

## ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD DE DIFENIL CARBONATO PARA LA OBTENCIÓN DE ALQUIL CARBONATOS ORGÁNICOS

Clemenzen, María Florencia

<sup>1</sup>Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química (INTEC) – UNL/CONICET

<sup>2</sup>Grupo de Química Orgánica Aplicada

Director/a: Guastavino, Javier

Codirector/a: Vaillard, Santiago

Área: Ciencias Biológicas

Palabras claves: Carbonatos Orgánicos, Difenil Carbonato, Transesterificación

### INTRODUCCIÓN

Los alquil carbonatos orgánicos son potenciales sustitutos de productos químicos industriales nocivos, dado que, son compuestos amigables con el medio ambiente, no corrosivos, de baja toxicidad y alta biodegradabilidad. Se emplean, entre otros usos, como solventes eco-amigables, aditivos para combustibles, fabricación de cosméticos y fertilizantes, productos de limpieza, removedores de pintura, solventes de electrolitos en baterías de iones de litio, plastificantes, lubricantes, grupos protectores y como reactivos de síntesis (Shukla, K., 2016). Dada su importancia, existe una intensa investigación para el desarrollo de métodos de síntesis de alquil carbonatos que empleen reactivos alternativos al gas tóxico y corrosivo fosgeno.

El Difenil carbonato (**DPC**) es un éster carbonato empleado como intermediario de síntesis y en la producción industrial de policarbonatos de alta resistencia y claridad. El **DPC** puede ser sintetizado desde el dimetil carbonato mediante una doble transesterificación con fenol; y su reactividad lo convierte en una buena opción como precursor de alquil carbonatos (Wang, D., 2024). Dado esto, se propuso el estudio detallado de la reacción de transesterificación del **DPC** utilizando etanol como alcohol modelo. Para la optimización del sistema se estudió la proporción de los reactivos, las condiciones de reacción (tiempo, temperatura, solvente, etc.) y desempeño de distintos catalizadores.<sup>1</sup>

### OBJETIVOS

El objetivo fue el desarrollo de una tecnología a escala de laboratorio para la obtención de alquil carbonatos orgánicos.

Objetivos específicos:

- 1) Estudio de la reacción de transesterificación del **DPC** utilizando etanol como alcohol modelo.
- 2) Cuantificar, purificar y caracterizar los alquil carbonatos obtenidos.

Título del proyecto: Despolimerización química de plásticos como materia prima para el desarrollo y/o funcionalización de materiales bio-basados

Instrumento: Innovar Santa Fe - ASACTEI PEICID-2021-149. Convocatoria: 2021

Organismo financiador: ASACTEI - Director: Vaillard Santiago

<sup>1</sup> Los detalles de las reacciones y catalizadores utilizados no se describen por cuestiones de confidencialidad.

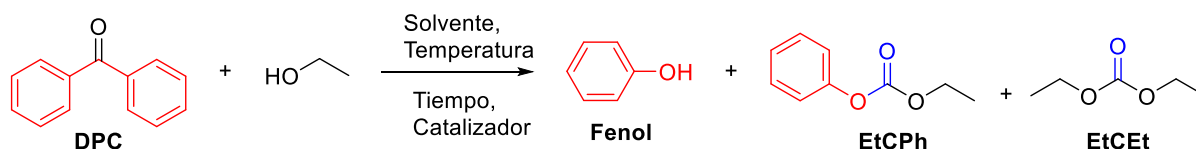
## METODOLOGÍA

Los materiales utilizados fueron de calidad analítica, obtenidos de fuentes comerciales y utilizados como fueron recibidos. Las reacciones de transesterificación se llevaron a cabo según lo reportado en bibliografía (Gilbert, E., 2021). La caracterización estructural de los compuestos se llevó a cabo por RMN en un espectrómetro RMN Bruker 300 Ultrashield (300 MHz) con transformada de Fourier, empleando como disolvente cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ).

### Transesterificación del DPC

Las reacciones se llevaron a cabo en tubos de vidrio con tapas a rosca de volumen variable o balón de una boca de 50 – 100 mL equipados con un agitador magnético. En las reacciones en que se realizó toma de muestra a distintos intervalos de tiempo el balón utilizado tenía más de una boca.

En una reacción típica, el **DPC** y el catalizador fueron pesados y agregados al equipo de reacción; posteriormente se agregó el solvente (concentración 0,5 M) y cuando el **DPC** fue disuelto, se agregó el Etanol a temperatura ambiente para evitar su evaporación. Con el equipo cerrado, la mezcla de reacción se llevó a un baño seco previamente calentado a una temperatura predeterminada. La presión del sistema fue la endógena según solvente y temperatura utilizada. El estudio del sistema se realizó variando las proporciones de reactivos, el catalizador y el solvente utilizado. Además, se exploraron distintos tiempos, temperaturas y concentraciones. A partir de esta reacción se obtuvieron dos compuestos con funcionalidad carbonato a los cuales se llamó etil fenil carbonato (**EtCPh**) y dietil carbonato (**EtCEt**) (Esquema 1), que fueron aislados, caracterizados y cuantificados por resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$  RMN).



