



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale
In Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

Sintesi di carbonati organici ciclici a partire da dioli

Relatore

Prof.ssa Giulia Fiorani

Correlatore

Dott. student Nicola Bragato

Dott. Mattia Annatelli

Laureando

Alessandro Bernardi

Matricola 874599

Anno Accademico

2023/2024

Sommario

1	Introduzione	1
1.1	I carbonati organici	1
1.1.1	Il dimetilcarbonato, DMC	3
1.1.2	Il difenil carbonato, DPC	6
1.2	I carbonati organici ciclici, COC	9
1.2.1	I carbonati organici ciclici a sei membri e superiori, i macrocicli	17
1.3	I policarbonati (PC)	22
1.3.1	Sintesi di policarbonati alifatici a partire da COC tramite <i>ring opening polymerization</i> , ROP	26
1.4	Reazione di transcarbonatazione, un modello di reazione sostenibile	28
2	Scopo della tesi	29
3	Risultati e Discussione	31
3.1	Sintesi di carbonati organici ciclici a partire da dioli	31
3.2	Reazione modello: sintesi del TMC a partire da 1,3-propandiolo e DMC	32
3.3	Scelta dei catalizzatori	32
3.4	Ottimizzazione delle condizioni sperimentali	37
3.4.1	Variazione della quantità di catalizzatore e concentrazione della miscela di reazione	39
3.5	Nuove metodologie di sintesi: i metodi RDA e RVA	44
3.6	Nuovi carbonati organici	47
3.6.1	Ottimizzazione condizioni sperimentali per la reazione di transcarbonatazione tra il DPC e l'1,3-PDO	50
3.7	Sintesi di COC sostituiti e con cicli superiori ai 6 termini	55
3.8	Studio preliminare della sintesi del TMC utilizzando come catalizzatore DBU supportata	60
3.8.1	Prove di riciclo della DBU supportata	62
4	Conclusioni	67
5	Parte Sperimentale	67
5.1	Reagenti e strumenti	67
5.2	Setup sperimentale delle metodologie utilizzate	68
5.3	Procedura per la sintesi del TMC con i metodi in batch (RDA, RVA e Classico)	69
5.4	Procedura per la sintesi del TMC utilizzando la DBU@PS come catalizzatore	69
5.5	Procedure di isolamento del prodotto	71
5.6	Procedura per il calcolo della resa tramite standard interno	74
	APPENDICE	77
	BIBLIOGRAFIA	86

1 Introduzione

1.1 I carbonati organici

Il termine "carbonati organici" (in inglese "*Organic Carbonates*", **OC**) si riferisce a una particolare classe di molecole organiche, precisamente agli esteri dell'acido carbonico, la cui struttura generale è mostrata in Figura 1.1. Grazie alle loro proprietà chimico-fisiche, i carbonati organici sono utilizzati in vari campi della chimica, principalmente in chimica sintetica, elettrochimica e chimica industriale.¹

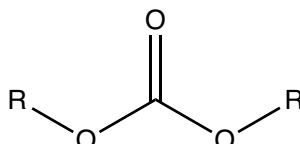
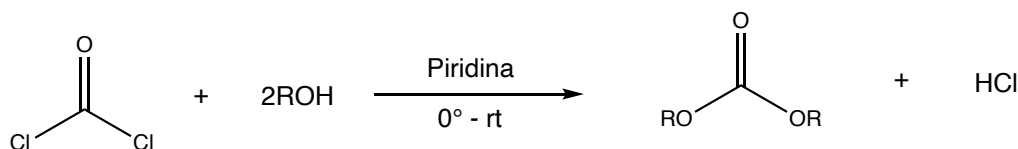


Figura 1.1 Struttura generale dei carbonati organici, dove R = alchile, arile, benzile, allile, etc. etc.

I carbonati organici sono reagenti eco-compatibili, biodegradabili e sostenibili, caratterizzati da un basso livello di tossicità, che aumenta all'aumentare della lunghezza della catena alchilica R.^{2,3,4} In questa classe di composti, il dimetilcarbonato (**DMC**, R = Me) è il carbonato organico più semplice fra tutti e il più utilizzato in sintesi organica, sia come agente metilante che carbossimetilante.^{5,6}

La principale via sintetica tutt'oggi utilizzata per la preparazione degli **OC** prevede la reazione tra un alcol ed il fosgene, reagente estremamente tossico, con formazione di sottoprodotti molto pericolosi (Schema 1.1).



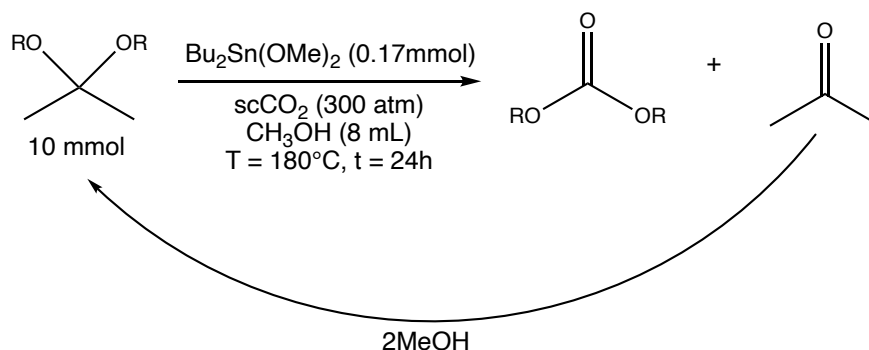
Schema 1.1 Reazione di sintesi di un generico **OC** a partire da fosgene ed un alcol.

Attualmente, la produzione industriale annua globale degli **OC** è relativamente bassa, e si attesta su circa 100.000 t·a⁻¹. Tuttavia, negli ultimi decenni gli **OC** sono stati impiegati come intermedi sintetici per la produzione dei policarbonati, polimeri altamente resistenti agli urti e otticamente trasparenti impiegati principalmente nella produzione delle lenti degli occhiali e dei finestrini degli aerei, con conseguente aumento della domanda di questa classe di composti.

E' risultato quindi necessario sviluppare nuove vie sintetiche sostenibili, per evitare l'impiego di fosgene e/o trifosgene per la sintesi degli **OC**, prevedendo l'utilizzo di reagenti *green* e/o riciclabili, riducendo così la pericolosità delle sintesi e

l'inquinamento ambientale, tematiche di grande attualità.⁷

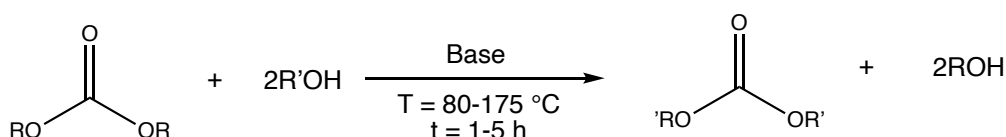
Alcune vie sintetiche più sostenibili per ottenere gli **OC** prevedono l'utilizzo di acetali, i quali vengono fatti reagire con la **CO₂** supercritica (**scCO₂**) in presenza di un catalizzatore a base di stagno (Schema 1.2).¹



Schema 1.2 Reazione di sintesi di un generico **OC** a partire da acetale in presenza di **scCO₂** ed un catalizzatore a base di Sn.

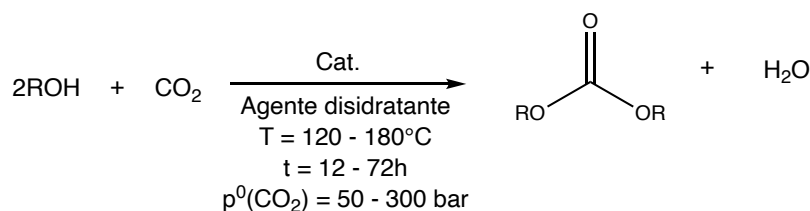
Questa via sintetica ha il vantaggio che il sottoprodotto, in questo caso l'acetone, viene riciclato per ottenere nuovo acetale di partenza da cui sintetizzare nuovo **DMC**.

Un'altra via sintetica prevede una *carbonate interchange reaction (CIR)*, una reazione di transesterificazione in cui un carbonato organico, generalmente a basso peso molecolare come il DMC, viene trasformato in un **OC** con sostituenti R a più alto peso molecolare. L' **OC** reagente, può essere sia lineare che ciclico e viene fatto reagire con un alcol in presenza di una base come catalizzatore, come riportato nello Schema 1.3.⁸



Schema 1.3 CIR tra un carbonato organico ed un alcol in presenza di una base come catalizzatore.

La metodologia sintetica più sostenibile prevede l'impiego di anidride carbonica (**CO₂**) come reagente (Schema 1.4).^{7,9,10}



Schema 1.4 Reazione di sintesi di un generico **OC** a partire da **CO₂** ed un alcol, con un sistema catalitico a base di Sn.

La **CO₂** è un reagente non tossico e non infiammabile.⁷ Essendo, come precedentemente riportato, la produzione di carbonati organici non elevatissima

l'utilizzo della CO_2 va principalmente a diminuire la dipendenza di materie prime di origine fossile in ambito chimico.¹¹

Questa via sintetica non è però quella più utilizzata, per vari motivi, tra i quali la necessità di un'attrezzatura specifica per sopportare le elevate pressioni di CO_2 , in più l'utilizzo di un reagente sacrificale (agente disidratante) utilizzato in quantità stechiometriche rappresenta un costo aggiuntivo sia dal punto di vista economico che dal punto di vista della purificazione, visto che questo agente dovrà essere separato dal prodotto.

Vi sono però alcuni problemi legati alla sintesi di **OC** utilizzando la CO_2 : è molto meno reattiva del fosgene e sono quindi necessarie condizioni di reazioni più drastiche, con temperature di reazione più elevate e tempi di reazione più lunghi, che variano a seconda dell'alcol utilizzato, del tipo di catalizzatore utilizzato e della tipologia di agente disidratante utilizzato.

Inoltre, si ha la formazione di acqua come sottoprodotto che deve essere eliminata per spostare l'equilibrio verso la formazione dell'**OC**, per fare questo si usa un agente disidratante, come ad esempio gli ortoesteri; inoltre, sempre per favorire la formazione dell'**OC** si usano elevate pressioni di CO_2 . Al momento queste vie sintetiche che utilizzano la CO_2 come reagente non sono percorribili da un punto di vista industriale a causa delle rese non elevate (in media 50 %) e delle condizioni di reazioni spinte che sono necessarie per far reagire la CO_2 con l'alcol.

Infine, i **OC** possono essere sintetizzati in presenza di catalizzatori eterogenei, sviluppando processi sintetici sostenibili che prevedono il recupero e il riciclo del catalizzatore combinato con l'utilizzo di reagenti eco-compatibili.^{12,13}

1.1.1 Il dimetilcarbonato, DMC

Tra i carbonati organici utilizzati in questo lavoro il più studiato è il dimetilcarbonato (**DMC**), la cui struttura è rappresentata in Figura 1.2.

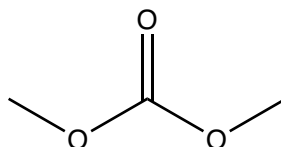
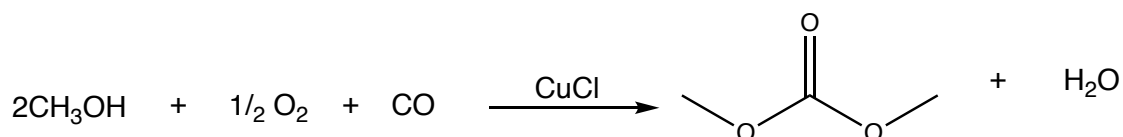


Figura 1.2 Struttura del dimetilcarbonato, **DMC**.

Il **DMC** viene infatti sintetizzato su scala industriale mediante diversi processi alternativi alla fosgenazione del metanolo,¹⁴ unica via di sintesi conosciuta fino alla metà degli anni '80 e ad oggi quasi completamente abbandonata a causa della

pericolosità dei reagenti e dei sottoprodotti che si ottengono. Attualmente, le procedure sintetiche più diffuse per la produzione di **DMC** sono la transesterificazione dell'urea con metanolo,¹⁵ e la carbonilazione ossidativa del metanolo con l'utilizzo di ossigeno (**O₂**) come ossidante, sviluppata nel 1983 dalla Enichem (Schema 1.5):¹⁶ è proprio grazie allo sviluppo di quest'ultima via di sintesi che il **DMC** cominciò ad assumere rilevanza commerciale.



Schema 1.5 Reazione di sintesi del **DMC** attraverso la carbonilazione ossidativa del metanolo, processo sviluppato dalla Enichem (Italia).¹⁶

Infine, un'altra via di sintesi del **DMC** prevede l'utilizzo come reagenti della **CO₂** e del metanolo.¹⁷ La **CO₂** può reagire con il metanolo a temperature e pressioni supercritiche; questa reazione diretta tra **CO₂** e metanolo ha un'alta economia atomica ed evita l'utilizzo di reagenti tossici come ad esempio il fosgene, ma non è ancora applicata a livello industriale a causa delle basse rese di **DMC** ottenute.

La produzione annua di **DMC** si attesta attorno alle 90.000 T·a⁻¹,¹⁷ secondo un report del 2015 il 51 % è utilizzato per la produzione dei policarbonati, il 24 % come solvente ed il restante per altre applicazioni.⁴

Il **DMC** è caratterizzato da una serie di proprietà chimico-fisiche, come ad esempio la sua biodegradabilità, che secondo dei test effettuati è di circa il 90% in 28 giorni, ha una moderata polarità, ha una discreta solubilità con l'acqua con la quale forma un azeotropo di minima, ha una temperatura di ebollizione pari a T = 90°C e una stabilità termica fino alla temperatura di 390°C.³ Grazie alle proprietà chimico-fisiche sopra riportate, il **DMC** ha trovato diverse applicazioni su larga scala, ad esempio come additivo per i carburanti, in particolare per ridurre le emissioni inquinanti dei motori diesel, come solvente nelle batterie a ioni litio (i sali di litio sono solubili in **DMC** e quest'ultimo, a differenza dei comuni solventi utilizzati, ad esempio propilene carbonato, etilene carbonato e dimetilsolfossido, ha una bassa densità che conferisce una maggiore conduttività),¹⁷ o come sostituto di solventi e reagenti pericolosi per la salute e per l'ambiente.⁴

Dal punto di vista di reattività, il **DMC** è un elettrofilo bidentato capace di agire sia come agente metossicarbonilante che metilante, a seconda delle condizioni di reazione e

del nucleofilo selezionato.¹⁸ La capacità di alchilazione e metossicarbonilazione del **DMC** e dei suoi derivati può essere compresa attraverso la teoria *Hard-Soft Acid-Base* (**HSAB**) di Pearson.¹⁹ Secondo questa teoria, un elettrofilo *hard* tende a reagire preferenzialmente con un nucleofilo *hard*, mentre un elettrofilo *soft* reagisce più facilmente con un nucleofilo *soft*. È importante sottolineare, tuttavia, che la distinzione tra specie *hard* e *soft* si basa su osservazioni empiriche, come mostrato nella Tabella 1.1.

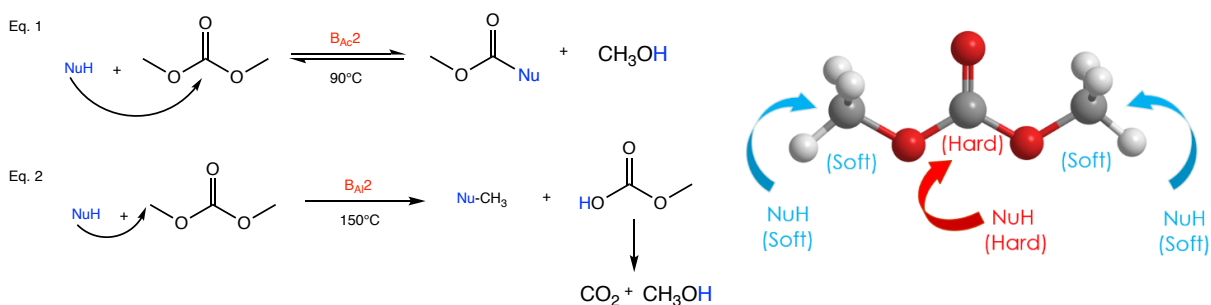
Tabella 1.1 Confronto delle definizioni empiriche di *Hard* e *Soft*.

Hard	Soft
Bassa polarizzabilità	Alta polarizzabilità
Piccole dimensioni	Grandi dimensioni
Alta densità di carica	Bassa densità di carica
Alto stato di ossidazione	Basso stato di ossidazione

I centri reattivi del **DMC** che possono interagire con specie nucleofile sono i seguenti:

- Un sito elettrofilo sul carbonio carbonilico.
- Due siti elettrofili sui carboni metilici.

Secondo la definizione di Pearson di *hardness* e *softness*, è possibile identificare il carbonio carbonilico come il sito elettrofilo *hard* a causa della sua carica positiva polarizzata e della sua ibridazione sp^2 , mentre i due gruppi metilici svolgono il ruolo di siti elettrofili *soft*, grazie ai loro orbitali ibridati sp^3 e ai loro atomi di carbonio saturi che presentano una carica positiva meno concentrata e un grado di polarizzazione inferiore.²⁰ Nella doppia reattività del **DMC**, la temperatura gioca un ruolo discriminante. Infatti, a temperature di riflusso ($T \approx 90 \text{ }^\circ\text{C}$), il **DMC** reagisce preferenzialmente come agente metossicarbonilante verso nucleofili *hard*. La reazione segue un meccanismo di acilazione catalizzato da una base tramite una sostituzione nucleofila bimolecolare (**B_{Ac}2**), che comporta un attacco al carbonio carbonilico;²¹ è una reazione all'equilibrio sotto controllo termodinamico (Schema 1.6, equazione 1).



Schema 1.6 Meccanismo di reazione del **DMC**, (Eq. 1) metossicarbonilazione, (Eq. 2) metilazione.

Invece, per sfruttare la capacità metilante del **DMC**,¹⁶ è necessario operare a $T > 150$ °C e a pressioni elevate, utilizzando un nucleofilo *soft*. Questo conduce a una reazione irreversibile (vedi Schema 1.6, equazione 2) sotto controllo cinetico, che avviene tramite un meccanismo di alchilazione catalizzata da una base attraverso una sostituzione nucleofila bimolecolare (**BAi2**),²¹ comportando un attacco al carbonio alchilico.

1.1.2 Il difenil carbonato, **DPC**

Un secondo carbonato organico utilizzato in questo lavoro di tesi è il difenilcarbonato (**DPC**), la cui struttura è rappresentata in Figura 1.3.

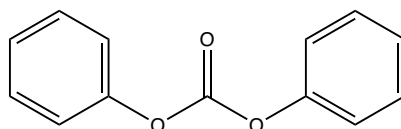


Figura 1.3 Struttura del difenilcarbonato (**DPC**).

A differenza del **DMC**, il **DPC** ha come gruppo uscente il fenossido, un nucleofilo *soft* e con una maggiore stabilità termodinamica rispetto al metossido, gruppo uscente ottenuto dal **DMC**. Per lo ione fenossido, la carica negativa viene ampiamente delocalizzata nell'anello aromatico.

Spesso il **DPC** è utilizzato come sostituto del **DMC**, in quanto di più comodo e sicuro nell'utilizzo poiché è un solido a T ambiente.

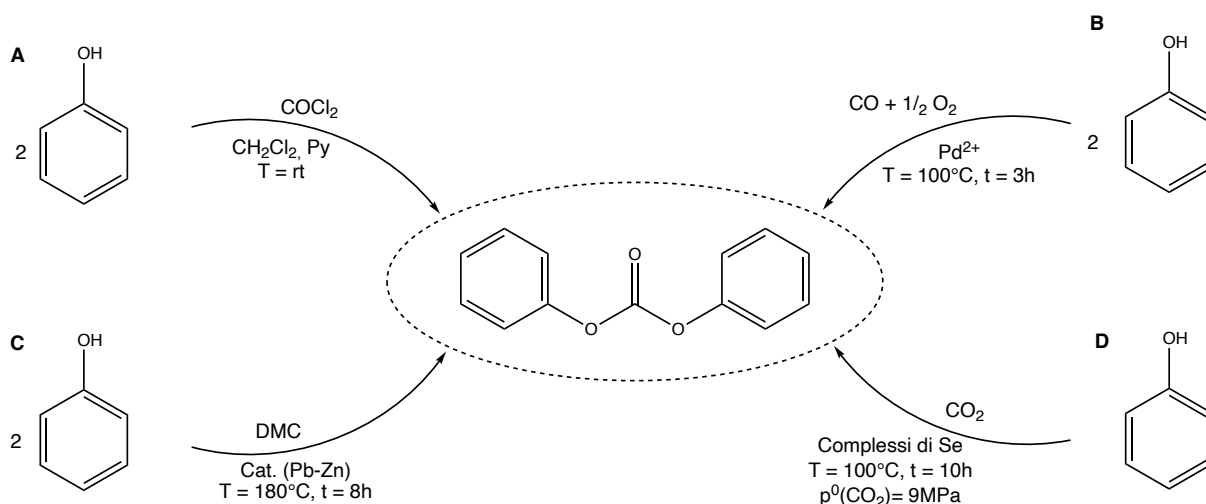
Le proprietà chimico-fisiche di **DMC** e **DPC** sono riassunte in Tabella 1.2.

Tabella 1.2 Elenco delle proprietà chimico-fisiche di **DMC** e **DPC**.

Proprietà chimico-fisiche	DMC	DPC
Stato	Liquido	Solido
Punto di fusione (°C)	4	83
Punto di ebollizione (°C)	90	306
Temperatura di infiammabilità (°C)	18	168

Inoltre, il **DPC** è una molecola con una stabilità termica fino a 120°C, misurata tramite analisi DSC.²²

Attualmente esistono tre vie principali per la produzione del **DPC**. La prima utilizza il fosgene (**COCl₂**) come reagente (Schema 1.7 A),²³ la seconda sfrutta la carbonilazione ossidativa del fenolo (Schema 1.7 B),^{24,25} e la terza impiega la reazione di transcarbonatazione (Schema 1.7 C),²⁶ una variante della classica reazione di transesterificazione.



Schema 1.7 Principali vie sintetiche per la sintesi del **DPC**. (A) Reazione tra fenolo e fosgene. (B) Reazione di carbonilazione ossidativa. (C) Reazione di transcarbonatazione tra **DMC** e fenolo. (D) Reazione tra fenolo e CO_2 .

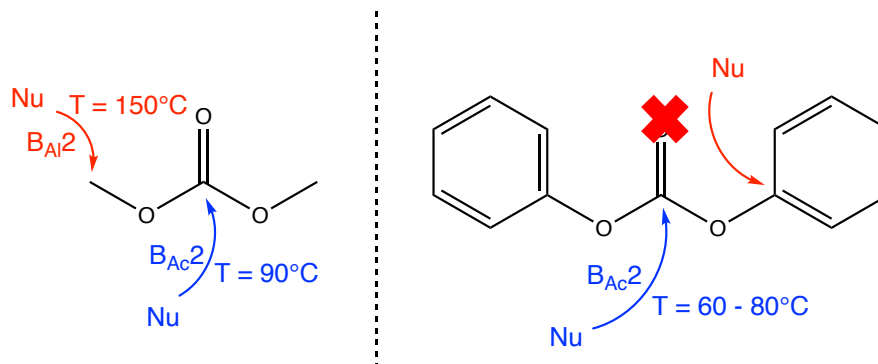
La prima strada ad essere percorsa, per la produzione del **DPC**, fu quella del fosgene grazie alla sua elevata reattività (Schema 1.7 A).^{23,8} Tuttavia, a causa della acuta tossicità dei reagenti utilizzati e dei sottoprodotti generati; questa via è stata sempre meno utilizzata negli ultimi anni. Per questo motivo, si sono cercate alternative di sintesi più sicure, sia per la salute che per l'ambiente. Una di queste alternative prevede la carbonilazione ossidativa del fenolo (Schema 1.7 B).²⁷ Tuttavia, questa via sintetica presenta il problema dell'uso di metalli nobili, ad esempio il palladio, come catalizzatori, rendendola difficile da applicare a livello industriale a causa dei costi

eccessivi di produzione e purificazione dei prodotti. Attualmente, la via più promettente a livello industriale è la reazione di transcarbonatazione tra il **DMC** ed il fenolo (Schema 1.7 C).^{24,28,29} I catalizzatori impiegati variano, spaziando da quelli omogenei a base di titanio e cerio ^{28,29} fino a quelli eterogeni basati su ossidi di differenti metalli, come ad esempio piombo, zinco e molibdeno.^{28,24} Poiché la reazione di transcarbonatazione è sfavorita termodinamicamente, per ovviare a questo problema la reazione tra fenolo e **DMC** viene svolta in più *step*, che prevedono una prima reazione di transcarbonatazione tra **DMC** e fenolo a dare il metilfenil carbonato (**MPC**) e una successiva reazione di disproporzione del **MPC** a dare **DPC**.²⁸ Tra le procedure sintetiche precedentemente riportate, quest'ultima è considerata essere quella più *green* ed economica, ed infatti ad oggi è la via su scala industriale più utilizzata per la produzione del **DPC**.³⁰ Una procedura sintetica alternativa per la preparazione del **DPC**, prevede l'impiego e la valorizzazione di **CO₂**, uno dei principali gas serra presenti nell'atmosfera e responsabile del surriscaldamento globale, in sostituzione al fosgene. In particolare, si fa reagire la **CO₂** con il fenolo, in presenza di metanolo e di un catalizzatore, come ad esempio un acido di Lewis (**AlBr₃**) o un complesso di selenio (Schema 1.7 D).³¹ Il metanolo oltre ad essere utilizzato come solvente di reazione va ad interagire con l'intermedio ottenuto dall'inserzione di **CO₂** sul legame ossigeno-metallo, con successivo riarrangiamento. A seguito di ciò, si ottiene il metilfenil carbonato (**MPC**), che andrà a dare il **DPC** per reazione di transcarbonatazione con il fenolo attivato dall'acido di Lewis. Al momento, questa via sintetica non è ancora applicata a livello industriale a causa delle basse rese ottenute, che arrivano ad un massimo del 15%.³¹ Affinché questa via possa essere implementata anch'essa a livello industriale saranno necessari nuovi studi per migliorarla.

Il **DPC** è uno dei carbonati organici più versatili, e può essere impiegato sia come agente fenilante che come agente carbonilante, è considerato un importante intermedio chimico *green* ed è principalmente utilizzato nella produzione di polimeri primi fra tutti i policarbonati (**PC**), come alternativa all'utilizzo del fosgene, attraverso la reazione di transcarbonatazione con il bisfenolo A;²³ oltre ai **PC** vengono sintetizzati anche altre tipologie di polimeri quali ad esempio i poliarilcarbonati, i monoisocianati ed i poliesteri dell'acido idrossibenzoico.³² È anche ampiamente impiegato nella sintesi di vari composti organici, tra cui ad esempio i carbammati,²² ed è utilizzato come materia prima per l'industria chimica fine e farmaceutica,³⁰ come plasticizzante per plastiche,³⁰ in medicina ed agricoltura.³⁰ Ad esempio, si può effettuare una *N*-

carbonilazione di composti eterociclici (ad es. pirrolo, indolo e carbazolo) utilizzando il **DPC** come agente carbonilante al posto del più tossico e pericoloso fosgene, in presenza di una super base organica l'**1,5-diazabicciclo(5.4.0)undec-7-ene (DBU)** come catalizzatore.²²

Un confronto tra la reattività del **DMC** e del **DPC** è riportato nello Schema 1.8.



Schema 1.8 Confronto tra la reattività del **DMC** e del **DPC**.

Si può notare come la reazione **B_{Ac}2** nel caso del **DMC** avvenga a temperature più alte rispetto al **DPC**, questo conferma quanto precedentemente detto ovvero che il **DPC** ha una maggiore reattività rispetto al **DMC**.

Per quanto riguarda la reazione **B_{Al}2**, nel caso del **DMC** avviene a temperature più alte rispetto alla reazione **B_{Ac}2**, mentre nel caso del **DPC** non si hanno documenti che riportano questa reazione; questo è dovuto al fatto che il fenile è molto più ingombrato rispetto al metile ed inoltre con il fenile si ha una ridistribuzione di carica nell'anello aromatico cosa che invece con il metile non avviene ed è quindi più facilmente attaccabile da un nucleofilo.

Quindi il **DPC** non è utilizzato, a differenza del **DMC**, come agente alchilante in quanto il fenossido è troppo stabile e poco reattivo.

