

Utilización de dióxido de carbono como fuente sostenible de carbono para la síntesis de carbonatos cíclicos y policarbonatos

José A. Castro-Osma

Resumen: La transformación química de dióxido de carbono en productos químicos de alto valor añadido o en materiales poliméricos de múltiples prestaciones mediante procesos catalíticos eficientes es uno de los mayores retos para las próximas décadas. En este trabajo se ofrece una visión global de la problemática y se invita al lector a considerar el dióxido de carbono como una fuente sostenible de carbono para la síntesis de carbonatos cíclicos y policarbonatos.

Palabras clave: Dióxido de Carbono, Catálisis, Química Sostenible, Carbonatos Cíclicos, Química Organometálica.

Abstract: Chemical fixation of carbon dioxide into high-value added chemical products or versatile polymeric materials through highly efficient catalytic processes is one of the biggest challenges for the next few decades. This work gives us a global vision for a better understanding of the problem, and proposes the use of carbon dioxide as sustainable carbon source for the synthesis of cyclic carbonates and polycarbonates.

Keywords: Carbon Dioxide, Catalysis, Sustainable Chemistry, Cyclic Carbonates, Organometallic Chemistry.

INTRODUCCIÓN

Los recursos fósiles son el recurso natural más empleado para la obtención de energía^[1] y de una amplia variedad de materiales, entre ellos, una diversidad de productos químicos, como por ejemplo los combustibles y las poliolefinas. A pesar de las numerosas ventajas que ofrecen los recursos fósiles, su empleo genera varios inconvenientes muy importantes, como son, el no ser renovables,^[2] la necesidad de la eliminación de los plásticos no biodegradables de alta durabilidad y la liberación de dióxido de carbono a la atmósfera como subproducto de la combustión de los mismos.^[1] El nivel máximo de consumo de los combustibles fósiles se va a alcanzar en los próximos años (Figura 1),^[3] por lo que es necesario desarrollar nuevas tecnologías basadas en recursos energéticos renovables para prevenir el aumento de los niveles de gases contaminantes como el CO₂.

El CO₂ es uno de los principales contaminantes responsables del cambio climático. En los últimos años se está produciendo un aumento de sus emisiones a la atmósfera (Figura 2),^[3] por lo que para disminuirlas actualmente se

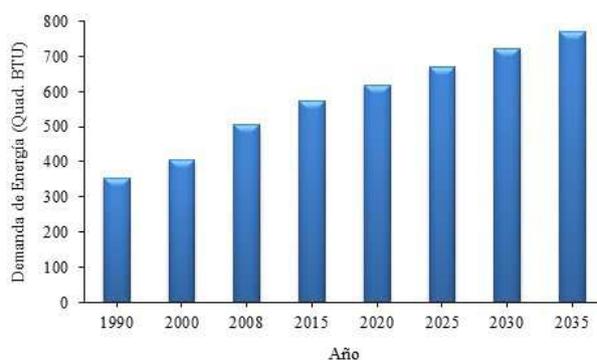


Figura 1. Perspectiva futura de la demanda energética

desarrollan diversos tipos de energías alternativas a los recursos fósiles,^[4] y se diseñan diferentes tipos de sistemas capaces de capturar y almacenar el CO₂, que, aunque son efectivos, requieren mucha energía.^[5]

Su empleo como materia prima en procesos de síntesis de compuestos químicos de alto valor añadido sería una alternativa interesante y complementaria a su captura y almacenamiento. Ello produciría una reducción de las emisiones atmosféricas de CO₂ netas y proporcionaría una materia prima barata y renovable a las industrias químicas.^[6] Sin embargo, actualmente, hay muy pocos procesos químicos que utilicen el dióxido de carbono como materia prima, debido a su baja reactividad. Así, el CO₂ a nivel industrial se ha conseguido activar: 1) con reactivos de partida de alta energía como el hidrógeno, compuestos insaturados o compuestos organometálicos, 2) en la síntesis de moléculas de baja energía, 3) en procesos en



J. A. Castro-Osma

Departamento de Química Inorgánica, Orgánica y Bioquímica
Centro de Innovación en Química Avanzada (ORFEO-CINQA)
Universidad de Castilla-La Mancha
Avda. Camilo José Cela, 10, 13071 Ciudad Real, España
C-e: JoseAntonio.Castro@uclm.es

Recibido: 04/10/2016. Aceptado: 28/11/2016.

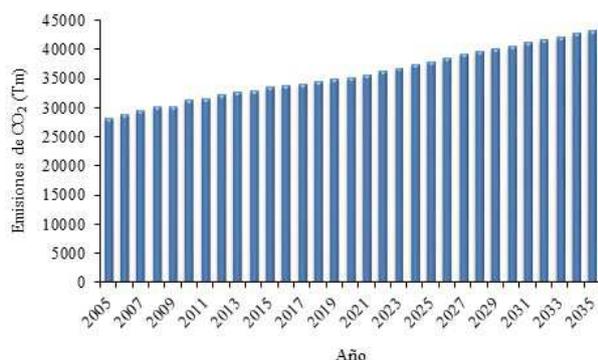
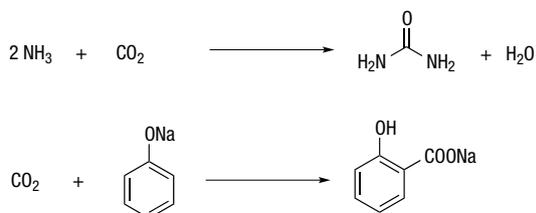


Figura 2. Perspectiva futura de las emisiones anuales de CO₂

lo que se desprende un subproducto fácilmente eliminable, desplazándose el equilibrio hacia la formación de los productos, o 4) en reacciones en las que se emplea una gran cantidad de energía a través del suministro de electricidad o luz.^[7] Teniendo en cuenta lo comentado, en la actualidad, la industria química emplea menos de un 1% de las emisiones totales de CO₂ como materia prima, principalmente para la síntesis de urea y ácido salicílico (Esquema 1).^[7]



Esquema 1. Principales procesos industriales que utilizan CO₂ como materia prima

Uno de los procesos químicos que más interés ha despertado recientemente es la transformación catalítica de CO₂ en moléculas de baja energía, como son los carbonatos. Éstos se pueden clasificar en carbonatos inorgánicos, si presentan un metal, y carbonatos orgánicos, que a su vez se pueden dividir en carbonatos cíclicos (1), carbonatos lineales (2) y policarbonatos (3) (Figura 3).^[6]

