

Memoria final

Proyecto: “Reacciones orgánicas y metalorgánicas convencionales realizadas en fluidos comprimidos como medio disolvente.”

Investigador principal: *Leonor Ventosa Rull*

Ayudas a la investigación de la Fundación Domingo Martínez 2001-2002

1. Introducción

El empleo de CO₂ comprimido, puro o mezclado con disolventes orgánicos, como medio de reacción en procesos industriales comporta una mayor protección del medio ambiente ya que no produce residuos líquidos y su utilización no supone un aumento de la polución. A pesar de que el CO₂ favorece el efecto invernadero, su utilización como medio de reacción en procesos de fabricación no supone un aumento de emisiones dañinas a la atmósfera, sino que por el contrario, permite reciclar de manera eficiente el CO₂ residual de otros procesos, como el de combustión. Por otro lado, la utilización de CO₂ comprimido supone un aumento de la seguridad de los procesos y de la protección de la salud de las personas. El CO₂ comprimido no es tóxico, no es cancerígeno, no es mutagénico, no es inflamable y es termodinámicamente estable.

Las propiedades físicas del CO₂ comprimido como su elevada difusividad, su baja viscosidad, y su densidad intermedia entre la de un líquido y un gas, lo hacen particularmente interesante como medio de reacción en procesos industriales. Así por ejemplo, la velocidad de reacción de un proceso determinado es generalmente muy superior cuando este se realiza en CO₂ comprimido que cuando se emplean disolventes convencionales. Este hecho permite diseñar procesos de elevada productividad en reactores de escala relativamente baja.

Todo lo descrito anteriormente, explica que la utilización de CO₂ comprimido, en estado supercrítico o líquido, como disolvente “verde” esté despertando un gran interés tanto a nivel académico como industrial.^[1]

2. Objetivo del trabajo

El objetivo principal del presente trabajo de investigación se definió en un principio en el estudio de la viabilidad de las reacciones de metatesis intramoleculares (Esquema 1), catalizadas por metales de transición, sobre olefinas con aminas secundarias como grupos funcionales, empleando CO₂ comprimido como medio de reacción.^[2] Estas reacciones no son factibles cuando se utilizan disolventes orgánicos convencionales.

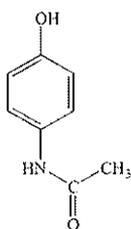


Esquema 1. Reacción de metatesis intramolecular: *Ring Closing Metathesis (RCM)*.

Para alcanzar este objetivo se planteo la siguiente metodología de trabajo:

1. Determinación del comportamiento de solubilidad de las olefinas a estudiar en CO₂ puro a alta presión y en mezclas con disolventes orgánicos de diferente naturaleza, en estado líquido y en estado SC, en un reactor de volumen variable.
2. Una vez encontrado el medio de reacción adecuado, determinación de las condiciones de presión y temperatura a las cuales la densidad del medio de reacción fuese óptima para que la reacción de metatesis se diese de forma intramolecular y no dé forma intermolecular (ver Esquema 3), con la consiguiente obtención de materiales oligoméricos no deseados.

La determinación de solubilidades a alta presión es compleja y requiere un gran dominio de los equipos analíticos empleados. Así pues antes de medir la solubilidad, en CO₂ comprimido puro y en mezclas con disolventes orgánicos, de las olefinas sobre las cuales se realizarían las reacciones de metatesis, se decidió realizar medidas de solubilidad del acetaminofeno (paracetamol) (1) para el cual ya existen descritos en la bibliografía datos de solubilidad en disolventes expandidos con CO₂, que pueden ser utilizados como referencia.



El diferente comportamiento de solubilidad del acetaminofeno que se observó en mezclas “disolvente orgánico-CO₂” de diferente naturaleza y composición, despertó nuestro interés por estudiar a nivel microscópico los fenómenos de solvatación preferencial que ocurren en estas mezclas binarias. Actualmente se encuentran, en la bibliografía, estudios del poder solvatante de los disolventes-expandidos con CO₂ basados en la medida de propiedades macroscópicas (cambios de fase, parámetros termodinámicos, etc..).^[3] Ahora bien el estudio a nivel molecular del comportamiento no-ideal de las disoluciones expandidas con CO₂ es prácticamente inexistente. Así pues, el objetivo del presente proyecto de investigación se reorientó hacia *el estudio a nivel molecular, mediante espectroscopia de infrarrojo, de los fenómenos de solvatación preferencial que ocurren en disoluciones orgánicas expandidas con CO₂.*

Los disolventes expandidos con CO₂, están constituidos por CO₂ subcrítico condensado dentro de un disolvente orgánico. Estos disolventes tienen una capacidad muy superior a la del CO₂ puro para disolver compuestos polares, y permiten la realización de diferentes procesos químicos (p.ej. reacciones) a unas condiciones mucho más suaves y por lo tanto más coste-eficientes que cuando se realizan en CO₂ puro.^[4] En estas mezclas subcríticas, el disolvente orgánico puede estar parcialmente substituido, hasta un 80%, por CO₂. Los disolventes expandidos con CO₂ se pueden utilizar para generar un continuo de medios disolventes, en función de su composición o grado de expansión, ofreciendo infinitas posibilidades en el procesado de materiales (p.ej. en la obtención de micro- y nanopartículas),^[5] así como en procesos de reacción o de separación.^[6]

Hasta la fecha, la mayoría de las investigaciones dedicadas al estudio del poder solvatador de los disolventes expandidos con CO₂ se basan en medidas de propiedades macroscópicas (cambios de fase, parámetros termodinámicos, etc..).^[7] Ahora bien, prácticamente no existen estudios basados en medidas de propiedades microscópicas.

