



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale in Chimica

(ORDINAMENTO EX. D.M. 270/2004)

Tesi di Laurea Magistrale

—

Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Reazioni di cicloaddizione di CO₂ ad epossidi con liquidi ionici catalitici

Relatore

Ch. Prof. Maurizio Selva

Correlatore

Dott. Alvise Perosa

Laureando

Manuele Galvan

Matricola 815524

Anno Accademico

2011/2012

SOMMARIO

INDICE DELLE ABBREVIAZIONI	IV
1 INTRODUZIONE	2
1.1 I carbonati organici	2
1.1.1 I carbonati ciclici.....	6
1.2 La CO ₂ come reagente: vantaggi e limiti.....	8
1.3 Reazioni di inserzione di CO ₂ in epossidi (cicloaddizioni di CO ₂)	10
1.3.1 I catalizzatori di cicloaddizione	11
Alogenuri metallici.	11
Basi organiche.	12
Ossidi di metalli, zeoliti, titanosilicati, smectiti.....	13
Attivazione elettrochimica.....	13
Complessi metallici.	13
Liquidi ionici.	15
1.3.1.1 I liquidi ionici e la cicloaddizione di CO ₂ in epossidi.....	15
1.3.1.1.1 Sali di fosfonio “carbonato” come liquidi ionici catalitici	18
2 SCOPO E SOMMARIO	24
3 RISULTATI	27
3.1 Cicloaddizione di CO ₂ : scelta degli epossidi.....	27
3.2 Sintesi di liquidi ionici a base di triottilmetilfosfonio [P _{8,8,8,1}].....	29
3.3 Liquidi ionici [P _{8,8,8,1}][A] come catalizzatori di cicloaddizione di CO ₂	30
3.3.1 [P _{8,8,8,1}][MeOCO ₂]: influenza della temperatura	30
3.3.2 Influenza del catalizzatore.	32
3.3.3 [P _{8,8,8,1}][AcO] come catalizzatore	34
3.3.3.1 Influenza della pressione	34
3.3.3.2 Influenza della quantità di catalizzatore	35
3.3.3.3 Influenza dell’acqua.	33
3.4 Stabilità del [P _{8,8,8,1}][OAc].....	36

3.4.1	Spettroscopia ^1H NMR	36
3.4.2	Spettroscopia ^{13}C NMR	39
3.4.1	Spettroscopia ^{31}P NMR.....	41
3.4.2	La formazione di fosfinossidi	43
3.5	Sintesi di nuovi liquidi ionici acetato	45
3.5.1.1	Sintesi via argento acetato (AgAcO).....	45
3.5.1.2	Sintesi via piombo acetato $\text{Pb}(\text{OAc})_2$	46
3.5.1.3	Sintesi via tetrabuttilfosfonio idrossido ($[\text{P}_{4,4,4,4}][\text{OH}]$).	48
3.5.2	$[\text{P}_{4,4,4,4}][\text{AcO}]$ nella cicloaddizione di CO_2 a SO: confronto con altri IL catalizzatori	49
3.5.2.1	La trasformazione dei fosfonio acetato in fosfinossidi	50
4	DISCUSSIONE.....	54
4.1	Catalizzatori <i>metal- and halide-free</i> per la cicloaddizione di CO_2 ad epossidi	54
	Aspetti generali.....	54
	Le prestazioni catalitiche.	54
	I meccanismi di trasformazione dei sali di fosfonio carbossilato (o simili).	56
	La catalisi della cicloaddizione di CO_2 ad epossidi.	58
	Conclusioni.....	59
5	PARTE SPERIMENTALE	62
5.1	Reagenti impiegati	62
5.2	Sintesi di liquidi ionici a base di triottilmetilfosfonio.....	63
5.2.1	Procedura generale.....	63
5.2.2	Preparazione del $[\text{P}_{8,8,8,1}]\text{Br}$	63
5.2.3	Preparazione del $[\text{P}_{8,8,8,1}]\text{ANT}$	64
5.2.4	Preparazione del $[\text{P}_{8,8,8,1}]\text{TOS}$	64
5.2.5	Preparazione del $[\text{P}_{8,8,8,1}]\text{BZ}$	64
5.2.6	Preparazione del $[\text{P}_{8,8,8,1}]\text{NBZ}$	64
5.2.7	Preparazione del $[\text{P}_{8,8,8,1}]\text{PT}$	64
5.2.8	Preparazione del $[\text{P}_{8,8,8,1}]\text{TFA}$	65
5.2.9	Preparazione del $[\text{P}_{8,8,8,1}]\text{OAc}$	65
5.3	Studio della reattività dei liquidi ionici sintetizzati.....	65

5.3.1	Procedura generale.....	65
5.3.2	Pressione.....	66
5.3.3	Influenza dell'acqua.....	66
5.4	Sintesi di nuovi liquidi ionici a base di acetato.....	67
5.4.1	Sintesi con l'AgOAc.....	67
5.4.2	Sintesi con il Pb(OAc) ₂	67
5.4.3	Sintesi con tetrabuttilfosfonio idrossido.....	68
5.4.4	Determinazione dei Bromuri per via argentometrica.....	68
5.4.5	Determinazione dei Bromuri per via potenziometrica.....	69
5.4.6	Studio della reattività di liquidi ionici a base di acetato al variare del catione.....	70
5.4.7	Test di decomposizione.....	70
6	APPENDICE.....	72
7	BIBLIOGRAFIA.....	81

INDICE DELLE ABBREVIAZIONI

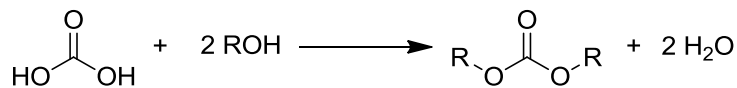
[P _{8,8,8,1}]	triottilmetilfosfonio	HETEA	(2-idrossietil)trietyl ammonio
ABS	acrilonitrile-butadiene-stirene	IO	ibridizzazioneossigeno
Acac	acetilacetato	MC	metilcarbonato
AL	angolo di legame	MC	metilcarbonato
ANT	antranilato	MLN	malononitrile
BC	bicarbonato	MP	<i>meltingpoint</i>
BP	<i>boilingpoint</i>	MW	<i>molecularweight</i>
BPA	bisfenolo A	NBZ	nitrobenzoato
BPA-PC	bisfenolo A policarbonato	OAc	acetate
BPC	bisfenolo C	P	fosfato
BuC	butilene carbonato	PC	propilene carbonato
BZ	benzoato	PMCC	<i>Pensky-Martens closed cup test</i>
CC	carbonato ciclico	PT	p-toluico
CCS	<i>carbon dioxide capture and storage</i>	Py	piridina
dba	dibenzilidenacetone	SO	stirene ossido
DEC	dietil carbonato	TBBPA	tetrabromobisfenolo A
DMC	dimetilcarbonato	TBP	tetrabuttilfosfonio
DMF	dimetilformammide	TFA	trifloroacetato
DPC	difenil carbonato	TMBPA	Tetrametilbisfenolo A
EC	etilene carbonato	TOMP	triottilmetilfosfonio
FEC	fenil etilene carbonato	TOP	triottilfosfina
GC	glicerolo carbonato	TOS	tosilato
GC-MS	gaschromatography mass spectrometry		
GM	geometria molecolare		
HEMIm	1-(2-idrossietil)-3-metil imidazolio		
HETBA	(2-idrossietil)tributil ammonio		

INTRODUZIONE

1 INTRODUZIONE

1.1 I carbonati organici

I carbonati organici (ROCOOR) sono composti di grande interesse principalmente impiegati quali intermedi, solventi ed additivi in settori molto diversi che spaziano dall'industria farmaceutica¹⁻² a quella dei polimeri per materiali ad elevate prestazioni ottico-meccaniche³ e per prodotti di interesse biomedicale (protesi e sistemi per il *drug delivery*),⁴⁻⁸ all'industria dei lubrificanti⁹⁻¹⁰ e dei carburanti,¹¹ ad altre applicazioni speciali per elettronica nella produzione di condensatori e batterie,¹² e fotoresistenze,¹³ ecc. In campo più prettamente sintetico, i carbonati organici vengono invece utilizzati come gruppi protettori per gli alcoli, come agenti alchilanti alternativi a dialchil-solfati e alchilalogenuri,¹⁴ e come giunti per sistemi cromatofori nella preparazione di coloranti.¹⁵⁻



Schema 1.1. Carbonati organici

Formalmente possono essere considerati come i derivati dell'esterificazione dell'acido carbonico, H₂CO₃, con alcoli (schema 1.1).

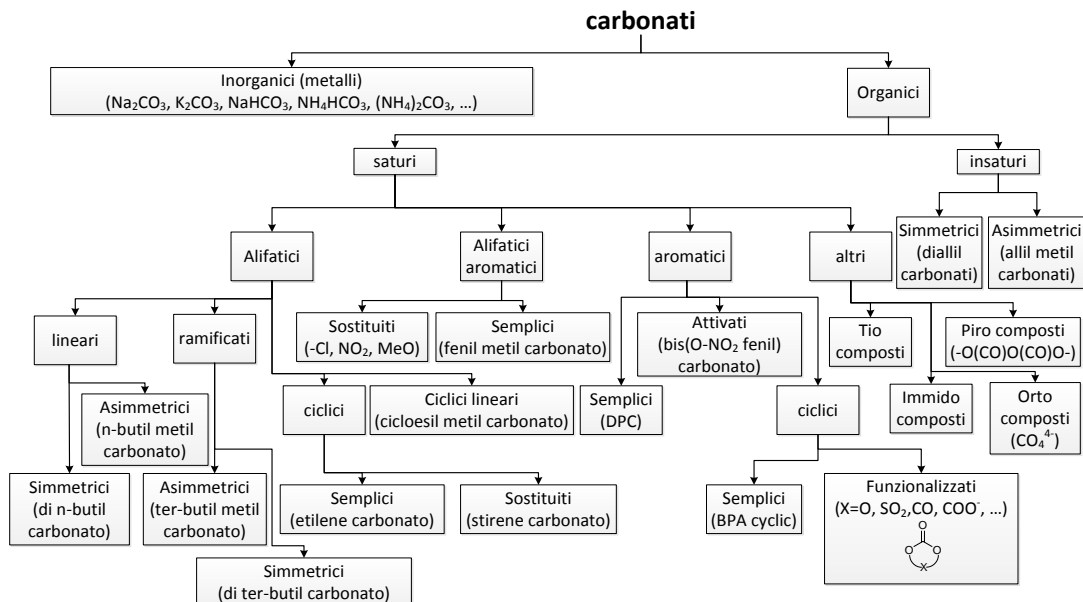


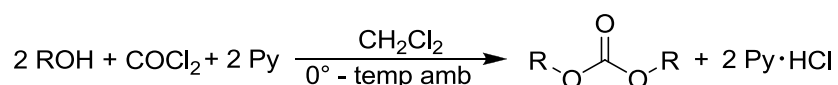
Figura 1.1. Classificazione dei carbonati¹⁷

La figura 1.1 illustra una possibile classificazione dei carbonati organici in funzione della natura dei gruppi R presenti.

In generale, va osservato che: i) tutti i carbonati alchilici sono liquidi trasparenti, mentre i carbonati ciclici e aromatici sono per lo più composti cristallini incolori; ii) tutti i carbonati sono insolubili o poco solubili in acqua, eccezion fatta per i più leggeri quali l'etilene carbonato e il propilene carbonato; iii) tutti i carbonati invece sono solubili nei comuni solventi organici polari quali esteri, chetoni, alcoli, eteri e idrocarburi aromatici sostituiti.¹⁸

Si possono identificare sostanzialmente quattro metodi sintetici per i carbonati organici (A-D).

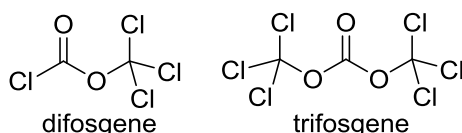
A. La prima via di sintesi su scala industriale dei carbonati organici è stata la fosgenazione di alcoli in presenza di basi quali, preferenzialmente piridina (schema 1.2).¹⁷



Schema 1.2. Sintesi di carbonati organici da fosgene

Tra le peculiarità della reazione, è noto che la piridina non solo neutralizza l'acido cloridrico che si genera nel processo, ma è anche un attivatore formando con il fosgene un addotto acido-base più reattivo del fosgene stesso. Inoltre, è necessario l'impiego di solventi inerti ed anidri per evitare la decomposizione del fosgene ad acido cloridrico e CO₂.

Il metodo permette di sintetizzare praticamente qualsiasi carbonato organico, con reazioni molto veloci ed elevate rese. Tuttavia, i principali svantaggi sono associati all'estrema tossicità e pericolosità del fosgene gassoso,¹⁹⁻²⁰ e alla generazione di quantità stechiometriche di sottoprodotti salini inquinati che devono essere adeguatamente smaltiti. Per attenuare, almeno in parte, tali problematiche sono stati proposti alcuni surrogati del fosgene, quali il triclorometilcloroformato (difosgene) e il bis(triclorometil) carbonato (trifosgene) (schema 1.3).²¹

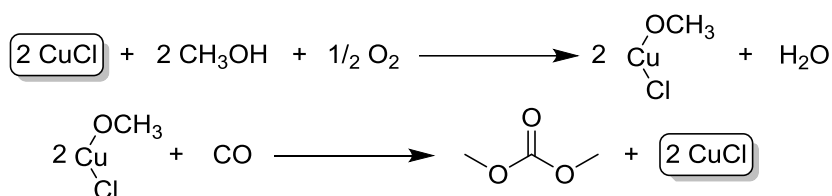


Schema 1.3. Alcune delle alternative al fosgene

La manipolazione di questi composti risulta assai più semplice e meno pericolosa rispetto al fosgene, ma è ovvio che si tratta di un palliativo poiché entrambi i reagenti sono comunque derivati del fosgene.

B. Una valida alternativa al metodo A è stata messa a punto agli inizi degli anni '80, su brevetto

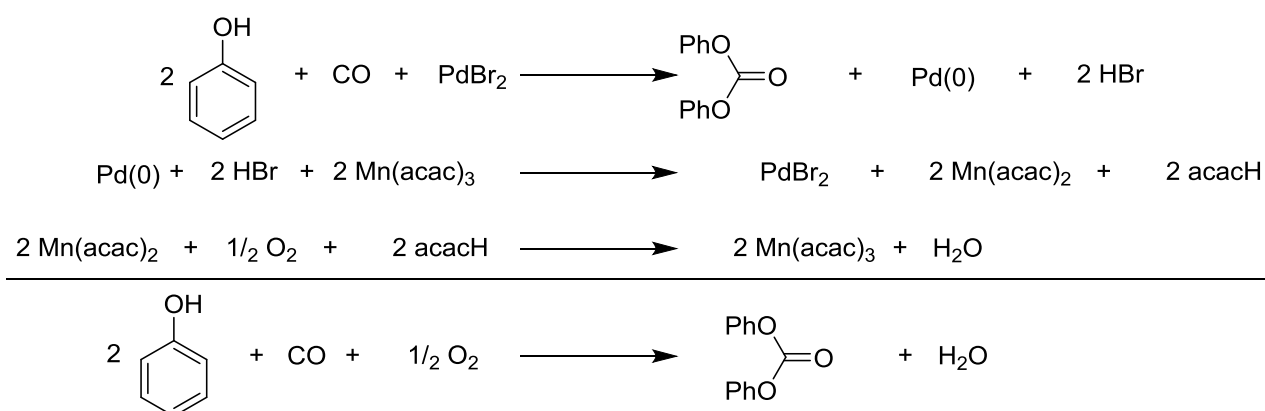
Enichem, sfruttando la carbonilazione ossidativa degli alcoli.²²⁻²⁶ Questa è una tipica reazione redox catalizzata da diversi metalli, tra cui soprattutto il rame, che consiste di due passaggi. Lo schema 1.4 descrive la situazione per il caso modello del dimetilcarbonato (DMC). Nel primo passaggio, la reazione di ossigeno molecolare, metanolo e cloruro rameoso, porta all'ossidazione del Cu (I) a Cu (II) ed alla formazione di metossicloruro di rame (ClCuOCH₃). Quest'ultimo, nel secondo step, permette l'inserzione di CO producendo DMC e garantendo al contempo la riduzione a Cu (I) con ripristino del catalizzatore iniziale.



Schema 1.4. Sintesi di carbonati organici per carbonilazione ossidativa catalizzata da rame (I)

In questo caso, non solo si evita l'impiego del pericoloso fosgene, ma si sfrutta una reazione autenticamente catalitica con formazione di sola acqua come sottoprodotto. Grazie a queste caratteristiche, questo processo è stato riconosciuto come la prima tecnologia su scala industriale per la produzione a basso impatto ambientale di carbonati dialchilici. Nel caso invece dei fenoli, la corrispondente versione della reazione di carbonilazione ossidativa per la sintesi di carbonati aromatici, è stata messa a punto con l'impiego di sali di palladio (II) come catalizzatori (schema 1.5).²⁷⁻

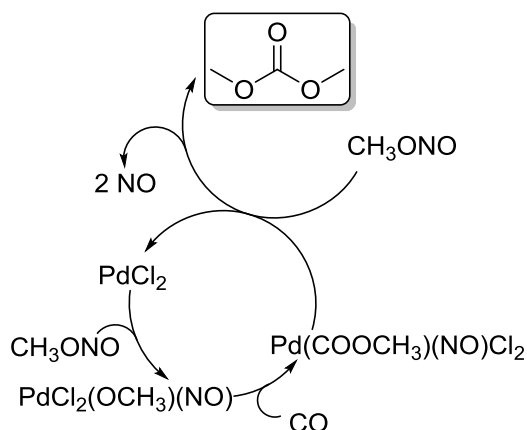
30



Schema 1.5. Esempio di reazione per la sintesi di carbonati organici aromatici attraverso carbonilazione ossidativa

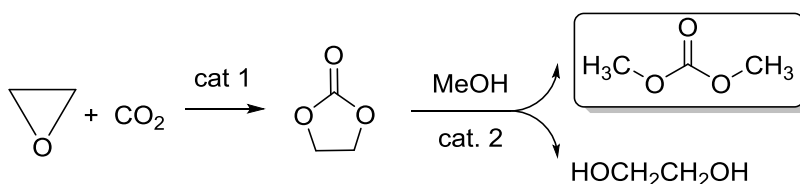
C. Un ulteriore metodo per la sintesi di carbonati organici si basa sul brevetto UBE Industries sviluppato nel 1993, che prevede la carbonilazione di nitriti alchilici (RONO) catalizzata da sali di palladio (II).³¹ Lo schema 1.6 illustra le reazioni coinvolte con riferimento alla sintesi del DMC. Il metilnitrito (CH₃ONO) agisce simultaneamente come substrato per la formazione del DMC e come

ossidante del catalizzatore metallico. Questo espediente garantisce il ciclo catalitico e incrementa la sicurezza di processo poiché evita la diretta introduzione di O_2 altrimenti necessario come nel processo Enichem (B).



Schema 1.6. Esempio di reazione con nitriti alchilici

D. Il quarto metodo, quello di più recente progettazione, è basato sulla reazione di inserzione della CO_2 in epossidi per l'ottenimento di carbonati ciclici. Questa prima reazione può quindi essere seguita dalla transesterificazione catalitica dei carbonati ciclici con alcoli per produrre carbonati dialchilici. Lo schema 1.7 riporta la situazione considerando, ancora una volta, il caso modello della sintesi del DMC a partire da etilene ossido.



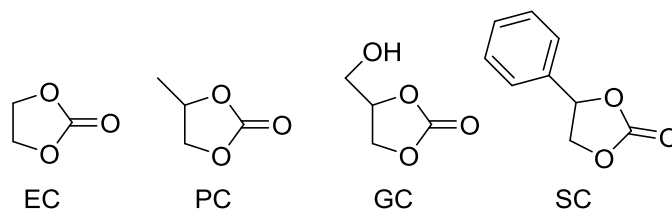
Schema 1.7. Reazioni di cicloadizione

Questa strategia rappresenta di gran lunga la soluzione a minore impatto ambientale non solo perché sfrutta due passaggi entrambi catalitici e condotti in condizioni relativamente blande (P atmosferica e tra 20 e 150 °C),³² ma anche per il fatto che impiega come *building block* un reagente *safe* ed economico come la CO_2 che viene attivata ed incorporata stabilmente nel prodotto finale.

Per lo specifico interesse di questo lavoro di tesi sulla inserzione di CO_2 in epossidi, seguirà ora una breve rassegna sulle caratteristiche dei prodotti di questa reazione (carbonati ciclici) e sugli aspetti generali ed il rapporto costi/benefici legati all'uso di CO_2 come reagente nella progettazione di trasformazioni chimiche eco-compatibili.

1.1.1 I carbonati ciclici

I carbonati ciclici più largamente diffusi sono senza dubbio quelli con anelli a 5 termini più stabili termodinamicamente rispetto ai corrispondenti lineari.³³ Le strutture di alcuni di questi composti sono indicate nello schema 1.8.



Schema 1.8. Alcuni carbonati ciclici

Il confronto tra le caratteristiche generali di carbonati ciclici modello come l'etilene ed il propilene carbonato (rispettivamente, EC e PC) con omologhi lineari di peso molecolare simile (dimetil- e dietil-carbonato, DMC e DEC), mostra come i primi (ciclici) posseggano in genere, punti di ebollizione e densità più elevate ad indicazione di un maggior grado di interazione e di impacchettamento intermolecolare rispetto ai derivati lineari (tabella 1.1, righe 1-2).

Inoltre, i carbonati ciclici posseggono anche buone costanti dielettriche e conducibilità specifiche.

Tabella 1.1. Proprietà di alcuni carbonati organici

	MW	MP	BP	densità	indice di rifrazione	flash point	costante dielettrica	conducibilità specifica	referimenti
	$g\ mol^{-1}$	$^{\circ}C$	$^{\circ}C$	$g\ ml^{-1}$		$^{\circ}C^a$	esu	$\Omega^{-1}\ cm^{-1}$	
DMC	90,08	5	90	1,069	1.366	18	3.13	-	34-38
DEC	118.13	-74.95	126 - 128	0.969	1.3827 ^b	25	2.84	-	37, 39-47
EC	88.06	35 - 38	243 - 244	1.321	1.4158 ^c	152	90 ^e	$9.00 \cdot 10^{-09f}$	22, 48-54
PC	102.09	-49	241.9	1.200	-	135	64	$9.50 \cdot 10^{-08f}$	51-52, 54-55
GC	118.09	-	142.5 ^d	1.386	-	>190	111.5	-	51, 56-57
FEC	164.16	50 - 51	251	-	1.536	-	-	-	22, 58-61

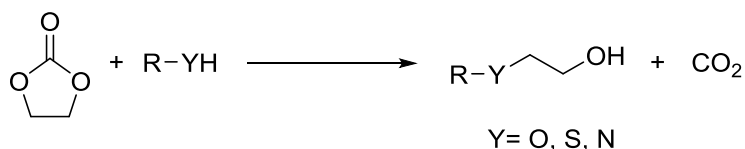
^a misurati con il sistema PMCC ^b a 25 $^{\circ}C$ ^c a 40 $^{\circ}C$ ^d a 1 mmHg ^e a 40 $^{\circ}C$ ^f a 20 $^{\circ}C$

Il trend osservato per i carbonati ciclici più leggeri continua anche per gli omologhi superiori, come il glicerolo carbonato (GC, riga 5) sul quale si è di recente focalizzata l'attenzione come derivato ad alto valore aggiunto del glicerolo di origine rinnovabile, ed il 3-fenil-etilene carbonato (FEC, riga 6) che, come vedremo più avanti, è un ottimo modello per indagini di reattività.

Non sorprende come, grazie a queste caratteristiche, i carbonati ciclici trovino impiego per applicazioni speciali come solventi ad alto punto di ebollizione nella separazione per distillazione

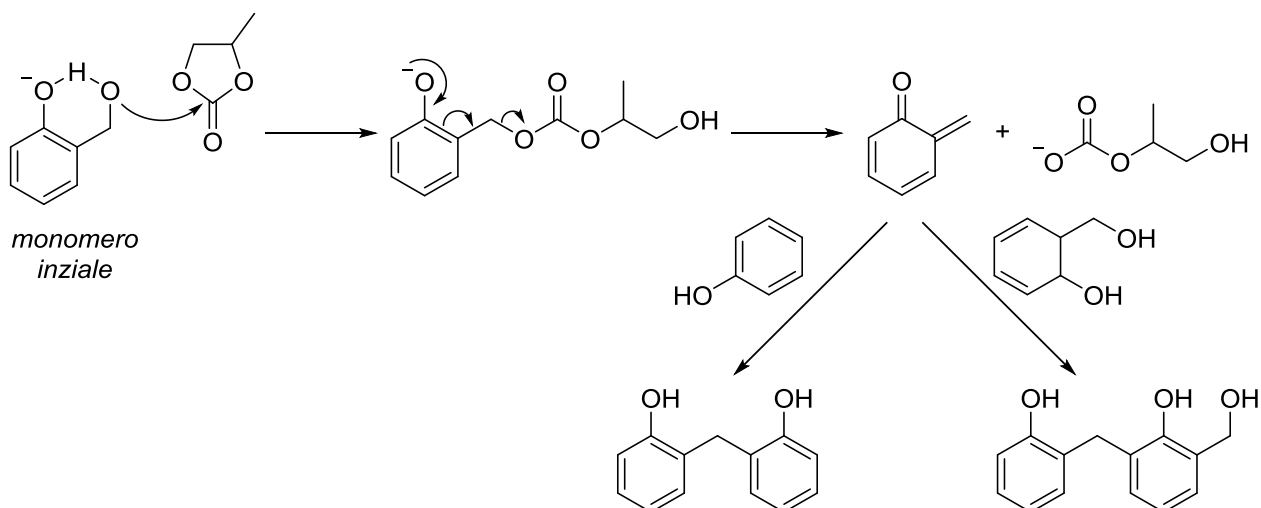
di miscele idrocarburiche complesse,⁶² o come elettroliti o solventi per elettroliti nella fabbricazione di batterie agli ioni di litio.⁶³⁻⁶⁸ In ambo i casi, i carbonati ciclici sono considerati composti non tossici per l'uomo e l'ambiente, e facilmente manipolabili (non infiammabili, a pH neutro, e non volatili),⁶⁹⁻⁷¹ al punto da costituire eccellenti alternative ecologiche e sicure ad altri solventi destinati agli stessi scopi, quali ad esempio il cloruro di tionile (SOCl₂), l'anidride solforosa (SO₂) o il cloruro di solforile (SO₂Cl₂).^{72,73} Altri usi sono nel settore degli additivi per fluidi idraulici per evitare la corrosione delle parti meccaniche,⁷⁴ e per cosmesi,⁷⁵ e nella formulazione di solventi per la pulizia di olii, grassi, resine epossidiche, cere, inchiostri e smalti in ambienti professionali. Anche l'industria estrattiva fa uso di carbonati ciclici: in tal caso, si sfruttano le capacità coordinanti di tali composti (carbonati ciclici e lineari dotati di lunghe catene alchiliche)⁷⁶ per la complessazione e successiva estrazione di metalli pesanti (Au, Pt, Rh, Pd, Ir, Co, ecc.).⁷⁷

In chimica sintetica i carbonati ciclici vengono impiegati come agenti idrossialchilanti green in sostituzione dei tossici epossidi, per vari tipi di nucleofili all'O, allo S ed all'N (schema 1.9),⁷⁸ e per la sintesi di 2-idrossietil esteri da acidi carbossilici.⁷⁹



Schema 1.9. Reazione di idrossialchilazione con etilene carbonato

Essi sono anche monomeri per la produzione di policarbonati e, sempre nel settore dei polimeri, vengono utilizzati come acceleranti per l'indurimento di resine fenol-formaldeide in grado di attivare le specie monomeriche iniziali (schema 1.10).⁸⁰



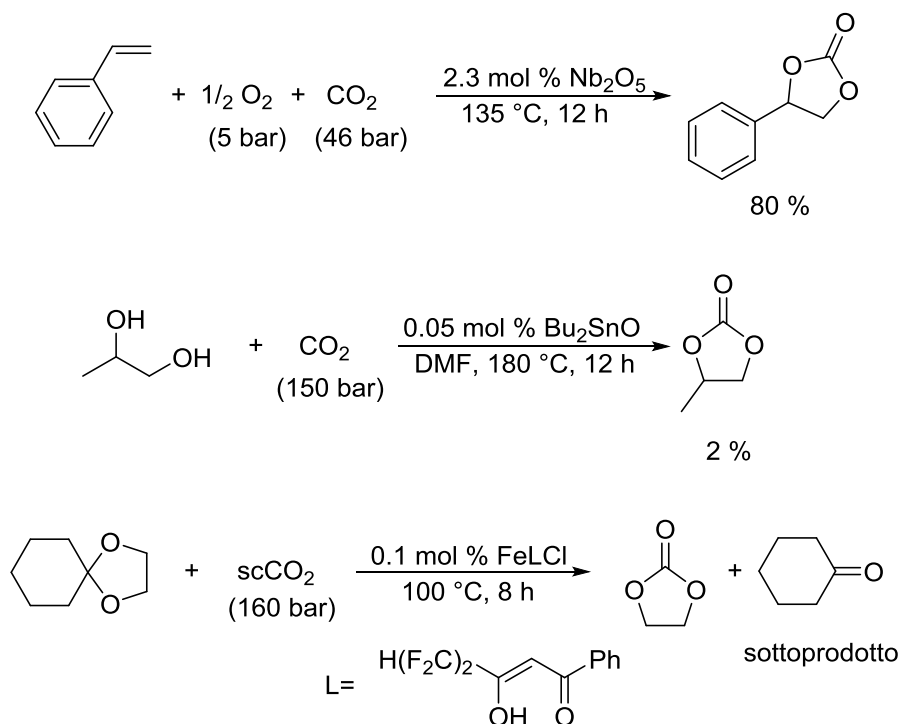
Schema 1.10. Attivazione del fenolo da parte di carbonati ciclici

Infine, l'idrolisi di carbonati a cinque termini consente di ottenere 1,2-dioli con elevata purezza ed

alte rese.⁸¹

Per completezza, segue ora anche un brevissimo cenno alla sintesi dei carbonati ciclici con metodi diversi dalla inserzione di CO₂ ad epossidi,⁸²⁻⁸⁴ che verrà invece dettagliata nei paragrafi a seguire. I carbonati ciclici possono essere ottenuti per carbossilazione ossidativa di alcheni,⁸⁵ e per carbossilazione di dioli o acetali.^{86-88,89} Si tratta di reazioni descritte con vari tipi di catalizzatori, ma che in genere, richiedono alte pressioni e temperature e non forniscono rese molto soddisfacenti.

Lo schema 1.11 illustra esempi di impiego di sistemi catalitici a base di Nb, Sn e Fe per le reazioni rispettivamente di alcheni, dioli e acetali.



Schema 1.11. Sintesi di carbonati ciclici con diversi metalli

Per via delle condizioni operative piuttosto onerose energeticamente e dei risultati talvolta modesti di queste reazioni, si comprende come questi metodi non siano normalmente preferibili all'inserzione di CO₂ ad epossidi.

1.2 La CO₂ come reagente: vantaggi e limiti

Specie negli ultimi due decenni, il problema dell'abbattimento della CO₂ atmosferica di origine antropogenica, riconosciuto come uno dei principali fattori di alterazione climatica, ha stimolato un'intensa attività di ricerca di base. Oltre alle varie applicazioni CCS (*carbon dioxide capture and storage*) messe in campo per la cattura ed il confinamento della CO₂,⁹⁰ nel settore più propriamen-

te chimico e chimico-ingegneristico, gli sforzi si sono concentrati ad abbinare le caratteristiche intrinsecamente eco-compatibili della CO_2 con le sue proprietà di solvente, quando usata in fase compressa, e di reagente in presenza di opportuni catalizzatori/attivatori. Nel primo caso (CO_2 solvente),⁹¹ esempi sono i processi di estrazione in fase supercritica (SCF)⁹² adottati diffusamente anche nell'industria alimentare e della cosmesi, le moderne tecnologie per il *dry cleaning*,⁹³ i processi di polimerizzazione (DuPont) per l'ottenimento di materiali fluorurati ad alto valore aggiunto,⁹⁴ ecc. Nel secondo caso (CO_2 reagente),⁹⁵ per realizzare trasformazioni chimiche competitive, la situazione è più complessa e richiede una valutazione attenta dei contributi energetici in gioco. La CO_2 infatti è una molecola eccezionalmente stabile dal punto di vista termodinamico, e la sua attivazione come reagente necessita di alcune condizioni, tra queste:

- (i) l'impiego di reagenti ad elevata energia come idrogeno molecolare, composti insaturi e composti tensionati come gli epossidi, e di catalizzatori particolarmente attivi;
- (ii) l'ottenimento di prodotti stabili, ad esempio i carbonati organici;
- (iii) l'uso di energia sotto forma di calore, pressione, luce o elettricità.⁹⁵ Questo punto è forse il più controverso ed ha portato al cosiddetto *green paradox* descritto per la prima volta da Hans-Werner Sinn nel 2006 (figura 1.2).⁹⁶

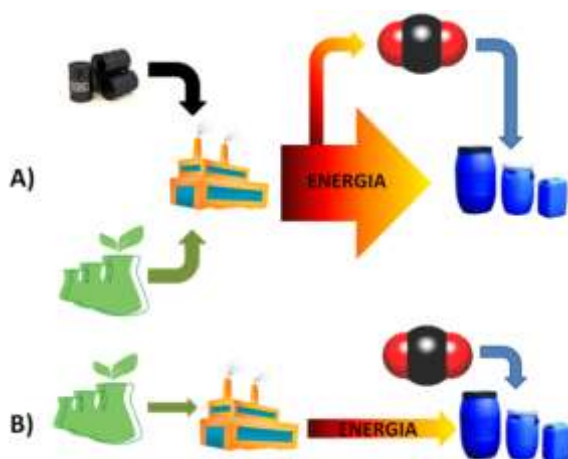


Figura 1.2. (A) processo che porta inevitabilmente al *green paradox*, (B) processo ottimale per la fissazione della CO_2 a partire da fonti energetiche rinnovabili

Secondo Sinn, fintantoché l'energia sarà prodotta da combustibili fossili, imbrigliare l'anidride carbonica nel sottosuolo o comunque trasformarla in qualcos'altro, è del tutto controproducente poiché nel bilancio complessivo, queste operazioni producono altrettanta (o più) anidride carbonica di quella che è stata immagazzinata o trasformata. Questo ragionamento porta all'estremo, a concludere che nell'uso chimico della CO_2 non interessa più quanta ne si usa, ma piuttosto, come l'impiego di nuove *CO₂-based technologies* possa ridurre l'impiego di reagenti e solventi convenzionali nocivi e/o tossici per l'ambiente e la salute. Un ulteriore punto di riflessione riguarda poi il

ciclo di vita dei composti chimici nei quali viene fissata la CO₂. Partendo dall'idea che qualunque composto contenente C sarà prima o poi riconvertito in CO₂ da processi di lavorazione, combustione o degradazione naturale,⁹⁷ appare evidente che quanto più lunga sarà la vita di un dato derivato organico, tanto più efficace sarà l'incorporazione della CO₂ al suo interno. In tal senso, una buona soluzione è offerta dai carbonati organici specie quando destinati alla produzione dei policarbonati. Questi polimeri infatti, non solo sono prodotti in ingenti quantità (nel 2011, più di 350.000 tonn solo per il mercato USA),⁹⁸ ma sono materiali plastici estremamente stabili per decenni. In questo ambito, si può meglio comprendere la rilevanza della reazione di sintesi di carbonati ciclici per inserzione di CO₂ in epossidi, già illustrata nello schema 1.7 e sulla quale seguirà ora un ulteriore approfondimento.

1.3 Reazioni di inserzione di CO₂ in epossidi (cicloaddizioni di CO₂)

Le reazioni di cicloaddizione sono usualmente riferite a processi periciclici (concertati) nei quali due o più molecole insature reagiscono tra loro per formare un addotto ciclico con una diminuzione nella molteplicità di legame.⁹⁹ Nella letteratura scientifica, anche l'inserzione di CO₂ in epossidi viene frequentemente definita cicloaddizione. Benché questa reazione non venga descritta come processo concertato, il termine "cicloaddizione" appare sia intuitivamente conveniente che rispettoso degli altri requisiti soddisfatti dal processo (addotto ciclico, un reagente insaturo, riduzione di molteplicità) e, per queste ragioni, esso verrà adottato nei paragrafi a seguire.

La cicloaddizione di CO₂ in epossidi (schema 1.7), oltre all'uso di CO₂ come *building block safe* per la sintesi di molecole stabili (carbonati ciclici), presenta altre caratteristiche vantaggiose per la riduzione dell'impatto ambientale del processo, quali:

- (i) possibilità di condurre la reazione anche senza solventi;
- (ii) *atomeconomy* del 100% visto che tutti gli atomi dei reagenti si ritrovano nei prodotti;¹⁰⁰
- (iii) condizioni blande, a patto di operare con opportuni catalizzatori;
- (iv) opportunità di trasformare composti difficilmente maneggiabili e pericolosi quali gli epossidi in carbonati ciclici più sicuri, che come intermedi, hanno finalità ed usi analoghi agli stessi epossidi.

Alle luce delle considerazioni sul bilancio energetico (precedente paragrafo), un aspetto cruciale diventa il punto iii) determinato dalla scelta dei catalizzatori per l'attivazione dei reagenti CO₂ ed epossido. In assenza di questi infatti, non si osserva la formazione di alcun prodotto.

La caratteristica senz'altro più rilevante degli epossidi sta nel fatto che, benché formalmente siano eteri, sono di per sé composti molto reattivi. A differenza degli eteri lineari o ciclici a 5-6 termini che presentano strutture con angoli di legame prossimi ai 109.5° , compatibili con ibridazione sp^3 , gli epossidi sono invece costituiti da un ciclo a 3 centri, il quale forzato ad angoli di legame di appena 60° , è soggetto ad un'elevatissima tensione responsabile dell'altrettanto elevata tendenza dell'anello ad aprirsi per originare prodotti più stabili (figura 1.3).

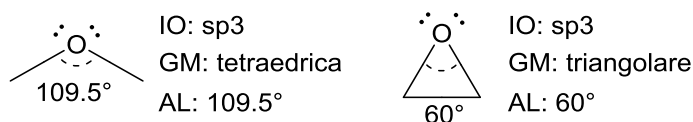
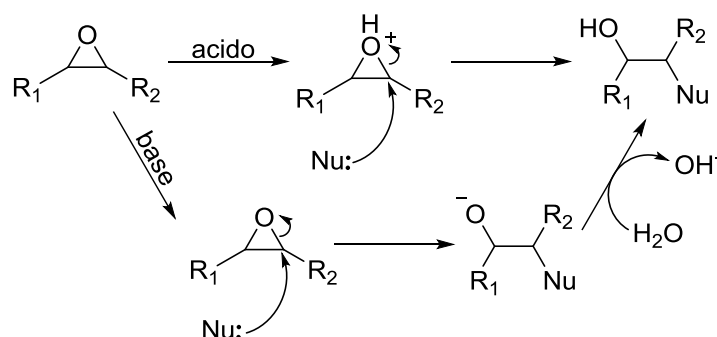


Figura 1.3. Confronto tra eteri ed epossidi

Gli epossidi sono quindi suscettibili di una varietà di reazioni di attacco nucleofilo sia in ambiente basico che acido, laddove il nucleofilo attacca uno dei due carboni del ciclo e l'ossigeno funge da gruppo uscente. Queste reazioni portano usualmente alla formazione di alcoli (schema 1.12).



Schema 1.12. Reazioni di addizione nucleofila su epossidi

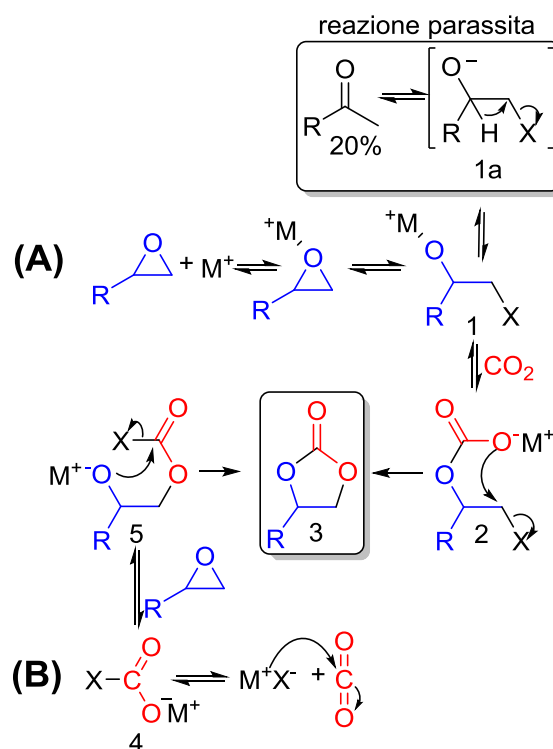
Tuttavia diversamente dal caso della cicloaddizione di CO_2 che ha carattere elettrofilo, l'azione del catalizzatore si può spiegare tanto nell'assistenza all'apertura dell'anello epossidico quanto nell'attivazione della CO_2 . Per comprendere meglio queste caratteristiche, è utile una breve rassegna sui differenti sistemi catalitici impiegati per questa reazione.