1.2 I carbonati organici ciclici, COC

Nei paragrafi precedenti sono stati analizzate le caratteristiche principali di alcuni **OC** lineari utilizzati in questo lavoro di tesi. Un'altra classe molto importante di **OC** sono i carbonati organici ciclici (**COC**), composti da anelli eterociclici di dimensione variabile, la cui struttura generale è rappresentata in Figura 1.4.

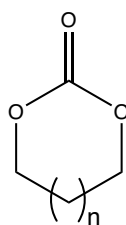


Figura 1.4 Struttura generale dei carbonati organici ciclici ($n \geq 0$).

A livello sintetico i **COC** più diffusi sono quelli a cinque membri ($n \geq 0$) con capostipite l'etilene carbonato (**EC**), e vengono impiegati principalmente come solventi polari aprotici grazie alle alte temperature di ebollizione.³³ I **COC** vengono impiegati anche come lubrificanti industriali, elettroliti per batterie agli ioni di litio, co-reagenti per la sintesi di materiali polimerici e monomeri per la produzione di policarbonati, oltre che essere utilizzati nella chimica fine, inoltre sono utilizzati come additivi nei carburanti, e come solventi per la preparazione di farmaci.^{7,34,35,36,37}

I **COC** sono caratterizzati da una notevole varietà strutturale, che differiscono tra loro per il numero di atomi di carbonio che compongono il ciclo. In particolare, se la struttura ciclica contiene più di 5 atomi di C ($n \geq 1$), si parla di macrocicli, che saranno analizzati nel paragrafo 1.2.1 e sono oggetto di questo lavoro di tesi. Alternativamente, si possono variare per i sostituenti presenti nell'anello, come ad esempio catene carboniose o differenti gruppi funzionali, ne un esempio il glicerolo carbonato (**GC**), la cui struttura è rappresentata in Figura 1.5, che presenta un anello a 5 termini con un gruppo **CH₂OH** come sostituito, il quale ad esempio può essere sfruttato sinteticamente come un classico alcol.

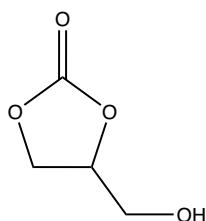
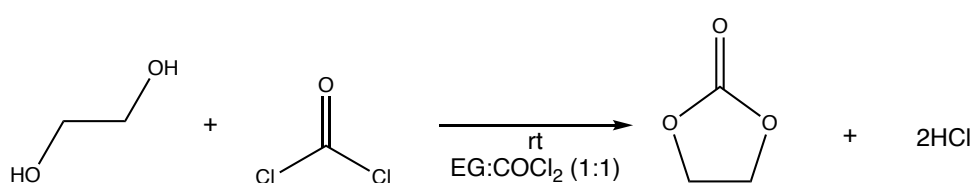


Figura 1.5 Struttura del **GC**.

I **COC** sono caratterizzati da elevati punti di ebollizione e di infiammabilità, bassa tossicità, biodegradabilità e miscibilità con una vasta gamma di solventi, li rendono un obiettivo di interesse, per una chimica sempre di più volta a salvaguardare la salute e l'ambiente.³⁸ Inoltre, grazie a tutte le proprietà chimico-fisiche sopra citate sono considerati un'alternativa *green* ai comuni prodotti chimici che derivano da risorse

fossili. Per questi motivi l'interesse per la sintesi dei **COC** si è lentamente spostata verso la preparazione di intermedi sintetici più sofisticati, fornendo nuovi processi catalitici che mostrano una migliore reattività, e l'introduzione di differenti gruppi funzionali, i quali hanno lo scopo di modulare le caratteristiche della molecola e di conseguenza anche il suo uso finale.

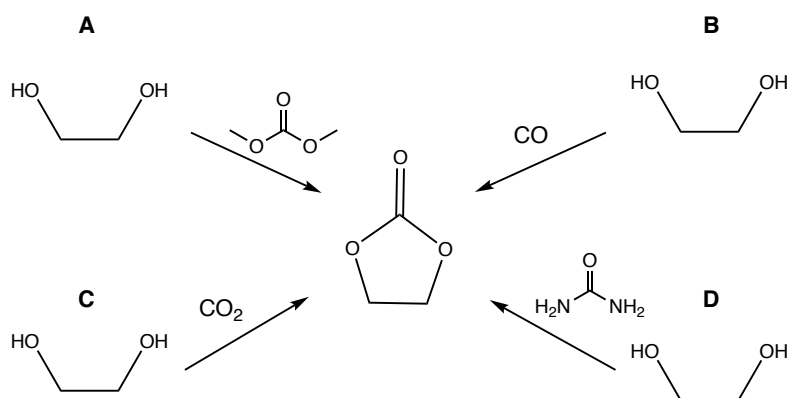
La prima via di sintesi risale al 1883, riportata per la prima volta da Nemirowski, utilizzava come reagente il fosgene, il quale veniva fatto reagire con l'etilen glicole (**EG**) per dare come prodotto finale l'**EC**, con una resa quantitativa (Schema 1.9).³⁹



Schema 1.9 Sintesi dell'**EC** a partire da glicole etilenico e fosgene.

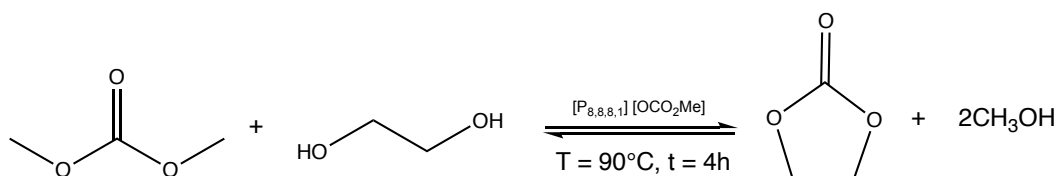
Questa via di sintesi ha come problema l'utilizzo del fosgene un reagente estremamente pericoloso per la salute e per l'ambiente, ma anche la produzione di acido cloridrico come sottoprodotto che dovrà essere opportunamente trattato ed allontanato dalla miscela di reazione per ottenere l'**EC** puro. L'unico vantaggio legato all'utilizzo del fosgene è che questo è una molecola altamente reattiva e quindi spesso le reazioni avvengono in tempi brevi e a temperatura basse ottenendo i prodotti desiderati con rese quantitative senza impiegare condizioni di reazioni drastiche.

Grazie alla loro diffusione date le loro versatili proprietà ed utilizzi si è reso necessario sviluppare vie sintetiche alternative per la sintesi di **COC** che non prevedono l'utilizzo del fosgene o di suoi derivati. Negli anni si sono susseguiti moltissimi studi che proponevano svariate vie sintetiche a partire da differenti reagenti ed utilizzando diversi sistemi, gli studi più importanti che hanno portato ai risultati più significativi, utilizzando come reagente di partenza un diolo, in particolare l'**EG**, sono riassunti nello Schema 1.10.



Schema 1.10 Rappresentazione schematica delle principali vie sintetiche per ottenere i **COC**, in particolare l'etilene carbonato a partire dal glicole etilenico. (A) Reazione di transcarbonatazione tra **DMC** e **EG**. (B) Reazione di carbonilazione ossidativa dell'**EG**. (C) Carbonilazione diretta dell'**EG** ad opera della **CO₂**. (D) Reazione tra urea e **EG** a dare l'**EC**.

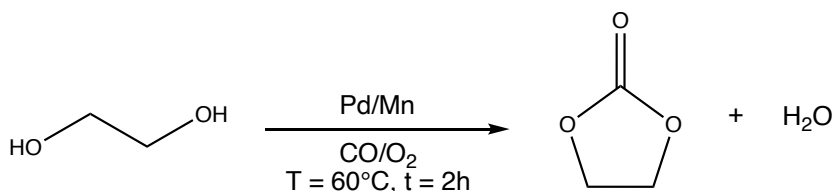
Una via sintetica per ottenere i **COC** prevede la reazione di transcarbonatazione tra il **DMC** e l'**EG** utilizzando come catalizzatore un liquido ionico [P_{8,8,8,1}] [OCO₂Me] (Schema 1.11).⁴⁰



Schema 1.11 Reazione di transcarbonatazione tra il **DMC** e l'**EG** catalizzata da un liquido ionico a dare come prodotto l'**EC**.

Con questa via sintetica si ottengono rese verso l'**EC** superiori al 90%.

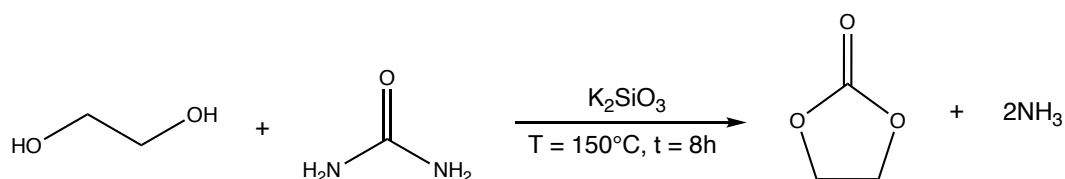
Un'altra via di sintesi prevede l'utilizzo del **CO** come fonte di atomi di carbonio che viene fatto reagire con l'**EG**, per dare il **COC** desiderato, attraverso una reazione di carbonilazione ossidativa (Schema 1.12),⁴¹ molto simile a quella vista in precedenza per la sintesi del **DMC**.



Schema 1.12 Reazione di carbonilazione ossidativa dell'**EG** a dare l'**EC**.

Questa via a differenza di quella precedente utilizza il **CO**, una molecola ugualmente pericolosa al pari del fosgene, ma nonostante questo svantaggio questa sintesi è comunque degna di nota per le produttività che vengono raggiunte, inoltre, a differenza della sintesi che va ad utilizzare il fosgene (Schema 1.9) in questo caso come unico sottoprodotto della reazione si ha l'acqua, una sostanza non tossica e pericolosa.

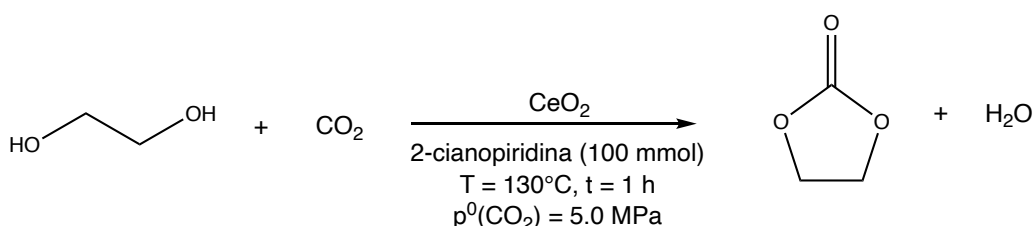
Come sistema catalitico si utilizza la coppia redox Pd/Mn, il Pd funge da catalizzatore vero e proprio per la reazione di carbonilazione ossidativa dell'**EG**, mentre il Mn funge da co-catalizzatore e ha lo scopo di riconvertire il Pd(0) che si è formato durante la reazione a Pd(II) che è la specie cataliticamente attiva; si utilizza un co-catalizzatore perché l'ossidazione diretta del Pd(0) ad opera dell'ossigeno molecolare è molto lenta, mentre utilizzando un co-catalizzatore questa avviene molto più velocemente, analogamente a quanto osservato nel processo Wacker per l'ossidazione delle olefine. Una terza via sintetica per i **COC** prevede la reazione dell'**EG** con l'urea utilizzando come catalizzatore le ceneri di caldaia provenienti dall'industria dell'olio di palma, la molecola contenuta in queste ceneri considerata la maggiore responsabile del suo comportamento catalitico è il silicato di potassio (K_2SiO_3) (Schema 1.13).⁴²



Schema 1.13 Reazione tra l'**EG** e l'urea catalizzata dal silicato di potassio che porta alla formazione dell'**EC**.

Si può dedurre che lo ione K^+ agisca come un acido di Lewis debole, attivando il gruppo carbonilico dell'urea. D'altra parte, il SiO_3^{2-} funge da sito basico coniugato efficace per attivare il gruppo idrossilico dell'**EG**. L'attivazione del gruppo carbonilico dell'urea rende il gruppo carbonilico caricato positivamente, attivandolo ulteriormente come elettrofilo. Al contrario, il gruppo idrossilico attivato dell'**EG** agisce come nucleofilo. Come primo step si ha l'attacco nucleofilo del gruppo idrossilico verso il carbonile elettrofilo dell'urea e si forma l'intermedio carbammato, rilasciando ammoniaca sottoforma di gas. La ciclizzazione si completa con la perdita di ulteriore ammoniaca gassosa, seguita dalla formazione dell'**EC**. Un vantaggio *green* di questa sintesi è il fatto che si dà valore ad uno scarto di un'altra industria, questo sempre considerando un'ottica di economia circolare.

Un'ultima via sintetica considera come reagenti la CO_2 e sempre l'**EG**. La reazione in questione è una carbonilazione diretta dell'**EG** ad opera della CO_2 (Schema 1.14).⁴³



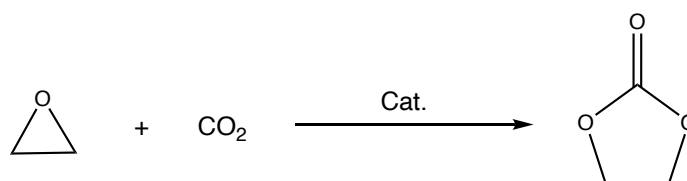
Schema 1.14 Reazione di carbonilazione diretta dell'**EG** ad opera della CO_2 , per sintetizzare l'**EC**.

La resa di questa reazione è del 99%.

L'utilizzo della **CO₂** come reagente è un obiettivo molto importante da raggiungere in quanto si va ad utilizzare quella presente nell'atmosfera emessa dalle industrie, che è una delle cause dell'effetto serra e del surriscaldamento globale. Il problema alla base dell'utilizzo della **CO₂** è che questa è molecola estremamente stabile e con una bassa reattività, queste sue caratteristiche la rendono molto difficile da fare reagire con altre molecole. Nel corso degli anni si sono testati numerosi sistemi catalitici che permettano la reazione tra l'**EG** e la **CO₂** e che portino quindi alla produzione dell'**EC** con buone rese, l'unico sistema catalitico che ha portato a delle buone rese è l'ossido di cerio (**CeO₂**) sottoforma di nanoparticelle o nanorods, in presenza di 2-cianopiridina come agente disidratante per spostare l'equilibrio verso la formazione del prodotto. Il catalizzatore può essere riciclato attraverso calcinazione a $T = 400^{\circ}\text{C}$ e può essere riciclato fino a cinque volte, mantenendo invariata la sua attività catalitica.

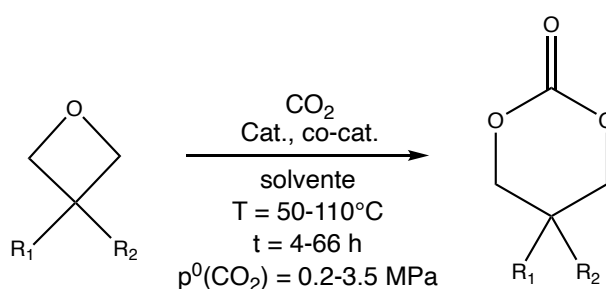
Le rese delle reazioni sopra riportate per la sintesi dell'**EC** oscillano tutte tra 80 e 90 %, sono quindi tutte delle ottime rese nonostante si vadano ad utilizzare dei reagenti meno reattivi rispetto al fosgene, ma più sicuri. Nessuna di queste reazioni ha però trovato applicazione a livello industriale a causa probabilmente degli elevati costi di produzione legati a sistemi catalitici costosi o che richiedono preparazioni sintetiche *ad hoc*, e anche alle rese seppur ottime, ma non pienamente soddisfacenti da un punto di vista industriale. Inoltre, l'utilizzo come fonte di atomi di carbonio, di molecole meno reattive rispetto al fosgene necessitano quindi di condizioni di reazione più spinte e/o sistemi catalitici più complessi e costosi, che comportano processi di purificazione e riciclo, dove possibile, molto più lunghi e dispendiosi sia da un punto di vista energetico che economico. Le vie sintetiche schematizzate nello Schema 1.9 sono tutte volte alla sintesi dell'**EC** a partire dall'**EG**.

Un'altra via sintetica per la preparazione di **COC**, in particolare quelli a cinque termini, coinvolge la reazione tra un epossido e la **CO₂** (Schema 1.15),⁴⁴ utilizzando differenti tipologie di catalizzatori, questi possono essere omogenei o eterogeni, si possono impiegare sistemi catalitici a base di metalli o organocatalizzatori.^{45,46,47,48,49,50} Nonostante la **CO₂** sia una molecola scarsamente reattiva l'utilizzo come reagente di partenza degli epossidi, molecole altamente reattive, favorisce l'inserzione della **CO₂** e la formazione del **COC**.



Schema 1.15 Reazione di inserzione di CO_2 in un epossido con formazione dell'**EC**.

Questi catalizzatori sono ancora oggetto di studi e ricerche per migliorarne l'efficienza. Un problema di questa via sintetica è legato agli epossidi che sono reagenti tossici e volatili che richiedono condizioni di reazione specifiche e attrezzature adeguate (contenitori pressurizzati) inoltre, molto spesso gli epossidi utilizzati, ad esempio l'etilene ossido, derivano da reagenti, come in questo caso l'etilene che a sua volta deriva da risorse fossili.⁵¹ Nell'ottica della chimica verde e sostenibile, si cerca di limitare il più possibile l'utilizzo di risorse fossili. Una valida alternativa è rappresentata dai dioli, soprattutto se questi sono di origine naturale o derivati da risorse sostenibili.⁵² Altri problemi pratici legati a questa via sintetica sono legati allo stoccaggio di questi epossidi, queste sono molecole eterocicliche altamente tensionate, ciò può essere un problema per lo stoccaggio e l'utilizzo su larga scala; inoltre, con questa metodologia di sintesi si possono ottenere solo **COC** a 5 termini. Andando ad utilizzare al posto degli epossidi gli ossetani si riescono a sintetizzare anche cicli a 6 termini variamente sostituiti (Schema 1.16).



Schema 1.16 Reazione generale di sintesi di carbonati organici ciclici a 6 termini, per reazione tra ossetani e CO_2 , con vari catalizzatori e co-catalizzatori.

Per questa reazione a seconda dell'ossetano di partenza sono stati utilizzati differenti complessi metallici come catalizzatori e due differenti co-catalizzatori, tetrabuttilammonio bromuro (**TBAB**), tetrabuttilammonio ioduro (**TBAI**) e tetrabuttilammonio azide (**TBAN₃**) in quantità variabili a seconda dei reagenti utilizzati. Come solventi sono stati utilizzati il metil etil chetone (**MEK**), il toluene o nessun solvente. Le rese e le conversioni occupano un intervallo molto ampio, ma andando a

considerare il carbonato ciclico a sei termini più semplice il trimetilene carbonato (**TMC**), si ottengono conversioni e rese superiori al 95%.

Considerando adesso il lato della sostenibilità ognuna delle sintesi sopra riportate ha dei reagenti, dei sottoprodotti o dei metodi di purificazione che non sono considerati green. Si va adesso a considerare una delle metriche green, l'E-Factor. I valori di E-Factor per le reazioni di sintesi dei carbonati organici ciclici a cinque membri sono riportate in Tabella 1.3.⁵³

Tabella 1.3 Valori di E-factor per alcune vie di sintesi dei carbonati organici ciclici a cinque termini.

Tipologia di reazione	E-Factor
	1060
	37
	17
	12
	3

L'E-Factor è stato calcolato con la seguente formula:

$$E - Factor = \frac{Rifiuti\ totali\ (kg)}{Prodotto\ (kg)}$$

Dove con rifiuti totali si intende tutto ciò che non è il prodotto.

Quindi anche andando a considerare una metrica verde come l'E-Factor questo conferma quanto detto in precedenza che la via auspicabile per la produzione dei **COC** è quella che sfrutta la **CO₂** e la valorizza prendendola dall'atmosfera.

Una volta sintetizzati questi **COC** possono essere utilizzati così come sono per tutte le varie applicazioni precedentemente elencate, oppure possono fungere da struttura di partenza per altre molecole. I COC, infatti, hanno un sito elettrofilo *hard* localizzato sul carbonio carbonilico (Figura1.6), che può essere soggetto all'attacco da parte di nucleofili *hard* con apertura dell'anello

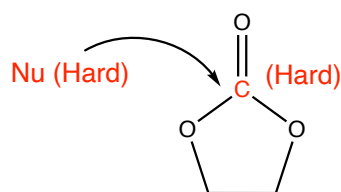


Figura 1.6 Rappresentazione schematica della posizione del sito elettrofilo hard nei **COC**.

Un esempio di reattività è rappresentato dalla reazione tra l'**EC** ed un'ammina, l'ammina fungerà da nucleofilo ed andrà ad attaccare il sito elettrofilo dell'**EC**, portando all'apertura dell'anello e alla formazione di un carbammato lineare, se viene usato un nucleofilo bidentato si può avere una nuova ciclizzazione che porta alla formazione di un carbammato ciclico.⁵⁴ I **COC** sono molto stabili e scarsamente reattivi; per osservare reattività sono necessari nucleofili forti e/o opportuni sistemi catalitici, diversamente da quanto osservato per i **COC** macrociclici che saranno analizzati nel dettaglio nel prossimo paragrafo.

1.2.1 I carbonati organici ciclici a sei membri e superiori, i macrocicli

Finora sono stati considerati principalmente i **COC** a cinque termini, quelli più semplici e termodinamicamente più stabili. Tuttavia, come già precedentemente anticipato, non sono gli unici **COC** che si possono sintetizzare: è possibile sintetizzare **COC** ciclici con anelli maggiori di cinque termini; questi sono i cosiddetti macrociclici. Questa tipologia di **COC** è l'oggetto principale di questo lavoro di tesi. Il **COC** più semplice di questa categoria è il trimetilene carbonato (**TMC**), la cui struttura è rappresentata nella Figura 1.7.

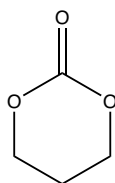


Figura 1.7 Struttura del trimetilene carbonato, **TMC**.

Il **TMC**, insieme ad altre molecole, è un monomero importante per la produzione di polimeri bioassorbibili utilizzati in campo medico.⁵⁵ Questo monomero è utilizzato nella preparazione di omopolimeri (policarbonati) e copolimeri che offrono elevata flessibilità e si degradano nei tessuti corporei in circa cinque mesi.⁵⁶ La crescente tendenza a sostituire le tradizionali suture chirurgiche con materiali riassorbibili derivati da polimeri

sintetici pone la necessità di sviluppare metodi di sintesi del **TMC** che siano economici e rispettosi dell'ambiente.

In campo medicale i policarbonati alifatici sono preferiti rispetto ai poliesteri perché nel processo di degradazione idrolitica dei poliesteri questi portano alla formazione di dioli e diacidi carbossilici, questi ultimi possono provocare infiammazioni locali in condizioni fisiologiche perché sono quasi completamente ionizzati. Invece i prodotti di depolimerizzazione idrolitica dei policarbonati sono dioli, alcol e **CO₂**, tutte specie con elevati pKa che non daranno luogo a infiammazione.

La reattività di questi **COC** macrociclici è uguale a quella dei **COC**, presentano un sito elettrofilo hard in corrispondenza del carbonio carbonilico (Figura 1.8), il quale può reagire con dei nucleofili hard portando all'apertura dell'anello. A seconda del nucleofilo con cui il **COC** reagisce si possono ottenere differenti prodotti, ad esempio se il nucleofilo è un'ammina si avrà come prodotto finale un carbammato, se il nucleofilo è un alcol si avrà una *carbonate interchange reaction*, che porterà alla formazione di un nuovo **OC**.

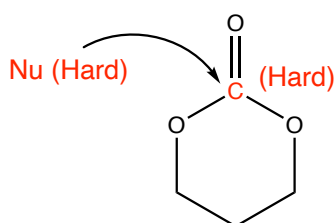


Figura 1.8 Rappresentazione schematica della posizione del sito elettrofilo hard nei **COC** macrociclici.

Grazie alla loro reattività e alla loro scarsa stabilità termodinamica hanno una maggiore tendenza a reagire rispetto ai **COC** a cinque termini; questa loro caratteristica viene sfruttata per ottenere policarbonati mediante *ring opening polymerization (ROP)*. Questa tecnica di polimerizzazione sfrutta l'apertura dell'anello attuata da un opportuno iniziatore, un nucleofilo, come ad esempio la DBU, in questo caso si parla di ROP anionica. Le caratteristiche principali e i vantaggi di questa tecnica di polimerizzazione saranno illustrati nel paragrafo 1.4.

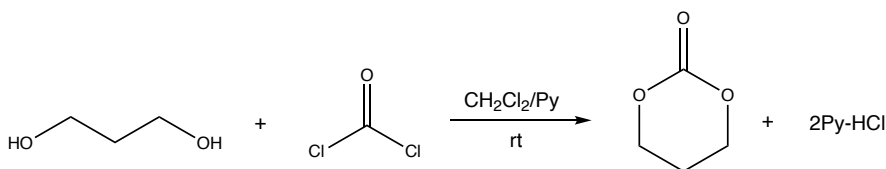
A differenza dei **COC** a cinque termini la sintesi di questi carbonati macrociclici è più complessa, ciò è dovuto alla bassa stabilità del prodotto che si ottiene, il quale tende a reagire: difatti non si ottengono rese elevate, in media si hanno delle rese di poco

superiori al 50% (vedi paragrafo 1.2.2), se paragonate a quelle dei **COC** a cinque termini che arrivano fino al 90 %, ciò è dovuto alla più bassa stabilità termodinamica dei cicli superiori ai cinque termini. Questa differenza di reattività si può spiegare considerando che gli atomi di carbonio che compongono il ciclo escluso quello carbonilico sono tutti ibridizzati sp^3 , quindi gli orbitali ibridi si trovano con angoli di 109.5° tra loro, questi angoli sono favorevoli alla formazione di cicli a 5 termini in quanto gli angoli di legame endociclici sono di 108° , mentre nel caso di cicli a sei termini il valore degli angoli di legame aumenta fino a 120° , valore meno favorevole per la sovrapposizione tra gli orbitali ibridi sp^3 . Alcuni studi per la sintesi di questi **COC** sono riportati nel paragrafo 1.2.2, focalizzando l'attenzione sulla loro sintesi a partire dai dioli, reagenti di partenza di questo lavoro di tesi.

1.2.2 Stato dell'arte sulla sintesi del TMC a partire dal 1,3-propandiolo

La sintesi dei **COC** continua a essere un tema di grande interesse, come evidenziato nel paragrafo 1.2, poiché queste molecole hanno un ruolo cruciale in chimica grazie alle loro proprietà chimico-fisiche e ai loro numerosi campi di applicazione. Le ricerche attuali si concentrano sullo sviluppo di strategie sintetiche sostenibili e circolari, che minimizzano l'uso di sostanze pericolose per l'ambiente e la salute e che generino sottoprodotti riutilizzabili in altri ambiti.

La sintesi più comune del **TMC** prevede la reazione tra il fosgene e l'1,3-propandiolo (**1,3-PDO**) (Schema 1.16).⁸



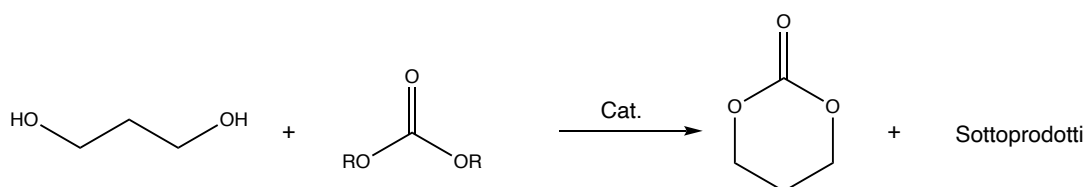
Schema 1.16 Reazione tra **1,3-PDO** ed il fosgene a dare il **TMC**.

Sebbene questa procedura sintetica utilizzi come reagente il fosgene, un reagente tossico che produce sottoprodotti altrettanto pericolosi, è ancora ampiamente impiegata.⁵⁷ In studi più recenti è stato sostituito il fosgene con reagenti meno pericolosi ma altrettanto reattivi, come il carbonildiimidazolo (**CDI**).^{58,59} Tuttavia, anche questi reagenti derivano dal fosgene, pur essendo più sicuri. Ciò va a discapito della loro reattività, necessitando lo sviluppo di sistemi catalitici adeguati da abbinare ai

reagenti più sostenibili al fine di ottenere il prodotto desiderato con rese elevate.