La preparación de derivados heterocíclicos y materiales poliméricos mediante procesos catalíticos con excelente economía atómica, constituye en la actualidad un reto de gran interés en los campos de la síntesis orgánica y el diseño de nuevos materiales.^[8,9] En los últimos años se han desarrollado numerosos estudios sobre procesos de síntesis de carbonatos cíclicos^[8] y policarbonatos,^[9] por adición catalítica de CO₂ a heterociclos de geome-

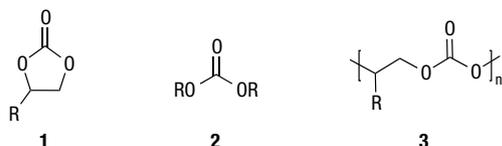
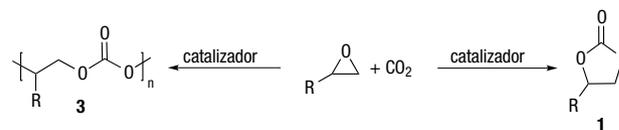


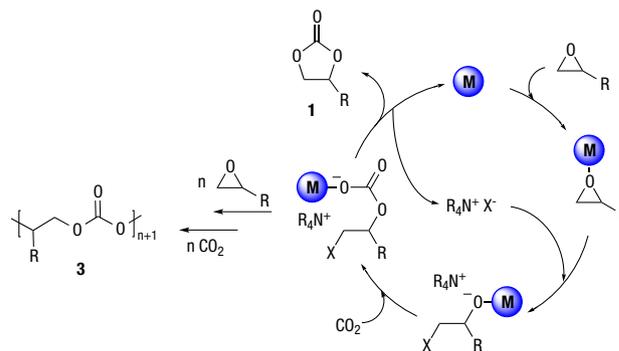
Figura 3. Estructura de los carbonatos orgánicos: cíclicos (1), lineales (2) y policarbonatos (3)



Esquema 2. Síntesis de policarbonatos y carbonatos cíclicos

tría restringida como epóxidos y oxetanos, debido a sus implicaciones para la reducción de las emisiones de CO₂ a la atmósfera y los beneficios económicos asociados. De esta forma, los carbonatos cíclicos y los policarbonatos, que tienen gran importancia comercial, pueden ser obtenidos por reacción entre epóxidos y CO₂ empleando diferentes tipos de complejos organometálicos como catalizadores (Esquema 2).^[8,9]

En general, en el proceso catalítico es necesaria la presencia de una sal de amonio o fosfonio cuaternaria, que suministra un haluro como nucleófilo y actúa como cocatalizador. En estos sistemas catalíticos, el centro metálico actúa como ácido de Lewis activando al epóxido, lo que favorece el ataque nucleofílico del haluro proporcionado por el cocatalizador al epóxido, que provoca la apertura del anillo. A continuación, el CO₂ se inserta en el enlace M-O, generando un carbonato metálico, que puede ciclar generando el carbonato cíclico, o el policarbonato tras sucesivas incorporaciones de un epóxido y CO₂ (Esquema 3).



Esquema 3. Mecanismo general para la síntesis de carbonatos cíclicos o policarbonatos catalizada por complejos organometálicos

Tanto los carbonatos cíclicos como los policarbonatos, se han comercializado con éxito y los más importantes a nivel industrial son el carbonato de etileno (1a), el carbonato de propileno (1b), el policarbonato de propileno (3a) y el policarbonato de ciclohexeno (3b) (Figura 4).^[8,9] Los carbonatos cíclicos son el producto termodinámico de la reacción y tienen numerosas aplicaciones

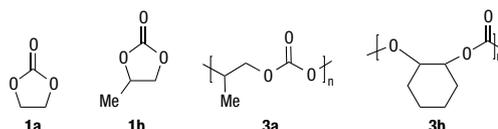


Figura 4. Estructura de los carbonatos orgánicos y policarbonatos más importantes

como electrolitos para baterías de ion litio,^[10] disolventes verdes^[10,11] e intermedios químicos.^[12] Por otra parte, los policarbonatos presentan importantes aplicaciones para la producción de poliuretanos^[13] y para la producción de materiales poliméricos rígidos.^[9,14] Los procesos comentados abren un campo amplio que puede tener unas elevadas repercusiones comerciales y medioambientales para el empleo de este tipo de compuestos químicos.

SÍNTESIS DE CARBONATOS CÍCLICOS

La síntesis de carbonatos cíclicos es un proceso catalítico comercial desde hace más de 50 años^[15] y es actualmente un campo de intensa actividad investigadora debido a los altos valores de temperatura y presión (100-200°C y 20-100 bar) que se necesitan en los procesos comerciales, en los cuales, se utilizan sales de amonio cuaternarias (R_4NX) como catalizadores.^[15,16] Por lo tanto, se hace necesario el desarrollo de nuevos catalizadores eficientes para que la síntesis de carbonatos cíclicos pueda ser llevada a cabo a temperatura ambiente y baja presión de CO_2 , ya que de esta forma se podrá minimizar el coste de la producción a escala industrial. En este sentido, en la última década diferentes grupos de investigación han trabajado activamente en el desarrollo de catalizadores eficientes para este proceso, incluyendo complejos organometálicos, especialmente de Zn(II), Mg(II), Fe(III), Cr(III), Co(III) y Al(III), entre otros metales^[8a,b] y organocatalizadores.^[8c]

Debido al gran interés que existe en este campo en la actualidad, la búsqueda de sistemas catalíticos que combinen una baja o nula toxicidad del metal empleado y coste, que sean válidos para un amplio rango de sustratos y que presenten alta actividad bajo condiciones suaves de reacción continúa siendo un reto importante. Teniendo en cuenta el cumplimiento de estos requisitos, en este apartado, se describirán los catalizadores basados en aluminio, que han mostrado una mayor actividad catalítica en procesos de síntesis de carbonatos cíclicos.^[8]

De entre los compuestos de aluminio, hay que destacar los bimetalicos con ligandos tipo SALEN (4) y tipo ACEN (5) como los mostrados en la Figura 5, desarrollados por el grupo de investigación del profesor North.