2. Discusión y resultados

“Estudio a nivel molecular de los fenómenos de solvatación preferencial que ocurren en disoluciones orgánicas de acetaminofeno expandidas con CO₂”

Como se ha dicho anteriormente, en el presente proyecto de investigación se ha utilizado la espectroscopia de infrarrojo para explorar, y entender a nivel molecular, el poder solvador de los disolventes expandidos con CO₂. En concreto, se ha estudiado el diferente poder solvador del “etanol expandido con CO₂” (Et-CO₂) y de la “acetona expandida con CO₂” (Ac-CO₂) en el proceso de solubilización del acetoaminofeno.

La espectroscopia vibracional es particularmente útil en este contexto, ya que la vibraciones de las moléculas de soluto y de disolvente son generalmente bastante sensibles a su entorno. Por lo tanto a través del estudio de su espectro podemos detectar la presencia de interacciones específicas entre los grupos funcionales de las moléculas de soluto y las de disolvente, las cuales son responsables del gobierno del comportamiento de solubilidad.

Así pues, en el presente proyecto de investigación se ha utilizado por primera vez la espectroscopia de IR para estudiar interacciones soluto-disolvente en disoluciones expandidas con CO₂.

2.1. Comportamiento de solubilidad del acetaminofeno en “Etanol expandido con CO₂” y en “Acetona expandida con CO₂”.

La determinación de solubilidades a alta presión se realiza generalmente mediante la técnica del “vanishing point” utilizando celdas de volumen variable en las que pueda observarse su interior mediante mirillas transparentes. Durante la realización del presente trabajo, en nuestros laboratorios no disponíamos del equipamiento necesario para poder realizar estas medidas. Así pues se diseñó un procedimiento (ver Parte experimental) para poder realizar medidas de solubilidad a alta presión mediante un método gravimétrico estático.

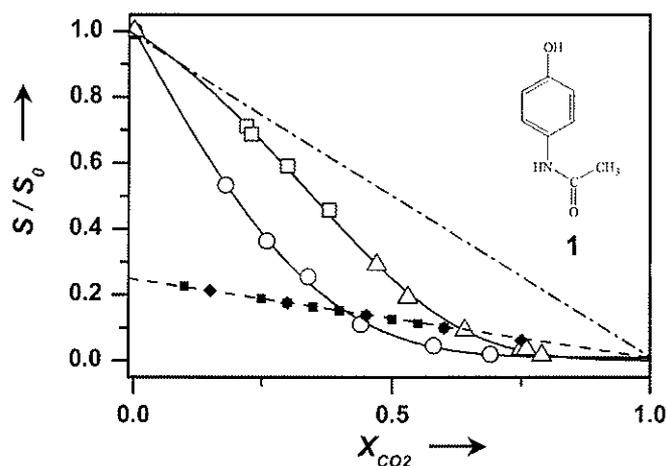


Figura 2.1. Solubilidad del acetaminofeno a 315K y 10MPa, respecto a la solubilidad en el disolvente puro (S_0), en Et-CO₂ (Δ) y en Ac-CO₂ (\square). La línea - · - · - corresponde a la línea de dilución ideal. La línea - - - - corresponde a la línea de trabajo sobre la cual se han realizado las diferentes medidas de mid-IR: (\blacklozenge) acetaminofeno en Et-CO₂, (\blacksquare) acetaminofeno en Ac-CO₂.

En la Figura 2.1., está representada la variación de la solubilidad del acetaminofeno en Et-CO₂ y Ac-CO₂ con la variación del contenido en CO₂ medido como fracción molar, X_{CO_2} , a 10MPa y 315K. La diferencia entre las dos curvas de solubilidad indica que la naturaleza del disolvente expandido con CO₂ influye en gran medida en la solubilidad del acetaminofeno. El aumento de X_{CO_2} causa un descenso de la solubilidad más pronunciado cuando el disolvente expandido es acetona, un disolvente no-dador de puentes de hidrógeno (non-HBD), que cuando es etanol, un disolvente dador de puentes de hidrógeno (HBD). Así pues, en el sistema “1/acetona/CO₂” el CO₂ actúa como anti-solvente desde concentraciones bajas de

CO₂, mientras que en el sistema "1/etanol/CO₂" la curva de solubilidad coincide con la línea de dilución ideal hasta $X_{CO_2} = 0.2$, indicando un comportamiento ideal de co-solubencia del CO₂. Para valores más altos de X_{CO_2} , el carácter anti-solvente del CO₂ se manifiesta de manera más suave que en el sistema "1/acetona/CO₂".

2.2. Análisis, mediante espectroscopia de IR, de las interacciones soluto-disolvente responsable del diferente comportamiento de solubilidad del acetaminofeno en Et-CO₂ y en Ac-CO₂.