La reazione con il **CDI** (Voce 5, Tabella 1.4) porta a delle rese di poco superiori al 50%, ma permette di lavorare con reagenti meno pericolosi e di ottenere sottoprodotti anch'essi meno pericolosi.

In letteratura sono state riportate diverse metodologie sintetiche sostenibili per la sintesi del **TMC**, a partire da **1,3-PDO** (Schema 1.17) e utilizzando opportuni sistemi catalitici, come riassunto nella Tabella 1.3.



Schema 1.17 Sintesi del **TMC** a partire da **1,3-PDO** con opportuno sistema catalitico.

Tabella 1.4 Condizioni di sintesi e relative rese per le sintesi del trimetilene carbonato riportate in letteratura.

Voce	Condizioni di reazione	Conc. Diolo [M]	T (°C)	t (h)	Resa (%)	Rif.
1	 13 mmol	0.7	60-90	7-40	43	60
2	 11 mmol	0.6	90	0.5-12	1 - 3	40
3	 4 mol	/	160	3	72	61
4	 0.1 M	0.1	rt	18	11-70	57

5	<p>14 mmol</p>	0.3	rt-75	ON	53	59
---	----------------	-----	-------	----	----	----

In particolare, sono stati utilizzati diversi catalizzatori, tra cui anche gli enzimi (Voce 1, Tabella 1.4). Impiegando come catalizzatore il Novozyme 435, la sintesi del **TMC** viene svolta in due step separati: una iniziale reazione di transcarbonatazione tra diolo e **DMC** e dare il monocarbonato seguita da una ciclizzazione termica a dare il prodotto desiderato. Nonostante l'enzima presenti un'elevata selettività verso specifici substrati, le rese ottenute non sono state elevate. Dopo $t = 40$ h di reazione, la resa di **TMC** si attestava al 43 %, nonostante il lungo periodo di reazione.⁶⁰ Sono stati studiati anche organocatalizzatori omogenei, come il liquido ionico $[P_{8,8,8,1}][OCO_2Me]$ (Voce 2, Tabella 1.4). In questo caso specifico, però, il catalizzatore si è rivelato inadatto alla sintesi del **TMC**, che è stato formato in tracce anche con tempi di reazione prolungati, favorendo la formazione del corrispondente mono e bis carbonato.⁴⁰ Per utilizzare l'urea come precursore del gruppo carbonilico è stato sviluppato sistema catalitico più complesso che prevede l'utilizzo di due differenti tipi di catalizzatori (Voce 3, Tabella 1.4): un liquido ionico, il $[C_{16}mim]Cl$, e il dicloruro di zinco ($ZnCl_2$). La sintesi del **TMC** è avvenuta in condizioni *solvent free*, e a pressione ridotta ($p = 15$ KPa) per evitare l'accumulo di ammoniaca, utilizzando urea e **1,3-PDO** per ottenere il **TMC** con buone rese. Dopo $t = 3$ h, è stata osservata formazione del **TMC** con una resa del 73 %.⁶¹ Inoltre, grazie alla bassa tensione di vapore dei liquidi ionici, i catalizzatori possono essere separati dalla miscela di reazione e riciclati mediante distillazione. Un'altra metodologia sintetica per i **COC** partendo da **1,3-PDO** prevede una reazione *one-pot two-steps* (Voce 4, Tabella 1.4). Nel primo passaggio, il diolo reagisce con la CO_2 in presenza di 1,5-diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene (**DBU**), portando alla carbonilazione del diolo e alla formazione preferenziale del mono-carbonato. Nella seconda fase, si sfrutta l'inserimento all'interno del mono-carbonato di buoni *leaving group*, che vadano a favorire la ciclizzazione; si ha la reazione tra il mono-carbonato precedentemente sintetizzato, la trietilenammina ed il cloruro di tosile a dare un intermedio reattivo acilico che porta alla formazione del **TMC**. Un problema legato a questa reazione è la formazione di un sale di ammonio come sottoprodotto che dovrà essere separato dal prodotto finale e la formazione di un sale di **DBU**, anch'esso dovrà essere separato dal prodotto finale. A seconda del solvente, delle condizioni di reazione e del tipo di

diolo utilizzato, le rese di **TMC** variano dal dall'11% al 70%.⁵⁷ Un ulteriore metodo prevede la reazione tra l'**1,3-PDO** ed il **CDI** (Voce 5, Tabella 1.4). Questa reazione avviene in due passaggi distinti: inizialmente, il **CDI** reagisce con il diolo per produrre principalmente carbammato di bis-imidazolo e, in quantità minori, il **COC**. Nel secondo passaggio, l'aggiunta di acido acetico in eccesso promuove la ciclizzazione del carbammato di bis-imidazolo per ottenere il prodotto desiderato, grazie alla protonazione dell'anello imidazolico, che diventa così un migliore gruppo uscente favorendo la ciclizzazione intramolecolare con formazione del prodotto desiderato. Utilizzando questa procedura, la resa del **TMC** è del 53%.⁵⁹

Dalla Tabella 1.3 si nota come per i vari studi sopra descritti si abbiano delle rese molto variabili, dal 1 al 72 % e nessuno di questi studi permette di raggiungere rese quantitative. Inoltre, la maggior parte dei processi necessita, per l'ottenimento del prodotto ciclico, di più step, con l'utilizzo di svariati reagenti, che nella quasi totalità delle volte non possono essere riciclati per reazioni e ciò consegue in un aumento dei costi per la sintesi del **COC** desiderato. Inoltre, si osserva anche la formazione di numerosi sottoprodotti, con conseguente aumento degli step di purificazione per ottenere il prodotto puro.

1.3 I policarbonati (PC)

I policarbonati (**PC**), sono una classe di polimeri con proprietà di resistenza termica, meccanica, elevata durezza e conducibilità elettrica, caratterizzati da un'elevata trasparenza nella regione visibile della radiazione elettromagnetica. Per questi motivi, i **PC** vengono impiegati principalmente in ambito edilizio e nei trasporti, soprattutto per applicazioni ottiche e tecniche. Il **PC** mantiene la sua rigidità fino a 140 °C e la sua resistenza fino a -20 °C. La domanda di **PC** aumenta di anno in anno, una stima recente pone questo aumento ad un 7 % annuo per il 2015.⁶²

Esistono due differenti tipologie di **PC**: i **PC** alifatici, che saranno descritti nel paragrafo 1.3.1 e i **PC** aromatici, a cui appartengono i derivati dal Bisfenolo A (**BPA**).

La sintesi dei **PC** commerciali si basa sull'utilizzo del bisfenolo A, 2,2-bis (4-idrossifenil) propano (**BPA**), come monomero, la cui struttura è rappresentata in Figura 1.9.

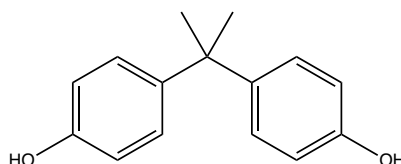
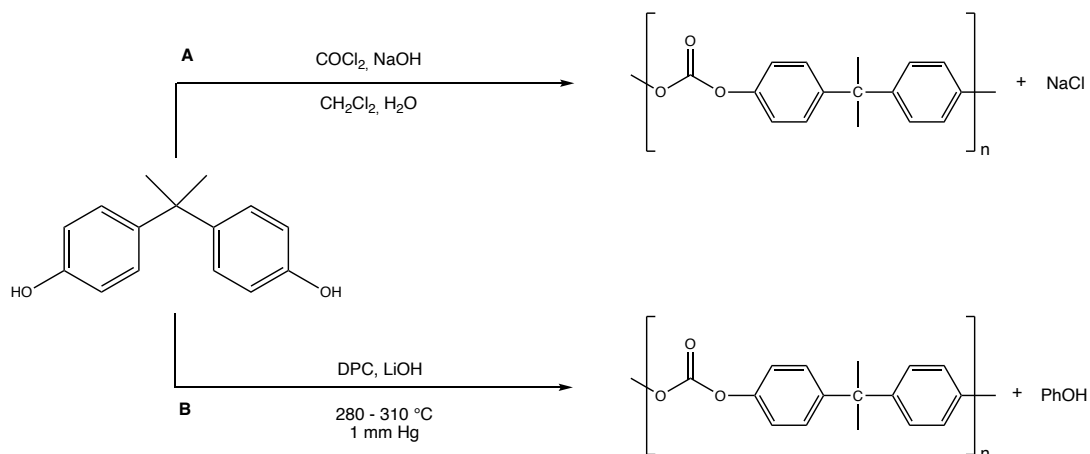


Figura 1.9 Struttura del Bisfenolo A (**BPA**).

Utilizzando questo come monomero si ottengono **PC** aromatici. Vengono impiegate due distinte metodologie di sintesi: reazione di policondensazione tra il fosgene ed il **BPA** (Schema 1.18 A),⁶³ e una reazione di transesterificazione tra il **BPA** ed il **DPC** o (Schema 1.18 B).⁶⁴

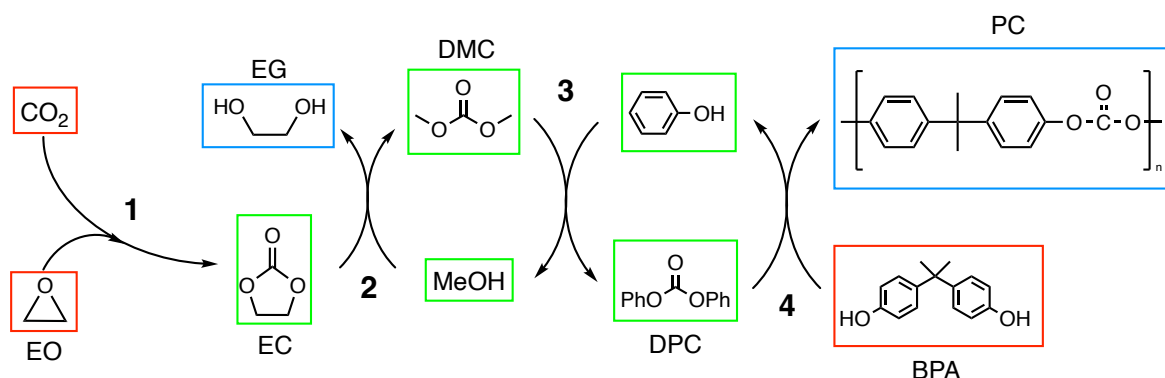


Schema 1.18 Principali via di sintesi dei **PC** a partire da **BPA**. (A) Policondensazione con fosgene. (B) Reazione di transesterificazione con **DPC**.

Per la reazione di policondensazione tra fosgene ed il **BPA** (Schema 1.18 A) si utilizza una tecnica detta di polimerizzazione interfacciale, questa tecnica viene adottata in quanto il **BPA** e l'**NaOH** sono due molecole con differenti solubilità rendendo necessario impiegare due differenti solventi (H_2O e CH_2Cl_2) immiscibili tra loro. La reazione di policondensazione avviene all'interfase dell'emulsione generata mescolando la miscela. Vi sono però alcuni problemi legati a questo metodo: il primo è che si utilizza come reagente il fosgene, un reagente estremamente pericoloso e tossico; inoltre sono necessarie grandi quantità di CH_2Cl_2 , che è considerato un composto cancerogeno. Inoltre, il **PC** sintetizzato attraverso questa metodologia conterrà tracce di Cl^- che causano opacità nel polimero finale, pregiudicandone le proprietà ottiche. Inoltre, nel passaggio di purificazione del **PC**, vengono impiegate grandi quantità di acqua che dovrà essere adeguatamente smaltita.^{65,66} In alternativa, i **PC** possono essere sintetizzati attraverso il processo *Melt* (Schema 1.18 B),⁶⁷ utilizzando il **BPA** come reagente di partenza che viene fatto reagire, attraverso una reazione di transcarbonatazione, con il **DPC**, utilizzando come catalizzatore il **LiOH**. Anche questa sintesi presenta delle problematiche pratiche: poiché la policondensazione avviene in assenza di solvente, si avrà un aumento della viscosità al procedere della polimerizzazione, con conseguente formazione di polimeri a bassi pesi molecolari ed elevata polidispersività. Per ovviare a questo problema, il processo *Melt* viene generalmente effettuato in un reattore a film sottile, in cui, sfruttando la forza

di gravità, la miscela di reazione scende lungo le pareti del reattore andando appunto a formare un film sottile, sul quale avverrà la polimerizzazione. Inoltre, la purificazione dei PC ottenuti in *Melt* prevede la rimozione del fenolo che si forma come sottoprodotto, generalmente effettuata a pressione ridotta, per rimuovere quantitativamente il fenolo dall'ambiente di reazione, spostando allo stesso tempo l'equilibrio della reazione verso la formazione del **PC**. Infine, le polimerizzazioni *Melt* vengono generalmente effettuate a temperature molto elevate, prossime alla temperatura di degradazione del polimero, con conseguenze sulle proprietà ottiche e meccaniche dei **PC** prodotti.⁶⁸ I vantaggi di questa via sintetica rispetto a quella precedente è che si lavora in assenza di fosgene e di solventi (**CH₂Cl₂**).

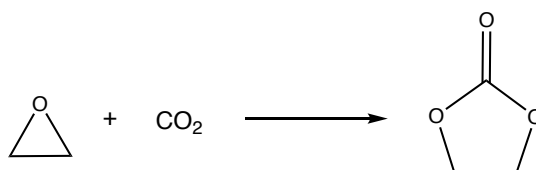
Una più recente via per la sintesi dei **PC** risalente al 2012 è il cosiddetto processo Asahi-Kasei (Schema 1.19).⁶⁶



Schema 1.19 Schema riassuntivo del processo Asahi-Kasei (in rosso sono indicati le materie prime di partenza, in verde sono indicati gli intermedi ed in blu sono indicati i prodotti che si ottengono).

Il processo Asahi-Kasei per la produzione di **PC** senza l'utilizzo del fosgene è composto da composto da 4 reazioni diverse, che sono di seguito espone e brevemente commentate.

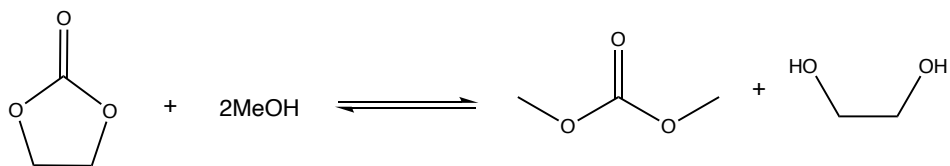
1. La prima reazione è una cicloadizione della **CO₂** all'etilene ossido (**EO**) (Schema 1.20), il catalizzatore impiegato è un catalizzatore a base di sali di -onio (ammonio o fosfonio), che porta alla formazione dell'**EC**.



Schema 1.20 Reazione di cicloadizione della **CO₂** all'**EO** per la sintesi dell'**EC**.

La **CO₂** utilizzata è quella che viene ottenuta come sottoprodotto dalla reazione di ossidazione dell'etilene per produrre l'**EO**.

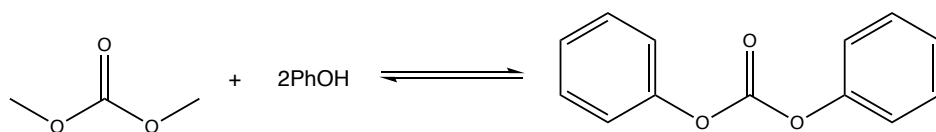
2. Una volta ottenuto l'**EC** questo è fatto reagire con il metanolo attraverso una reazione di transcarbonatazione per ottenere il **DMC** (Schema 1.21).



Schema 1.21 Reazione di transcarbonatazione tra l'**EC** ed il metanolo per la sintesi del **DMC**.

Si usa una miscela di catalizzatore omogeneo ed eterogenei. Il sottoprodotto di questa reazione è l'etilen glicole (**EG**).

3. La terza reazione è anch'essa una reazione di transcarbonatazione tra il **DMC** ed il fenolo che porta alla sintesi del **DPC** (Schema 1.22).



Schema 1.22 Reazione di transcarbonatazione tra il **DMC** ed il fenolo che porta alla sintesi del **DPC**.

Questa reazione viene svolta non in un unico step, ma in due step (una prima transcarbonatazione ed una successiva disproportionazione) per ragioni termodinamiche.

4. L'ultima è la reazione tra il **DPC** ed il **BPA**, una reazione di transcarbonatazione, che porta alla sintesi del **PC** (Schema 1.18 B).

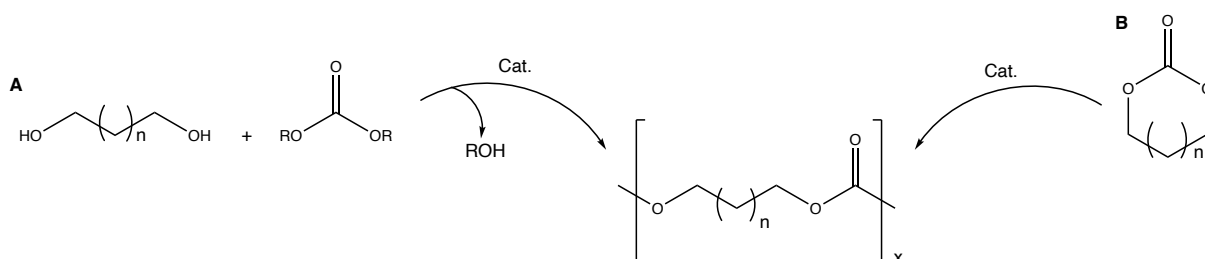
Il processo Asahi-Kasei è un processo che non prevede l'impiego del fosgene in cui si cerca di valorizzare diversi sottoprodotti che si ottengono dalle diverse reazioni che compongono il processo: ad esempio, la **CO₂** ottenuta dall'ossidazione dell'etilene viene riutilizzata per sintetizzare l'**EC**. Per quanto riguarda la sostenibilità della reazione e l'impiego di metriche verdi, il processo Asahi-Kasei è caratterizzato da un E-Factor virtualmente pari a 0. Andando a considerare i costi, i costi di produzione del processo Asahi-Kasei sono molto più bassi rispetto a quelli previsti per la policondensazione con il fosgene.⁶⁸

1.3.1 Sintesi di policarbonati alifatici a partire da COC tramite *ring opening polymerization*, ROP

I **PC** possono essere sintetizzati utilizzando diverse tecniche e a partire da differenti monomeri, permettendo così di ottenere polimeri con proprietà chimico-fisiche diverse e, di conseguenza, accrescere il numero di possibili applicazioni.

I **PC** alifatici, si distinguono dai **PC** aromatici per l'assenza di anelli aromatici nella catena polimerica, e sono caratterizzati da proprietà elastomeriche e da una minore stabilità termica ed idrolitica rispetto ai **PC** aromatici. I **PC** aromatici hanno un'elevata temperatura di transizione vetrosa (150-170 °C), elevata resistenza a basse temperature, alta resistenza al fuoco, elevata stabilità termica e alta trasparenza. Al contrario, i **PC** alifatici hanno proprietà termomeccaniche relativamente basse a causa della loro struttura flessibile.⁶⁹

Anche per i **PC** alifatici sono state sviluppate diverse metodologie sintetiche, tra cui le principali sono la policondensazione tra un diolo ed un **OC** (Schema 1.23 A) e la *ring opening polymerization* (**ROP**) a partire dai corrispondenti **COC** (Schema 1.23 B).



Schema 1.23 (A) Rappresentazione generale di una reazione di policondensazione tra un diolo ed un **OC** a dare un **PC** alifatico. (B) Rappresentazione generale di una reazione **ROP** di un **COC** a dare un policarbonato alifatico

La **ROP** offre il vantaggio di poter utilizzare un ampio assortimento di monomeri aventi differenti funzionalità, permettendo un maggiore controllo sul “design” dei monomeri di partenza e ottenendo **PC** alifatici con caratteristiche chimiche variabili. Questa tecnica consente di operare in condizioni di reazione blande, ma richiede reazioni a più stadi per la sintesi dei monomeri di partenza. I polimeri che si ottengono con la **ROP** tendono ad avere un alto peso molecolare ed una bassa polidispersione.

I **PC** alifatici possono anche essere sintetizzati mediante policondensazione **OC**/diolo. Questa metodologia sintetica facilita il controllo della lunghezza delle catene polimeriche, ma offre meno controllo sulla dispersione del polimero. La

policondensazione si svolge in due stadi: una condensazione iniziale per ottenere un oligomero e una successiva polimerizzazione per transesterificazione o metatesi di carbonati, che porta alla formazione di polimeri ad alto peso molecolare.

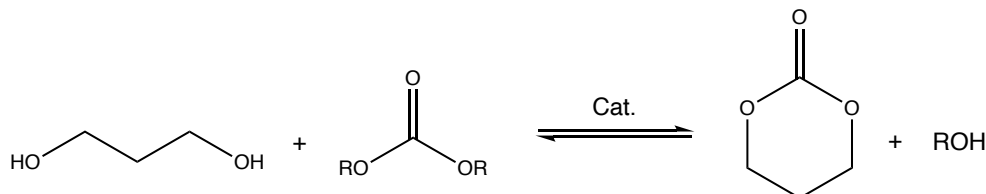
Confrontando le rese di queste due tecniche di polimerizzazione per la sintesi del poli(trimetilene)carbonato (**PTMC**), mediante **ROP** si osservano rese variabili a seconda delle condizioni operative, variando parametri come temperatura, tempo di reazione e catalizzatore utilizzato, con una resa media del 90 %.⁷⁰ Analogamente, sintetizzando il **PTMC** in condizioni di policondensazione, le rese differiscono a seconda delle condizioni operative usate, ma la resa media attesta sull'85 %, leggermente più bassa rispetto a quella ottenuta con la **ROP**.⁷¹ Questa leggera differenza nelle rese delle due tecniche di polimerizzazione può essere imputabile al fatto che il **TMC**, monomero di partenza della **ROP**, è spesso una molecola poco stabile, che tende quindi facilmente a reagire con iniziatore e dare il via alla polimerizzazione, mentre nel caso delle policondensazioni si parte, per quanto riguarda i policarbonati da un **OC** e da un diolo, molecole più stabili rispetto al **COC** da cui parte la **ROP**. Una delle principali applicazioni a livello industriale dei **COC** è la sintesi dei **PC** tramite **ROP**. Questa tecnica di polimerizzazione è particolarmente vantaggiosa perché permette una funzionalizzazione più semplice dei polimeri.

Il **PTMC** è un polimero amorfo con una bassa temperatura di transizione vetrosa ($T_g = -15^\circ\text{C}$).⁷² Il **PTMC** trova ampio impiego in ambito biomedico grazie alla sua biodegradabilità, dovuta all'idrolisi lungo la catena del polimero in condizioni fisiologiche.⁷³ Un aspetto significativo è che l'idrolisi del **PTMC** non produce composti organici acidi, rendendolo adatto ad applicazioni mediche.

Data l'importanza del **PTMC**, soprattutto in ambito biomedico – dove viene utilizzato per il rilascio di farmaci, la rigenerazione dei tessuti, e la progettazione di innesti vascolari, sono stati svolti diversi studi per migliorarne la sintesi.⁶⁹ Questi studi si concentrano sulla sostenibilità e sull'utilizzo di reagenti meno pericolosi, per modificare le proprietà del **PTMC**. Ad esempio, sono stati esplorati l'introduzione di differenti gruppi funzionali,⁷⁴ e l'uso di nuovi monomeri,⁷⁵ per ottenere copolimeri di **PTMC** con proprietà nuove e interessanti.

1.4 Reazione di transcarbonatazione, un modello di reazione sostenibile

Con la diffusione nel corso degli anni di una mentalità volta al rispetto e alla salvaguardia dell'ambiente, anche con l'emanazione di leggi a tutela dello stesso, nell'industria chimica si è cercato di modificare quelle procedure che utilizzavano reagenti o metodologie pericolose per l'ambiente e per la salute, con metodologie più sostenibili e sicure.⁷⁶ Un esempio di sintesi sostenibile è la reazione di transcarbonatazione (Schema 1.24), che porta alla formazione di **COC**, come il **TMC**.



Schema 1.24 Rappresentazione generale di una reazione di transcarbonatazione tra **1,3-PDO** ed un **OC** per la formazione di carbonati organici ciclici.

Questa reazione rispetta molti dei 12 principi della chimica verde che vennero enunciati nel 1998 da Paul Anastas e John C. Warner:⁷⁷

- **Uso di composti poco tossici.** Si impiegano reagenti relativamente sicuri, come **DMC** e **DPC**, e dioli di origine rinnovabile.
- **Gestione dei prodotti di scarto.** I principali prodotti di scarto sono metanolo e fenolo. Il metanolo può essere riutilizzato nella sintesi di **DMC**, mentre il fenolo può essere riutilizzato per la produzione di **DPC**. Inoltre, i sottoprodotti di reazione, come i mono e bis carbonati, possono essere riutilizzati per sintetizzare policarbonati attraverso polimerizzazione per policondensazione.
- **Uso limitato di solventi.** Sebbene la reazione non sia completamente priva di solventi, si cerca di ridurre al minimo la quantità di solvente e se le condizioni lo permettono si recuperano per successive reazioni.
- **Minimizzazione dei rischi.** Rispetto alle metodologie tradizionali, che spesso impiegano reagenti pericolosi e tossici come il fosgene, in questo caso si utilizzano reagenti sicuri e non si ha produzione di sottoprodotti altrettanto pericolosi.

In Tabella 1.4 si ha un confronto di alcune metriche verdi per la sintesi del **TMC** a partire dall'**1,3-PDO** e dal **DMC** o dal **DPC**, utilizzando **TBD** come catalizzatore.

Tabella 1.4 Confronto di alcune metriche verdi per la sintesi del **TMC** utilizzando come **OC** di partenza

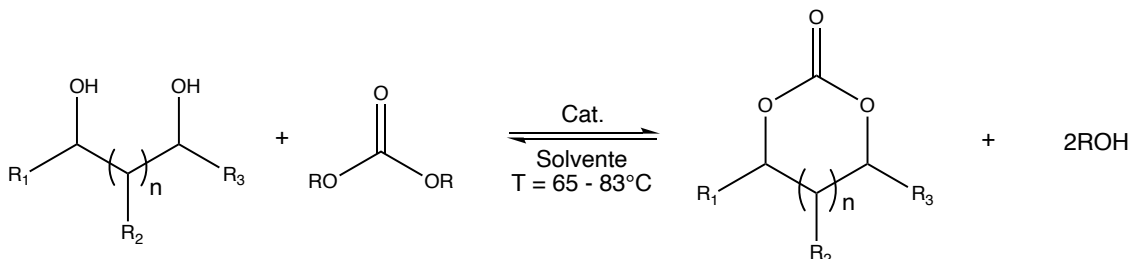
il **DMC** o il **DPC**, utilizzando **TBD** come catalizzatore.

Metriche verdi	Sintesi con DMC	Sintesi con DPC
Atom Economy (AE)	60 %	35 %
E-Factor	0.60	1.80
Mass Index (MI)	240.5	84.2

Dalla Tabella 1.3 si osserva come non si ottengono delle eccellenti metriche verdi, ma va considerato il fatto che i sottoprodotti ottenuti da questa reazione (metanolo e fenolo) possono essere riciclati per sintetizzare nuovamente **DMC** e **DPC**.

2 Scopo della tesi

Lo scopo principale di questo lavoro di tesi è la sintesi di **COC** a 6 e più termini, mediante reazione di transcarbonatazione, utilizzando dioli e **OC** come reagenti. Questo processo avviene attraverso una reazione di transcarbonatazione, riportata nello Schema 2.1, che viene condotta in un unico step. Vengono impiegate diverse tipologie di catalizzatori, sia omogenei che eterogenei, per migliorare l'efficienza e la sostenibilità della sintesi.



Schema 2.1 Schema generale di una reazione di sintesi di un **COC** a partire da diolo e carbonato organico attraverso una reazione di transcarbonatazione.

In questo lavoro di tesi, sono stati testati vari tipi di catalizzatori omogenei, ad esempio basi organiche, liquidi ionici, che possono offrire specifici vantaggi in termini di reattività e selettività. Inoltre, sono stati impiegati anche catalizzatori eterogenei che possono offrire il vantaggio di una facile separazione dalla miscela di reazione, di un loro riciclo e una possibile maggiore stabilità dei prodotti ottenuti.