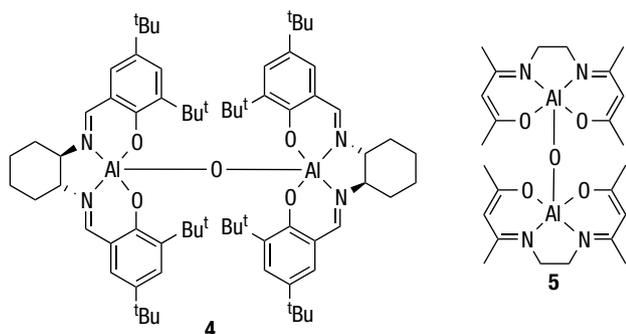
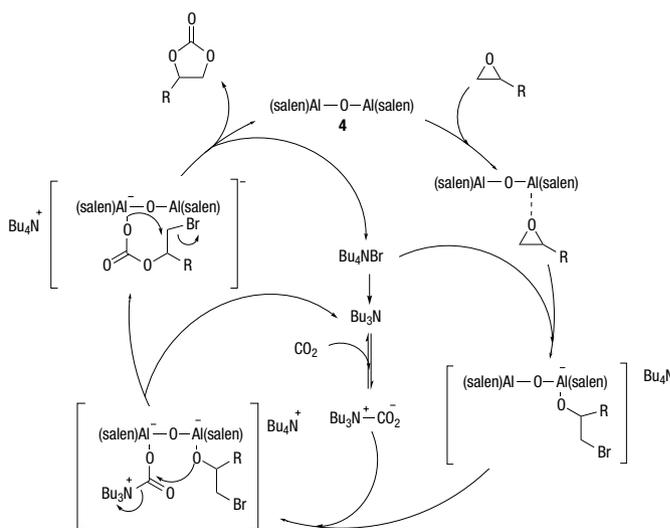


Figura 5. Catalizadores de aluminio activos en la síntesis de carbonatos cíclicos



Esquema 4. Mecanismo propuesto para la síntesis de carbonatos cíclicos con catalizadores bimetalicos de aluminio

Estos complejos de aluminio, son los catalizadores más activos hasta la fecha en la síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos terminales y dióxido de carbono, en combinación con bromuro de tetrabutamonio (Bu_4NBr) como cocatalizador a temperatura ambiente y un bar de presión de CO_2 .^[17] Los estudios mecanísticos de los procesos que utilizan estos catalizadores,^[17b] revelan que el proceso catalítico es de primer orden con respecto a la concentración de catalizador y con respecto a la concentración de epóxido y de segundo orden con respecto a la concentración de la sal de amonio. Así, con base en los datos experimentales se ha propuesto el mecanismo mostrado en el Esquema 4.^[17b]

En un intento por soportar estos catalizadores e integrar el catalizador y el cocatalizador en un único sistema,^[18] se han diseñado catalizadores denominados de *un componente* (6), como el mostrado en la Figura 6. Se debe destacar que estos catalizadores de *un componente* son más activos incrementando la conversión sin añadir Bu_4NBr ,

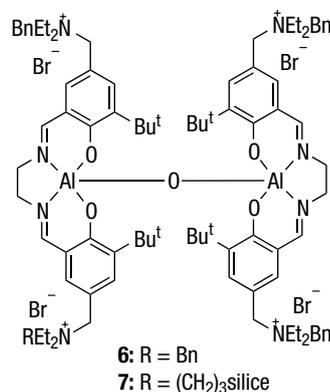


Figura 6. Catalizador de aluminio de un componente (6) y soportado sobre sílice (7)

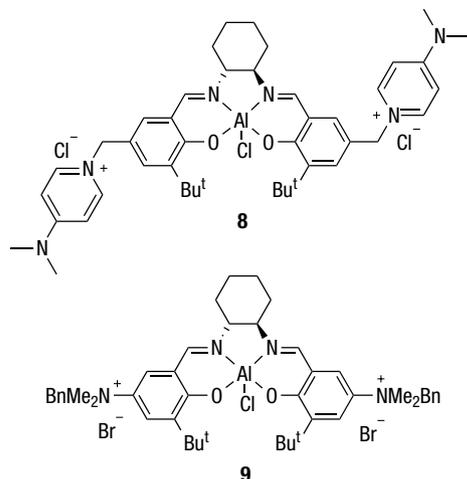
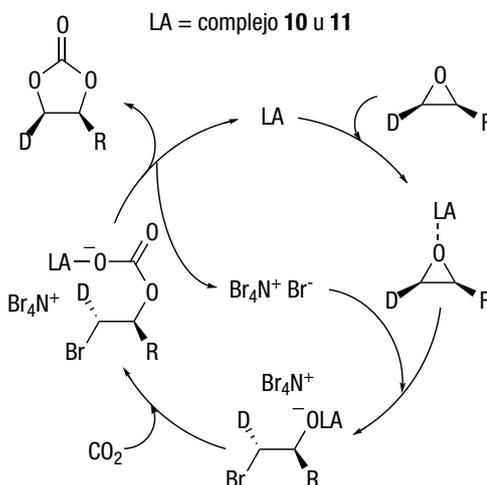


Figura 7. Catalizadores de aluminio de un componente para la síntesis de carbonatos cíclicos



Esquema 5. Mecanismo propuesto para la síntesis de carbonatos cíclicos con catalizadores escorpionato de aluminio

aunque si se añade una cantidad equimolar de Bu_4NBr la conversión aumenta aún más.

Los catalizadores bimetalicos de aluminio de *un componente* se han soportado en diferentes soportes como la sílice (7) (Figura 6). Estos catalizadores pueden ser empleados en reactores de flujo en fase gas para la síntesis de carbonato de etileno y carbonato de propileno,^[19] en procesos que pueden tener gran importancia a nivel industrial.

El catalizador de aluminio de *un componente* (8) mostrado en la Figura 7, es activo en procesos de síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y dióxido de carbono empleando bajas presiones de CO_2 , aunque se requieren temperaturas de 120 °C para conseguir actividades a considerar.^[20] En cambio, el catalizador bifuncional de aluminio (9) es altamente activo en la formación de carbonatos cíclicos a 25 °C y un bar de presión de CO_2 .^[21]

Recientemente, en nuestro grupo de investigación se han sintetizado compuestos bi- y trimetalicos de aluminio soportados con ligandos escorpionato, que han resultado ser activos en la síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y CO_2 , usando Bu_4NBr como cocatalizador (Figura 8).^[22] Cabe destacar que el complejo 10 es activo a temperatura ambiente y 1 bar de presión de CO_2 .^[22b] En general, este catalizador cataliza la síntesis de una gran variedad de carbonatos cíclicos a partir de los correspondientes epóxidos terminales con buenos rendimientos y con una

selectividad hacia la formación del carbonato cíclico mayor del 99 %, lo que demuestra que el sistema catalítico tolera la presencia de diferentes grupos funcionales. Por otra parte, el compuesto 11 cataliza la síntesis de carbonatos cíclicos disustituídos a partir de epóxidos internos, que son sustratos menos reactivos que los epóxidos terminales.^[22c]

