

**Ramon Meseguer Vidal**

**Valorització del CO<sub>2</sub> mitjançant líquids iònics:  
síntesi de carbonats cíclics, uretans i urea**

TREBALL FI DE GRAU



Dirigit per Marina Pedrola Teixell

GRAU DE QUÍMICA



**2025**



# TAULA DE CONTINGUTS

---

<b>1 RESUM</b> .....	<b>1</b>
<b>2 OBJECTIUS</b> .....	<b>3</b>
<b>3 INTRODUCCIÓ</b> .....	<b>5</b>
3.1 Valorització del CO <sub>2</sub> : de residu a matèria primera .....	5
3.2 Producció industrial d'urea en l'actualitat.....	6
3.3 Líquids iònics.....	6
3.3.1 Absorció de CO <sub>2</sub> en LIs .....	7
3.4 Ús de LIs per la síntesi de carbonats cíclics a partir de CO <sub>2</sub> .....	9
3.4.1 Formació de carbonats cíclics a partir d'alcohols propargílics.....	9
3.5 Síntesi d'uretans i urea a partir de carbonats cíclics i amines .....	11
<b>4 PART EXPERIMENTAL</b> .....	<b>13</b>
4.1 Dissolvents i reactius.....	13
4.2 Mètodes .....	15
4.3 Procediment general per la síntesi de líquids iònics .....	16
4.3.1 Procediment general 1.....	16
4.3.2 Procediment general 2.....	17
4.3.3 Caracterització dels LIs .....	18
4.4 Procediment general per la síntesi de carbonats cíclics mitjançant LIs.....	20
4.5 Procediment general per la síntesi d'uretans.....	21
4.5.1 Procediment general de la reacció <i>one-pot</i> per la síntesi d'uretans .....	21
4.5.2 Caracterització dels uretans .....	22
<b>5 RESULTATS I DISCUSSIÓ</b> .....	<b>23</b>
5.1 Síntesi i caracterització dels LIs .....	23
5.2 Aplicació dels LIs en la reacció de formació de carbonats cíclics .....	23
5.2.1 Efecte del LI .....	23
5.2.2 Efecte del precursor metàl·lic .....	24
5.2.3 Efecte d'altres factors .....	25
5.2.4 Proposta del mecanisme de reacció .....	27
5.3 [REDACTED] .....	28
5.3.1 [REDACTED] .....	28
5.3.2 [REDACTED] .....	29
5.3.3 [REDACTED] .....	30
5.3.4 [REDACTED] .....	31

<b>6 CONCLUSIONS.....</b>	<b>32</b>
<b>7 BIBLIOGRAFIA .....</b>	<b>34</b>
<b>ANNEX.....</b>	<b>A1</b>

# 1 RESUM

---

## **Català**

En aquest treball es presenta una estratègia sostenible i innovadora que, compromesa amb els principis de la química verda, pretén reduir la petjada de carboni de les indústries. La ciclació carboxilativa del diòxid de carboni (CO<sub>2</sub>) amb alcohols propargílics és una via important per aconseguir la reutilització del CO<sub>2</sub>. Aquest procés es duu a terme fent ús de líquids iònics com a catalitzadors, conjuntament amb sals metàl·liques en quantitats catalítiques, permetent treballar en condicions de reacció suaus. Els carbonats cíclics obtinguts serveixen com a intermedis per a la síntesi de compostos de química fina, en aquest cas, per sintetitzar compostos nitrogenats com uretans i urea.

Al llarg d'aquest treball s'han sintetitzat diversos líquids iònics (LIs) per estudiar l'activitat catalítica de cada un. També s'han optimitzat les condicions de reacció de les diferents etapes del procés estudiades per tal d'assolir conversions i rendiments elevats.

## **Anglès**

In this work, a sustainable and innovative strategy aligned with the principles of green chemistry is introduced. This methodology aims to reduce the carbon footprint of industrial processes. The carboxylative cyclization of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) with propargylic alcohols is a relevant pathway to achieve the reuse of CO<sub>2</sub>. This process is carried out using ionic liquids (ILs), combined with metal salts in catalytic amounts, allowing the reaction procedure under mild conditions. The resulting cyclic carbonates are used as intermediates for the synthesis of fine chemical compounds, in this case, to synthesize nitrogen-containing products such as urethanes and urea.

Throughout this work, various ILs have been synthesized to evaluate their catalytic activity. Additionally, the reaction conditions for the different steps of the process have been optimized in order to achieve high conversions and yields.



## 2 OBJECTIUS

---

Aquest treball se centra en el desenvolupament d'una ruta alternativa per a la valorització del CO<sub>2</sub>, mitjançant la síntesi de carbonats cíclics i la posterior formació de compostos nitrogenats com la urea i els uretans.

Els objectius específics del treball són:

- Estudiar la capacitat catalítica de diferents sistemes de Lls: sintetitzar i avaluar diverses combinacions de cations imidazòlics i anions.
- Optimitzar diferents paràmetres de la reacció per formar carbonats cíclics i estudiar amb detall la influència del temps en la cinètica de la reacció.
- Estudiar la reactivitat d'amines primàries, secundàries i amoníac en la formació d'uretans i urea a partir de carbonats cíclics.



### 3 INTRODUCCIÓ

---

Aquesta tesi ha estat realitzada a la UTQ (Unitat de Tecnologies Químiques) d'Eurecat, a la seu de Tarragona. La UTQ té una àmplia experiència en el desenvolupament de tecnologies de transformació de diòxid de carboni ( $\text{CO}_2$ ) a productes químics de valor afegit. La majoria dels projectes d'aquesta àrea busquen convertir els residus gasosos de certes indústries en matèries primeres o recursos per altres processos, amb l'objectiu principal de valoritzar els residus i, per tant, reduir la petjada de carboni de la indústria.

El procés concret que s'estudia dins l'àmbit d'aquest projecte és la producció d'urea i uretans a partir de  $\text{CO}_2$  i amoníac residuals, obtinguts després de la piròlisi de purins. Tot això, comproment-se amb els principis de la química verda, que inclouen la reducció de residus i l'aplicació de condicions de reacció suaus que ajudin a minimitzar les despeses energètiques.

#### 3.1 VALORITZACIÓ DEL $\text{CO}_2$ : DE RESIDU A MATÈRIA PRIMERA

Gairebé totes les indústries generen grans quantitats de gasos residuals, com el  $\text{CO}_2$ , el metà ( $\text{CH}_4$ ) i l'òxid nítrós ( $\text{N}_2\text{O}$ ), els quals contribueixen significativament al canvi climàtic i a l'efecte hivernacle. Només el 45% del  $\text{CO}_2$  emès anualment roman a l'atmosfera, mentre que la resta és absorbit pels oceans i medis terrestres,<sup>1</sup> fet que evidencia la importància de la implementació de sistemes de captura i utilització del  $\text{CO}_2$ . En els darrers anys, les emissions globals del  $\text{CO}_2$  han assolit nous màxims històrics: l'any 2024 es van emetre 37.4 mil milions de tones, un augment del 0,8% respecte al 2023.<sup>1</sup>

Aquesta situació fa que hi hagi un creixement de la preocupació per la descarbonització de la indústria, impulsant investigacions i el desenvolupament de noves estratègies que redueixin o reutilitzin les emissions de gasos contaminants, augmentat considerablement el nombre d'estudis sobre la seva transformació com a alternativa sostenible.<sup>2</sup> Actualment, el  $\text{CO}_2$  es presenta com un reactiu econòmic i abundant, amb un ampli ventall d'aplicacions, ja que es pot convertir químicament a combustibles com hidrocarburs, metanol, dimetil èter, entre d'altres; i a altres productes químics d'elevat valor afegit, com ara productes farmacèutics, polímers o fertilitzants.<sup>3,4</sup> En aquest treball es destaca la seva conversió a carbonats cíclics i a altres productes amb gran interès en el mercat de la indústria química.<sup>5</sup>

### 3.2 PRODUCCIÓ INDUSTRIAL D'UREA EN L'ACTUALITAT

La urea és un dels compostos nitrogenats més produïts a escala mundial, superant els 180-190 milions de tones anuals.<sup>6</sup> Té aplicacions en el sector agrícola com a fertilitzant, però també en la indústria química per a la fabricació d'altres materials, com resines, adhesius, productes farmacèutics i materials polimèrics.<sup>6</sup>

Actualment, la producció industrial d'urea es basa en el procés Bosch-Meiser, desenvolupat fa gairebé un segle. Aquest parteix de dues matèries primeres principals com l'amoníac (NH<sub>3</sub>) i el CO<sub>2</sub> (Esquema 1). Aquesta reacció té lloc a 160-210 °C i pressions de 150-250 atm, obtenint un rendiment màxim al voltant del 60% de conversió.<sup>6</sup> L'amoníac s'obté prèviament mitjançant el procés de Haber-Bosch, que combina N<sub>2</sub> i H<sub>2</sub> sota condicions de pressió i temperatura severes.



*Esquema 1. Reacció Bosch-Meiser*

Tot i la gran consolidació industrial d'aquest sistema, el procés presenta certs desavantatges, com l'elevat consum energètic, la producció indirecta de CO<sub>2</sub> en l'obtenció d'hidrogen i l'elevada pressió de treball.

Amb l'objectiu de la descarbonització, actualment es busquen alternatives per reduir l'impacte ambiental de la producció d'urea, com l'ús d'hidrogen verd o la síntesi a partir de N<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub> en condicions més suaus, reduint les emissions de gasos d'efecte hivernacle gràcies a l'ús directe de CO<sub>2</sub>.<sup>7</sup>

### 3.3 LÍQUIDS IÒNICS

Els líquids iònics (LI) són sals formades per cations i anions orgànics i inorgànics amb un punt de fusió inferior a 100 °C. A diferència dels dissolvents convencionals, aquests presenten una pressió de vapor pràcticament nul·la, fet que els fa no volàtils i no inflamables, amb una elevada estabilitat tèrmica i química.<sup>8</sup> Aquestes propietats, juntament amb la capacitat per dissoldre un gran nombre de compostos químics, fan que els LIs siguin un candidat perfecte per a substituir els dissolvents orgànics volàtils, els quals són una de les principals fonts de residus en la síntesi química.

L'absència de volatilitat redueix significativament les emissions de compostos orgànics volàtils (VOCs), cosa que els dona versatilitat per poder ser utilitzats com a catalitzadors i com a medis catalítics, especialment quan presenten caràcter bàsic.<sup>9</sup> Això permet dur

a terme moltes reaccions sense necessitat de catalitzadors addicionals, normalment sota condicions de temperatura i pressió moderades.

Un dels grans avantatges de l'ús de LIs com a medi de reacció és la fàcil recuperació i reutilització un cop finalitzada la reacció. Per exemple s'ha observat que els catalitzadors de Cu immobilitzats en LIs es poden reutilitzar fins a tres cops sense que l'activitat catalítica es vegi afectada.<sup>10,11</sup>

Un dels aspectes fonamentals dels LIs és la capacitat per presentar un nombre il·limitat de combinacions de cations i anions, permetent modular alguns paràmetres com la viscositat, polaritat, força bàsica, hidrofília i capacitat de coordinació. Aquesta capacitat els fa molt útils en el camp de la catàlisi sostenible, ja que permet adaptar-los a les necessitats de cada procés.

