

Disolventes biorenovables en catálisis homogénea mediada por metales de transición

Adelaida Alcántara Camacho, Nerea Muñoz Romero

Palabras Claves— Renovables, catálisis, disolventes.



RESUMEN

En la lucha contra la contaminación y el cambio climático, la química juega un papel muy importante y una de las cosas que se plantea es utilizar métodos y reactivos más respetuosos con el medio ambiente y la salud.

Los disolventes o medios de reacción son unos de los principales problemas ya que se consumen grandes cantidades de ellos. Es por eso que la química actual busca nuevos disolventes, biorenovables, respetuosos con el medio ambiente y no nocivos para el ser humano y el ecosistema.

En este artículo se muestran estudios de actividad catalítica y reutilización de un complejo en un disolvente biorenovable.

1. INTRODUCCIÓN

La catálisis es el proceso por el cual se aumenta la velocidad de una reacción química producida por la presencia de un catalizador normalmente metálico.

Uno de los productos químicos derivados del petróleo que más se consume, en cualquier proceso de síntesis orgánica catalizada por metales de transición, es el disolvente usado como medio de reacción.

Es por esto que el uso de disolventes biorenovables, no tóxicos y económicos, es uno de los desafíos presentes más importantes de la Química actualmente.

2. CATÁLISIS EN DISOLVENTES BIORENOVABLES

2.1. Importancia del uso de disolventes biorenovables.

En la catálisis mediada por metales de transición, hasta día de hoy, se han utilizado disolventes no biorenovables como por ejemplo el metanol que es perjudicial para la salud pues tiene propiedades tóxicas que pueden hacerse evidentes tanto por exposición aguda como crónica. Es por ello que se investiga el uso e implantación de disolventes biorenovables, no tóxicos y no perjudiciales.

Hasta la fecha, el número de disolvente respetuoso con el medio ambiente es bastante limitado siendo los más comunes los fluidos supercríticos, los líquidos iónicos, el agua y los disolventes fluorados.

Según los estudios realizados, el agua podría ser considerado el disolvente ideal ya que es no tóxico, barato y accesible, aunque también presenta ciertas desventajas ya que no puede ser usada como disolvente cuando se utilizan catalizadores que sufren hidrólisis y que su eliminación del medio de reacción requiere un gran coste energético.

tico.

2.2. Nuevos disolventes no convencionales alternativos al agua: disolventes eutécticos de bajo punto de fusión (DES)

Para poder clasificar un disolvente como medio de reacción respetuoso con el medio ambiente, tiene que cumplir con diferentes criterios referentes a su disponibilidad, no toxicidad, biodegradabilidad, reciclabilidad y no inflamabilidad.

En la actualidad se buscan nuevos disolventes no convencionales que superen las limitaciones de los medios de reacción usados hasta hoy como disolventes respetuosos con el medio ambiente, como por ejemplo el agua.

Los trabajos de varios grupos de investigación internacionales han demostrado el gran potencial de los disolventes eutécticos de bajo punto de fusión también llamados DES. Estos estudios concluyen que estos disolventes funcionan muy bien como medio de reacción en campos tan variados como la electroquímica, la biocatálisis, la extracción de metales, la síntesis de materiales y el pretratamiento de biomasa.

3. ESTUDIOS EN CATÁLISIS CON DES

Los DES (Deep Eutetic Solvents) son disolventes no convencionales obtenidos de la mezcla de componentes biodegradables, biocompatibles, económicos, seguros y capaces de formar mezclas eutécticas por interacciones de puente de hidrógeno. Generalmente se forman por la interacción entre un donante de hidrógeno y un aceptor de hidrógeno.

A continuación, a modo de ejemplo, se ha escogido un trabajo del grupo del Dr. Joaquín García Álvarez, de la Universidad de Oviedo, que tienen gran experiencia en

este campo, en donde se demuestra el potencial de este tipo de medio en una reacción catalítica. En los estudios aquí mostrados, el donador de hidrógeno fue el poliol natural glicerol (Gly) y la sal de colina (ChCl) para generar la especie iónica.

3.1. Estudio de la actividad catalítica de los complejos bis-alilo de Ru (IV) en procesos de isomerización de alcoholes alílicos empleando mezclas eutécticas de bajo punto de fusión (DES)

Una vez preparado el disolvente de bajo punto de fusión, se realizó la reacción de 1-octen-3-ol a 3-octanona empleando diferentes catalizadores de Ru (IV) con diferentes disolventes biorenovables.