La determinación de las interacciones "soluto-disolvente" responsables del diferente comportamiento de solubilidad del acetaminofeno en Et-CO₂ y en Ac-CO₂ se realizó mediante espectroscopia de IR. En las Figuras 2.2. y 2.3. se muestran los espectros de IR desde $\tilde{\nu} = 400$ hasta 3700cm^{-1} de diferentes disoluciones de acetaminofeno en Et-CO₂ y en Ac-CO₂, a 315K y 10MPa, para diferentes concentraciones de CO₂ desde $X_{CO_2}=0$ hasta $X_{CO_2}=0.75$. Tal y como se describe con detalle en la parte experimental, en el presente trabajo, los datos espectroscópicos de IR se han adquirido utilizando una celda óptica de alta presión unida a un espectrofotómetro de absorción de infrarrojo.

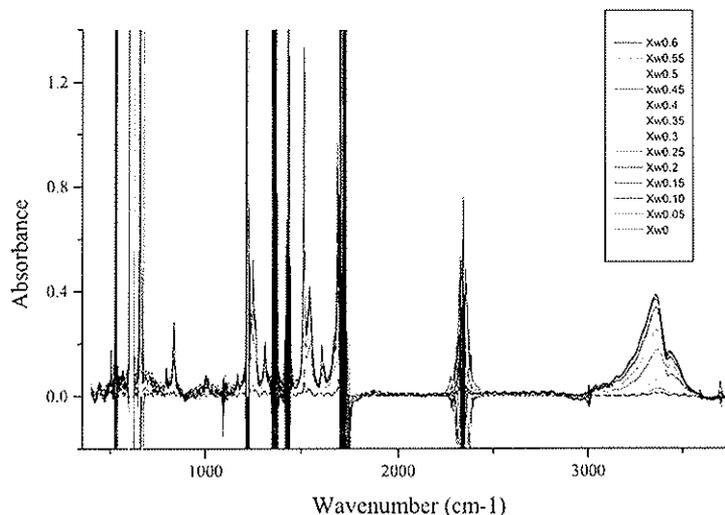


Figura 2.2. Espectros de IR de disoluciones de acetaminofeno en Ac-CO₂ para diferentes valores de X_{CO_2} .

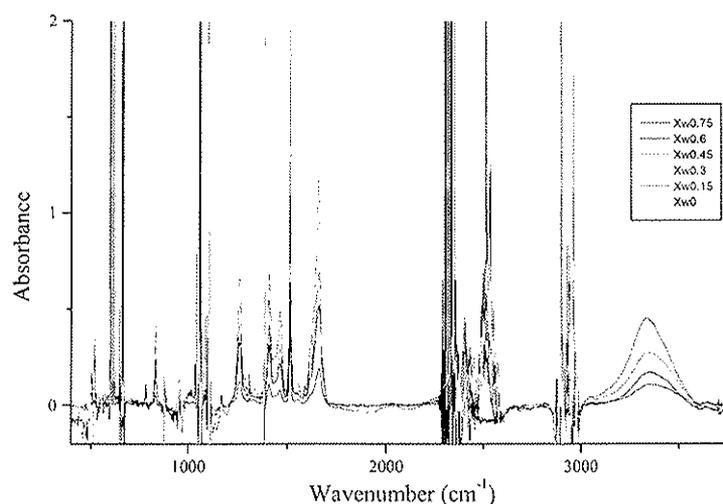


Figura 2.3. Espectros de IR de disoluciones de acetaminofeno en Et-CO₂ para diferentes valores de X_{CO_2} .

En los espectros de IR del acetaminofeno en ambos disolventes expandidos con CO₂, Et-CO₂ y Ac-CO₂, se observó una banda aislada alrededor de $\tilde{\nu} = 1650-1700\text{cm}^{-1}$, la cual se asignó al modo vibracional de tensión ν_{CO} , y dos bandas superpuestas en la región entre 3300 y 3500 cm^{-1} , correspondientes a los modos de vibración de tensión ν_{OH} y ν_{NH} .

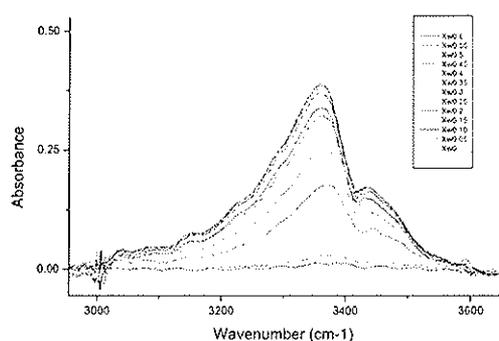


Figure 2.4. Evolución del espectro de IR del acetaminofeno en Ac-CO₂, en la región de los modos de vibración ν_{OH} y ν_{NH} , con la variación de X_{CO_2} .

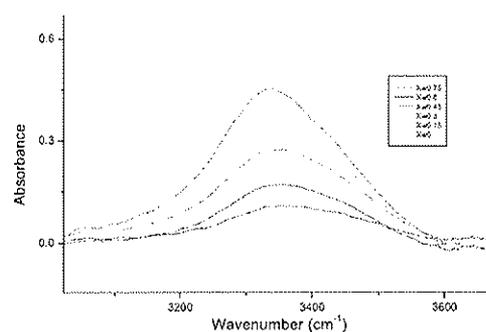


Figure 2.5. Evolución del espectro de IR del acetaminofeno en Et-CO₂, en la región de los modos de vibración ν_{OH} y ν_{NH} , con la variación de X_{CO_2} .