Entre les estructures més estudiades es troben el 3-butil-1-metilimidazol (BMI), Figura 1, i el 3-etil-1-metilimidazol (EMI), Figura 2. Aquests presenten un gran interès a causa de la seva estabilitat davant de condicions fortament oxidants i reductores, baixa viscositat i la facilitat de síntesi.<sup>12</sup>

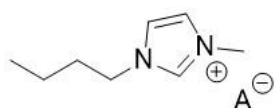


Figura 1. 3-Butil-1-metilimidazol (BMI)

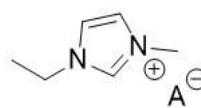


Figura 2. 1-Etil-3-metilimidazol (EMI)

### 3.3.1 Absorció de CO<sub>2</sub> en LIs

A diferència dels dissolvents convencionals, els LIs destaquen per la seva capacitat d'absorbir CO<sub>2</sub>. Aquesta interacció entre els LIs i el CO<sub>2</sub> pot ser tant física com química, segons la composició i l'estructura de l'aní i del catí, podent-se ajustar químicament per maximitzar l'absorció.

Quan es tracta d'una absorció física, el CO<sub>2</sub> és dissolt en la fase líquida sense canviar la seva estructura. Aquest tipus d'absorció es dona amb anions voluminosos, com el [PF<sub>6</sub>], i cations amb cadenes alquíliques llargues, les quals proporcionen un volum lliure elevat. Aquest és un factor clau, ja que com més espai lliure hi hagi a l'interior de l'estructura, major és la solubilitat del CO<sub>2</sub>. En aquest cas, la solubilitat augmenta amb la pressió i la temperatura, veient-se afavorida amb una elevada polaritat del medi.<sup>13</sup> Tot i això, l'absorció pot ser reversible, i el CO<sub>2</sub> es pot desabsorbir tot introduint petites modificacions en les condicions.

Per una altra banda, hi ha l'absorció química, en què el CO<sub>2</sub> reacciona amb grups funcionals bàsics presents en el LI, com amines o carboxilats. Aquesta interacció

comporta la formació d'espècies com carbonats i carbamats.<sup>14</sup> Tanmateix, l'absorció del CO<sub>2</sub> en LIs no depèn només de la basicitat, sinó també de la naturalesa de les interaccions que es poden establir entre aquests dos. Principalment, s'explica mitjançant la formació d'un enllaç directe de C<sub>2</sub> del catió imidazòlic amb el CO<sub>2</sub> (Figura 3). Aquest té lloc després de la desprotonació del C<sub>2</sub> per part de l'anió carboxilat, fent que pugui reaccionar directament amb el CO<sub>2</sub>.

Segons el tipus d'anió es poden distingir diferents interaccions i capacitat d'absorció del CO<sub>2</sub>. Els grups carboxilats, com el [BMI]·[OAc], són els que presenten una major capacitat d'absorció, seguits de bicarbonats amb una capacitat intermèdia i, per últim, els anions no bàsics com el Br<sup>-</sup> i el Cl<sup>-</sup>.

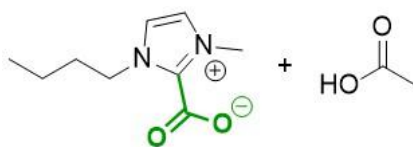


Figura 3. Formació de l'enllaç entre el C<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> pel [BMI]·[OAc]

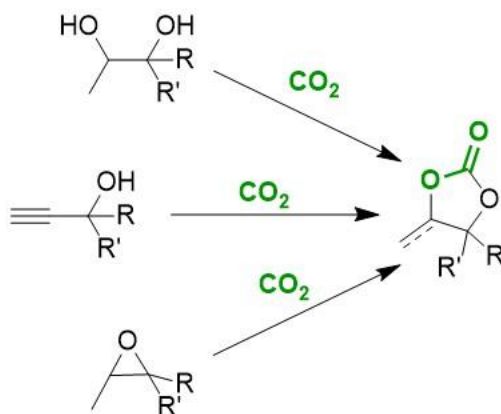
Per tant, la interacció entre el CO<sub>2</sub> i els LIs depèn dels següents factors:<sup>14</sup>

- Efecte del volum lliure: major absorció física en LI de gran volum i elevada massa molecular.
- Interacció àcid-base: el CO<sub>2</sub> actua com a àcid de Lewis i l'anió com a base, donant una interacció entre tots dos i una major solubilitat.
- Influència de l'aigua: la presència d'humitat pot facilitar la formació de productes carbonats degut a l'increment de la capacitat d'absorció.
- Interacció química específica del CO<sub>2</sub> amb la posició C<sub>2</sub> del catió imidazòlic per activar-lo donant lloc a un adducte carboxilat.

Aquests comportaments milloren l'eficiència de la captura i l'activació del CO<sub>2</sub>, facilitant la conversió en reaccions posteriors. A més, l'opció de modificar tant l'estructura catiònica com l'aniònica del LI permet un millor rendiment catalític.<sup>8</sup> Tot i això, encara no es coneix cap model que descriu totalment la interacció entre l'estructura del LI i l'eficiència d'absorció, molts estudis es basen en famílies estructurals completes i és necessari continuar explorant noves estructures per dissenyar LIs altament eficients i amb viscositat controlada.

### 3.4 ÚS DE LIS PER LA SÍNTESI DE CARBONATS CÍCLICS A PARTIR DE CO<sub>2</sub>

Els carbonats orgànics són compostos heterocíclics formats per la reacció entre CO<sub>2</sub> i substrats oxigenats, com ara diols, alcohols propargílics o epòxids (Esquema 2). Aquests, a més de ser útils com a intermedis sintètics, també tenen altres aplicacions importants com en bateries, polímers i en la indústria farmacèutica.<sup>15</sup>



Esquema 2. Formació de carbonats cíclics a partir de diferents substrats

La síntesi de carbonats cíclics representa una ruta eficient i directa per la valorització química del CO<sub>2</sub>, permetent la seva incorporació en la molècula i, per tant, obtenint una eficiència atòmica elevada. En aquesta síntesi també s'inclouen els LIS com a sistema catalític per activar tant el CO<sub>2</sub> com el substrat nucleòfil.<sup>16</sup> Aquests aporten un gran interès per aquesta ruta tant des del punt de vista mediambiental com econòmic.

#### 3.4.1 Formació de carbonats cíclics a partir d'alcohols propargílics

La producció catalítica de carbonats cíclics mitjançant la ciclació carboxilativa ha estat àmpliament estudiada amb diferents sistemes metàl·lics, incloent-hi sals de Ag, Cu, Zn, Pd, W i Co.<sup>11</sup> A més, també s'han fet proves amb altres catalitzadors orgànics com la tributilfosfina (P(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>), en els quals s'obtenen resultats comparables. Tanmateix, aquests últims necessiten condicions més dràstiques, de 80-100 °C i 3-10 MPa de CO<sub>2</sub>.<sup>16</sup>

Per dur a terme aquesta reacció, també és habitual l'ús de catalitzadors basats en metalls nobles, com sals de plata (AgI, AgNO<sub>3</sub>), conjuntament amb bases.<sup>17</sup> No obstant això, aquests sistemes catalítics solen tenir inconvenients, incloent l'ús substancial de dissolvents orgànics, amb baixa possibilitat de ser reciclats, i la preparació de complexos organometàl·lics.

Davant d'aquestes limitacions, l'ús de LIS representa una alternativa molt competitiva, ja que evita l'ús de dissolvents, simplifica el sistema catalític i en millora la reciclabilitat. A més, combinats amb petites quantitats de sals metàl·liques, els LIS poden actuar a la

vegada com a medi i co-catalitzador, activant el grup hidroxil i el triple enllaç de l'alcohol propargílic, i facilitant la ciclació i la incorporació del CO<sub>2</sub> en condicions suaus.<sup>11</sup> Un exemple d'aquests en són els complexos organometàl·lics de Cu coordinats amb lligands heterocíclics nitrogenats (Figura 4).<sup>18</sup>

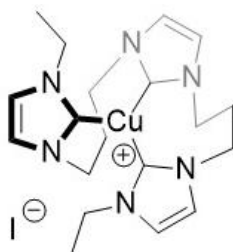


Figura 4. Complex Cu(triNHC)<sup>18</sup>

Com ja s'ha esmentat, els LIs més estudiats per aquest procés de catàlisi són els BMI i EMI, en aquest cas s'avaluaran els següents: [BMI]·[Levu], [BMI]·[OAc], [BMI]·[I] i [EMI]·[Levu] (Figura 5).

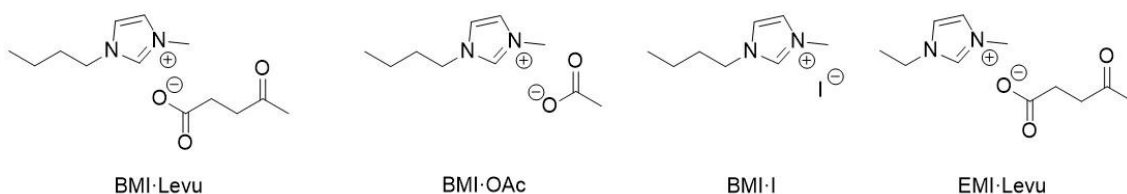
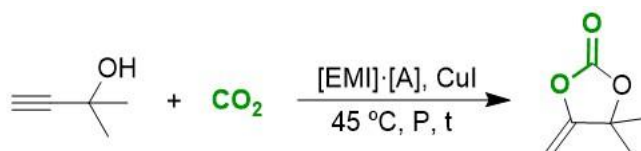


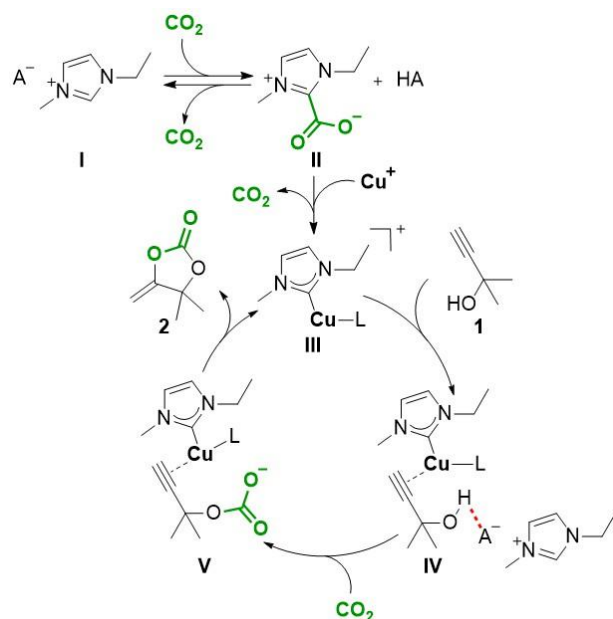
Figura 5. LIs estudiats en aquest treball

### 3.4.1.1 Mecanisme general de la reacció



Esquema 3. Esquema de reacció per la formació de carbonats cíclics

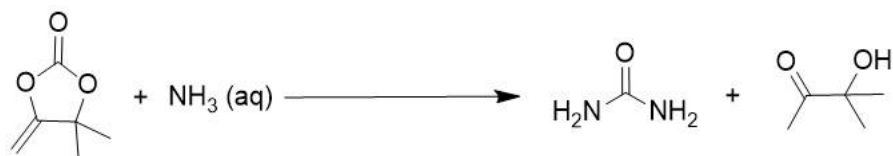
Tal com s'observa en el cicle catalític de l'Esquema 4,<sup>11</sup> el qual fa referència a la reacció de l'Esquema 3, aquest comença amb la desprotonació del C<sub>2</sub> del catió imidazòlic del LI i la consegüent interacció entre el CO<sub>2</sub> i aquest, donant un adducte carboxilat (**II**). Aquest es descompon generant un carbè que es coordina amb el Cu<sup>+</sup>, donant lloc al complex catalític actiu (**III**). Seguidament, aquest es coordina amb l'alquí de l'alcohol propargílic mitjançant una coordinació π (**IV**), i és desprotonat per l'anió del LI. A continuació, l'alcòxid reacciona amb el CO<sub>2</sub>, activant-lo (**V**), donant finalment el carbonat cíclic, 4,4-dimetil-5-metilidè-[1,3]dioxolan-2-ona (**2**), amb la regeneració del catalitzador. El LI actua com a base, estabilitzador i medi de reacció en tot el procés.