1.3.1 I catalizzatori di cicloaddizione

I catalizzatori impiegati per la cicloaddizione di CO_2 in epossidi variano da alogenuri metallici,¹⁰¹⁻¹⁰⁴ a basi organiche,^{59, 105} ossidi di metalli,¹⁰⁶⁻¹⁰⁹ zeoliti,¹¹⁰⁻¹¹¹ titanosilicati,¹¹² smectiti,¹¹³⁻¹¹⁴ complessi metallici^{58, 115-122} e liquidi ionici.¹²³⁻¹²⁴ Sono anche riportate reazioni promosse per via elettrochimica.¹²⁵⁻¹³⁰

Alogenuri metallici. Gli alogenuri metallici sono stati tra i primi catalizzatori ad essere impie-

gati per questo tipo di reazione. I meccanismi proposti con l'uso di questi sistemi sono due (schema 1.13, A e B).

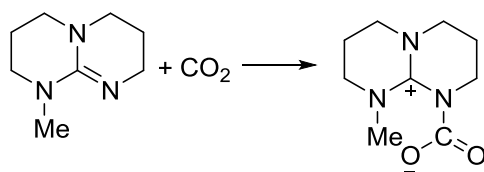


Schema 1.13. Meccanismo di reazione per la cicloaddizione di epossidi con CO_2 catalizzata da alogenuri metallici

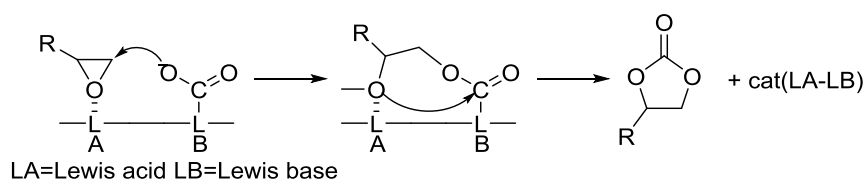
Nel primo caso (A), la reazione procede attraverso la coordinazione del metallo (M) come debole acido di Lewis sull'ossigeno epossidico. Lo *shift* di densità elettronica sul nuovo legame M-O, favorisce l'apertura del ciclo, che viene decretata dall'attacco dell'alogenuro (debole nucleofilo) al C. Si forma la specie **1**. Successivamente, la CO_2 si inserisce nel legame M-O originando la specie **2**, dalla quale per attacco nucleofilo intramolecolare, si produce il carbonato ciclico finale (**3**). Sottoprodotti osservati di questa reazione sono chetoni la cui formazione è stata spiegata attraverso la trasposizione di un idruro dalla specie **1a**, assistita dalla fuoriuscita del *leaving group* X^- .

Nel secondo caso (B), si ammette invece l'attivazione iniziale della CO_2 per reazione con MX e formazione dell'addotto acido-base (**4**) che è un buon nucleofilo all'O. L'attacco di **4** all'eossido, ne genera l'apertura e produce la specie **5**, che per sostituzione acilica intramolecolare permette di ottenere il carbonato ciclico finale (**3**).

Basi organiche. Questo tipo di catalizzatori si comportano da attivatori della CO_2 sfruttandone il carattere acido. Lo schema 1.14 illustra il caso di impiego della base azotata commerciale MTBD [1,3,4,6,7,8-Hexahydro-1-methyl-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidine], che si è rivelata particolarmente adatta allo scopo, grazie anche alla possibilità di fissare reversibilmente la CO_2 .¹³¹

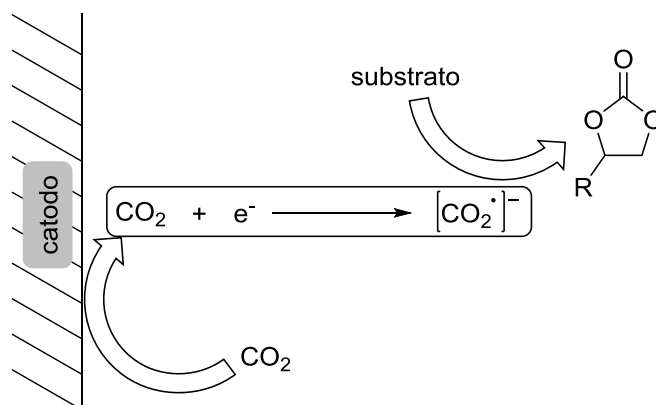
Schema 1.14. Attivazione della CO₂ per mezzo di basi organiche

Ossidi di metalli, zeoliti, titanosilicati, smectiti. L'efficacia di questi catalizzatori per la cicloaddizione, è stata descritta attraverso la natura duale (anfotera) di questi solidi, dovuta alla contemporanea presenza nella loro struttura di siti acidi (cationi metallici) e siti basici (atomi di ossigeno) di Lewis. In questo modo, vi è la capacità combinata di coordinare tanto l'eossido quanto l'anidride carbonica attivandoli entrambi (schema 1.15).¹¹⁰



Schema 1.15. Meccanismo di reazione con ossidi metallici, zeoliti, titanosilicati e smectiti.

Attivazione elettrochimica. Anche se in questo caso non si opera in presenza di un sistema catalitico convenzionale, la cicloaddizione può essere eseguita mediante attivazione della CO₂ per riduzione catodica. Si genera una specie ad alta energia in grado di attaccare nucleofilicamente l'eossido e produrre il carbonato (schema 1.19). Questa procedura richiede un adeguato solvente per solubilizzare efficacemente l'anidride carbonica.

Schema 1.16. Cicloaddizione di CO₂ per via elettrochimica

Complessi metallici. Una delle strade al momento più promettenti per la cicloaddizione della CO₂ in epossidi è l'impiego di complessi metallici a base di Salen. Questi catalizzatori si sono dimostrati così efficaci da permettere di ottenere elevate rese in carbonati ciclici anche in condizioni molto blande (1 bar, 25°C).¹³² A tale proposito, in relazione alle questioni di bilancio energetico

discusse al precedente paragrafo, un recente lavoro di North *et al.*,¹³³ descrive la possibilità di realizzare con successo cicloaddizioni impiegando addirittura CO₂ in flusso continuo proveniente dall'uscita di scarichi industriali, a costo zero e senza alcun onere energetico aggiuntivo. La figura 1.4 riporta la struttura del catalizzatore usato da North e collaboratori.³²

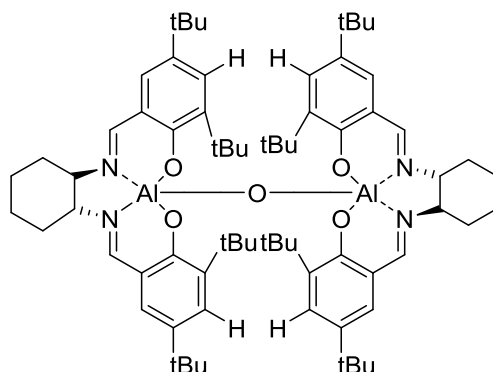
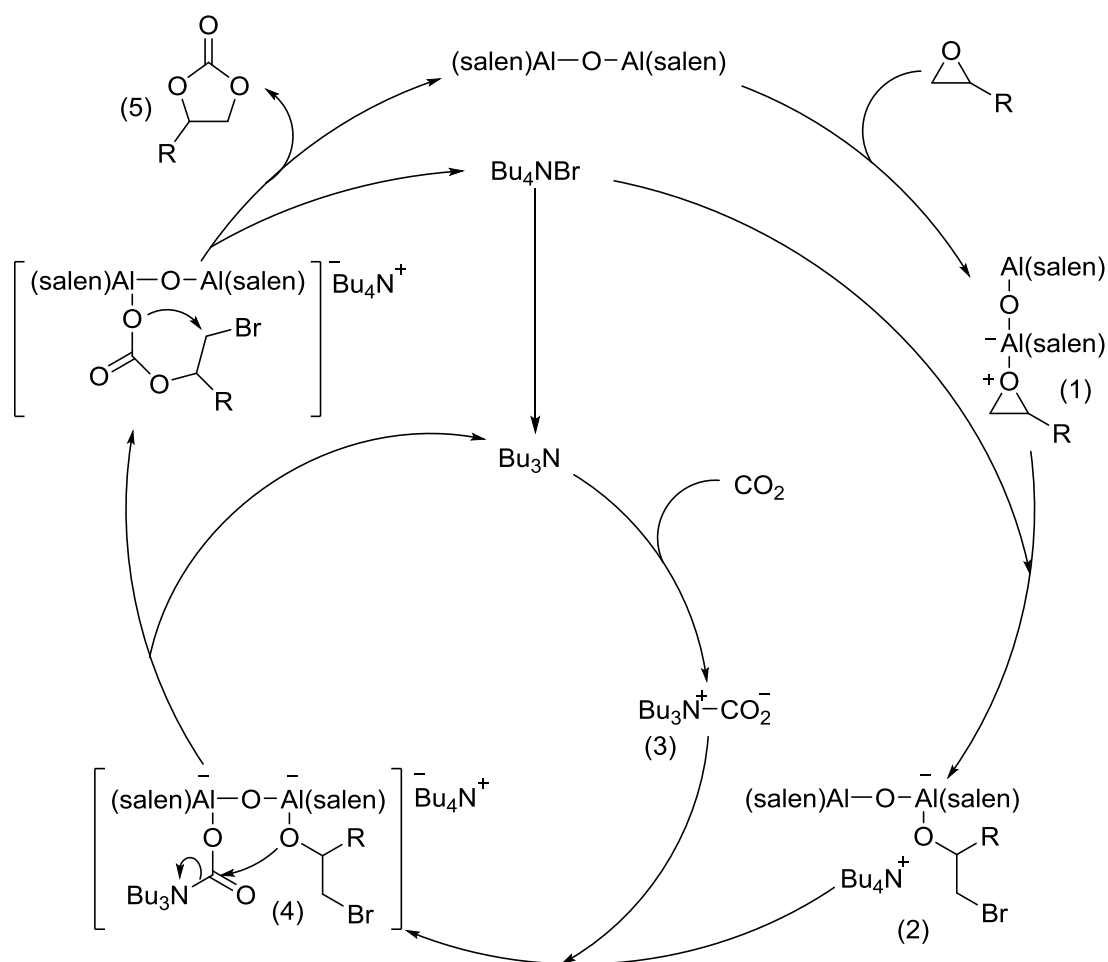


Figura 1.4. Il catalizzatore proposto da North et al.

Lo schema 1.17 illustra invece il meccanismo di reazione. Va premesso che la catalisi con questi complessi metallici è coadiuvata da sali d'ammonio (liquidi ionici: lo schema descrive il caso del Bu₄N⁺Br⁻).



Schema 1.17. Meccanismo di reazione per complessi a base di salen

L'iniziale coordinazione tra l'Al (acido di Lewis) del catalizzatore a base di salen e l'O epossidico consente la formazione della specie attivata (**1**). A seguito dell'attacco nucleofilo di $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ su (**1**), si ha l'apertura del ciclo epossidico e si origina la specie (**2**). Sulla base di altre evidenze sperimentali, gli Autori riportano la simultanea formazione di Bu_3N (tributilammina) attraverso un processo $\text{S}_{\text{N}}2$ o E2 di decomposizione di una seconda mole di $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$. La presenza di Bu_3N permette l'attivazione della CO_2 reagente (specie **3**), e la sua coordinazione all'atomo di Al ancora insaturo di (**2**). Si produce così la specie (**4**) che attraverso due sostituzioni nucleofile intramolecolari, dà luogo al prodotto finale (il carbonato ciclico, **5**) e ripristina catalizzatore e co-catalizzatore (rispettivamente, complesso metallico e sale d'ammonio).

In generale, i metalli impiegati per la sintesi di questo tipo di catalizzatori complessi comprendono una varietà di metalli di transizione, ma nei sali d'ammonio co-catalizzatori, è pressoché esclusivo l'impiego di ioni alogenuro che come nucleofili, favoriscono l'apertura dell'eossido.

Liquidi ionici. Poiché questo tipo di catalizzatori sono stati oggetto d'indagine in questo lavoro di Tesi, essi verranno descritti in maniera più approfondita nei paragrafi a seguire.

1.3.1.1 I liquidi ionici e la cicloadizione di CO_2 in epossidi

I liquidi ionici (*ionic liquids*, IL) per definizione sono sali organici fusi a temperatura ambiente, ovvero solidi ma con punto di fusione inferiore ai $100\text{ }^\circ\text{C}$. Si tratta di composti costituiti da un catione organico e da un anione che può essere sia inorganico (ad esempio, un alogeno), che organico (ad esempio, derivante da un amminoacido).¹³⁴⁻¹³⁵

A partire dai primi anni '90, l'interesse per i liquidi ionici è cresciuto esponenzialmente. In pochi anni, essi hanno a buon diritto guadagnato il titolo di sostanze "green" non già perché privi di tossicità, ma perché caratterizzati da alcune proprietà, quali, in particolare, la tensione di vapore pressoché nulla, l'elevata stabilità termica, la non infiammabilità e l'ottimo potere solvatante che li rendono idonei per svariati usi in sintesi organica, sia come solventi che come catalizzatori. Solo per citarne alcuni, questi composti li ritroviamo catalizzatori per acilazioni di Friedel-Crafts, cicloadizioni di Diels-Alder, idrogenazioni, polimerizzazioni e molte altre,¹³⁶⁻¹⁴³ e solventi per un numero ancora più elevato di processi ed applicazioni tecnologiche.¹⁴⁴

Benché dalla combinazione dei cationi e degli anioni sopra definiti, possano virtualmente scaturire un'infinita quantità di IL, nella pratica sperimentale i cationi vengono usualmente limitati a quattro principali categorie che includono ioni ammonio, fosfonio, ed anelli eterociclici contenenti azoto, quali imidazolio o piridinio (figura 1.5).

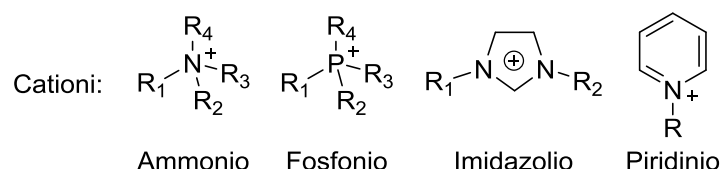
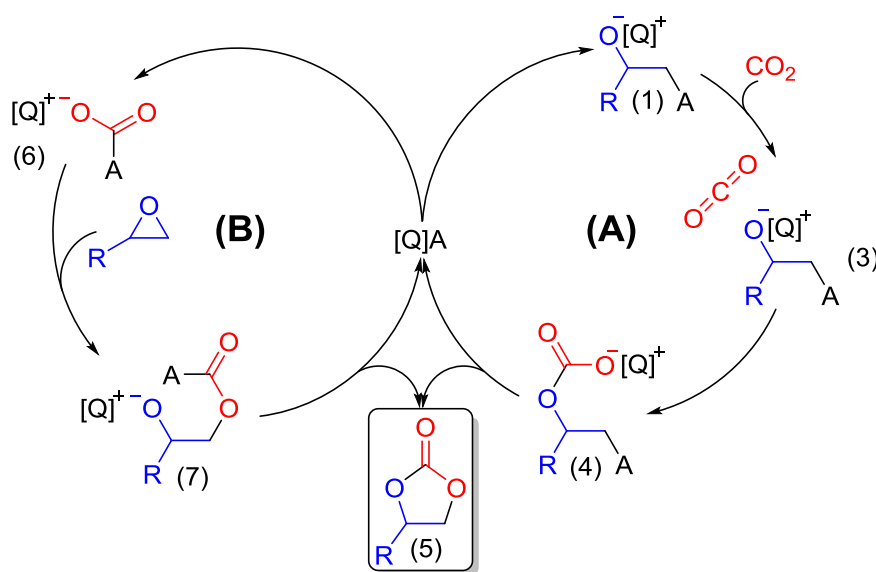


Figura 1.5. Tipici cationi impiegati nei liquidi ionici

Per quanto riguarda gli anioni invece, mentre gli studi iniziali su IL erano indirizzati all'impiego di specie modello quali ioni alogenuro, $[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$, $[AlCl_4]^-$, $[CF_3SO_3]^-$ e il $[(CF_3SO_2)_2N]^-$,¹⁴⁵ successivamente gli sforzi sono stati intensificati verso la sintesi di liquidi ionici completamente organici e privi di alogeni,^{131, 146-148} con anioni quali, ad esempio $[HCOO]^-$ o $[CH_3COO]^-$. Questo nell'ottica di migliorare le caratteristiche *green* di questi composti ed espanderne i campi di applicazione.

Data l'estrema versatilità degli IL, a partire da un primo lavoro del 2001,¹²⁴ se ne è esplorato il potenziale come catalizzatori omogenei, più precisamente organocatalizzatori, anche per la reazione di cicloaddizione di CO_2 in epossidi. Ad oggi, esiste una casistica relativamente ampia (di nostra conoscenza, sono all'incirca una 20ina di pubblicazioni dal 2001), ma che, per la quasi totalità, fa riferimento a IL, spesso commerciali, a base di alogenuri d'ammonio o imidazolio.¹⁴⁹⁻¹⁵³

Il meccanismo della catalisi della cicloaddizione da parte dei liquidi ionici è ancora piuttosto incerto: prevalgono essenzialmente due ipotesi che presentano forti similitudini con quanto descritto per il caso degli alogenuri metallici (schema 1.13).¹⁵⁴⁻¹⁵⁵ Lo Schema 1.18 illustra la situazione.



Schema 1.18. Meccanismo di reazione ipotizzato per i liquidi ionici

Secondo l'ipotesi **(A)** (parte destra dello schema), l'attacco nucleofilo dell'anione del liquido ionico sul carbonio epossidico porta all'apertura dell'anello (specie **1**). La reazione, come atteso,

procede sempre sulla posizione meno ingombra stericamente. Il catione (Q^+) del IL avrebbe un'azione stabilizzante accoppiandosi all'O carico negativamente, di **3**. A questo punto, in sequenza avvengono due altri attacchi nucleofili: i) il primo della specie **3** alla CO_2 generando il precursore del carbonato ciclico **4**; ii) il secondo infine, di tipo intramolecolare, origina il prodotto finale (**5**) con fuoriuscita del *leaving group* A^- e ripristino del IL catalizzatore.

Secondo l'ipotesi (**B**) invece (parte sinistra dello schema), il liquido ionico attiva inizialmente la CO_2 generando la specie (**6**). Questa, come nucleofilo all'O, attacca il C epossidico inducendo l'apertura dell'anello. Si forma la specie (**7**) che conclude la reazione attraverso una sostituzione nucleofila (acilica) intramolecolare con produzione del carbonato ciclico e rigenerazione del IL.

In entrambi i meccanismi (**A** e **B**), il ruolo fondamentale dell'IL si esplica attraverso il suo anione che attiva l'eossido (**A**) o, alternativamente, la CO_2 (**B**). Al fine di permettere l'attivazione contemporanea di entrambi i reagenti e migliorare le conversioni, numerosi Autori hanno proposto l'impiego di co-catalizzatori tra i quali, i più impiegati sono acidi di Lewis come alogenuri o complessi metallici, ma anche deboli acidi di Bronsted.¹⁵⁶⁻¹⁵⁷ La funzione di questi sistemi è analoga a quella già descritta nello schema 1.13, ed è quella di aiutare l'attivazione dell'eossido per coordinazione dell'O sul metallo dell'alogenuro o del complesso co-catalitico stesso. Nel caso degli alogenuri metallici, il rapporto metallo/IL è spesso pari a 2 poiché si ammette la possibilità di coordinare contemporaneamente due molecole di eossido (figura 1.6).¹⁵⁸⁻¹⁶⁰

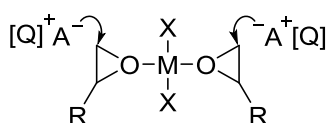
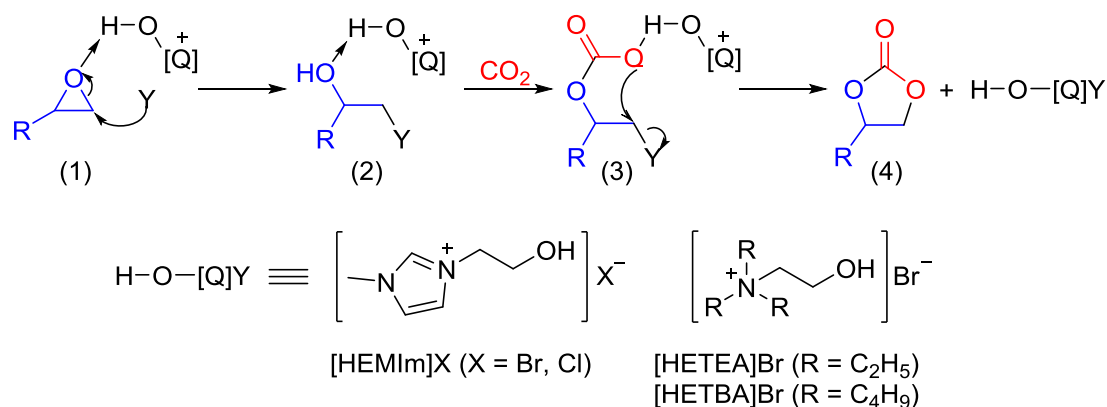


Figura 1.6. Contemporanea attivazione di due molecole di eossido con un acido di Lewis (alogenuro metallico, $M = Zn, Ca$)

L'impiego di acidi (deboli) protici nasce invece, dall'idea di ridurre l'impatto ambientale della reazione garantendo l'attivazione dei reagenti della cicloaddizione in un ambiente esente da metalli.



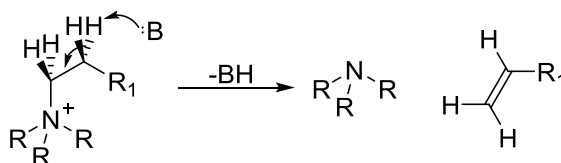
Schema 1.19. Cicloaddizione di CO_2 su epossidi catalizzata da liquidi ionici con funzionalità idrossilica sul catione

In quest'ottica, alcuni Autori si sono dedicati alla sintesi di liquidi ionici che contenessero al loro interno funzionalità intrinsecamente acide quali per esempio, gruppi $-OH$.¹⁶¹ Il meccanismo proposto per questi particolari liquidi ionici è riportato nello schema 1.19. Il catione dell'IL presenta una funzionalità idrossilica che funge da attivatore tramite coordinazione via legame ad idrogeno sull'ossigeno dell'eossido reagente.

1.3.1.1.1 Sali di fosfonio "carbonato" come liquidi ionici catalitici

Le caratteristiche generali che distinguono i sali di fosfonio dagli analoghi azotati (sali d'ammonio ed imidazolio) si possono riassumere come segue:¹⁶²

- Una maggior stabilità alle elevate temperature che si traduce nella possibilità di usare sali di fosfonio anche a temperature ben superiori ai 100°C. Ciò è importante per esempio, nel caso di reazioni ad elevata energia di attivazione.¹⁶³⁻¹⁶⁴
- Una maggior stabilità alle basi. In ambiente basico, laddove i sali d'ammonio possono dare eliminazione di Hoffman (schema 1.20),¹⁶⁵⁻¹⁶⁶ i corrispondenti sali di fosfonio resistono sostanzialmente inalterati.

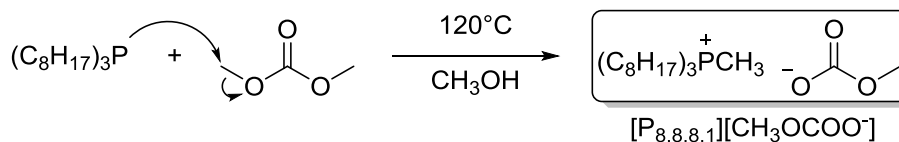


Schema 1.20. Eliminazione di Hoffman nei liquidi ionici azotati

- Densità (spesso) inferiore dell'acqua. Questa proprietà consente una semplificazione delle operazioni di *work-up* (purificazione e/o riciclo dei sali di fosfonio) a fine reazione.
- Costi (talvolta) e difficoltà sintetiche superiori. Rispetto ai sali d'ammonio, le problematiche della sintesi dei sali di fosfonio sono legate soprattutto alla formazione di fosfinossidi come sottoprodotti.

Da parecchi anni il gruppo di ricerca di sintesi organiche *green* (GOST) presso cui è stato svolto questo lavoro di Tesi, ha focalizzato l'interesse sui sali di fosfonio sia come mezzi per sistemi multifasici idonei all'uso e riciclo di catalizzatori metallici preziosi in reazioni di idrogenazione, idrodealogenazione, e idroformilazione,¹⁶⁷ che, più recentemente, come organocatalizzatori. In quest'ultimo ambito, eccellenti risultati sono stati ottenuti con una nuova classe di liquidi ionici derivanti da sali di fosfoniometilcarbonato, per i quali il gruppo ha anche messo a punto una via innovativa di sintesi ecosostenibile. In particolare, questi composti sono stati preparati non ricorrendo alla convenzionale alchilazione di fosfine con alchil alogenuri ben noti per la loro tossicità,

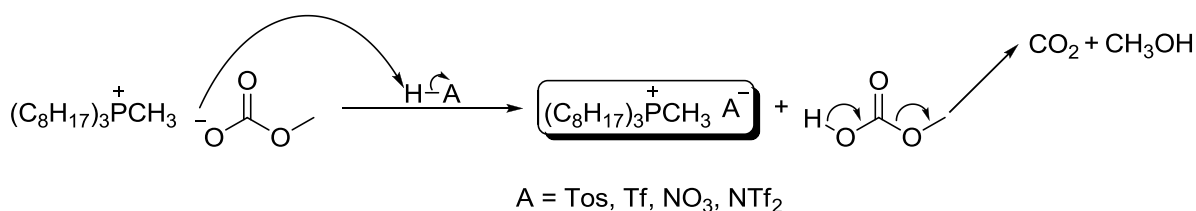
ma piuttosto attraverso una metilazione totalmente *halide-free*, con economia atomica del 100%, condotta con un alchilante green come il dimetil carbonato.¹⁴² Lo schema 1.21 riporta come esempio la sintesi del triottilmetilfosfoniometilcarbonato ($[P_{8,8,8,1}][MeOCO_2]$) da triottilfosfina e DMC.



Schema 1.21. Reazione di metilazione della triottilfosfina con dimetilcarbonato

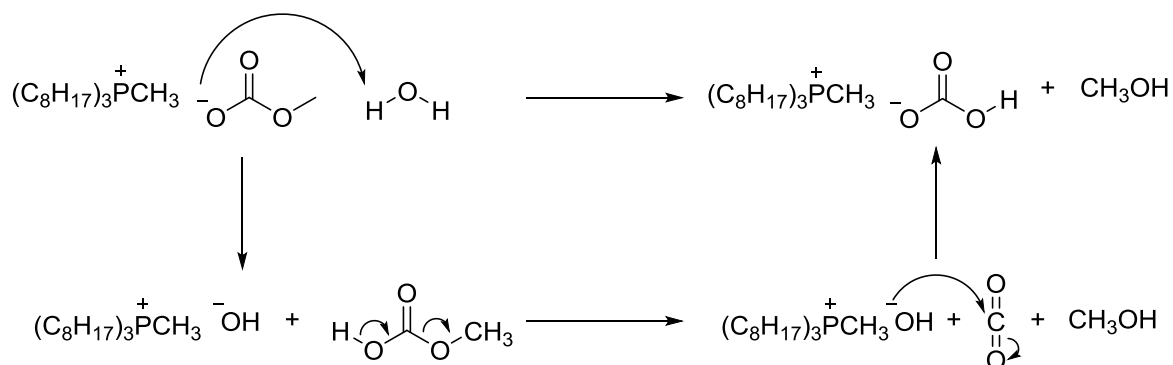
In un singolo step, il metiltriottilfosfonio metilcarbonato ($[P_{8,8,8,1}][OCOOCH_3]$) si ottiene come liquido puro, stabile, da usarsi direttamente così come esce a fine reazione.

Oltre al ridotto impatto ambientale, altro grande vantaggio di questa procedura sta nella potenzialità dei liquidi ionici metilcarbonato. Questi composti infatti, grazie alla basicità dell'anione metilcarbonato, possono reagire con acidi protici (HA), inclusa l'acqua, per dare reazioni di scambio quantitative che consentono un accesso pulito e ad alta resa ad una varietà di altri sali di fosfonio. Lo schema 1.22 illustra lo scambio di $[P_{8,8,8,1}][MeOCO_2]$ con un generico HA ed esplicita le strutture di alcuni possibili anioni.



Schema 1.22. Reazione di metatesi del $[P_{8,8,8,1}][CH_3COO^-]$ con acidi protici. Sono indicati alcuni fra i possibili anioni.

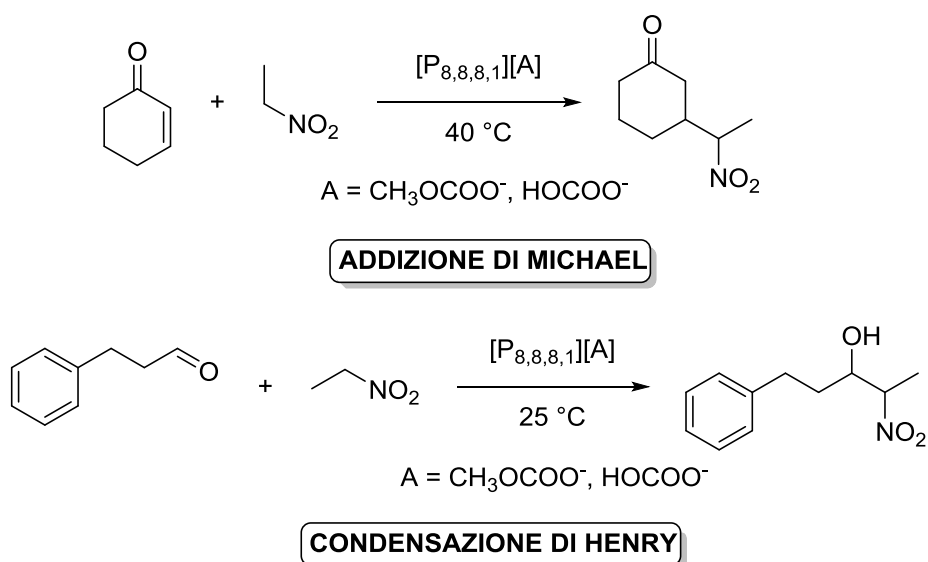
La reazione è favorita dal fatto che l'acido metilcarbonico ($MeOCO_2H$) che si ottiene come sottoprodotto, non è una specie stabile e decompone spontaneamente per dare metanolo e CO₂, semplificando così ulteriormente la purificazione dell'IL prodotto.



Schema 1.23. La reazione di $[P_{8,8,8,1}][CH_3COO^-]$ con H₂O: sintesi del liquido ionico bicarbonato $[P_{8,8,8,1}][OCOOH]$

Nel caso particolare in cui si usi solo acqua, l'anione metilcarbonato viene idrolizzato ad HCO_3^- e metanolo, dando il corrispondente metiltriottilfosfonio bicarbonato $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{HOCOO}^-]$ (schema 1.23).

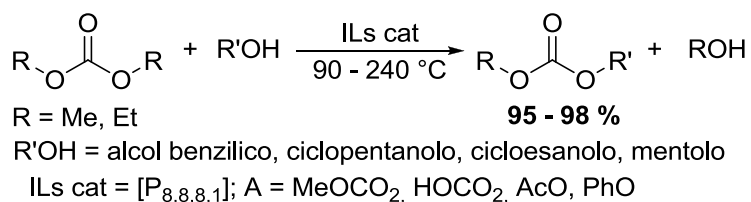
Questi liquidi ionici carbonato si sono dimostrati ottimi organocatalizzatori. Nello specifico, $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{MeOCOO}^-]$ e $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{HOCOO}^-]$ sono stati applicati dal nostro gruppo sia per reazioni di Michael che per condensazioni di Henry, condotte in assenza di solvente.¹³⁶⁻¹⁴² Lo schema 1.24 illustra alcune trasformazioni modello investigate.



Schema 1.24. Liquidi ionici carbonato come catalizzatori per l'addizione di Michael e la condensazione di Henry

Questo studio ha potuto dimostrare che entrambi i catalizzatori $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{MeOCOO}^-]$ possiedono attività confrontabili, se non superiori, a quelle di superbasi organiche quali ad esempio DBU (diazabicycloundecene) o fosfazene.

Un'ulteriore indagine ha evidenziato come questi sistemi, ma anche altri sali di fosfonio da essi derivati (acetato e fenato: $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{AcO}^-]$ e $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{PhO}^-]$), presentino ottime performance nella catalisi della transesterificazione del DMC e del DEC con alcoli primari e secondari (schema 1.25).¹⁴¹

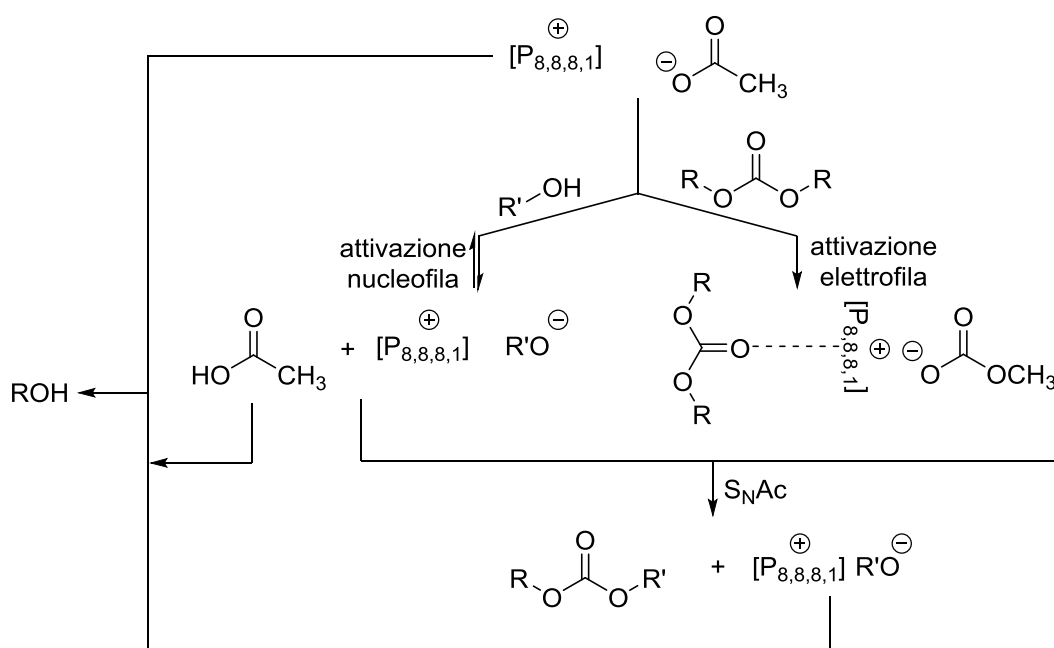


Schema 1.25. Transesterificazione di DMC/DEC con alcoli primari e secondari

Da notare che questi catalizzatori possono essere impiegati in quantità del solo 1 % molare

(rispetto all'alcol limitante) per ottenere conversioni e rese quantitative nei prodotti di monotrasterificazione ($\text{ROCO}_2\text{R}'$; $\text{R}' = \text{Me, Et}$). Un risultato superiore rispetto a quello ottenuto con basi organiche quali DBU e DMAP (dimetilamminopiridina), ma altrettanto sorprendente se si considera la modesta basicità degli anioni dei sali di fosfonio (i pKa dei precursori acidi sono 4.76, 5.51, 6.38, e 9.89 rispettivamente per AcOH , MeOCO_2H , HOOCO_2H e PhOH).¹⁴¹

Un approfondimento mediante accurate indagini cinetiche, sul comportamento di questi sistemi ha portato a concludere che nelle reazioni studiate, non interviene una catalisi basica convenzionale, ma piuttosto di catalisi ambifilica, laddove i partners catione e anione dei liquidi ionici agiscono cooperativamente ed indipendentemente come attivatori nucleofili ed elettrofili, rispettivamente degli alcoli e dei carbonati reagenti.¹³⁸ Lo schema 1.26 illustra il meccanismo per la transesterificazione di carbonati organici con alcoli, in presenza di $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{AcO}]$ scelto come modello.



Schema 1.26. Meccanismo cooperativo di catalisi via liquidi ionici della transesterificazione di carbonati organici con alcoli

Dal confronto di questo schema con i meccanismi discussi per la cicloaddizione di CO_2 nel precedente paragrafo, emergono due aspetti interessanti: i) fosforo ed ossigeno presentano grande affinità reciproca.¹³⁸ Questa, così come favorisce la coordinazione dell'atomo di P (come acido di Lewis) del catione dell'IL all'ossigeno basico del carbonato dialchilico (attivazione elettrofila in alto a destra, schema 1.26), potrà altrettanto agire per esempio nell'attivare l'ossigeno di un epossido. ii) L'anione AcO , ma anche altri di natura simile si comportano da basi nell'attivazione nucleofila degli alcoli (in alto a sinistra dello schema 1.26). E' plausibile che essi possano agire anche da nu-

cleofili per l'attacco al C di un anello epossidico. Se così, i sali di fosfonio carbonato potrebbero esibire catalisi cooperativa anche per la cicloaddizione di CO₂ ad epossidi.

Quest'idea ha ispirato il presente lavoro di Tesi.

SCOPO E SOMMARIO

2 SCOPO E SOMMARIO

La cicloadizione di CO₂ ad epossidi è una reazione che non solo impiega un *building blocksafe* ed intrinsecamente ecocompatibile come la CO₂, ma permette la fissazione di quest'ultima in maniera stabile all'interno di prodotti ad alto valore aggiunto come i carbonati ciclici. Il nodo centrale di questo tipo di reazioni sono le energie in gioco: affinché tali processi diventino competitivi e contribuiscano, insieme ad altre trasformazioni ed applicazioni tecnologiche, anche ad un abbattimento autentico della CO₂ antropogenica, è cruciale l'attivazione dei reagenti (epossidi e CO₂), in modo da garantire rese e selettività elevate in condizioni sperimentali blande (basse temperature e pressioni). In questo senso, buone prospettive sono offerte dall'impiego di liquidi ionici come catalizzatori.

Queste considerazioni unitamente all'interesse di lunga data del nostro gruppo di ricerca per la messa a punto di sintesi basso impatto ambientale attraverso carbonati organici, CO₂ e sali di fosfonio come organocatalizzatori, hanno portato al progetto sviluppato nel corso di questa Tesi di laurea.

Obiettivo del lavoro è stato quello di investigare la cicloadizione di CO₂ ad epossidi in condizioni totalmente *halide- and metal-free*. Allo scopo sono stati usati catalizzatori quali liquidi ionici della classe dei sali di fosfonio ottenuti a partire da un metodo innovativo di sintesi basato su due passaggi: i) la metilazione di triottilfosfina con un alchilante green come il dimetil carbonato (DMC), per preparare il metiltriottilfosfonio metilcarbonato ([P_{8,8,8,1}][CH₃OCOO]); ii) lo scambio di ([P_{8,8,8,1}][CH₃OCOO]) con vari acidi organici protici per ottenere 8 diversi liquidi ionici del tipo [P_{8,8,8,1}][A], con A=AcO, Br, 3-H₂N-C₆H₄-COO (Ant), 3-CH₃-C₆H₄-S(O)₂O (Tos), C₆H₄-C(O)O Bz, 3-NO₂-C₆H₄-C(O)O NBz, CH₃-C₆H₄-C(O)O (*p*-Tol), CF₃COO (Tf).

Un primo screening di questi sali di fosfonio è stato condotto sulla reazione dello stirene ossido (SO) con CO₂ a 100 °C e P ambiente. Lo studio ha evidenziato la possibilità d'impiego di vari liquidi ionici, con risultati più promettenti per il metiltriottilfosfonio acetato ([P_{8,8,8,1}][AcO]). Questo composto è stato quindi diffusamente applicato per ottimizzare la stessa reazione dello stirene ossido, esaminando gli effetti della temperatura (nel range da 100 a 140 °C), della pressione (da 1 a 89 atm), del *loading* catalitico (rapporto molare SO/IL = 0.01-0.1), e di aggiunte controllate di acqua (rapporto molare H₂O/IL = 0-5). Secondo alcuni recenti studi,¹⁵⁶ in presenza di liquidi ionici a base di anioni carbossilato come catalizzatori, l'acqua sembrerebbe essere un ulteriore attivatore della cicloadizione di CO₂ in epossidi, favorendo l'adsorbimento di CO₂ sui catalizzatori stessi.

Questa sperimentazione ha tuttavia messo in luce che il catalizzatore a base di acetato ($[P_{8,8,8,1}][AcO]$) non è stabile nel corso della reazione, ma si trasforma originando principalmente il corrispondente ossido di triottilfosfina che non presenta più alcuna attività catalitica. Diversamente, il confronto con metiltrioctilfosfonio bromuro ($[P_{8,8,8,1}][Br]$) ha mostrato come questo catalizzatore mantenga inalterata la propria struttura durante la cicloaddizione. Questo comportamento sembra essere indotto da una specifica interazione del sale di fosfonio acetato con lo stirene ossido e più in generale, con gli epossidi. La stessa degradazione è stata infatti osservata anche per trattamento con eseneossido. Il $[P_{8,8,8,1}][AcO]$ si mantiene invece perfettamente quando scaldato anche ad alta temperatura ed in atmosfera di CO_2 .