Al observar con detalle estas bandas, se aprecia que en todas ellas la magnitud del desplazamiento de la frecuencia de vibración, $\Delta\tilde{\nu}$, varía con el contenido en CO_2 del medio disolvente. La evolución de $\Delta\tilde{\nu}$ con la variación de X_{CO_2} de las bandas superpuestas ν_{OH} y ν_{NH} no es sensible a la diferente naturaleza del disolvente orgánico (etanol o acetona) (ver Figuras 2.4 y 2.5). Ahora bien, en el caso del modo ν_{CO} , el desplazamiento que sufre la frecuencia de vibración de la banda correspondiente es completamente distinto en el caso del “etanol expandido con CO_2 ” que en el caso de la “acetona expandida con CO_2 ”. El modo vibracional ν_{CO} de **1** es muy sensible a su entorno disolvente, y la posición de la banda de IR correspondiente, suministra información sobre las interacciones soluto-disolvente existentes en la capa de solvatación del soluto.^[8] En las Figuras 2.6 y 2.7 está representada, para los disolventes expandidos Et- CO_2 y Ac- CO_2 , la evolución de la banda de IR correspondiente al modo ν_{CO} del acetaminofeno a medida que aumenta el contenido en CO_2 del disolvente expandido desde $X_{\text{CO}_2}=0$ hasta 0,75 siguiendo la línea de trabajo representada en la Figura 2.1.

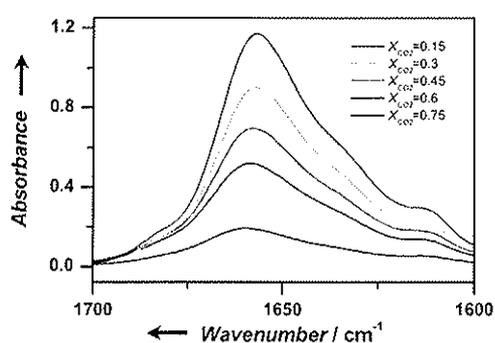


Figure 2.6. Evolución del espectro de IR del acetaminofeno en Et- CO_2 , en la región del modo de vibración ν_{CO} , con la variación de X_{CO_2} .

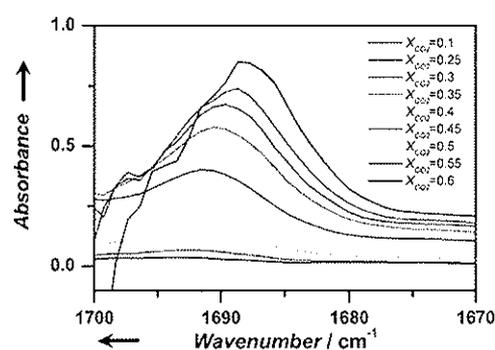


Figure 2.7. Evolución del espectro de IR del acetaminofeno en Ac- CO_2 , en la región del modo de vibración ν_{CO} , con la variación de X_{CO_2} .

En la Figura 2.8 está representado, el desplazamiento experimentado por la banda ν_{CO} ($\Delta\tilde{\nu}_{CO}$) en el sistema "1/etanol/ CO_2 " y en el sistema "1/acetona/ CO_2 ".¹ En ambos casos, se observa una evolución no-lineal de $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ a medida que aumenta el contenido en CO_2 de los disolventes expandidos en CO_2 . Ahora bien, se observó que el desplazamiento de la banda del modo ν_{CO} de **1** es más suave y alcanza valores más bajos cuando en el sistema ternario hay etanol, un disolvente dador de puentes de hidrógeno, que cuando se utiliza acetona, un disolvente no dador de puentes de hidrógeno.

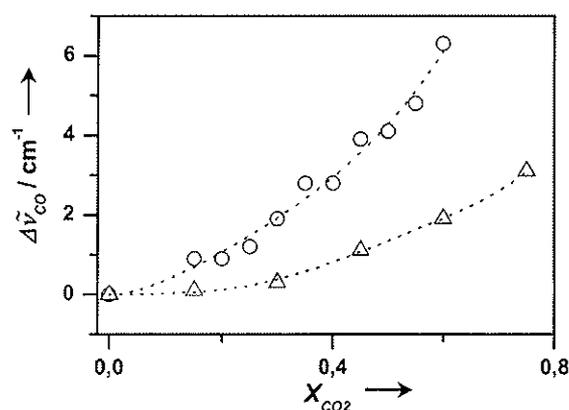


Figura 2.8. Evolución de $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ con el aumento de X_{CO_2} para los disolventes expandidos con CO_2 : "etanol expandido con CO_2 " (Δ), "acetona expandida con CO_2 " (\circ).

Los datos espectroscópicos de IR indican que el aumento de la concentración de CO_2 en el sistema "1/acetona/ CO_2 " produce una perturbación de la región "cibotáctica" de las moléculas de acetaminofeno, más grande y más pronunciada que en el sistema "1/etanol/ CO_2 ".² Este fenómeno molecular explica el mayor carácter anti-solvente que exhibe el CO_2 sobre el primer sistema respecto al segundo. La no-linearidad entre $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ y X_{CO_2} observada para los dos sistemas, indica la existencia de solvatación preferencial de las

¹ $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ corresponde a $\tilde{\nu}_{CO}(X_{CO_2}) - \tilde{\nu}_{CO}(X_{CO_2}=0)$.

