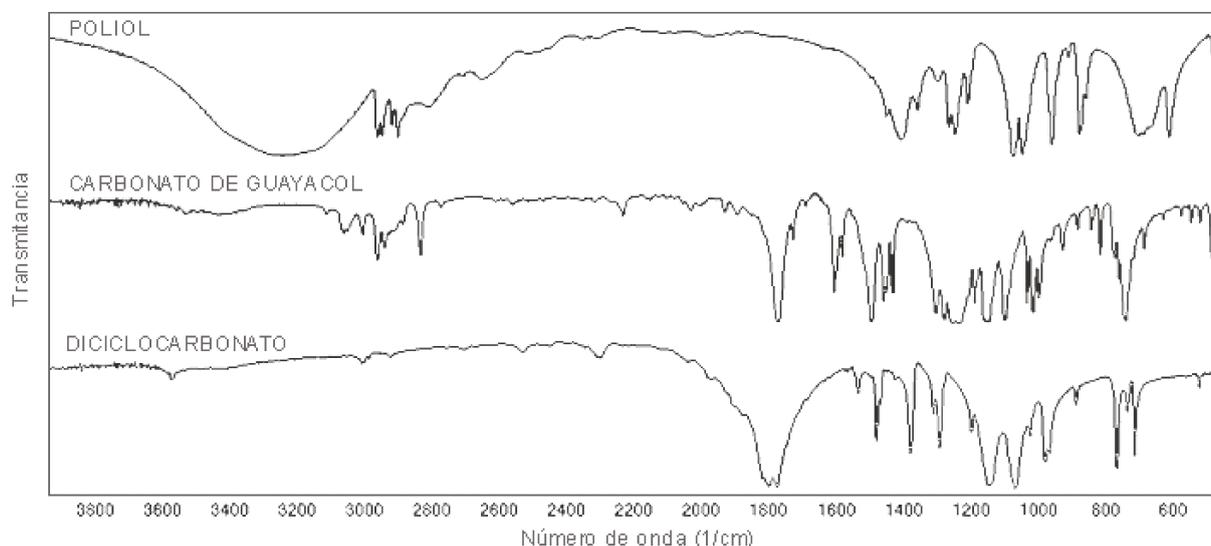


Figura 1: Espectros FTIR del polioli empleado, del carbonato de guayacol y del di-ciclocarbonato.

En el caso de la caracterización estructural por RMN (Figura 2), los espectros de ¹H-RMN y ¹³C-RMN registrados son consistentes con la estructura propuesta y con lo reportado en la literatura (Dannecker y Meier, 2019).