Lo studio successivo si è focalizzato sulla ricerca di differenti sali di fosfonio acetato, più stabili, ottenuti variando la struttura del catione. Dopo aver sperimentato vari metodi sintetici, si ha finalmente avuto successo nella preparazione del tetrabuttilfosfonio acetato $[P_{4,4,4,4}][AcO]$ ottenuto per reazione del corrispondente sale idrossido (commerciale) con acido acetico. Questo composto ha tuttavia dimostrato lo stesso inconveniente sopra descritto, ovvero la trasformazione in tetrabuttilfosfinossido quando impiegato come catalizzatore della cicloaddizione di CO_2 a stirene ossido.

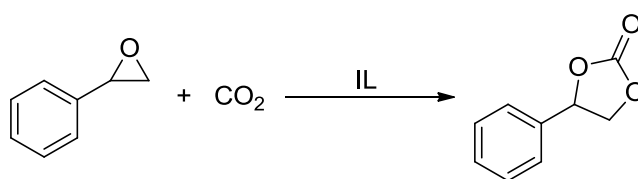
Nel complesso, non è stato possibile identificare sistemi catalitici robusti a base di sali di fosfonio non alogenati, per la cicloaddizione di CO_2 a stirene ed esene ossido, ma si sono individuate le ragioni di tali limiti dovuti alla non stabilità del catione fosfonio, nelle condizioni di reazione, in presenza di un anione basico. In accordo ad alcune ipotesi di letteratura, è stato proposto un meccanismo per la degradazione progressiva del fosfonio in fosfinossido.

RISULTATI

3 RISULTATI

3.1 Cicloaddizione di CO₂: scelta degli epossidi.

La reazione di scelta per questo studio è stata principalmente la cicloaddizione di CO₂ a 2-fenil ossirano (stirene ossido, SO) per ottenere il corrispondente 3-fenil etilene carbonato (4-fenil-1,3-diossolan-2-one) (schema 3.1).



Schema 3.1. La reazione modello

Si è deciso di investigare questa reazione soprattutto per due ragioni: i) la facilità di manipolazione ed analisi di reagenti e prodotto. L'SO è un liquido con un elevato punto di ebollizione (194 °C) che si può impiegare in reazioni anche ad alta temperatura condotte con apparecchiatura di laboratorio convenzionale (palloni di vetro), senza ricorrere ad autoclavi. Inoltre, tanto l'SO quanto il prodotto 3-fenil etilene carbonato (FEC) sono identificabili mediante analisi GC/MS, con il vantaggio di poter determinare rapidamente conversioni e selettività di reazione; ii) la reattività. Lo stirene ossido è uno degli epossidi meno reattivi a causa della presenza del sostituente fenilico.¹⁶⁸ Si può quindi ipotizzare che, nel caso si trovino catalizzatori e condizioni idonee alla conversione dell'SO nel corrispondente carbonato, questi si possano tanto meglio applicare ad epossidi più semplici (e più attivi), come ad esempio, l'etilene ossido o il propilene ossido.

Al fine di avere un confronto con altri substrati, alcune reazioni sono state eseguite impiegando anche un altro epossido quale l'1,2-epossiesano. Questo composto liquido, è risultato anch'esso utilizzabile a temperature relativamente elevate (sino a 100 °C) e a pressione ambiente.

Prima di descrivere gli esperimenti di cicloaddizione, va premessa una caratteristica osservata durante le analisi GC/MS dello SO. Il titolo dello SO dichiarato dal certificato di analisi del produttore (Aldrich) è superiore al 98 % ed è stato sostanzialmente confermato da una nostra verifica ¹H NMR. Tuttavia, il gas-cromatogramma (GC/MS) del composto puro, pur acquisito con differenti rampe di temperatura o differenti temperature dell'iniettore (230-250 °C), ha presentato sempre

due picchi distinti dei quali uno attribuibile allo SO, mentre il secondo è stato riconosciuto come fenilacetaldide (PhCH_2CHO , in quantità pressoché costante dell'ordine del 10%). Le strutture dei due composti sono state assegnate per confronto con gli spettri di massa dei relativi standard presenti nelle librerie NIST in dotazione allo strumento usato (Figura 3.1 e Figura 3.2).

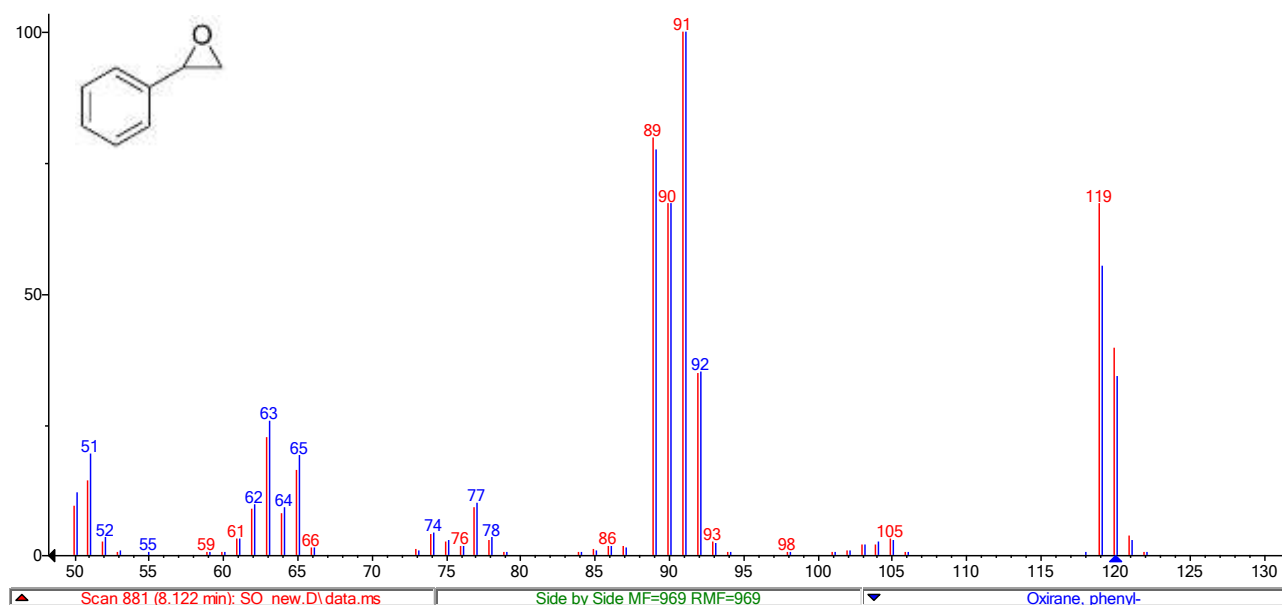


Figura 3.1. Stirene ossido: confronto tra lo spettro di massa acquisito per il composto commerciale (rosso) e quello presente nella libreria NIST (blu). Il *match quality* è del 75.7 %

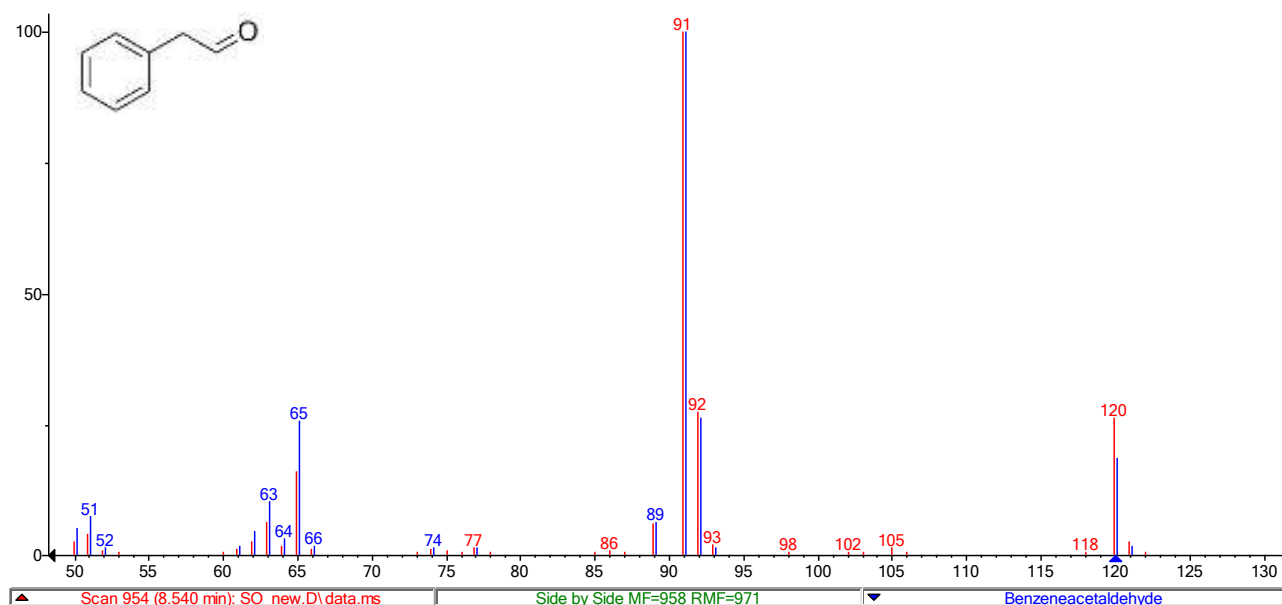
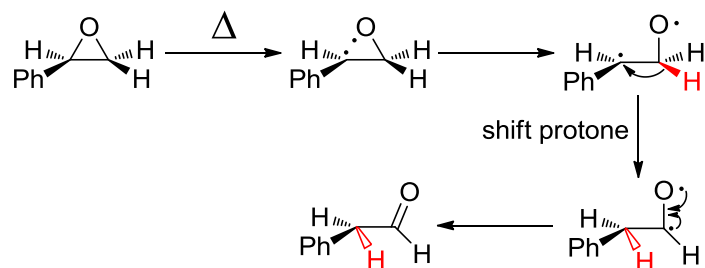


Figura 3.2. Fenilacetaldide: confronto tra lo spettro di massa (rosso) del composto osservato nell'analisi dello stirene ossido puro con quello della fenilacetaldide presente nella libreria NIST (blu). Il *match quality* è del 68.6 %

Questo comportamento che ci aveva inizialmente sorpreso, è stato successivamente compreso grazie ad un lavoro riportato da Oyewale *et al.*,¹⁶⁹⁻¹⁷⁰ nel quale viene specificamente descritto il riarrangiamento termico sotto vuoto del 2-fenilossirano a fenilacetaldide (schema 3.2).

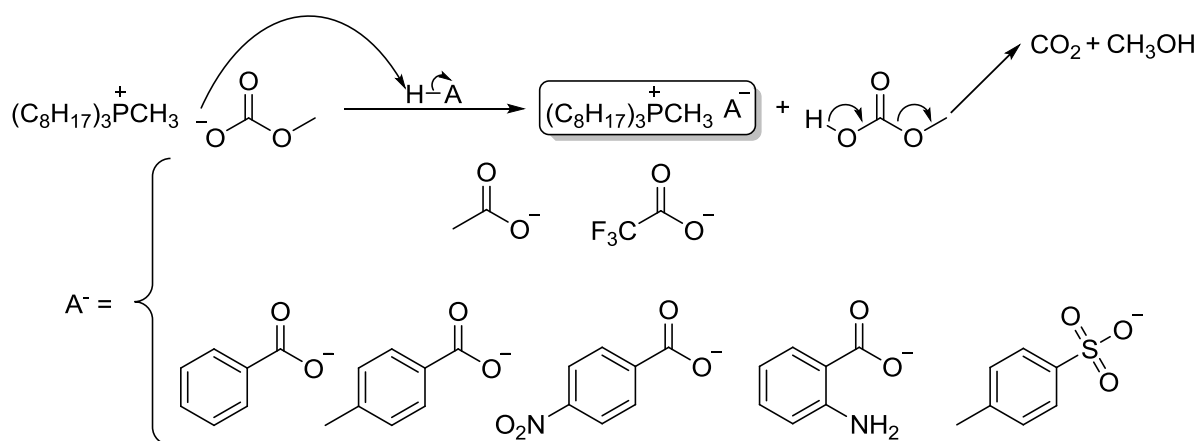


Schema 3.2. Riarrangiamento termico dello stirene ossido

Si è ritenuto plausibile che questa stessa trasformazione avvenga anche nelle condizioni adottate per le analisi GC/MS dello SO. Con questa ipotesi, si è deciso che ai fini dei calcoli di conversione e selettività di reazione, la quantità di SO da considerare fosse data dalla somma dei quantità relative ai segnali osservati di SO tal quale e di fenilacetaldeide.

3.2 Sintesi di liquidi ionici a base di triottilmetilfosfonio [P_{8,8,8,1}]

Il primo liquido ionico preparato per l'impiego come catalizzatore della cicloaddizione di CO₂ allo SO, è stato il triottilmetilfosfonio metilcarbonato [P_{8,8,8,1}][MeOCO₂O] già descritto nell'introduzione. Questo composto è stato ottenuto secondo una metodologia recentemente messa a punto dal nostro gruppo di ricerca,¹⁴² facendo reagire una miscela di triottilfosfina (25 ml, 20.8 g, 56 mmoli) con DMC (30 ml, 32.1 g, 356 mmoli; rapporto molare fosfina/DMC = 0.16), in presenza di MeOH (30mL) come co-solvente (ulteriori dettagli sono riportati nella sezione sperimentale). Il liquido ionico prodotto è stato caratterizzato *neat* mediante ¹H e ¹³C NMR, ed isolato con una resa del 99%. Quindi, è stato scambiato con 7 diversi acidi di Brønsted, per preparare i corrispondenti sali di fosfonio (schema 3.3).



Schema 3.3. Lo scambio di [P_{8,8,8,1}][MeOCO₂O] con vari acidi HA

Lo scambio è stato condotto a 40 °C, per reazione di $[P_{8,8,8,1}][MeOCO_2O]$ (1.029 g, 2.09 mmoli) con una quantità equimolare di HA aggiunto come liquido (TfA, AcOH) oppure come solido (acido benzoico, acido *p*-toluensolfonico, acido *p*-nitro benzoico, acido antranilico, acido *p*-toluico) tal quale. Nel caso della reazione con acido *p*-nitro benzoico è stata aggiunto anche metanolo (5 mL) per favorire l'agitazione. Al termine della reazione (3 ore), i liquidi ionici sono stati essiccati dapprima all'evaporatore rotante e successivamente con la pompa da vuoto per eliminare eventuali tracce di solvente ancora presente, i liquidi ionici ottenuti sono stati caratterizzati "neat" mediante 1H e ^{13}C NMR e sono risultati già sufficientemente puri per l'uso. Le rese isolate sono state >98%. Il *pool* di anioni associati al catione triottilmetilfosfonio è stato scelto sulla base delle considerazioni meccanicistiche discusse nell'introduzione, per confrontare specie sia con differente nucleofilicità e capacità di attivazione dell'anello epossidico, che allo stesso tempo, con diverse proprietà come gruppo uscente.

Con la stessa procedura di scambio è stato preparato anche il triottilmetilfosfonio bromuro $[P_{8,8,8,1}]Br$ usato come IL alogenato di riferimento. Da ricordare che i sali di onio alogenati sono riportati in letteratura fra i sistemi catalitici più efficaci per la cicloaddizione di CO_2 ad epossidi, con una scala di attività che segue quella di nucleofilicità degli anioni coinvolti ($[^-Br^-Cl^-]$).¹⁷¹

3.3 Liquidi ionici $[P_{8,8,8,1}][A]$ come catalizzatori di cicloaddizione di CO_2

3.3.1 $[P_{8,8,8,1}][MeOCO_2]$: influenza della temperatura

Il triottilmetilfosfonio metilcarbonato ($[P_{8,8,8,1}][CH_3OCO_2]$), precursore di tutti i liquidi ionici preparati in questo lavoro, è stato esso stesso impiegato come primo liquido ionico catalizzatore per condurre uno screening preliminare sulle condizioni della cicloaddizione di CO_2 a stirene ossido. Si è esaminata la fattibilità della reazione, studiando inizialmente l'influenza della temperatura. La procedura adottata è stata la seguente. In un reattore di vetro da 6 mL è stata caricata una miscela di SO (1.5 ml, 13.2 mmoli) e di ($[P_{8,8,8,1}][CH_3OCO_2]$) (0.065 g, 0.13 mmoli; rapporto molare IL/SO = 0.01). A temperatura ambiente, la miscela è stata trattata sotto vuoto ($P = 80$ mmHg) e quindi il reattore è stato connesso con una riserva (vescica di lattice) di circa 2 L di CO_2 . In tali condizioni, sono stati eseguiti 4 successivi esperimenti, scaldando alle temperature di 60, 100, 120 e 140 °C. In tutti i casi, le reazioni sono state seguite eseguendo prelievi della miscela ad intervalli di tempo prestabiliti ed analizzando i campioni ottenuti mediante GC/MS. E' stata sempre osservata la sola formazione di 3-feniletilene carbonato (FEC, schema 3.1). La conversione di reazione è stata calco-

lata con la seguente espressione:

$$\text{Conversione \%}_{(GC/MS)} = 100 - \sum [(\% \text{ di FEC}) + (\% \text{ di fenilacetaldeide})]$$

La quantità (% GC) di fenilacetaldeide si è considerata interamente derivante dal riarrangiamento termico dello SO sopra descritto. L'analisi comparativa via ^1H NMR delle miscele di fine reazione ha sostanzialmente confermato i valore di conversione determinati via GC/MS. Si è comunque preferito non impiegare alcun standard interno. Questo infatti, avrebbe dovuto essere aggiunto in quantità confrontabile allo SO, ma, operando in assenza di solvente, ciò avrebbe certamente alterato l'interazione tra il liquido ionico catalitico ed i reagenti (SO e CO_2), e quindi anche l'esito della reazione.

Il grafico 3.1 riporta l'andamento della conversione di SO misurata alle diverse temperature di reazione, dopo 23 ore.

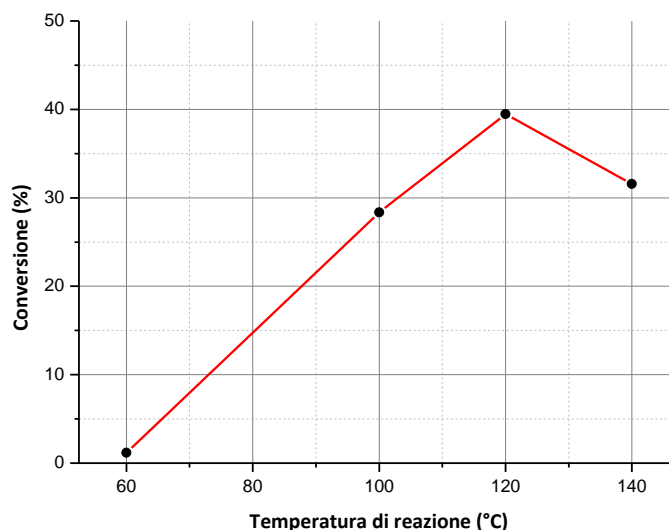


Grafico 3.1. Andamento della conversione di SO in funzione della temperatura (cat[$\text{P}_{8,8,8,1}$]MC: 1% mol, CO_2 a P_{atm} , 23h)

La conversione aumenta gradualmente dal 2 al 40% circa, con l'incremento della temperatura sino a 120 °C, valore oltre il quale non sembra esserci più alcun effetto positivo sulla reazione.

Il grafico 3.2 illustra invece il profilo della conversione di SO nel tempo per le reazioni condotte sia a 120 che a 140 °C. Per entrambe, sono indicate due curve riferite a due prove ripetute, che mostrano con chiarezza come la reazione proceda molto lentamente già dopo le prime 6 ore. Questo comportamento è apparso subito piuttosto singolare e per cominciare a comprenderne le ragioni, si è deciso di passare all'esame degli altri sali di fosfonio (liquidi ionici descritti al precedente paragrafo) disponibili come catalizzatori della reazione. Inoltre, si è preferito continuare gli esperimenti di cicloadizione alla temperatura di 100 °C, un po' più bassa di quella (120 °C) alla quale corri

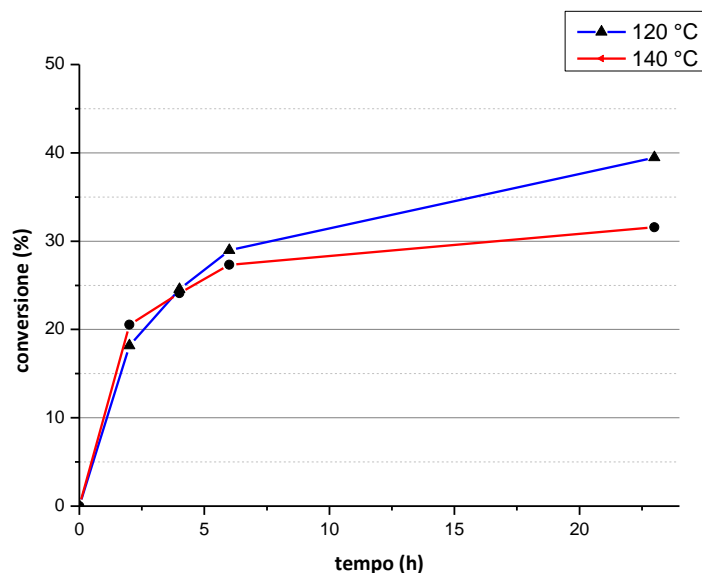


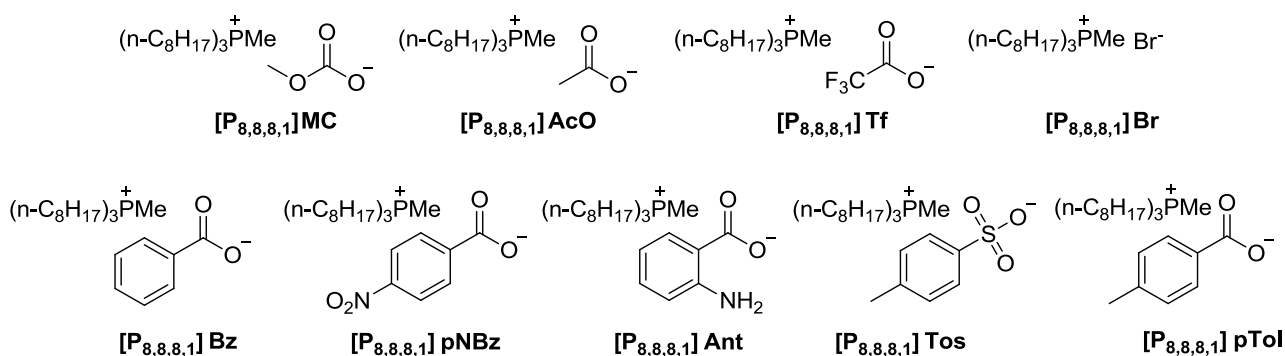
Grafico 3.2. Andamento della conversione di SO a 120 e 140 °C (cat[$P_{8,8,8,1}$]MC: 1% mol, 1 bar CO_2)

sponde il massimo di conversione nel grafico 3.1. Questa scelta è stata motivata da un duplice fatto: i) le variazioni di conversione di SO appaiono contenute (tra 30 e 40%) nel range 100-140 °C; ii) alcuni dati di letteratura riportano che la sintesi di carbonati ciclici per cicloaddizione di CO_2 ad epossidi soffre della formazione competitiva di prodotti di polimerizzazione via, via che si incrementa la temperatura di esercizio.^{123, 171-172}

3.3.2 Influenza del catalizzatore.

In presenza dei liquidi ionici di schema 3.4, la reazione di cicloaddizione di CO_2 a SO è stata condotta a 100 °C, secondo la procedura sopra descritta per il $[P_{8,8,8,1}][CH_3OCO_2]$. In particolare, impiegando un rapporto molare cat/SO = 0.01 e CO_2 a pressione atmosferica.

I risultati sono riassunti nei grafico 3.3 (a) e (b), dove per i diversi LI, si riportano il profilo di conversione dello SO in funzione del tempo (a), e la conversione di SO misurata dopo 23 ore di reazione (b). Le figure indicano, per confronto, anche i risultati ottenuti operando senza catalizzatore e con il sale di fosfonio alogenato, il triottilmetilfosfonio bromuro.



Schema 3.4. I liquidi ionici impiegati in questo studio

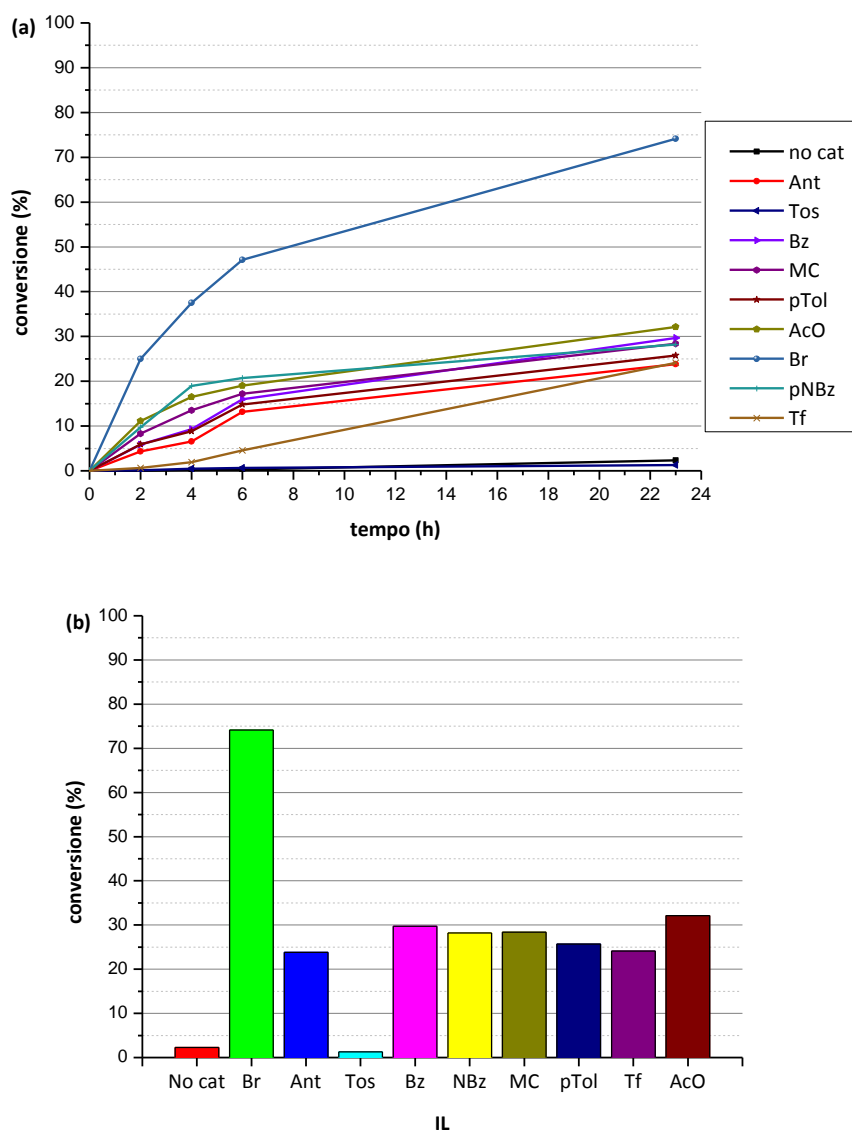
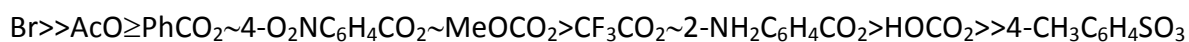


Grafico 3.3. La cicloaddizione di CO₂ a SO in presenza di diversi liquidi ionici (1% mol), a 100 °C: (a) profilo di conversione di SO in funzione del tempo; (b) conversione di SO misurata dopo 23 h di reazione

Il paragone lascia poco spazio a dubbi sulle migliori prestazioni del IL bromurato con il quale si ottiene una conversione (74%) che è più che doppia rispetto a quella osservata (32%) con il migliore tra gli altri liquidi ionici investigati, il sale di fosfonio acetato ([P_{8,8,8,1}][AcO]). Complessivamente, benché talvolta non risultino differenze apprezzabili, la scala di attività tra i diversi LI può essere riassunta come segue:



È poi distinguibile un tratto comune agli andamenti ottenuti con i diversi LI: a prescindere dal valore di conversione raggiunto (e quindi dal LI), i profili mostrano che, in generale, la cicloaddizio-

ne procede assai lentamente dopo le prime 4-6 ore.

Infine, in nessun caso sono stati osservati altri prodotti ad eccezione del FEC. Questo risultato è stato confermato da analisi NMR delle miscele raccolte dopo 23 ore di reazione. A titolo di esempio, la figura 3.3 riporta lo spettro ^1H NMR della cicloaddizione catalizzata da $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{MeOCO}_2]$.

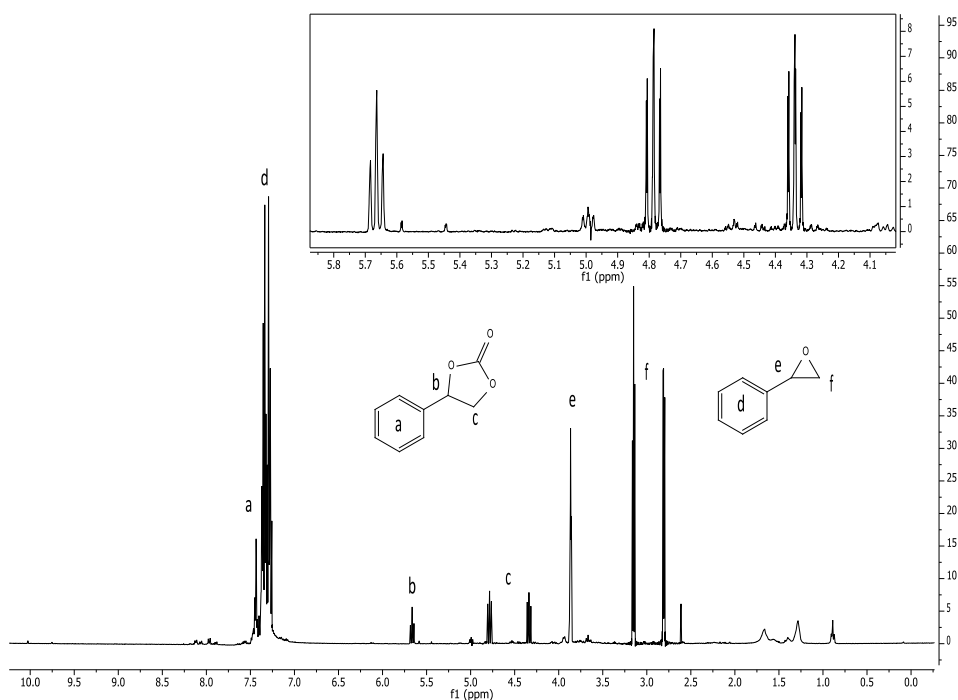


Figura 3.3. Cicloaddizione di CO_2 a SO catalizzata da $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{MeOCO}_2]$ (0.1% mol) a 100°C : analisi della miscela dopo 23 ore di reazione

Come si può notare, lo spettro indica i segnali dello SO non reagito, del 3-feniletilene carbonato, e con intensità molto ridotta, del LI catalizzatore. Non vi alcuna traccia di eventuali polimeri come sottoprodotti.

Nell'ottica di perseguire l'obiettivo di questo lavoro sulla messa a punto di un processo di cicloaddizione di CO_2 che fosse *metal and halide-free*, pur considerando la maggiore attività di $[\text{P}_{8,8,8,1}]\text{Br}$ rispetto a tutti gli altri IL provati, si è continuata l'indagine focalizzando l'attenzione sul catalizzatore migliore tra i sali di fosfonio non alogenati, ovvero l'acetato ($[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{AcO}]$). Con questo composto è stata esaminata l'influenza di altre importanti variabili operative quali la pressione di CO_2 ed il rapporto molare cat/SO, nonché l'effetto dell'acqua come promotore di reazione.

3.3.3 $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{AcO}]$ come catalizzatore

3.3.3.1 Influenza della pressione

La stechiometria della cicloaddizione mostra che la reazione procede con diminuzione nel numero di moli (schema 3.1). Un incremento della pressione di CO_2 dovrebbe quindi influenzare

positivamente la conversione dell'epossido nel carbonato ciclico. L'effetto della pressione è stato investigato eseguendo gli esperimenti in un'autoclave d'acciaio del volume interno di 25 mL, caricata con una miscela di SO (1.5 ml, 13.2 mmoli) e $[P_{8,8,8,1}][AcO]$ (0.059 g, 0.1 mmoli; rapporto molare IL/SO = 0.01) e pressurizzata con CO₂ in modo tale che alla temperatura scelta di reazione (100 °C), la pressione finale di esercizio risultasse essere rispettivamente di 6, 10, 18, 46 e 89 bar (figura 3.4) (i dettagli della procedura sono descritti nella parte sperimentale).



Figura 3.4. L'autoclave utilizzata per la cicloaddizione di CO₂ a SO a differenti pressioni

I risultati ottenuti sono riportati nel grafico 3.4 che illustra la conversione dello SO in funzione pressione, dopo 23 ore di reazione.

L'incremento della pressione di CO₂ da ambiente a 20 bar, non produce aumenti apprezzabili della conversione che varia da 32 al 38%; questa (conversione), invece, si riduce ulteriormente sino al 25% circa, nel range tra 46 ed 89 bar.

3.3.3.2 Influenza della quantità di catalizzatore

Le reazioni sono state condotte a 100 °C, secondo la procedura descritta sopra, facendo reagire una miscela di SO (1.5 ml, 13.2 mmoli) e $[P_{8,8,8,1}][AcO]$ (0.029-0.585 g, 0.07-1.3 mmoli) in modo tale da far variare il rapporto molare $W = IL/SO$ tra 0.005 e 0.1. I risultati ottenuti sono riportati nel grafico 3.5 dove si mostra l'andamento della conversione di SO determinata dopo 23 ore di reazione in funzione del rapporto $[P_{8,8,8,1}][AcO]/SO$.

La conversione dell'epossido reagente aumenta progressivamente dal 22 al 75% circa, fintantoché il rapporto W non raggiunge il valore di 0.05, oltre il quale non vi è più alcun apparente mi-

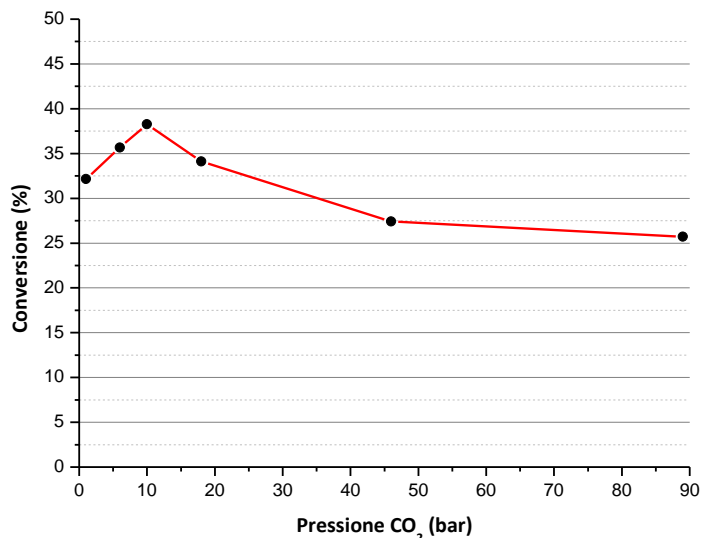


Grafico 3.4. Andamento della conversione di SO in funzione della pressione di CO₂ [cat [P_{8,8,8,1}]OAc: 1 % mol; 100 °C; 23h]

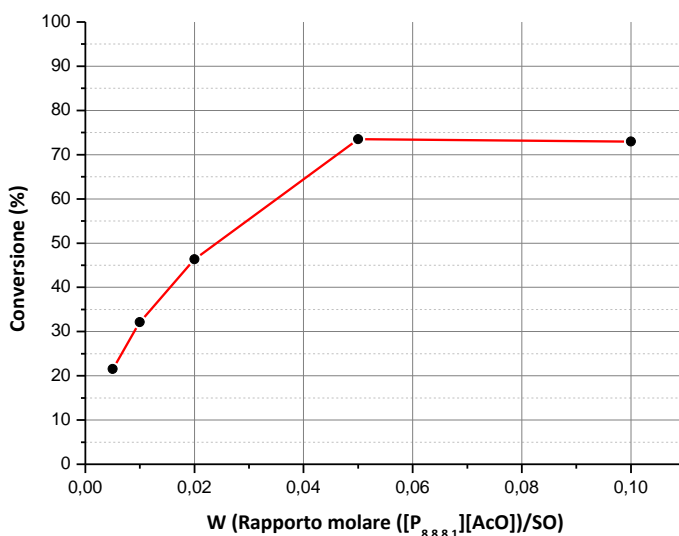


Grafico 3.5. Cicloaddizione di CO₂ a SO: conversione di SO in funzione della quantità di catalizzatore (cat [P_{8,8,8,1}]OAc, 1 atm CO₂, 100 °C, 23h)

glioramento. Un risultato sostanzialmente analogo è stato ottenuto eseguendo 3 ulteriori reazioni di cicloaddizione a 100 °C con rapporto $W = 0.05$, ma a pressione di CO₂ rispettivamente di 10, 15 e 40 bar: la conversione di SO è stata del 71-75%. Tuttavia, sia per le prove a pressione atmosferica che per quelle a pressione più elevata, si è osservato che con l'incremento della quantità di catalizzatore, vi è un sensibile cambio dell'aspetto fisico della miscela isolata a fine reazione che diviene via, via più viscosa. La figura 3.5 mostra come appaiono le differenti miscele raccolte dopo 23 ore, per gli esperimenti eseguiti a P ambiente. Questa constatazione ha spinto ad esaminare con maggior attenzione la distribuzione dei prodotti finali mediante analisi ¹H NMR. In questo modo, è stato possibile identificare la presenza di polimeri come sottoprodotti di reazione a partire dall'impiego di una quantità di IL pari al 0.1 molare (rispetto allo SO). A titolo di esempio, la figura

3.6 riporta lo spettro ^1H NMR della miscela relativa all'esperimento condotto a $P = 1$ atm, con il più elevato carico di catalizzatore ($W = 0.1$). La presenza di segnali molto allargati nella zona tra 2.5 e 5 ppm prova la formazione di specie polimeriche, ragionevolmente responsabili della notevole viscosità del campione. Non sono state fatte ulteriori prove per verificare l'effetto del tempo di reazione con il rapporto $W = 0.1$.