Esquema XX –Reacción empleando etanol y DPC como fuente del grupo carbonilo.

### Purificación, cuantificación y caracterización de productos

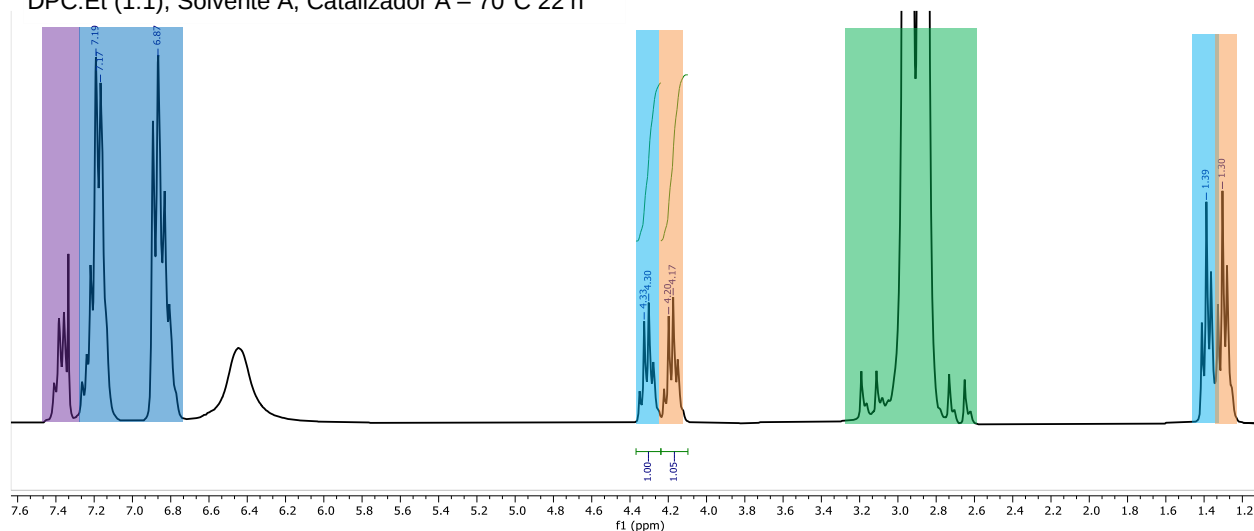
Finalizada la reacción, la misma fue enfriada a temperatura ambiente. Seguidamente, se concentró por destilación a presión reducida y analizó por cromatografía en capa delgada (TLC) y  $^1\text{H}$  RMN. Las TLC fueron realizadas empleando como fase estacionaria sílica gel adherida a una placa de aluminio y empleando distintas proporciones de Hexano y Acetato de etilo como fase móvil. Las mismas se revelaron mediante luz UV ( $\lambda = 254$  nm), y de forma consecutiva por permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ). Los productos obtenidos fueron purificados mediante cromatografía en columna utilizando sílica gel como fase estacionaria (FE). En cuanto a la fase móvil (FM), la misma fue escogida por ensayos de TLC empleando los crudos de reacción, y como testigos: **DPC** y fenol. Para la columna cromatográfica, se empleó un gradiente (90:10; 85:15; 80:20; 70:30 y 60:40) de una mezcla de solventes conformados por Hexano y Acetato de etilo. Estas proporciones generaron un gradiente de polaridad en la FM, que permitió separar los distintos compuestos de la muestra. Las fracciones recolectadas fueron concentradas y analizadas por  $^1\text{H}$  RMN.

En la etapa de optimización del sistema, los productos **EtCPh** y **EtCEt** generados fueron cuantificados por  $^1\text{H}$  RMN utilizando Fumaronitrilo como estándar interno, cloroformo deuterado como solvente y  $\text{Cl}_3\text{CH}$  residual como referencia interna. Para esto, finalizada la reacción se añadió como sustancia patrón 1 mmol de Fumaronitrilo. Luego se tomó una fracción representativa del crudo de reacción, la cual fue puesta en el tubo de RMN y diluida con el solvente deuterado. El cálculo de los rendimientos de los productos de reacción, fue realizado en función del área de los protones de estos relativa al área de los protones del Fumaronitrilo agregado.