La principal diferencia en el mecanismo por el que actúan estos catalizadores y los catalizadores bimetalicos de aluminio tipo SALEN^[17] reside en que las reacciones catalizadas por los complejos escorpionato de aluminio^[22] son de orden uno con respecto a la concentración de Bu_4NBr , indicando que en el mecanismo del proceso catalítico solamente debe estar involucrada una molécula de bromuro de tetrabutilamonio en el paso determinante de la velocidad (Esquema 5). Además, la reacción de los isómeros *cis* y *trans* del óxido de decileno deuterado indicó que la reacción transcurre con retención de la estereoquímica del epóxido, de tal forma que a partir del isómero *cis* del epóxido se obtuvo exclusivamente el isómero *cis* del carbonato cíclico y a partir del isómero *trans* del epóxido, se obtuvo el isómero *trans* del carbonato cíclico. Sobre la base de los resultados experimentales, se propuso el mecanismo que se muestra en el Esquema 5.^[22]

El complejo de aluminio 12, que contiene un ligando trianiónico aminotrifenolato en su esfera de coordinación (Figura 9) es el catalizador de aluminio más activo hasta la fecha, alcanzando valores de TOF de hasta 36000 h^{-1} .^[23]

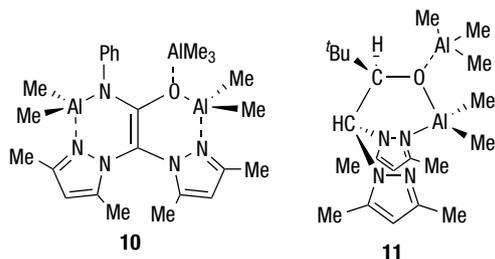


Figura 8. Complejos escorpionato de aluminio activos en la síntesis de carbonatos cíclicos a partir de epóxidos y CO_2

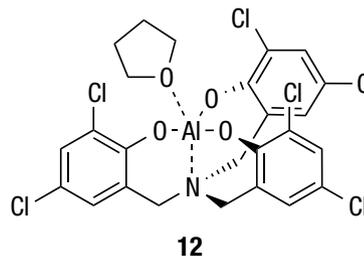
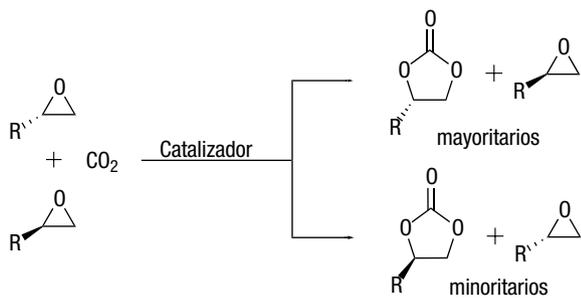


Figura 9. Catalizador de aluminio más activo en la síntesis de carbonatos cíclicos



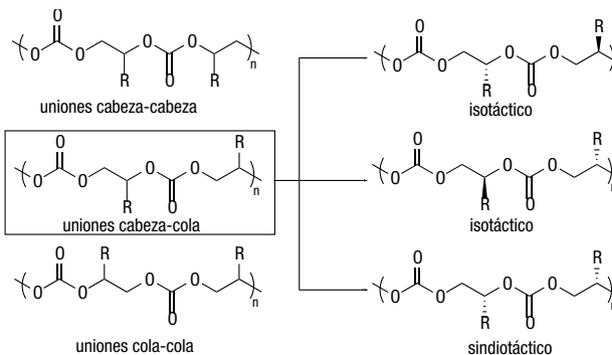
Esquema 6. Resolución cinética de epóxidos para la síntesis de carbonatos cíclicos enantioméricamente enriquecidos

Este catalizador ha sido empleado para la preparación de una gran variedad de carbonatos cíclicos a partir de dióxido de carbono y epóxidos u oxetanos a 70 °C y 10 bar de presión de dióxido de carbono, empleando sales de amonio cuaternarias como cocatalizador.^[23,24]

La preparación de carbonatos cíclicos quirales enantioméricamente enriquecidos es un reto importante en este campo, ya que tienen potenciales aplicaciones como intermediarios químicos y como disolventes quirales. Si se emplea un catalizador quiral enantioméricamente puro, se puede llevar a cabo una resolución cinética, que daría lugar a una mezcla del enantiómero del epóxido que no ha reaccionado y el carbonato cíclico enantioméricamente puro del isómero del epóxido que ha reaccionado (Esquema 6).^[25] Este tipo de metodología sintética ha sido llevado a cabo principalmente con catalizadores quirales de cobalto,^[25] aunque recientemente se han desarrollado catalizadores de aluminio para la resolución cinética de epóxidos.^[26]

SÍNTESIS DE POLICARBONATOS

La síntesis de policarbonatos alifáticos mediante la copolimerización secuencial de CO₂ y epóxidos es conocida desde finales de los años 60.^[27] Así, la producción de copolímeros a partir de CO₂ y óxido de propileno (PO) u óxido de ciclohexeno (CHO) es viable y se comercializa.^[28] Actualmente, las propiedades de los policarbonatos producidos por este procedimiento son diferentes que las de los convencionales, preparados a partir de bis(fenoles) y fosgeno.^[7,29] Sus volúmenes de producción son pequeños, unas pocas miles de toneladas al año,^[9,28] aunque es un sector en expansión. Así, esta reacción está recibiendo una atención especial en los últimos años, porque además de tener la capacidad de sustituir a productos derivados del petróleo, se puede utilizar como sistema de captura y almacenamiento de CO₂.^[30] Por lo tanto, es necesario el desarrollo de catalizadores que controlen la eficiencia de los procesos y mejoren las propiedades físico/químicas de los policarbonatos producidos. Uno de los objetivos más importantes planteados es poder controlar la microestructura del polímero. Por ello, es necesario diseñar catalizadores capaces de incidir en la regio- y estereoselectividad de los procesos catalíticos. Los epóxidos monosustituídos, pueden ser polimerizados con diferentes regioselectividades (Esquema 7), con



Esquema 7. Regio- y estereoselectividad de los procesos de copolimerización de epóxidos terminales y CO₂

los sustituyentes sobre los átomos de carbono alternados (cabeza-cola) o sobre átomos de carbono consecutivos (uniones cabeza-cabeza o cola-cola).