Esquema 4. Mecanisme per la reacció de ciclació del CO<sub>2</sub>.<sup>11</sup>

### 3.5 SÍNTESI D'URETANS I UREA A PARTIR DE CARBONATS CÍCLICS I AMINES

Els carbonats cíclics, a més de ser productes de valor per si mateixos, també són reactius útils en la síntesi d'altres compostos, en aquest cas, per produir urees i uretans. Aquesta ruta comporta alguns avantatges respecte a la conversió directa del CO<sub>2</sub>, tant des del punt de vista termodinàmic com experimental.



Esquema 5. Formació d'urea a partir d'amoníac i carbonats cíclics

Els carbonats reaccionen amb amoníac o amines mitjançant una substitució nucleòfila acílica. En el cas de l'amoníac, el parell d'electrons lliure del nitrogen ataca el carbonil del carbonat fent que s'obri el cicle, donant un intermedi carbamat. Seguidament, es repeteix el procés donant la urea i un subproducte,<sup>19</sup> tal com s'observa en l'Esquema 5. Aquest procés es pot dur a terme en condicions moderades, a 126 °C i a una pressió de 8 bar, a diferència del procés Bosch-Meiser, tal com es pot veure en la Taula 1.

Taula 1. Comparació de les condicions de reacció per l'obtenció d'urea.<sup>6,19</sup>

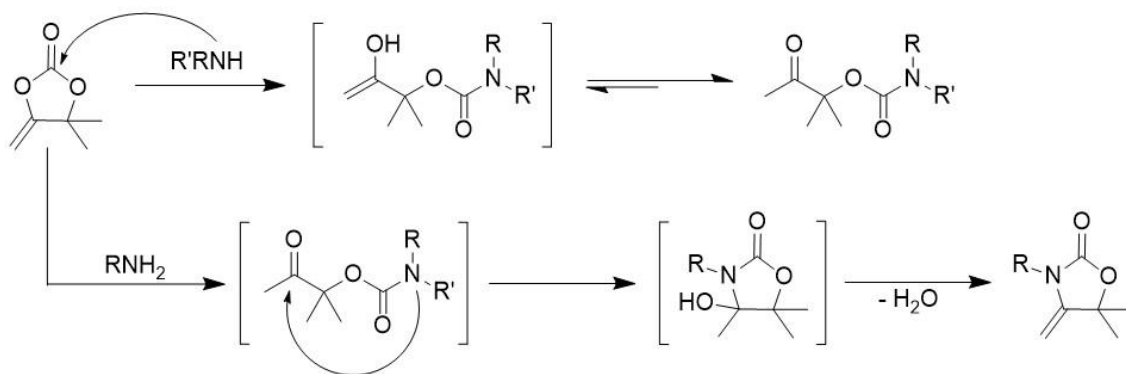
Procés	Temperatura (°C)	Pressió (atm)	Catalitzador	Conversió / Rendiment
Bosch-Meiser	>160	160	-	60
Carbonat cíclic	126	8	-	>99

En el cas d'utilitzar amines, els carbonats poden reaccionar amb amines primàries o secundàries per donar uretans (carbamats). La naturalesa del nucleòfil condiciona el mecanisme de reacció i, així, el producte obtingut.

Aquesta reacció segueix un mecanisme de substitució nucleòfila acíclica en què el parell d'electrons lliure del nitrogen ataca el carbonil, conseqüentment, el cicle s'obre donant un intermedi alcòxid el qual es protona i acaba tautomeritzant amb l'alquè per donar una cetona, obtenint com a producte final un uretà. Quan la reacció es dona amb amines primàries, la reacció no acaba aquí, en aquest cas el nitrogen de l'amina torna a atacar el carbonil del carbonat donant una addició nucleòfila, tancant el cicle un altre cop. Sota algunes condicions, aquest no és el producte final, l'hidroxil es pot deshidratar donant un alquè.

En canvi, amb amines secundàries només es dona la primera obertura del carbonat formant principalment  $\beta$ -oxopropil carbamats.<sup>20</sup> Tots dos mecanismes es poden observar en l'Esquema 6. Aquesta diferència de reactivitat rau en el canvi de nucleofília a causa del major impediment estèric al voltant del nitrogen, que dificulta el segon atac al carbonat cíclic.

Totes dues són reaccions regioselectives, ja que l'alcòxid que es forma sempre és el més pròxim a l'alquè, d'aquesta forma l'intermedi de reacció està estabilitzat per ressonància, afavorint aquesta via. Per tant, només s'obté un producte per aquesta reacció.





















Esquema 6. Mecanisme per la formació d'uretans

## 4 PART EXPERIMENTAL

### 4.1 DISSOLVENTS I REACTIUS

Els dissolvents i reactius van ser comprats amb la major puresa a Sigma-Aldrich i Fischer Scientific i van ser utilitzats sense cap purificació.

Reactiu	CAS	Puresa (%)	Pictogrames
1-clorobutà	71-36-3	99.5	
1-metilimidazol	616-47-7	99	
1-butylimidazol	4316-42-1	98	
1-etilimidazol	7098-07-9	98	
Àcid iodhídric (57% p/p en aigua)	10034-85-2	99.5	
Àcid levulínic	123-76-2	98	
Àcid acètic	64-19-7	99	
Dimetilcarbonat	616-38-6	99	
2-metil-3-butín-2-ol	115-18-4	98	
3-metil-1-pentín-3-ol	918-85-4	98	
Iodur de plata	7783-96-2	99.99	
Nitrat de plata	7761-88-8	99	

Iodur de coure	7681-65-4	98	
1,3,5-trimetroxibenzè	621-23-8	99	
dietilamina	109-89-7	99.5	
4-(2-aminoetil)morfolina	2038-03-1	99	
Morfolina	110-91-8	99	
NH <sub>4</sub> OH (10% p/p en aigua)	1336-21-6	99	

## 4.2 MÈTODES

**Mètodes analítics:** els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  van ser enregistrats utilitzant l'equip Varian Mercury VX 400 (400 i 600 MHz respectivament). Els desplaçaments químics ( $\delta$ ) estan reportats en ppm relatius al senyal residual del dissolvent. Les següents abreviacions són utilitzades per indicar la multiplicitat: s, singlet; d, doblet; t, triplet; q, quadruplet; quin, quintet; m, multiplet; i bs, *broad signal*.

Les anàlisis d'espectroscòpia d'infraroig per transformada de Fourier (FT-IR) es van realitzar utilitzant un instrument Bruker Vertex 70 amb un suport de mostra d'absorció total atenuada (ATR), adquirint 16 escaneigs acumulatius amb una resolució de  $4\text{ cm}^{-1}$  en un rang de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ .

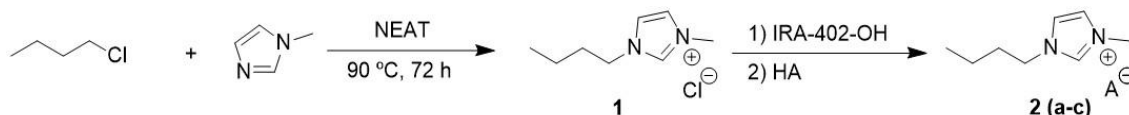
L'espectre de masses es va obtenir amb un espectròmetre de masses Thermo Scientific™ Orbitrap Exploris equipat amb una interfície de ionització per electrospray escalfada (ESI), connectat en línia amb un cromatògraf de líquids Vanquish UHPLC (Thermo Scientific). No es va utilitzar cap columna cromatogràfica. Les mostres es van preparar dissolent-les en una barreja acetonitril/àcid fòrmic 0,1% i metanol/àcid fòrmic 0,1% (50:50, v/v). Es va injectar un volum d'1 mL de la solució a un cabal de 0,15 mL/min. Les dades es van adquirir en modes de ionització positiva i negativa, mitjançant escaneig de masses en el rang 100–600 m/z, amb una resolució de 60000 (a m/z 200). El programari Xcalibur 4.4 (Thermo Scientific) es va utilitzar per al control de l'equip i el processament de les dades.

**Catàlisi:** les reaccions de catàlisi amb Cu/Ag per a la producció de diferents carbonats i carbamats es van dur a terme en un reactor autoclau de 5 posicions (300 mL) de *Parr Instruments*. Els reactius es van pesar i introduir al reactor sota atmosfera inert. Seguidament, el reactor es va pressuritzar amb l'atmosfera de  $\text{CO}_2$  corresponent, es va escalfar a la temperatura seleccionada i es va agitar amb una barra magnètica recoberta de tefló durant el temps establert. Finalment, el cru de reacció va ser analitzat mitjançant RMN de  $^1\text{H}$ , tot utilitzant  $\text{CDCl}_3$  com a dissolvent i 1,3,5-trimetoxibenzè com a patró intern per determinar la conversió, la selectivitat i el rendiment.

## 4.3 PROCEDIMENT GENERAL PER LA SÍNTESI DE LÍQUIDS IÒNICS

### 4.3.1 Procediment general 1

La sal [BMI]<sup>+</sup>·[Cl]<sup>-</sup> ha estat sintetitzada adaptant el procediment de la literatura.<sup>21</sup> Aquesta reacció consisteix en una substitució nucleòfila que segueix el mecanisme SN<sub>2</sub>, en la qual el parell d'electrons lliures del nitrogen que no forma part del sistema aromàtic ataca el carboni electrofílic de l'halur d'alquil. L'esquema de reacció es mostra en l'Esquema 7.



Esquema 7. Síntesi amb el procediment general 1

En un matràs de fons rodó s'addicionen 1-clorobutà (66.75 g, 721.07 mmol, 1 equiv.) i 1-metilimidazol (59.25 g, 721.7 mmol, 1 equiv.). La reacció es dona a 90 °C sota reflux i amb agitació magnètica durant 72 hores. Transcorregut aquest temps, el cru de reacció s'asseca al buit per eliminar els reactius que no hagin reaccionat.