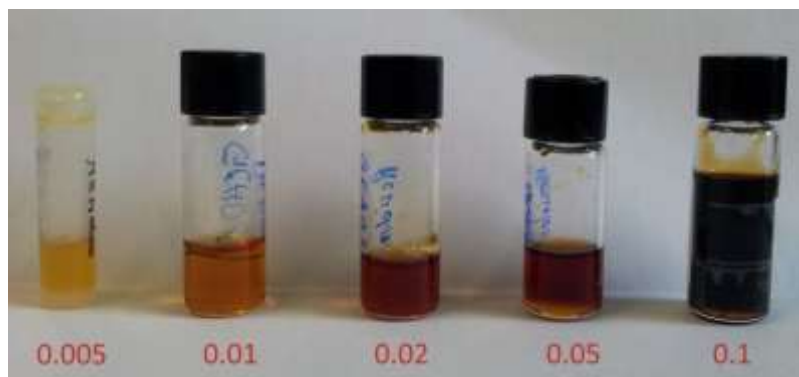


Figura 3.5. Cicloaddizione di CO_2 a SO condotta: miscele di fine reazione raccolte al variare della quantità di catalizzatore (rapporto IL/SO)

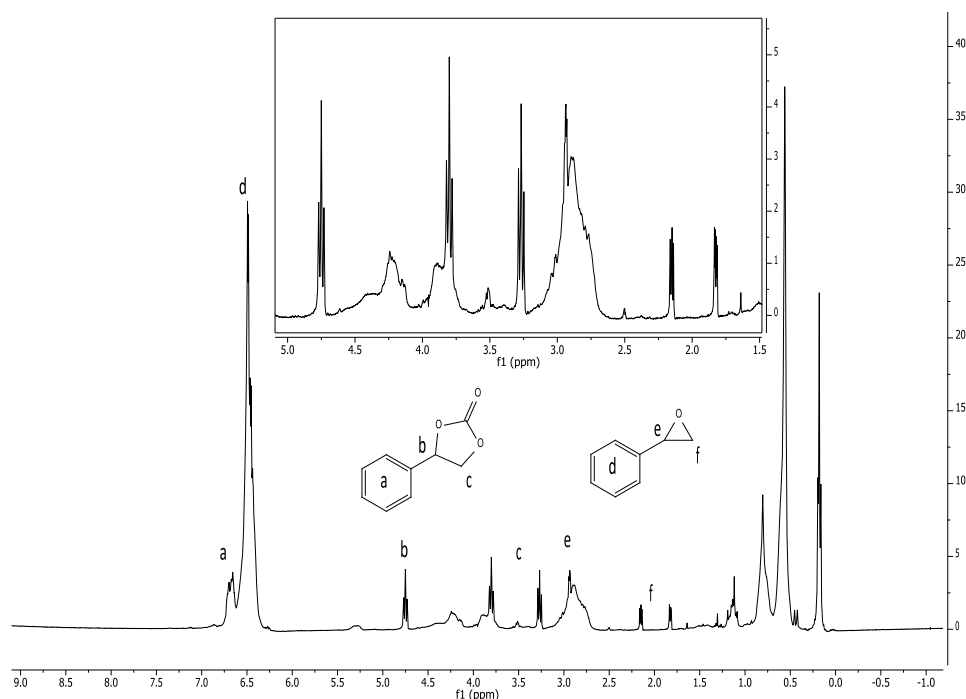


Figura 3.6. ^1H -NMR (neat, ref. DMSO-d_6) della miscela di fine cicloaddizione di CO_2 a SO condotta a 100°C , per 23 ore, con un rapporto molare $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{AcO}]/\text{SO}=0.1$

3.3.3.3 Influenza dell'acqua.

La letteratura riporta alcuni tentativi di impiego dell'acqua come promotore della cicloaddizione di CO_2 per aiutare l'apertura dell'anello epossidico.^{156, 173-174} Sono inoltre citati esempi d'uso di liquidi ionici contenenti anioni carbossilato, che in presenza di acqua, funzionerebbero come sistemi adsorbenti della CO_2 (schema 3.5).¹⁷⁵⁻¹⁷⁶



Schema 3.5. Adsorbimento della CO_2 in liquidi ionici contenuti gruppi carbossilato

Per verificare se questi effetti potessero essere vantaggiosi anche nelle condizioni da noi sperimentate, sono state eseguite alcune prove di cicloaddizione di CO_2 a SO a pressione ambiente e a $100\text{ }^\circ\text{C}$, in presenza di quantità controllate di acqua. In particolare, secondo la procedura descritta sopra, è stata fatta reagire una miscela di SO e $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{AcO}]$ nel rapporto molare IL/SO = 0.01, con un tenore crescente di acqua da 0.5 sino a 5 equivalenti molari rispetto al IL catalizzatore.

Per confronto, gli stessi esperimenti sono stati eseguiti anche con l'impiego di $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{Br}]$ come catalizzatore.

I risultati sono illustrati grafico 3.6, dove si riporta la conversione di SO determinata dopo 23 ore di reazione, in funzione della quantità di acqua aggiunta.

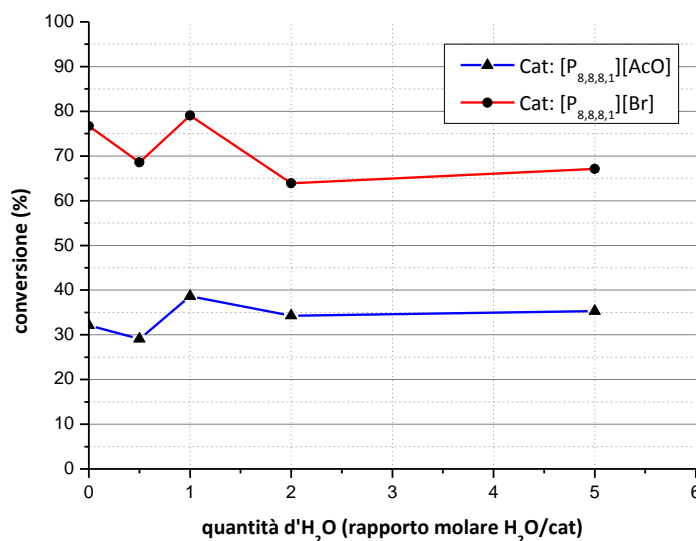


Grafico 3.6. Cicloaddizione di CO_2 a SO ($100\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{A}]/\text{SO} = 0.01$, A = Br, AcO): conversione di SO al variare della quantità di H_2O nel sistema

Nel complesso, la presenza di acqua non sembra avere effetti migliorativi apprezzabili; anzi, nel caso del catalizzatore $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{Br}]$, vi è un moderato calo di conversione quando il rapporto molare $\text{H}_2\text{O}/\text{IL}$ sale oltre l'unità. Sembra quindi da escludere che l'acqua possa aiutare l'apertura dell'anello epossidico come pure favorire l'adsorbimento di CO_2 (schema 3.5) valido per sali di tipo carbossilato, dal momento che il grafico 3.6 mostra trends di conversione analoghi (seppur con valori assoluti diversi) per gli IL acetato e bromuro.

Per concludere questa serie di esperimenti, la cicloaddizione di CO_2 a SO catalizzata da $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{AcO}]$, è stata eseguita con la procedura convenzionale (SO: 1.5 ml, 13.2 mmoli; IL/SO =

0.01; $P = 1$ atm), ma anche a temperatura più elevata, rispettivamente a 120 e 140 °C. I risultati ottenuti hanno ricalcato il comportamento osservato per $[P_{8,8,8,1}][MeOCO_2]$ (grafico 3.7).

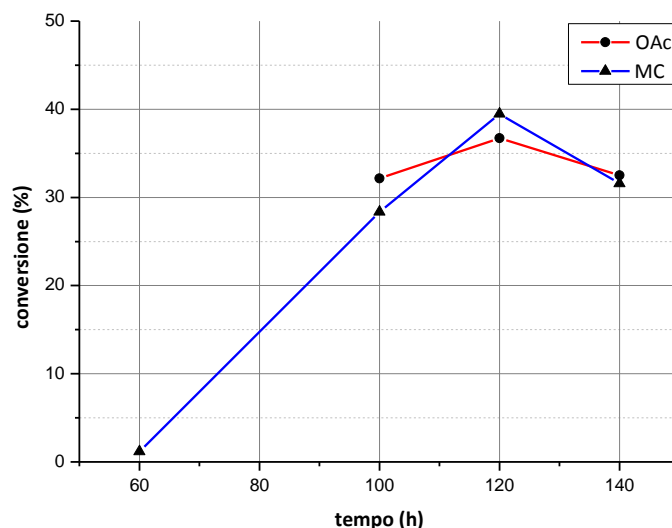


Grafico 3.7. Cicloaddizione di CO_2 a SO ($[P_{8,8,8,1}][A]/SO = 0.01$, $A = AcO$, MC): conversione di SO al variare della temperatura e dell'anione

La conversione di SO è rimasta pressoché costante al 35-37%, confermando come la temperatura non esercita alcun apparente effetto.

Nel complesso, questa prima fase di studio ha dimostrato che in presenza di $[P_{8,8,8,1}][OAc]$, è significativo l'effetto del rapporto molare cat/SO che, se incrementato da 0.01 a 0.05, permette parimenti di aumentare la conversione (dal 35 al 75% circa). Questo almeno per gli esperimenti condotti a 100 °C per 23 ore. La cicloaddizione inoltre, procede sempre con elevata selettività (~100%) verso il 3-fenil etilene carbonato a patto che il rapporto molare cat/SO non superi lo 0.05. Altrimenti, si assiste alla formazione di specie polimeriche.

Vi è poi un altro aspetto: l'esame delle grafico 3.2 Grafico 3.3 (a) mostra come in generale, la reazione proceda speditamente nelle prime 4 ore circa, per poi rallentare in modo marcato anche quando la conversione di SO è ancora modesta (intorno al 20%). Questo fatto congiuntamente all'impossibilità di portare il processo a completezza anche attraverso incrementi di temperatura o pressione (T e P non hanno pressoché alcuna influenza nei rispettivi range tra 100 e 140 °C e tra 1 e 20 bar), ha suggerito la necessità di controllare la stabilità dei liquidi ionici catalizzatori nel tempo. Se questi si dovessero trasformarsi/degradarsi nel corso della reazione, le loro prestazioni verrebbero inevitabilmente meno spiegando così l'arresto della reazione. Su questo punto si è focalizzato il prosieguo di questo lavoro, impiegando come liquido ionico modello principalmente il sale di fosfonio acetato, $[P_{8,8,8,1}][OAc]$, e confrontandone le proprietà sia con il corrispondente sale

bromuro che con altri sali di fosfonio sintetizzati *ad hoc*, che verranno presentati più avanti.

3.4 Stabilità del $[P_{8,8,8,1}][OAc]$

La stabilità del $[P_{8,8,8,1}][OAc]$ è stata investigata mediante analisi NMR al protone, al C ed al P, confrontando gli spettri del composto puro con quelli del catalizzatore presente nelle miscele di fine reazione. Come si può immaginare, una delle maggiori difficoltà si è avuta nello studio delle miscele di cicloadizione dove il sale di fosfonio era presente in concentrazione molto ridotta (1-10% molare rispetto allo SO). Questo ha reso talvolta necessaria l'acquisizione di spettri in condizioni *neat*.

3.4.1 Spettroscopia 1H NMR

La figura 3.7 mostra il dettaglio dello spettro NMR protonico del $[P_{8,8,8,1}][OAc]$ acquisito in $CDCl_3$.

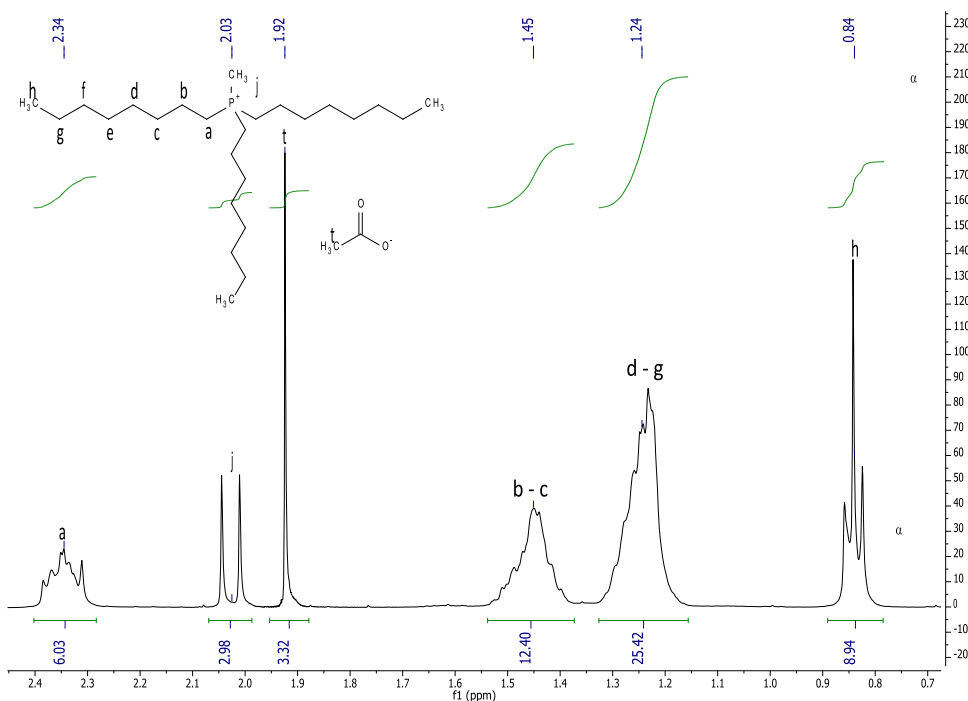


Figura 3.7. 1H NMR protonico in $CDCl_3$ del $[P_{8,8,8,1}][OAc]$

Il triottilmetilfosfonio acetato presenta sei gruppi di segnali. Le tre catene idrocarburiche C_8 originano multipletti molto allargati, mentre i due gruppi metilici dell'anione acetato e legato al P, originano rispettivamente un segnale di singoletto a 1.92 ppm ed un doppietto, per l'accoppiamento tra protoni e fosforo, a 2.03 ppm.

La figura 3.8 mostra invece, lo spettro protonico del triottilmetilfosfonio bromuro, $[P_{8,8,8,1}][Br]$,

anche questo acquisito in CDCl_3 , che è sostanzialmente identico al precedente, se si esclude l'assenza del singoletto metilico di pertinenza dell'anione acetato.

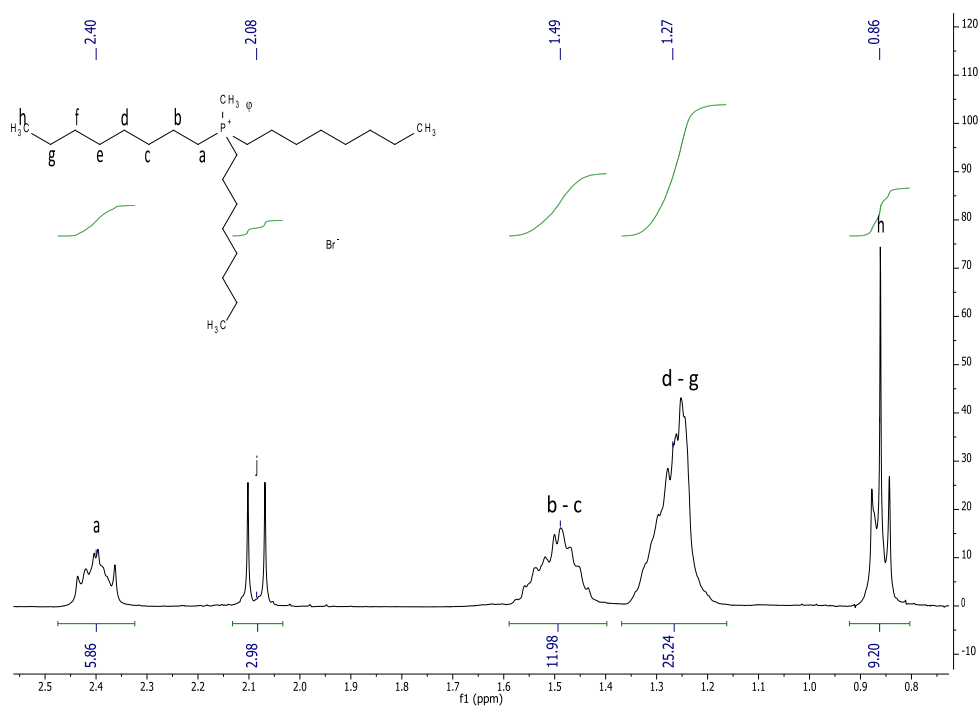


Figura 3.8. ^1H NMR del $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{Br}]$

Infine, la figura 3.9 riporta lo spettro protonico completo di una miscela raccolta al termine (23 ore) di un esperimento di cicloadizione di CO_2 a SO condotta a 100°C e ad 1 atm, in presenza di $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{OAc}]$ nel rapporto molare cat/ $\text{SO} = 0.01$.

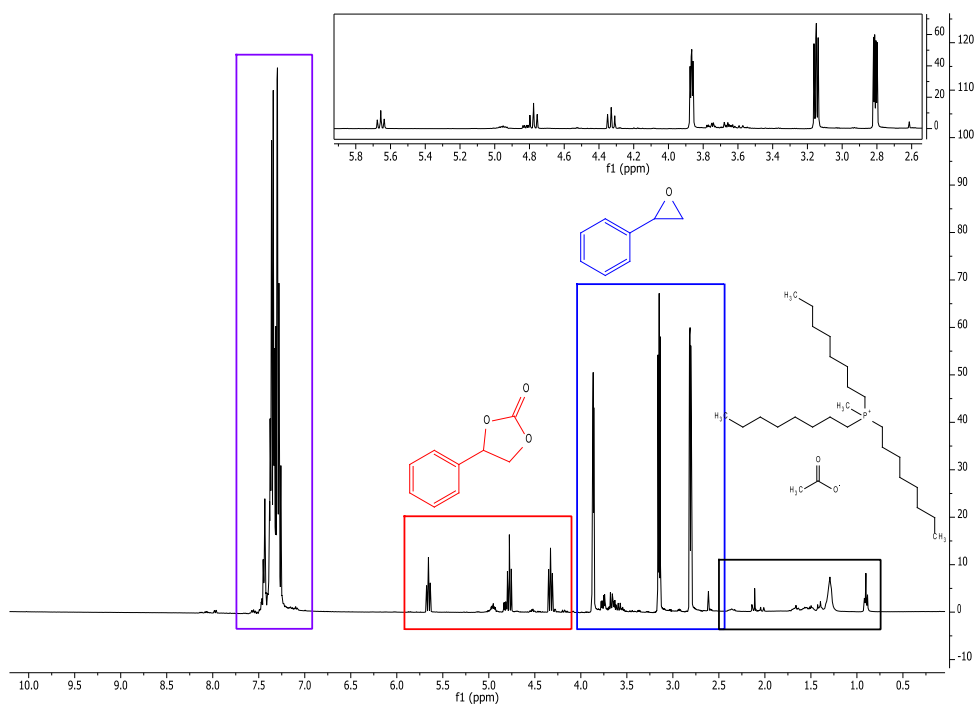


Figura 3.9. ^1H NMR di una miscela raccolta dopo 23 ore al termine della prova di cicloadizione di CO_2 a SO condotta a 100°C ed 1 atm con rapporto molare $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{OAc}] / \text{SO} = 0.01$. L'ingrandimento è riferito ai segnali di reagente e prodotto.

Si possono distinguere quattro gruppi di segnali. Il primo gruppo, tra 0.75 ppm e 2.25 ppm, relativo al sale di fosfonio. Il secondo gruppo, tra 2.5 ppm e 3.85 ppm, corrispondente all'anello epossidico. In tal caso, la presenza di protoni non magneticamente equivalenti origina 3 segnali: con riferimento alla figura 3.10, i protoni H_a, H_b, ed H_c cadono rispettivamente a 3.87, 3.15, e 2.81ppm. Il terzo gruppo, tra 4.25 ppm e 5.75 ppm, corrispondente al carbonato ciclico prodotto. Per questo composto vale la considerazione fatta per lo stirene ossido: si notano quindi, 3 distinti segnali a 5.66, 4.78 e 4.33ppm. Infine, il quarto gruppo, tra i 7.10 ppm e i 7.70 ppm, è originato dai protoni fenilici presenti tanto nello stirene ossido che nel 3-fenil etilene carbonato.

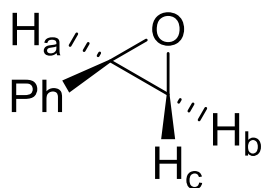


Figura 3.10. I protoni dello stirene ossido

Il primo gruppo di segnali è quello di attenzione per studiare le stabilità del catalizzatore. Sebbene lo studio di questa regione dello spettro sia reso difficoltoso dalla bassissima quantità di catalizzatore presente nella miscela di reazione, alcune informazioni si possono ricavare zoomando la zona di interesse e paragonandola poi con quella corrispondente di uno spettro acquisito a fine di una cicloaddizione condotta nelle medesime condizioni, ma catalizzata da [P_{8,8,8,1}][Br]. Questa analisi è riportata nella figura 3.11.

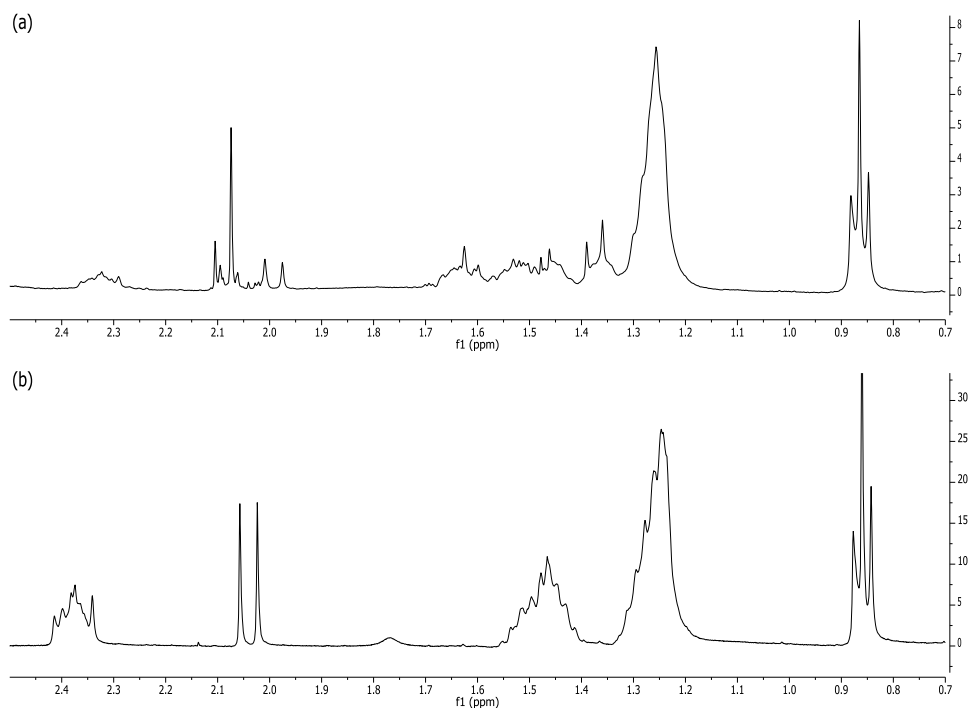


Figura 3.11. Confronto tra ¹H NMR di miscele raccolte dopo 23 ore al termine di due prove di cicloaddizione di CO₂ a SO condotta a 100 °C ed 1 atm. (a) in presenza di [P_{8,8,8,1}][OAc] con rapporto molare cat/SO = 0.01; (b) in presenza di [P_{8,8,8,1}][Br] con rapporto molare cat/SO = 0.01. E' considerata solo la regione tra 0.7 e 2.5 ppm, contenente i segnali dei liquidi ionici catalizzatori

Nel caso della reazione catalizzata da sale bromuro (figura 3.11, b), il confronto con lo spettro ¹H NMR del [P_{8,8,8,1}][Br] puro (figura 3.8) mostra come la struttura cationica [P_{8,8,8,1}] rimanga sostanzialmente inalterata. Molto diversa è invece, la situazione della miscela derivante dalla reazio-

ne con $[P_{8,8,8,1}][AcO]$ (figura 3.11, a). Si può notare come alcuni segnali relativi ai protoni della catena ottilica (0.8 ppm e 1.2 ppm) siano preservati, altri invece risultano modificati nella forma e chemicalshift (intorno a 1.5ppm, 2 e 2.2 ppm), o addirittura pressoché assenti come il singoletto metilico dell'acetato, ma anche il doppietto metilico adiacente al P. Ne deriva quindi come l'originale sale acetato si sia drasticamente trasformato e se ancora presente, ve ne sia una minima quantità.

3.4.2 Spettroscopia ^{13}C NMR

Secondo la logica del precedente paragrafo, si è proceduto ad un confronto tra gli spettri ^{13}C NMR dei catalizzatori $[P_{8,8,8,1}][OAc]$ e $[P_{8,8,8,1}][Br]$ puri, e delle miscele raccolte alla fine degli esperimenti di cicloaddizione.

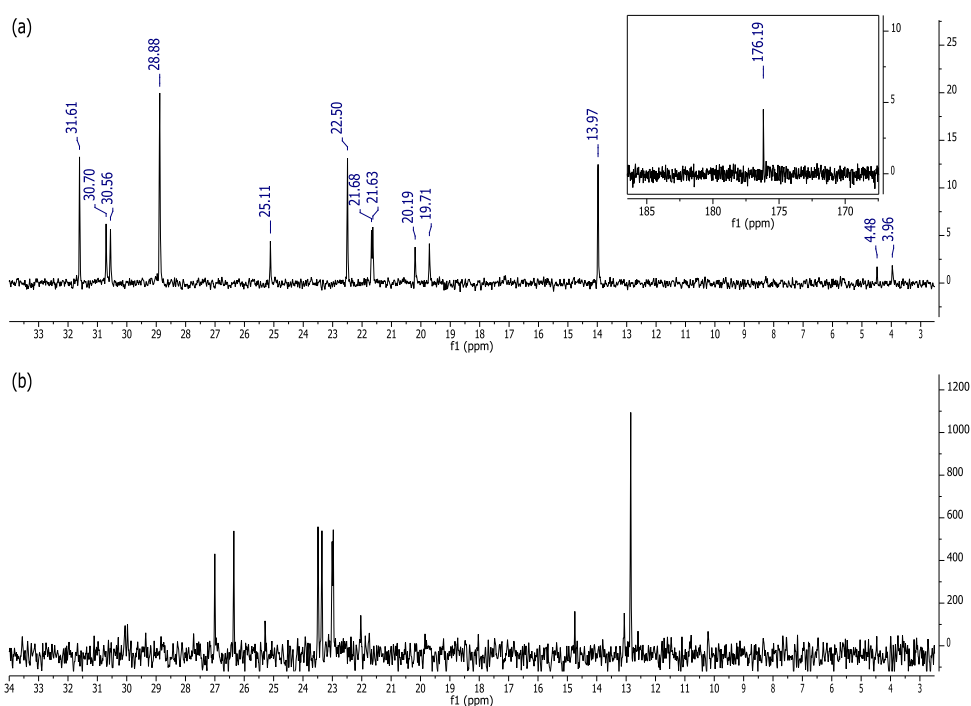


Figura 3.12. ^{13}C NMR ($CDCl_3$) dei liquidi ionici. (a) $[P_{8,8,8,1}][OAc]$, (b) $[P_{8,8,8,1}][Br]$

La figura 3.12 mostra il dettaglio degli spettri ^{13}C NMR del $[P_{8,8,8,1}][OAc]$ e del $[P_{8,8,8,1}][Br]$, entrambi acquisiti in $CDCl_3$.

I segnali corrispondenti al catione $[P_{8,8,8,1}]$ si trovano tutti nella zona compresa tra 2.5 ppm e 32 ppm. A questi, nel caso del $[P_{8,8,8,1}][OAc]$, si aggiungono i due segnali dell'anione acetato corrispondenti al C-metilico e al C-carbonilico, rispettivamente a 25 ppm e 176 ppm.

Per quanto riguarda le miscele di fine reazione, i corrispondenti spettri ^{13}C NMR sono stati acquisiti *neat* usando un capillare contenente $DMSO-d_6$ come riferimento. I segnali di reagente e prodotto di cicloaddizione (stirene ossido e del 3-fenilcarbonato), cadono in una zona dello spettro

compresa tra 50 ppm e 155 ppm, e non presentano alcuna sovrapposizione con quelli dei catalizzatori $[P_{8,8,8,1}][AcO]$ e $[P_{8,8,8,1}][Br]$. Per semplicità quindi, nel paragrafo a seguire, si è omessa l'analisi completa delle miscele, focalizzandosi invece sulla regione spettrale pertinente ai liquidi ionici. La figura 3.13 (a e b) confronta la zona tra 10 e 40 ppm degli spettri ^{13}C NMR acquisiti per le stesse miscele di cicloadizione di CO_2 a SO per le quali è stato precedentemente descritto lo spettro 1H NMR (figura 3.11).

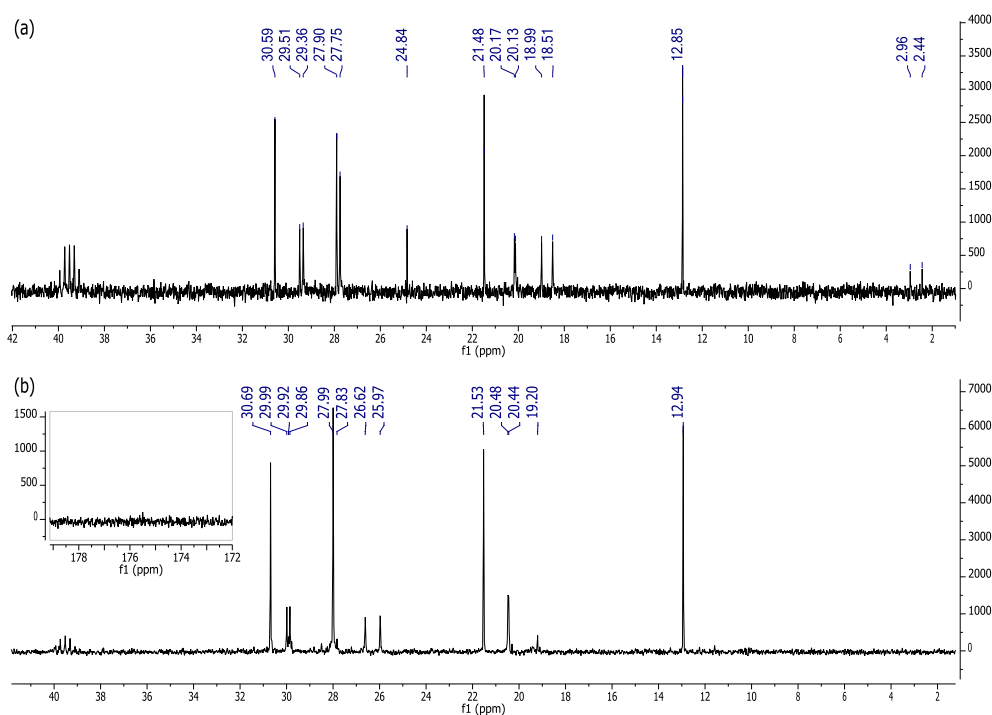


Figura 3.13. Confronto tra ^{13}C NMR (*neat*, ref. $DMSO-d_6$) di miscele raccolte dopo 23 ore al termine di due prove di cicloadizione di CO_2 a SO condotta a $100\text{ }^\circ C$ ed 1 atm . (a) in presenza di $[P_{8,8,8,1}][OAc]$ con rapporto molare $cat/SO = 0.01$; (b) in presenza di $[P_{8,8,8,1}][Br]$ con rapporto molare $cat/SO = 0.01$. E' considerata solo la regione tra 10 e 40ppm, contenente i segnali dei liquidi ionici catalizzatori

Nel caso della reazione condotta con metiltriottilfosfonio bromuro (figura 3.13, a), si nota come il catalizzatore origini lo stesso numero di segnali (con analoghe costanti di accoppiamento) presenti nello spettro ^{13}C del composto puro. Si apprezza una certa differenza nei *chemical shift* dovuta alle diverse condizioni di acquisizione dello spettro ($CDCl_3$ per composti puri; *neat* per miscele). * Ciò conferma che il sale bromuro mantiene inalterata la sua struttura a fine reazione. Invece, nel caso della cicloadizione condotta con sale acetato (figura 3.13, b), la miscela mostra segnali in buona misura diversi da quelli dell'originale $[P_{8,8,8,1}][AcO]$. Molto eloquente è la scomparsa del metile del catione fosfonio (doppietto centrato a 2.6 ppm), e del metile e carbonile relativi

* L'acquisizione *neat* dello spettro di $[P_{8,8,8,1}][Br]$ non è possibile a T ambiente: il composto ha infatti un punto di fusione di $60\text{ }^\circ C$.

all'anione acetato (rispettivamente a 25 e 176 ppm; cfr anche zoom in alto a destra), a conferma di una drastica alterazione del liquido ionico di partenza.

Nel complesso, l'analisi ^{13}C ha confermato quanto già concluso dagli spettri ^1H NMR, evidenziando in modo forse ancor più convincente, la stabilità del sale bromuro e per contro, la trasformazione/degradazione del sale acetato.

3.4.1 Spettroscopia ^{31}P NMR

Per approfondire l'esame della struttura dei catalizzatori $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{OAc}]$ e $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{Br}]$, si è infine proceduto a confrontare gli spettri ^{31}P NMR dei sali puri e delle miscele raccolte alla fine degli esperimenti di cicloadizione.

La figura 3.14 [(a) e (b)] mostra il dettaglio degli spettri ^{31}P del $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{OAc}]$ (sopra) e del $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{Br}]$ (sotto), entrambi acquisiti in CDCl_3 .

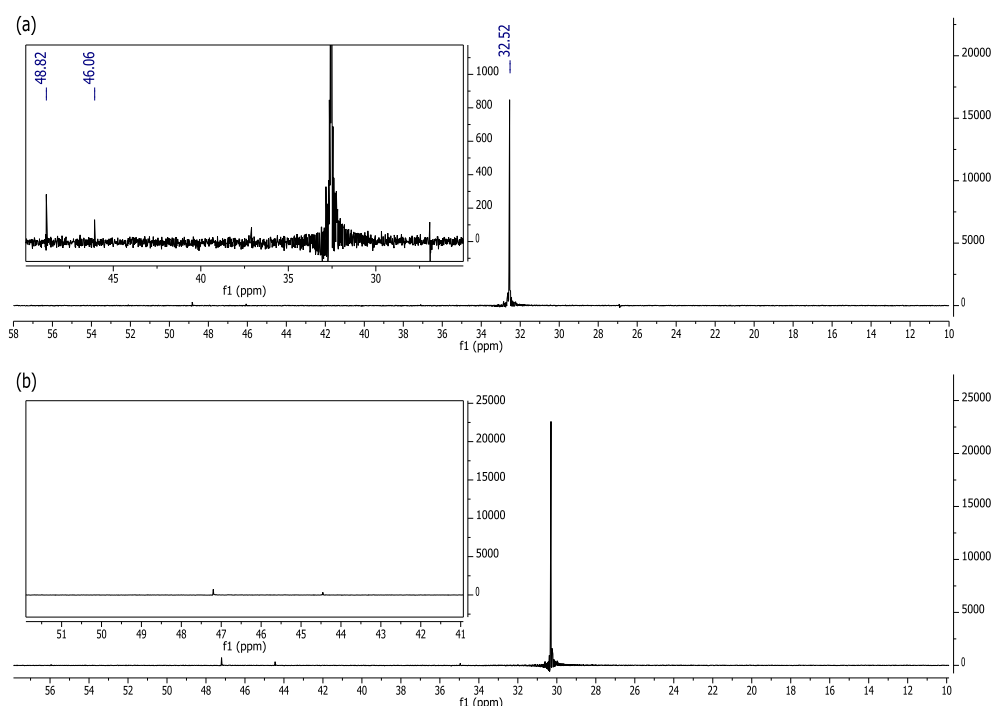


Figura 3.14. (a): ^{31}P NMR del $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{OAc}]$ in CDCl_3 e (b): ^{31}P NMR del $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{Br}]$ in CDCl_3

In entrambi gli spettri compaiono un picco intenso a 32 ppm ed altri due segnali, appena visibili, nella zona tra 45 e 50 ppm. L'esame dei dati di letteratura conferma come il segnale intenso sia dovuto al catione fosfonio $[\text{P}_{8,8,8,1}]^{+}$,¹⁴¹ mentre quelli più deboli siano compatibili con ossidi della fosfina parente.^{164, 177-178} Secondo questa assegnazione, la presenza di ossidi, in particolare del triottilfosfinossido (TOPO), è stata osservata in tracce anche nel campione commerciale, di triottilfosfina usata come reagente.

La figura 3.15 (a e b) confronta invece, gli spettri ^{31}P NMR delle miscele di cicloaddizione di CO_2 a SO per le quali sono stati precedentemente descritti gli spettri ^1H e ^{13}C NMR (figure Figura 3.11 e Figura 3.13). Le acquisizioni NMR sono state eseguite in condizioni *neat*.

Nel caso del sale acetato (figura 3.15, a), l'analisi mostra la sostanziale scomparsa del segnale (a 32 ppm) del catione $[\text{P}_{8,8,8,1}]$ e la presenza invece, di due picchi dei quali uno particolarmente intenso a 48 ppm, indicativi della formazione di due composti compatibili con le strutture di fosfinossidi. La figura 3.15 (b) invece, conferma ancora una volta la stabilità del liquido ionico bromuro, $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{Br}]$, al termine della reazione.

Per studiare ulteriormente questo aspetto, è stata eseguita una successiva cicloaddizione di CO_2 a SO (100 °C, 1 atm), catalizzata da $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{AcO}]$ (rapporto molare cat/ SO = 0.01), nel corso della quale sono stati effettuati prelievi della miscela reagente ad intervalli di tempo prestabiliti. I campioni così ottenuti sono stati esaminati via ^{31}P NMR (i relativi spettri sono riportati nella parte sperimentale). Si è notato come, già dopo i primi 90 minuti di reazione, siano presenti gli stessi due segnali, a 49 e 46 ppm, evidenziati nella precedente analisi (figura 3.14, a).

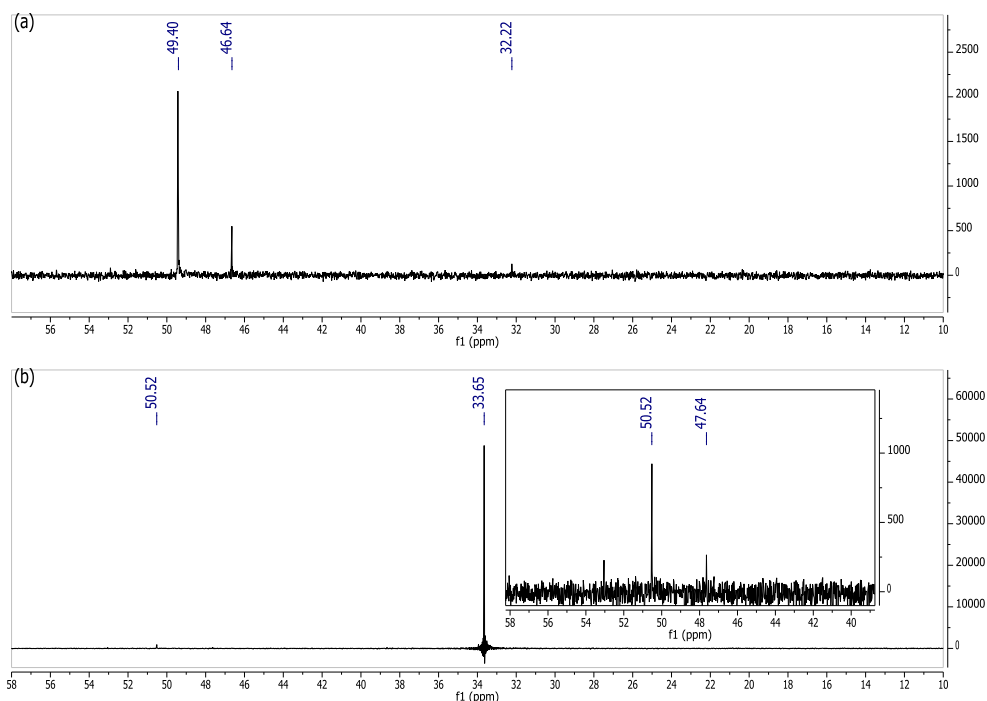


Figura 3.15. Confronto tra gli spettri ^{31}P NMR (*neat*) di miscele raccolte dopo 23 ore al termine di due prove di cicloaddizione di CO_2 a SO condotta a 100 °C ed 1 atm. (a) in presenza di $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{OAc}]$ con rapporto molare cat/ SO = 0.01; (b) in presenza di $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{Br}]$ con rapporto molare cat/ SO = 0.01.

Questi due picchi aumentano progressivamente con il procedere della reazione, a discapito di quello a 32 ppm, relativo al catione fosfonio $[\text{P}_{8,8,8,1}]$ che diminuisce sino a scomparire. Il risultato è descritto nella figura 3.16 che riporta l'intensità dei segnali ^{31}P NMR osservati in funzione del tempo.

Nel complesso, man, mano che il catalizzatore perde di attività, si assiste alla graduale trasformazione del catione fosfonio (curva verde) o in due altre specie, plausibilmente fosfinossidi (curva rossa e blu). Nelle prime 8 ore, i segnali relativi a questi 2 composti aumentano in simili proporzioni, ma al termine dell'esperimento (23 ore), essi si ritrovano nel rapporto circa 4:1 a favore del segnale a YY ppm (curva rossa).

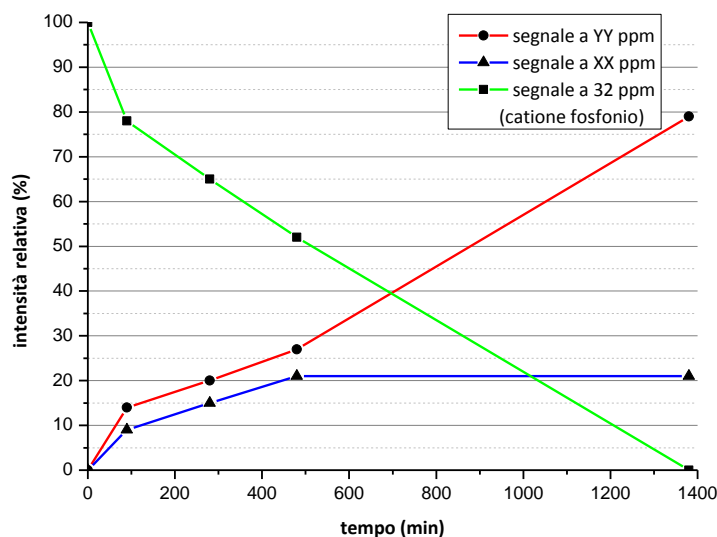


Figura 3.16. Intensità relative dei segnali ^{31}P NMR (*neat*) osservati nel corso della cicloadizione di CO_2 a SO (100°C , 1 atm) catalizzata da $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{AcO}]$ (rapporto molare $\text{cat}/\text{SO} = 0.01$)

3.4.2 La formazione di fosfinossidi

Al fine di corroborare l'ipotesi di formazione di fosfinossidi quali prodotti di trasformazione del catalizzatore fosfonio acetato, $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{AcO}]$, sono stati confrontati i segnali ^{13}C NMR del triottil fosfinossido (sia di un campione commerciale che da dati disponibili in letteratura)^{177, 179} con quelli delle miscele di reazione illustrati al paragrafo 3.4.2. I risultati sono riportati in tabella 3.1.