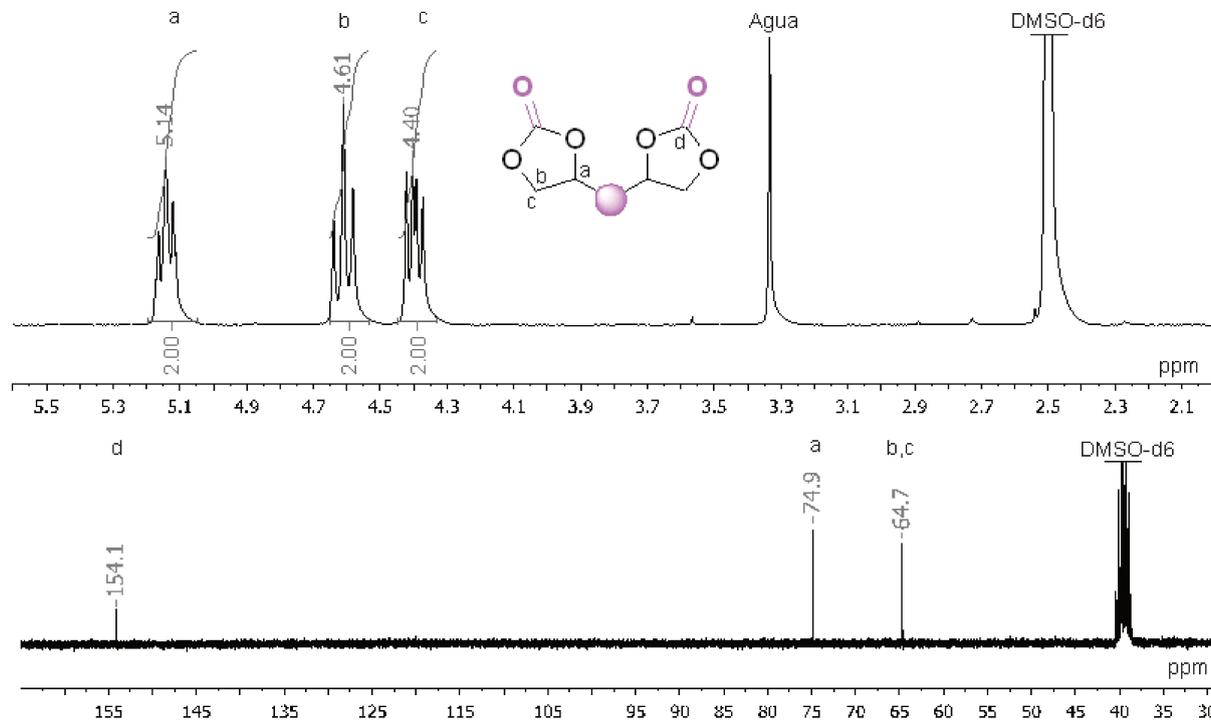


Figura 2: Espectros de ¹H-RMN y ¹³C-RMN del di-ciclocarbonato.

El trabajo actual también comprende la optimización de las condiciones de síntesis mediante el empleo y evaluación de diferentes parámetros, como: solventes, catalizadores, estequiometría, temperaturas y tiempos de reacción. Se proyecta además la obtención de

diversos compuestos con funcionalidad ciclocarbonato mediante el uso de diversos polioles y la síntesis de nuevos materiales empleando estas moléculas como precursores poliméricos.

CONCLUSIÓN

Se sintetizó con buen rendimiento un di-ciclocarbonato de alto valor agregado empleando materias primas derivadas de la biomasa, tiempos cortos y temperaturas moderadas de reacción. El compuesto obtenido se caracterizó estructuralmente de manera inequívoca mediante técnicas espectroscópicas. Se demostró que es posible la síntesis de ciclocarbonatos evitando la utilización de una sustancia tóxica y peligrosa como el fosgeno y sus derivados.

BIBLIOGRAFÍA

Coates, G. W., Getzler, Y. D. 2020. Chemical recycling to monomer for an ideal, circular polymer economy. *Nat. Rev. Mater.*, 5 (7), 501-516.

Dannecker, P. K., Meier, M. A. 2019. Facile and sustainable synthesis of erythritol bis (carbonate), a Valuable Monomer for Non-Isocyanate polyurethanes (NIPUs). *Sci. Rep.*, 9 (1), 1-6.

Do, T., Baral, E. R., Kim, J. G. 2018. Chemical recycling of poly (bisphenol A carbonate): 1, 5, 7-Triazabicyclo [4.4. 0]-dec-5-ene catalyzed alcoholysis for highly efficient bisphenol A and organic carbonate recovery. *Polymer*, 143, 106-114.

Gilbert, E., Guastavino, J. F., Murguía, M. C. 2020, Patente AR20200101920.

Hofmann, M., Alberti, C., Scheliga, F., Meißner, R. R., Enthaler, S. 2020. Tin (ii) 2-ethylhexanoate catalysed methanolysis of end-of-life poly (lactide). *Pol. Chem.*, 11 (15), 2625-2629.

Rokicki, G. 2000. Aliphatic cyclic carbonates and spiroorthocarbonates as monomers. *Prog. Polym. Sci.*, 25 (2), 259-342.