El producte final **1** es purifica mitjançant una precipitació, és a dir, una purificació per dissolució selectiva sense canvi de temperatura, en la qual les impureses es dissolven mentre que el compost desitjat precipita. En aquest cas, el sòlid es dissol amb 112.5 mL d'acetonitril i s'afegeix gota a gota sobre 400 mL d'acetat d'etil en un Erlenmeyer. Finalment, el producte **1** precipitat es filtra, es neteja amb acetat d'etil, i es deixa assecar al buit durant 24 h.

Per dur a terme l'intercanvi iònic del [BMI]<sup>+</sup>·[Cl]<sup>-</sup>, es prepara una columna amb 70 g de resina Amberlite IRA-402 (Cl). A continuació, es passen 200 mL d'una solució de NaOH 1 M a través de la columna, amb l'objectiu d'intercanviar els ions clorur per ions hidròxid (OH<sup>-</sup>). El seguiment de l'intercanvi es fa monitoritzant el pH de l'elutri, el qual té un pH bàsic (14) després de passar la solució de NaOH. Seguidament, es passa 1 L d'aigua miliQ per eliminar l'excés de NaOH i arrossegar el NaCl format. El rentat es considera complet quan la solució de sortida té un pH neutre i no presenta cap terbolesa quan es fa la prova amb AgNO<sub>3</sub>, confirmant així l'absència de ions Cl<sup>-</sup>.

Un cop assolit el pH neutre, es passen 500 mL d'una solució 0.1 M del [BMI]<sup>+</sup>·[Cl]<sup>-</sup> (**1**) (8.75 g, 0.05 mol, 1 equiv.). En aquest punt, la columna reté els anions Cl<sup>-</sup> i els anions OH<sup>-</sup> estabilitzen el catió BMI. Per acabar d'arrossegar tot el producte, es neteja amb 250 mL d'aigua miliQ. Finalment, s'addiciona l'àcid desitjat amb un excés del 20% (0.06 mol, 1.2 equiv.) respecte del catió imidazol i es deixa agitant durant 48 h a temperatura

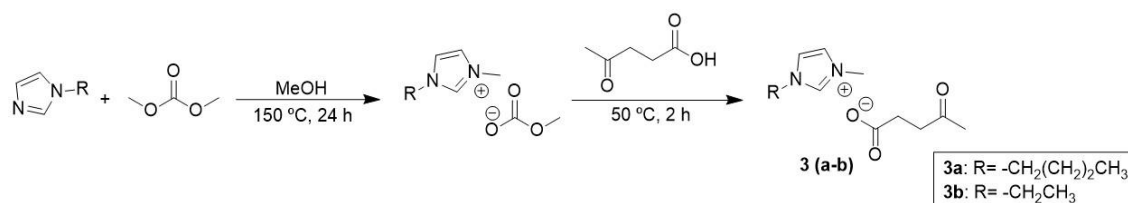
ambient, obtenint finalment el producte **2**. Els àcids utilitzats per sintetitzar els LIs desitjats per aquest procediment es mostren en la Taula 2.

Taula 2. Àcids utilitzats en l'intercanvi iònic

Àcid	Quantitat (g)	Estructura anió	LI obtingut	
Àcid iodhídric	8.75		[BMI]·[I]	<b>2a</b>
Àcid levulínic	6.96		[BMI]·[Levu]	<b>2b</b>
Àcid acètic	3.60		[BMI]·[OAc]	<b>2c</b>

#### 4.3.2 Procediment general 2

La síntesi del [BMI]·[Levu] i del [EMI]·[Levu] també es duu a terme seguint un altre procediment, aquest es pot observar en l'Esquema 8.



Esquema 8. Síntesi del [BMI]·[Levu] / [EMI]·[Levu]

D'acord amb el mètode de la literatura,<sup>11</sup> l'imidazol (6 mmol, 1 equiv.) (Taula 3), carbonat de dimetil (DMC) (4.2 g, 46.8 mmol, 7.8 equiv.) i metanol (25 mL) s'addicionen en un reactor hidrotermal de 200 mL. La reacció es dona a 150 °C durant 24 hores en una estufa. Després d'aquest temps, el reactor es deixa refredar i el cru de la reacció s'evapora al rotavapor per eliminar el metanol i el DMC residuals, obtenint l'intermediari, metilcarbonat d'imidazole, com un líquid viscos taronja.

Seguidament, per obtenir l'anió desitjat, s'afegeix l'àcid levulínic (0.85 g; 6 mmol; 1 equiv.) gota a gota al producte anterior, i la solució es deixa agitant a 50 °C durant 2 hores. Finalment, el producte s'asseca al buit durant la nit, obtenint els LIs desitjats.

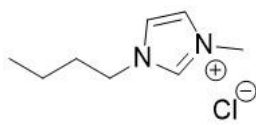
Taula 3. Imidazols per la síntesi de LIs

Imidazol	Quantitat (g)	LI obtingut	
3-butil-1-metilimidazol	0.75	[BMI]·[Levu]	<b>3a</b>
1-etil-3-metilimidazol	0.58	[EMI]·[Levu]	<b>3b</b>

### 4.3.3 Caracterització dels Lis

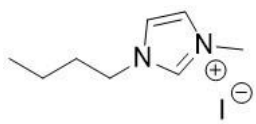
Veure els espectres de RMN de  $^1\text{H}$  a l'apartat A.1 de l'annex.

#### [BMI] $\cdot$ [Cl]



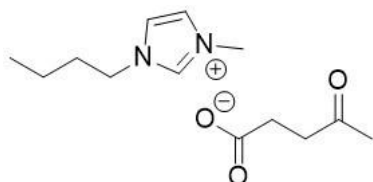
L'intermedi **1** pur es va obtenir amb un rendiment del 93 % (118 g, 667.9 mmol), en forma de pols blanca. El producte final es va caracteritzar per RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  7.49 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 7.44 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 4.21 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 3.91 (s, 3H), 1.91 – 1.82 (m, 2H), 1.39 – 1.28 (m, 2H), 0.94 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H). Els senyals observats són comparables a les reportades a la bibliografia.<sup>22</sup>

#### [BMI] $\cdot$ [I]



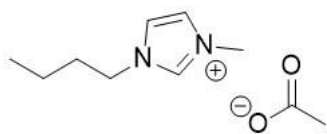
El producte **2a** pur es va obtenir amb un rendiment del >99% (11.74 g, 47.2 mmol) com un líquid viscos vermell. El producte final es va caracteritzar per RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  8.74 (s, 1H), 7.51 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 7.45 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 4.22 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 3.92 (s, 3H), 1.99 – 1.76 (m, 2H), 1.42 – 1.21 (m, 2H), 0.95 (t,  $J = 7.5$  Hz, 3H).

#### [BMI] $\cdot$ [Levu]



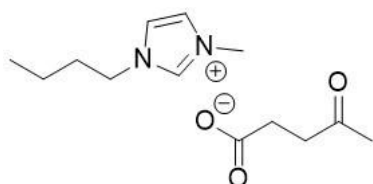
El producte **2b** pur es va obtenir amb un rendiment del 92% (11.53 g, 45.3 mmol) com un líquid viscos incolor. El producte final es va caracteritzar per RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  8.71 (s, 1H), 7.48 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 7.43 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 4.21 (t,  $J = 7.1$  Hz, 2H), 3.90 (s, 3H), 2.83 (t,  $J = 6.3$  Hz, 2H), 2.49 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 2.24 (s, 3H), 1.92 – 1.80 (m, 2H), 1.40 – 1.26 (m, 2H), 0.93 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H). Els senyals observats són comparables a les reportades a la bibliografia.<sup>11</sup>

### [BMI]·[OAc]



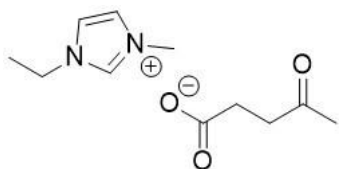
El producte **2c** pur es va obtenir amb un rendiment del >99% (9.82 g, 49.5 mmol) com un líquid viscos groc. El producte final es va caracteritzar per RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  11.14 (s, 1H), 7.24 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 7.17 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 4.22 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 3.99 (s, 3H), 1.90 (s, 3H), 1.85 – 1.73 (m, 2H), 1.37 – 1.23 (m, 2H), 0.88 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H). Els senyals observats són comparables a les reportades a la bibliografia.<sup>11</sup>

### [BMI]·[Levu]



El producte **3a** pur es va obtenir amb un rendiment del 95% (1.46 g, 5.74 mmol) com un líquid viscos groc. L'espectre de RMN de  $^1\text{H}$  és comparable al del producte **2b**.

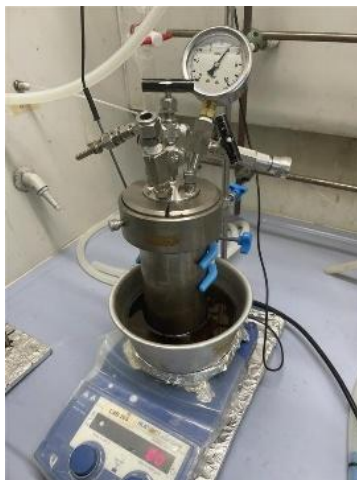
### [EMI]·[Levu]



El producte **3b** pur es va obtenir amb un rendiment del >99% (1.35 g, 5.97 mmol) com un líquid viscos groc. El producte final es va caracteritzar per RMN de  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10.92 (s, 1H), 7.23 (d,  $J = 1.5$  Hz, 2H), 4.30 (d,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 3.98 (s, 3H), 2.68 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 2.42 (t,  $J = 6.9$  Hz, 2H), 2.11 (s, 3H), 1.50 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H). Els senyals observats són comparables a les reportades a la bibliografia.<sup>11</sup>

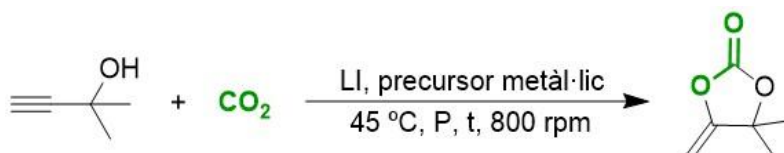
#### 4.4 PROCEDIMENT GENERAL PER LA SÍNTESI DE CARBONATS CÍCLICS MITJANÇANT LIS

Per la síntesi de carbonats cíclics a partir d'alquínols, es va seguir un procediment literari modificat.<sup>11,12</sup> La reacció es duu a terme en un reactor autoclau amb 5 posicions de *Parr Instruments*, com el que es pot observar en la Il·lustració 1. L'esquema de reacció es pot observar en l'Esquema 9.



Il·lustració 1. Reactor autoclau de Parr Instruments

Amb l'objectiu d'optimitzar diversos paràmetres de la reacció, com ara el tipus de precursor metàl·lic i la quantitat, el substrat utilitzat, el líquid iònic, la pressió de CO<sub>2</sub> i el temps, s'han dut a terme diferents assaigs sota diverses condicions.