## RESULTADOS / CONCLUSIONES

Se evaluaron las condiciones de reacción que comprendían el empleo de una relación molar DPC:Etanol (1:1), Catalizador A (20 mol% respecto al monómero del **DPC**) y Solvente A (solvente polar aprótico). En los espectros de  $^1\text{H}$  RMN, Figura XX, se visualizan señales localizadas a  $\delta_{\text{H}} = 4,32$  ppm (q, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) y 1,39 ppm (t, 3H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) del carbonato **EtCPh** (celeste), y a  $\delta_{\text{H}} = 4,18$  ppm (q, 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) y 1,30 ppm (t, 6H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) pertenecientes al carbonato **EtCEt** (naranja). A su vez, el espectro de  $^1\text{H}$  RMN muestra señales (azul) a corrimientos  $\delta_{\text{H}} = 7,18$  ppm (m, 2H, CH) y 6,87 ppm (m, 3H, CH) indicando que hubo transesterificación de **DPC** ya que se observa la presencia de **fenol**. La señal correspondiente al Solvente A es en color verde.

DPC:Et (1:1), Solvente A, Catalizador A – 70°C 22 h



Con el objetivo de estudiar el efecto del solvente, se realizó el cambio por otro solvente polar aprótico pero con polaridad menor (Solvente B). El análisis de la relación de áreas entre las señales de los compuestos **EtCPh** y **EtCEt**, localizadas respectivamente a  $\delta_{\text{H}} = 4,32$  ppm (q, 2H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) y a  $\delta_{\text{H}} = 4,18$  ppm (q, 4H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), es 1,923 al emplear Solvente A y 33,33 al utilizarse Solvente B. Este estudio permite confirmar que el empleo de Solvente B parecería conducir a una mayor selectividad hacia el producto **EtCPh**, motivo por el cual se decidió continuar con el estudio empleando dicho solvente.

Se evaluó el efecto en un cambio de catalizador, empleando Catalizador B en lugar de Catalizador A. El estudio demostró una menor conversión y mayor selectividad por parte del catalizador, motivo por el cual se decidió continuar el análisis con el empleo del Catalizador A. A su vez, la señal a  $\delta_H = 1,24$  ppm (q, 3H,  $\text{HOCH}_2\text{CH}_3$ ) correspondiente al metilo del etanol evidenció una transesterificación de **DPC** incompleta determinando que el Catalizador B requieren condiciones más fuertes ( $90^\circ\text{C}$  vs  $70^\circ\text{C}$ ) y tiempos de reacción más largos (22 hs vs 30 hs) para obtener un rendimiento favorable de **EtCPh**.

Otra de las variables evaluadas fue el tiempo de reacción. Evaluando tiempos de reacción de 5 h, 15 h y 22 h, se observó que el incremento del mismo, representó en el espectro una disminución en la intensidad de la señal correspondiente al metilo del etanol. Este comportamiento evidencia una mayor transesterificación de **DPC**.

El análisis experimental parecería indicar que la transesterificación utilizando etanol en una relación molar DPC: etanol de 1:1, resulta favorecida al emplear Catalizador A y Solvente B, pudiendo la misma ser llevada a cabo a  $70^\circ\text{C}$  durante 22 h. El cálculo de los rendimientos determinó un 81% y 5% para los compuestos **EtCPh** y **EtCEt**, respectivamente.

## CONCLUSIONES

Se realizó con éxito el estudio de la reacción de transesterificación del **DPC** utilizando etanol como alcohol modelo. Se logró desarrollar una metodología a escala de laboratorio para la obtención de alquil carbonatos orgánicos con conversión cercana al 100%, lo que determina la eficiencia de la reacción bajo las condiciones optimizadas. Fue posible la optimización del sistema en cuanto la temperatura, el tiempo y el solvente. Se encontró un catalizador adecuado no tóxico, accesible y amigable con el ambiente, que permitió la obtención del **EtCPh** en un buen rendimiento del 81%. Además, variando las condiciones del sistema es posible obtener el **EtCEt** como el carbonato mayoritario, lo que aumenta la utilidad de la metodología.

Se logró la cuantificación, purificación y caracterización de distintos alquil carbonatos orgánicos de interés comercial. Se aplicaron con éxitos técnicas de caracterización espectroscópica de  $^1\text{H}$  RMN.

## BIBLIOGRAFÍA

Gilbert, E. A., Guastavino, J. F., Gutierrez, C. G., Lancelle, M. V., Russell-White, K., & Murguía, M. C. 2021. Synthesis and properties of new cleavable cationic surfactants containing carbonate groups. *Journal of Surfactants and Detergents*, 24(3), 411-419.

Shukla, K.; Srivastava, V. C. 2016. Diethyl carbonate: critical review of synthesis routes, catalysts used and engineering aspects. *RSC Advances*, 6(39), 32624.

Wang, D.; Shi, F.; Yang, G. 2024. Diphenyl Carbonate: Recent Progress on Its Catalytic Synthesis by Transesterification. *Catalysts* 14(4), 250.