² La región cibotáctica es la zona alrededor del soluto donde el orden estructural de las moléculas de disolvente está alterado por la presencia del soluto: C. R. Yonker, J. C. Linehan, J. L. Fulton in *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Chapter 3, (Eds.: P. G. Jessop, W. Leitner), Wiley-VCH, Weinheim, 1999, p. 195.

moléculas de acetaminofeno por moléculas de disolvente orgánico (ver Figura 2.9).^[9]

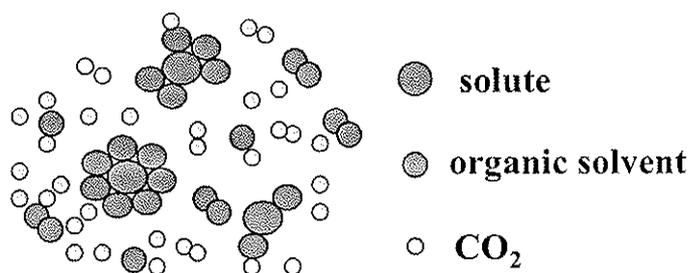


Figura 2.9. Representación cualitativa del fenómeno de solvatación preferencial.

La banda correspondiente al modo ν_{CO} de **1** experimenta, en Et-CO₂, un desplazamiento más suave con el aumento de la concentración de CO₂ que en el caso de Ac-CO₂, y su magnitud es inferior que en el caso de la Ac-CO₂. Estos datos sugieren que en el sistema "1/etanol/CO₂" el fenómeno de solvatación preferencial se da con mayor intensidad que en el caso del sistema "1/acetona/CO₂".

Esta mayor solvatación preferencial que se da en el sistema "1/etanol/CO₂" puede explicar el carácter co-solvente que muestra el CO₂ en este sistema para valores bajos de X_{CO_2} .

2.3. Comparación del comportamiento micro y macroscópico de las disoluciones de acetaminofeno en etanol expandido con CO₂ y en acetona expandida con CO₂.

Para comparar los datos de espectroscopia de IR, que dan información a nivel molecular, con las medidas a nivel macroscópico de comportamiento de fases, se representó, tal y como muestra la Figura 2.10, para ambos sistemas "1/etanol/CO₂" y "1/acetona/CO₂", la energía libre de solvatación del acetaminofeno calculada a partir de la solubilidad ($\Delta G = -RT \ln(S)$) frente al desplazamiento de $\tilde{\nu}_{CO}$ del acetaminofeno, para diferentes valores de X_{CO_2} . En la Figura 2.10 se observa, para ambos disolventes expandidos con CO₂, que la

energía libre de solvatación está linealmente relacionada con el desplazamiento de $\tilde{\nu}_{CO}$ del acetaminofeno.

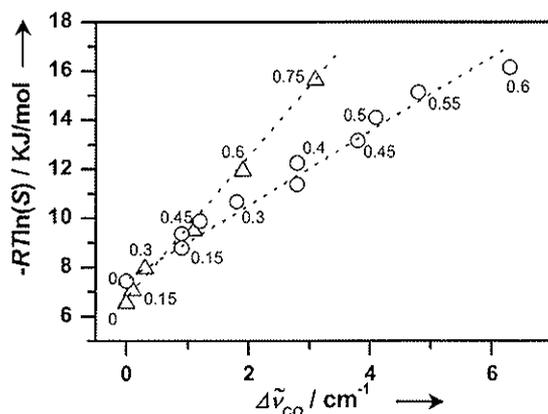


Figura 2.10. Correlación entre la energía libre de solvatación y el desplazamiento $\Delta\tilde{\nu}_{CO}$ en "etanol expandido con CO_2 " (Δ) y en "acetona expandida con CO_2 " (\circ).

Este comportamiento lineal entre frecuencias espectroscópicas y la energía libre de solvatación ha sido observado anteriormente, en otros medios disolventes, por otros autores.^[10] Así pues, los datos representados en la Figura 2.10 muestran que el modo vibracional ν_{CO} de la molécula de acetaminofeno nos permite explorar, a nivel molecular, la sensibilidad de la solubilidad del acetaminofeno en disolventes expandidos con CO_2 .

3. Conclusiones

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación muestran que la espectroscopia de IR a alta presión es un instrumento muy útil para investigar, a nivel microscópico y molecular, fenómenos macroscópicos, como el comportamiento de solubilidad, que se dan en disolventes expandidos con CO_2 .

Como es bien sabido, para controlar y optimizar cualquier proceso a escala de laboratorio o a escala industrial en disolución (reacciones, cristalizaciones, impregnaciones, etc.) es de vital importancia conocer el comportamiento de

fases (p.ej. solubilidades) de los diferentes componentes que participan en dicho proceso a las condiciones de presión y temperatura de trabajo. La determinación de solubilidades en medios disolventes a alta presión, como los disolventes expandidos en CO₂, se realiza normalmente mediante el método del "cloud point". Este método es lento y requiere de equipos sofisticados para su realización. Como se ha demostrado en este trabajo, la espectroscopia de IR a alta presión permite estudiar y predecir, cualitativa y cuantitativamente, y de manera fácil, el efecto que produce la variación de la cantidad de CO₂ en un disolvente expandido con CO₂ respecto al disolvente orgánico puro. Esta información es extremadamente útil para evaluar la viabilidad y eficiencia de procesos realizados en disolventes expandidos en CO₂, como por ejemplo las reacciones orgánicas.