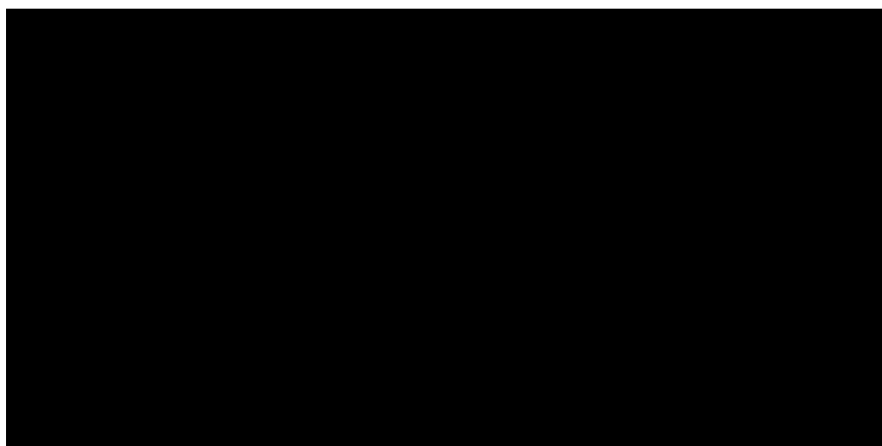


Esquema 9. Síntesi del carbonat cíclic

El procediment general consisteix en carregar el reactor amb la corresponent sal de coure o plata (CuI, AgI o AgNO<sub>3</sub>) (0.05 o 0.1 mmol); els alcohols propargílics, 2-metil-3-butín-2-ol o 3-metil-1-pentín-3-ol (5 mmol); i el líquid iònic [BMI]·[I] (**2a**), [BMI]·[Levu] (**2b**), [BMI]·[OAc] (**2c**), [BMI]·[Levu] (**3a**) o [EMI]·[Levu] (**3b**) (4.86 mmol). Seguidament, el reactor es carrega amb CO<sub>2</sub> a 1 o 6 bar i s'escalfa en un bany d'oli a 45 °C i amb agitació magnètica a 800 rpm durant 1, 2, 3 o 4 hores. Un cop acabada la reacció, es deixa refredar el reactor abans de despressuritzar-lo. Finalment, el reactor s'obre i el cru de reacció s'analitza per RMN de <sup>1</sup>H utilitzant CDCl<sub>3</sub> com a dissolvent i 1,3,5-trimetoxibenzè com a patró intern.

## 4.5 PROCEDIMENT GENERAL PER LA SÍNTESI D'URETANS

[REDACTED]



Esquema 10. [REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

### 4.5.1 [REDACTED]

[REDACTED]

Esquema 11. [REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

## 5 RESULTATS I DISCUSSIÓ

---

### 5.1 SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DELS LIs

Seguint el procediment general 1 es van sintetitzar els següents LIs: el [BMI]·[I] (**2a**), [BMI]·[Levu] (**2b**) i el [BMI]·[OAc] (**2c**), passant per l'intermedi [BMI]·[Cl] (**1**). I, seguint el procediment general 2, els següents: el BMI·Levu (**3a**) i el EMI·Levu (**3b**).

Tots els compostos van ser obtinguts amb bons rendiments, comparables als reportats a la bibliografia. Cal destacar que el procediment general 2 mostra avantatges ja que permet la síntesi en menys temps i una menor quantitat de dissolvents, fent-lo més eficient des del punt de vista pràctic i ambiental.

Els líquids iònics van ser caracteritzats per espectroscòpia de RMN de <sup>1</sup>H, confirmant-ne l'estructura i la puresa.

### 5.2 APLICACIÓ DELS LIs EN LA REACCIÓ DE FORMACIÓ DE CARBONATS CÍCLICS

Es va estudiar la influència de diversos sistemes de LIs i sals metàl·liques en la ciclació carboxilativa de CO<sub>2</sub> a partir d'alcohols propargílics. A més, també es van ajustar altres paràmetres com la pressió i temps. Per a l'optimització de les condicions de reacció, els resultats de les diferents reaccions es van analitzar amb RMN de <sup>1</sup>H del cru de reacció, utilitzant 1,3,5-trimetoxibenzè com a patró intern per a la quantificació, veure en l'apartat A.2 de l'annex.

#### 5.2.1 Efecte del LI

El primer paràmetre estudiat va ser la naturalesa del LI, avaluant la combinació de diferents cations imidazòlics i anions, i els resultats es troben recollits a la Taula 4.

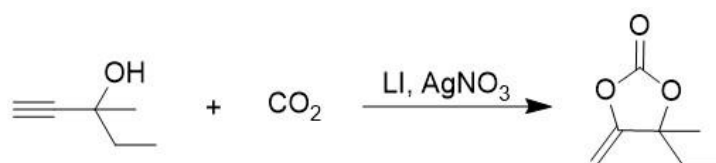
Aquesta prova va ser duta a terme utilitzant el substrat 3-metil-1-pentín-3-ol, obtenint el 4-etil-4-metil-5-metilidè-[1,3]dioxolan-2-ona com a producte. Es van provar diferents LIs, variant el catió i l'anió entre ells, de manera que els LIs resultants tenien diferents propietats bàsiques.

Els valors obtinguts mostren que el catió té menor influència sobre la conversió i la selectivitat, com es pot observar veient la semblança entre el [BMI]·[Levu] i l'[EMI]·[Levu], tot i obtenir millors selectivitats aquest últim. Això pot ser degut a la menor viscositat del catió EMI (93 cP i 208 cP a 25 °C per a [EMI]·[Levu] i [BMI]·[Levu], respectivament)<sup>23</sup> millorant la capacitat de transferència de càrregues.

En canvi, sí que es pot marcar una distinció entre els diferents anions que tenen gran influència en els resultats. D'entre tots els LIs estudiats, el [BMI]·[OAc] presenta la major conversió i selectivitat, confirmant la seva capacitat per activar el CO<sub>2</sub>, gràcies a la seva basicitat i capacitat per absorbir-lo.<sup>12</sup> També es van provar altres anions no bàsics com el iodur ([BMI]·[I]), el qual resulta en una activitat catalítica pràcticament nul·la, atribuïble a la seva escassa interacció amb el CO<sub>2</sub>. Aquest fet concorda amb la literatura on es discuteix que els LIs amb anions carboxilats poden proporcionar quimisorció del CO<sub>2</sub>, promovent la formació d'adductes com NHC-CO<sub>2</sub> a través de la desprotonació del H-C<sub>2</sub>.<sup>14</sup> La diferència entre el [BMI]·[Levu] i el [BMI]·[OAc] pot ser deguda al petit canvi de basicitat de l'anió, sent aquest últim més bàsic.

També és destacable la distinció entre els [BMI]·[Levu] sintetitzats per diferents rutes (compostos **2b** i **3a**). Tot i que el LI **3a** mostra una conversió superior, el **2b** ofereix una selectivitat major. Aquesta diferència podria ser atribuïda a la puresa d'aquests compostos, suggerint que les variacions en la síntesi dels LIs poden tenir un impacte significatiu en el resultat. A més, en l'entrada 6 es pot veure com el blanc presenta una nul·la formació de producte i una conversió molt baixa.

Taula 4. Comparació de l'activitat catalítica dels LI.<sup>a</sup>



Entrada	LI	Conversió %	Rendiment % (Selectivitat %)
1	[BMI]·[Levu] ( <b>3a</b> )	90	17 (19)
2	[EMI]·[Levu] ( <b>3b</b> )	88	28 (32)
3	[BMI]·[I] ( <b>2a</b> )	10	1 (12)
4	[BMI]·[Levu] ( <b>2b</b> )	66	29 (24)
5	[BMI]·[OAc] ( <b>2c</b> )	91	54 (62)
6	-	26	-

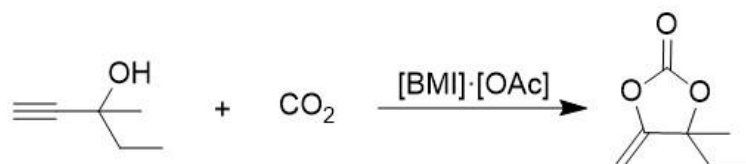
<sup>a</sup>Condicions de reacció: 3-metil-1-pentín-3-ol, 5 mmol; AgNO<sub>3</sub>, 0.1 mmol; LI, 4.86 mmol; CO<sub>2</sub>, 6 bar; 45 °C, 3 hores.

### 5.2.2 Efecte del precursor metàl·lic

El següent paràmetre a optimitzar va ser el precursor metàl·lic. Utilitzant el 3-metil-1-pentín-3-ol com a substrat, amb l'objectiu de millorar l'activació del triple enllaç de l'alcohol propargílic.

Es van estudiar tres sals metàl·liques, conclouent que el AgI proporciona els millors resultats en termes de conversió i selectivitat, tal com es mostra a la Taula 5. Aquesta diferència es podria explicar amb una major facilitat a l'hora de formar el complex catalític (NHC-Ag) i la seva compatibilitat amb els LIs utilitzats, millor solubilitat i major activació del substrat propargílic. En l'entrada 4 es pot veure com el blanc presenta una conversió pràcticament nul·la.

Taula 5. Comparació de l'activitat catalítica dels precursors metàl·lics.<sup>a</sup>



Entrada	Precursor metàl·lic	Conversió %	Rendiment % (Selectivitat %)
1	CuI	42	20 (47)
2	AgI	>99	80 (81)
3	AgNO <sub>3</sub>	92	68 (74)
4	-	5	1 (21)

<sup>a</sup> Condicions de reacció: 3-metil-1-pentín-3-ol, 5 mmol; precursor metàl·lic, 0.1 mmol; [BMI].[OAc], 4.86 mmol; CO<sub>2</sub>, 6 bar; 45 °C, 3 hores.

### 5.2.3 Efecte d'altres factors

Un cop escollit el sistema catalític format per [BMI].[OAc] i AgI, es van optimitzar les variables de reacció per tal de maximitzar la conversió i la selectivitat cap al carbonat cíclic. En aquest cas, es va utilitzar el substrat 2-metil-3-butín-2-ol, i es van provar diferents temps, pressions i quantitats de sals metàl·liques.

Dels resultats recollits en la Taula 6, es pot veure l'efecte del temps comparant les entrades 3 (1 h) i 4 (2 h), ambdós a 6 bar i 0,1 mmol de AgI. En la Figura 6 s'observa com el senyal corresponent al substrat, situat a  $\delta = 2.24$  ppm desapareix completament a partir de les 2 hores de reacció, indicant una conversió completa del reactiu de partida. Per tant, es veu com a l'augmentar el temps de reacció, millora notablement la conversió, però disminueix lleugerament la selectivitat. Això indica que, a menors temps, s'afavoreix la formació del producte desitjat, mentre que en temps més elevats, s'afavoreixen rutes secundàries o la degradació parcial del producte, afectant així a la selectivitat (fet que es confirma en l'entrada 5 i 6: 3 i 4 hores, respectivament). L'opció més factible per explicar aquest fet és la degradació parcial del producte, ja que en l'anàlisi de RMN de <sup>1</sup>H no s'observa la formació de subproductes.