Le reazioni di transcarbonatazione sono state effettuate in condizioni di pseudo alta diluizione, progettate per ottimizzare il processo limitando la concentrazione dei reagenti e dei prodotti nella fase liquida. Questo approccio può migliorare la selettività e le rese, riducendo la formazione di sottoprodotti indesiderati e facilitando la produzione del prodotto desiderato.

Il lavoro sperimentale è stato incentrato sull'effetto di diversi catalizzatori sulla resa e

sulla purezza dei **COC**, con l'obiettivo di identificare le condizioni ottimali per la sintesi a partire da dioli e **OC**. Sono stati valutati i seguenti aspetti:

1. **Tipo di Catalizzatori:** Sono stati impiegati vari catalizzatori omogenei ed eterogenei, valutando le loro prestazioni nella reazione di transcarbonatazione.
2. **Condizioni di Reazione:** Sono state esplorate diverse condizioni di pseudo alta diluizione per determinare l'influenza della concentrazione dei reagenti e dei prodotti sull'andamento della reazione.
3. **Analisi dei Prodotti:** I **COC** ottenuti sono stati analizzati con tecniche cromatografiche e spettroscopiche per determinare la loro purezza, struttura e resa. In particolare, sono stati utilizzati metodi analitici come la spettroscopia NMR e la gas cromatografia per valutare la purezza dei prodotti finali.
4. **Ottimizzazione del Processo:** Sulla base dei dati ottenuti, sono state sviluppate delle procedure ottimizzate e delle raccomandazioni per ottimizzare il processo di sintesi, con l'obiettivo di ottenere alti rendimenti di prodotto con il minor impatto ambientale possibile.

Questo lavoro di tesi mira a contribuire alla comprensione dei meccanismi di sintesi dei carbonati organici ciclici, fornendo, allo stesso tempo, nuove informazioni sui catalizzatori e le condizioni che possono migliorare l'efficienza e la sostenibilità del processo.

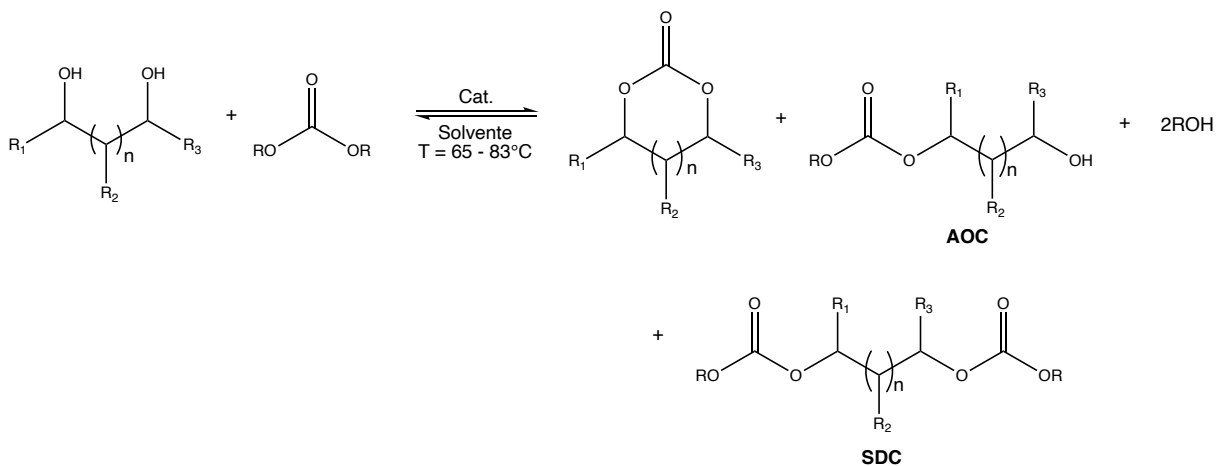
3 Risultati e Discussione

3.1 Sintesi di carbonati organici ciclici a partire da dioli

Come descritto nel paragrafo 1.2, negli ultimi anni i **COC** hanno trovato diversi campi di applicazione in sintesi organica e sono state sviluppate diverse metodologie sintetiche per la loro sintesi.

La via sintetica oggetto di questo lavoro di tesi prevede la reazione di transcarbonatazione tra un diolo ed un **OC** in presenza di un catalizzatore, a dare il corrispondente **COC** e un alcol come sottoprodotto, la cui struttura dipende dal tipo di **OC** di partenza utilizzato.

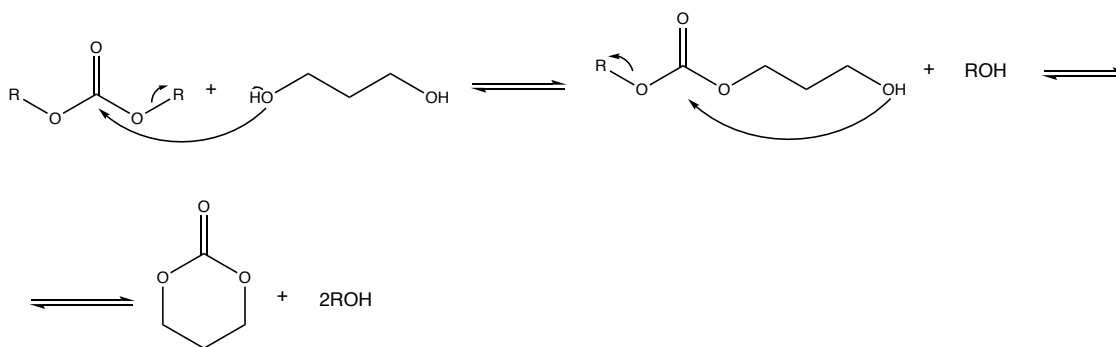
Inoltre, a seconda delle condizioni di reazione e del tipo di catalizzatore impiegato, la reazione di transcarbonatazione può procedere con una bassa selettività verso il **COC** desiderato, formando altri sottoprodotti quali il mono carbonato o carbonato organico asimmetrico (*Asymmetric Organic Carbonate*, **AOC**), e/o il bis carbonato o carbonato organico asimmetrico (*Symmetric Organic Carbonate*, **SDC**) (Schema 3.1).



Schema 3.1 Schema generale di una reazione di transcarbonatazione tra un diolo ed un **OC** a dare un **COC** macrociclico, un alcol come sottoprodotto (sempre presente) e come altri sottoprodotti l'**AOC** ed il **SDC**.

Come descritto nel Paragrafo 2, la reazione di transcarbonatazione è una reazione all'equilibrio: per favorire la sintesi del **COC** rispetto agli altri due sottoprodotti (**AOC** e **SDC**) si è deciso di lavorare in condizioni di pseudo alta diluizione, effettuando la reazione in un solvente e aggiungendo il diolo per gocciolamento: in questo modo si mantiene un'alta concentrazione locale di diolo rispetto al **OC**. La differenza di concentrazione favorisce sia l'iniziale reazione di transcarbonatazione a dare il corrispondente **AOC** che la successiva reazione di transcarbonatazione intramolecolare per formare il **COC** di interesse. La sequenza sintetica è riportata nello

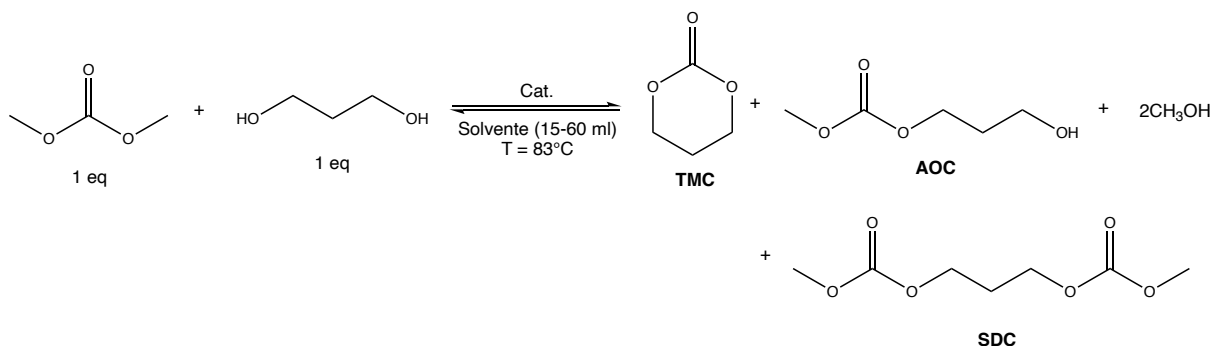
Schema 3.2.



Schema 3.2 Schema generale e semplificato del meccanismo per la sintesi di **COC** a partire dal diolo e da un **OC**.

3.2 Reazione modello: sintesi del TMC a partire da 1,3-propandiolo e DMC

La reazione modello selezionata per questo studio è riportata nello Schema 3.3, ovvero la sintesi del trimetilene carbonato, **TMC**, a partire dall' 1,3-propandiolo (**1,3-PDO**) e dal **DMC**, in presenza di un opportuno sistema catalitico.



Schema 3.3 Sintesi del **TMC** a partire da **1,3-PDO** e **DMC** tramite reazione di transcarbonatazione.

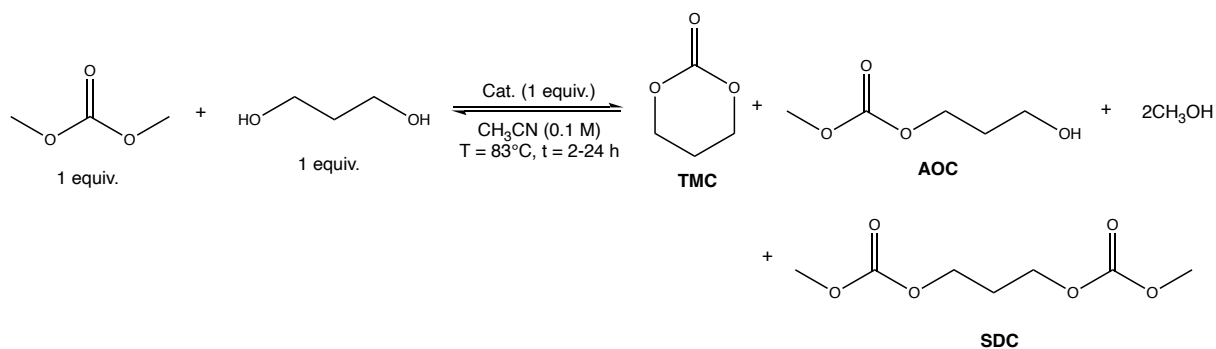
È stata scelta questa reazione come modello in quanto il **TMC** è il carbonato organico macrociclico più semplice e più impiegato nella sintesi di **APC** via ROP.

3.3 Scelta dei catalizzatori

Nella prima parte di questo lavoro di tesi sono stati testati diversi catalizzatori omogenei basici. Sono stati scelti catalizzatori basici per deprotonare selettivamente un gruppo idrossilico del diolo, formando un nucleofilo *hard*, che reagirà selettivamente con il sito elettrofilo *hard* dell'**OC**, ovvero il carbonio carbonilico, formando il corrispondente **AOC** prodotto dalla prima reazione di transcarbonatazione come descritto dallo Schema 3.2.

Per ciascun catalizzatore è stata eseguita una reazione di transcarbonatazione nelle

condizioni riportate nello Schema 3.4.



Schema 3.4 Sintesi del **TMC** mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** e **1,3-PDO** in presenza di differenti tipologie di catalizzatori.

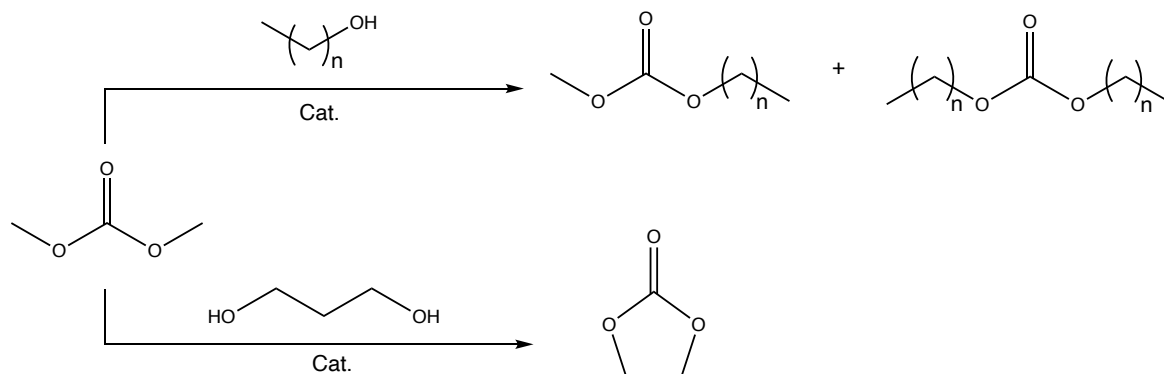
Inizialmente, sono stati impiegati catalizzatori già riportati in letteratura per le reazioni di transcarbonatazione.^{55,78} Tutti i catalizzatori utilizzati in questa prima parte con le relative strutture chimiche e pKa sono riportati in Tabella 3.1.⁷⁹

Tabella 3.1 Catalizzatori testati con relative strutture chimiche e pKa.

Catalizzatore	Struttura	pKa
1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene TBD		14.5
1,5-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene DBU		13.3
<i>N</i> -metilpirrolidina NMPy		10.3
4-dimetilamminopiridina DMAP		9.7
1,4-diazabicyclo[2.2.2]ottano DABCO		8.8
Metiltriottilfosfonio metilcarbonato TOMP-MC		n.d.

DBU e **TBD** sono già stati utilizzati nella sintesi di carbonati organici.^{80,81}

Le reazioni in cui sono stati impiegati questi due catalizzatori sono reazioni di transcarbonatazione tra il **DMC** ed un alcol o diolo per dare i rispettivi carbonati organici asimmetrici e simmetrici o **COCs** (Schema 3.5).



Schema 3.5 Schema riassuntivo delle principali applicazioni di **DBU** e **TBD** per la sintesi di carbonati organici.

I principali impieghi di **DBU** e **TBD** sono riassunti in Tabella 3.2.

Tabella 3.2 Riassunto dei principali impieghi di **DBU** e **TBD** nelle reazioni di transcarbonatazione per ottenere nuovi carbonati organici.

Catalizzatore	Prodotto	OC/Diolo/Cat. (mol/mol)	T (°C)	t (h)	Selettività (%)
DBU	Carbonato organico asimmetrico	3:1:1	100	10-24	99
	EC	3:1:1	100	14	98
TBD	Carbonato organico asimmetrico	5:1:0.1	80	0.5	90

Il primo catalizzatore ad essere stato testato è stata la **DBU**, una super base organica, già riportata come catalizzatore attivo per le reazioni di transcarbonatazione a partire da alcoli e **OC**, soprattutto per sintetizzare carbonati organici asimmetrici e carbonati organici ciclici a cinque termini.⁸⁰ La **DBU** è stata anche impiegata come catalizzatore per la sintesi del **TMC**, l'unico studio disponibile è già stato presentato e disponibile è stato discusso in Tabella 1.3 (Voce 4, Tabella 1.3).

I risultati preliminari per la reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** e **1,3-PDO** in presenza di **DBU** sono riportati in Tabella 3.3.

Tabella 3.3 Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** e **1,3-PDO** in presenza di **DBU** come catalizzatore omogeneo.

Distribuzione dei prodotti ^a						
Voce	Tempo (ore)	Conversione (%) ^a	TMC (%)	AOC (%)	SDC (%)	Resa (%) ^b
1	1	> 99	43	57	0	38
2	2	> 99	43	57	0	
3	4	87	41	59	0	
4	6	84	40	60	0	
5	24	78	11	61	28	

Condizioni di reazione: T = 83°C, **1,3-PDO/DMC/DBU**=1:1:1 mol/mol, [**1,3-PDO**] = 0.1 M in **CH₃CN**.
^aConversione e selettività sono state calcolate mediante analisi ¹H NMR. ^bResa calcolata mediante analisi ¹H NMR con standard interno (mesitilene), calcolata dopo t = 2 h.

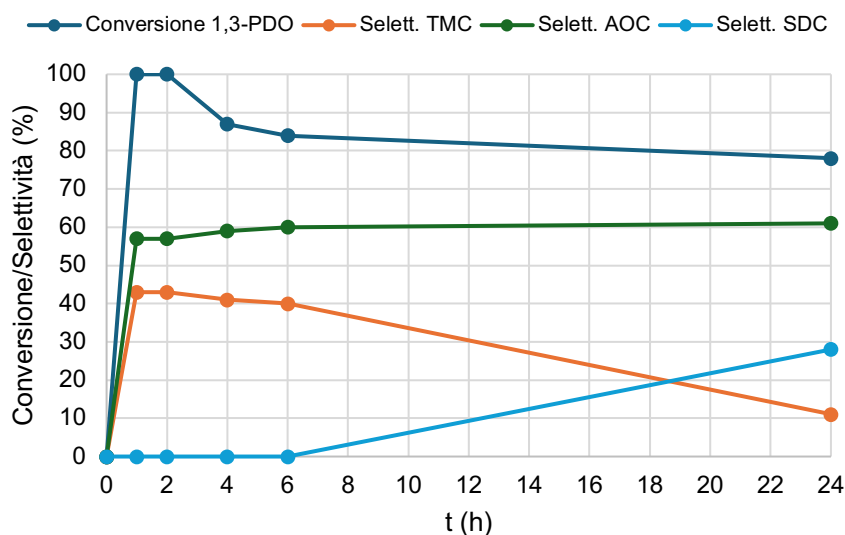


Grafico 3.1 Andamento della conversione e della selettività per la reazione di sintesi del **TMC** a partire dall'**1,3-PDO** e **DMC**. Condizioni di reazione: T = 83°C, diolo/**DMC/DBU**=1:1:1 mol/mol, [**1,3-PDO**] = 0.1 M in **CH₃CN**, t = 24 h. Conversione e selettività sono state calcolate mediante analisi ¹H NMR.

Dal Grafico 3.1 Si può notare come ad un tempo di reazione pari a t = 2 h si osservi la massima conversione e la selettività più alta verso il **TMC**.

Le reazioni con gli altri catalizzatori sono quindi state condotte per t = 2 h, prendendo come tempo di riferimento quello della reazione con **DBU** precedentemente citato. I dati ottenuti sono riportati in Tabella 3.4.

Tabella 3.4 Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** e **1,3-PDO**: confronto fra diversi catalizzatori omogenei.

Distribuzione dei prodotti ^a						
Voce	Cat.	Tempo (ore)	Conversione (%) ^a	TMC (%)	AOC (%)	SDC (%)
1	TBD	1	100	16	72	11
2		2	100	0	83	17
3	TOMP-MC	1	72	23	69	7
4		2	74	6	66	28
5	NMPy	1	9	0	100	0
6		2	29	24	76	0
7	DABCO	1	10	0	100	0
8		2	21	24	76	0

Condizioni di reazione: T = 83°C, 1,3-PDO/DMC/cat = 1:1:1 mol/mol, [1,3-PDO] = 0.1 M in CH₃CN.
^aConversione e selettività sono state calcolate mediante analisi ¹H NMR.

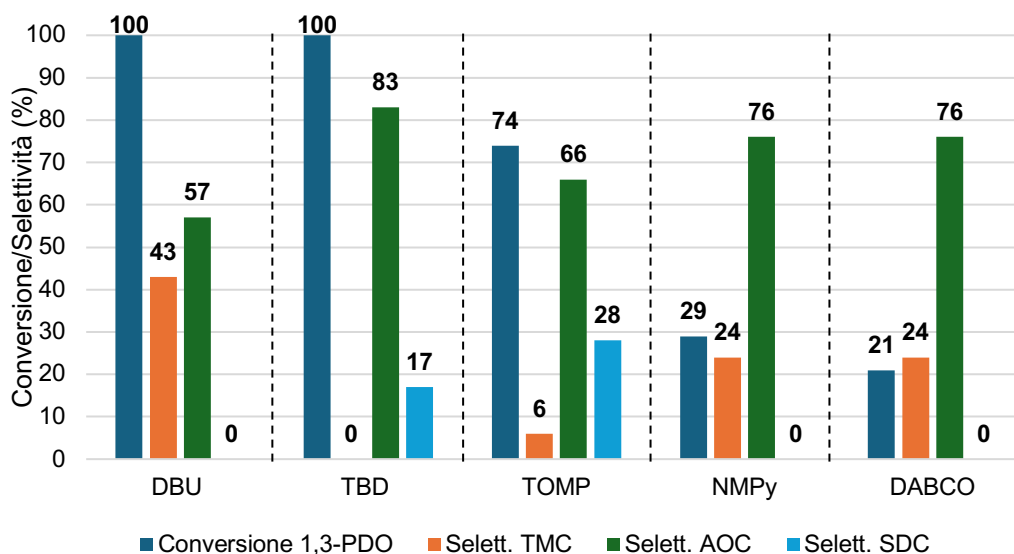


Grafico 3.2 Sintesi del **TMC** in condizioni batch, mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** e **1,3-PDO** in presenza di differenti catalizzatori omogenei: confronto fra i differenti catalizzatori utilizzati. Condizioni di reazione: T = 83°C, 1,3-PDO/DMC/Cat=1:1:1 mol/mol, [1,3-PDO] = 0.1 M in CH₃CN, t = 2h.

Dal Grafico 3.2 si può osservare che gli unici catalizzatori che permettono di raggiungere una conversione quantitativa sono **DBU** e **TBD**; si osserva una buona selettività verso il **TMC** per la reazione con **DBU** (Voci 1 e 2, Tabella 3.3), la più alta tra tutti i catalizzatori provati, mentre con la **TBD** dopo t = 2 h di reazione non si osserva la formazione del carbonato organico ciclico, ma solo del monocarbonato e del bicarbonato, i sottoprodotti della reazione di transcarbonatazione (Voce 2, Tabella 3.4).

Successivamente, è stato valutato l'effetto del solvente, prendendo sempre come modello la reazione di sintesi del **TMC** (T = 83°C, 1,3-PDO/DMC/Cat=1:1:1 mol/mol,

[**1,3-PDO**] = 0.1 M in **CH₃CN**, t = 2 h). Sono stati testati differenti solventi cercando di coprire un grande range di polarità. I solventi testati sono il ciclopentil metil etere (**CPME**), il tetraidrofurano (**THF**), il toluene, il 2-metiltetraidrofurano (**2-MeTHF**), l'1,4-diossano ed il cloroformio. I relativi valori di polarità sono riportati nella Tabella 3.5.

Tabella 3.5 Solventi testati per la reazione di transcarbonatazione tra **DMC** e **1,3-PDO** catalizzata dalla **DBU**, con relativi valori di polarità.

Voce	Solvente	Polarità (D)	Conversione (%) ^a	Resa (%) ^b
1	Toluene ^c	0.3	0	0
2	1,4-Diossano	0.5	0	0
3	Cloroformio	1.2	0	0
4	CPME	1.3	0	0
5	2-Metil THF	1.6	0	0
6	THF	1.8	0	0
7	Acetonitrile	3.4	100	98

^aConversione calcolata mediante analisi ¹H NMR. ^bResa calcolata mediante analisi ¹H NMR utilizzando come standard interno il mesitilene. ^cMiscela non omogenea.

Come riportato in Tabella 3.5, l'acetonitrile è l'unico solvente in cui è stata osservata conversione dell'**1,3-PDO** e formazione del **TMC**: tutti gli altri solventi non hanno portato ad alcun risultato. Questo perché probabilmente il **CH₃CN** ha delle caratteristiche chimico-fisiche che favoriscono la reazione di ciclizzazione:

- Elevata polarità, riesce a solvatare efficacemente reagenti/prodotti ed intermedi di reazione;
- Poiché l'acetonitrile è solvente polare aprotico, si osserva il cosiddetto effetto "anione nudo", che favorisce la mobilità degli ioni carichi negativamente meno solvatati: le specie nucleofile quindi diffondono più facilmente.
- L'elevata temperatura di ebollizione permette di effettuare le reazioni in vetreria standard di laboratorio, senza necessitare dell'utilizzo di attrezzature di laboratorio dedicate (es. autoclavi).

3.4 Ottimizzazione delle condizioni sperimentali

L'ottimizzazione della reazione di sintesi del **TMC** attraverso reazione di transcarbonatazione tra il **DMC** ed l'**1,3-PDO** è stata fatta impiegando come catalizzatori **DBU** e **TBD**, perché sono stati gli unici catalizzatori, tra tutti quelli testati (cfr. Tabella 3.4) che hanno dato conversioni quantitative ed elevata selettività verso il prodotto di ciclicizzazione intramolecolare.

Nonostante ciò, dal Grafico 3.1 si nota come con il passare del tempo di reazione la selettività verso il carbonato organico ciclico, **TMC**, diminuisca, allo stesso tempo si osserva un'apparente diminuzione di conversione del diolo (linee verde e viola). Essendo il **TMC** il prodotto cinetico e non quello termodinamico, si è pensato che potesse essere poco stabile nelle condizioni di reazione e che, prolungando il tempo di reazione, la presenza di specie nucleofile, sottoprodotti della reazione di transcarbonatazione e del catalizzatore (**DBU** o **TBD**) potesse promuovere l'apertura dell'anello, andando quindi a diminuire la resa e sulla selettività finale del prodotto. Si è quindi deciso di provare ad abbassare la temperatura operativa, passando da una temperatura di $T = 83^{\circ}\text{C}$ a $T = 65^{\circ}\text{C}$: i dati ottenuti sono riportati in Tabella 3.6 e nel Grafico 3.3.

Tabella 3.6 Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** e **1,3-PDO** in presenza di **DBU** come catalizzatore omogeneo: ottimizzazione della temperatura di reazione.

Distribuzione dei prodotti ^a					
Voce	Tempo (ore)	Conversione (%) ^a	TMC (%) ^a	AOC (%) ^a	SDC (%) ^a
1	1	16	20	80	0
2	4	83	33	67	0
3	6	48	29	71	0
4	24	93	24	66	8

Condizioni di reazione: $T = 65^{\circ}\text{C}$, **1,3-PDO/DMC/DBU** = 1:1:1 mol/mol, **[1,3-PDO]** = 0.1 M in **CH₃CN**.
^aConversione e selettività sono state calcolate mediante analisi ¹H NMR.

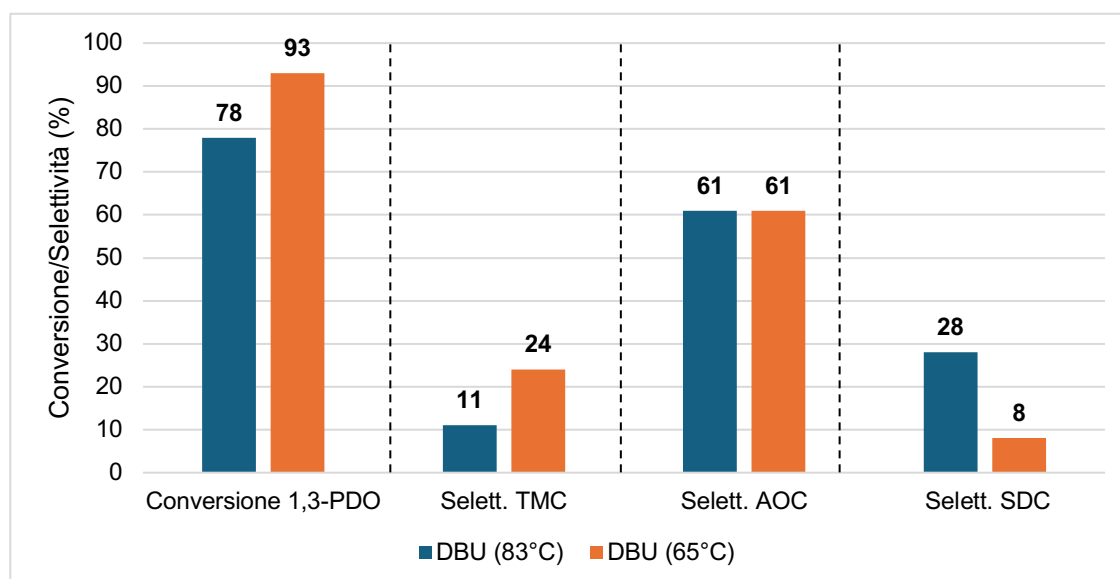


Grafico 3.3 Sintesi del **TMC** batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** e **1,3-PDO** in presenza di **DBU** come catalizzatore omogeneo: confronto fra differenti temperature di reazione. Condizioni di reazione: $T = 65-83^{\circ}\text{C}$, **1,3-PDO/DMC/DBU** = 1:1:1 mol/mol, **[1,3-PDO]** = 0.1 M in **CH₃CN**, $t = 24\text{ h}$.