Tabella 3.1. Confronto tra gli spettri ^{13}C NMR della miscela al termine della cicloadizione di CO_2 a SO .^a

campione	solvente	freq. MHz	$(\text{n-ottile})_2\text{P}(\text{O})-\text{C}_1-\text{C}_2-\text{C}_3-\text{C}_4-\text{C}_5-\text{C}_6-\text{C}_7-\text{C}_8^a$							
			C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8
			δ/ppm							
Fine reazione	DMSO- d_6	101	26.29 ($d, J_{\text{PC}} = 64.6\text{ Hz}$)	29.92 ($d, J_{\text{PC}} = 13.6\text{ Hz}$)	20.46 ($d, J_{\text{PC}} = 3.8\text{ Hz}$)	30.69	29.86	21.53	12.94	
Fine reazione	$\text{CDCl}_3\text{-d}$	50	27.79 ($d, J_{\text{PC}} = 64.9\text{ Hz}$)	31.13 ($d, J_{\text{PC}} = 13.8\text{ Hz}$)	21.63 ($d, J_{\text{PC}} = 3.9\text{ Hz}$)	31.75	29.06	29.02	22.59	14.07
Standard commerciale ^b	$\text{CDCl}_3\text{-d}$	50	XX ($d, J_{\text{PC}} = \text{YY Hz}$)	XX ($d, J_{\text{PC}} = \text{YY Hz}$)	XX ($d, J_{\text{PC}} = \text{YY Hz}$)	XX	XX	XX	XX	
Letteratura	$\text{CDCl}_3\text{-d}$	125.6	27.95 ($d, J_{\text{PC}} = 65.0\text{ Hz}$)	31.39 ($d, J_{\text{PC}} = 13.6\text{ Hz}$)	21.7 ($d, J_{\text{PC}} = 3.7\text{ Hz}$)	31.78	29.09	29.04	22.61	14.06

^a a causa della simmetria della molecola tutte le assegnazioni sono equivalenti. ^b Triottilfosfinossido commerciale (riga 3) e riportato in letteratura (riga 4).

La buona corrispondenza trovata tra i *chemical shift* e le costanti di accoppiamento C-P, indica

come una delle due specie originate dalla scomparsa del catione $[P_{8,8,8,1}]$, in particolare il prodotto più abbondante (curva rossa di figura 3.16), sia plausibilmente il corrispondente ossido di triottilfosfina. Non è stata invece possibile alcuna conclusione sulla struttura del secondo composto, quello minoritario (curva blu, figura 3.16), osservato nella degradazione del catione fosfonio.

Questa indagine è continuata eseguendo un esperimento di cicloadizione di CO_2 a SO con l'impiego del triottilfosfinossido (TOPO), come catalizzatore al posto di $[P_{8,8,8,1}][AcO]$. Secondo la procedura messa a punto in questo lavoro, è stata fatta reagire a $100\text{ }^\circ C$, una miscela di SO (1.5 mL, 13.2 mmoli) e TOPO (0.038 g, 0.1 mmoli; rapporto molare TOPO/ SO = 0.01) in presenza di CO_2 (1 atm). L'analisi GC/MS di un campione prelevato dopo 23 ore, non ha evidenziato la formazione di alcun prodotto, ma solo la presenza dello stirene ossido reagente. Il TOPO non presenta quindi alcun attività catalitica in accordo al fatto che quando durante i test di cicloadizione catalizzata da $[P_{8,8,8,1}][AcO]$ quest'ultimo si trasforma nel corrispondente ossido (prodotto principale), la reazione stessa progressivamente si arresta.

Va infine osservato che il comportamento descritto per $[P_{8,8,8,1}][AcO]$ è anche più generale. Infatti, l'analisi ^{13}C NMR di una miscela di cicloadizione di CO_2 a SO condotta in presenza di $[P_{8,8,8,1}][MeOCO_2]$ ($100\text{ }^\circ C$, 1 atm, 23 ore, rapporto molare cat/ SO = 0.01), ha mostrato che anche il fosfoniometil carbonato si converte principalmente in triottilfosfinossido. Si confronti lo spettro corrispondente, riportato in figura 3.17, con la tabella 3.1.

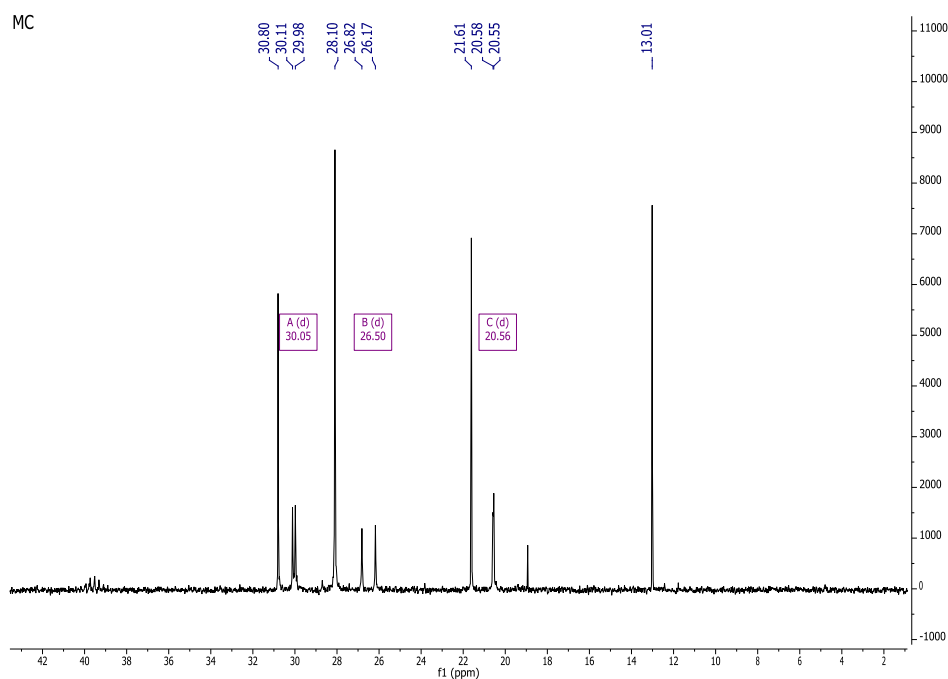


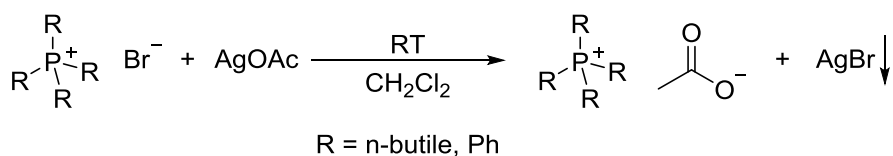
Figura 3.17. ^{13}C NMR (*neat*) di una miscela raccolta dopo 23 ore al termine di una cicloadizione di CO_2 a SO condotta a $100\text{ }^\circ C$ ed 1 atm, in presenza di $[P_{8,8,8,1}][MeOCO_2]$ con rapporto molare cat/ SO = 0.01. E' considerata solo la regione tra 10 e 40 ppm, dove si osservano tutti i segnali del triottil fosfinossido. Sono completamente assenti i segnali del sale di fosfonio originale.

3.5 Sintesi di nuovi liquidi ionici acetato

I precedenti risultati hanno dimostrato che il liquido ionico modello $[P_{8,8,8,1}][AcO]$ subisce importanti alterazioni durante la cicloadizione di CO_2 a SO . Il catione $[P_{8,8,8,1}]$ si modifica per formare specie cataliticamente inattive, soprattutto ossido di triottilfosfina, mentre il destino dell'anione acetato, anch'esso non più presente al termine della reazione, è più incerto. Analogamente, anche il fosfonio metilcarbonato ($[P_{8,8,8,1}][MeOCO_2]$) origina triottilfosfinossido. Sulla base di queste osservazioni, si è pensato che tra le possibili ragioni dell'instabilità di questi liquidi ionici vi potesse essere un'interazione tra gli anioni (acetato, metilcarbonato e probabilmente altri) ed il gruppo metilico legato al fosforo del catione $[P_{8,8,8,1}]$, ovvero tra i componenti del sale di fosfonio che vengono degradati nelle condizioni di cicloadizione. Si è quindi sviluppata una seconda fase di questo lavoro di Tesi, focalizzata allo studio di liquidi ionici che potessero essere più robusti di quelli finora descritti, ottenuti da cationi fosfonio con 4 identici sostituenti al P. I composti modello pensati sono stati il tetrabuttilfosfonio acetato ed il tetrafenilfosfonio acetato, rispettivamente $[P_{4,4,4,4}][AcO]$ e $[Ph_4P][AcO]$, per i quali, non essendoci disponibilità commerciale, è stato necessario metterne a punto la sintesi. Sono state impiegate 3 differenti strategie con l'impiego di acetati di Ag e Pb, e di tetrabuttilfosfonio idrossido. A seguire, vengono esposti i risultati di queste prove.

3.5.1.1 Sintesi via argento acetato (AgAcO)

Le prime due reazioni investigate sono state quelle tra argento acetato ed i bromuri di tetrabuttil- e tetrafenil-fosfonio, entrambi disponibili in commercio, in presenza di diclorometanosolvente. Le condizioni impiegate sono state analoghe a quelle riportate per reazioni simili da Hon *et al.* (Schema 3.6; ulteriori dettagli sono descritti nella parte sperimentale).¹⁸⁰



Schema 3.6. Reazione di metatesi di fosfoniobromuro con AgAcO

Tuttavia, la procedura di scambio dello ione Br^- con AcO^- non ha avuto successo. Nel caso del sale di tetrabuttilfosfonio, lo spettro 1H NMR di fine reazione ha mostrato i segnali tipici del catione, ed il segnale dell'acetato a 2 ppm, ma l'intensità di quest'ultimo (acetato) era appena del 40% rispetto a quella attesa, ad indicazione di uno scambio incompleto (figura 3.18). Inoltre, è stata evidenziata la presenza di altri sottoprodotti che non sono stati identificati. Ogni tentativo di purificare questa miscela (a freddo e/o con vari solventi) si è rivelato insoddisfacente.

Nel caso del sale di tetrafenilfosfonio non è stata addirittura osservata presenza di specie acetato

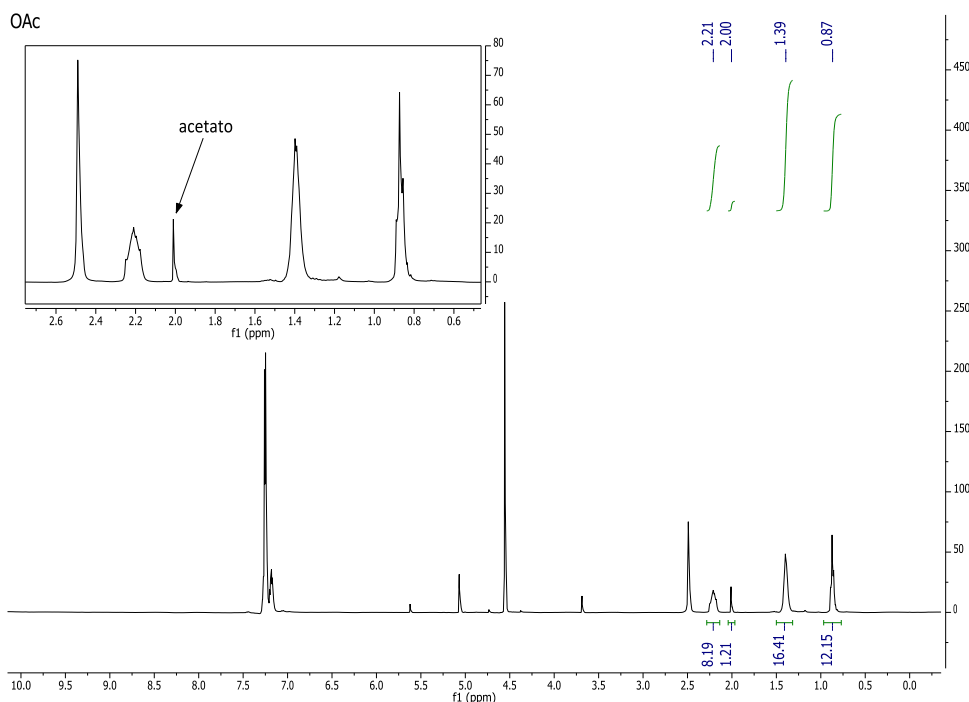
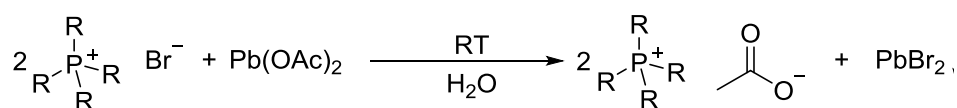


Figura 3.18. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) della reazione di scambio tra $[\text{P}_{4,4,4,4}][\text{Br}]$ e AgAcO

3.5.1.2 Sintesi via piombo acetato $\text{Pb}(\text{OAc})_2$

Le reazioni studiate, analoghe alle precedenti con AgAcO , sono state quelle di scambio del piombo acetato con gli stessi bromuri di tetrabutil- e tetrafenil-fosfonio (schema 3.7).



Schema 3.7. Reazione di metatesi di fosfonio bromuro con $\text{Pb}(\text{AcO})_2$. $\text{R} = n\text{-Bu, Ph}$

In questo caso, sono state adattate procedure sperimentali relative a sintesi simili con l'impiego di $\text{Pb}(\text{AcO})_2$,¹⁴⁸ ma in presenza di acqua come solvente. L'acqua infatti, ha mostrato la caratteristica vantaggiosa di solubilizzare sia il sale di Pb che i sali di fosfonio (reagente e prodotto), ma non il PbBr_2 che viene separato per precipitazione.

Lo scambio del tetrabutilfosfonio bromuro con $\text{Pb}(\text{AcO})_2$ è proceduto meglio rispetto a quello con l'analogo sale d'argento. L'analisi $^1\text{H NMR}$ di fine reazione ha mostrato la formazione pressoché esclusiva dell'atteso tetrabutilfosfonio acetato, senza altri sottoprodotti (figura 3.19). Tuttavia, dall'integrazione del segnale dell'anione acetato (1.94 ppm), si è dedotto che la sostituzione del Br^- con AcO^- è stata poco meno della metà di quella prevista.

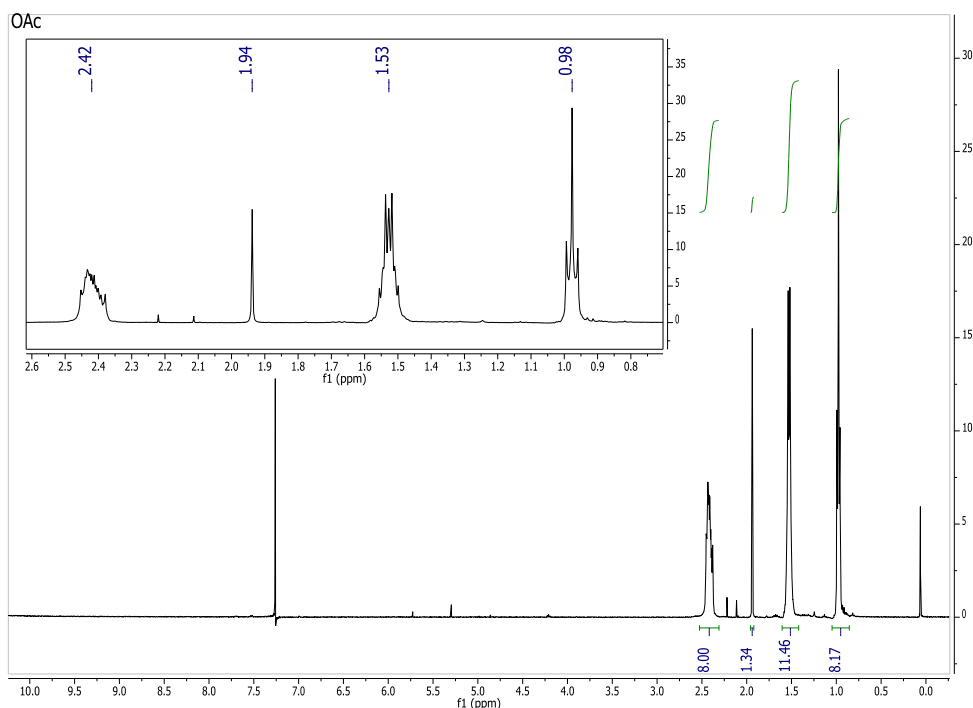


Figura 3.19- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) della reazione di scambio tra $[\text{P}_{4,4,4,4}][\text{Br}]$ e $\text{Pb}(\text{AcO})_2$.

Analoghi risultati sono stati ottenuti nella reazione del tetrafenilfosfonio bromuro: anche in questo caso è stato osservato uno scambio solo parziale delle specie anioniche coinvolte (per semplicità, sono stati omessi i relativi spettri).

L'avanzamento della metatesi anionica è stato anche valutato misurando per via potenziometrica la concentrazione di Br^- residuo nelle miscele di sali di fosfonio ottenute al termine degli esperimenti. In tal caso, è stato impiegato un elettrodo a calomelano ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) come riferimento ed un elettrodo di misura di seconda specie costituito da argento ricoperto per elettrodeposizione con bromuro. Secondo l'equazione:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{cella}} - E_{\text{rif}}$$

$$E = E^\circ - \frac{2.303RT}{zF} \log a_x^z$$

dove E è il potenziale dell'elettrodo indicatore ed E° è il potenziale standard del sistema analizzato, è stata calcolata l'attività a_x^z è dello ione indagato (Br^-) avente carica z pari a 1. Poiché il logaritmo della concentrazione dell'analita dipende linearmente dal potenziale dell'elettrodo indicatore (E), è stato necessario costruire una retta di taratura mediante soluzioni a titolo noto di bromuro di potassio (grafico 3.8).

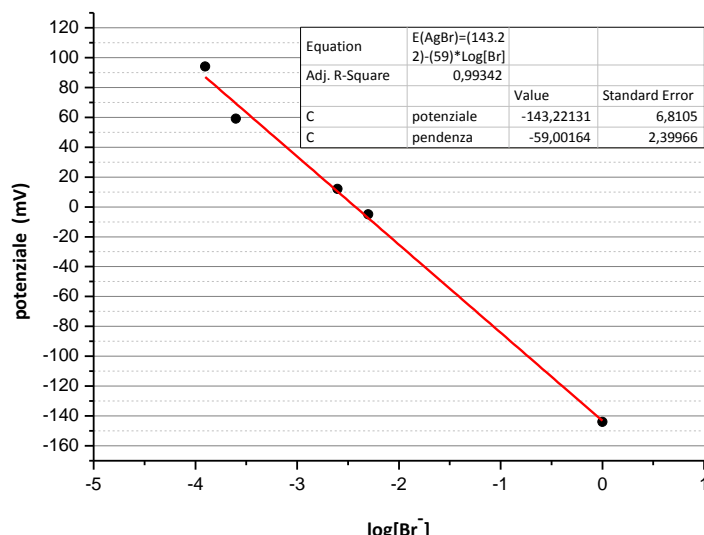


Grafico 3.8. Retta di taratura impiegata nelle misure potenziometriche

Per le successive misure, sono state impiegate soluzioni ottenute a partire da 100 mg di solido isolato al termine della reazione di scambio (schema 3.7; miscela di sali di fosfonio acetato e bromuro), disciolti in 100 mL d'acqua. In tabella 3.2 si riportano i valori misurati per via potenziometrica della concentrazione di Br^- riferita a queste soluzioni.

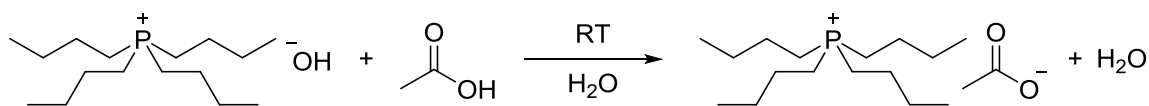
Tabella 3.2. Concentrazione di Br^- nelle miscele di sali $[\text{P}_{4,4,4,4}][\text{Br}^-]/[\text{P}_{4,4,4,4}][\text{AcO}^-]$ e $[\text{PPh}_4][\text{Br}^-]/[\text{PPh}_4][\text{AcO}^-]$ isolati

Miscela di sali	$[\text{Br}^-], \text{mol L}^{-1}$
$[\text{P}_{4,4,4,4}][\text{Br}^-]/[\text{P}_{4,4,4,4}][\text{AcO}^-]$	2.0E-03
$[\text{PPh}_4][\text{Br}^-]/[\text{PPh}_4][\text{AcO}^-]$	9.9E-04

E' stata infine eseguita anche una titolazione della soluzione acquosa contenente la miscela $[\text{PPh}_4][\text{Br}^-]/[\text{PPh}_4][\text{AcO}^-]$, impiegando il metodo di Mohr con titolante argento nitrato ed indicatore a base di bicromato di potassio. La concentrazione di Br^- così misurata è stata pari a $2.2 \times 10^{-3} \text{ M}$, corrispondente ad uno scambio anionico del 56%. Sebbene questo dato si discosti un po' da quello potenziometrico di tabella 3.2, rimane comunque confermato lo scambio parziale del Br^- con AcO^- nel corso della reazione.

3.5.1.3 Sintesi via tetrabuttilfosfonio idrossido ($[\text{P}_{4,4,4,4}][\text{OH}]$).

La terza procedura studiata è stata indirizzata esclusivamente alla preparazione di tetrabuttilfosfonio acetato. In tal caso, è stata sfruttata una reazione descritta da Yang,¹⁸¹ secondo la quale una soluzione acquosa di tetrabuttilfosfonio idrossido (40%, commerciale) viene neutralizzata con acido acetico in condizioni molto blande (schema 3.8).



Schema 3.8. Reazione acido base per la sintesi di tetrabuttilfosfonio acetato

Il metodo si è rivelato eccellente consentendo finalmente di ottenere il liquido ionico desiderato, tetrabuttilfosfonio acetato ($[P_{4,4,4,4}][AcO]$), in maniera quantitativa. L'analisi 1H NMR della miscela di fine reazione ha mostrato solo i segnali relativi al catione $[P_{4,4,4,4}]$ e all'anione acetato (1.97 ppm) secondo le intensità relative attese (figura 3.20)

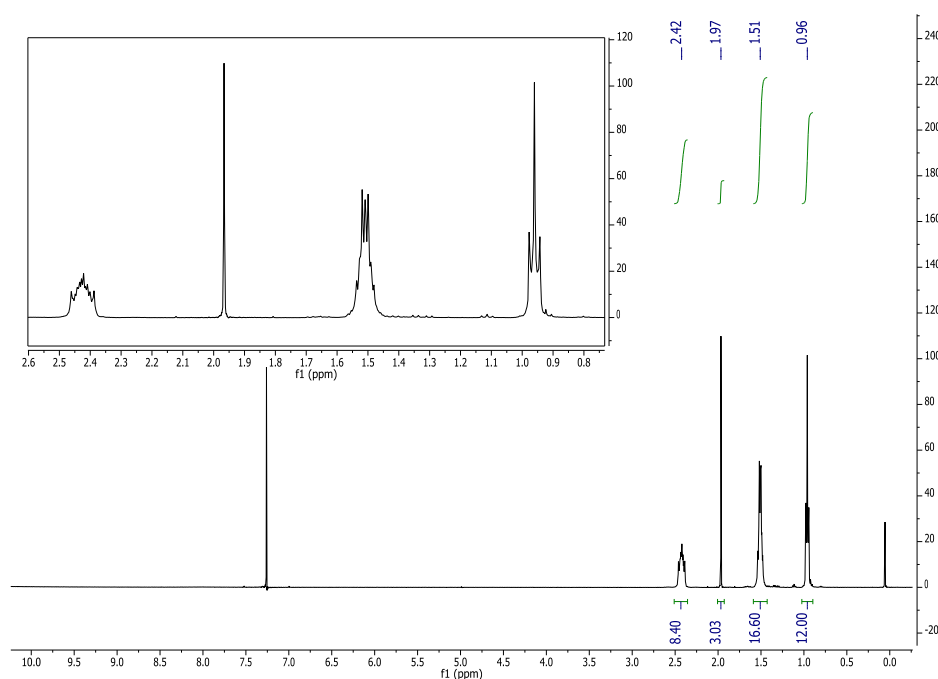


Figura 3.20. 1H -NMR della reazione di neutralizzazione di $[P_{4,4,4,4}]OH$ con $AcOH$

Per questo composto è stato acquisito anche lo spettro IR (visibile nella sezione sperimentale) che ha mostrato un'intensa banda di assorbimento a 1400 e 1580 cm^{-1} (stretching CO), a conferma della presenza dell'anione acetato.

3.5.2 $[P_{4,4,4,4}][AcO]$ nella cicloadizione di CO_2 a SO: confronto con altri IL catalizzatori

Il tetrabuttilfosfonio acetato ($[P_{4,4,4,4}][AcO]$) è stato utilizzato catalizzatore di cicloadizione di CO_2 a SO, confrontandone le performance sia con quelle dei liquidi ionici precedentemente investigati, in particolare il triottilmetilfosfonio acetato e bromuro (rispettivamente $[P_{8,8,8,1}][AcO]$ e $[P_{8,8,8,1}][Br]$), che con quelle di due altri sali modello, quali i bromuri di tetrabuttilfosfonio e tetrafe-nilfosfonio (rispettivamente $[P_{4,4,4,4}][Br]$ e $[(PPh_4)][Br]$). La reazione è stata condotta nelle condizioni usuali a 100 °C e 1 atm, impiegando una miscela di SO (1.5 mL, 13.2 mmoli) e IL in un rappor-

to molare cat/SO = 0.01. La tabella 3.3 riporta le conversioni misurate al termine dei vari esperimenti, dopo 23 ore.

Tabella 3.3. Cicloaddizione di CO₂ a SO in presenza di vari IL catalizzatori (100 °C, 1 atm, rapporto molare IL/SO = 0.01).

	Catalizzatore	Conversione (%, GC)
1	[P _{4,4,4,4}][AcO]	32.78
2	[P _{8,8,8,1}][AcO]	32.14
3	[P _{8,8,8,1}][Br]	74.16
4	[P _{4,4,4,4}][Br]	87.94
5	[PPhP ₄][Br]	92.88

L'esito della reazione catalizzata da [P_{4,4,4,4}][AcO] non è stato sostanzialmente diverso da quello ottenuto con [P_{8,8,8,1}][AcO] (righe 1 e 2). In presenza di anione acetato quindi, la variazione del catione da tetrabuttil- a triottilmetil-fosfonio non sembra avere alcun effetto. Questa osservazione ha indotto a ritenere che il catione tetrabuttilfosfonio subisca un destino analogo a quello descritto per il triottilmetilfosfonio, ovvero una trasformazione nel corrispondente fosfinossido cataliticamente inattivo. Questa ipotesi è stata confermata dall'analisi ³¹P NMR della miscela raccolta a fine della reazione di cicloaddizione condotta con [P_{4,4,4,4}][AcO]: lo spettro ha mostrato la pressoché scomparsa del segnale del catione (a 32 ppm) e la presenza di tre nuovi segnali, rispettivamente a 44, 46 e 51 ppm in rapporto relativo 1.6:96.3:2.1, indicativi appunto della formazione di fosfinossidi. Ad ulteriore conferma anche lo spettro ¹³C presenta i tipici segnali della fosfina.

Nel caso invece dei bromuri di fosfonio come catalizzatori, i risultati di tabella 3.3 non solo hanno confermato la stabilità di questi composti nelle condizioni di cicloaddizione, ma si è addirittura notato un apprezzabile incremento nella conversione di SO (da 74 a 93%), al variare del catione rispettivamente da [P_{8,8,8,1}] a [P_{4,4,4,4}], ed infine a [PPhP₄].

3.5.2.1 La trasformazione dei fosfonio acetato in fosfinossidi

Alcune prove conclusive sono state condotte per esaminare l'influenza delle condizioni sperimentali di cicloaddizione di CO₂ a SO, nella trasformazione dei sali di fosfonio acetato nei corrispondenti fosfinossidi. In primo luogo, è stata verificata la stabilità termica di [P_{8,8,8,1}][AcO] e di [P_{4,4,4,4}][AcO] riscaldando un campione (0.100 g) di entrambi i sali a 100 °C, per 23 ore, sia all'aria che in atmosfera di CO₂. Le analisi ³¹P NMR (*neat*) di fine esperimento hanno mostrato come i due composti siano sostanzialmente stabili: i segnali relativi ai cationi (a 32 ppm) sono rimasti immutati e non è stata osservata la formazione di altre specie. A titolo di esempio, la figura 3.21 mostra lo spettro ³¹P acquisito per [P_{8,8,8,1}][AcO] prima e dopo il test di riscaldamento in aria a 100 °C (23

ore).

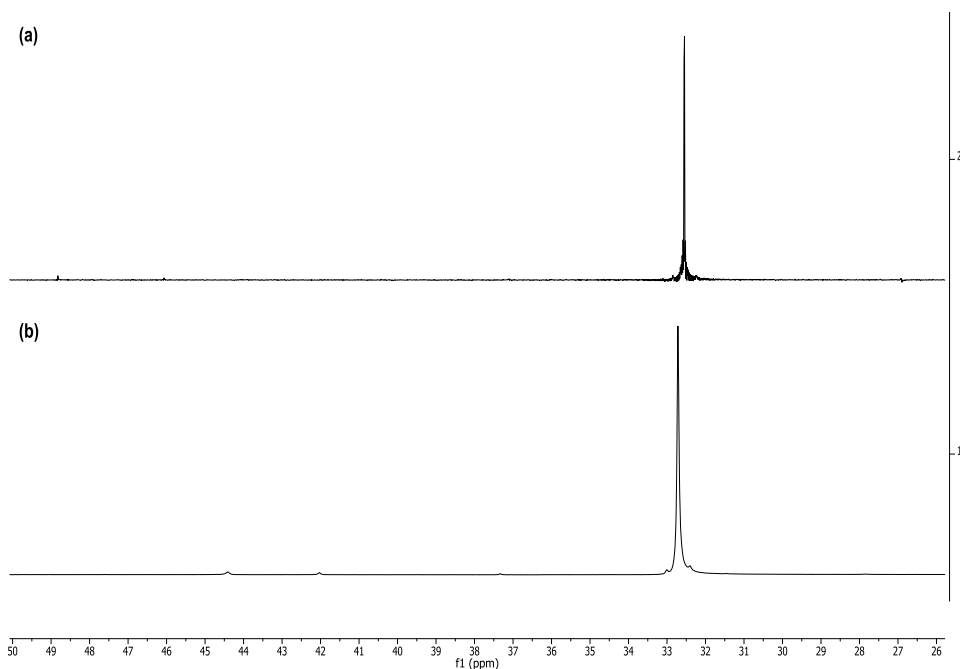


Figura 3.21. Confronto tra ^{31}P NMR (*neat*) di $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{AcO}]$ prima (a) e dopo (b) riscaldamento a $100\text{ }^\circ\text{C}$ per 23 ore in aria.

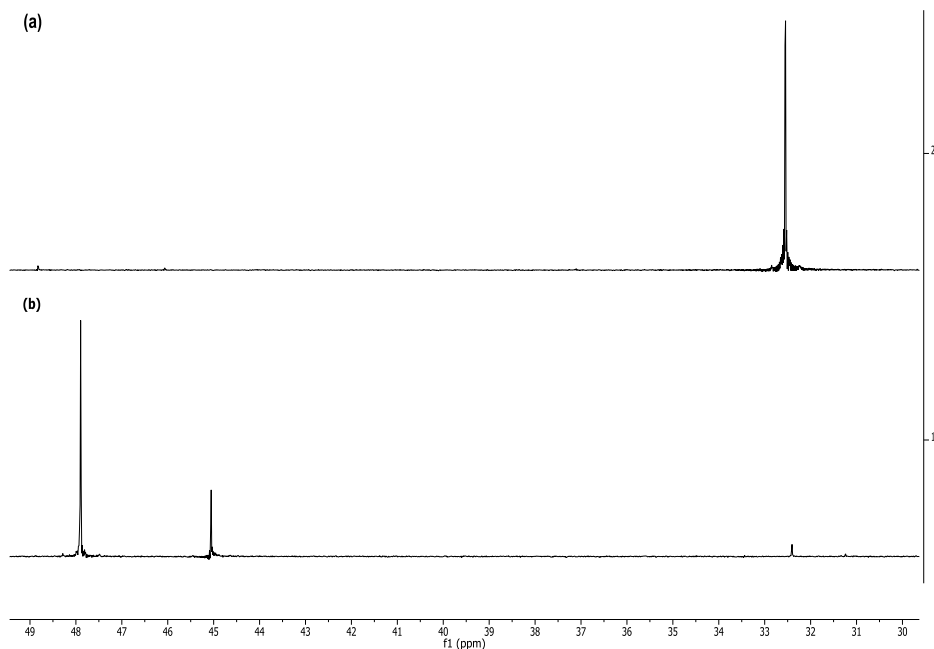


Figura 3.22. Confronto tra ^{31}P NMR di una miscela di SO e $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{AcO}]$ (rapporto molare IL/SO = 0.01) prima (a) e dopo (b) riscaldamento a $100\text{ }^\circ\text{C}$ per 23 ore in aria.

Si è quindi studiato il comportamento dei due sali acetato (0.076 g) portati alla stessa temperatura ($100\text{ }^\circ\text{C}$) in presenza del solo epossido reagente (SO, 1.95 mL; rapporto molare sale/SO = 0.01) ed in atmosfera d'aria, escludendo cioè la CO_2 . Al termine delle prove (23 ore) sono stati acquisiti gli spettri ^{31}P NMR delle miscele che hanno evidenziato un risultato in tutto analogo a

quello osservato alla fine delle reazioni di cicloaddizione. Vale a dire, la formazione di fosfinossidi e la scomparsa dei segnali sia del catione tetrabutile che del triottilmetile. La Figura 3.22 si riferisce al test condotto con $[P_{8,8,8,1}][AcO]$.

Ad ulteriore conferma, si è investigato il comportamento di una miscela di un diverso epossido, quale l'1-2 epossiesano (EE, 1.678 g, 1.62 mmoli) e di $[P_{8,8,8,1}][AcO]$ (rapporto molare IL/EE = 0.01). In un primo test, la miscela è stata fatta reagire con CO_2 (1 atm) a 100 °C, per 23 ore; in una seconda prova invece, la miscela è stata semplicemente scaldata in aria alla stessa temperatura e per lo stesso tempo. La conversione misurata dell'EE è stata del solo 14% e, dall'analisi ^{31}P NMR di entrambe le miscele raccolte a fine esperimento, il sale acetato è risultato quantitativamente trasformato in ossido.

Nel complesso, questi esperimenti hanno indicato che l'instabilità dei sali di fosfonio acetato (e probabilmente anche di sali di fosfonio con altri anioni) nelle condizioni di cicloaddizione, è dovuta ad una loro interazione con l'eossido impiegato come reagente.

DISCUSSIONE

4 DISCUSSIONE

4.1 Catalizzatori *metal- and halide-free* per la cicloaddizione di CO₂ ad epossidi

Aspetti generali. La sintesi di carbonati ciclici mediante cicloaddizione di CO₂ ad epossidi è un processo ben noto per il quale sono stati proposti numerosi sistemi catalitici. Tra questi, particolarmente attivi sono liquidi ionici a base di alogenuri di imidazolio ed ammonio anche in combinazione con complessi metallici di Al e Zn. Con lo scopo di identificare protocolli di cicloaddizione di CO₂ a ridotto impatto ambientale, questo lavoro di tesi è stato focalizzato alla sintesi ed all'applicazione di organocatalizzatori di nuova concezione basati su liquidi ionici quali sali di fosfonio di tipo metilcarbonato completamente *metal- and halide-free*. La sintesi di questi sistemi è stata eseguita secondo una procedura recentemente riportata dal nostro gruppo di ricerca, il cui passaggio chiave prevede una reazione di metilazione di una trialchilfosfina (R₃P) con dimetilcarbonato (DMC, un agente alchilante non tossico e non pericoloso), per ottenere i corrispondenti sali di metiltrialchilfosfonio metilcarbonato [P_{n,n,n,1}][MeOCO₂] (n=4-8). Peculiarità di questi composti è il fatto che possono dare reazioni *green* di scambio con un acido protico (HA), nelle quali l'anione metilcarbonato decompone spontaneamente a CO₂ e metanolo, liberando come prodotto un sale (liquido ionico) del tipo [P_{n,n,n,1}][A] ad elevata purezza già impiegabile tal quale. Questa procedura a due step (metilazione con DMC e scambio con HA) è stata applicata per ottenere differenti sali di fosfonio da investigare come catalizzatori per la cicloaddizione di CO₂ ad epossidi (cfr schema 3.3, sezione risultati). Per praticità di sintesi e manipolazione, sono stati scelti principalmente sali di fosfonio carbossilato, più precisamente sali di metiltrioctilfosfonio [P_{8,8,8,1}][A] (A=MeOCO₂, AcO, Tf, *p*-Tol, NBZ, Ant, Bz, Tos) come catalizzatori modello, mentre si è deciso per lo stirene ossido (SO) come epossido d'esempio. Lo SO infatti, è relativamente poco reattivo e, di conseguenza, qualora si fossero trovate condizioni sperimentali idonee al suo impiego, queste sarebbero state plausibilmente generalizzabili a molti altri epossidi.

Le prestazioni catalitiche. Nel complesso, i risultati della ricerca condotta hanno dimostrato

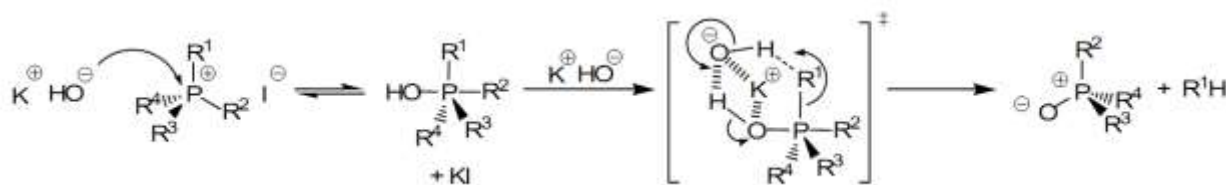
come alcuni dei liquidi ionici impiegati siano catalizzatori attivi per la reazione studiata. Le migliori prestazioni sono state osservate con il metiltrioctilfosfonio acetato ($[P_{8,8,8,1}][AcO]$), con il quale, operando in condizioni blande (100 °C, P atmosferica) ed in assenza di solvente, è stato possibile raggiungere una conversione di SO variabile dal 35 al 75% circa, aumentando il rapporto molare cat/SO da 0.01 a 0.05 (grafico 3.3 Grafico 3.5). La reazione ha sempre mostrato completa selettività verso il prodotto desiderato (3-feniletilene carbonato, FEC).

Tuttavia, nel corso della sperimentazione eseguita, alcuni risultati hanno sollevato dubbi sul comportamento dei catalizzatori provati. Per esempio, esaminando nel dettaglio il caso del $[P_{8,8,8,1}][AcO]$, si sono notati alcuni aspetti: i) nelle condizioni sopra descritte (100 °C, P atmosferica, rapporto molare cat/SO=0.01), la conversione dello SO nel tempo, tende ad adagiarsi intorno al 25% già dopo le prime 6 ore; segue quindi, un aumento molto modesto ($\leq 10\%$) sino al termine degli esperimenti a 23 ore. ii) La reazione si è dimostrata assai limitatamente influenzata sia da variazioni di temperatura (tra 100 e 140 °C) che da variazioni di pressione di CO_2 (tra ambiente e 20-30 bar). In questi intervalli di P e T, le oscillazioni di conversione dello SO non superano il 10% e non rivelano apprezzabili andamenti in crescita o in calo (grafico 3.4 e Grafico 3.7). Anche l'introduzione di acqua come possibile co-catalizzatore non ha determinato sostanziali variazioni nell'esito finale della cicloaddizione. iii) Il confronto con liquidi ionici alogenati, particolarmente con $[P_{8,8,8,1}][Br]$ ma anche con altri ($[P_{4,4,4,1}][Br]$ e $[PPh_4][Br]$), è stato molto significativo e non ha lasciato dubbi in merito alla maggior attività di questi catalizzatori rispetto al $[P_{8,8,8,1}][AcO]$. A parità di condizioni, i bromuri di fosfonio permettono infatti conversioni di SO molto elevate (sino al 93% con $[PPh_4][Br]$), garantendo comunque una selettività del 100% verso il carbonato ciclico (FEC) (grafico 3.3 tabella 3.3).