Hasta la fecha, se han descrito diferentes familias de catalizadores basados en complejos metálicos con características de ácidos de Lewis, entre los que destacan los complejos de Zn, Cr y Co.^[9] Para los mismos se propone el mecanismo típico de coordinación e inserción (Esquema 3). Un gran avance en estos procesos catalíticos se produjo con el desarrollo de sistemas catalíticos basados en zinc con ligandos bis-iminato.^[31] Sin embargo, estos catalizadores no presentaban una elevada actividad catalítica. En consecuencia, con el objetivo de aumentar la actividad de los sistemas catalíticos en los procesos de copolimerización, se han desarrollado nuevos catalizadores de cobalto y cromo con ligandos SALEN de tipo (SALEN)M(III) (Figura 10).^[32] En general, con este tipo de complejos, se necesita el empleo de un cocatalizador, que puede ser una base neutra o iónica.^[32] Estos catalizadores permiten alcanzar mejor control, actividad y selectividad en este tipo de reacciones.^[9] Así, en la actualidad existen numerosas familias de complejos de Co y Cr de este tipo que se comportan como excelentes iniciadores para los procesos de síntesis de policarbonatos alifáticos.

La clave para que este tipo de catalizadores sean altamente activos se basa en diseñar ligandos tipo SALEN en los que la sal de amonio cuaternaria esté muy próxima al centro metálico.^[33] Con ello, se produce un elevado aumento en la actividad catalítica en procesos de polimerización de óxido de ciclohexeno a un bar de presión de CO₂, y se obtienen polímeros de elevado peso molecular con una distribución de pesos moleculares estrecha.^[33] Este es

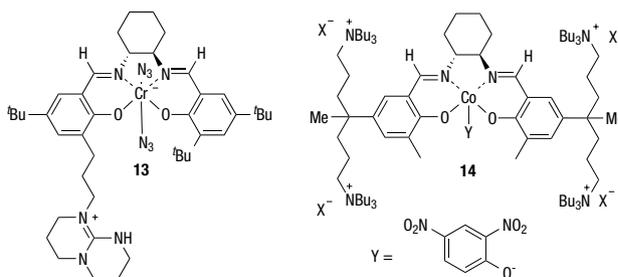


Figura 10. Catalizadores de cobalto y cromo activos en la copolimerización de epóxidos y CO₂

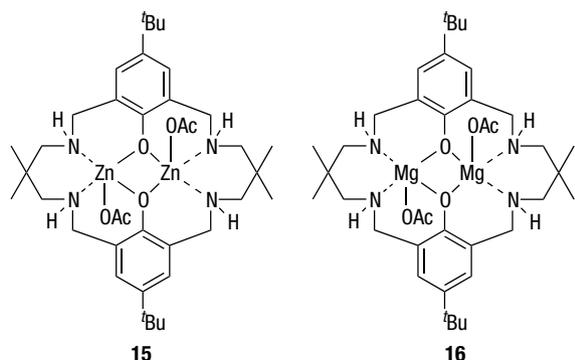
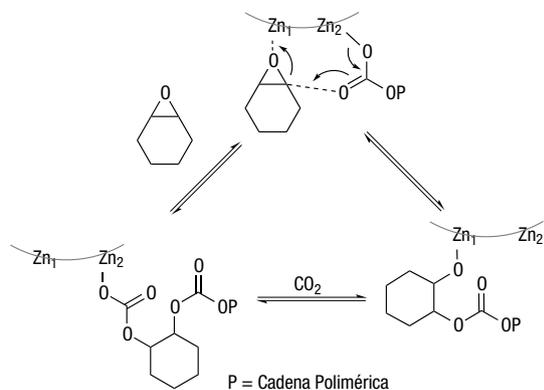


Figura 11. Catalizadores dinucleares para la síntesis de policarbonatos

un hecho de elevada relevancia ya que en general se produciría una disminución en la energía requerida para la reacción si los procesos se llevasen a cabo en condiciones de baja presión de CO₂, haciendo de esta forma que la producción de policarbonatos alifáticos fuera más sostenible y económicamente competitiva.

Teniendo en cuenta el elevado potencial de crecimiento del mercado de policarbonatos, se ha incrementado el interés en el desarrollo de nuevos complejos organometálicos de metales biocompatibles como el zinc y el magnesio que sean activos en procesos de copolimerización de epóxidos y CO₂.^[34] En términos generales, los compuestos derivados de zinc y magnesio son buenos iniciadores en procesos de síntesis de policarbonatos debido a su acidez de Lewis media-alta, lo que les dota de una elevada actividad catalítica en relación a otros metales, con el valor añadido de su biocompatibilidad, factor importante si los polímeros obtenidos son empleados en el campo de la biomedicina.^[35]

En los últimos años, cabe destacar los complejos dinucleares de zinc y magnesio desarrollados recientemente por el grupo de la profesora Williams (Figura 11).^[9,34,36] En estos complejos, los centros metálicos están coordinados a través de un ligando difenolato puente (Figura 11).^[34,36] Estos complejos actúan como catalizadores con una alta actividad catalítica en la copolimerización selectiva de óxido de ciclohexeno y CO₂ a 1 bar de presión de CO₂, en



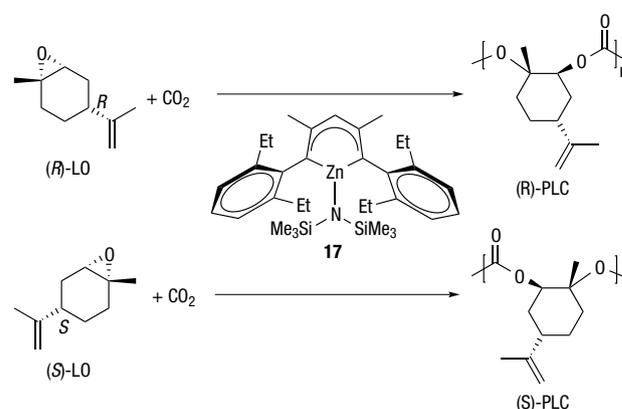
Esquema 8. Mecanismo propuesto para la síntesis de policarbonatos catalizada por complejos dinucleares de Zn

ausencia de cocatalizador, lo que simplifica el proceso de purificación del polímero. Un estudio estructura-actividad realizado, ha demostrado que la estructura del mismo influye de forma decisiva en la actividad del catalizador, obteniendo mayor actividad catalítica cuando el sustituyente en la posición *para* del anillo aromático es un grupo *tert*-butilo (Complejo 15, Figura 11).^[34] Para estos complejos bimetalicos de zinc y magnesio se ha propuesto un camino de reacción bimetalico como el mostrado en el Esquema 8.