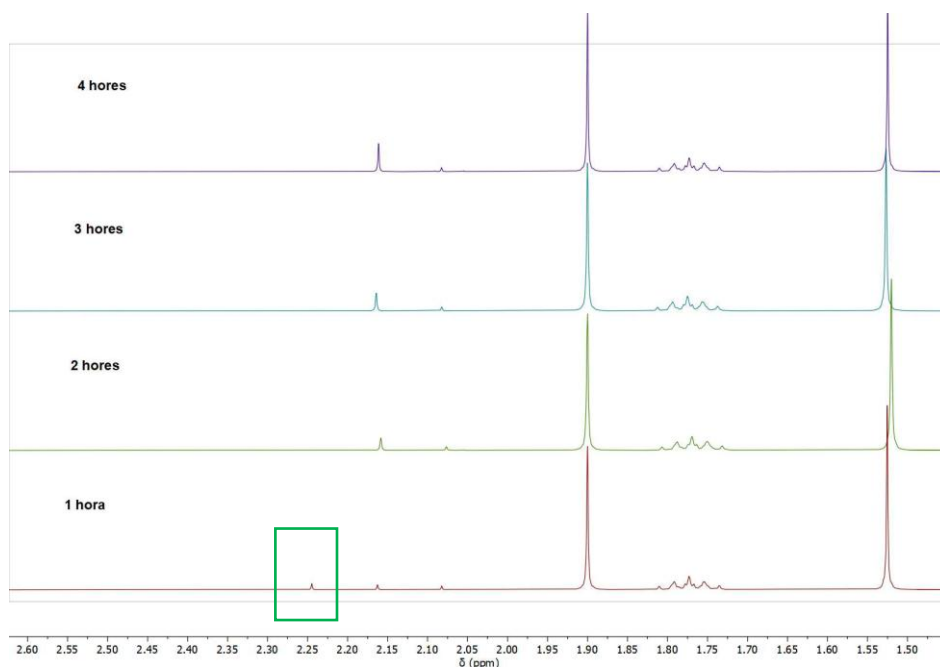
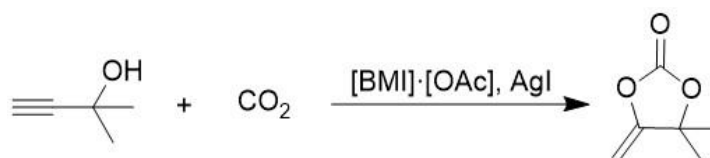


Figura 6. Espectres de RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) dels crus de reacció obtinguts a diferents temps de catàlisi (1 h, 2 h, 3 h i 4 h).

L'efecte de la concentració de AgI és observable en les entrades 1 i 4. Augmentant la quantitat de AgI de 0.05 mmol a 0.1 mmol, incrementen significativament tant la conversió com el rendiment. Aquest resultat indica que la presència d'una major quantitat de precursor metàl·lic afavoreix l'activació del substrat i accelera el cicle catalític, millorant el rendiment global del procés.

La comparació entre les entrades 2 (1 bar) i 4 (6 bar) reflecteix que, treballant a pressions més altes, s'afavoreix tant la conversió com el rendiment. Es demostra que una pressió més elevada facilita la inserció del  $\text{CO}_2$  en el sistema i, així, la formació del carbonat cíclic.

Taula 6. Optimització de diferents variables en la reacció de catàlisi.<sup>a</sup>

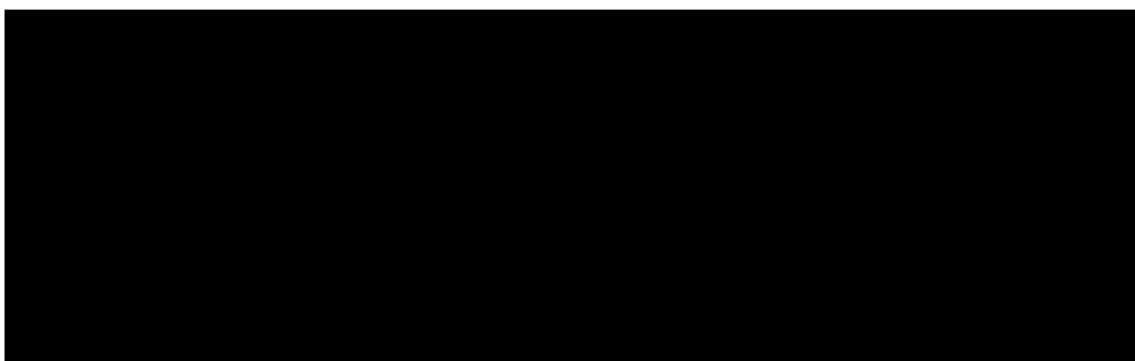
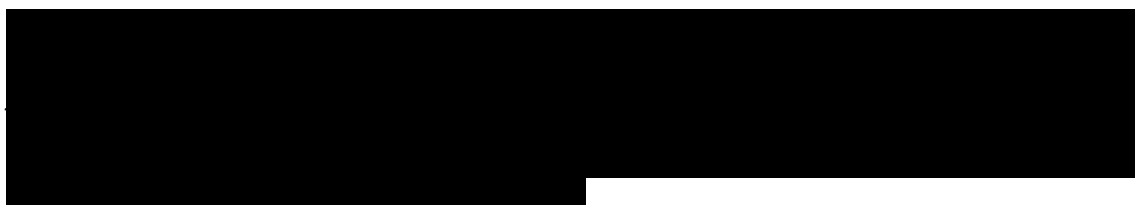
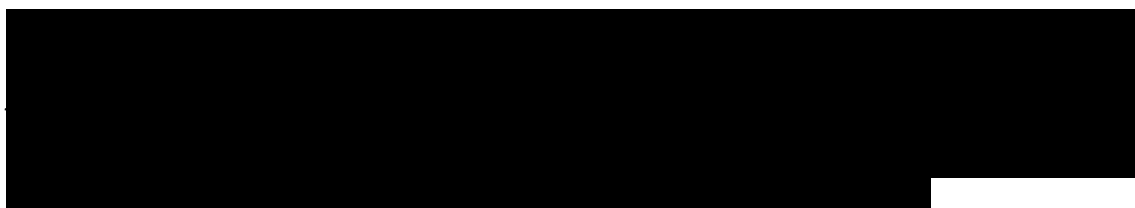


Entrada	Temps (h)	Pressió (bar)	AgI (mmol)	Conversió %	Rendiment % (Selectivitat %)
1	2	6	0.05	90	61 (68)
2	2	1	0.1	29	10 (35)
3	1	6	0.1	86	80 (94)
4	2	6	0.1	>99	80 (81)
5	3	6	0.1	>99	84 (84)
6	4	6	0.1	>99	69 (69)

<sup>a</sup> Condicions de reacció: 2-metil-3-butín-2-ol, 5 mmol; AgI; [BMI]·[OAc], 4.86 mmol;  $\text{CO}_2$ ; 45 °C.

Els resultats mostren que tant la pressió com la concentració de precursor metàl·lic i el temps de reacció actuen de forma sinèrgica en el sistema. L'augment de la pressió i de la quantitat de catalitzador millora l'eficiència de la reacció, donant conversions i rendiments en condicions moderades.

#### 5.2.4 Proposta del mecanisme de reacció



*Figura 7.*



[Redacted text]

[Redacted text]

[Redacted text]

[Redacted text]

### 5.3 REACCIÓ DE FORMACIÓ D'URETANS

#### 5.3.1 Optimització de la formació d'uretans amb dietilamina

[Redacted text]

[Redacted text]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

Esquema 13. [Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

Esquema 14. [Redacted]

[Redacted]

5.3.3 [Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted].

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted]

[Redacted].

5.3.4

[REDACTED]

## 6 CONCLUSIONS

---

### Català

Aquest treball tenia com a objectiu desenvolupar una via alternativa per a la valorització del CO<sub>2</sub>, transformant-lo en productes de valor afegit, en aquest cas, carbonats cíclics i la posterior obtenció de derivats nitrogenats, com els uretans i la urea.

- La capacitat catalítica dels LIs, sintetitzats prèviament, ha estat estudiada juntament amb sals de coure i plata, identificant els sistemes més eficients.
- Les condicions de reacció per a la ciclació carboxilativa del CO<sub>2</sub> amb l'alcohol propargílic han estat optimitzades obtenint conversions completes i rendiments elevats.

- [Redacted]

- [Redacted]

- [Redacted]

[Redacted]

### Anglès

This work aimed to develop an alternative route for the valorization of CO<sub>2</sub> by transforming it into value-added products, specifically cyclic carbonates and the subsequent synthesis of nitrogen-containing derivatives such as urethanes and urea.

- The catalytic capacity of the previously synthesized ILs has been studied in combination with copper and silver salts, identifying the most efficient systems.

- [Redacted]

[REDACTED]

- [REDACTED]
- [REDACTED]

[REDACTED]

## 7 BIBLIOGRAFIA

---

- (1) Global Carbon Project. *Global Carbon Budget*. <https://globalcarbonbudget.org/>.
- (2) Iliuta, M. C. Intensified Processes for CO<sub>2</sub> Capture and Valorization by Catalytic Conversion. *Chem. Eng. and Process. Intensif.* **2024**, 205, 109995. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.109995>.
- (3) Ravanchi, M. T.; Sahebdehfar, S. Catalytic Conversions of CO<sub>2</sub> to Help Mitigate Climate Change: Recent Process Developments. *Process Saf. Environ. Prot.* **2021**, 145, 172–194. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.003>.
- (4) Gao, D.; Li, W.; Wang, H.; Wang, G.; Cai, R. Heterogeneous Catalysis for CO<sub>2</sub> Conversion into Chemicals and Fuels. *Trans. of Tianjin Univ.* **2022**, 28, 245–264. <https://doi.org/10.1007/s12209-022-00326-x>.
- (5) Li, M.; Abdolmohammadi, S.; Hoseininezhad-Namin, M. S.; Behmagham, F.; Vessally, E. Carboxylative Cyclization of Propargylic Alcohols with Carbon Dioxide: A Facile and Green Route to  $\alpha$ -Methylene Cyclic Carbonates. *J. CO<sub>2</sub> Util.* **2020**, 38, 220–231. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.01.024>
- (6) Mao, C.; Byun, J.; MacLeod, H. W.; Maravelias, C. T.; Ozin, G. A. Green Urea Production for Sustainable Agriculture. *Joule.* **2024**, 8, 1224–1238. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2024.02.021>.
- (7) Deng, L.; Sun, W.; Shi, Z.; Qian, W.; Su, Q.; Dong, L.; He, H.; Li, Z.; Cheng, W. Highly Synergistic Effect of Ionic Liquids and Zn-Based Catalysts for Synthesis of Cyclic Carbonates from Urea and Diols. *J. Mol. Liq.* **2020**, 316, 113883. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113883>.
- (8) Zeng, S.; Zhang, X.; Bai, L.; Zhang, X.; Wang, H.; Wang, J.; Bao, D.; Li, M.; Liu, X.; Zhang, S. Ionic-Liquid-Based CO<sub>2</sub> Capture Systems: Structure, Interaction and Process. *Chem. Rev.* **2017**, 117, 9625–9673. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00072>.
- (9) Tiago, G. A. O.; Matias, I. A. S.; Ribeiro, A. P. C.; Martins, L. M. D. R. S. Application of Ionic Liquids in Electrochemistry—Recent Advances. *Molecules.* **2020**, 25, 5812. <https://doi.org/10.3390/molecules25245812>
- (10) Gu, Y.; Shi, F.; Deng, Y. Ionic Liquid as an Efficient Promoting Medium for Fixation of CO<sub>2</sub>: Clean Synthesis of  $\alpha$ -Methylene Cyclic Carbonates from CO<sub>2</sub> and Propargyl Alcohols Catalyzed by Metal Salts under Mild Conditions. *Journal of Organic Chemistry* **2004**, 69 (2), 391–394. <https://doi.org/10.1021/jo0351365>.
- (11) Miró, R.; Lara-Rimbau, F. X.; Vicente, I.; Gual, A. CO<sub>2</sub> Transformations in Ionic Liquids: In Situ NHC-Cu Formation for Carbonate and Carbamate Production. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2023**, 11 (50), 17600–17606. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c05943>
- (12) Yuan, Y.; Xie, Y.; Zeng, C.; Song, D.; Chaemchuen, S.; Chen, C.; Verpoort, F. A Recyclable AgI/OAc<sup>-</sup> Catalytic System for the Efficient Synthesis of  $\alpha$ -Alkylidene Cyclic Carbonates: Carbon Dioxide Conversion at Atmospheric Pressure. *Green Chem.* **2017**, 19 (13), 2936–2940. <https://doi.org/10.1039/c7gc00276a>