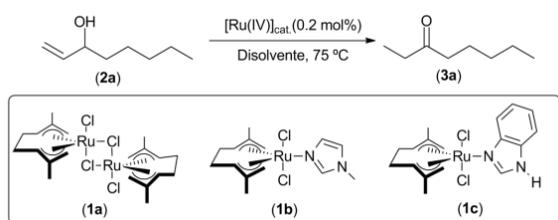


Fig.1. Reacción catalítica

Entrada	[Ru]	Disolvente	Tiempo	Rdto (%) ^b	TOF (h ⁻¹) ^c
1	1a	1ChCl/2Gly	20 min	99	1485
2	1b	1ChCl/2Gly	1 h	99	495
3	1c	1ChCl/2Gly	10 min	99	2970
4	1c	[BMIM][BF ₄]	24 h	76	16
5	1c	THF	3 h	95	159
6	-	1ChCl/2Gly	90 min	0	0
7	1c	1ChCl/1Gly	6 h	30	25
8	1c	1ChCl/2Urea	3 h	83	138
9	1c	1ChCl/2Lac	8 h	3	<1
10	1c	Glicerol	45 min	98	653
11	1c	-	8 h	12	8
12 ^d	1c	1ChCl/2Gly	8 h	15	9

^a Condiciones generales: las reacciones se llevaron a cabo en un tubo sellado, bajo atmósfera de N₂, a 75 °C, usando 1 mmol del 1-octen-3-ol (2a) y 1 g del disolvente indicado en cada caso. ^b Rendimiento en 3-octanona (3a) determinados por CG. ^c Los valores de TOF (mol producto/mol Ru)/tiempo) han sido calculados para el tiempo indicado en cada caso (h⁻¹). ^d La reacción se llevó a cabo a 35 °C.

Tabla 1. Resultados

Al observar los datos mostrados en la Tabla 1, podemos ver como el catalizador 1c (entrada 3) es el que mejor resultado dio en cuanto a velocidad, rendimiento y valor de TOF con el disolvente 1ChCl/2Gly. Al emplear este mismo catalizador con otros disolventes como THF o líquidos iónicos, se comprobó que el DES es el más eficaz. Así pues, se demuestra que la mezcla eutéctica puede ser empleada como medio de reacción económico y de bajo impacto ambiental.

A fin de comprobar la vida útil del sistema catalítico y el nivel de reutilización del disolvente, se escoge como sustrato el 1-octen-3-ol y una carga de catalizador de 0,2 mol % en las mismas condiciones de reacción que ante-

riormente (75 °C, 1 g de DES).

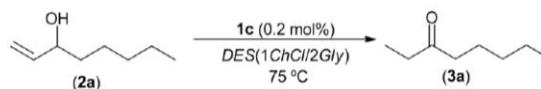


Fig.2. Reacción catalítica

Ciclo	Tiempo	Rdto (%) ^b	TOF (h ⁻¹) ^c	TON ^d
1	10 min	99	2970	495
2	45 min	99	660	990
3	4 h	97	118	1475
4	18 h	97	27	1960

^a Condiciones generales: las reacciones se llevaron a cabo en un tubo sellado, bajo atmósfera de N₂, a 75 °C, usando 1 mmol del alcohol alílico y 1 g del DES 1ChCl/2Gly. ^b Rendimientos determinados por CG. ^c Los valores de TOF (mol producto/mol Ru)/tiempo) han sido calculados para el tiempo indicado en cada caso (h⁻¹). ^d TON acumulativo (TON = número de repetición de ciclo (mol producto/mol Ru)).

Tabla 2. Resultados

Se observa que el sistema catalítico permanece activo durante un número máximo de cuatro ciclos consecutivos, aunque debe considerarse que los primeros ciclos transcurren en tiempos cortos que van aumentando a medida que lo hace el número de ciclos por lo que el grado de reutilización del sistema catalítico decrece considerablemente después del segundo ciclo siendo necesarias 18 horas de calentamiento en el cuarto ciclo para obtener el compuesto carbonílico 3-octanona.

La disminución de la actividad catalítica con cada ciclo se debe principalmente a la degradación del catalizador y al aumento gradual del producto.

A pesar de esto es importante destacar que la capacidad de utilización del complejo de rutenio en la mezcla eutéctica es superior a la del agua ya que el TON acumulado para el complejo de rutenio es de 1960 mientras que para el agua es de 691.

5. CONCLUSIONES

Como se ha podido observar en los trabajos mostrados, los DES se han convertido en una posible alternativa al agua como medio de reacción barato y con un bajo impacto ambiental, en el campo de la catálisis homogénea.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a su profesora de la asignatura de Introducción a la Catálisis Homogénea, Ana Caballero Bevia, por su apoyo y seguimiento.

REFERENCIAS

- [1] DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS (DES, DEEP EUTECTIC SOLVENTS): NUEVOS DISOLVENTES BIORENO-

VABLES EN CATÁLISIS HOMOGÉNEA MEDIADA POR METALES DE TRANSICIÓN. (2013). [Trabajo fin de grado]. Universidad de Oviedo.

- [2] Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo, 104 Guía de productos químicos.
- [3] Cristian Vidal Francisco, J. Suárez, Joaquín García-Álvarez. Deep eutectic solvents (DES) as green reaction media for the redox isomerization of allylic alcohols into carbonyl compounds catalyzed by the ruthenium complex $[Ru(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2Cl_2(\text{benzimidazole})]$. *Catalysis Communications* 2014, 44, 76-79. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.04.002>.



Nerea Muñoz Romero,
Grado de Química,
4º curso



Adelaida Alcántara Camacho,
Grado de Química,
4º curso