SÍNTESIS DE CARBONATOS CÍCLICOS Y POLICARBONATOS DERIVADOS DE LA BIOMASA

En la actualidad, una de las temáticas de investigación más importantes está centrada en la transformación eficiente de materias primas renovables derivadas de la biomasa en productos químicos de alto valor y polímeros biodegradables.^[9c] En este sentido, existe un gran interés en la preparación de epóxidos procedentes de fuentes renovables, y su utilización como producto de partida para la producción de carbonatos cíclicos y policarbonatos a partir de materias primas completamente renovables.^[9c] Los epóxidos derivados de la biomasa se pueden obtener a partir de terpenos,^[37,38] ácidos grasos^[39,40] e hidratos de carbono.^[41,42]

Los terpenos contienen dobles enlaces que se pueden epoxidar para preparar epóxidos procedentes de fuentes renovables. En este sentido, el óxido de limoneno (LO) puede ser preparado por epoxidación del limoneno, que es extraído de frutos cítricos. Así, derivados acetato y amiduro de zinc han sido los primeros complejos que actúan como catalizadores efectivos para la obtención de policarbonato de limoneno (PLC) a partir de óxido de limoneno y CO₂ (Esquema 9).^[37] Cabe destacar que cuando la reacción de copolimerización es catalizada por el complejo amiduro de zinc (17), se produce un proceso de copolimerización regio-, diastereo- y enantioselectivo en el que el catalizador polimeriza preferentemente el diastereoisómero *trans* sobre el *cis* cuando se utiliza el isómero (*S*)-LO como producto de partida. De igual manera, el proceso es estereoselectivo cuando se lleva a cabo la copolimerización del isómero (*R*)-LO y CO₂, polimerizando



Esquema 9. Síntesis estereoselectiva de policarbonato de limoneno

preferentemente el isómero *trans* sobre el *cis*. En ambos casos, los polímeros presentan una estructura amorfa.^[37b] En cambio, se ha conseguido preparar un polímero altamente cristalino mediante cristalización de una mezcla racémica de los enantiómeros (*R*)-PLC y (*S*)-PLC.^[37b,c]

Recientemente, se han empleado complejos de aluminio con ligandos aminofenolato como catalizadores en la síntesis de policarbonato de limoneno.^[38] Estos complejos presentan una excelente actividad y un elevado control de la tacticidad, el peso molecular y la polidispersidad en los procesos de copolimerización de LO y CO₂. Los polímeros obtenidos con estos derivados de aluminio son altamente estereorregulares cuando se utiliza el isómero *cis*-LO. Sin embargo, cuando se utiliza el isómero *trans*-LO o la mezcla de isómeros *cis*- y *trans*-LO se obtienen polímeros con distinto grado de estereorregularidad en el proceso de copolimerización.

Los ácidos grasos insaturados procedentes de aceites vegetales también se pueden epoxidar para la síntesis de carbonatos cíclicos^[39] y policarbonatos.^[40] Es de destacar que mediante esta ruta de síntesis, se puede preparar policarbonato de ciclohexeno a partir de 1,4-ciclohexadieno, que procede de la metátesis de productos derivados de aceites vegetales. Además, estos copolímeros funcionalizados pueden ser modificados posteriormente para la preparación de materiales poliméricos con nuevas microestructuras.

El alcohol furfurílico puede ser preparado a partir de hidratos de carbono mediante un tratamiento ácido, y puede ser utilizado como precursor para la síntesis de furfural glicidil éter por reacción con la epoclorohidrina.^[41] En este sentido, se han obtenido nuevos policarbonatos procedentes de recursos renovables mediante la copolimerización de furfural glicidil éter y CO₂ catalizada por complejos de metales de las denominadas tierras raras. Estos policarbonatos han sido funcionalizados posteriormente mediante reacciones Diels-Alder entre el anillo de furano y la *N*-fenilmaleimida, obteniéndose polímeros que presentan una mayor temperatura de transición vítrea y menor velocidad de degradación que los policarbonatos no funcionalizados.

CONCLUSIONES

El uso indiscriminado de recursos fósiles ha provocado un importante impacto medioambiental en las últimas décadas. Una de las consecuencias ha sido la liberación de dióxido de carbono a la atmósfera, que es el principal responsable del incremento de temperatura que está experimentando actualmente nuestro planeta. Esta contribución ha pretendido destacar la necesidad de aumentar la investigación en el área de la utilización de CO₂ para la síntesis de compuestos químicos de alto valor añadido y polímeros biodegradables. Actualmente, se están realizando importantes avances en diversos campos de investigación que van desde la síntesis de carbonatos orgánicos y metanol, hasta la preparación de policarbonatos. Aún así, queda mucho camino por recorrer y la investigación en este campo debe orientarse hacia el desarrollo de nuevos sistemas catalíti-

cos que presenten alta actividad catalítica en condiciones suaves de reacción de cara a su posterior explotación tecnológica e industrial, y el diseño de nuevos materiales poliméricos con el mayor control posible sobre sus microestructuras y propiedades.

AGRADECIMIENTOS

El autor desea expresar su más sincero agradecimiento a los miembros del grupo de investigación de Química Organometálica y Catálisis Homogénea (QUIMORCA) de la Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas de Ciudad Real, Universidad de Castilla-La Mancha. De modo particular, mi mayor gratitud al Prof. Dr. Antonio Otero Montero y al Dr. Agustín Lara Sánchez, y especialmente al Dr. Juan Fernández Baeza y Dr. Carlos Alonso Moreno. También agradecer al Prof. Michael North por elegirme como colaborador en la prometedora línea de investigación dirigida hacia la utilización de dióxido de carbono. Agradecer por última instancia al Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2014-51912-REDC Programa Redes Consolider y CTQ2014-52899-R) y el apoyo financiero del Plan Propio de la Universidad de Castilla-La Mancha.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] (a) T. M. Lenton, *Clim. Change*, **2006**, *76*, 7; (b) Monthly Energy Review, **2016**, <http://www.eia.gov/totalenergy/data/monthly/#summary>
- [2] Energy Information Administration (Official Energy Statistics from the U. S. Government (<http://www.eia.doe.gov/iea/>)).
- [3] R. W. Bentley, *Energy Policy*, **2002**, *30*, 189.
- [4] British Petroleum BP Statistical Review of World Energy, **2016**.
- [5] (a) M. E. Boot-Handford, J. C. Abanades, E. J. Anthony, M. J. Blunt, S. Brandani, N. Mac Dowell, J. R. Fernandez, M.-C. Ferreri, R. Gross, J. P. Hallett, R. S. Haszeldine, P. Heptonstall, A. Lyngfelt, Z. Makuch, E. Mangano, R. T. J. Porter, M. Pourkashanian, G. T. Rochelle, N. Shah, J. G. Yao, P. S. Fennell, *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*, 130; (b) D. Y. C. Leung, G. Caramanna, M. M. Maroto-Valer, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2014**, *39*, 426; (c) R. M. Cuéllar-Franca, A. Azapagic, *J. CO2 Util.*, **2015**, *9*, 82.
- [6] (a) *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock* (Ed.: M. Aresta), Wiley-VCH, Weinheim, **2010**; (b) *New and Future Developments in Catalysis, Activation of Carbon Dioxide* (Ed.: S. L. Suib), Elsevier B. V., **2013**; (c) *Carbon Dioxide Utilization: Closing the Carbon Cycle* (Ed.: P. Styering), Elsevier B. V., **2014**.
- [7] (a) P. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.*, **1995**, *95*, 259; (b) D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, *153*, 155; (c) H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Gooddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, R. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Rostrup-Nielsen, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen,