Dal Grafico 3.3 si nota che prolungando il tempo di reazione da $t = 2$ h a $t = 24$ h, a $T = 65$ °C, si osserva un aumento della conversione (93 %) e della selettività verso il **TMC** (24 %), seppur ancora troppo modesta per applicazioni pratiche. L'andamento osservato variando la temperatura, va a confermare quanto precedentemente ipotizzato, ovvero che mantenendo la temperatura di riflusso e tempi di reazione prolungati ($t > 2$ h) influiscano negativamente sulla selettività della reazione, favorendo la formazione dei carbonati lineari e, in particolare, del bis(carbonato). Invece, per tempi di reazione $t \leq 2$ h, la temperatura più alta permette di raggiungere delle selettività verso il **TMC** superiori, $T = 83$ °C – Selett. TMC = 41%, $T = 65$ °C – Selett. TMC = 33 %: per questo motivo si è deciso di effettuare le successive reazioni a $T = 83$ °C, puntando quindi ad avere elevate selettività nel minor tempo di reazione possibile.

3.4.1 Variazione della quantità di catalizzatore e concentrazione della miscela di reazione

Nelle reazioni precedentemente riportate i catalizzatori sono stati utilizzati in quantità stechiometriche e non catalitiche, condizione che va contro i 12 principi su cui si fonda la chimica verde, per questo motivo si è cercato di ridurre le quantità di catalizzatore utilizzando passando dalle quantità stechiometriche a quelle catalitiche. La variazione di quantità è stata studiata impiegando sia **DBU** che **TBD**. Per la sintesi del **TMC** catalizzata da **DBU** la quantità di catalizzatore è stata ridotta da 1.0 equiv. a 0.5 equiv.. I dati ottenuti sono riportati in Tabella 3.7.

Tabella 3.7 Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** e **1,3-PDO** in presenza di **DBU** come catalizzatore omogeneo: ottimizzazione della quantità di catalizzatore.

Voce	DBU (equiv.)	t (h)	Conversione (%) ^a	Distribuzione prodotti ^a		
				TMC (%) ^a	AOC (%) ^a	SDC (%) ^a
1	1	1	100	43	57	0
2		2	100	43	57	0
3		4	87	41	59	0
4		6	84	40	60	0
5		24	78	11	61	28
6	0.5	1	22	30	70	0
7		2	24	32	68	0
8		4	59	38	58	4
9		6	53	32	62	6

10		24	82	40	52	8
----	--	----	----	----	----	---

Condizioni di reazione: T = 83 °C, 1,3-PDO/DMC = 1:1 mol/mol, [1,3-PDO] = 0.1 M in CH₃CN.
^aConversione e selettività sono state calcolate mediante analisi ¹H NMR.

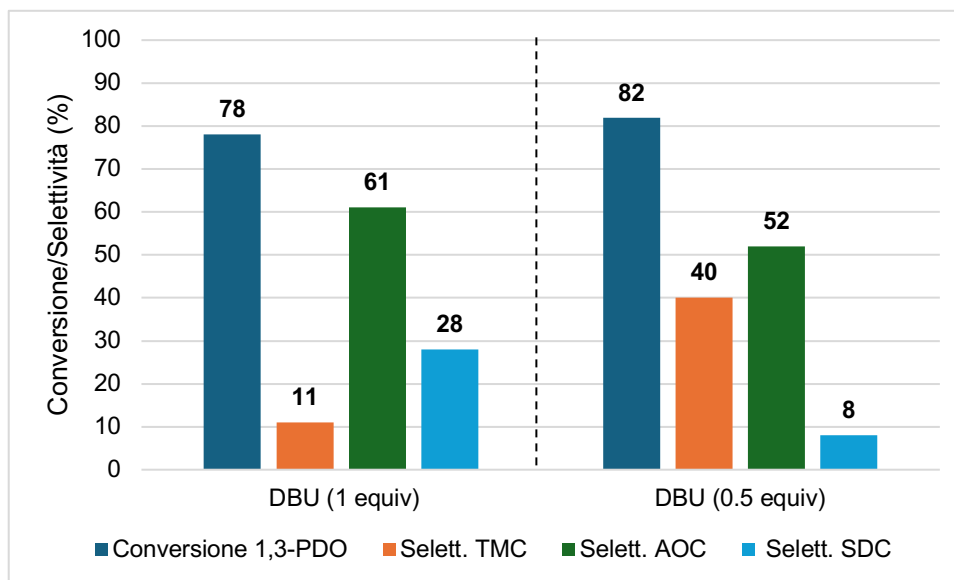


Grafico 3.4 Sintesi del **TMC** batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** e **1,3-PDO** in presenza di **DBU** come catalizzatore omogeneo: confronto fra le diverse quantità di catalizzatore. Condizioni di reazione: T = 83°C, 1,3-PDO/DMC = 1:1 mol/mol, [1,3-PDO] = 0.1 M in CH₃CN, t = 2 h.

Dal Grafico 3.4 si nota come dimezzando la quantità **DBU** (0.5 equiv.), nel breve periodo non ha portato a dei risultati paragonabili alla **DBU** utilizzata in quantità stechiometriche (1 equiv.), sia per quanto riguarda la conversione (24 % vs. 100 %) che la selettività (32 % vs. 43 %) verso il **TMC**. Dalla Tabella 3.7 si nota però che, prolungando il tempo di reazione a t = 24 h, si ottengono conversioni e selettività migliori verso il **TMC** impiegando la **DBU** in quantità sottostechiometrica rispetto alla **DBU** stechiometrica (*cf.* Voci 5 e 10, Tabella 3.7). Inoltre, utilizzando **DBU** in quantità sottostechiometrica, sono necessari tempi di reazione più lunghi per raggiungere conversioni e la selettività confrontabili con quelli osservati impiegando **DBU** in quantità stechiometrica (*cf.* Voci 1 e 10, Tabella 3.7).

Si è proceduto in maniera analoga per l'ottimizzazione della quantità di **TBD** impiegata nella reazione di transcarbonatazione tra **DMC** e **1,3-PDO**. I dati ottenuti da questo studio sono riportati in Tabella 3.8.

Tabella 3.8 Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** e **1,3-PDO** in presenza di **TBD** come catalizzatore omogeneo: ottimizzazione della quantità di catalizzatore.

Voce	TBD (equiv.)	t (h)	Conversione (%) ^a	Distribuzione prodotti ^a		
				TMC (%) ^a	AOC (%) ^a	SDC (%) ^a
1	1	1	100	16	72	11
2		2	100	0	83	17
3	0.1	1	100	33	56	11
4		2	100	33	56	11
5		4	100	31	56	13
6		6	91	29	59	11
7		24	100	28	62	10
8	0.01	1	53	33	62	5
9		2	67	34	60	6
10		4	65	31	61	8
11		6	100	37	50	13
12		24	90	28	61	11

Condizioni di reazione: T = 83°C, 1,3-PDO/DMC = 1:1 mol/mol, [1,3-PDO] = 0.1 M in CH₃CN.
^aConversione e selettività sono state calcolate mediante analisi ¹H NMR.

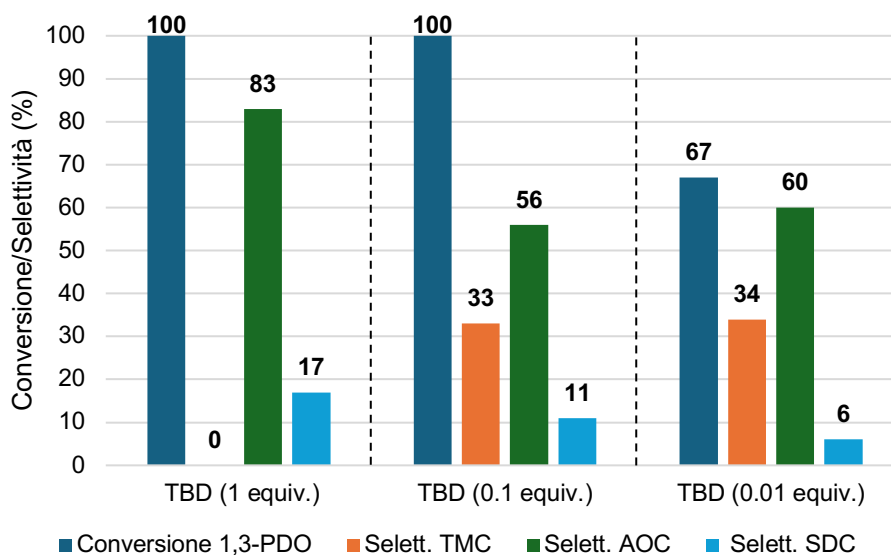


Grafico 3.5 Sintesi del **TMC** in condizioni batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** e **1,3-PDO** in presenza di **TBD** come catalizzatore omogeneo: confronto fra le diverse quantità di catalizzatore. Condizioni di reazione: T = 83°C, 1,3-PDO/DMC = 1:1 mol/mol, [1,3-PDO] = 0.1 M in CH₃CN, t = 2 h.

Nel caso della **TBD**, quantità di catalizzatori minori, fanno sì che già a t = 2 h di reazione si osservi la comparsa del **TMC** assieme però agli altri sottoprodotti della reazione. Per quanto riguarda il confronto dei valori di conversione, si ottengono conversioni quantitative in tempi brevi, sia con 1.0 equiv. di **TBD** che con 0.1 equiv. mentre con 0.01 equiv. sono necessarie almeno t = 6 h per osservare una conversione

quantitativa, analogamente a quanto osservato precedentemente per le reazioni catalizzate da **DBU**.

Per quanto riguarda invece la selettività verso il **TMC**, impiegando **TBD** in quantità catalitiche di catalizzatore (0.1 equiv. - 0.01 equiv.), il TMC si forma con una moderata selettività (33-34 %) con oscillazioni minime al variare della quantità di **TBD** impiegata. La scelta di eseguire delle prove con **TBD** in quantità catalitiche (1 -10 % mol), deriva dal fatto che, osservandone la struttura (vedi Tabella 3.1) si osserva la presenza di due atomi di azoto che hanno la possibilità di coordinarsi direzionalmente ai reagenti andandoli ad attivare e/o deprotonare; una molecola di **TBD** riesce a coordinare al massimo due molecole. Confrontando le strutture molecolari di **TBD** e **DBU**, quest'ultima presenta solo un atomo di azoto in grado di coordinare i reagenti, probabilmente per questo sono necessarie quantità stechiometriche di **DBU**, mentre sono sufficienti quantità catalitiche di **TBD**.

Un altro punto molto importante nella chimica verde è limitare gli sprechi, in questo caso cercare per quanto possibile di utilizzare la minima quantità di solvente possibile: proprio seguendo questa regola, sono state effettuate delle prove andando a diminuire la quantità di solvente utilizzato durante la reazione. Come riportato in Tabella 3.9, andando a diminuire la quantità di solvente aumenta la concentrazione locale dei reagenti, favorendo le reazioni intermolecolari rispetto a quelle intramolecolari e perdendo la condizione iniziale di pseudo alta diluizione.

Tabella 3.9 Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** e **1,3-PDO** in presenza di **DBU** come catalizzatore omogeneo: ottimizzazione della quantità di solvente.

Voce	[1,3-PDO] (M)	t (h)	Conversione (%) ^a	Distribuzione prodotti ^a		
				TMC (%) ^a	AOC (%) ^a	SDC (%) ^a
1	0.2	1	91	25	71	5
2		2	100	39	53	8
3		4	99	24	67	9
4		6	99	24	65	11
5		24	100	27	56	16
6	0.05	1	82	42	58	0
7		2	18	34	66	0
8		4	22	39	61	0
9		6	96	57	43	0
10		24	100	49	51	0

Condizioni di reazione: T = 83°C, **1,3-PDO/DMC/DBU** = 1:1:1 mol/mol, [1,3-PDO] = 0.2 - 0.05 M in **CH₃CN**. ^aConversione e selettività sono state calcolate mediante analisi ¹H NMR.

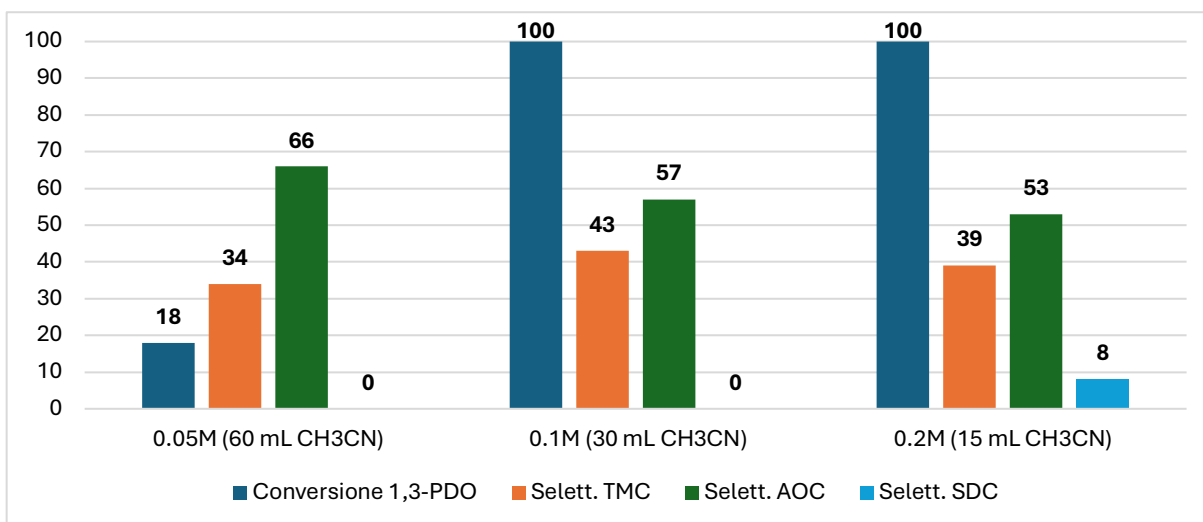


Grafico 3.6 Sintesi del **TMC** in condizioni batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** e **1,3-PDO** in presenza di **DBU** come catalizzatore omogeneo: confronto fra le diverse quantità di solvente (**CH₃CN**). Condizioni di reazione: T = 83°C, **1,3-PDO/DMC/DBU** = 1:1:1 mol/mol, [1,3-PDO] = 0.2 - 0.05 M in **CH₃CN**, t = 2h.

Osservando il Grafico 3.6 si nota come aumentando la concentrazione della miscela di reazione da 0.1 a 0.2 M non si notano variazioni apprezzabili di conversione e selettività verso il **TMC**; nella soluzione più concentrata si osserva la formazione di **SDC**, che è stata attribuita ad una maggiore concentrazione locale di reagenti e prodotti che promuove la formazione dei prodotti di transcarbonatazione intermolecolare rispetto al **TMC**.

Infine, sono stati variati i tempi e le modalità di aggiunta dell'**1,3-PDO** in condizioni di pseudo alta diluizione (cfr. Parte Sperimentale), i risultati sono riportati in Tabella 3.10.

Tabella 3.10. Sintesi del **TMC** in condizioni batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** e **1,3-PDO** in presenza di **DBU** come catalizzatore omogeneo: ottimizzazione dei tempi di gocciolamento del diolo nella miscela di reazione.

Voce	Tipologia Gocciolamento	t (h)	Conversione (%) ^a	Distribuzione prodotti ^a		
				TMC (%) ^a	AOC (%) ^a	SDC (%) ^a
1	Random	1	100	43	57	0
2		2	100	43	57	0
3		4	87	41	59	0
4		6	84	40	60	0
5		24	78	11	61	28
6	Ogni 5 min	1	89	34	60	6
7		2	98	43	52	5

8		4	99	43	51	6
9		6	78	32	61	7
10		24	99	31	59	10
11	Ogni 10 min	1	100	39	50	11
12		2	100	47	47	6
13		4	86	36	59	5
14		6	91	36	57	7
15		24	85	4	67	29

Condizioni di reazione: T = 83°C, 1,3-PDO/DMC/DBU = 1:1:1 mol/mol, [1,3-PDO] = 0.1 M in CH₃CN.

^aConversione e selettività sono state calcolate mediante analisi ¹H NMR.

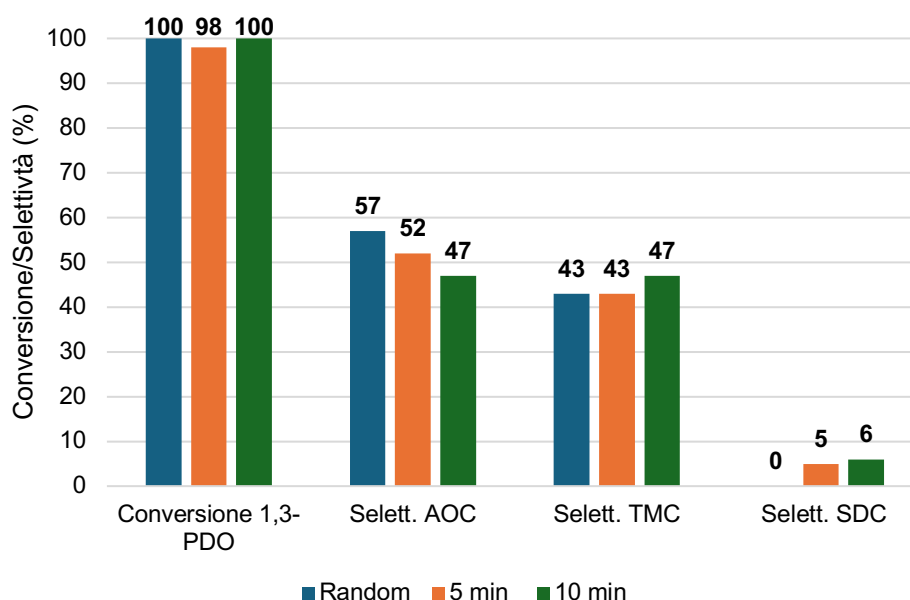


Grafico 3.7. Sintesi del TMC in condizioni batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da DMC e 1,3-PDO in presenza di DBU come catalizzatore omogeneo: confronto fra i diversi tempi di gocciolamento dell'1,3-PDO nella miscela di reazione. Condizioni di reazione: T = 83°C, 1,3-PDO/DMC/DBU = 1:1:1 mol/mol, [1,3-PDO] = 0.1 M in CH₃CN, t = 2 h.

Dal Grafico 3.7 si può notare come variando il tempo di gocciolamento sia la conversione sia la selettività verso il TMC non subiscono variazioni significative rispetto al gocciolamento *random*, mantenuto quindi per le successive prove.

3.5 Nuove metodologie di sintesi: i metodi RDA e RVA

Come precedentemente accennato, le reazioni di transcarbonatazione sono reazioni all'equilibrio, ne deriva che per ottenere elevate quantità di prodotto sarà necessario spostare l'equilibrio verso la formazione dei prodotti, in accordo con la legge di Lavoisier.

Considerando i dati presentati nel Paragrafo 3.4, si nota come non si riescano ad ottenere elevate selettività verso il TMC: questo può essere imputabile alla presenza

nella miscela di reazione delle basi utilizzate come catalizzatori (**TBD** o **DBU**), che, essendo delle specie nucleofile, potrebbero loro stesse reagire con il **TMC**, oppure, il metanolo, sottoprodotto sempre presente in queste reazioni di transcarbonatazione, potrebbero essere deprotonato a metossido e reagire con il **TMC**, portando all'apertura dell'anello e andando quindi a generare il corrispondente **AOC**.

Per verificare questa ipotesi, sono state effettuate delle prove sperimentali impiegando due differenti metodologie di rimozioni selettiva del metanolo: il metodo **RVA** (*Reactive Vapour Adsorption*) ed il metodo **RDA** (*Reactive Distillation Apparatus*). Ognuno dei metodi sopracitati ha un suo specifico meccanismo: il metodo **RVA** prevede la rimozione selettiva del metanolo prodotto tramite adsorbimento su setacci molecolari di opportuna dimensione (4 Å), previa attivazione tramite riscaldamento a $T = 250^{\circ}\text{C}$ circa per $t = 2-3$ h.⁸² Con il metodo **RDA**, invece, il metanolo viene rimosso selettivamente mediante distillazione sotto forma di azeotropo metanolo/**DMC**, con composizione percentuale **MeOH/DMC** = 70:30 V/V e temperatura di ebollizione di $T = 65^{\circ}\text{C}$ a pressione atmosferica.⁸²

Nel caso del metodo **RDA** sperimentalmente si utilizzano dei condensatori il cui liquido che scorre al loro interno è riscaldato ad una temperatura tale da permettere l'evaporazione della sostanza che si vuole eliminare dall'ambiente di reazione, questo spiega la presenza di due differenti temperature nelle condizioni sperimentali: una fa riferimento alla temperatura di reazione ($T = 83^{\circ}\text{C}$), l'altra fa invece riferimento alla temperatura del liquido che scorre nei condensatori ($T = 56^{\circ}\text{C}$).

I metodi sopracitati sono stati applicati sia a reazioni di transcarbonatazione effettuate in presenza di **DBU** che **TBD**, e i risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti senza rimozione selettiva del metanolo. I dati ottenuti utilizzando per la sintesi del **TMC** in presenza di **DBU** sono riportati in Tabella 3.11 e nel Grafico 3.8.

Tabella 3.11. Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** e **1,3-PDO** in presenza di **DBU** come catalizzatore omogeneo: confronto di due differenti metodologie per la rimozione reattiva del metanolo.

Voce	Metodo	t (h)	Conversione (%) ^a	Distribuzione prodotti ^a		
				TMC (%) ^a	AOC (%) ^a	SDC (%) ^a
1	RDA	1	91	36	64	0
2		2	100	43	57	0
3		4	100	45	55	0
4	RVA	1	100	47	53	0

5		2	100	49	51	0
6		4	79	1	71	28

Condizioni di reazione: T = 83°C-56°C, **1,3-PDO/DMC/DBU** = 1:1:1 mol/mol, **[1,3-PDO]** = 0.1 M in **CH₃CN**. ^aConversione e selettività sono state calcolate mediante analisi ¹H NMR.

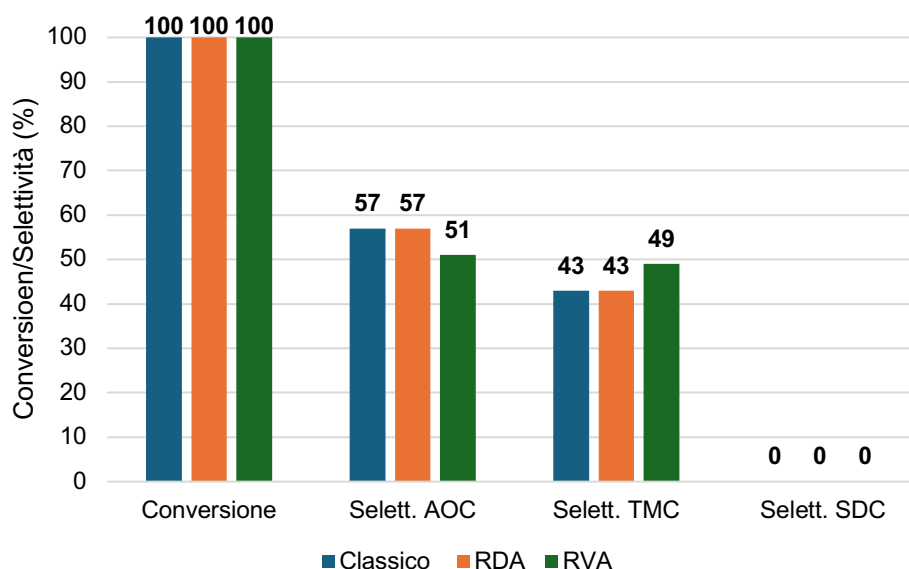


Grafico 3.8. Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** e **1,3-PDO** in presenza di **DBU** come catalizzatore omogeneo: confronto fra le differenti metodologie di rimozione reattiva del metanolo. Condizioni di reazione: T = 83°C, **1,3-PDO/DMC/DBU** = 1:1:1 mol/mol, **[1,3-PDO]** = 0.1 M in **CH₃CN**, t = 2 h.

Dal Grafico 3.8 si può notare come impiegando sia il metodo **RDA** che il metodo **RVA** non si osservino significativi miglioramenti di conversione e selettività verso il **TMC**. È da notare che con il metodo **RVA** si ha un leggero miglioramento per quanto riguarda la selettività verso il **TMC**, ma ciò non giustifica l'utilizzo di questo metodo, che prevede ulteriori passaggi rispetto al metodo classico, nelle reazioni successive.

Per quanto riguarda le reazioni catalizzate da **TBD** si è deciso di testare solo il metodo **RVA** e non il metodo **RDA**, nonostante i lievi miglioramenti precedentemente discussi, in quanto, rispetto a quest'ultimo metodo, non richiede ulteriori passaggi, come l'attivazione dei setacci molecolari. I dati ottenuti utilizzando **TBD** come catalizzatore con il metodo **RDA** sono riportati in Tabella 3.12 e nel Grafico 3.9.

Tabella 3.12. Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** e **1,3-PDO** in presenza di **TBD** come catalizzatore omogeneo: metodo **RDA** per la rimozione del metanolo mediante distillazione azeotropica.

Distribuzione prodotti ^a						
Voce	Metodo	t (h)	Conversione (%) ^a	TMC (%) ^a	AOC (%) ^a	SDC (%) ^a
1	RDA	1	100	31	59	10
2		2	100	28	61	11
3		4	96	26	61	13

Condizioni di reazione: T = 83°C-56°C, **1,3-PDO/DMC/TBD** = 1:1:1 mol/mol, **[1,3-PDO]** = 0.1 M in **CH₃CN**. ^aConversione e selettività sono state calcolate mediante analisi ¹H NMR.

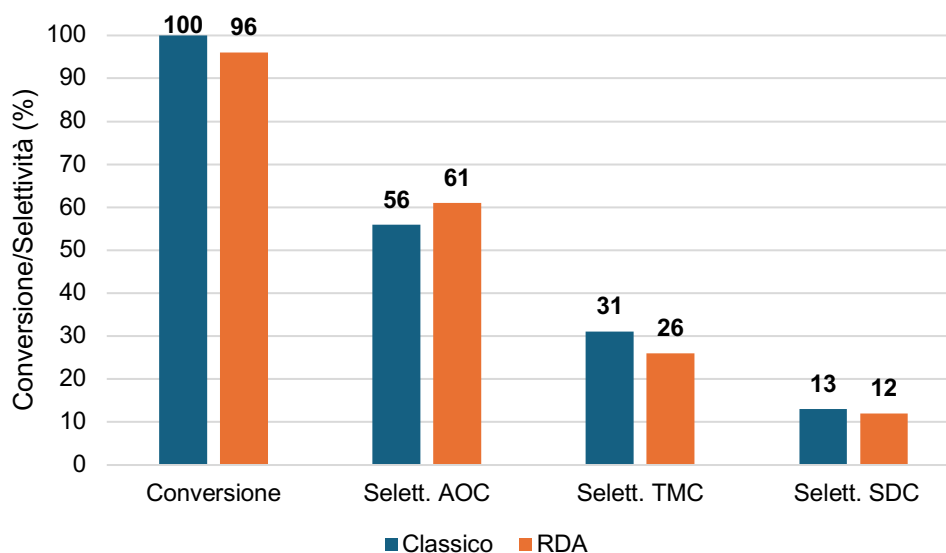


Grafico 3.9. Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** e **1,3-PDO** in presenza di **TBD** come catalizzatore omogeneo: confronto fra le differenti metodologie di rimozione reattiva del metanolo. Condizioni di reazione: T = 83°C, **1,3-PDO/DMC/DBU** = 1:1:1 mol/mol, **[1,3-PDO]** = 0.1 M in **CH₃CN**, t = 2 h.