L'insieme di queste osservazioni ha portato a riflettere sul ruolo e sulla stabilità dei liquidi ionici investigati. In tal senso, l'analisi combinata degli spettri NMR (1H , ^{13}C e ^{31}P) delle miscele raccolte alla fine delle reazioni di cicloaddizione, ha permesso di stabilire come la struttura dei sali carbossilato si alteri nel corso degli esperimenti studiati. Nel caso dei $[P_{8,8,8,1}][AcO]$ e $[P_{8,8,8,1}][MeOCO_2]$, si è notata la scomparsa inequivocabile dei segnali del catione e dell'anione (rispettivamente acetato e metilcarbonato) e la presenza invece, di due altre specie contenenti P (intorno a 50 ppm negli spettri ^{31}P), delle quali una identificabile come triottilfosfinossido. Una situazione analoga è stata riscontrata anche dopo l'uso del tetrabuttilfosfonio acetato, $[P_{4,4,4,1}][AcO]$, ad indicazione del fatto che la degradazione/trasformazione di questi liquidi ionici durante la cicloaddizione è relativamente indipendente dalla struttura del catione.

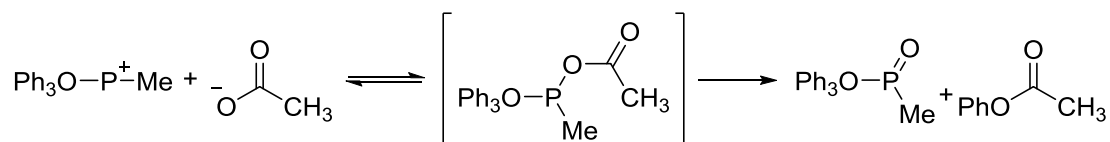
Infine, un'ulteriore informazione sulle caratteristiche di questi catalizzatori è stata raccolta osservando che sia $[P_{8,8,8,1}][AcO]$ che $[P_{4,4,4,1}][AcO]$ sono risultati perfettamente stabili durante il loro riscaldamento alla temperatura di reazione (100 °C) in atmosfera d'aria o di CO_2 ; in tali condizioni invece, la loro degradazione (a fosfinossidi) ha inizio soltanto in presenza di stirene ossido, o alternativamente, di 1,2-epossiesano. E' quindi specificamente l'interazione con gli epossidi reagenti all'origine delle variazioni strutturali subite dai carbossilati di fosfonio indagati.

I meccanismi di trasformazione dei sali di fosfonio carbossilato (o simili). In letteratura sono citati alcuni esempi di trasformazione di sali di fosfonio contenenti anioni basici ossigenati, nei corrispondenti ossidi di fosfina. Il denominatore comune dei meccanismi proposti è la forte affinità dell'ossigeno (basico) per l'atomo di P del catione.¹³⁸ Così ad esempio, nel caso di sali idrossido, si è formulato un attacco diretto dell'anione OH^- al catione con formazione di un idrossifosforano pentavalente che evolve nell'ossido ($R_3P=O$) liberando un alcano (schema 4.1).¹⁸²⁻¹⁸³



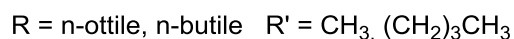
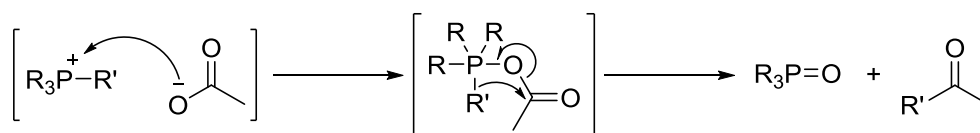
Schema 4.1. Meccanismo di degradazione proposto per idrossidi di fosfonio

Un altro lavoro invece, riferito nel particolare all'acetato di metiltrifenossifosfonio $[(PhO)_3PMe][AcO]$, ne spiega la degradazione in ossido attraverso l'attacco iniziale dell'anione acetato al fosforo.¹⁸⁴ Anche in questo caso si origina un intermedio pentavalente al P la cui successiva trasformazione è assistita da una sostituzione nucleofila acilica intramolecolare promossa dalla reattività del fenato come *leaving group* e nucleofilo (schema 4.2).

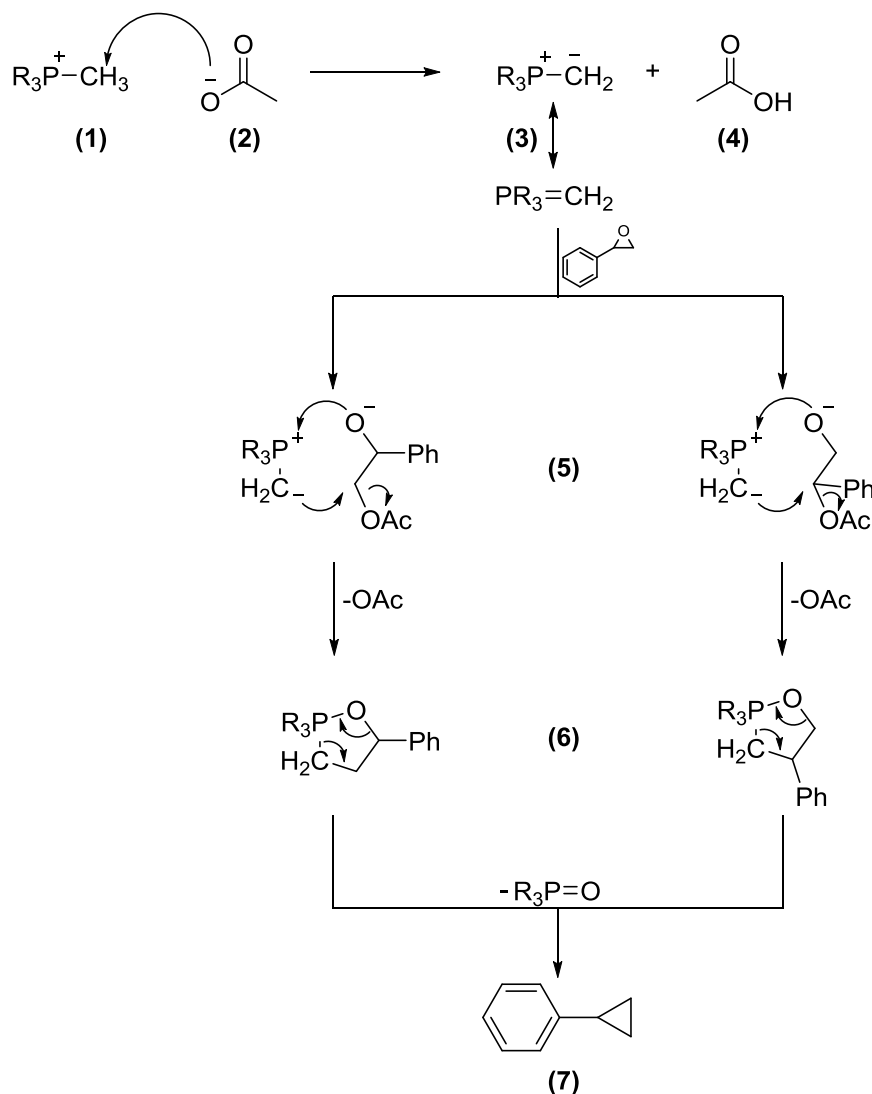


Schema 4.2. Meccanismo di degradazione proposto per l'acetato di metiltrifenossifosfonio

Nel nostro caso, una proposta plausibile per il meccanismo di trasformazione dei sali di fosfonio acetato in fosfinossidi, dovrà ragionevolmente considerare quanto espresso negli schema 4.1 e Schema 4.2, ma d'altra parte, non potrà ignorare il fatto che la degradazione di questi composti avviene esclusivamente in presenza di epossidi. Su è questa base, si sono formulate due differenti ipotesi che sono illustrate negli schema 4.3 e Schema 4.4.



Schema 4.3. Meccanismo di degradazione del sale di fosfonio attraverso attacco anione/catione



Schema 4.4. Meccanismo di reazione con formazione di un'ilide di fosforo

Secondo l'ipotesi **A** (schema 4.3), la reazione ha inizio in modo analogo a quanto descritto per i sali di fosfonio idrossido. La reazione inizia con un attacco dell'O dell'anione acetato al P del catione con formazione di un composto pentacoordinato. Grazie all'ingombro delle catene alchiliche, il gruppo metilico assumerà una posizione equatoriale, mentre l'acetato (a causa dei doppietti dell'ossigeno carbossilico) si troverà in posizione assiale. Queste posizioni favoriranno la migrazione del metile al carbossile liberando in tal modo un chetone metilico e originando il fosfinossido. In tali condizioni, il ruolo dell'epossido (SO o EE usati durante la cicloaddizione di CO_2) nell'agevolare

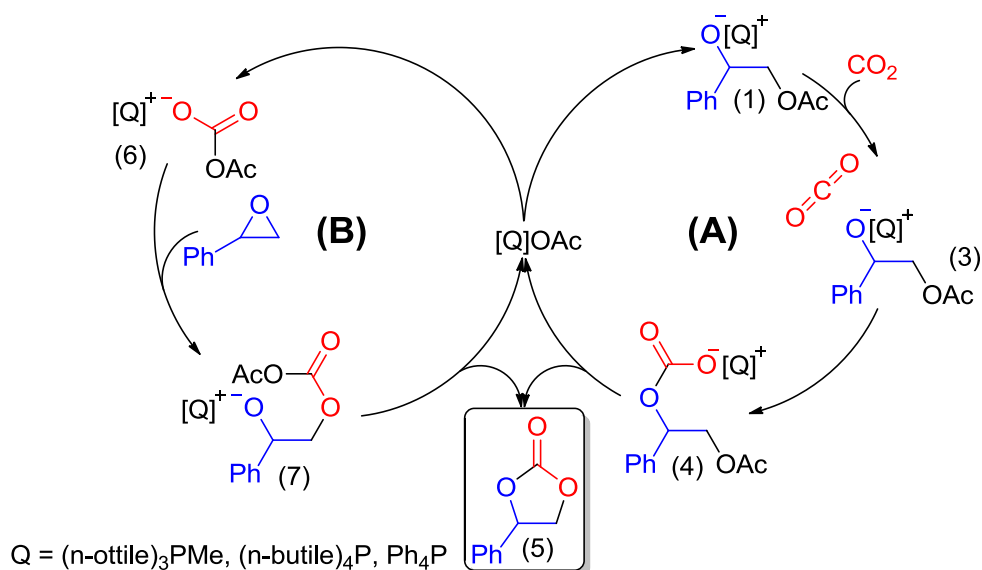
la formazione del fosfinossido sarebbe piuttosto incerto, a meno di non considerare effetti derivanti da polarità/solvatazione.

Secondo l'ipotesi **B**, si ammette invece la formazione di un'ilide di fosforo (**3**) a seguito della deprotonazione del catione fosfonio promossa dall'anione acetato. La reattività duale dell'ilide come elettrofilo (ossofilico) al P, e come nucleofilo al C, permette quindi la reazione con epossidi generando 1,2λ⁵-ossafosfolani (specie **6**) che sono composti ciclici a 5 termini stabili a temperatura ambiente. La letteratura cita la formazione di questi composti specificamente a partire da reazioni di ilidi con stirene ossido.¹⁸⁵⁻¹⁸⁷ Nelle condizioni di cicloaddizione da noi investigate, è plausibile che a 100 °C, i composti (**6**) degradino attraverso una trasformazione analoga a quella proposta nel noto meccanismo della reazione di Wittig, originando trialchilfosfinossidi e fenilciclopropano.

È plausibile ritenere che tutti i liquidi ionici studiati in questo lavoro (ad eccezione dei sali alogenati) degradino con un meccanismo analogo a quello descritto per l'acetato, dal momento che essi posseggono un'anione carbossilato (o simile) nel quale un atomo di O può interagire con l'atomo di P del catione innescando la formazione di alchilfosfinossidi. Da questa osservazione emergono due aspetti: i) la scala di attività osservata tra i differenti IL catalizzatori (Figura 1.2 sezione risultati) è difficilmente razionalizzabile perché certamente è mascherata dalla cinetica del processo di degradazione che ciascun sale subisce parallelamente alla catalisi della cicloaddizione di CO₂ all'eossido; ii) se i sali impiegati si trasformano principalmente in prodotti non cataliticamente attivi (alchilfosfinossidi), non ha senso considerarne il riciclo. Benché questo sia senz'altro sconveniente, la questione va discussa nel contesto dello studio proposto. Va ribadito che la procedura investigata rappresenta uno dei primi esempi di sviluppo di catalizzatori di cicloaddizione di CO₂ ad epossidi, che non solo sono completamente esenti da alogeni e da metalli, ma la cui sintesi avviene in condizioni molto semplici e senza generare sottoprodotti pericolosi. Mantenendo queste prerogative, le prospettive future di questa indagine avranno l'obiettivo di identificare liquidi ionici più robusti dei sali carbossilato o, alternativamente, condizioni di reazione in grado di moderare le interazioni tra il liquido ionico e l'eossido reagente per ridurre/eliminare la degradazione del catalizzatore stesso. Ad esempio, con l'impiego di (eco)-solventi o co-solventi di opportuna polarità e riciclabili.

La catalisi della cicloaddizione di CO₂ ad epossidi. Si ritiene plausibile che il meccanismo d'azione dei sali di fosfonio carbossilato (e simili) impiegati come catalizzatori della cicloaddizione di CO₂ ad epossidi, sia analogo a quello descritto nella sezione introduttiva (schema 1.18), per il

caso di alogenuri di imidazolio ed ammonio. In particolare, catione ed anione del sale avrebbero un'azione sinergica nell'attivare elettrofilicamente la CO_2 e contemporaneamente, favorire l'apertura dell'eossido reagente per attacco al ciclo tensionato e coordinazione all'atomo di O dello stesso. Lo schema 4.5 illustra brevemente la situazione.



Schema 4.5. Meccanismo di reazione ipotizzato per dei sali di fosfonio a base di anioni carbossilati (nello specifico dell'acetato)

Conclusioni. Alla luce dei risultati ottenuti possiamo affermare che questo tipo di catalizzatori basati su nuovi liquidi ionici a base di fosfonio e contenenti anioni carbossilato si sono rivelati catalizzatori attivi per la reazione di cicloadizione della CO_2 ad epossidi. In particolare il $[\text{P}_{8,8,8,1}][\text{OAc}]$ si è rivelato un ottimo catalizzatore raggiungendo le *performance* ottenute con sistemi analoghi alogenati, nonostante sia emerso che questo tipo sistemi tendano a trasformarsi durante la reazione generando ossidi di fosforo.

Le condizioni di reazioni utilizzate (p ambiente, 100 °C) ne fanno una valida alternativa ai sistemi catalitici classici, descritti nei paragrafi introduttivi (cfr. capitolo 1.3.1) offrendo però il vantaggio di essere completamente *halides and metals free*, dalla sintesi del catalizzatore all'impiego nella reazione.

Questo lavoro ha rivelato inoltre un limite di questi liquidi ionici a base di fosfonio, già impiegati con successo in altre reazioni con diversi substrati, ma che in presenza di eossido si trasformano. I meccanismi proposti al momento non hanno trovato riscontri convincenti nei dati sperimentali, ma ulteriori studi potrebbero svelare la reale funzione dell'eossido permettendo di sintetizzare altri liquidi ionici in grado di catalizzare la reazione.

I vantaggi di questi sistemi possono essere riassunti in:

- i) Elevata selettività;
- ii) Condizioni di reazione molto blande;
- iii) Sintesi completamente priva di metalli e alogeni;
- iv) Primo esempio di organocatalisi per la cicloaddizione di CO₂ con liquidi ionici.

Uno studio più approfondito permetterebbe di sviluppare questa classe di composti organici ampliandone le possibilità di impiego e offrendo al contempo una valida alternativa *green* ai classici catalizzatori omogenei.

PARTE
SPERIMENTALE

5 PARTE SPERIMENTALE

5.1 Reagenti impiegati

Tutti i reagenti utilizzati sono di grado ACS e sono stati utilizzati così come ricevuti dal fornitore. Treafenilfosfonio bromuro è stato fornito dalla TCI. DMC, metanolo, acido bromidrico, acido fosforico, acido p-toluensolfonico, acido benzoico, acido p-nitrobenzoico, acido acetico, argento nitrato, argento acetato, sodio solfato, bromuro di potassio, tetrabuttilfosfonio idrossido, tetrabuttilfosfonio bromuro e triottilfosfina (TOP, >98%) sono stati forniti dalla Sigma-Aldrich. La triottilfosfina è utilizzabile solo se appare come un liquido limpido. La presenza di torbidità o di un solido bianco è indicativo della presenza del fosfinossido. La CO₂ impiegata in queste reazioni è del tipo SFC, fornita dalla SIAL Srl.

Gli spettri ¹H e ¹³C NMR di tutti i liquidi ionici sono stati acquisiti utilizzando uno spettrometro VarianUnity 400 MHz; alcuni sono stati acquisiti in metanolo-d₄, altri in cloroformio-d₁, altri ancora sono stati acquisiti *neat*. In quest'ultimo caso per effettuare il lock è stato utilizzato un capillare sigillato di DMSO-d₆ bloccato nel tubo NMR in posizione coassiale grazie ad un inserto in Teflon. I chemicalshift sono riportati in riferimento al TMS. Gli spettri ³¹P NMR sono stati acquisiti utilizzando un Bruker AC 200 MHz utilizzando come riferimento un capillare sigillato contenente acido fosforico.

Gli spettri di massa sono stati ottenuti utilizzando un GC/MS dotato di un detector di massa Agilent Technologies 5975 operante a 70 eV, accoppiato ad un GC Agilent Technologies 6890N, provvisto di una colonna capillare VF-23ms (30 m x 0,320 mm; spessore del film: 0,25 µm) o di una HP-5ms (30 m x 0.320 mm; spessore del film 0.25 µm). Le analisi sono state condotte diluendo i campioni in etere etilico.

Le misure potenziometriche sono state ottenute utilizzando un elettrodo di II specie preparato al momento come indicatore ed un elettrodo al calomelano come elettrodo di riferimento. Le misure sono state effettuate impiegando acqua milliQ e milliRo.

Gli spettri IR sono stati raccolti utilizzando un Perkin Elmer Spectrum One in dotazione al Dipartimento di Scienze Molecolari e nanosistemi, diluendo i campioni in KBr.

Per il [P_{8,8,8,1}]MC vengono riportati solamente i chemicalshift degli spettri NMR.

[P_{8,8,8,1}]MC:TOP (25 mL, 20.8 g, 56 mmol), DMC (30 mL, 32.1 g, 356 mmol) e metanolo (30 mL) sono stati uniti (due fasi) in un'autoclave sigillata da 200 mL dotata di un misuratore di pressione e di una termocoppia per il controllo della temperatura. Sono stati effettuati tre cicli di *freeze-pump-thaw* per assicurare il completo degasamento della miscela e la rimozione dell'aria.

Il volume morto è stato riempito con azoto. L'autoclave è stata scaldata sotto agitazione per 20h a 140°C; dopo questo tempo è stata raffreddata e sfiatata. Il metanolo ed il DMC residuo sono stati rimossi mediante evaporatore rotante, perdare **[P_{8,8,8,1}]MC** (27.5 g, 100%) sottoforma di un liquido viscoso e incolore (m.p. < 0°C). Una piccola quantità di metanolo rimane in soluzione anche dopo prolungato essiccamento ad alto vuoto. Può essere identificato nello spettro ¹H NMR grazie ad un esperimento HMBC. La sua presenza comunque non comporta alcun effetto sulle trasformazioni successive. ¹H NMR (neat, 60°C, 400 MHz, DMSO-d₆): δ = 3.15 (s, 3H; CH₃OCOO), 2.33 (brt, 6H; P-CH₂), 1.88 (d, J(P,H)=14 Hz, 3H; P-CH₃), 1.42 (br, 6H), 1.27 (br, 6H), 1.11 (br, 24H), 0.70 ppm (br t, 9H); ¹³C {¹H} NMR (neat, 60°C, 100 MHz, DMSO-d₆, CH₂ assegnati con 2D INADEQUATE): δ = 155.8 (1C; C=O), 50.0 (1C; CH₃O), 30.9 (3C; C6), 29.9 (d, J(P,C)=15 Hz, 3C; C3), 28.2 (3C; C5), 28.0 (3C; C4), 21.6 (3C; C7), 20.7 (d, J(P,C)=4 Hz, 3C; C2), 19.0 (d, J(P,C)=48 Hz, 3C; C1), 12.8 (3C; C8), 2.6 ppm (d, J(P,C)=53 Hz, 3C; P-CH₃); IR (neat): ν_{max} = 2900, 2856, 1669 cm⁻¹.

5.2 Sintesi di liquidi ionici a base di triottilmetilfosfonio

5.2.1 Procedura generale

Il **[P_{8,8,8,1}]MC** è posto in un palloncino da 25 ml. Successivamente è aggiunta una quantità equimolare di acido mantenendo la soluzione in continua agitazione. All'istante comincia a svilupparsi bolle, derivate dalla formazione dell'acido monometilcarbonato che si decompone formando CO₂ e metanolo. La reazione viene scaldata fino a 40 °C in modo da favorire l'agitazione essendo il **[P_{8,8,8,1}]MC** abbastanza viscoso. Quando non si osservano più bolle gorgogliare dalla soluzione la soluzione risultante viene dapprima essiccata all'evaporatore rotante e successivamente in pompa scaldando fino a totale essiccazione.

5.2.2 Preparazione del **[P_{8,8,8,1}]Br**

A 5.113 g di **[P_{8,8,8,1}]MC** (10.24 mmol) sono aggiunti 1.17 ml di HBr al 48 % (d = 1.490 g ml⁻¹, 10.34 mmol) seguendo la procedura generale. Al termine si ottengono 4.83 g di **[P_{8,8,8,1}]Br**. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm): 2.40 (br, 6H), 2.09 (d, J(P,H)= 13.4 Hz, 3H), 1.49 (br, 12H), 1.25 (br,

24H), 0.86(br t, 9H).

5.2.3 Preparazione del [P_{8,8,8,1}]ANT

In un pallone sono stati fatti reagire [P_{8,8,8,1}]MC (1g, 2.03 mmol) e acido antranilico (278mg, 2.03 mmol) a 50° per due ore in vuoto. Il prodotto si presenta come un liquido incolore (1.098g, resa 98.38%). ¹H NMR (CD₃OD, 400MHz) δ (ppm): 7.91 – 7.67 (m, 1H), 7.09 (ddd, J = 8.1, 7.1, 1.7 Hz, 1H), 6.81 – 6.64 (m, 1H), 6.58 (ddd, J = 7.9, 7.1, 1.2 Hz, 1H), 2.29 – 2.09 (m, 6H), 1.80 (d, J = 13.7 Hz, 3H, CH₃-P), 1.65 – 1.25 (m, 36H), 0.92 (t t, J = 6.8, 5.6 Hz, 9H).

5.2.4 Preparazione del [P_{8,8,8,1}]TOS

A 902mg di [P_{8,8,8,1}]MC (1.83mmol) sono aggiunti 380 mg di acido p-toluensolfonico (2mmol) seguendo la procedura generale. Al termine si ottengono 1.01 g di [P_{8,8,8,1}]TOS. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm): 7.78 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.13 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 2.33, 2.30 (br, 9H), 1.99 (d, J = 13.4 Hz, 3H), 1.47 (br, 12H), 1.27 (br, 24H), 0.88 (br t, 9H).

5.2.5 Preparazione del [P_{8,8,8,1}]BZ

A 987mg di [P_{8,8,8,1}]MC (2mmol) sono aggiunti 248 mg di acido benzoico (2mmol) seguendo la procedura generale. Al termine si ottengono 1.01 g di [P_{8,8,8,1}]BZ. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 7.81 (m, 2H), 7.23 (m, 3H), 2.16 (br, 6H), 1.78 (d, J = 14.1 Hz, 3H), 1.46 (br, 6H), 1.35 (br, 6H), 1.26 (br, 24H), 0.86 (br t, 9H).

5.2.6 Preparazione del [P_{8,8,8,1}]NBZ

A 898mg di [P_{8,8,8,1}]MC (1.82mmol) sono aggiunti 317 mg di acido p-nitrobenzoico (1.86mmol) seguendo la procedura generale. Al termine si ottengono 1.00 g di [P_{8,8,8,1}]NBZ. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm): 8.15 (q, J = 9.0 Hz, 4H), 2.31 (br, 6H), 2.04 (d, J = 13.5 Hz, 3H), 1.47 e 1.40 (12H), 1.22 (br, 24H), 0.83 (br t, 9H).

5.2.7 Preparazione del [P_{8,8,8,1}]PT

A 1.031 g di [P_{8,8,8,1}]MC (2.09 mmol) sono aggiunti 290 mg di acido p-nitrobenzoico (2.09 mmol) seguendo la procedura generale. Al termine si ottengono 1.08 g di [P_{8,8,8,1}]NBZ. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm): 8.15 (q, J = 9.0 Hz, 4H), 2.31 (br, 6H), 2.04 (d, J = 13.5 Hz, 3H), 1.47 e 1.40 (12H), 1.22 (br, 24H), 0.83 (br t, 9H). ¹³C {¹H} NMR (50 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm): 140.44 (s, 1C, C=O),

129.88 (s, 1C), 128.45 (s, 2C), 31.82 (s), 30.81 (d, $J = 14.9$ Hz), 29.10 (s), 22.72 (s), 21.89 (d, $J = 4.8$ Hz), 20.37 (d, $J = 48.5$ Hz), 19.89 (s), 14.19 (s), 4.78 (d, $J = 52.3$ Hz).

5.2.8 Preparazione del [P_{8,8,8,1}]TFA

A 1.52 g di [P_{8,8,8,1}]MC (3.3 mmol) sono aggiunti 800 mg di acido trifluoroacetico (7 mmol) seguendo la procedura generale. L'eccesso di TFA è stato rimosso dissolvendo il liquido ionico ottenuto in 30 ml di CH₂Cl₂ e lavandolo con aliquote di 2-25 ml di NaHCO₃ al 10 %. Successivamente il composto è disidratato utilizzando Na₂SO₄, quindi filtrato e allontanato il solvente a pressione ridotta. Al termine si ottengono 1.64 g di [P_{8,8,8,1}]TFA. ¹H NMR (neat, 60 °C, 400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): d=2.25 (br, 6H; P-CH₂), 1.84 (d, J (P,H)=14 Hz, 3H; P-CH₃), 1.39 (br, 6 H), 1.23 (br, 6 H), 1.09 (br, 24H), 0.68 ppm (br t, 9H); ¹³C {¹H} NMR (neat, 60 °C, 100 MHz, DMSO-d₆): d=158.9 (q, $J_{(F,C)}$ =37 Hz, 1C; C=O), 115.3 (q, $J_{(F,C)}$ =290 Hz, 1C; CF₃), 30.6 (3C; C₆), 29.4 (d, $J_{(P,C)}$ =14 Hz, 3C; C₃), 27.8 (3C; C₅), 27.6 (3C; C₄), 21.4 (3C; C₇), 20.2 (d, $J_{(P,C)}$ =5 Hz, 3C; C₂), 19.1 (d, $J_{(P,C)}$ =48 Hz, 3C; C₁), 12.6 (3C, C₈), 2.4 ppm (d, $J_{(P,C)}$ =53 Hz, 3C; P-CH₃); IR (neat): ν_{\max} =2900, 1688, 1467, 1199, 1164, 1122 cm⁻¹

5.2.9 Preparazione del [P_{8,8,8,1}]OAc

A 5.113 g di [P_{8,8,8,1}]MC (10.3mmol) sono aggiunti 0.597 ml di acido acetico (d= 1.049 g ml⁻¹, 10.3mmol) seguendo la procedura generale. Al termine si ottengono 4.55 g di [P_{8,8,8,1}]Br. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃-d₁) δ (ppm): 2.35(br, 6H), 2.03 (d, J (P,H)= 13.7 Hz, 3H), 1.45(br, 12H), 1.23(br, 24), 0.84 (br t, 9H).

5.3 Studio della reattività dei liquidi ionici sintetizzati

5.3.1 Procedura generale

Vengono pesati i grammi di catalizzatore necessari a reagire con 1.5 ml di ossido di stirene (d= 1.054 g ml⁻¹, 13.2 mmol) in un reattorino a 3 vie mostrato in figura 5.1. Successivamente sono calcolate le moli di ossido di stirene necessarie a reagire con il catalizzatore tenendo conto del fatto che il catalizzatore sarà l'1 % delle moli di epossido. A questo punto il reattore è tappato con un setto forabile in gomma e con 2 rubinetti, di cui uno collegato ad una vescica piena di CO₂. Vengono effettuati 3 cicli di vuoto-CO₂ utilizzando la pompa da vuoto. Una volta terminata questa procedura la reazione viene fatta partire immergendo il reattore nel bagno ad olio termostato alla temperatura prescelta per l'esperimento mantenendone l'agitazione. Al termine della reazione il



Figura 5.1 - Il reattorino impiegato nelle reazioni

liquido viene raccolto in vialsportacampioni per le successive analisi.

Per quanto riguarda le cinetiche la procedura prevede il prelievo di una quantità pari a circa 0.25 cc di campione che vengono filtrate su una pasteur bloccata sul fondo da del cotone e riempita di silice per tre quarti. Per eluire il campione viene impiegato etere etilico. Dopo aver effettuato 2 lavaggi con aliquote da 1 ml, il filtrato, raccolto in provette è diluito in 6 ml di etere. Vengono quindi raccolti

0.5 cc di campione e diluiti fino a 2 ml. Il campione così preparato è poi analizzato attraverso GC/MS.

Il 3-feniletilene carbonato è stato isolato a fine reazione mediante FCC su allumina (Eluente: AcOEt/Et petrolio, 1:3 v/v; $R_f = xx$ e yy rispettivamente per FEC e SO). La separazione si è rivelata difficoltosa e la resa ottenuta è stata del solo 25%.

5.3.2 Pressione

Per le prove in pressione vengono pesati i grammi di catalizzatore necessari a reagire con 1.5 ml di ossido di stirene ($d = 1.054 \text{ g ml}^{-1}$, 13.2 mmol) in un vetrino da orologio. Successivamente sono calcolate le moli di ossido di stirene necessarie a reagire con il catalizzatore tenendo conto del fatto che il catalizzatore sarà l'1 % delle moli di epossido. A questo punto il vetrino da orologio viene lavato con la quantità di epossido necessaria a reagire facendo attenzione di far colare il liquido all'interno dell'autoclave. Dopo aver aggiunto l'ancoretta magnetica l'autoclave è quindi chiusa e fissata in morsa con le relative viti. Una volta effettuata questa operazione viene posta all'interno del blocco di alluminio e viene fatto il vuoto agendo sul rubinetto. Dopo aver atteso 5 minuti il rubinetto è chiuso e la CO_2 è inserita nella linea pronta per essere immessa nell'autoclave. Essendo questa già calda è possibile misurare sul manometro la pressione di CO_2 alla temperatura di reazione. Viene quindi aggiunta anidride carbonica fino alla pressione desiderata controllando sul manometro e al termine viene chiuso il rubinetto. A questo punto l'autoclave è isolata dalla linea di alimentazione della CO_2 .

5.3.3 Influenza dell'acqua

Per verificare la reattività con l'aggiunta dell'acqua al sistema la vetreria viene dapprima scaldata con una pistola termica, successivamente viene pesata una quantità di liquido ionico necessario a reagire con 1.5 ml di epossido ($d = 1.054 \text{ g ml}^{-1}$, 13.2 mmol). La vetreria, che è la medesima descritta nel capitolo 5.3.1, viene quindi montata avendo attenzione ad inserire l'ancoretta magnetica. Il tutto viene pesato al fine di determinare la quantità di catalizzatore inserito. Il liquido ionico quindi viene asciugato utilizzando una pompa da vuoto, scaldando se necessario. Il reattore viene quindi ripeso per poter determinare la quantità di catalizzatore realmente presente. A questo punto viene inserito lo stirene ossido (tale da essere 100 volte le moli del liquido ionico) attraverso una siringa grazie al setto forabile. Successivamente viene inserita l'acqua attraverso una microsiringa e viene aperto il rubinetto di CO_2 dando inizio alla reazione.

5.4 Sintesi di nuovi liquidi ionici a base di acetato

5.4.1 Sintesi con l'AgOAc

In un pallone a 3 da 50 ml è pesato il liquido ionico ($[\text{P}_{4,4,4,4}][\text{Br}]$ 5.011 g, 14.8 mmol; Ph_4PBr (98%) 4.475 g, 10.45 mmol) e disciolto in 30 ml di CH_2Cl_2 in agitazione. Viene quindi aggiunta una quantità equimolare di AgOAc (2.466 g, 14.8 mmol; 1.746 g, 10.46 mmol). Il pallone viene quindi sottoposto a 3 cicli di vuoto-azoto al fine di garantire un'atmosfera priva di ossigeno che potrebbe ossidare il sale di fosfonio. Il tutto viene rivestito di carta stagnola per evitare che l'argento si riduca ad argento metallico. La soluzione è mantenuta in agitazione per tutta la notte. Il mattino seguente la soluzione è filtrata su un gooch con porosità 4 avendo cura di aggiungere un po' di silice all'interno per cercare di bloccare tutto l'argento bromuro formatosi. Il filtrato è quindi seccato dapprima all'evaporatore rotante e successivamente con una pompa da vuoto scaldando fino a 40 °C. il solido che si ottiene è quindi analizzato attraverso ^1H NMR.

$[\text{P}_{4,4,4,4}][\text{OAc}]$ ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 -d) δ (ppm): 2.22 (br, 8H), 2.02(s, 1.5H), 1.41(br, 16H), 0.8(br, 12H).

Ph_4POAc ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 -d) δ (ppm):

5.4.2 Sintesi con il $\text{Pb}(\text{OAc})_2$

In un pallone da 500 ml viene pesato il $\text{Pb}(\text{OAc})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.915 g, 2.41 mmol; 1.511 g, 3.98 mmol) e disciolti in 30 ml di H_2O . In beuta è disciolto, sempre in acqua, il liquido ionico ($[\text{P}_{4,4,4,4}][\text{Br}]$ 1.639 g in 30 ml, 4.83 mmol; Ph_4PBr 2.268 g in 170 ml, 4.90 mmol). Una volta disciolto il liquido

ionico è trasferito in un imbuto gocciolatore, lavando la beuta con 10 ml di acqua, ed aggiunto lentamente alla soluzione di acetato. L'imbuto è quindi lavato con due aliquote di acqua da 5 ml. La soluzione comincia subito ad intorbidire. Il tutto viene mantenuto in agitazione per una notte. Il solido bianco che si ottiene viene separato dalla soluzione utilizzando un gooch con porosità 4 e successivamente lavato con due aliquote da 10 ml di H₂O. Dalla soluzione contenente il [P_{4,4,4,4}][OAc] è stato allontanato il solvente (H₂O) ed è stata quindi caratterizzata attraverso spettroscopia ¹H NMR. La soluzione contenente invece il Ph₄POAc è stata estratta 18 volte con aliquote di 10 ml utilizzando un imbuto separatore, controllando di volta in volta con l'ausilio di una TLC se ci fosse ancora estratto nella fase organica. Dalla fase acquosa è stato quindi allontanata l'acqua ottenendo un solido bianco, che è stato caratterizzato utilizzando la spettroscopia ¹H NMR. La fase organica è stata dapprima anidrificata utilizzando Na₂SO₄ quindi è stato allontanato il diclorometano all'evaporatore rotante. Il solido bianco, che decompone a 297 °C, è stato caratterizzato utilizzando spettroscopia ¹H, ³¹P NMR e IR.

[P_{4,4,4,4}][OAc] ¹H NMR (400 MHz, CDCl_{3-d}) δ (ppm): 2.42 (br, 8H), 1.94 (s, 2H), 1.53 (br, 12H), 0.98 (br t, 8H).

Ph₄POAc (fase organica) ¹H NMR (400 MHz, CDCl_{3-d}) δ (ppm): 7.92 (br q, 4H), 7.81 (br q, 8H), 7.66 (br q, 8H). $\nu_{\max}=3051 \text{ cm}^{-1}$

Ph₄POAc (faseorganica) ¹H NMR (400 MHz, CDCl_{3-d}) δ (ppm): 7.92 (? , 4H), 7.79 (? , 8H), 7.63 (? , 8H), 1.88 (s, 6H). $\nu_{\max}=1570, 1442 \text{ cm}^{-1}$

5.4.3 Sintesi con tetrabutilfosfonio idrossido

Sono stati pesati in un pallone a due colli 5.536 g di [P_{4,4,4,4}][OH] (sol 40 % in H₂O, 8.01 mmol). A questa soluzione sono stati aggiunti 0.481 g di acido acetico (8.01 mmol). Il pallone poi è stato messo sotto atmosfera di azoto per assicurarsi che il sale di fosfonio non decomponesse nell'ossido. La reazione è stata lasciata in agitazione per una notte. Il giorno seguente è stato allontanato il solvente tramite evaporatore rotante e poi anche in pompa scaldando fino a 50 °C. Il solido bianco, altamente igroscopico è stato analizzato attraverso ¹H NMR e IR.

[P_{4,4,4,4}][OAc] ¹H NMR (400 MHz, CDCl_{3-d}) δ (ppm): 2.42 (br, 8H), 1.97 (s, 3H), 1.51 (br, 12H), 0.96 (br t, 16H). $\nu_{\max}=2959, 1550, 1412 \text{ cm}^{-1}$

5.4.4 Determinazione dei Bromuri per via argentometrica

Per determinare il contenuto di bromuro per via argentometrica è stata preparata

- una soluzione 0.1 M di AgNO_3 (1.76 g in 100 ml, 10.3 mmol) precedentemente essiccato in stufa;
- una soluzione di NaCl 0.1 M (0.597 g in 100 ml, 10.2 mmol) precedentemente essiccato in stufa;
- una soluzione di K_2CrO_4 100 g L^{-1} , già a disposizione in laboratorio;
- una soluzione di HNO_3 0.1 M (0.67 ml in 100 ml);

Per prima cosa è stata titolata la soluzione standard di NaCl con l'argento nitrato determinandone la molarità effettiva (10.5 ml di titolante, molarità effettiva della soluzione 0.097 M). La metodica prevede l'impiego di una buretta riempita col titolante dopo averla avvinata con la soluzione di AgNO_3 . Il campione viene prelevato e messo all'interno di una beuta da 250 ml munita di ancoretta magnetica alla quale viene aggiunta acqua in modo da titolare esattamente 100 ml di soluzione. L'indicatore (K_2CrO_4 , 1 ml) viene aggiunto e si comincia a far gocciolare la soluzione titolante fino a viraggio persistente (color rosso mattone). I campioni sono stati preparati pesando esattamente 100 mg di campione, sciogliendoli in H_2O e portando a volume (matraci da 100 ml).

La determinazione è avvenuta utilizzando l'intera soluzione, e seguendo la metodica già descritta in precedenza.

La concentrazione è ottenuta mediante la formula:

$$[\text{Br}^-] (\text{mol L}^{-1}) = \frac{V_1 \cdot M_{\text{eff}}}{V_0}$$

Dove V_1 è il volume di titolante in mL, M_{eff} è la molarità effettiva del titolante espressa in mol L^{-1} e V_0 è il volume di campione utilizzato nella titolazione. La concentrazione finale è calcolata tenendo conto dell'effettiva grandezza del campione originario.

$$\frac{[\text{Br}^-]_{\text{campione}} \cdot mg_{\text{campione}}}{mg_{\text{pesati}}}$$

5.4.5 Determinazione dei Bromuri per via potenziometrica

Per la determinazione dei bromuri per via potenziometrica è sono state preparate:

- quattro soluzioni di KBr a concentrazione via via maggiore ($1.25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $2.5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) preparate per diluizione in matraci da 25 ml;
- Una soluzione di HBr 1M in un matraccio da 50 ml (48 %, 5.66 ml, 50 mmol);
- Un elettrodo al calomelano;

- Una batteria stilo AA da 1.5 V;
- Un elettrodo di platino ed uno di argento;
- Un potenziometro.

L'elettrodo indicatore è stato costruito costruendo una cella elettrolitica in cui all'anodo avveniva la riduzione dell'idrogeno a idrogeno molecolare mentre al catodo avveniva l'ossidazione dell'argento ad argento bromuro. Una volta preparato l'elettrodo è stato impiegato per la costruzione della retta di taratura. La procedura prevede la pulizia degli elettrodi, indicatore (Ag/AgBr) e riferimento (calomelano), con acqua milloRo, e la misura di un piccolo volume di soluzione (5 ml) di KBr o campione, a concentrazioni via via crescenti avvinando il becher con del campione prima di ogni prova.

5.4.6 Studio della reattività di liquidi ionici a base di acetato al variare del catione

La procedura impiegata per questo tipo di analisi è la medesima descritta nel paragrafo 5.3.1.

5.4.7 Test di decomposizione

Vengono pesati i grammi di catalizzatore necessari a reagire con 1.5 ml di ossido di stirene ($d=1.054 \text{ g ml}^{-1}$, 13.2 mmol) in un reattorino a 3 vie mostrato in figura 5.2. Successivamente sono calcolate le moli di ossido di stirene necessarie a reagire con il catalizzatore tenendo conto del fatto che il catalizzatore sarà l'1 % delle moli di epossido. A questo punto il reattore è tappato con un



Figura 5.2. Il reattorino impiegato per le prove

tappo, ad una delle uscite viene collegata la linea da vuoto. Viene fatto il vuoto per 5 minuti. Una volta terminata questa procedura la reazione viene fatta partire immergendo il reattore nel bagno ad olio termostato alla temperatura prescelta per l'esperimento mantenendone l'agitazione. Al termine della reazione il liquido viene raccolto in vials portacampioni per le successive analisi.