- (13) Izgorodina, E. I.; Hodgson, J. L.; Weis, D. C.; Pas, S. J.; MacFarlane, D. R. Physical Absorption of CO<sub>2</sub> in Protic and Aprotic Ionic Liquids: An Interaction Perspective. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (35), 11748–11759.
- (14) Simon, N. M.; Zanatta, M.; Neumann, J.; Girard, A. L.; Marin, G.; Stassen, H.; Dupont, J. Cation–Anion–CO<sub>2</sub> Interactions in Imidazolium-Based Ionic Liquid Sorbents. *ChemPhysChem* **2018**, *19* (21), 2879–2884. <https://doi.org/10.1002/cphc.201800751>
- (15) Dabral, S.; Licht, U.; Rudolf, P.; Bollmann, G.; Hashmi, A. S. K.; Schaub, T. Synthesis and Polymerisation of  $\alpha$ -Alkylidene Cyclic Carbonates from Carbon Dioxide, Epoxides and the Primary Propargylic Alcohol 1,4-Butynediol. *Green Chem.* **2020**, *22* (5), 1553–1558. <https://doi.org/10.1039/c9gc04320a>.
- (16) Zhang, Z.; Li, J.; Zhang, R.; Sun, X.; Wang, L.; Zhang, J. Transformation of CO<sub>2</sub> into  $\alpha$ -Alkylidene Cyclic Carbonates at Room Temperature and Atmospheric Pressure by Phthalimide Based Ionic Liquids with Inert Cation and Moderate Basicity. *J. Mol. Struct.* **2024**, *1299*, 137133. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.137133>.
- (17) Hu, J.; Ma, J.; Lu, L.; Qian, Q.; Zhang, Z.; Xie, C.; Han, B. Synthesis of Asymmetrical Organic Carbonates Using CO<sub>2</sub> as a Feedstock in AgCl/Ionic Liquid System at Ambient Conditions. *ChemSusChem* **2017**, *10* (6), 1292–1297. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601773>.
- (18) Seo, C.; Kim, S. E.; Kim, H.; Jang, H. Y. CO<sub>2</sub> Fixation by Dual-Function Cu(TriNHC) Catalysts as a Route to Carbonates and Carbamates via  $\alpha$ -Alkylidene Carbonates. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2022**, *10* (17), 5643–5650. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c00580>.
- (19) Alexander R. Elman; Igor E. Davydov; Alexander A. Stepanov. Synthesis of Urea by Ammonolysis of Propylene Carbonate. *J. Chem. Chem. Eng.* **2018**, *12*, 26-30. <https://doi.org/10.17265/1934-7375/2018.01.004>.
- (20) Zhang, X.; Liu, C.; Liu, Y.; Fan, R.; Shi, F.; Cui, X. Cu(i)-Based Metal-Organic Framework-Derived Core-Shell Composites for Carbon Dioxide Conversion to Oxazolidinones. *Catal. Sci. Technol.* **2025**, *15*, 3092-3101. <https://doi.org/10.1039/d5cy00166h>.
- (21) Dupont, J.; Consorti, C. S.; Z Suarez, P. A.; de Souza, R. F.; by Susan Fulmer, C. L.; Richardson, D. P.; Smith, T. E.; Wolff, S. *Preparation of 1-Butyl-3-Methylimidazolium-Based Room Temperature Ionic Liquids. Org. Synth.* **2002**; 79, 236-242; Coll. Vol. **2004**, *10*, 184. <https://doi.org/10.15227/orgsyn.079.0236>
- (22) Strehmel, V.; Kaestner, P. I.; Strehmel, B. Synthesis and Photoinitiated Polymerization of New Ionic Liquid Methacrylates. *J. of Polym. Sci.* **2023**, *61* (3), 234–250. <https://doi.org/10.1002/pol.20220361>.
- (23) Girard, A. L.; Simon, N.; Zanatta, M.; Marmitt, S.; Gonçalves, P.; Dupont, J. Insights on Recyclable Catalytic System Composed of Task-Specific Ionic Liquids for the Chemical Fixation of Carbon Dioxide. *Green Chem.* **2014**, *16* (5), 2815–2825. <https://doi.org/10.1039/c4gc00127c>.
- (24) Tommasi, I.; Sorrentino, F. Synthesis of 1,3-Dialkylimidazolium-2-Carboxylates by Direct Carboxylation of 1,3-Dialkylimidazolium Chlorides with CO<sub>2</sub>.

*Tetrahedron Lett.* **2006**, 47 (36), 6453–6456.  
<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2006.06.106>.

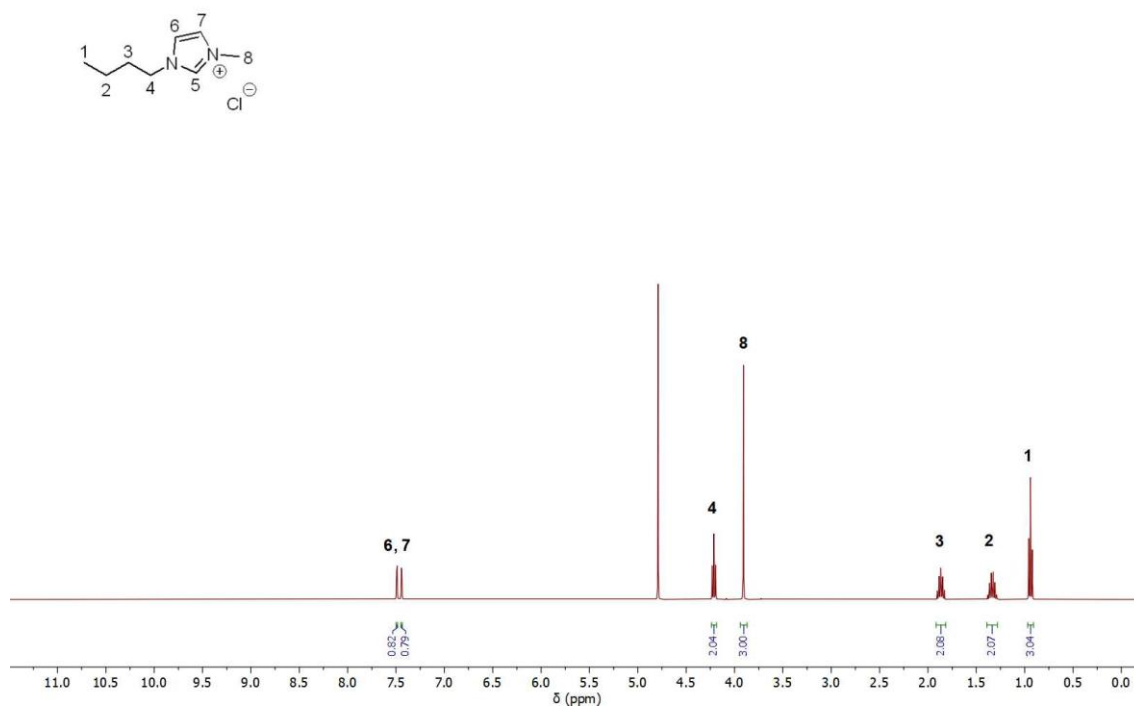
- (25) Alexander R. Elman; Igor E. Davydov; Alexander A. Stepanov. Synthesis of Urea by Ammonolysis of Propylene Carbonate. *J. Chem. Chem. Eng.* **2018**, 12 (1).

## ANNEX

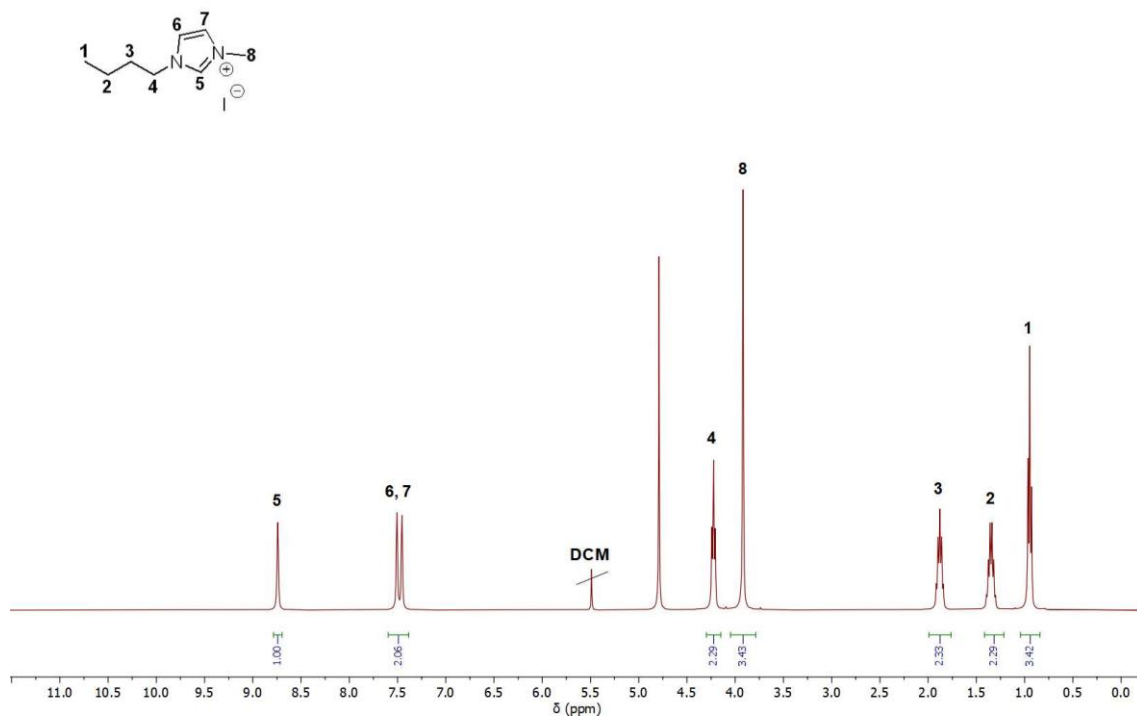
- A.1 Espectres de RMN de  $^1\text{H}$  de líquids iònics basats en cations imidazòlics ...A1
- A.2 Espectres de RMN de  $^1\text{H}$  dels crús de reacció per la quantificació de carbonats cíclics.....A4