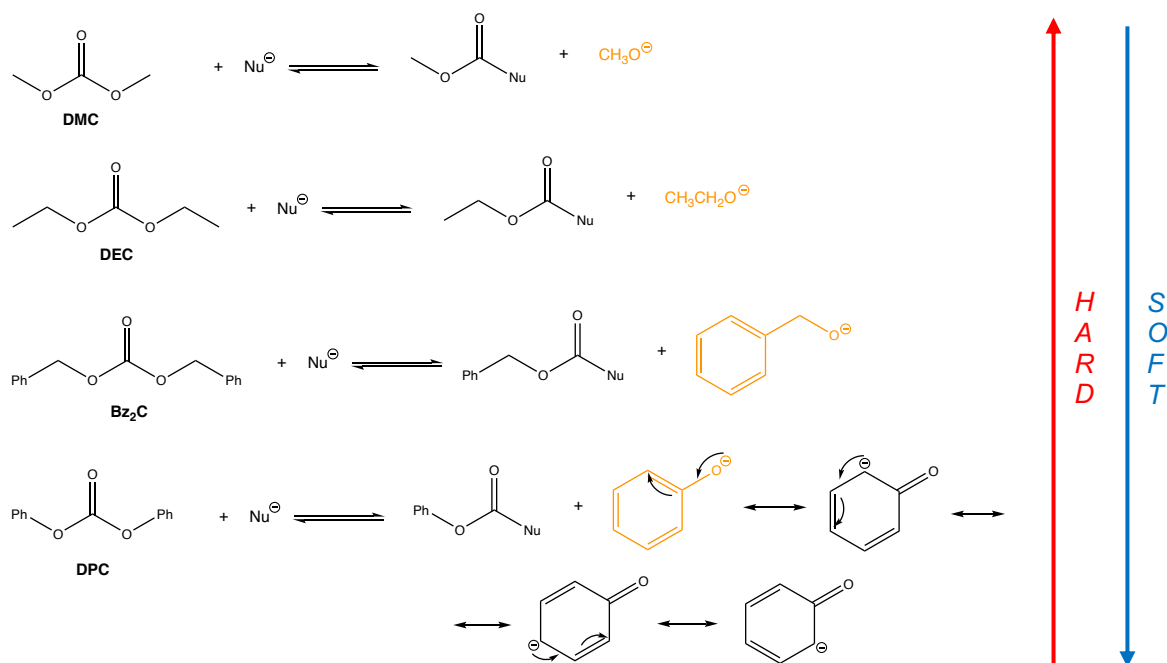
Come riportato nel Grafico 3.9, anche per le reazioni catalizzate da **TBD** l'utilizzo del metodo **RDA** per la rimozione selettiva del metanolo dall'ambiente di reazione, non comporta significativi miglioramenti di conversione e selettività verso il **TMC**, prediligendo quindi il metodo classico per le successive reazioni.

3.6 Nuovi carbonati organici

Con l'ipotesi descritta nel Paragrafo 3.5, in cui si cercava di dare una spiegazione a queste basse selettività raggiunte verso il **TMC**, la cui causa era imputabile alla reazione tra il metanolo e la base, utilizzata come catalizzatore (**TBD** o **DBU**), che portava alla formazione di buon nucleofilo (il metossido) che poteva reagire con il **TMC** portando all'apertura dell'anello.

Sono stati provati tre differenti carbonati organici lineari: il dietilcarbonato (**DEC**), il

difenilcarbonato (**DPC**) ed il dibenzil carbonato (**Bz₂C**). Per questi carbonati organici i gruppi uscenti che si formano in seguito a reazione di transcarbonatazione sono, rispettivamente: l'etossido per il **DEC**, il fenossido per il **DPC** ed il fenilmetanoato per il **Bz₂C** (Schema 3.5), gruppi uscenti più stabili e nucleofili più *soft* rispetto al metossido, quindi meno reattivi verso la reazione **B_{Ac}2**, tra l'alcoossido, generato dalla reazione tra l'alcol ed il catalizzatore basico e il **TMC**, principale causa dell'apertura dell'anello.



Schema 3.6 Generale reazione di transcarbonatazione con i quattro carbonati organici utilizzati in questo lavoro di tesi, con i rispettivi gruppi uscenti.

Queste caratteristiche appena descritte per quanto riguarda il fenossido derivano dal fatto che la carica negativa viene ampiamente delocalizzata nell'anello aromatico (Schema 3.6), per quanto riguarda invece il fenilmetanoato, la carica negativa non viene delocalizzata nell'anello aromatico, ma la sua maggiore nucleofilicità è dovuta all'ingombro sterico dato dall'anello aromatico.

I risultati ottenuti sono riportati nella Tabella 3.13 e nel Grafico 3.10.

Tabella 3.13. Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da differenti carbonati organici e **1,3-PDO** in presenza di **DBU** come catalizzatore omogeneo: confronto fra quattro diversi carbonati organici.

Distribuzione prodotti ^a							
Voce	Carbonato organico	t (h)	Conversione (%) ^a	TMC (%) ^a	AOC (%) ^a	SDC (%) ^a	Resa (%) ^b
1	DMC	1	100	43	57	0	38 ^c
2		2	100	43	57	0	
3		4	87	41	59	0	
4		6	84	40	60	0	
5		24	78	11	61	28	
6	DEC	1	57	39	61	0	74 ^d
7		2	61	41	59	0	
8		4	67	42	58	0	
9		6	28	47	53	0	
10		24	100	77	23	0	
11	DPC	1	100	>99	0	0	98 ^c
12		2	100	>99	0	0	
13	Bz ₂ C	1	67	44	56	0	10 ^d
14		2	93	48	52	0	
15		4	100	8	92	0	
16		6	100	44	35	20	
17		24	100	15	59	26	

Condizioni di reazione: T = 83°C, 1,3-PDO/OC/DBU = 1:1:1 mol/mol, [1,3-PDO] = 0.1 M in CH₃CN.
^aConversione e selettività sono state calcolate mediante analisi ¹H NMR. ^bResa calcolata mediante analisi ¹H NMR con standard interno (mesitilene). ^cCalcolata a t = 2 h di reazione. ^dCalcolata a t = 24 h di reazione.

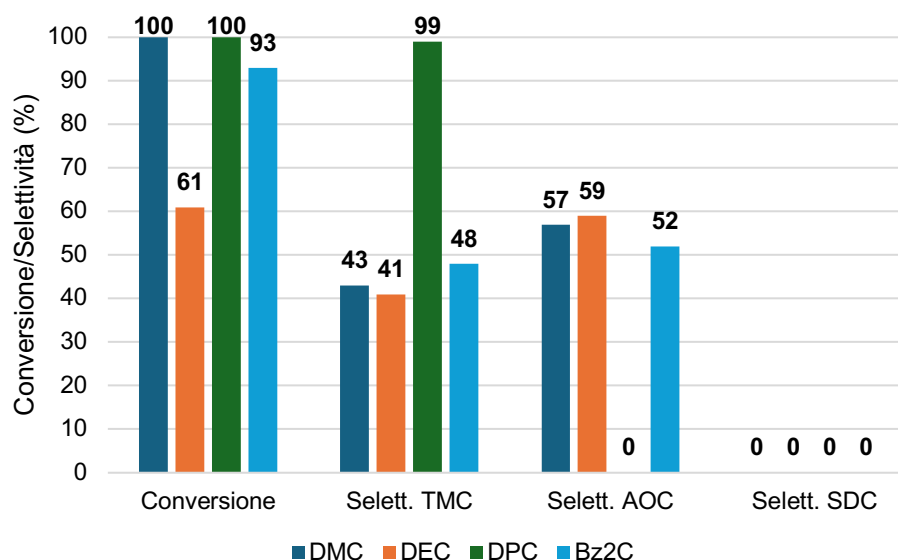


Grafico 3.10 Sintesi del **TMC** batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da differenti

carbonati organici e 1,3-PDO in presenza di DBU come catalizzatore omogeneo: confronto fra i differenti carbonati organici utilizzati. Condizioni di reazione: T = 83° C, 1,3-PDO/OC/DBU = 1:1:1 mol/mol, [1,3-PDO] = 0.1 M in CH₃CN, t = 2 h.

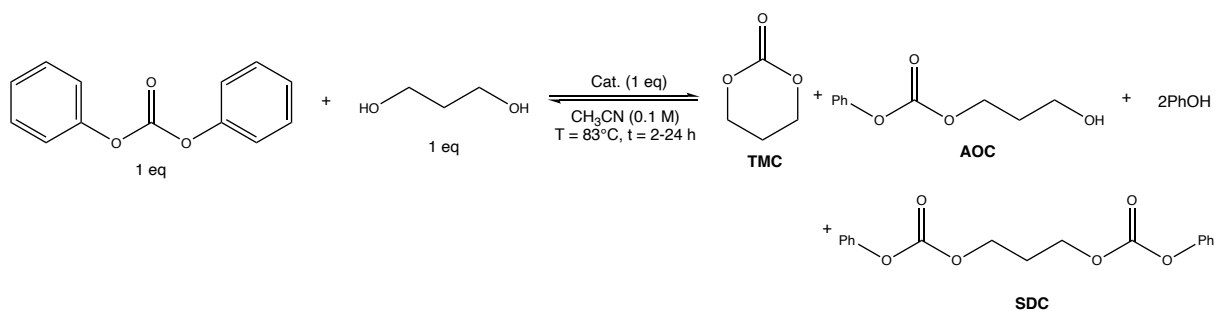
Osservando il Grafico 3.10 si può notare come la conversione di **1,3-PDO** sia quantitativa dopo t = 2 h solo per le prove svolte utilizzando il **DMC** ed il **DPC**, e come sia leggermente più bassa per la prova con il **Bz₂C**, che raggiunge una conversione quantitativa dopo t = 4 h (Voce 15, Tabella 3.13), e ancora più bassa per la prova con il **DEC**, in cui si osserva conversione quantitativa solo dopo t = 24 h (Voce 10, Tabella 3.13): questo andamento rispecchia la reattività dei gruppi uscenti discussa precedentemente. Per quanto riguarda la selettività verso il prodotto desiderato, **TMC**, si può notare dal Grafico 3.11 come questa non subisca variazioni significative rispetto ai risultati ottenuti con il **DMC** anche impiegando **DEC** ed il **Bz₂C** per t = 2 h di reazione, mentre impiegando il **DPC** si ha una selettività pressoché totale verso il **TMC**, già dopo t = 1 h (Voce 11, Tabella 3.13). Monitorando l'andamento delle reazioni per t = 24 h, si osserva che impiegando il **DEC** si raggiunge una buona selettività verso il **TMC** solo dopo t = 24 h mentre il **Bz₂C** ha una selettività che oscilla, ma non si discosta molto da quella ottenuta con il **DMC** (Voce 2 e 14, Tabella 3.13).

Quanto osservato sperimentalmente va a confermare l'ipotesi sopracitata, ovvero che il gruppo uscente derivante dalla prima reazione di transcarbonatazione vada ad influire sulla selettività del processo, favorendo una possibile apertura dell'anello che ha come conseguenza la diminuzione della selettività verso il **TMC**. Quindi l'utilizzo di carbonati organici i cui gruppi uscenti sono più stabili sembra favorire la selettività verso il **TMC** grazie al minor contributo delle reazioni indesiderate di transcarbonatazione intermolecolare con il **TMC**.

Come riportato nella Tabella 3.13 e nel Grafico 3.10, tra i vari carbonati testati il migliore è risultato essere il **DPC** che dopo solo t = 1 h ha raggiunto una conversione quantitativa e una selettività praticamente totale verso il **TMC** (Voce 12, Tabella 3.13).

3.6.1 Ottimizzazione condizioni sperimentali per la reazione di transcarbonatazione tra il DPC e l'1,3-PDO

Analogamente a quanto riportato con il **DMC** (Paragrafi 3.3 - 3.4), anche con il **DPC** è stata eseguita una ottimizzazione delle condizioni sperimentali per la reazione di transcarbonatazione con l'**1,3-PDO** (Schema 3.7).



Schema 3.7 Sintesi del **TMC** mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** e **1,3-PDO** in presenza di differenti tipologie di catalizzatori.

Considerando quanto detto, sono stati impiegati come catalizzatori sia **DBU** che **TBD**, che avevano precedentemente dimostrato una buona attività in termini di conversione e selettività verso il **TMC** con il **DMC**. Le reazioni di transcarbonatazione sono state effettuate in presenza di quantità equimolari di **DBU** rispetto all'**1,3-PDO**, analogamente a quanto riportato per la transcarbonatazione con **DMC** (Voce 11 e 12, Tabella 3.13).

Per quanto riguarda invece le reazioni transcarbonatazione effettuate in presenza di **TBD**, si è deciso di impiegarla solo in quantità catalitica (**TBD** = 1-10 % mol rispetto all'**1,3-PDO**). I dati ottenuti sono riportati in Tabella 3.14 e Grafico 3.11.

Tabella 3.14 Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DPC** e **1,3-PDO** in presenza di **TBD** come catalizzatore omogeneo: confronto fra tre diverse quantità di catalizzatore.

Distribuzione prodotti ^a							
Voce	TBD (equiv.)	t (h)	Conversione (%) ^a	TMC (%) ^a	AOC (%) ^a	SDC (%) ^a	Resa (%) ^b
1	0.1	1	95	61	31	8	/
2		2	> 99	>99	0	0	
3	0.01	1	91	86	14	0	99
4		2	> 99	>99	0	0	

Condizioni di reazione: T = 83°C, **1,3-PDO/DPC/TBD** = 1:1:0.1-0.01 mol/mol, [**1,3-PDO**] = 0.1 M in **CH₃CN**. ^aConversione e selettività sono state calcolate mediante analisi ¹H NMR.

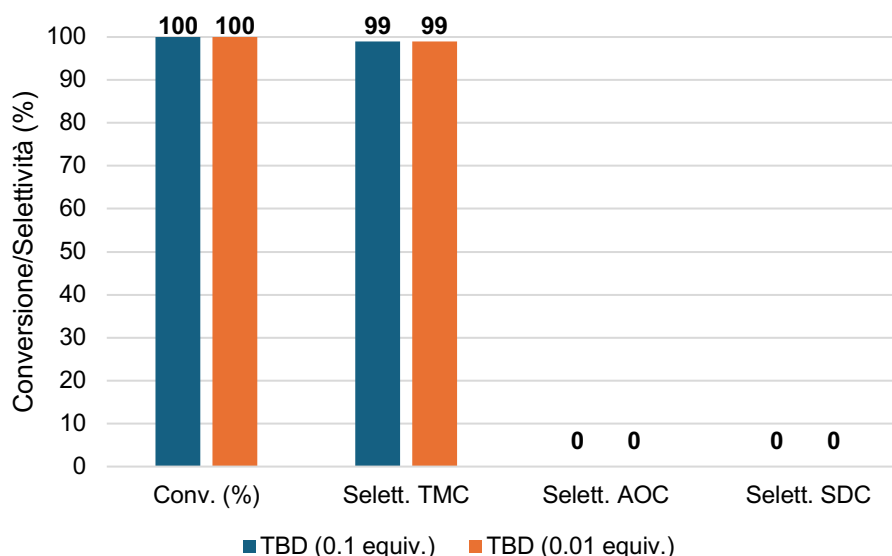


Grafico 3.11 Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** e **1,3-PDO** in presenza di **TBD** come catalizzatore omogeneo: effetto del loading del catalizzatore. Condizioni di reazione: $T = 83^{\circ}\text{C}$, $1,3\text{-PDO/DMC} = 1:1 \text{ mol/mol}$, $[1,3\text{-PDO}] = 0.1 \text{ M}$ in CH_3CN , $t = 2 \text{ h}$.

Dal Grafico 3.11 si nota come alla variazione della quantità di **TBD** utilizzato non corrispondano variazioni di conversione e selettività verso il **TMC** che si mantengono entrambe quantitative; è stata provata anche una reazione senza catalizzatore senza però ottenere alcun tipo di risultato. Con l'obiettivo di mettere a punto un processo catalitico sostenibile, le successive prove sono state svolte utilizzando 0.01 equiv. (1 % mol) di **TBD**.

Successivamente è stata variata la quantità di solvente cercando, anche in questo caso, di utilizzarne la minima quantità. I dati ottenuti sono riassunti nella Tabella 3.15 e nel Grafico 3.12.

Tabella 3.15 Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DPC** e **1,3-PDO** in presenza di **TBD** come catalizzatore omogeneo: confronto fra tre diverse quantità di solvente.

Voce	[1,3-PDO] (M)	t (h)	Conversione (%) ^a	Distribuzione prodotti ^a		
				TMC (%)	AOC (%)	SDC (%)
1	0.1	1	95	61	31	8
2		2	> 99	>99	0	0
3	0.15	1	92	71	26	3
4		2	94	75	21	4
5	0.2	1	91	84	16	0
6		2	95	83	17	0
7	0.4	1	98	69	24	7
8		2	99	68	23	9

Condizioni di reazione: T = 83°C, **1,3-PDO**/**DPC**/**TBD** = 1:1:0.01 mol/mol, [**1,3-PDO**] = 0.1-0.4 M in **CH₃CN**. ^aConversione e selettività sono state calcolate mediante analisi ¹H NMR.

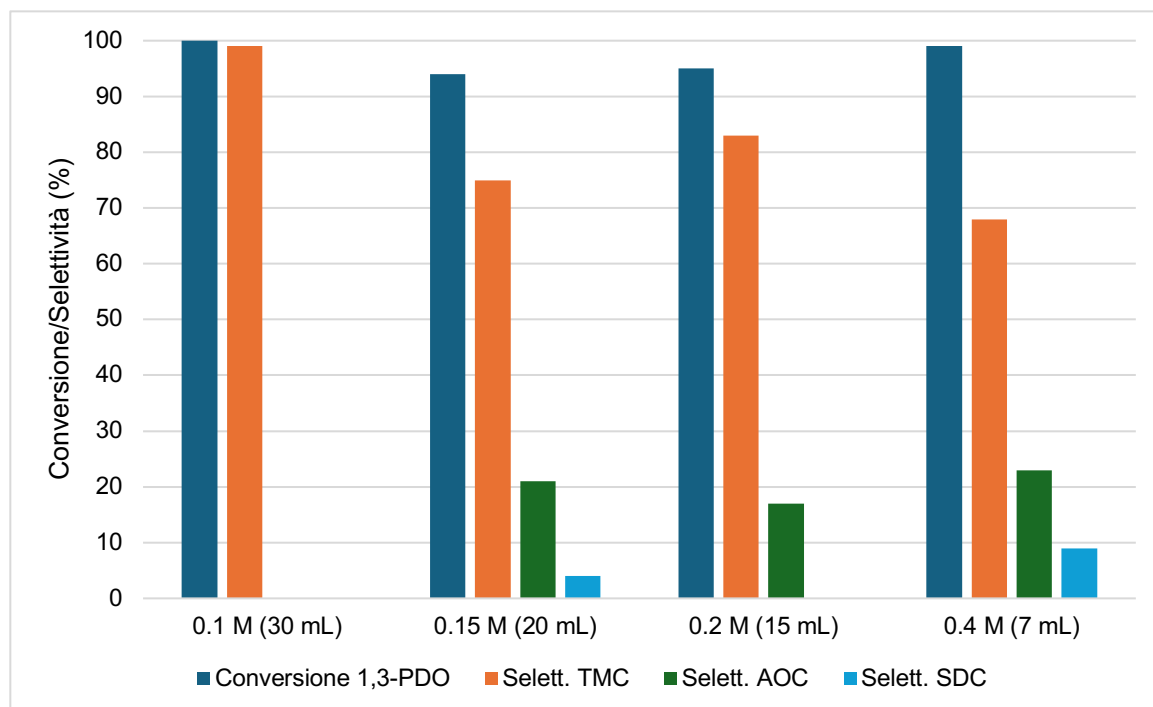


Grafico 3.12 Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DPC** e **1,3-PDO** in presenza di **TBD** (1 % mol) come catalizzatore omogeneo: variazione del volume del solvente (**CH₃CN**).i. Condizioni di reazione: T = 83°, **1,3-PDO**/**DPC**/**TBD** = 1:1:0.01 mol/mol, [**1,3-PDO**] = 0.1-0.4 M in **CH₃CN**, t = 2h.

Dal Grafico 3.12 si può notare come soluzioni più concentrate di quella di partenza ([**1,3-PDO**] = 0.1 M) portino a risultati peggiori per quanto riguarda la selettività verso il **TMC**, che tende a diminuire con formazione dei carbonati lineari **AOC** ed **SDC**, analogamente a quanto osservato con il **DMC** (Paragrafo 3.4.1).

In conclusione, le condizioni di reazioni ottimizzate per la reazione di transcarbonatazione tra il **DPC** e l'**1,3-PDO**, catalizzata da **TBD** (1 % mol), risultano essere quelle riportate in Tabella 3.17.

Tabella 3.16 Condizioni di reazione ottimizzate per la sintesi del **TMC** mediante reazione di transcarbonatazione tra **DPC** e **1,3-PDO** catalizzata da **TBD**.

[1,3-PDO] (M)	TBD (equiv.)	T (°C)	t (h)	DPC / 1,3-PDO (mol/mol)
0.1	0.01	83	2	1:1

Le condizioni migliori riportate in Tabella 3.17 sono state testate anche utilizzando come carbonato organico il **DEC**. I dati ottenuti sono riportati in Tabella 3.17.

Tabella 3.17 Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DEC** e **1,3-PDO** in presenza di **TBD** (1 % mol) come catalizzatore omogeneo.

Voce	t (h)	Distribuzione prodotti ^a			
		Conversione (%) ^a	Selettività TMC (%) ^a	Selettività AOC (%) ^a	Selettività SDC (%) ^a
1	1	21	3	97	0
2	2	25	3	97	0
3	4	34	3	97	0
4	6	36	3	97	0
5	24	55	2	98	0

Condizioni di reazione: T = 83°C, **1,3-PDO/DEC/TBD** = 1:1:0.01 mol/mol, **[1,3-PDO]** = 0.1 M in **CH₃CN**.
^aConversione e selettività sono state calcolate mediante analisi ¹H NMR.

Analizzando i dati riportati in Tabella 3.17 si può notare che, impiegando il **DEC**, la conversione cresce lentamente, raggiungendo il valore massimo (50 %) a t = 24 h (Voce 5, Tabella 3.17), mentre la selettività verso il **TMC** rimane stabile e molto bassa durante l'arco di tutta la reazione.

Confrontando questi dati con quelli ottenuti con le medesime condizioni sperimentali con diversi **OCs** (**DMC**, **DPC** e **DEC**) si ottiene il Grafico 3.13.

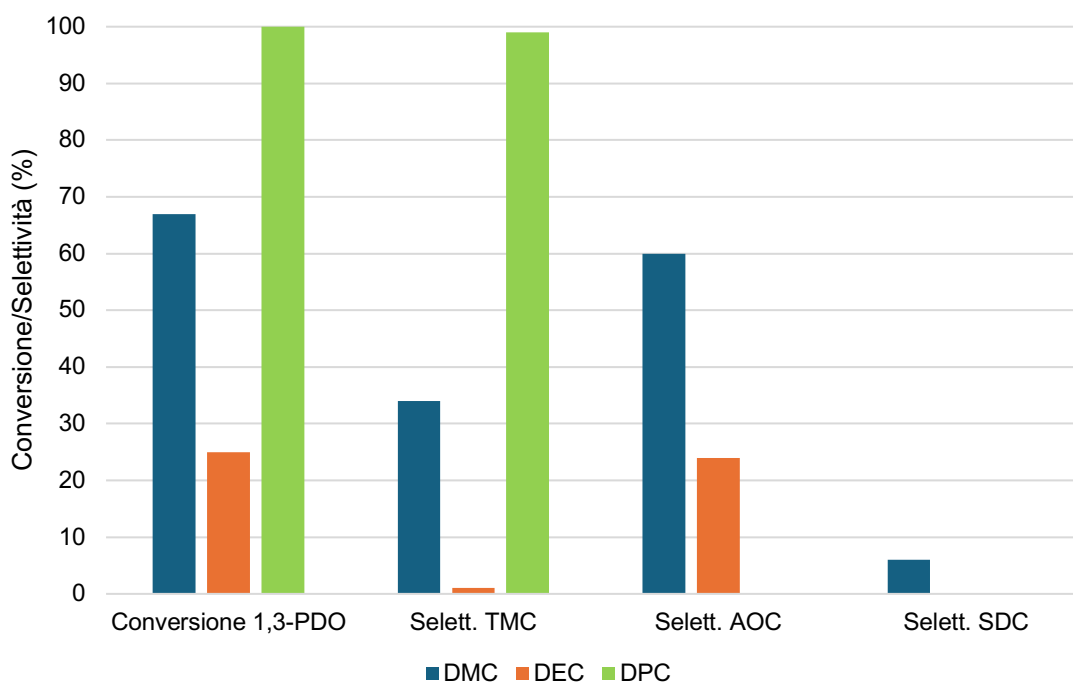


Grafico 3.13 Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da differenti **OCs** e **1,3-PDO** in presenza di **TBD** (1 % mol) come catalizzatore omogeneo. Condizioni di reazione: T = 83°C, **1,3-PDO/OC/TBD** = 1:1:0.01 mol/mol, **[1,3-PDO]** = 0.1 M in **CH₃CN**, t = 2 h.

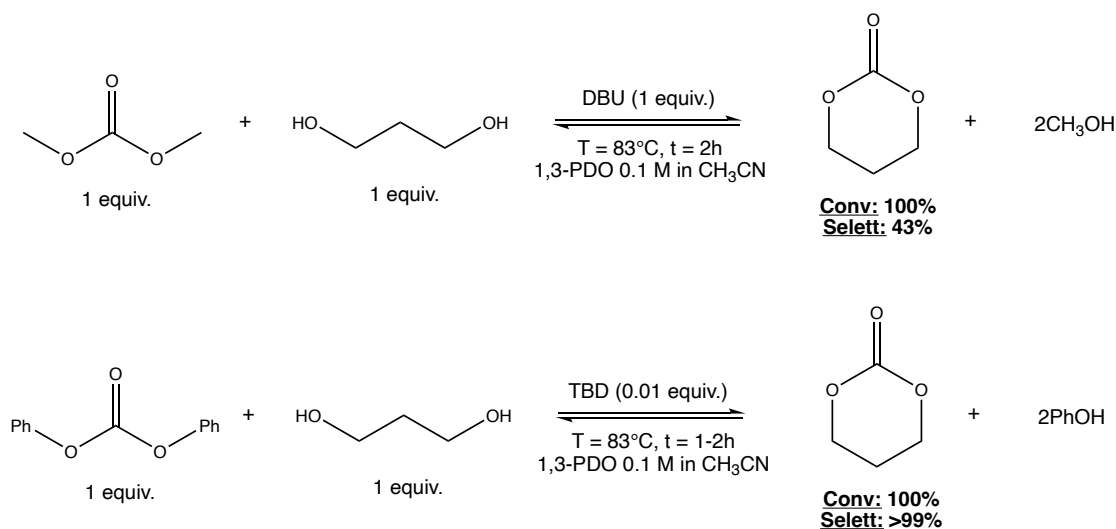
Dal Grafico 3.13 si nota come la conversione quantitativa sia raggiunta solo impiegando **DPC**, seguito dal **DMC** e dal **DEC**. Per quanto riguarda invece la selettività

verso il **TMC** è massima utilizzando come carbonato il **DPC**, mentre è bassa per il **DMC** e quasi nulla per il **DEC**.

Questi andamenti di conversione e selettività possono essere spiegati considerando che il **DMC** tra i tre carbonati confrontati è quello più reattivo, ma anche il suo gruppo uscente, il metossido è molto reattivo, essendo un nucleofilo *hard* che può dare ulteriori reazioni di transcarbonatazione, aprendo il prodotto ciclico appena formato; per quanto riguarda **DEC** e **DPC**, sono entrambi carbonati lineari simmetrici meno reattivi rispetto al **DMC**: questo spiegherebbe le scarse conversioni e selettività verso il **TMC** osservate con il **DEC**. Inoltre, i gruppi uscenti ottenuti da **DEC** e **DPC**, rispettivamente etossido e fenossido, sono nucleofili più *soft* rispetto al metossido, soprattutto il fenossido, che grazie alla delocalizzazione della carica negativa sull'anello aromatico è a tutti gli effetti il più stabilizzato tra i tre anioni nucleofili considerati: ciò spiegherebbe gli ottimi risultati ottenuti con il **DPC** rispetto al **DMC** e **DEC**.

3.7 Sintesi di COC sostituiti e con cicli superiori ai 6 termini

Le condizioni migliori ottenute con **DBU** e **TBD** (Schema 3.8) sono state applicate a differenti 1,*n*-dioli, per valutare l'estendibilità delle condizioni ottimizzate per l'**1,3-PDO**.