APPENDICE

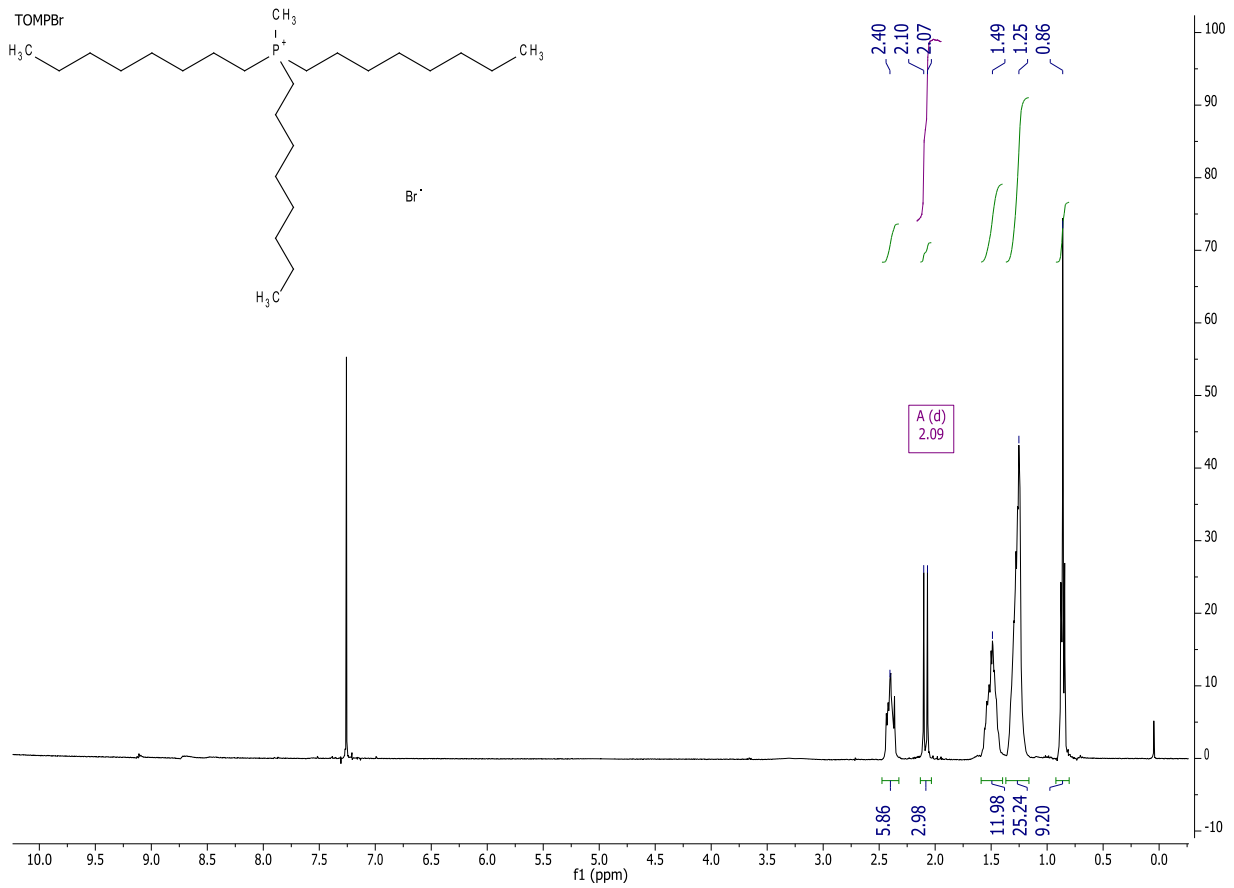
6 APPENDICE

SPETTRO FINE REAZIONI

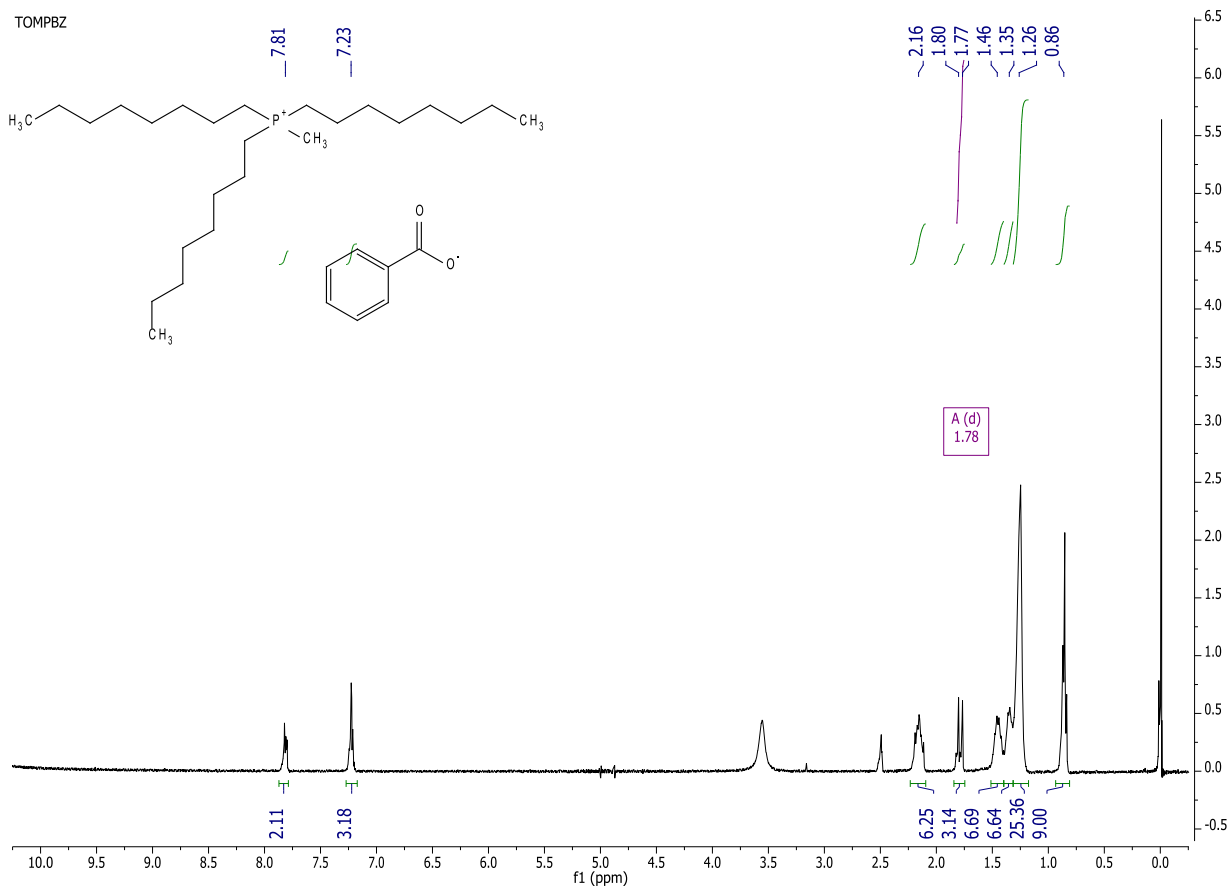
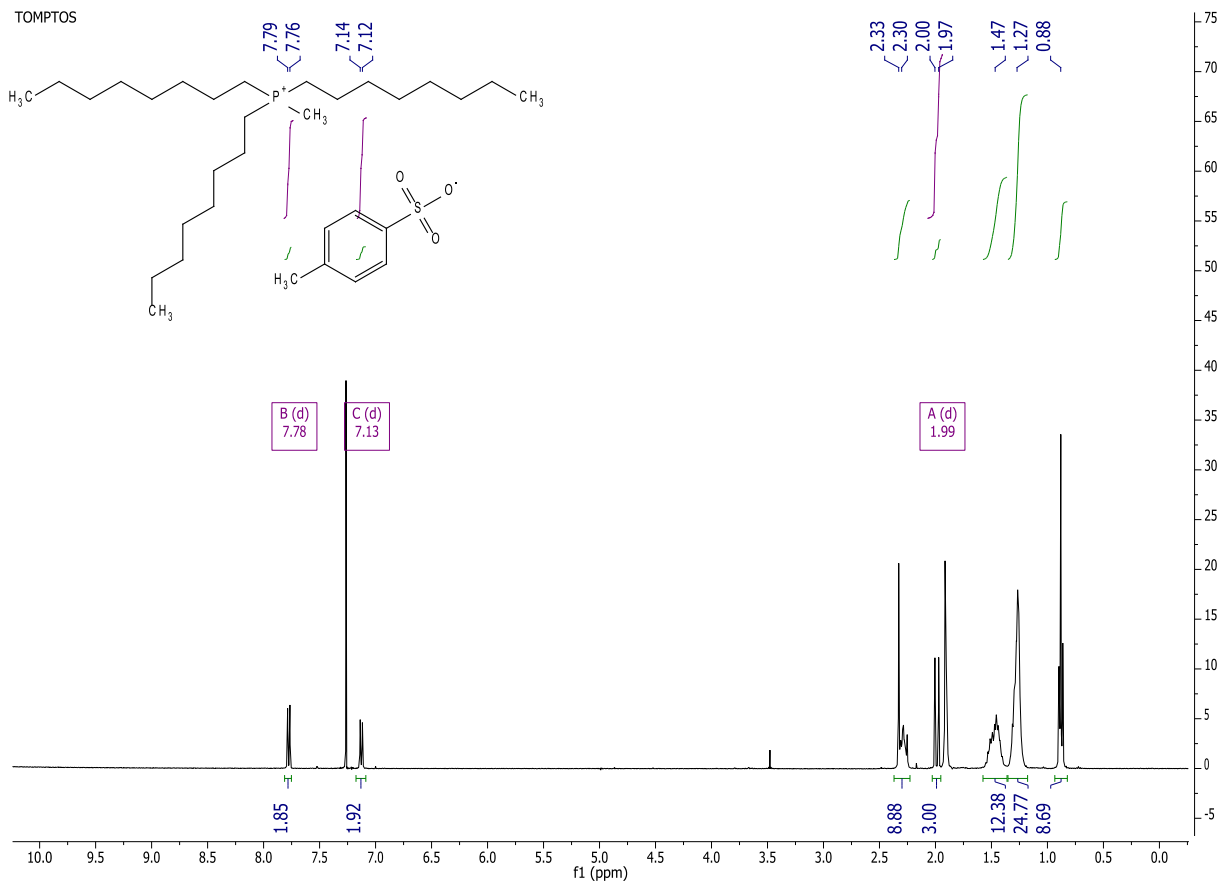
SPETTRO BENZACETALDEIDE

SPETTRO STIRENE OSSIDO

SPETTRO FOSFINOSSIDO

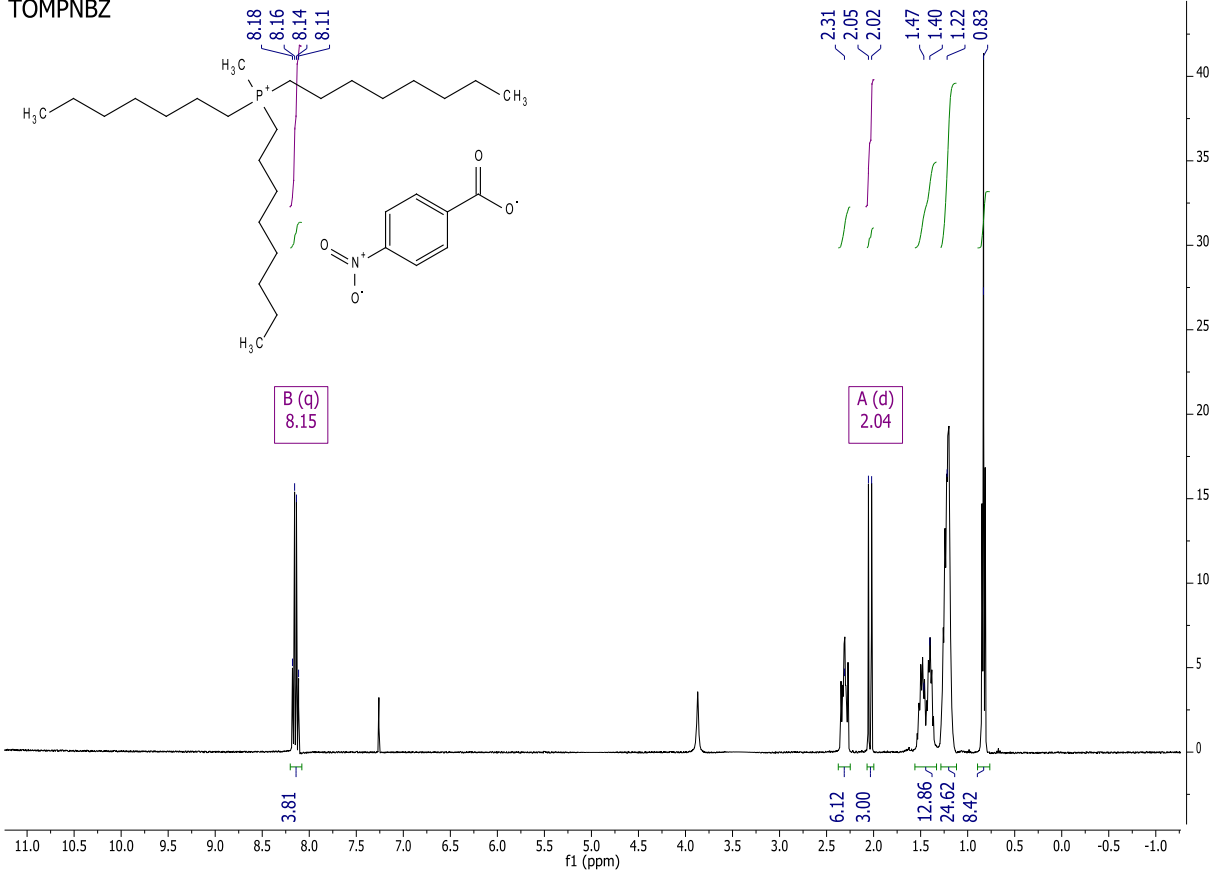


APPENDICE

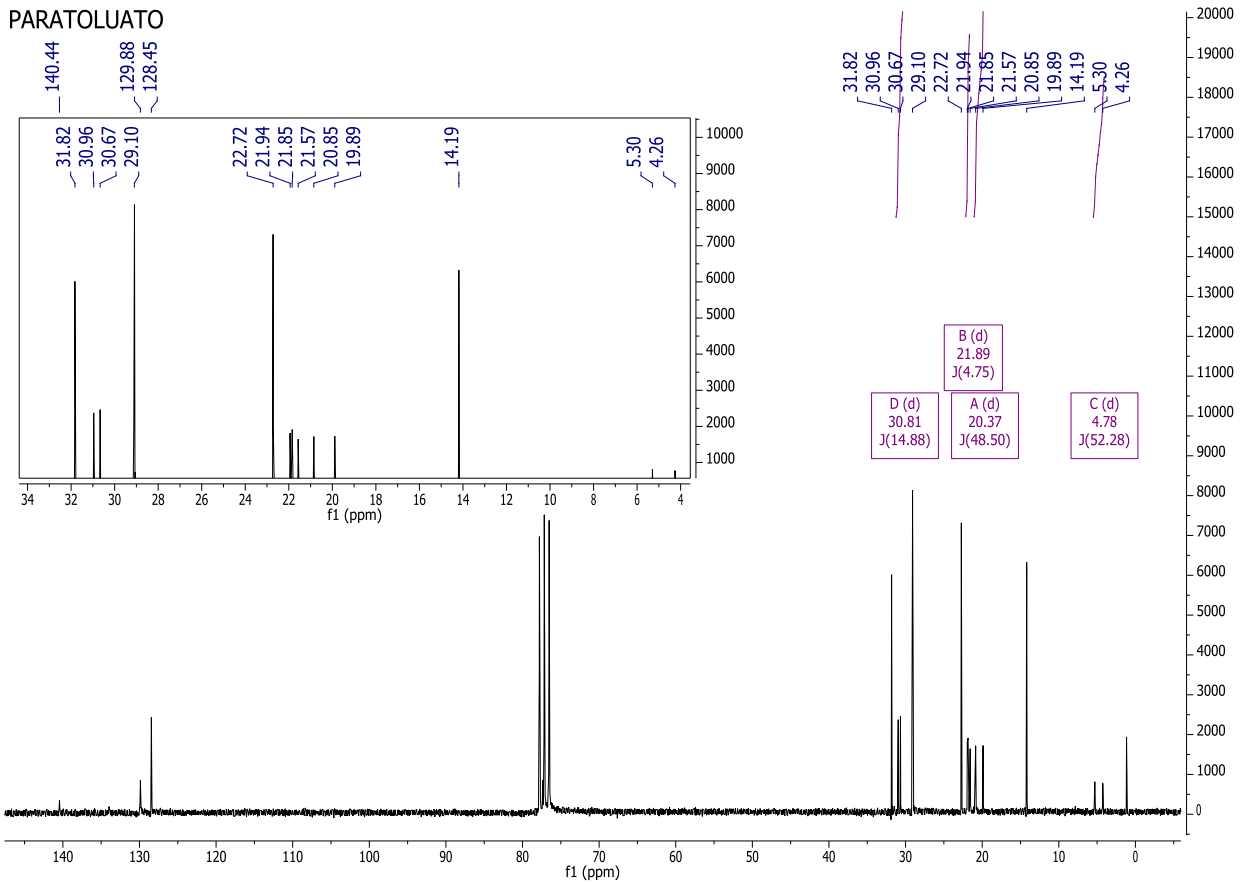


APPENDICE

TOMPNBZ

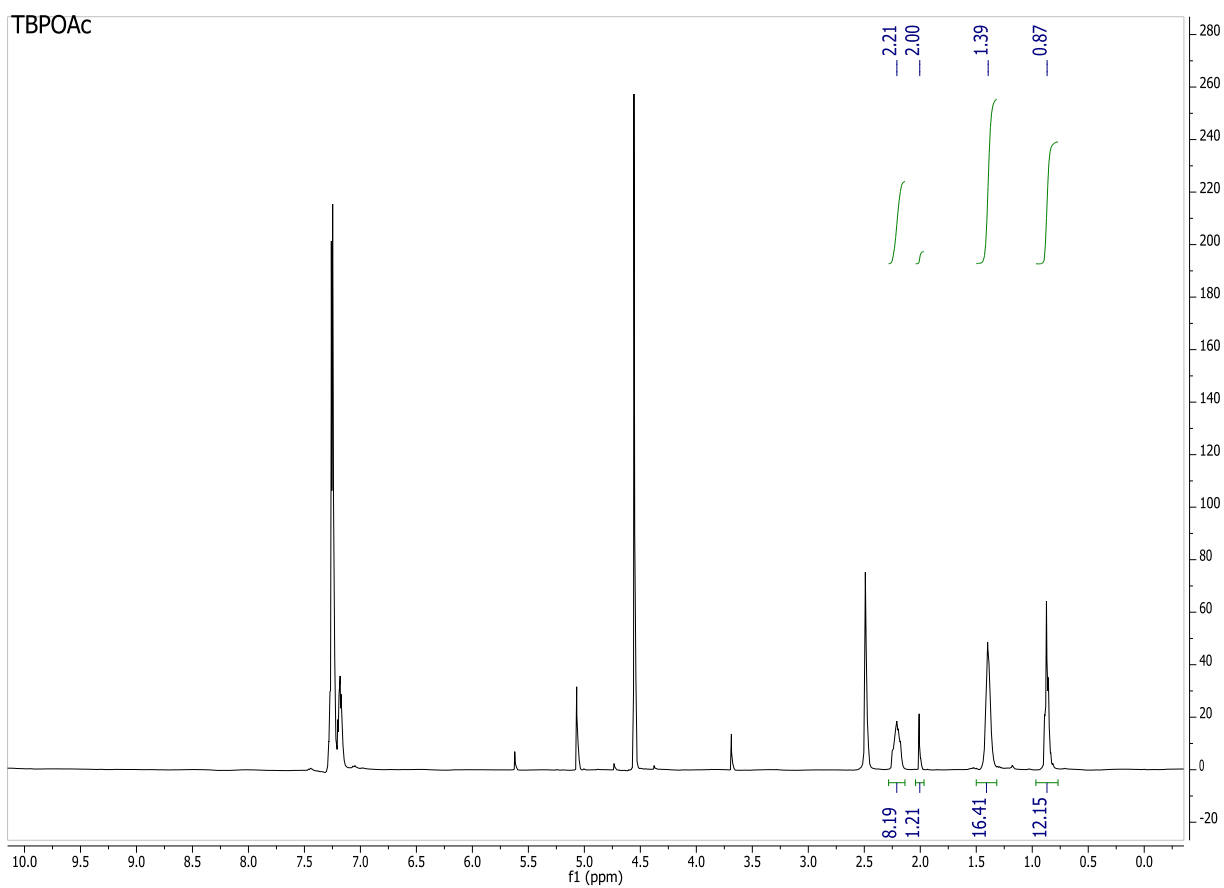
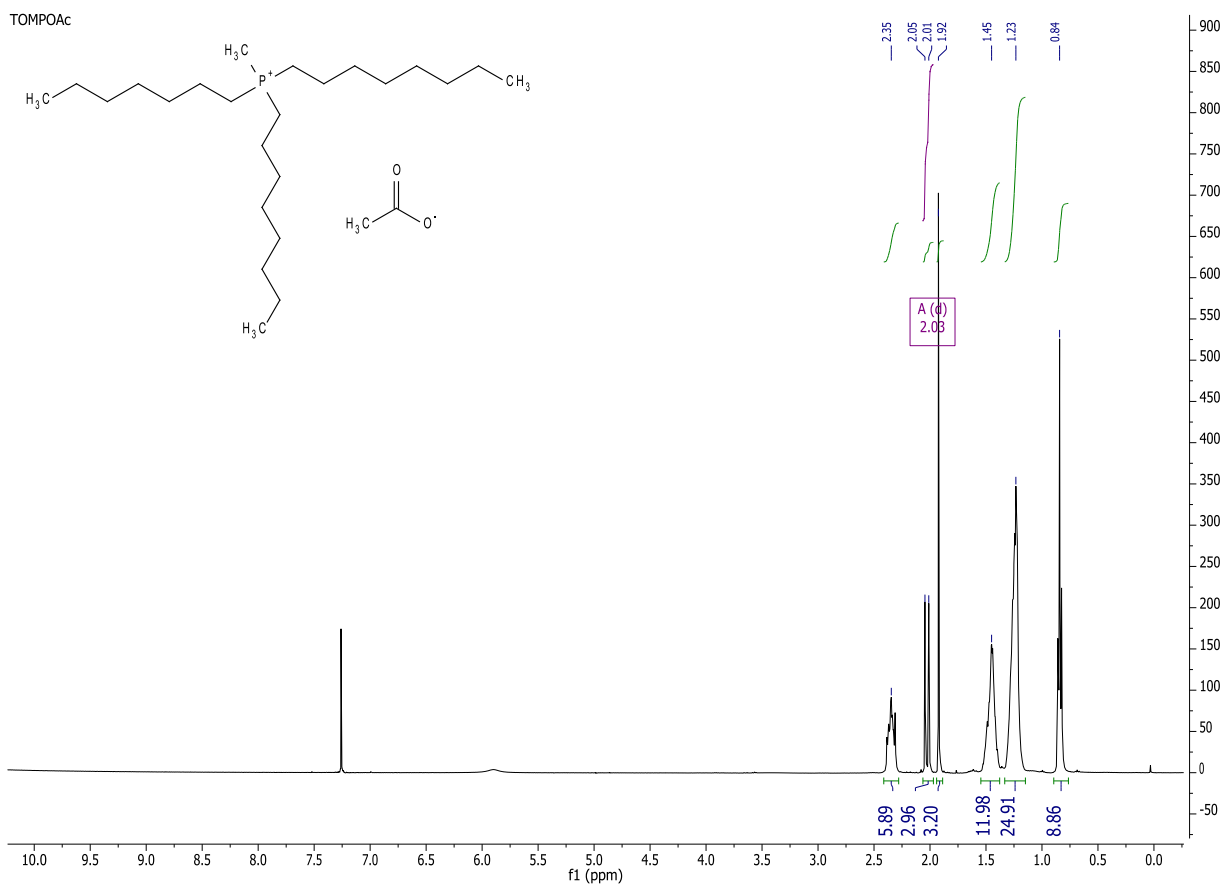


PARATOLUATO



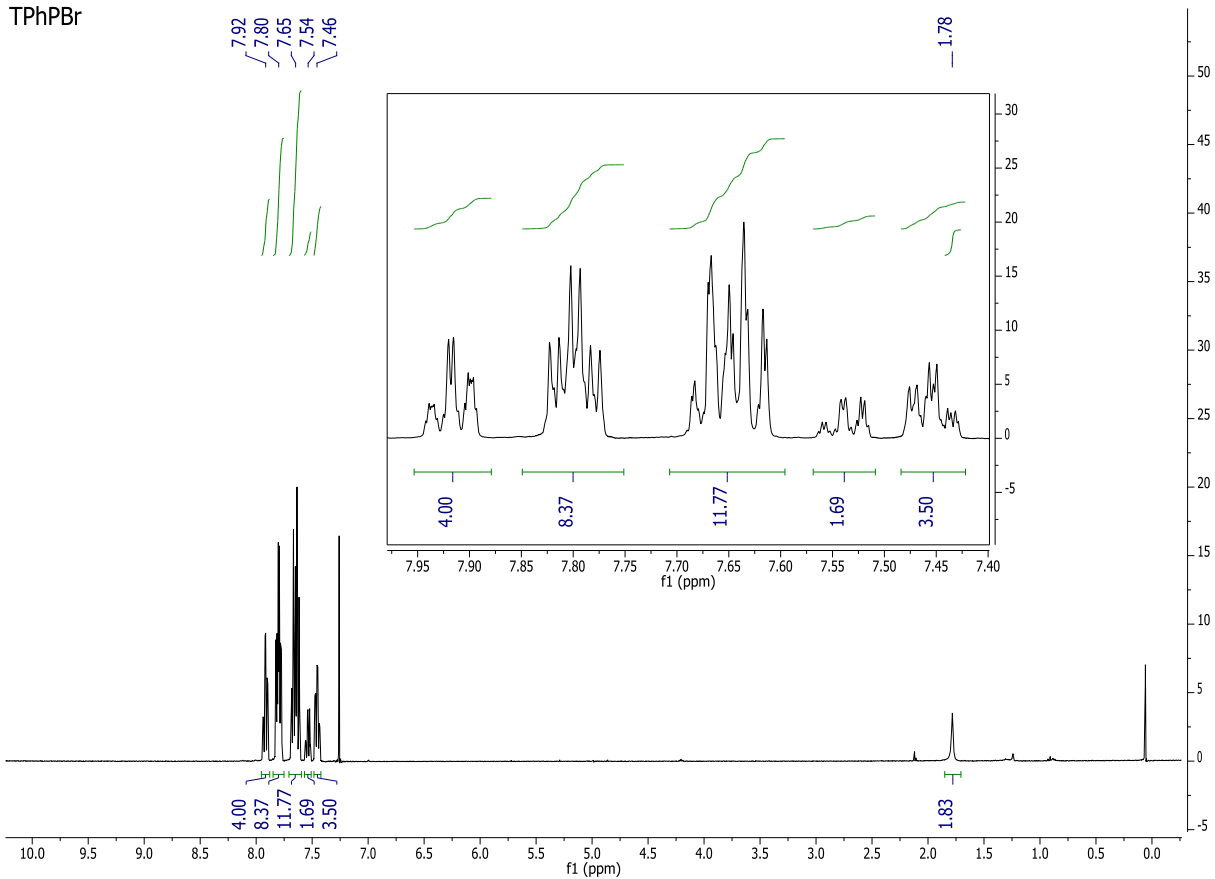
SPETTRO TFA DA AGGIUNGERE

APPENDICE

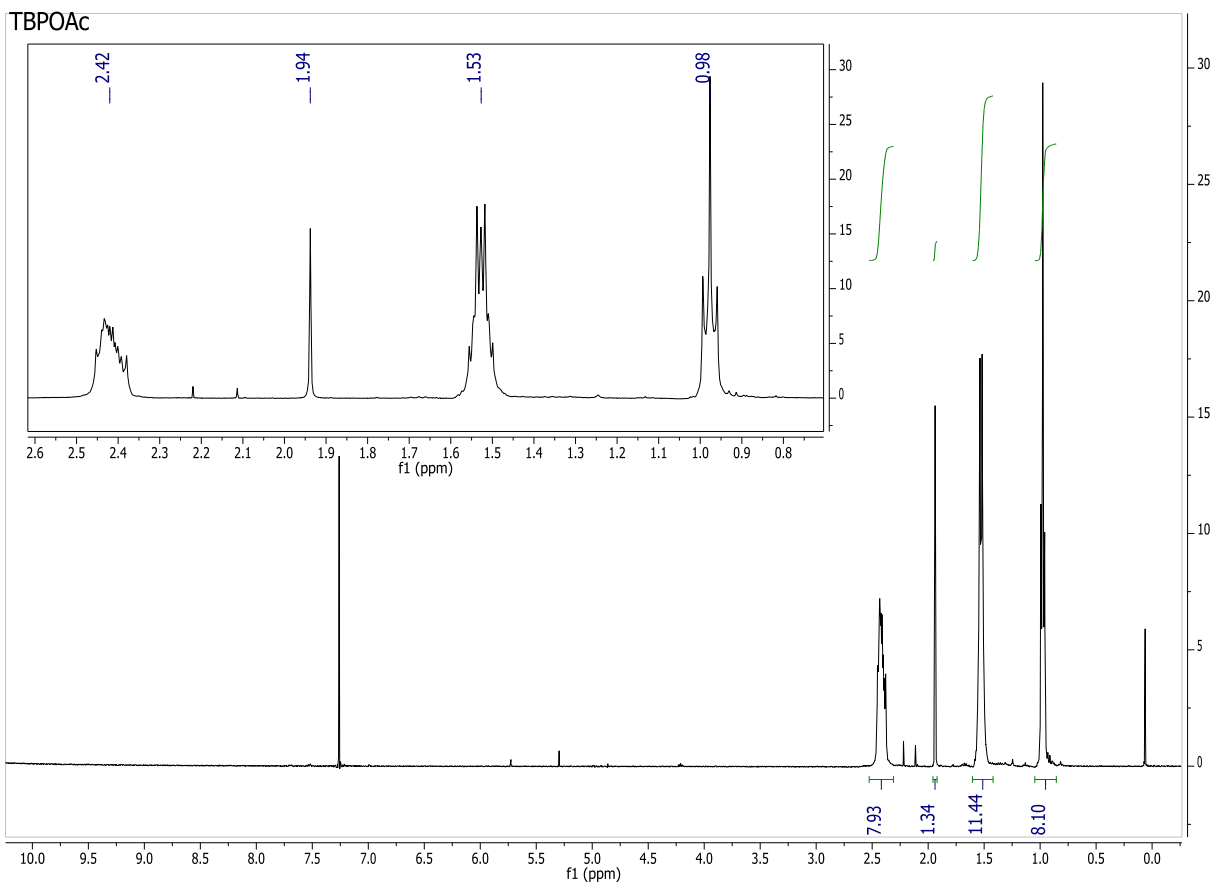


APPENDICE

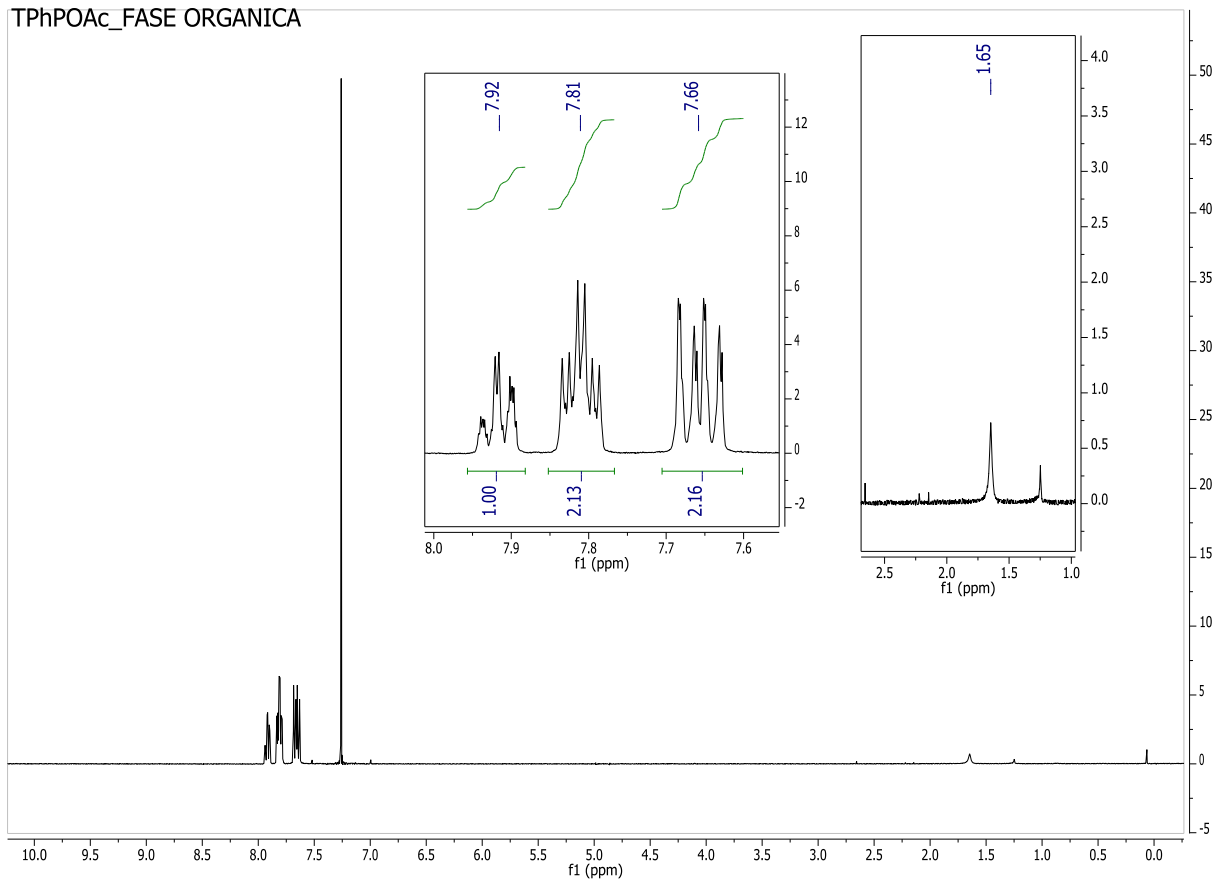
TPhPBr



TBPOAc



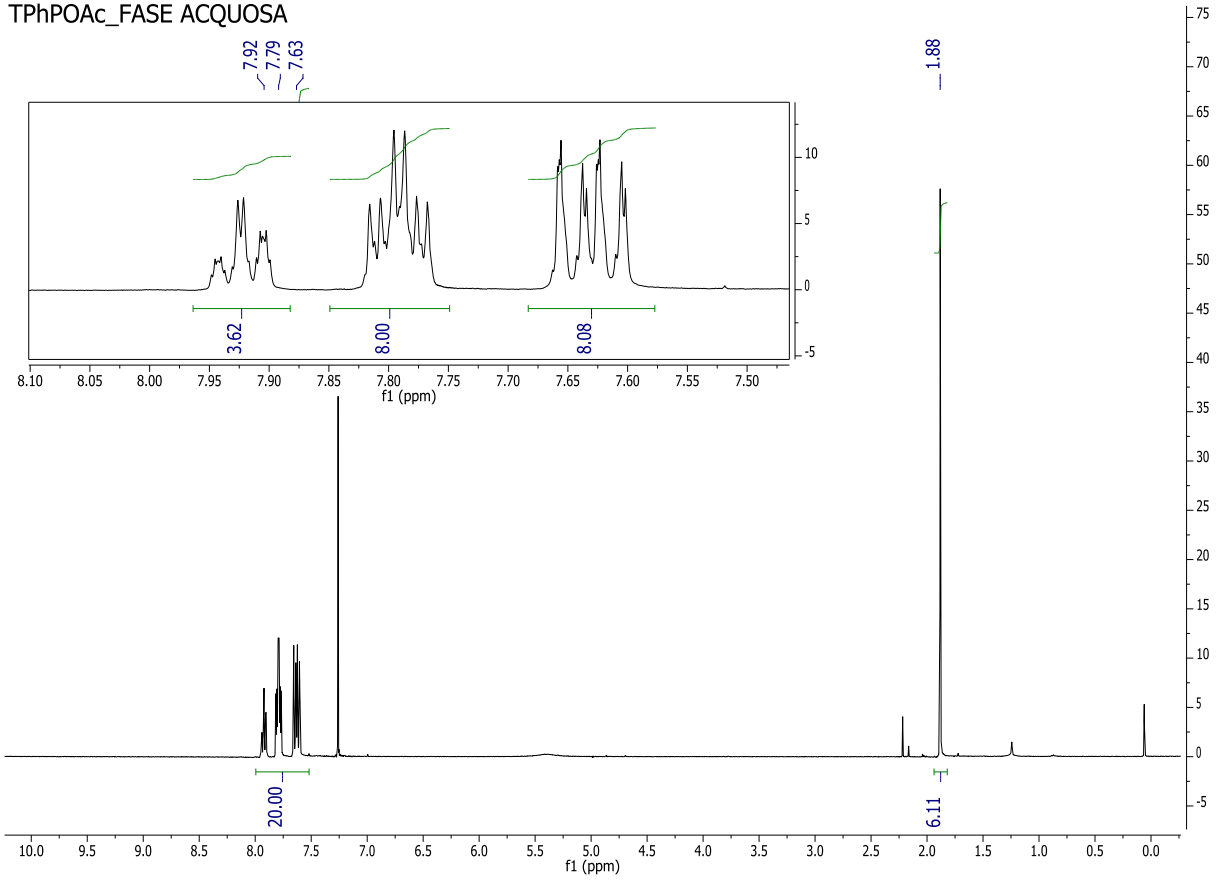
TPhPOAc_FASE ORGANICA



IR FASE ORGANICA

APPENDICE

TPhPOAc_FASE ACQUOSA

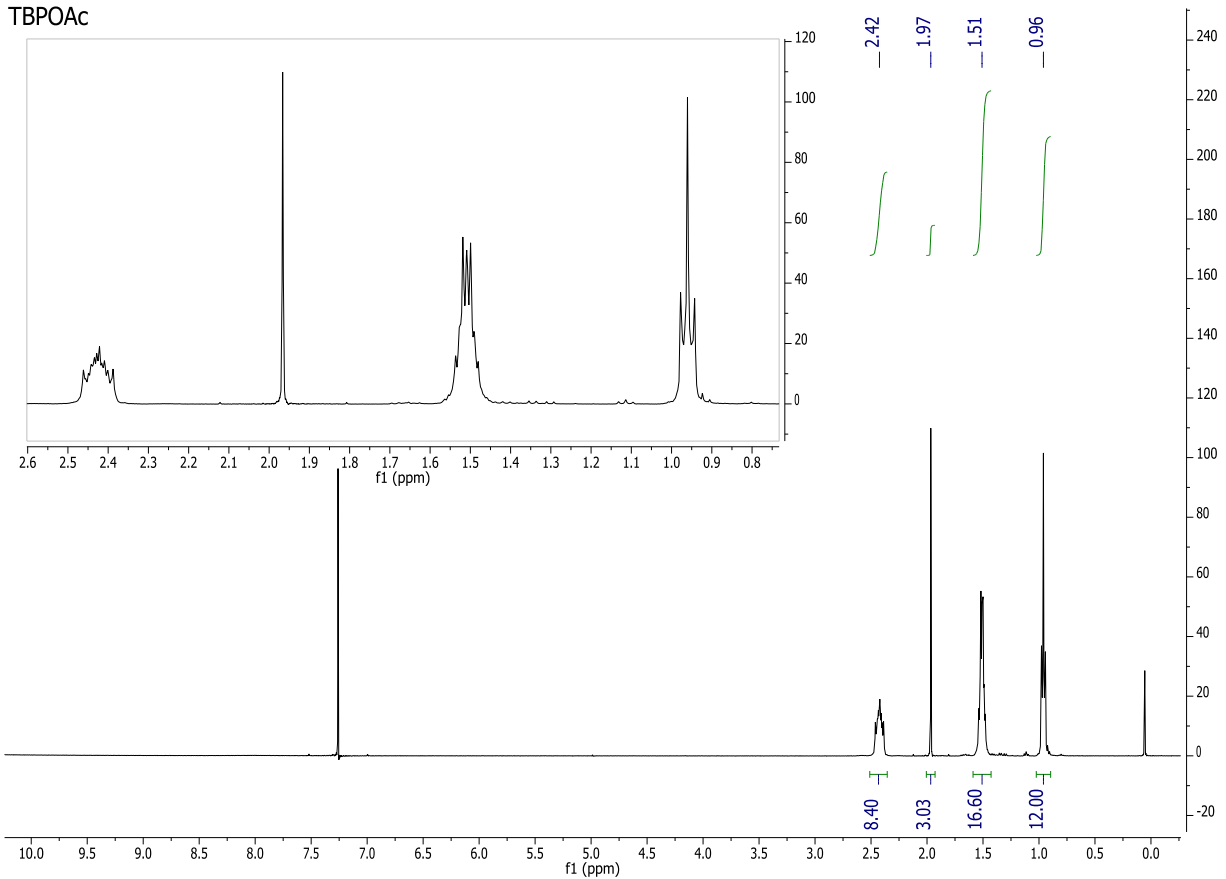


IR

FASE

ACQUOSA

TBPOAc



IR

TBPOH

BIBLIOGRAFIA

7 BIBLIOGRAFIA

1. Hodge, E. B.; (International Minerals & Chemical Corp.) 6' carbonate esters of zearalanol and its derivatives. US 4,751,239, Jun.14, 1988.
2. Buzzolini, M. g.; (Sandoz Inc., E. Hanover, N.Y.) Bis(4-(4-hydroxybenzyl)phenyl) carbonic acid ester. US 3,931,275, Jan. 6, 1976.
3. Imaki, S.; Kawakami, I., *Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 174080b.
4. Acemoglu, M.; Bantle, S.; Mindt, T.; Nimmerfall, F., Novel Bioerodible Poly(hydroxyalkylene carbonates)s: A Versatile Class of Polymers for Medical and Pharmaceutical Applications. *Macromolecules* **1995**, *28* (9), 3030-3037.
5. Zhu, K. J.; Hendren, R. W.; Jensen, K.; Pitt, C. G., Synthesis, properties, and biodegradation of poly(1,3-trimethylene carbonate). *Macromolecules* **1991**, *24* (8), 1736-1740.
6. Wang, H.; Dong, J. H.; Qiu, K. Y.; Gu, Z. W., Synthesis of poly(1,4-dioxan-2-one-co-trimethylene carbonate) for application in drug delivery systems. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1998**, *36* (8), 1301-1307.
7. Yasuda, H.; Aludin, M.-S.; Kitamura, N.; Tanabe, M.; Sirahama, H., Syntheses and Physical Properties of Novel Optically Active Poly(ester-carbonate)s by Copolymerization of Substituted Trimethylene Carbonate with ϵ -Caprolactone and Their Biodegradation Behavior. *Macromolecules* **1999**, *32* (19), 6047-6057.
8. Kawaguchi, T.; Nakano, M.; Juni, K.; Inoue, S.; Yoshida, Y., Examination of Biodegradability of Poly (ethylene carbonate) and Poly (propylene carbonate) in the Peritoneal Cavity in Rats. *Chem. Pharm. Bull.* **1983**, *31* (4), 1400-1403.
9. Ishida, N.; Hasegawa, H.; Saaki, U.; Ishikawa, T.; (Nippon Oil Co Ltd., Tokio, JP) Fluid composition for refrigerators. US 5,391,311, Feb. 21, 1995.
10. Ishida, N.; Sakamoto, T.; Hasegawa, H.; (Nippon Oil Co. Ltd, Tokio, JP) Synthetic lubricating oils. US 5,370,809, Dec. 6, 1994.
11. Pacheco, M. A.; Marshall, C. L., Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive. *Energy Fuels* **1997**, *11* (1), 2-29.
12. Azumato, A.; Ishida, T., *Chem. Abstr.* **1971**, *74*, 65062u.
13. Ueda, Y.; Takeyama, N.; Ueki, H.; Kusumoto, T., *Chem. Abstr.* **1994**, *120*, 334979t.
14. Iori, G.; Romano, U.; (Anic S.p.A., Palermo, IT) Process for the preparation of phenolic ethers. US 4,254,276, Mar. 3, 1981.
15. Taylor, L. D.; Waller, D. P.; (Polaroid corporation, Cambridge, Mass) Mixed carbonate ester derivatives of quinophthalone dyes and their preparation. US 5,243,052, Sep. 7, 1993.
16. Kolliker, H.-P.; Staub, A.; Hindermann, P.; (Ciba-Geigy AG, Basilea, CH) Dispersible anthraquinone dyestuffs. US 3,689,510, Sept. 5, 1972.
17. Shaikh, A.-A. G.; Sivaram, S., Organic Carbonates. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1996**, *96* (3), 951-976.
18. Buysch, H.-J., Carbonic Esters. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000.
19. Schneider, W.; Diller, W., Phosgene. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2000.
20. Babad, H.; Zeiler, A. G., Chemistry of phosgene. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1973**, *73* (1), 75-91.
21. Burk, R. M.; Roof, M. B., A safe and efficient method for conversion of 1,2- and 1,3-diols to

cyclic carbonates utilizing triphosgene. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34 (3), 395-398.