### A.1 ESPECTRES DE RMN DE $^1\text{H}$ DE LÍQUIDS IÒNICS BASATS EN CATIONS IMIDAZÒLICS

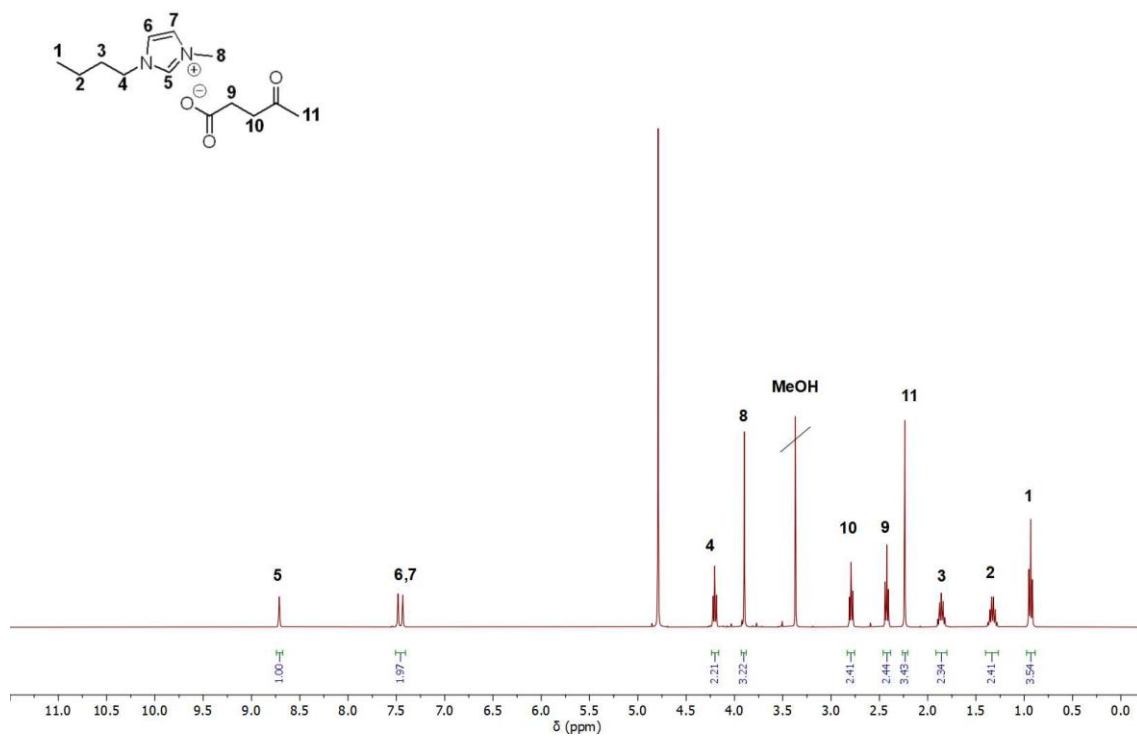
**[BMI] $\cdot$ [Cl] (1)** RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ , 400 MHz).



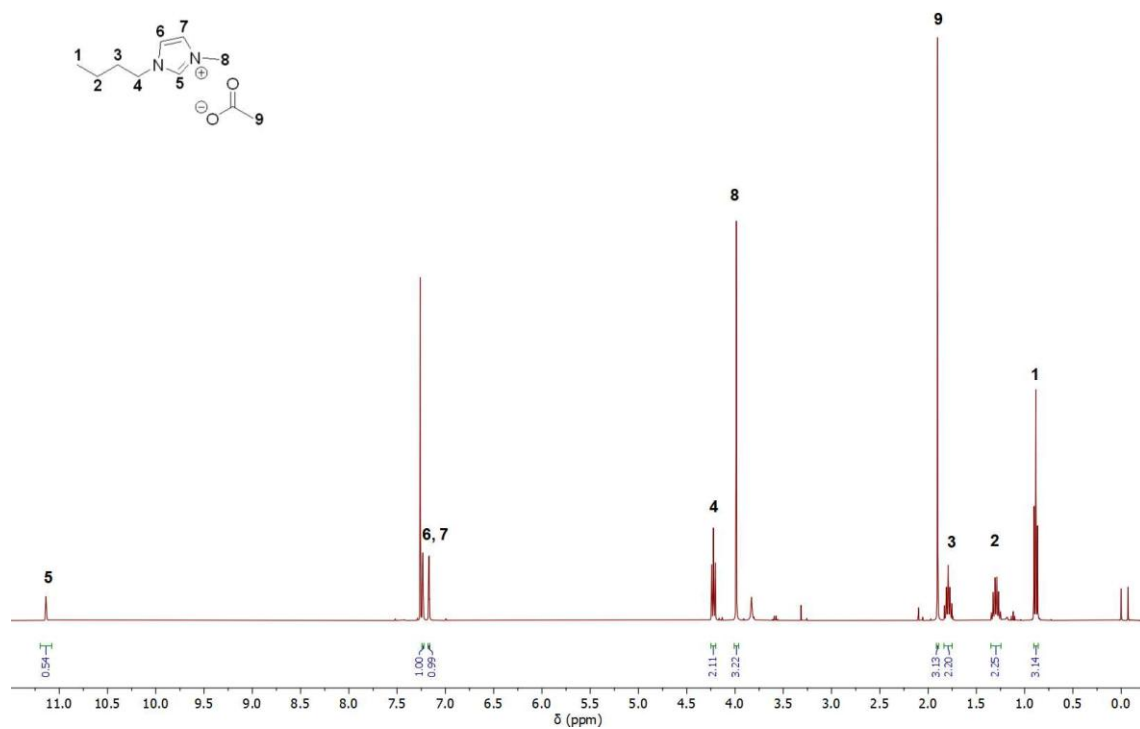
[BMI]<sup>+</sup>[I<sup>-</sup>] (2a) RMN de <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O, 400 MHz) amb traces de DCM.



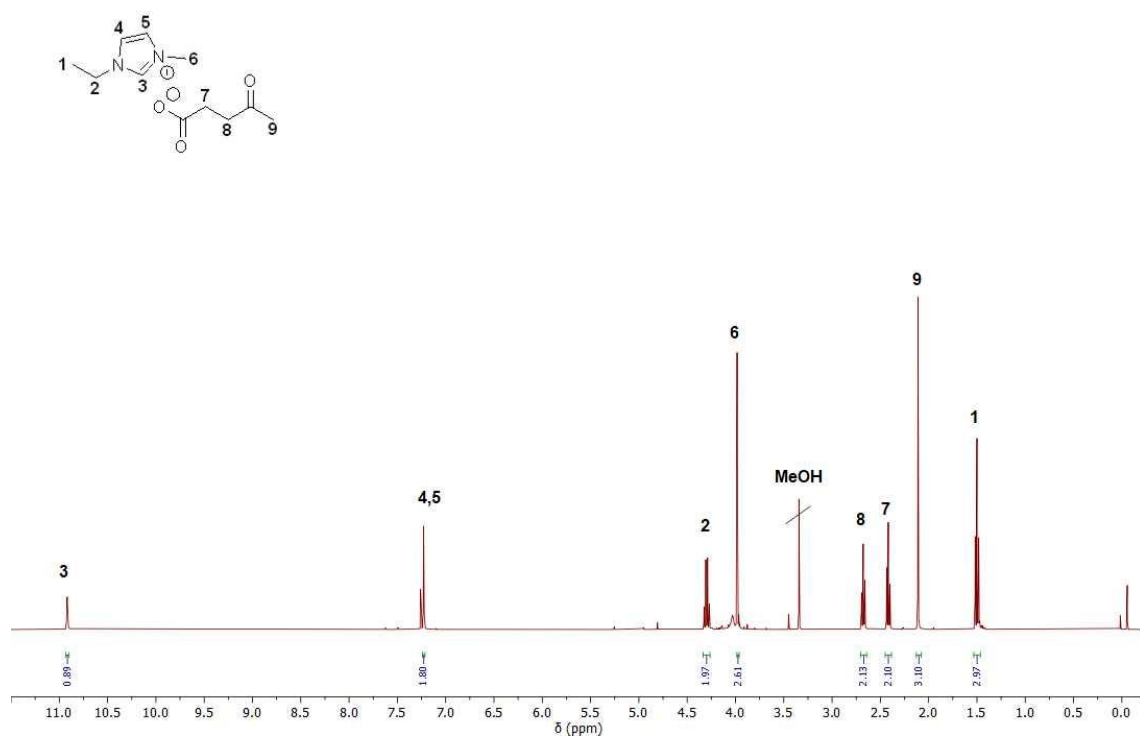
[BMI]<sup>+</sup>[Levu<sup>-</sup>] (2b i 3a) RMN de <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O, 400 MHz) amb traces de MeOH.



[BMI]-[OAc] (2c) RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).



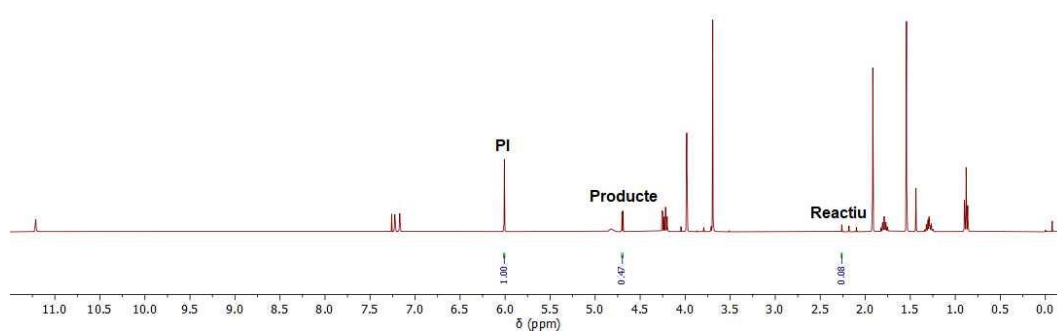
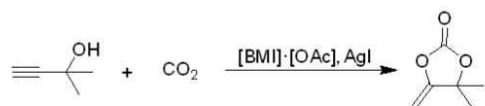
[EMI]-[Levu] (3b) RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz), amb traces de MeOH.



## A.2 ESPECTRES DE RMN DE $^1\text{H}$ DELS CRUS DE REACCIÓ PER LA QUANTIFICACIÓ DE CARBONATS CÍCLICS

RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) del cru de reacció obtingut després d'1 hora de catàlisi.

### 4,4-dimetil-5-metilidè-[1,3]dioxolan-2-ona



RMN de  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) del cru de reacció obtingut després de 2 hores de catàlisi.

### 4-etil-4-metil-5-metilidè-[1,3]dioxolan-2-ona