- G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 953; (d) T. Sakakura, J. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2365; (e) M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.*, **2007**, 2975; (f) M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 1709.
- [8] (a) C. Martín, G. Fiorani, A. W. Kleij, *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 1353; (b) J. W. Comerford, I. D. V. Ingram, M. North, X. Wu, *Green Chem.*, **2015**, *17*, 1966; (c) G. Fiorani, W. Guo, A. W. Kleij, *Green Chem.*, **2015**, *17*, 1375; (d) H. Büttner, J. Steinbauer, T. Werner, *ChemSusChem*, **2015**, *8*, 2655.
- [9] (a) D. J. Darensbourg, S. J. Wilson, *Green Chem.*, **2012**, *14*, 2665; (b) D. J. Darensbourg, A. D. Yeung, *Polym. Chem.*, **2014**, *5*, 3949; (c) Y. Qin, X. Sheng, S. Liu, G. Ren, X. Wang, F. Wang, *J. CO₂ Util.*, **2015**, *11*, 3; (d) S. Paul, Y. Zhu, C. Romain, R. Brooks, P. K. Saini, C. K. Williams, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 6459
- [10] (a) J. H. Clements, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, *42*, 663; (b) B. Schäffner, F. Schäffner, S. P. Verevkin, A. Börner, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, 4554.
- [11] (a) M. North, F. Pizzato, P. Villuendas, *ChemSusChem*, **2009**, *2*, 862; (b) M. North, M. Omedes-Pujol, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, *50*, 4452; (c) W. Clegg, R. W. Harrington, M. North, F. Pizzato, P. Villuendas, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2010**, *21*, 1262; (d) M. North, P. Villuendas, *Org. Lett.*, **2010**, *12*, 2378; (e) M. North, M. Omedes-Pujol, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2010**, *6*, 1043; (f) C. Beattie, M. North, P. Villuendas, *Molecules*, **2011**, *16*, 3420; (g) M. Morcillo, M. North, P. Villuendas, *Synthesis*, **2011**, 1918; (h) P. Lenden, P. M. Yloja, C. González-Rodríguez, D. A. Entwistle, M. C. Willis, *Green Chem.*, **2011**, *13*, 1980; (i) J. A. Castro-Osma, J. W. Comerford, S. Heath, O. Jones, M. Morcillo, M. North, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 3678.
- [12] (a) S. Fukuoka, M. Kawamura, K. Komiya, M. Tojo, H. Hachiya, K. Hasegawa, M. Aminaka, H. Okamoto, I. Fukawa, S. Konno, *Green Chem.*, **2003**, *5*, 497; (b) C. Beattie, M. North, P. Villuendas, C. Young, *J. Org. Chem.*, **2013**, *78*, 419; (c) A. Khan, L. Yang, J. Xu, L. Y. Jin, Y. J. Zhang, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, *53*, 11257; (d) V. Laserna, G. Fiorani, C. J. Whiteoak, E. Martin, E. C. Escudero-Adán, A. W. Kleij, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, *53*, 10416.
- [13] (a) N. von der Assen, A. Bardow, *Green Chem.*, **2014**, *16*, 3272; (b) N. von der Assen, P. Voll, M. Peters, A. Bardow, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 7982.
- [14] R. Korashvili, B. Noernberg, N. Bornholdt, E. Borchardt, G. A. Luinstra, *Chem. Ing. Tech.*, **2013**, *85*, 437.
- [15] W. J. Peppel, *Ind. Eng. Chem.*, **1958**, *50*, 767.
- [16] (a) W. E. Evans, M. L. Hessm, M. Matusz, E. Van Kruchten, M. G. Andre (Shell International Research), WO2009140318, **2009**; (b) J. G. J. Beckers, E. Van der Heide, G. M. M. Van Kessel, J. P. Lange (Shell International Research), WO2005051939, **2005**; (c) T. M. Nisbet, G. G. Vaporciyan (Shell International Research), WO2008128956, **2008**.
- [17] (a) J. Meléndez, M. North, R. Pasquale, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3323; (b) M. North, R. Pasquale, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 2946; (c) W. Clegg, R. W. Harrington, M. North, R. Pasquale, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 6828; (c) J. A. Castro-Osma, M. North, X. Wu, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2100.
- [18] (a) J. Meléndez, M. North, P. Villuendas, *Chem. Commun.*, **2009**, 2577; (b) J. Meléndez, M. North, P. Villuendas, C. Young, *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 3885.
- [19] (a) I. S. Metcalfe, M. North, R. Pasquale, A. Thursfield, *Energy Environ. Sci.*, **2010**, *3*, 212; (b) M. North, P. Villuendas, *ChemCatChem*, **2012**, *4*, 789.
- [20] D. Tian, B. Liu, Q. Gan, H. Li, D. J. Darensbourg, *ACS Catal.*, **2012**, *2*, 2029.
- [21] Y. A. Rulev, Z. Gugkaeva, V. I. Maleev, M. North, Y. N. Belokon, *Beilstein J. Org. Chem.*, **2015**, *11*, 1614.
- [22] (a) J. A. Castro-Osma, A. Lara-Sánchez, M. North, A. Otero, P. Villuendas, *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, *2*, 1021; (b) J. A. Castro-Osma, C. Alonso-Moreno, A. Lara-Sánchez, J. Martínez, M. North, A. Otero, *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, *4*, 1674; (c) J. Martínez, J. A. Castro-Osma, A. Earlam, C. Alonso-Moreno, A. Otero, A. Lara-Sánchez, M. North, A. Rodríguez-Diéguez, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 9850.
- [23] (a) C. J. Whiteoak, N. Kielland, V. Laserna, E. C. Escudero-Adán, E. Martin, A. W. Kleij, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 1228; (b) C. J. Whiteoak, N. Kielland, V. Laserna, F. Castro-Gómez, E. Martin, E. C. Escudero-Adán, C. Bo, A. W. Kleij, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 2264; (c) J. Rintjema, R. Epping, G. Fiorani, E. Martín, E. C. Escudero-Adán, A. W. Kleij, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 3972.
- [24] G. Fiorani, M. Stuck, C. Martín, M. M. Belmonte, E. Martin, E. C. Escudero-Adán, A. W. Kleij, *ChemSusChem*, **2016**, *9*, 1304.
- [25] (a) N. Kielland, C. J. Whiteoak, A. W. Kleij, *Adv. Synth. Catal.*, **2013**, *355*, 2115; (b) X. Wu, J. Castro-Osma, M. North, *Symmetry*, **2016**, *8*, 4.
- [26] M. North, S. C. Z. Quek, N. E. Pridmore, A. C. Whitwood, X. Wu, *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 3398.
- [27] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.*, **1969**, *7*, 287.
- [28] (a) Novomer: Carbon Dioxide, <http://www.novomer.com/?action=CO2>; (b) Empower Materials: Home, www.empowermaterials.com; (c) M.-A. Ok, M. Jeon, *Properties of poly(propylene carbonate) produced via SK Energy's Greenpol™ Technology*, ANTEC 2011 [Proceedings], Society of Plastics Engineers; (d) Eonic Technologies: Home, <http://www.eonic-technologies.com/>
- [29] (a) F. Shi, Y. Deng, T. SiMa, J. Peng, Y. Gu, B. Qiao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 3257; (b) D. Ballivet-Tkatchenko, S. Camy, J. S. Condoret, *Environmental Chemistry*, Springer, **2005**, 541.
- [30] M. Mikkelsen, M. Jorgensen, F. C. Krebs, *Energy Environ. Sci.*, **2010**, *3*, 43.
- [31] (a) M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 11018; (b) M. Cheng, D. R. Moore, J. J. Reczek, B. M. Chamberlain, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 8738.
- [32] (a) E. K. Noh, S. J. Na, S. S. S.-W. Kim, B. Y. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 8082; (b) S. S. J. K. Min, J. E. Seong, S. J. Na, B. Y. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 7306; (c) D. J. Darensbourg, R. R. Poland, A. L. Strickland, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2012**, *50*, 127; (d) D. J. Darensbourg, S. J. Kyran, *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 5421.
- [33] X. B. Lu, L. Shi, Y. M. Wang, R. Zhang, Y. J. Zhang, X. J. Peng, Z. C. Zhang, B. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 1664.
- [34] (a) M. R. Kember, P. D. Knight, P. T. R. Reung, C. K. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2009**, *48*, 931; (b) M. R. Kember, A. J. P. White, C. K. Williams, *Inorg. Chem.*, **2009**, *48*, 9535;