22. Monia, P.; Calò, V.; Nacci, A.; (Enel Produzione S.p.A., Roma, IT) Process for producing cyclic carbonates. EP 2055699A1, May 5, 2009.
23. Cipriani, G.; Perotti, E.; (Snam progetti S.p.A. Milano, IT) process for the carboxylation of alcohols in heterogeneous phase. US 3,980,690, Sept. 14, 1976.
24. Fenton, D. M.; (Union Oil Company, Los Angeles, Calif.) Preparation of Alkyl carbonates. US 3,227,740, Jan. 4, 1966.
25. Gaenzler, W.; Schroeder, G.; Kabs, K.; (Röhm GmbH, Darmstadt, Germany) Method for preparing carbonic acid esters. US 3,952,045, Apr. 20, 1976.
26. Perotti, E.; Cipriani, G.; (Snam Progetti S.p.A. Milano, IT) Process for the preparation of esters of carbonic acid. US 3,846,468, Nov. 5, 1974.
27. Hallgreen, J. E.; (General Electric company, New York, N.Y.) Preparation of aromatic salicylates. GB 1,572,295, Jul. 30, 1980.
28. Hallgreen, J. E.; (General Electric Company, New York, N.Y.) Aromatic carbonates. US 4,096,168, Jun. 20, 1978.
29. Chalk, A. J.; (general Electric Company, New York, N.Y.) Aromatic carbonates. US 4,096,169, Jun. 20, 1978.
30. Hallgren, J. E.; (general Electric Company, new York, N.Y.) Preparation of organic carbonates. GB 1,578,713, Oct. 5, 1980.
31. Keigo, N.; Shuji, T.; Kunioki, K.; Takayoshi, K.; (Ube Industries Ltd. JP) Process for preparing diester of carbonic acid. EP 501,507, Sept. 27, 1995.
32. North, M.; Villuendas, P.; Young, C., A Gas-Phase Flow Reactor for Ethylene Carbonate Synthesis from Waste Carbon Dioxide. *Chemistry – A European Journal* **2009**, 15 (43), 11454-11457.
33. Sakakura, T.; Kohno, K., The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2009**, 0 (11), 1312-1330.
34. *Carbonato di dimetile*, Sigma-Aldrich S.r.l: St. Luis, MO, Dec. 23, 2011
35. Matsuda, H.; Kimura, H.; Nagano, Y.; Kurihara, K.; Tochigi, K.; Ochi, K., Solid-Liquid Equilibria in Three Binary Mixtures Containing Diphenyl Carbonate. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, 56 (4), 1500-1505.
36. Arbad, B. R.; Lande, M. K.; Wankhede, N. N.; Wankhede, D. S., Viscosities, Ultrasonic Velocities at (288.15 and 298.15) K, and Refractive Indices at (298.15) K of Binary Mixtures of 2,4,6-Trimethyl-1,3,5-trioxane with Dimethyl Carbonate, Diethyl Carbonate, and Propylene Carbonate. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, 51 (1), 68-72.
37. Rivas, M. A.; Pereira, S. M.; Banerji, N.; Iglesias, T. P., Permittivity and density of binary systems of {dimethyl or diethyl carbonate}+n-dodecane from T=(288.15 to 328.15) K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2004**, 36 (3), 183-191.
38. *Dimethyl carbonate*, Sciencelab.com, Inc.: Houston, TX, Sept. 06, 2012
39. Ding, M. S., Liquid-Solid Phase Equilibria and Thermodynamic Modeling for Binary Organic Carbonates. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, 49 (2), 276-282.
40. Ding, M. S., Excess Gibbs Energy of Mixing for Organic Carbonates from Fitting of Their Binary Phase Diagrams with Nonideal Solution Models. *J. Solution Chem.* **2005**, 34 (3), 343-359.
41. DeSimone, J.; Selva, M.; Tundo, P., Nucleophilic displacements in supercritical carbon dioxide using silica-supported phase-transfer agents. *The Journal of Organic Chemistry* **2001**, 66 (11), 4047-4049.
42. Pal, A.; Dass, G.; Kumar, A., Excess Molar Volumes, Viscosities, and Refractive Indices of Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether + Dimethyl Carbonate, + Diethyl Carbonate, and + Propylene

- Carbonate at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, *44* (1), 2-5.
43. Resa, J. M.; González, C.; Ortiz de Landaluze, S.; Goenaga, J. M., Vapor–Liquid Equilibrium and Mixing Properties of Methanol + Diethyl Carbonate and Vinyl Acetate + Diethyl Carbonate Systems. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50* (4), 1212-1217.
44. Comelli, F.; Francesconi, R.; Ottani, S., Isothermal Vapor–Liquid Equilibria of Dimethyl Carbonate + Diethyl Carbonate in the Range (313.15 to 353.15) K. *J. Chem. Eng. Data* **1996**, *41* (3), 534-536.
45. Francesconi, R.; Comelli, F., Excess Molar Enthalpies, Densities, and Excess Molar Volumes of Diethyl Carbonate in Binary Mixtures with Seven n-Alkanols at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, *42* (1), 45-48.
46. Laurence, C.; Nicolet, P.; Dalati, M. T.; Abboud, J.-L. M.; Notario, R., The Empirical Treatment of Solvent-Solute Interactions: 15 Years of .pi.*. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98* (23), 5807-5816.
47. *Carbonato di dietile*, Sigma-Aldrich S.r.l.: St. Luis, MO, Dec. 23, 2012
48. Woo, B. W.; Yoon, S. W.; Lee, J. H.; Park, S. H.; Jang, N. J.; Yoon, H. J.; (Ulsan Chemical Co Ltd., Ulsan, KR) Manufacturing method and apparatus of 4-fluoroethylene carbonate control system of autonomous intelligent distributed control modules. US 2006/0167279, Jul. 27, 2006.
49. Clegg, W.; Harrington, R. W.; North, M.; Pizzato, F.; Villuendas, P., Cyclic carbonates as sustainable solvents for proline-catalysed aldol reactions. *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21* (9–10), 1262-1271.
50. Beattie, C.; North, M.; Villuendas, P., Proline-Catalysed Amination Reactions in Cyclic Carbonate Solvents. *Molecules* **2011**, *16* (4), 3420-3432.
51. Diez, R.; Whewell, C. J.; Patel, N.; (Huntsman Petrochemical Co., Austin, TX) Cosmetic composition comprising alkylene carbonates. AU 2006.
52. Peppel, W. J., Preparation and Properties of the Alkylene Carbonates. *Industrial & Engineering Chemistry* **1958**, *50* (5), 767-770.
53. *Ethylene carbonate*, Huntsman Co.: Salt Lake City, UT, 2012
54. *JEFFSOL® Alkylene carbonates, brochure*, Huntsman Co.: Salt Lake City, UT, 2001
55. *Propylene carbonate*, Huntsman Co.: Salt Lake City, UT, 2012
56. *Glycerine carbonate*, Huntsman Co.: Salt Lake City, UT, 2012
57. Chernyak, Y., Dielectric Constant, Dipole Moment, and Solubility Parameters of Some Cyclic Acid Esters. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51* (2), 416-418.
58. Shen, Y.-M.; Duan, W.-L.; Shi, M., Chemical Fixation of Carbon Dioxide Catalyzed by Binaphthyldiamino Zn, Cu, and Co Salen-Type Complexes. *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68* (4), 1559-1562.
59. Shen, Y.-M.; Duan, W.-L.; Shi, M., Phenol and Organic Bases Co-Catalyzed Chemical Fixation of Carbon Dioxide with Terminal Epoxides to Form Cyclic Carbonates. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345* (3), 337-340.
60. Shen, Y.-M.; Duan, W.-L.; Shi, M., Chemical Fixation of Carbon Dioxide Co-Catalyzed by a Combination of Schiff Bases or Phenols and Organic Bases. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004* (14), 3080-3089.
61. Morris, L. R.; Hubbard, D. J., Synthesis of Phenyl-1,2-ethenediol Cyclic Carbonate¹. *The Journal of Organic Chemistry* **1962**, *27* (4), 1451-1453.
62. Murray, J. V.; Charleston, S.; Young, C. H.; Anderson, J. R.; (Union Carbide Co., N. Y.) Separation of aromatics and aliphatics using alkylene carbonate. US 2,837,585, June 3, 1958.
63. Yokoyama, K.; Sasano, T.; Hiwara, A.; (Mitsui Chemicals, Inc., Tokyo, JP) Fluorine-substituted cyclic carbonate electrolytic solution and battery containing the same. US 6,010,806, Jan. 4, 200.

64. Gan, H.; Takeuchi, E. S.; (Wilson Greatbatch Technologies, Inc., Clarence, NY) Organic cyclic carbonate for nonaqueous electrolyte in alkali metal electrochemical cells. US 7,033,707, Apr. 25, 2006.
65. Gan, H.; Takeuchi, E. S.; (Wilson Greatbatch Technologies, Inc., Clarence, NY) Organic cyclic carbonate for nonaqueous electrolyte in alkali metal electrochemical cells. US 2003/0162098, Aug. 28, 2003.
66. Barker, J.; Gao, F.; (Valence Technology Inc., Henderson, NV) Propylene carbonate based electrolyte for lithium ion electrochemical cell. US 5,780,182, Jul. 14, 1998.
67. Kinoshita, S.-c.; Kotato, M.; Sakata, Y.; Ue, M.; Watanabe, Y.; Morimoto, H.; Tobishima, S.-i., Effects of cyclic carbonates as additives to γ -butyrolactone electrolytes for rechargeable lithium cells. *J. Power Sources* **2008**, *183* (2), 755-760.
68. Tobishima, S.-I.; Yamaji, A., Ethylene carbonate—propylene carbonate mixed electrolytes for lithium batteries. *Electrochim. Acta* **1984**, *29* (2), 267-271.
69. Doscher, P. A.; (The boeing Co., Seattle, WA) Solvent with alicyclic carbonate and ethylene dipropionate. US 5,024,026, Apr. 20, 1993.
70. Doscher, P. A.; (The boeing Co., Seattle, WA) Carbonate/diester based solvent. US 5,098,594, Mar. 24, 1992.
71. Doscher, P. A.; (The boeing Co., Seattle, WA) Low toxicity liquid solvent. US 5,007,969, Apr. 16, 1991.
72. Philip C, V.; Anthony Rayford, G.; Zingaro Ralph, A., Liquid Sulfur Dioxide as an Agent for Upgrading Coal Liquid. In *Upgrading Coal Liquids*, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY: 1981; Vol. 156, pp 239-249.
73. van Schalkwijk, W.; Scrosati, B., *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Springer: 2002.
74. Nankee, R. J.; (The Dow Chemical Company, Midland, Mich.) Corrosion inhibitor for hydraulic fluids. US 3,342,736, Sept. 19, 1957.
75. Sandewicz, R. W.; Pagano, F. C.; Patil, A. A.; Calello, J. F.; (Revlon Consumer Products Corporation, NY) Cosmetic compositions with montmorillonite stabilizing agent. US 2006/0078578, Apr. 13, 2006.
76. Marquis, E. T.; Plishka, M. J.; (Texaco Chemical Co., N.Y.) Use of carbonates in metal ion extraction. US 5,348,712, Sept. 20, 1994.
77. Stephsens, B. G.; (Wellington M. Manning, Jr., Spartanburg, SC) Solvent extractions of metals with a cyclic alkylene carbonate. US 3,912,801, Oct. 14, 1975.
78. Carlson, W. W.; (Mellon Institute of Industrial Research, Pittsburgh, P.A.) Process of hydroxyethylation. US 2,448,767, Sept. 7, 1948.
79. Böckmann, A.; Vernaleken, H.; Bottenbruch, L.; Rudolph, H.; Schnell, H.; (Bayer Aktiengesellschaft, DE) Heterocyclic catalysts for esterification of aromatic dicarboxylic acids with cyclic carbonates of alkylene glycols. US 3,549,692, Dec. 22, 1970.
80. Lei, H.; Pizzi, A.; Despres, A.; Pasch, H.; Du, G., Ester acceleration mechanisms in phenol-formaldehyde resin adhesives. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100* (4), 3075-3093.
81. McMullen, C. H.; Nelson, J. R.; Ream, B. C.; Joseph A. Sims, J.; (Union Carbide Co., New York, N.Y.) Alkylene carbonate process. US 4,314,945, Feb. 9, 1982.
82. Baba, A.; Kashiwagi, H.; Matsuda, H., Cycloaddition of oxetane and carbon dioxide catalyzed by tetraphenylstibonium iodide. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26* (10), 1323-1324.
83. Baba, A.; Kashiwagi, H.; Matsuda, H., Reaction of carbon dioxide with oxetane catalyzed by organotin halide complexes: control of reaction by ligands. *Organometallics* **1987**, *6* (1), 137-140.
84. Darensbourg, D. J.; Holtcamp, M. W., Catalysts for the reactions of epoxides and carbon dioxide. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153* (0), 155-174.
85. Aresta, M.; Dibenedetto, A., Carbon dioxide as building block for the synthesis of organic

- carbonates: Behavior of homogeneous and heterogeneous catalysts in the oxidative carboxylation of olefins. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182–183* (0), 399-409.
86. Tomishige, K.; Yasuda, H.; Yoshida, Y.; Nurunnabi, M.; Li, B.; Kunimori, K., Catalytic performance and properties of ceria based catalysts for cyclic carbonate synthesis from glycol and carbon dioxide. *Green Chem.* **2004**, *6* (4), 206-214.
87. Tomishige, K.; Yasuda, H.; Yoshida, Y.; Nurunnabi, M.; Li, B.; Kunimori, K., Novel Route to Propylene Carbonate: Selective Synthesis from Propylene Glycol and Carbon Dioxide. *Catal. Lett.* **2004**, *95* (1-2), 45-49.
88. Du, Y.; Kong, D.-L.; Wang, H.-Y.; Cai, F.; Tian, J.-S.; Wang, J.-Q.; He, L.-N., Sn-catalyzed synthesis of propylene carbonate from propylene glycol and CO₂ under supercritical conditions. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *241* (1–2), 233-237.
89. Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Dileo, C.; Tommasi, I.; Amodio, E., The first synthesis of a cyclic carbonate from a ketal in SC-CO₂. *The Journal of Supercritical Fluids* **2003**, *25* (2), 177-182.
90. Aresta, M., Carbon Dioxide: Utilization Options to Reduce its Accumulation in the Atmosphere. In *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2010; pp 1-13.
91. Galia, A.; Filardo, G., Utilization of Dense Carbon Dioxide as an Inert Solvent for Chemical Syntheses. In *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2010; pp 15-31.
92. Alberte, R. S.; Gow, R. T.; Sybert, G. W.; Li, D.; (Foley Hoag Iip, Boston, MA) Extracts and methods comprising green tea species. US 0113044, May 15, 2008.
93. DeSimone, J. M.; Tumas, W., *Green Chemistry Using Liquid and Supercritical Carbon Dioxide*. Oxford University Press: 2003.
94. Du, L.; Kelly, J. Y.; Roberts, G. W.; DeSimone, J. M., Fluoropolymer synthesis in supercritical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* **2009**, *47* (3), 447-457.
95. Sakakura, T.; Choi, J.-C.; Yasuda, H., Transformation of Carbon Dioxide. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2007**, *107* (6), 2365-2387.
96. Sinn, H.-W., The green paradox. *CESifo Forum* **2009**, *3*, 10-13.
97. Aresta, M., *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*. Wiley: 2010.
98. Inc, C. S., *Polycarbonates--non-phosgene Route*. Chem Systems Incorporated: 1991.
99. McNaught, A. D.; Wilkinson, A., IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1997.
100. Anastas, P. T.; Warner, J. C., *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press: 2000; p 32.
101. Iwasaki, T.; Kihara, N.; Endo, T., Reaction of Various Oxiranes and Carbon Dioxide. Synthesis and Aminolysis of Five-Membered Cyclic Carbonates. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, *73* (3), 713-719.
102. Zhao, T.; Han, Y.; Sun, Y., Cycloaddition between propylene oxide and CO₂ over metal oxide supported KI. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1* (12), 3047-3051.
103. Zhu, H.; Chen, L.-B.; Jiang, Y.-Y., Synthesis of propylene carbonate and some dialkyl carbonates in the presence of bifunctional catalyst compositions. *Polym. Adv. Technol.* **1996**, *7* (8), 701-703.
104. Kihara, N.; Hara, N.; Endo, T., Catalytic activity of various salts in the reaction of 2,3-epoxypropyl phenyl ether and carbon dioxide under atmospheric pressure. *The Journal of Organic Chemistry* **1993**, *58* (23), 6198-6202.
105. Barbarini, A.; Maggi, R.; Mazzacani, A.; Mori, G.; Sartori, G.; Sartorio, R., Cycloaddition of CO₂ to epoxides over both homogeneous and silica-supported guanidine catalysts. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44* (14), 2931-2934.
106. Yasuda, H.; He, L.-N.; Sakakura, T., Cyclic Carbonate Synthesis from Supercritical Carbon

- Dioxide and Epoxide over Lanthanide Oxychloride. *J. Catal.* **2002**, *209* (2), 547-550.
107. Bhanage, B. M.; Fujita, S.-i.; Ikushima, Y.; Arai, M., Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides, and methanol using heterogeneous basic metal oxide catalysts with high activity and selectivity. *Applied Catalysis A: General* **2001**, *219* (1-2), 259-266.
108. Yamaguchi, K.; Ebitani, K.; Yoshida, T.; Yoshida, H.; Kaneda, K., Mg-Al Mixed Oxides as Highly Active Acid-Base Catalysts for Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epoxides. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (18), 4526-4527.
109. Yano, T.; Matsui, H.; Koike, T.; Ishiguro, H.; Fujihara, H.; Yoshihara, M.; Maeshima, T., Magnesium oxide-catalysed reaction of carbon dioxide with an epoxide with retention of stereochemistry. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **1997**, *0* (12), 1129-1130.
110. Tu, M.; Davis, R. J., Cycloaddition of CO₂ to Epoxides over Solid Base Catalysts. *J. Catal.* **2001**, *199* (1), 85-91.
111. Doscocil, E. J.; Bordawekar, S. V.; Kaye, B. G.; Davis, R. J., UV-Vis Spectroscopy of Iodine Adsorbed on Alkali-Metal-Modified Zeolite Catalysts for Addition of Carbon Dioxide to Ethylene Oxide. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103* (30), 6277-6282.
112. Srivastava, R.; Srinivas, D.; Ratnasamy, P., Synthesis of Cyclic Carbonates from Olefins and CO₂ over Zeolite-Based Catalysts. *Catal. Lett.* **2003**, *89* (1-2), 81-85.
113. Bhanage, B. M.; Fujita, S.-i.; Ikushima, Y.; Torii, K.; Arai, M., Synthesis of dimethyl carbonate and glycols from carbon dioxide, epoxides and methanol using heterogeneous Mg containing smectite catalysts: effect of reaction variables on activity and selectivity performance. *Green Chem.* **2003**, *5* (1), 71-75.
114. Fujita, S.-i.; Bhanage, B.; Ikushima, Y.; Shirai, M.; Torii, K.; Arai, M., Chemical Fixation of Carbon Dioxide to Propylene Carbonate Using Smectite Catalysts with High Activity and Selectivity. *Catal. Lett.* **2002**, *79* (1-4), 95-98.
115. Paddock, R. L.; Hiyama, Y.; McKay, J. M.; Nguyen, S. T., Co(III) porphyrin/DMAP: an efficient catalyst system for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides. *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45* (9), 2023-2026.
116. Li, F.; Xia, C.; Xu, L.; Sun, W.; Chen, G., A novel and effective Ni complex catalyst system for the coupling reactions of carbon dioxide and epoxides. *Chem. Commun.* **2003**, (16), 2042-2043.
117. Kim, H. S.; Kim, J. J.; Kwon, H. N.; Chung, M. J.; Lee, B. G.; Jang, H. G., Well-Defined Highly Active Heterogeneous Catalyst System for the Coupling Reactions of Carbon Dioxide and Epoxides. *J. Catal.* **2002**, *205* (1), 226-229.
118. Paddock, R. L.; Nguyen, S. T., Chemical CO₂ Fixation: Cr(III) Salen Complexes as Highly Efficient Catalysts for the Coupling of CO₂ and Epoxides. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (46), 11498-11499.
119. Kim, H. S.; Kim, J. J.; Lee, B. G.; Jung, O. S.; Jang, H. G.; Kang, S. O., Isolation of a Pyridinium Alkoxy Ion Bridged Dimeric Zinc Complex for the Coupling Reactions of CO₂ and Epoxides. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39* (22), 4096-4098.
120. Chen, S.-W.; Kawthekar, R. B.; Kim, G.-J., Efficient catalytic synthesis of optically active cyclic carbonates via coupling reaction of epoxides and carbon dioxide. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48* (2), 297-300.
121. Jutz, F.; Grunwaldt, J.-D.; Baiker, A., Mn(III)(salen)-catalyzed synthesis of cyclic organic carbonates from propylene and styrene oxide in "supercritical" CO₂. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *279* (1), 94-103.
122. Jutz, F.; Grunwaldt, J.-D.; Baiker, A., In situ XAS study of the Mn(III)(salen)Br catalyzed synthesis of cyclic organic carbonates from epoxides and CO₂. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *297* (2), 63-72.
123. Wang, J.-Q.; Yue, X.-D.; Cai, F.; He, L.-N., Solventless synthesis of cyclic carbonates from

- carbon dioxide and epoxides catalyzed by silica-supported ionic liquids under supercritical conditions. *Catal. Commun.* **2007**, *8* (2), 167-172.
124. Peng, J.; Deng, Y., Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids. *New J. Chem.* **2001**, *25* (4), 639-641.
125. Yang, H.; Gu, Y.; Deng, Y.; Shi, F., Electrochemical activation of carbon dioxide in ionic liquid: synthesis of cyclic carbonates at mild reaction conditions. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2002**, *0* (3), 274-275.
126. Casadei, Maria A.; Cesa, S.; Rossi, L., Electrogenerated Base-Promoted Synthesis of Organic Carbonates from Alcohols and Carbon Dioxide. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2000* (13), 2445-2448.
127. Antonietta Casadei, M.; Cesa, S.; Feroci, M.; Inesi, A., Facile stereoselective conversion of 1,2-diols into alkane-1,2-diyl carbonates. *New J. Chem.* **1999**, *23* (4), 433-436.
128. Casadei, M. A.; Inesi, A.; Rossi, L., Electrochemical activation of carbon dioxide: Synthesis of organic carbonates. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38* (20), 3565-3568.
129. Bringmann, J.; Dinjus, E., Electrochemical synthesis of carboxylic acids from alkenes using various nickel-organic mediators: CO₂ as C1-synthon. *Appl. Organomet. Chem.* **2001**, *15* (2), 135-140.
130. Tascadda, P.; Dunach, E., Novel electrochemical reactivity of Ni(cyclam)Br₂: catalytic carbon dioxide incorporation into epoxides. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, *0* (1), 43-44.
131. Li, R.; Tong, X.; Li, X.; Hu, C., Chlorine-free catalysts for green synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide. *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84* (3), 621-636.
132. Meléndez, J.; North, M.; Pasquale, R., Synthesis of Cyclic Carbonates from Atmospheric Pressure Carbon Dioxide Using Exceptionally Active Aluminium(salen) Complexes as Catalysts. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007* (21), 3323-3326.
133. Metcalfe, I. S.; North, M.; Pasquale, R.; Thursfield, A., An integrated approach to energy and chemicals production. *Energy & Environmental Science* **2010**, *3* (2), 212-212.
134. Ohno, H.; Fukumoto, K., Amino Acid Ionic Liquids. *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40* (11), 1122-1129.
135. Fukumoto, K.; Yoshizawa, M.; Ohno, H., Room Temperature Ionic Liquids from 20 Natural Amino Acids. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (8), 2398-2399.
136. Fabris, M.; Lucchini, V.; Noe, M.; Perosa, A.; Selva, M., Ionic Liquids Made with Dimethyl Carbonate: Solvents as well as Boosted Basic Catalysts for the Michael Reaction. *Chemistry-a European Journal* **2009**, *15* (45), 12273-12282.
137. Noe, M.; Perosa, A.; Selva, M.; Zambelli, L., Phosphonium nitrate ionic liquid catalysed electrophilic aromatic oxychlorination. *Green Chem.* **2010**, *12* (9), 1654-1660.
138. Lucchini, V.; Noe, M.; Selva, M.; Fabris, M.; Perosa, A., Cooperative nucleophilic-electrophilic organocatalysis by ionic liquids. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2012**, *48* (42), 5178-5180.
139. Loris, A.; Perosa, A.; Selva, M.; Tundo, P., Selective N,N-dibenylation of primary aliphatic amines with dibenzyl carbonate in the presence of phosphonium salts. *J. Org. Chem.* **2004**, *69* (11), 3953-3956.
140. Fabris, M.; Noe, M.; Perosa, A.; Selva, M.; Ballini, R., Methylcarbonate and Bicarbonate Phosphonium Salts as Catalysts for the Nitroaldol (Henry) Reaction. *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (4), 1805-1811.
141. Selva, M.; Noè, M.; Perosa, A.; Gottardo, M.; Noe, M.; Ambientali, S.; Foscari, C., Carbonate, acetate and phenolate phosphonium salts as catalysts in transesterification reactions for the synthesis of non-symmetric dialkyl carbonates. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10* (32), 6569-6578.
142. Fabris, M.; Lucchini, V.; Noè, M.; Perosa, A.; Selva, M., Ionic liquids made with dimethyl

- carbonate: solvents as well as boosted basic catalysts for the michael reaction. *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2009**, *15* (45), 12273-82.
143. Zhang, Q.; Zhang, S.; Deng, Y., Recent advances in ionic liquid catalysis. *Green Chem.* **2011**, *13* (10), 2619-2637.
144. Freitag, D.; Fengler, G.; Morbitzer, L., Routes to New Aromatic Polycarbonates with Special Material Properties. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1991**, *30* (12), 1598-1610.
145. Allen, C. R.; Richard, P. L.; Ward, A. J.; van de Water, L. G. a. A.; Masters, A. F.; Maschmeyer, T., Facile synthesis of ionic liquids possessing chiral carboxylates. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47* (41), 7367-7370.
146. Ferguson, J. L.; Holbrey, J. D.; Ng, S.; Plechkova, N. V.; Seddon, K. R.; Tomaszowska, A. a.; Wassell, D. F., A greener, halide-free approach to ionic liquid synthesis. *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84* (3), 723-744.
147. Liu, A.-H.; Li, Y.-N.; He, L.-N., Organic synthesis using carbon dioxide as phosgene-free carbonyl reagent. *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84* (3), 581-602.
148. Gurau, G.; Wang, H.; Qiao, Y.; Lu, X.; Zhang, S.; Rogers, R. D., Chlorine-free alternatives to the synthesis of ionic liquids for biomass processing. *Pure Appl. Chem.* **2012**, *84* (3), 745-754.
149. Kim, H. S.; Kim, J. J.; Kim, H.; Jang, H. G., Imidazolium zinc tetrahalide-catalyzed coupling reaction of CO₂ and ethylene oxide or propylene oxide. *J. Catal.* **2003**, *220* (1), 44-46.
150. Zhang, X.; Wang, D.; Zhao, N.; Al-Arifi, A. S. N. N.; Aouak, T.; Al-Othman, Z. A.; Wei, W.; Sun, Y., Grafted ionic liquid: Catalyst for solventless cycloaddition of carbon dioxide and propylene oxide. *Catal. Commun.* **2009**, *11* (1), 43-46.
151. Zhang, S.; Chen, Y.; Li, F.; Lu, X.; Dai, W.; Mori, R., Fixation and conversion of CO₂ using ionic liquids. *Catal. Today* **2006**, *115* (1-4), 61-69.
152. Gu, Y.; Shi, F.; Deng, Y., Ionic liquid as an efficient promoting medium for fixation of CO₂: clean synthesis of alpha-methylene cyclic carbonates from CO₂ and propargyl alcohols catalyzed by metal salts under mild conditions. *The Journal of organic chemistry* **2004**, *69* (2), 391-4.
153. Duan, H.-f.; Li, S.-h.; Lin, Y.-j.; Xie, H.-b., Synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxydes catalyzed by hexaalkylguanidinium halides. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2004**, *20* (5), 568-571.
154. Seki, T.; Grunwaldt, J.-D.; Baiker, A., In Situ Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy of Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids under "Supercritical" CO₂. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *113* (1), 114-122.
155. Sun, J.; Liu, R.; Fujita, S.-i.; Arai, M., Ionic Liquids in Green Carbonate Synthesis. Handy, S. T., Ed. InTech: 2011; pp 344-344.
156. Wu, S.-S.; Zhang, X.-W.; Dai, W.-L.; Yin, S.-F.; Li, W.-S.; Ren, Y.-Q.; Au, C.-T., ZnBr₂-Ph₄PI as highly efficient catalyst for cyclic carbonates synthesis from terminal epoxides and carbon dioxide. *Applied Catalysis A: General* **2008**, *341* (1-2), 106-111.
157. Dai, W.-L.; Chen, L.; Yin, S.-F.; Luo, S.-L.; Au, C.-T., 3-(2-Hydroxyl-Ethyl)-1-Propylimidazolium Bromide Immobilized on SBA-15 as Efficient Catalyst for the Synthesis of Cyclic Carbonates via the Coupling of Carbon Dioxide with Epoxides. *Catal. Lett.* **2010**, *135* (3-4), 295-304.
158. Sun, J.; Fujita, S.-i.; Zhao, F.; Arai, M., Synthesis of styrene carbonate from styrene oxide and carbon dioxide in the presence of zinc bromide and ionic liquid under mild conditions. *Green Chem.* **2004**, *6* (12), 613-616.
159. Kossev, K.; Koseva, N.; Troev, K., Calcium chloride as co-catalyst of onium halides in the cycloaddition of carbon dioxide to oxiranes. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *194* (1-2), 29-37.
160. Sun, J.; Fujita, S.-i.; Zhao, F.; Arai, M., A highly efficient catalyst system of ZnBr₂/n-Bu₄NI for the synthesis of styrene carbonate from styrene oxide and supercritical carbon dioxide. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *287* (2), 221-226.
161. Sun, J.; Zhang, S.; Cheng, W.; Ren, J., Hydroxyl-functionalized ionic liquid: a novel efficient

- catalyst for chemical fixation of CO₂ to cyclic carbonate. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49* (22), 3588-3591.
162. Sigma-Aldrich Phosphonium - Ionic Liquids. <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemistry-products.html?TablePage=16255998> (accessed 8 Jan. 2013).
163. Adamová, G.; Gardas, R. L.; Nieuwenhuyzen, M.; Puga, A. V.; Rebelo, L. P. N.; Robertson, A. J.; Seddon, K. R., Alkyltributylphosphonium chloride ionic liquids: synthesis, physicochemical properties and crystal structure. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (27), 8316-8332.
164. Adamová, G.; Gardas, R. L.; Rebelo, L. P. N. L. P. N.; Robertson, A. J.; Seddon, K. R., Alkyltrioctylphosphonium chloride ionic liquids: synthesis and physicochemical properties. *Dalton Trans.* **2011**, *40* (47), 12750-64.
165. Maase, M., Industrial Applications of Ionic Liquids. In *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2008; pp 663-687.
166. Sowmiah, S.; Srinivasadesikan, V.; Tseng, M.-C.; Chu, Y.-H., On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids. *Molecules* **2009**, *14* (9), 3780-3813.
167. Paganelli, S.; Perosa, A.; Selva, M., Triphasic Liquid Systems for Improved Separations. Trioctylmethylammonium Chloride-Immobilised Rhodium Trichloride: A Phosphine-Free Hydroformylation Catalytic System. *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349* (11-12), 1858-1862.
168. Kawanami, H.; Sasaki, A.; Matsui, K.; Ikushima, Y., A rapid and effective synthesis of propylene carbonate using a supercritical CO₂-ionic liquid system. *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2003**, *0* (7), 896-897.
169. Oyewale, A. O.; Aitken, R. A., Thermal reactions of oxiranes. *Russ. Chem. Bull.* **1995**, *44* (5), 919-922.
170. Yulan, Z.; Zhuguo, X.; Xiaomei, X. P. L., Selective Rearrangement of Styrene Oxide in GC-MS Instrument. *Analys and testing technology and instruments* **1994**, *2*.
171. Zhao, Y.; Tian, J.-S.; Qi, X.-H.; Han, Z.-N.; Zhuang, Y.-Y.; He, L.-N., Quaternary ammonium salt-functionalized chitosan: An easily recyclable catalyst for efficient synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *271* (1-2), 284-289.
172. Ma, J.; Sun, N.; Zhang, X.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wei, W.; Sun, Y., A short review of catalysis for CO₂ conversion. *Catal. Today* **2009**, *148* (3-4), 221-231.
173. Sun, J.; Ren, J.; Zhang, S.; Cheng, W., Water as an efficient medium for the synthesis of cyclic carbonate. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50* (4), 423-426.
174. Zhang, Y.; Yin, S.; Luo, S.; Au, C. T., Cycloaddition of CO₂ to Epoxides Catalyzed by Carboxyl-Functionalized Imidazolium-Based Ionic Liquid Grafted onto Cross-Linked Polymer. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51* (10), 3951-3957.
175. Wang, G. N. N.; Dai, Y.; Hu, X. B. B.; Xiao, F.; Wu, Y. T. T.; Zhang, Z. B. B.; Zhou, Z., Novel ionic liquid analogs formed by triethylbutylammonium carboxylate-water mixtures for CO₂ absorption. *J. Mol. Liq.* **2012**, *168* (0), 17-20.
176. Quinn, R.; Appleby, J. B.; Pez, G. P., Salt Hydrates: New Reversible Absorbents for Carbon Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (1), 329-335.
177. Hilliard, C. R.; Bhuvanesh, N.; Gladysz, J. A.; Blumel, J., Synthesis, purification, and characterization of phosphine oxides and their hydrogen peroxide adducts. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (6), 1742-1754.
178. Wang, F.; Tang, R.; Kao, J. L. F. L. F.; Dingman, S. D.; Buhro, W. E., Spectroscopic identification of tri-n-octylphosphine oxide (TOPO) impurities and elucidation of their roles in cadmium selenide quantum-wire growth. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (13), 4983-94.
179. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, SDBSWeb: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/>, (Accessed Jan. 16, 2012)

180. Hon, Y.-S.; Lee, C.-F., The Reaction of Triphenylphosphonium or Triphenylarsonium Salts with Aldehyde: Effect of the Counteranion on their Reactivity. *Tetrahedron* **2000**, *56* (40), 7893-7902.
181. Yang, C.-T.; Fu, Y.; Huang, Y.-B.; Yi, J.; Guo, Q.-X.; Liu, L., Room-Temperature Copper-Catalyzed Carbon–Nitrogen Coupling of Aryl Iodides and Bromides Promoted by Organic Ionic Bases. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (40), 7398-7401.
182. Maurin, M. Various facets of organophosphorus chemistry: from a probe for assessing carbanions relative stabilities to ligand synthesis. PhD Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Losanna, 2005.
183. McEwen, W. E.; Kumli, K. F.; Blade-Font, A.; Zanger, M.; VanderWerf, C. A., Mechanisms of Substitution Reactions at Phosphorus. X. The Wittig Reaction and the Decomposition of Quaternary Phosphonium Hydroxides. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86* (12), 2378-2384.
184. Hudson, R. F.; Chopard, P. A., Réactions des ions nitrate et acétate avec les sels de triphénoxy-méthyl-phosphonium. *Helv. Chim. Acta* **1962**, *45* (4), 1137-1146.
185. Okuma, K.; Tanaka, Y.-i.; Hirabayashi, S.-i.; Shioji, H., K.; Matsuyama, H., Synthesis of Enantiomerically Pure Monosubstituted 1,2λ5-Oxaphospholanes. Synthesis of Z-Homoallylic Alcohols. *Heterocycles* **1997**, *45* (7), 1385-1390.
186. Bestmann, H. J.; Riemer, C.; Dötzer, R., Phosphinalkylene, 50. Zur Struktur von 2,2,2-Triphenyl-1,2λ5-oxaphospholanen. *Chem. Ber.* **1992**, *125* (1), 225-229.
187. Wulff, J.; Huisgen, R., Reaktionen der Methylenphosphorane mit weiteren 1.3-Dipolen sowie mit Styroloxid. *Chem. Ber.* **1969**, *102* (6), 1841-1847.