4. **Bibliografía**

- [1] a) E. J. Beckman, *J. Supercrit. Fluids* **2003** (published on the web); b) W. Leitner, *Nature* **2003**, 423, 930; c) L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nature* **1999**, 399, 28; d) J. M. DeSimone, Z. Guan, C. S. Elsbeemd, *Science* **1992**, 257, 945.
- [2] W. Leitner y col. en *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9000
- [3] a) J. C. De la Fuente Badilla, C. J. Peters, J. de Swaan Arons, *J. Supercrit. Fluids* **2000**, 17, 13; b) F. W. Giacobbe, *Fluid Phase Equilib.* **1992**, 72, 277; c) X. Zhang, B. Han, Z. Hou, J. Zhang, Z. Liu, T. Jiang, J. He, H. Li, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5107.
- [4] a) P. M. Gallagher, M. P. Coffey, V. J. Krukonis, N. Kiasutis, *ACS Symp. Ser.* **1989**, 406, 334; b) M. Wei, G. T. Musie, D. H. Busch, B. Subramaniam, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2513.
- [5] a) N. Ventosa, S. Sala, J. Torres, J. Llibre, J. Veciana, *Crystal Growth & Design* **2001**, 1, 299; b) P. M. Gallagher, V. Krukonis, G. D. Botsaris, *AIChE Symp. Ser.* **1991**, 87, 96.
- [6] C. A. Eckert, D. Bush, J. S. Brown, C. L. Liotta, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 4615.
- [7] a) J. C. De la Fuente Badilla, C. J. Peters, J. de Swaan Arons, *J. Supercrit. Fluids* **2000**, 17, 13; b) F. W. Giacobbe, *Fluid Phase Equilib.* **1992**, 72, 277; c) X. Zhang, B. Han, Z. Hou, J. Zhang, Z. Liu, T. Jiang, J. He, H. Li, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 5107.
- [8] a) M. Yamamoto, Y. Iwai, T. Nakajima, Y. Arai, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 3525; b) M. A. Blatchford, P. Raveendran, S. L. Wallen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14818.
- [9] J. F. Brennecke, J. E. Chateauneuf, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 433.
- [10] a) P. R. Wells, *Linear Free-Energy Relationships*. Academic Press, London, **1968**; b) C. Reichardt, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, **1979**.

5. Parte experimental

5.1. Determinación de la solubilidad del acetaminofeno en mezclas “disolvente orgánico/CO₂” mediante un método gravimétrico.

En la Figura 5.1. está esquematizado el equipo empleado para realizar las medidas de solubilidad del acetaminofeno en mezclas “disolvente orgánico/CO₂” a alta presión.

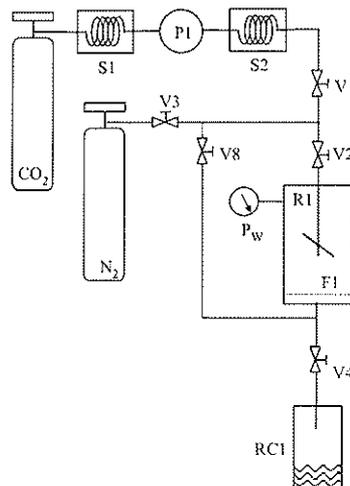


Figura 5.1. Esquema del equipo empleado para la determinación de solubilidades a alta presión. P: bomba; S: intercambiador de calor; V: válvula; F: filtro de 0,2 μ m de tamaño de poro; R: reactor de alta presión de 300ml de capacidad; RC: colector de las aguas de filtración.

Protocolo de operaciones para determinar solubilidades a alta presión:

1. Una mezcla de acetaminofeno, n^0_{ACPH} (moles), y disolvente orgánico, $n_{SOLVENT}$ (moles), con un ratio de supersaturación, β ,³ superior a 1 se introduce en el reactor a alta presión. Mediante un baño recirculante se mantiene la temperatura, T_W , dentro del reactor constante.
2. Sobre la mezcla anterior se adiciona CO₂ hasta alcanzar la presión deseada, P_W . La cantidad de CO₂, n_{CO_2} , introducida en el reactor se

³ $\beta=C/C_s$; C es la concentración de soluto en el sistema, C_s es la concentración de saturación del soluto en el disolvente utilizado.

mide mediante un caudalímetro de tipo Coriolis situado antes de la bomba.

3. El sistema se agita durante una hora para garantizar que se han alcanzado las condiciones de equilibrio y se procede a la filtración de la mezcla ternaria a la presión P_W . Durante la etapa de filtración, la presión dentro del autoclave se mantiene constante a un valor P_W mediante la adición de nitrógeno por la parte superior del reactor.
4. El sólido retenido en el filtro se lava mediante una corriente continua de CO_2 a 6MPa y 315K.
5. La diferencia entre la cantidad de acetaminofeno en disolución introducida inicialmente en el reactor, n_{ACPH}^0 , y la cantidad de sólido recogida en el filtro F1, n_{ACPH}^f , corresponde a la cantidad de acetaminofeno disuelta en el disolvente expandido con CO_2 , a la presión P_W , la temperatura T_W , y con una fracción molar de CO_2 X_W . La solubilidad del acetaminofeno en el disolvente expandido con CO_2 se calcula mediante la ecuación S1:

$$S = \frac{n_{ACPH}^0 - n_{ACPH}^f}{n_{SOLVENT} + n_{CO_2}} \quad (S1)$$

5.2. Medidas espectroscópicas de IR a alta presión.

Las medidas espectroscópicas, sobre disoluciones a alta presión, de este trabajo se han realizado en los laboratorios del Dr. Marcel Besnard del *Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire* (CNRS). Para poder llevar a cabo estas medidas se diseñó y construyó una celda óptica para alta presión, C, mediante dos ventanas de sílice separadas por un espaciador de cobre para fijar el camino óptico. Tal y como se muestra en la Figura 4.2, esta celda está unida a un reactor, R, agitado de alta presión de 6mL, para asegurar una perfecta homogeneidad del sistema “1/disolvente/ CO_2 ” en todo momento. Para garantizar el control de la temperatura del sistema, todo el montaje está recubierto por una resistencia eléctrica conectada a un controlador de temperatura PID. El suministro de CO_2 a la celda se realiza mediante una

bomba manual, PU1, conectada a una botella de CO₂. Toda esta configuración está ensamblada a un Espectrofotómetro de IR Bio-Rad (modelo FTS-60A).

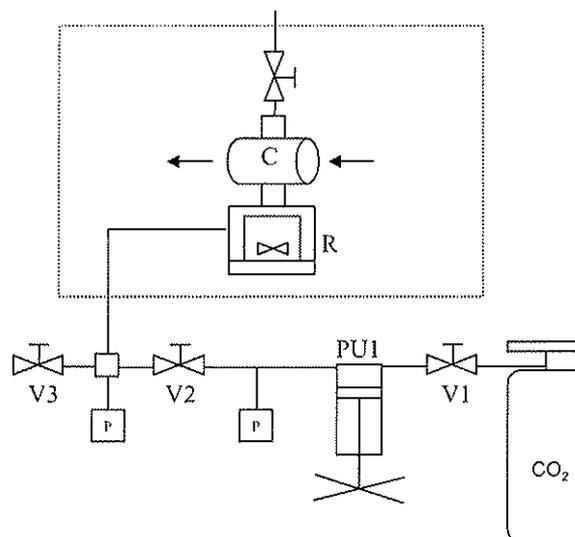


Figura 5.2. Esquema del equipo utilizado para la realización de las medidas espectroscópicas de IR a alta presión.

La resolución de los espectros adquiridos fue de 2cm^{-1} y el número de espectros acumulados fue de 50. El camino óptico que se empleó fue de $90\mu\text{m}$. Para la obtención de los espectros de IR se realizan los dos pasos que se detallan a continuación:

1. Se practica el vacío sobre la celda óptica y el reactor R mediante la conexión de una bomba de vacío a la válvula V3. La cantidad de CO₂ del sistema, X_{CO_2} , se fija mediante la inyección dentro de la celda de una cantidad conocida de disolvente puro o de disolución de acetaminofeno en el disolvente orgánico puro. La temperatura de trabajo, T_w , se selecciona mediante el controlador de temperatura y se pone en marcha la agitación.
2. Se añade lentamente CO₂ a través de la válvula V2 hasta llegar a la presión de trabajo deseada, P_w . La homogeneidad y estabilidad del sistema se controla mediante el registro de espectros consecutivos.

La banda de vibración de tensión del grupo carbonilo del acetaminofeno en un sistema "1/disolvente orgánico/CO₂" con una concentración de CO₂

determinada, X_{CO_2} , se obtuvo mediante la substracción del espectro correspondiente a la mezcla binaria "disolvente orgánico-CO₂", con la misma X_{CO_2} , del espectro correspondiente al sistema ternario. En el caso del "etanol expandido con CO₂" no hay ninguna banda del disolvente orgánico en la región del modo vibracional ν_{CO} del acetaminofeno. Ahora bien, en el caso de la "acetona expandida con CO₂", el modo de vibración de tensión ν_{CO} del acetaminofeno está parcialmente sobrepuesto con el modo ν_{CO} de la acetona. Y por lo tanto es necesaria la substracción de espectros para poder aislar correctamente la banda ν_{CO} del acetaminofeno.

5.3. Compuestos y materiales

El acetaminofeno (pureza 99%) y el etanol (pureza 99,5%) se adquirieron en SIGMA-ALDRICH (Steinheim, Germany). La acetona (pureza 99%) se adquirió en PROLABO (Peypin, France). El CO₂ (pureza 99.9%) lo suministró la empresa Carburos Metálicos S.A. (Barcelona, España). Todos los materiales se emplearon sin realizar ningún tipo de tratamiento previo a su utilización.

6. Publicaciones y comunicaciones en congresos fruto de este trabajo

Los resultados obtenidos durante la realización del presente proyecto de investigación constituyen parte de las siguientes publicaciones científicas:

1. S. Sala, T. Tassaig, N. Ventosa, Y. Danten, M. Besnard, J. Veciana., "Mid-IR investigation of solvent clustering around solutes in CO₂-expanded organic solutions", *Proceedings of 6th International Symposium on Supercritical Fluids*, ISBN 2-905-267-37-02, **2003**, p.1005-1006.
2. S. Sala, T. Tassaig, N. Ventosa, Y. Danten, M. Besnard, J. Veciana., "Molecular Insight, through IR-Spectroscopy, on Solvating Phenomena Occurring in CO₂-Expanded Solutions", *ChemPhysChem* (in press) **2003**.