- (c) F. Jutz, A. Buchard, M. R. Kember, S. B. Fredriksen, C. K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 17395; (d) Y.-Z. Hua, L.-J. Lu, P.-J. Huang, D.-H. Wei, M.-S. Tang, M.-C. Wang, J.-B. Chang, *Chem. Eur. J.*, **2014**, *20*, 12394; (e) W. C. Ellis, Y. Jung, M. Mulzer, R. Di Girolamo, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 4004; (f) A. K. Diallo, E. Kirillov, M. Slawinski, J.-M. Brusson, S. M. Guillaume, J.-F. Carpentier, *Polym. Chem.*, **2015**, *6*, 1961; (g) F. Auriemma, C. De Rosa, M. R. Di Caprio, R. Di Girolamo, W. C. Ellis, G. W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2015**, *54*, 1215.
- ^[35] (a) W. W. K. Koo, R. C. Tsang, *J. Am. Coll. Nutr.*, **1991**, *10*, 474; (b) J. R. Turnlund, A. A. Betschart, M. Liebman, M. J. Kretsch, H. E. Sauberlich, *Am. J. Clin. Nutr.*, **1992**, *56*, 905; (c) R. J. Wood, P. M. Suter, R. M. Russell, *Am. J. Clin. Nutr.*, **1995**, *62*, 493; (d) K. E. Appel, *Drug Metab. Rev.*, **2004**, *36*, 763; (e) T. Nakanishi, *J. Health Sci.*, **2007**, *53*, 1.
- ^[36] (a) A. Buchard, M. R. Kember, K. G. Sandeman, C. K. Williams, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 212; (b) M. R. Kember, F. Jutz, A. Buchard, A. J. P. White, C. K. Williams, *Chem. Sci.*, **2012**, *3*, 1245; (c) M. R. Kember, C. K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 15676.
- ^[37] (a) C. M. Byrne, S. D. Allen, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 11404; (b) F. Auriemma, C. De Rosa, M. R. Di Caprio, R. Di Girolamo, W. C. Ellis, G. W. Coates, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2015**, *54*, 1215; (c) F. Auriemma, C. De Rosa, M. R. Di Caprio, R. Di Girolamo, G. W. Coates, *Macromolecules*, **2015**, *48*, 2534; (d) C. Li, R. J. Sablong, C. E. Koning, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 11572.
- ^[38] (a) L. Peña Carrodeguas, J. González-Fabra, F. Castro-Gómez, C. Bo, A. W. Kleij, *Chem. Eur. J.*, **2015**, *21*, 6115; (b) C. Martín, A. W. Kleij, *Macromolecules*, **2016**, *49*, 6285.
- ^[39] (a) M. Alves, B. Grignard, S. Gennen, C. Detrembleur, C. Jerome, T. Tassaing, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 53629; (b) N. Narra, B. N. P. Rachapudi, S. P. B. Vemulapalli, P. V. Korlipara, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 25703.
- ^[40] (a) D. J. Darensbourg, W.-C. Chung, C. J. Arp, F.-T. Tsai, S. J. Kyran, *Macromolecules*, **2014**, *47*, 7347; (b) M. Winkler, C. Romain, M. A. R. Meier, C. K. Williams, *Green Chem.*, **2015**, *17*, 300.
- ^[41] Y. Hu, L. Qiao, Y. Qin, X. Zhao, X. Chen, X. Wang, F. Wang, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 9251.
- ^[42] G. L. Gregory, L. M. Jenisch, B. Charles, G. Kociok-Köhn, A. Buchard, *Macromolecules*, **2016**, *49*, 7165.