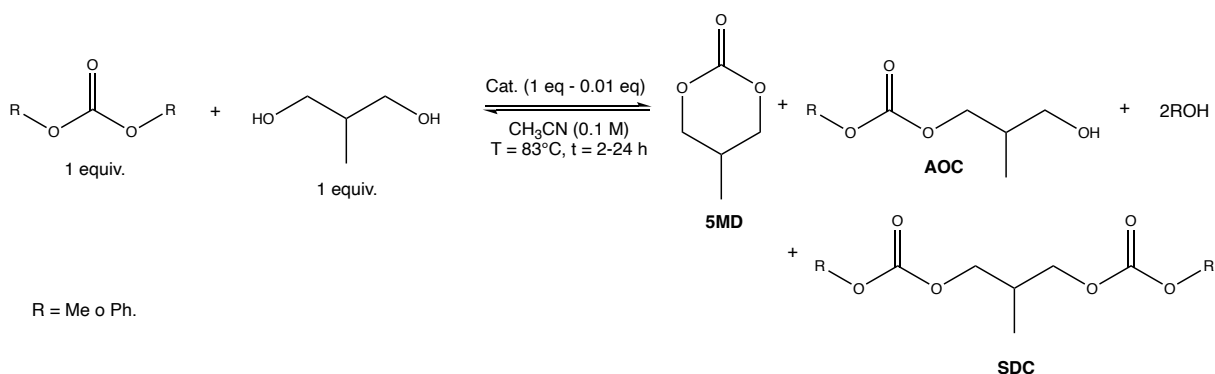


Schema 3.8 Condizioni migliori ottenute per la sintesi del **TMC** a partire dal **1,3-PDO** e da **DMC** o **DPC**, utilizzando come catalizzatore **DBU** o **TBD**.

Sono stati utilizzati quattro differenti dioli andando a variare la lunghezza della catena alchilica ed il grado di sostituzione.

Il primo diolo ad essere stato testato è il 2-Metil-1,3-propandiolo (2-Me-1,3-PDO) che, in seguito a reazione di transcarbonatazione può dare il prodotto ciclico 5-metil-1,3-diossan-2-one (**5MD**). La transcarbonatazione è stata svolta utilizzando sia il **DMC** che

il **DPC**, in presenza di **DBU** o **TBD** come catalizzatore (Schema 3.9).



Schema 3.9 Sintesi del **5MD** mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** o **DPC** e **2-Me-1,3-PDO** in presenza rispettivamente di **DBU** o **TBD**.

I dati ottenuti da queste prove sono riportati in Tabella 3.18.

Tabella 3.18 Sintesi del **5MD** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da differenti **OCs** e **2-Me-1,3-PDO** in presenza di **TBD** o **DBU** come catalizzatori omogenei: confronto tra i due differenti catalizzatori omogenei impiegati e i due differenti carbonati organici.

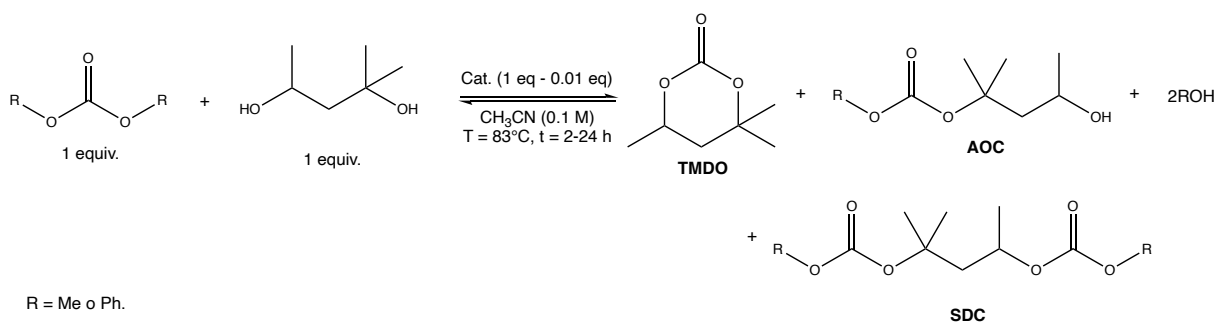
Voce	OC	Cat. (equiv.)	t (h)	Conversione (%) ^a	Distribuzione prodotti ^a			Resa (%) ^b
					5MD (%) ^a	AOC (%) ^a	SDC (%) ^a	
1	DMC	DBU (1.00)	1	28	28	0	72	n.d.
2			39	29	0	71		
3			50	8	0	92		
4	DPC	TBD (0.01)	1	62	62	0	38	39
5			2	62	65	0	35	
6			4	54	41	0	59	
7			6	63	61	0	39	
8			24	61	57	0	43	

Condizioni di reazione: T = 83°C, **2-Me-1,3-PDO/OC** = 1:1 mol/mol, [**2-Me-1,3-PDO**] = 0.1 M in **CH₃CN**.
^aConversione e selettività sono state calcolate mediante analisi ¹H NMR. ^bResa calcolata mediante analisi ¹H NMR con l'utilizzo di standard interno (mesitilene), dopo t = 2 h di reazione.

Analizzando i dati riportati in Tabella 3.18 si può notare come fino a t = 4 h la conversione del **2-Me-1,3-PDO** è pressoché simile sia per la prova con il **DMC** che con il **DPC**, mentre per quanto riguarda la selettività verso il prodotto ciclico la prova con il **DPC** da risultati nettamente migliori rispetto alla prova con il **DMC** (cfr. Voci 3 e 6, Tabella 3.18). In entrambi i casi si osserva la formazione esclusiva del bis(carbonato) come sottoprodotto.

Il secondo diolo ad essere stato testato è il 2-Metil-2,4-pentandiolo (**2-Me-2,4-PtDO**), che porta, come nel caso precedente, ad un ciclo a 6 termini sostituito, 4,4,6-trimetil-

1,3-diossan-2-one (**TMDO**) (Schema 3.10).



Schema 3.10 Sintesi del **TMDO** mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** o **DPC** e **2-Me-2,4-PtDO** in presenza rispettivamente di **DBU** o **TBD**.

I dati ottenuti sono riportati in Tabella 3.19.

Tabella 3.19 Sintesi del **TMDO** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da differenti **OCs** e **2-Me-2,4-PtDO** in presenza di **TBD** o **DBU** come catalizzatori omogenei: confronto i due differenti catalizzatori omogenei impiegati.

Voce	OC	Cat. (equiv.)	t (h)	Conversione (%) ^a	Distribuzione prodotti ^a			Resa (%) ^b
					TMDO (%)	AOC (%)	SDC (%)	
1	DMC	DBU (1.00)	1	100	11	89	0	n.d.
2			2	100	10	90	0	
3			4	100	15	85	0	
4	DPC	TBD (0.01)	1	100	72	28	0	88
5			2	100	66	34	0	
6			4	100	77	23	0	
7			6	100	79	21	0	
8			24	100	91	9	0	

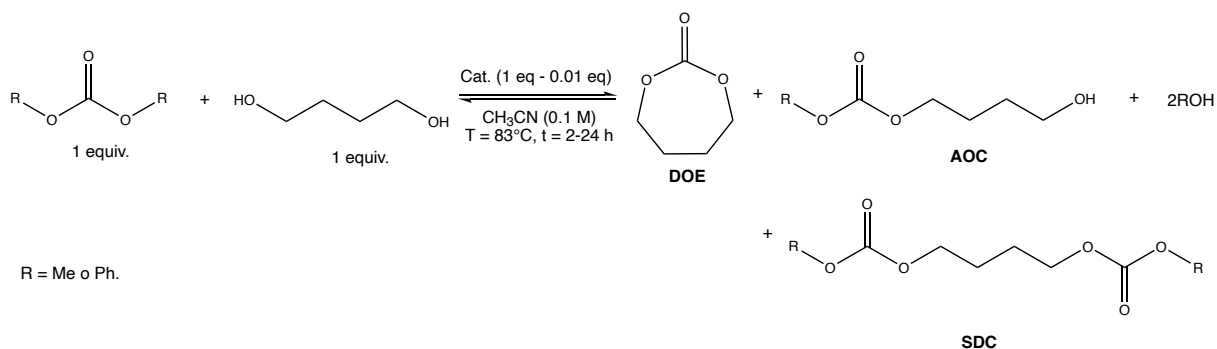
Condizioni di reazione: T = 83°C, **2-Me-2,4-PtDO/OC** = 1:1 mol/mol, [**2-Me-2,4-PtDO**] = 0.1 M in **CH₃CN**. ^aConversione e selettività sono state calcolate mediante analisi ¹H NMR. ^bResa calcolata mediante analisi ¹H NMR con l'utilizzo di standard interno (mesitilene), dopo t = 24 h di reazione

Confrontando le due prove effettuate con **DMC** e **DPC** si può notare come fino a t = 4 h si osservano conversioni del **2-Me-2,4-PtDO** confrontabili, ma la selettività verso il carbonato ciclico è molto più elevata nel caso del **DPC** (cfr. Voci 3 e 6, Tabella 3.19), fino ad essere quantitativa a t = 24 h di reazione (Voce 8, Tabella 3.19).

Successivamente, sono stati analizzati 1,*n*-dioli che portano alla formazione di cicli superiori ai 6 termini.

Il primo dei due dioli ad essere testati è stato l'1,4-butandiolo (1,4-BDO), che porta alla formazione di un carbonato ciclico a 7 termini, l'1,3-diossaepan-2-one (**DOE**) (Schema

3.11).



Schema 3.11 Sintesi del **DOE** mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** o **DPC** e **1,4-BDO** in presenza rispettivamente di **DBU** o **TBD**.

I dati ottenuti sono riportati in Tabella 3.20.

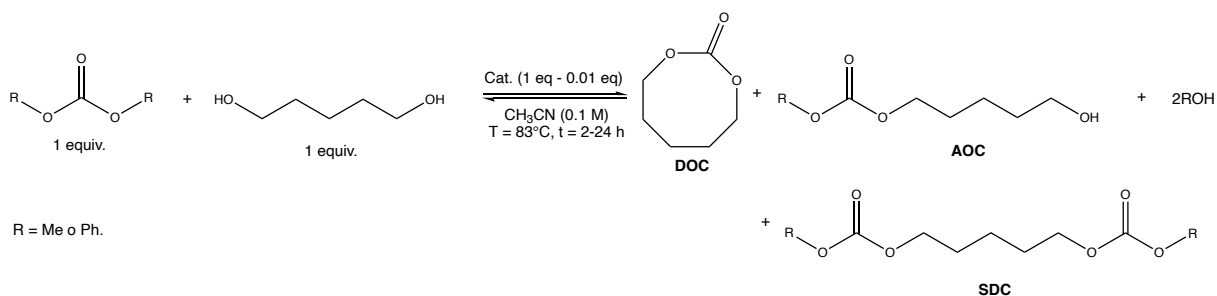
Tabella 3.20 Sintesi del **DOE** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da differenti **OCs** e **1,4-BDO** in presenza di **TBD** o **DBU** come catalizzatori omogenei: confronto i due differenti catalizzatori omogenei impiegati.

Voce	OC	Cat. (equiv.)	t (h)	Conversione (%) ^a	Distribuzione prodotti ^a		
					DOE (%)	AOC (%)	SDC (%)
1	DMC	DBU (1.00)	1	25	0	100	0
2			47	0	100	0	
3			4	44	0	100	0
4			6	74	0	100	0
5			24	100	0	100	0
6	DPC	TBD (0.01)	1	49	0	64	36
7			2	54	0	36	64
8			4	53	0	26	74
9			6	55	0	29	71
10			24	100	0	19	81

Condizioni di reazione: T = 83°C, 1,4-BDO/OC = 1:1 mol/mol, [1,4-BDO] = 0.1 M in CH₃CN.
^aConversione e selettività sono state calcolate mediante analisi ¹H NMR.

Analizzando i dati riportati in Tabella 3.20 si nota come sia per il **DMC** che per il **DPC** in tutto l'arco temporale della reazione non è stata osservata la formazione del prodotto ciclico, ma solo dei carbonati lineari sottoprodotti della reazione.

L'ultimo diolo ad essere stato testato è stato l'1,5-pentandiolo (1,5-PtDO), che porta alla formazione di un ciclo ad 8 termini, 1,3-diossocan-2-one (**DOC**) (Schema 3.12). I dati ottenuti sono riportati nella Tabella 3.21.



Schema 3.12 Sintesi del **DOC** mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DMC** o **DPC** e **1,5-PtDO** in presenza rispettivamente di **DBU** o **TBD**.

Tabella 3.21 Sintesi del **DOC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da differenti **OCs** e **1,5-PtDO** in presenza di **TBD** o **DBU** come catalizzatori omogenei: confronto i due differenti catalizzatori omogenei impiegati.

Voce	OC	Cat. (equiv.)	t (h)	Conversione (%) ^a	Distribuzione prodotti ^a		
					DOC (%)	AOC (%)	SDC (%)
1	DMC	DBU (1.00)	1	4	0	100	0
2			39	0	100	0	
3			4	30	0	100	0
4			6	25	0	100	0
5			24	91	0	100	0
6	DPC	TBD (0.01)	1	51	0	100	0
7			2	65	0	100	0
8			4	69	0	100	0
9			6	69	0	100	0
10			24	78	0	76	24

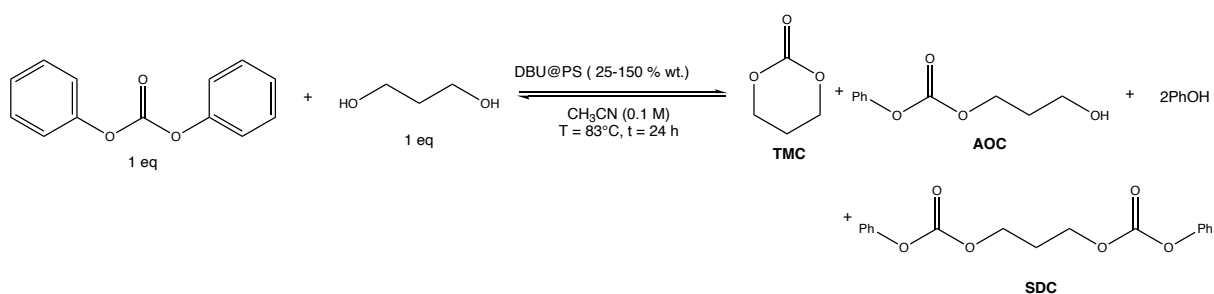
Condizioni di reazione: T = 83°C, 1,5-PtDO/OC = 1:1 mol/mol, 1,5-PtDO 0.1 M in CH₃CN. ^aConversione e selettività sono state calcolate mediante analisi ¹H NMR.

Analizzando i dati riportati in Tabella 3.21 si nota come sia per il **DMC** che per il **DPC** in tutto l'arco temporale della reazione non è stata osservata formazione del prodotto ciclico: impiegando **DMC** si è formato selettivamente solo il carbonato asimmetrico, mentre impiegando **DPC** e prolungando i tempi di reazione (t = 24 h) si osserva anche la comparsa del bis(carbonato).

3.8 Studio preliminare della sintesi del TMC utilizzando come catalizzatore DBU supportata

Tutti i catalizzatori testati fino a questo momento sono omogenei, in questo paragrafo sono riportati i risultati delle prove preliminari eseguite in presenza di un catalizzatore eterogeneo, **DBU supportata su polistirene (PS) (DBU@PS)**(Schema 3.13).

Sono state effettuate differenti prove andando con diverse quantità di catalizzatore, tutte le reazioni sono state monitorate per $t = 24$ h ed i dati sono riportati in Tabella 3.22 e nei Grafico 3.15 e 3.16.



Schema 3.13 Sintesi del **TMC** mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DPC** e **1,3-PDO** utilizzando come catalizzatore **DBU@PS**.

Tabella 3.22 Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DPC** e **1,3-PDO** in presenza di un catalizzatore eterogeneo **DBU@PS**: confronto fra le differenti quantità di catalizzatore utilizzate.

Voce	DBU@PS (% wt.)	t (h)	Conversione (%) ^a	Distribuzione prodotti ^a			Resa (%) ^b
				TMC (%) ^a	AOC (%) ^a	SDC (%) ^a	
1	25	1	10	100	0	0	99
2		2	17	100	0	0	
3		4	35	100	0	0	
4		6	45	100	0	0	
5		24	83	100	0	0	
6	50	1	17	100	0	0	n.d.
7		2	33	100	0	0	
8		4	55	88	12	0	
9		6	68	89	11	0	
10		24	93	100	0	0	
11	100	1	29	100	0	0	n.d.
12		2	45	100	0	0	
13		4	75	83	17	0	
14		6	81	85	15	0	
15		24	95	100	0	0	

16	150	1	39	75	25	0	> 99
17		2	64	73	27	0	
18		4	83	81	19	0	
19		6	88	79	21	0	
20		24	98	100	0	0	

Condizioni di reazione: T = 83°C, **1,3-PDO/DPC** = 1:1 mol/mol, [1,3-PDO] = 0.1 M in **CH₃CN**.
^aConversione e selettività sono state calcolate mediante analisi ¹H NMR. ^bResa calcolata mediante analisi ¹H NMR con standard interno (mesitilene).

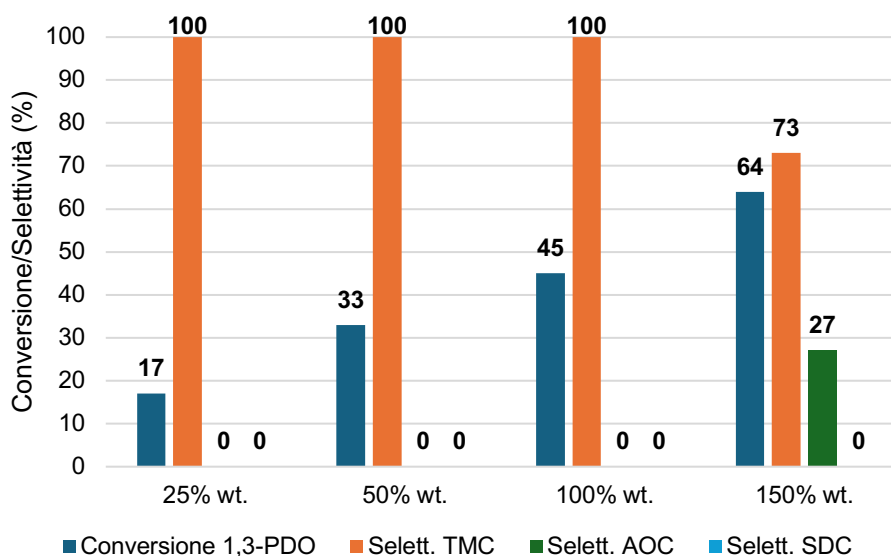


Grafico 3.14 Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DPC** e **1,3-PDO** in presenza di un catalizzatore eterogeneo, **DBU@PS**: confronto fra le diverse quantità di catalizzatore impiegate a t = 2 h.

Dal Grafico 3.15 si osserva come, in generale, la conversione del **1,3-PDO** sia proporzionale alla quantità di catalizzatore. Per quanto riguarda la selettività, nelle prime tre reazioni (**DBU@PS** = 25 - 100 % wt., *cfr.* Voci 2,7 e 12, Tabella 3.22) la selettività è totale verso il **TMC**, mentre nel caso dell'ultima reazione (**DBU@PS** = 150 % wt, *cfr.* Voce 17, Tabella 3.22), la selettività verso il **TMC** diminuisce a favore della formazione del carbonato asimmetrico, **AOC**. Questa diminuzione di selettività può essere imputabile, come spiegato precedentemente, ad un aumento di reattività dovuto alla maggiore quantità di catalizzatore presente nell'ambiente di reazione, che va a promuovere non solo la transcarbonatazione intramolecolare con formazione del **TMC**, ma anche la transcarbonatazione intermolecolare, che porta alla formazione dei carbonati lineari come sottoprodotti della reazione.

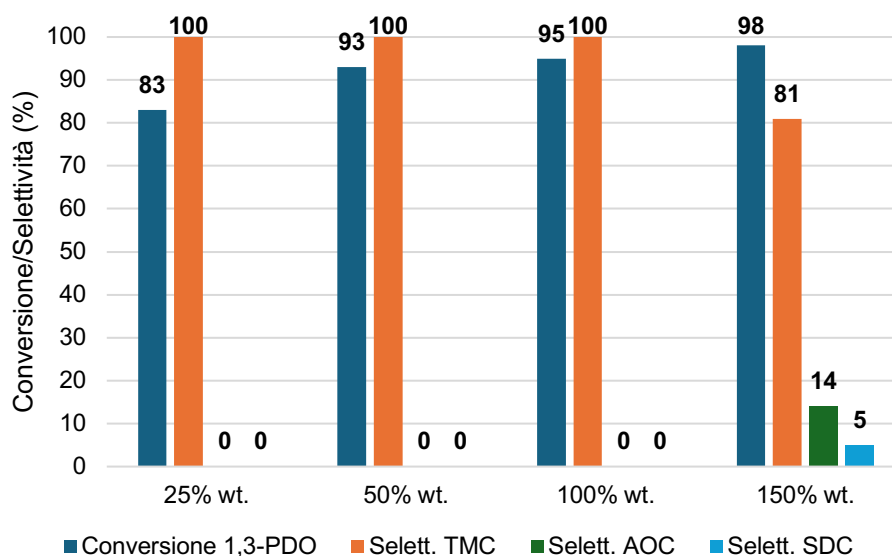


Grafico 3.15 Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DPC** e **1,3-PDO** in presenza di un catalizzatore eterogeneo, **DBU@PS**: confronto fra le diverse quantità di catalizzatore impiegate $t = 24$ h.

Osservando il Grafico 3.16 si nota come a $t = 24$ h sia la conversione del **1,3-PDO** che la selettività verso il **TMC** siano simili per le prove con **DBU@PS** = 25- 100 % wt. con selettività totale verso il **TMC**. Invece, impiegando **DBU@PS** = 150 % wt., si osserva conversione quantitativa e una selettività più bassa verso il **TMC** a favore dei sottoprodotti di transcarbonatazione intermolecolare.

3.8.1 Prove di riciclo della DBU supportata

La **DBU@PS** è un catalizzatore eterogeneo che può essere recuperato mediante filtrazione. Come quantità di catalizzatore è stato usato il 50% wt. perché è il *loading* minimo a cui si osserva selettività totale verso il **TMC**.

I dati ottenuti sono riportati in Tabella 3.23 e nei Grafici 3.17, 3.18 e 3.19.

Tabella 3.23 Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DPC** e **1,3-PDO** con **DBU@PS** (50 % wt.) come catalizzatore eterogeneo: confronto tra i diversi ricicli.

Numero riciclo	Voce	t (h)	Conversione (%) ^a	Distribuzione prodotti ^a		
				TMC (%)	AOC (%)	SDC (%)
0	1	1	17	100	0	0
	2	2	33	100	0	0
	3	4	55	88	12	0
	4	6	68	89	11	0
	5	24	93	100	0	0
1	6	1	16	100	0	0

	7	2	29	100	0	0
	8	4	51	100	0	0
	9	6	61	100	0	0
	10	24	89	81	19	0
2	11	1	14	100	0	0
	12	2	23	100	0	0
	13	4	44	88	12	0
	14	6	50	88	12	0
	15	24	87	78	22	0
3	16	1	10	100	0	0
	17	2	18	100	0	0
	18	4	35	100	0	0
	19	6	44	89	11	0
	20	24	84	79	21	0
4	21	1	8	100	0	0
	22	2	14	100	0	0
	23	4	33	76	24	0
	24	6	36	88	12	0
	25	24	79	78	22	0

Condizioni di reazione: T = 83°C, 1,3-PDO/DPC = 1:1 mol/mol, DBU@PS. = 50 % wt. rispetto all'1,3-PDO, [1,3-PDO] = 0.1 M in CH₃CN. ^aConversione e selettività sono state calcolate mediante analisi ¹H NMR.

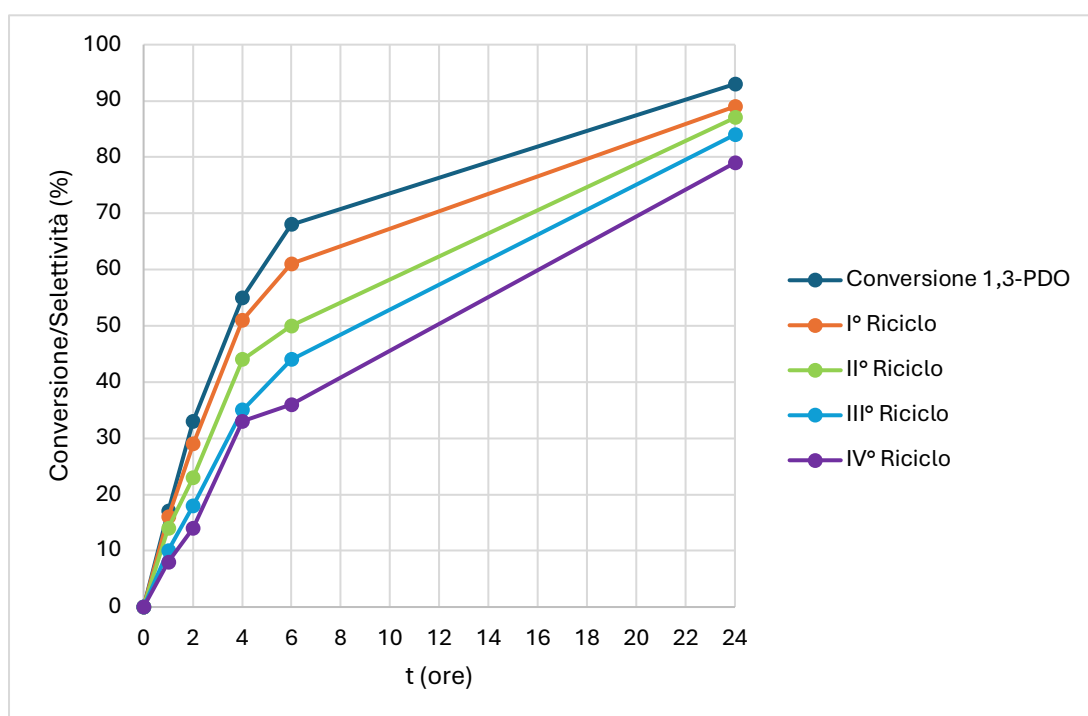


Grafico 3.16 Sintesi del TMC in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da DPC e 1,3-PDO in presenza di DBU@PS (50 % wt.) come catalizzatore eterogeneo: andamento della

conversione nelle prove di riciclo del catalizzatore eterogeneo. Condizioni di reazione: $T = 83^{\circ}\text{C}$, **1,3-PDO/DPC** = 1:1 mol/mol, **DBU@PS** = 50% wt., **[1,3-PDO]** = 0.1 M in **CH₃CN**, $t = 24\text{h}$.

Dal Grafico 3.17 si nota come all'aumentare del numero di ricicli del **DBU@PS**, la conversione del **1,3-PDO** tenda a diminuire in maniera uniforme in tutta la durata della reazione.

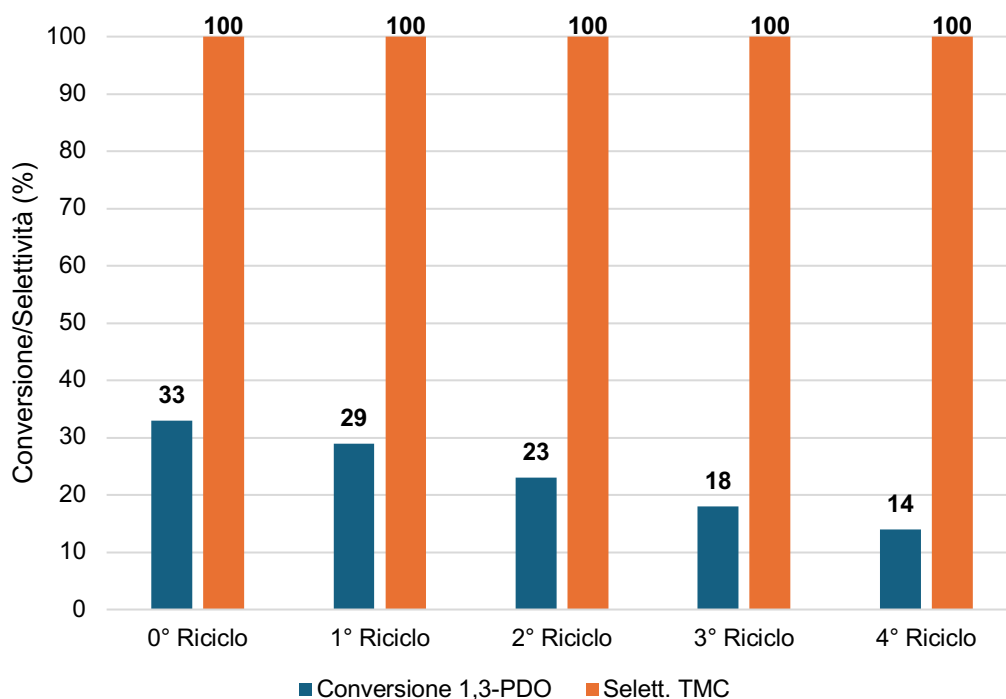


Grafico 3.17. Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DPC** e **1,3-PDO** in presenza di **DBU@PS** (50 % wt.) come catalizzatore eterogeneo: confronto di conversione e selettività verso il **TMC** per le prove di riciclo effettuate. Condizioni di reazione: $T = 83^{\circ}\text{C}$, **1,3-PDO/DPC** = 1:1 mol/mol, **DBU@PS** = 50 % wt., **[1,3-PDO]** = 0.1 M in **CH₃CN**, $t = 2\text{h}$.