Nota:*ChemPhysChem* es una de las revistas más importantes en el campo de la Química-Física y tiene un índice de impacto 3,862 según *SCI-Journal Citation Reports (2002)*.

3. S. Sala, T. Tassaig, N. Ventosa, Y. Danten, M. Besnard, J. Veciana, "IR-spectroscopic and computacional study of solvating phenomena in CO₂ expanded solvents" *J.Am. Chem. Soc.* (Enviada a publicación **2003**)

Nota:*J.Am.Chem.Soc* es la segunda revistas más importantes en el campo de la Química Interdisciplinar y tiene un índice de impacto 6,201 según *SCI-Journal Citation Reports (2002)*.

Los resultados de este proyecto de investigación se han presentado en forma de cartel en los siguientes congresos internacionales y nacionales:

1. *6th International Symposium on Supercritical Fluids*, Versailles (Francia), Abril **2003**.
2. *Euroconference: Routes from Local Order to Large-Scale Cooperativity*, Castelvechchio Pascoli (Italia), Septiembre **2003**.
3. *Primera Reunión de Expertos en Tecnologías de Fluidos Comprimidos (red FLUCOMP)*, Madrid (España), Noviembre **2003**.

7. Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a la Fundación Domingo Martínez la concesión de la ayuda económica para poder llevar a cabo el proyecto de investigación que se ha descrito anteriormente.

Este trabajo de investigación ha sido llevado a cabo en el *Laboratori de Materials Orgànics* (LMO) del *Institut de Ciència de Materials de Barcelona* (ICMAB) del CSIC. Así pues quiero agradecer al Prof. Jaume Veciana, responsable del grupo LMO, y al Prof. Carles Miravittles, director del ICMAB, todo el apoyo que me han dado para poder llevar a cabo este proyecto de investigación.

La parte experimental de este trabajo de investigación la ha llevado a cabo Santiago Sala, que está actualmente realizando su tesis doctoral bajo mi dirección. Quiero destacar aquí su implicación y seriedad en el trabajo, que han sido claves para la obtención de los buenos resultados obtenidos.

Tal y como se menciona en la memoria, las medidas espectroscópicas se han ido a realizar en el laboratorio del Dr. Marcel Besnard del *Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire* (CNRS) de Bordeaux (Francia). A él y a todo su grupo les agradezco el esfuerzo que han realizado para comprender los objetivos del presente trabajo, lo cual ha sido fundamental para poder llevar a cabo este proyecto de investigación de carácter interdisciplinar.

Quiero agradecer de manera especial al Sr. Joan Llibre, director de I+D de la empresa S.E. Carburos Metálicos, y a su sucesor el Dr. Xavier Sánchez, el interés y apoyo que han mostrado en este proyecto de investigación en todo momento.

Quiero agradecer, finalmente, el soporte económico recibido de la Comunidad Europea, mediante el cual se ha financiado la estancia de Santiago Sala en *Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire* (CNRS) de Bordeaux (Francia).

Reacciones orgánicas y metalorgánicas convencionales realizadas en fluidos comprimidos como medio disolvente.

Nora Ventosa, *Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC)*

El empleo de CO₂ comprimido, puro o mezclado con disolventes orgánicos, como medio de reacción en procesos industriales comporta una mayor protección del medio ambiente ya que no produce residuos líquidos y su utilización no supone un aumento de la polución. A pesar de que el CO₂ favorece el efecto invernadero, su utilización como medio de reacción en procesos de fabricación no supone un aumento de emisiones dañinas a la atmósfera, sino que por el contrario, permite reciclar de manera eficiente el CO₂ residual de otros procesos, como el de combustión. Por otro lado, la utilización de CO₂ comprimido supone un aumento de la seguridad de los procesos y de la protección de la salud de las personas. El CO₂ comprimido no es tóxico, no es cancerígeno, no es mutagénico, no es inflamable y es termodinámicamente estable.

Los disolventes expandidos con CO₂, están constituidos por CO₂ subcrítico (hasta un 80%) condensado dentro de un disolvente orgánico. Estos disolventes tienen una capacidad muy superior a la del CO₂ puro para disolver compuestos polares, y permiten la realización de reacciones orgánicas y metalorgánicas en condiciones mucho más suaves, y por lo tanto más coste-eficientes, que cuando se realizan en CO₂ puro. Los disolventes expandidos con CO₂ se pueden utilizar para generar un continuo de medios disolventes, en función de su composición o grado de expansión, ofreciendo infinitas posibilidades en procesos de reacción o de separación.

Para controlar y optimizar cualquier reacción orgánica y/o metalorgánica, realizada en disolventes expandidos con CO₂, a escala de laboratorio o a escala industrial, es de vital importancia conocer el comportamiento de fases (p.ej. solubilidades) de los diferentes componentes que participan en dicho proceso a las condiciones de presión y temperatura de trabajo.

En este proyecto de investigación se ha demostrado que la espectroscopia de IR a alta presión permite estudiar y predecir, cualitativa y cuantitativamente, y de manera fácil, la capacidad solvatadora de los disolventes expandidos con CO₂. Esta información es extremadamente útil para evaluar la viabilidad y eficiencia de procesos de reacción realizados en estos nuevos medios disolventes.