Dal Grafico 3.18 per $t = 2\text{h}$, si nota come all'aumentare del numero di ricicli corrisponda una diminuzione graduale della conversione, mentre la selettività verso il **TMC** rimane quantitativa.

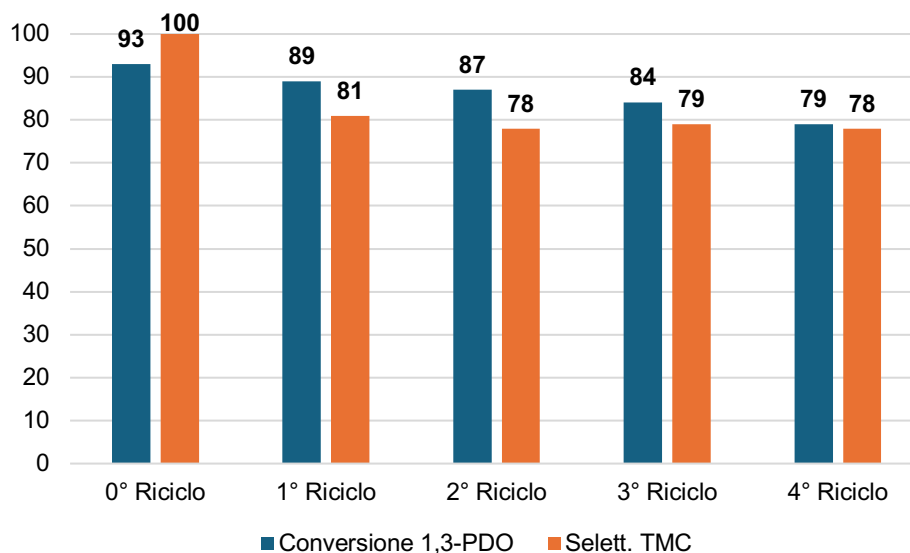


Grafico 3.18 Sintesi del **TMC** in batch mediante reazione di transcarbonatazione a partire da **DPC** e **1,3-PDO** in presenza di **DBU@PS** (50 % wt.) come catalizzatore eterogeneo: confronto conversione e selettività verso il **TMC** per le diverse prove di riciclo. Condizioni di reazione: $T = 83^{\circ}\text{C}$, **1,3-PDO/DPC** = 1:1 mol/mol, **DBU@PS** = 50 % wt., **[1,3-PDO]** = 0.1 M in **CH₃CN**, $t = 24$ h.

Un andamento analogo a quello riportato nel Grafico 3.18 per $t = 2$ h, si osserva anche nel Grafico 3.19 per un $t = 24$ h. Anche in questo caso, infatti, la conversione tende a diminuire gradualmente ad ogni riciclo, mentre la selettività verso il **TMC** diminuisce più marcatamente nei primi due ricicli, per poi assestarsi su valori 78-79 % negli ultimi due ricicli.

Sono stati testati anche gli altri due dialchilcarbonati organici già testati con i catalizzatori omogenei, il **DMC** ed il **DEC**, in presenza di **DBU@PS** (50 % wt.): in entrambi i casi, non è stata osservata conversione dei reagenti. La diminuzione dell'attività catalitica osservata per le reazioni di transcarbonatazione tra **DPC** e **1,3-PDO**, porta ad una diminuzione della conversione e della selettività verso il **TMC** causata da differenti fattori: a) perdita di catalizzatore eterogeneo durante la procedura di recupero dello stesso, con conseguente minore *loading* catalitico per le successive reazioni, verificato sperimentalmente per ciascun riciclo tramite pesata della quantità di catalizzatore recuperata e confronto con quelle inserita inizialmente, le due quantità differivano di qualche milligrammo, oppure b) modifiche chimico-fisiche alla struttura del catalizzatore o del supporto che potrebbero influire sulla sua attività catalitica (Figura 3.1).



Figura 3.1 Foto del catalizzatore eterogeneo **DBU@PS** prima dell'utilizzo (A), dopo il primo utilizzo (B) e dopo l'ultimo riciclo (C).

Dalla Figura 3.1 si può notare come il catalizzatore eterogeneo **DBU@PS** cambi visivamente già dopo il primo utilizzo: si osserva infatti una variazione di colore, via via tendente all'arancione e si nota anche un cambiamento di dimensione dei granuli che diventano sempre più fini: quest'ultima caratteristica può essere imputabile ad un'azione meccanica causata dall'agitazione magnetica a cui è sottoposta la miscela di reazione.

4 Conclusioni

5 Parte Sperimentale

5.1 Reagenti e strumenti

Nel corso di questo lavoro sperimentale sono stati utilizzati diversi reagenti e solventi commerciali, impiegati senza ulteriori purificazioni: dimetilcarbonato (**DMC**), difenilcarbonato (**DPC**), dietilcarbonato (**DEC**), dibenzilcarbonato (**Bz₂C**), 1,3-propandiolo (**1,3-PDO**), 2-Metil-1,3-propandiolo (**2-Me-1,3-PDO**), 2-Metil-2,4-pentandiolo (**2-Me-2,4-PtDO**), 1,4-butandiolo (**1,4-BDO**), 1,5-pentandiolo (**1,5-PtDO**), N-Metil piridina (**NMPy**), **TOMP-MC**, 4-dimetilamminopiridina (**DMAP**), 1,4-diazabicyclo [2.2.2]ottano (**DABCO**), 1,5-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (**DBU**), 1,5,7-

triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (**TBD**), **DBU@PS**, acetonitrile (**CH₃CN**), ciclopentil metil etere (**CPME**), tetraidrofurano (**THF**), toluene, 2-metiltetraidrofurano (**2-MeTHF**), 1,4-diossano, cloroformio, dietil etere (**Et₂O**), etilacetato (**EtOAc**), etere di petrolio (**EP**), cloroformio deuterato (**CDCl₃**).

Per la caratterizzazione dei prodotti sono state utilizzate le seguenti tecniche:

- Gli spettri ¹H e ¹³C sono stati registrati con uno spettrometro Bruker Avance 400, operante a 400 MHz e 100 MHz, rispettivamente. Le analisi sono state eseguite disciogliendo i campioni in un opportuno solvente deuterato (**CDCl₃**). Gli spettri sono stati calibrati sul segnale residuo del solvente.

5.2 Setup sperimentale delle metodologie utilizzate

Le metodologie utilizzate sono il metodo **RDA** (*Reactive Distillation Apparatus*), il metodo **RVA** (*Reactive Vapour Adsorption*) ed il metodo classico.

Per quanto riguarda il metodo **RDA** il setup sperimentale (Figura 5.1 A) è composto da un pallone in vetro a due colli munito di un setto in gomma, da un condensatore il cui liquido interno è riscaldato ad una temperatura di $T = 56^{\circ}\text{C}$, attraverso un apposito termostato a circolazione forzata. Al di sopra di questo condensatore è posto un apparato di distillazione costituito da un condensatore ad acqua e di un pallone di raccolta del distillato.

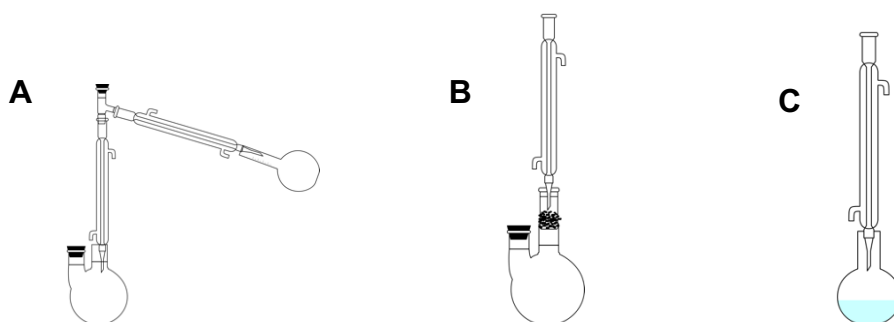


Figura 5.1 Setup sperimentale dei metodi utilizzati in questo lavoro di tesi: (A) RDA, (B) RVA e (C) Classico.

Il setup sperimentale del metodo **RVA** (Figura 5.1 B) prevede invece un pallone in

vetro a due colli dotato di un setto in gomma, munito di un raccordo provvisto di setto in vetro al cui interno sono inseriti i setacci molecolari di dimensioni pari a 4 Å, al di sopra del quale è posto un condensatore ad acqua.

Infine, il setup sperimentale del metodo classico (Figura 5.1 C) prevede sempre l'utilizzo di un pallone a due colli munito di un condensatore ad acqua.

5.3 Procedura per la sintesi del TMC con i metodi in batch (RDA, RVA e Classico)

Si inseriscono in un pallone in vetro a due colli da 50 mL, munito di ancoretta magnetica, 30 mL di **CH₃CN**, 0.23 mL (2.89 mmol) di **DMC** e 0.44 mL (2.89 mmol) di **DBU**.

In un porta campione si inseriscono 0.21 mL (2.89 mmol) di **1,3-PDO** e 1 mL circa di **CH₃CN**, si agita il tutto per omogenizzare la soluzione.

Si immerge il pallone a due colli nel bagno ad olio preriscaldato alla temperatura di reazione e si avvia l'agitazione magnetica; con una pipetta Pasteur si preleva la soluzione di **1,3-PDO** in **CH₃CN** e la si fa gocciolare nella soluzione di reazione contenuta nel pallone a due colli.

Uno dei due colli del pallone è provvisto di tappo in gomma attraverso il quale ad intervalli di tempo regolari sono prelevati, con l'ausilio di una pipetta Pasteur, dei campioni della miscela di reazione. Le soluzioni prelevate vengono inserite in un pallone da 10 mL e portate a secco tramite rotavapor; infine, la soluzione portata a secco viene diluita con **CDCl₃** per analizzarla tramite analisi ¹H NMR.

L'altro collo del pallone è invece provvisto della vetreria necessaria per il processo RVA, RDA o metodo classico, descritti nel paragrafo 5.2.

Tramite lo spettro ¹H NMR sono state calcolate la resa e la selettività verso tutti i tre possibili prodotti che si possono ottenere.

La medesima procedura sopra descritta è stata applicata anche alla sintesi del **TMC** a partire dagli altri **OC** (**DEC**, **DPC** e **Bz₂C**) e anche per le sintesi dei COC superiori ai 6 termini (**DOE** e **DOC**) e cicli a 6 termini sostituiti (**5MD** e **TMDO**).

5.4 Procedura per la sintesi del TMC utilizzando la DBU@PS come catalizzatore

Si inseriscono in un pallone in vetro a due colli da 50 mL, munito di ancoretta

magnetica, 30 mL di **CH₃CN**, 0.62 g (2.89 mmol) di **DPC** e 0.10 g (0.2 mmol) di **DBU@PS**.

In un porta campione si inseriscono 0.21 mL (2.89 mmol) di **1,3-PDO** e 1 mL circa di **CH₃CN**, si agita il tutto per omogenizzare la soluzione.

Si immerge il pallone a due colli nel bagno ad olio preriscaldato alla temperatura di reazione e si avvia l'agitazione magnetica; con una pipetta Pasteur si preleva la soluzione di **1,3-PDO** in **CH₃CN** e la si fa gocciolare nella soluzione di reazione contenuta nel pallone a due colli.

Uno dei due colli del pallone è provvisto di tappo in gomma attraverso il quale ad intervalli di tempo regolari sono prelevati, con l'ausilio di una pipetta Pasteur, dei campioni della miscela di reazione, previa interruzione dell'agitazione magnetica per evitare di prelevare insieme alla miscela anche parte del catalizzatore. Le soluzioni prelevate vengono inserite in un pallone da 10 mL e portate a secco tramite rotavapor; infine, la soluzione portata a secco viene diluita con **CDCl₃** per analizzarla tramite analisi ¹H NMR.

Nell'altro collo del pallone è posto un condensatore ad acqua.

Per ogni prelievo si è ottenuto uno spettro NMR da cui tramite il valore degli integrali dei segnali di interesse si calcolavano le conversioni e le selettività. Un 'esempio di spettro ¹H NMR è riportato in Figura 5.2.

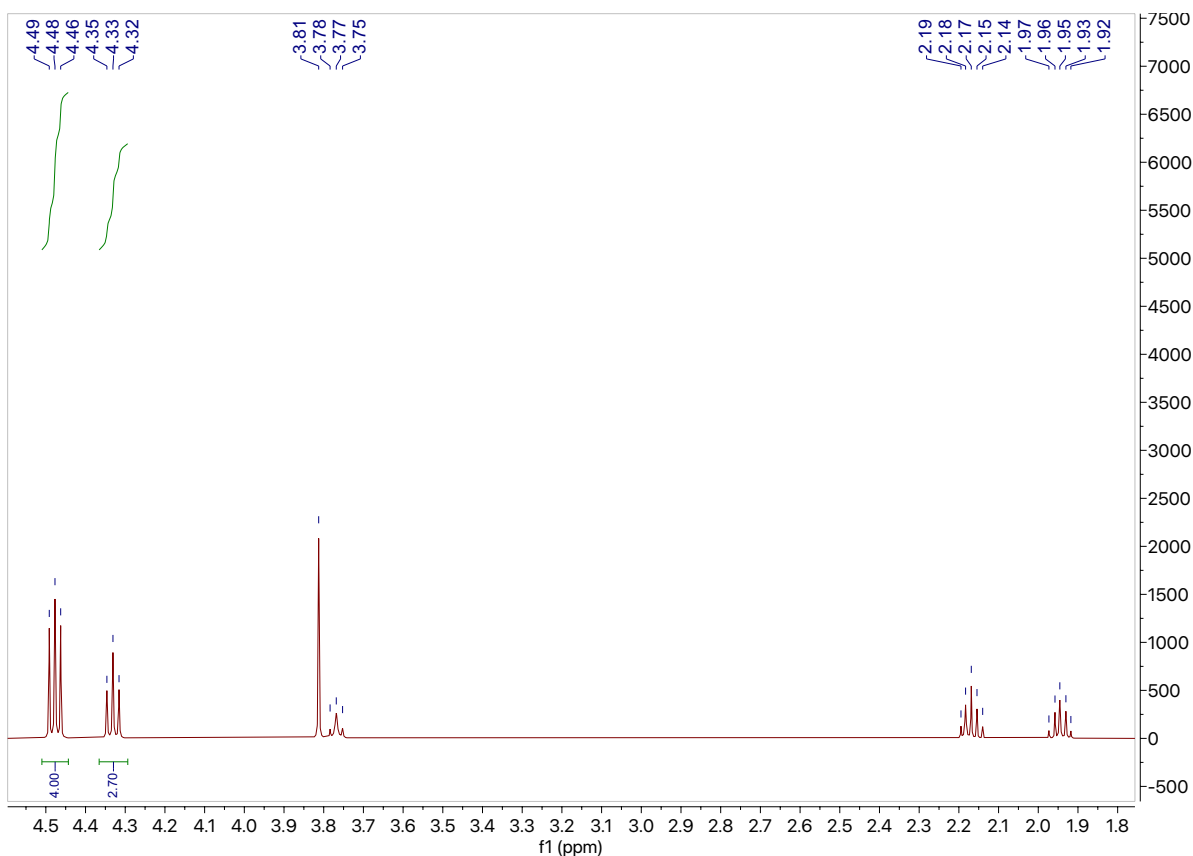


Figura 5.2 Spettro ^1H NMR della reazione tra **DMC** e **1,3-PDO** catalizzata dalla **DBU** (1 equiv.).

Per calcolare la conversione e le selettività si procede come segue:

Si vanno a considerare i valori degli integrali dei picchi caratteristici dei prodotti che si ottengono dalla reazione. In questo caso i picchi caratteristici sono quello a 4.48 ppm (t, 4H) per il TMC e quello a 4.33 ppm (t, 2H), si vanno a normalizzare gli integrali dividendo quello del TMC per 2.

Una volta fatto ciò per calcolare la selettività verso il TMC si fa il seguente calcolo:

$$Selett (\%)_{TMC} = \left(\frac{2.00}{2.00 + 2.70} \right) \times 100 = 43\%$$

In modo analogo si procede per la selettività verso gli altri sottoprodotti e per la conversione, nel caso in cui si osservi anche il segnale del diolo.

Altri spettri esemplificativi sono riportati in appendice.

5.5 Procedure di isolamento del prodotto

Per provare ad isolare il prodotto sono state testate differenti metodologie che saranno di seguito descritte e commentate.

1. **Colonna cromatografica.** Una colonna cromatografica è un dispositivo utilizzato nella cromatografia, una tecnica analitica per separare e analizzare miscele di sostanze chimiche. La colonna è generalmente riempita con un materiale adsorbente, chiamato fase stazionaria, che solitamente è silice o allumina, e il campione da analizzare viene fatto passare attraverso di essa insieme a un fluido chiamato fase mobile, di solito una miscela di due o più solventi. Durante il passaggio, le diverse componenti del campione interagiscono in modo diverso con la fase stazionaria, causando la loro separazione in base alle proprietà chimiche e fisiche. Questo processo permette di isolare e identificare le varie sostanze presenti nel campione. Per separare il prodotto sono state testate diverse colonne cromatografiche con diversa fase mobile e fase stazionaria:

- Fase mobile → è stato utilizzato un gradiente:
 - 5:5 (EP:EtOAc)
 - 3:7 (EP:EtOAc)
 - 1:9 (EP:EtOAc)

Fase stazionaria → Silice

Tramite questa colonna è stato possibile isolare il SDC, il quale è stato caratterizzato mediante analisi NMR.

^1H NMR (400 MHz, CD_3OH , 298 K) δ (ppm) = 4.24 ppm (t, 4H), 3.78 (s, 6H), 2.05 (q, 2H).

- Fase mobile → è stato utilizzato un gradiente:
 - Et_2O
 - 8:2 (Et_2O :EtOAc)
 - 5:5 (Et_2O :EtOAc)

Fase Stazionaria → Allumina neutra

Da questa colonna non è uscito niente, ciò può essere dovuto a diversi fattori, tra cui un errato caricamento della miscela di reazione o una fase stazionaria che va ad interagire troppo fortemente con i composti presente nel grezzo di reazione.

- Fase mobile → 3:7 (EP:EtOAc)

Fase stazionaria → Allumina neutra

Il caricamento è stato fatto tramite pappetta di allumina.

Da questa colonna è uscito solo fenolo, ma nessuno dei reagenti che erano presenti nel grezzo di reazione.

- Fase mobile → 2:8 (EP:EtOAc)

Fase stazionaria → allumina neutra disattivata (Grado #3)

L'allumina è stata disattivata seguendo la procedura del produttore, aggiungendo una quantità di acqua nota in base al peso di allumina e al grado di disattivazione che si vuole avere. In questo caso è stato scelto un grado di disattivazione intermedio.

La scelta di disattivare l'allumina è conseguenza di tutte le colonne precedenti in cui usciva solo il fenolo o niente, andando a disattivare l'allumina si va a limitare la sua capacità di interazione con le molecole del grezzo di reazione.

Da questa colonna è uscito fenolo.

- Fase mobile → 2:8 (EP:EtOAc)

Fase stazionaria → allumina neutra disattivata (Grado #5)

Come ultima prova cromatografica si è deciso di disattivare completamente l'allumina, ma anche in questo caso con nessun risultato.

2. **Estrazione con solvente.** Per le prove in cui a fine reazione nel grezzo di reazione si avevano solo il **TMC** ed il fenolo, per cercare di eliminare il fenolo ed avere quindi il **TMC** pulito si è provato a fare un'estrazione con solvente. Questa consiste nell'aggiungere alla miscela di reazione un solvente non miscibile con il solvente di reazione, in questo caso dopo diversi tentativi, la salamoia è stato l'unico solvente a non miscelarsi con l'acetonitrile. Per eliminare il fenolo, che è un acido, è stata gocciolata nella soluzione di reazione una soluzione di salamoia con K_2CO_3 . Tramite cartina torna sole è stato verificato il pH della soluzione iniziale, che è risultato essere circa 3 e si è verificato il pH dopo ogni aggiunta di soluzione basica, fino al raggiungimento della neutralità della soluzione.

Tramite pipetta Pasteur le due fasi sono state separate, portate a secco ed analizzate all'NMR. Anche in questo caso non si è riusciti ad ottenere il **TMC** pulito.

Dopo aver provato diverse tecniche per riuscire a sperare il prodotto dai sottoprodotti

senza però alcun risultato, per avere un riferimento pulito del **TMC** è stata provata la TLC preparativa.

La TLC preparativa (Cromatografia su Strato Sottile Preparativa) è una tecnica utilizzata per separare e isolare quantità maggiori di composti chimici da una miscela. Funziona come la TLC analitica, ma su una scala più ampia. In questa tecnica, il campione viene applicato su una lastra ricoperta da uno strato sottile di materiale adsorbente (come la silice o l'allumina), e poi viene sviluppato con un solvente. I vari composti del campione si separano lungo la lastra. Successivamente, le singole bande di sostanze separate vengono raschiate via dalla lastra e recuperate.

In questo caso è stata utilizzata una TLC di silice e come miscela eluente una miscela 2:8 (EP:EtOAc).

Una volta eluita tutta la TLC questa è stata osservata all'UV per identificare la zona in cui vi era il fenolo, poi sulla base di una TLC classica fatta in precedenza e sviluppata con una soluzione di permanganato di potassio, si sono individuate le zone in cui si potevano trovare gli altri componenti del grezzo di soluzione.

Le varie zone sono state grattate e la silice ottenuta è stata filtrata e lavata con acetonitrile per solubilizzare i differenti composti presenti.

Si sono ottenute due differenti fasi, queste sono state analizzate all'NMR che ha confermato l'isolamento del TMC.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_3OH , 298 K) δ (ppm) = 4.46 ppm (t, 4H), 2.14 ppm (q, 2H).

5.6 Procedura per il calcolo della resa tramite standard interno

Per il calcolo della resa è stata utilizzata la tecnica dello standard interno. Al termine della reazione, la miscela di reazione è stata raffreddata e si è successivamente inserito all'interno una quantità nota di standard (mesitilene). Il tutto è stato miscelato tramite agitazione magnetica per omogenizzare la soluzione; successivamente tramite una pipetta Pasteur si è prelevato un'aliquota della miscela di reazione e si è proceduto alla preparazione del tubo NMR, utilizzando come solvente il **CDCl_3** .

Dall'analisi $^1\text{H NMR}$ si ottiene lo spettro di Figura 5.3.

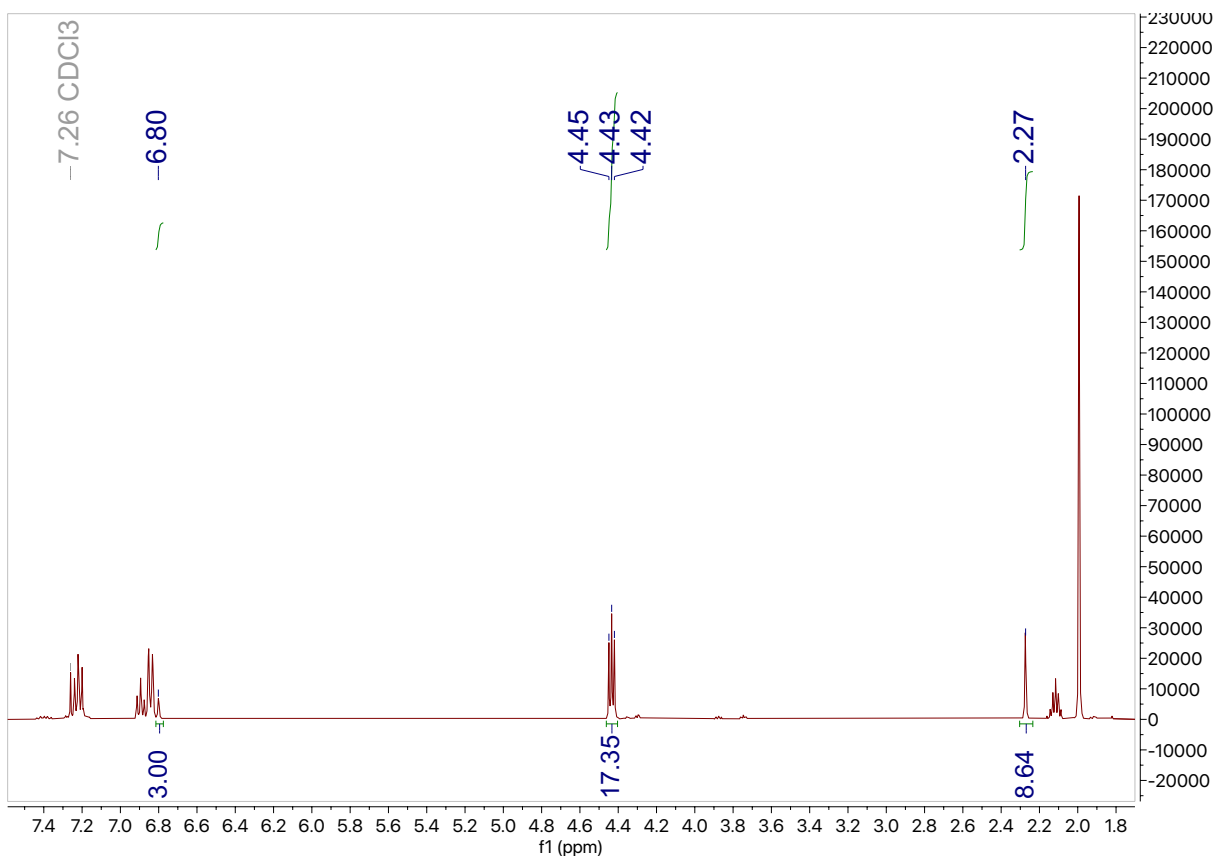


Figura 5.3 Esempio di spettro ^1H NMR che si ottiene dall'analisi della miscela di reazione in presenza dello standard interno.

Dalla Figura 5.3 si notano tre gruppi di segnali importanti, il segnale a 6.80 ppm, è un singoletto e rappresenta i protoni aromatici del mesitilene, il segnale a 2.27 ppm è anch'esso un singoletto e rappresenta i 9 protoni relativi ai tre gruppi CH_3 del mesitilene, infine, il segnale a 4.43 ppm rappresenta i due CH_2 del **TMC**.

Per calcolare la resa di **TMC** ottenuto si procede come segue:

- si considerano i grammi di mesitilene inseriti all'interno della miscela di reazione
 $g_{MES} = 0.068\text{g}$
- Dai grammi considerando il peso molecolare del mesitilene ($\text{PM} = 120.19\text{ g/mol}$) si ricavano le mol inserite:

$$\text{mol}_{MES} = g_{MES} / \text{PM}_{MES} = \frac{0.075\text{ g}}{120.19\text{ g/mol}} = 5.6 \times 10^{-4}\text{ mol} = 0.62\text{ mmol}$$

- Una volta calcolate le moli di mesitilene inserite si va a considerare il valore dell'integrale relativo al **TMC**, essendo che questo segnale è relativo a 4 protoni lo si normalizza ad 1 dividendo il valore dell'integrale per 4:

$$\frac{17.35}{4} = 4.3$$

4.3 rappresenta il valore dell'integrale di un singolo protone.

- Una volta calcolato quanto vale l'integrale per un singolo protone del **TMC**, il valore di questo integrale lo si moltiplica per le mmol di mesitilene e si trovano le mmol di **TMC** finali presenti nella soluzione:

$$mmol_{TMC} = 0.62 \text{ mmol} \times 4.3 = 2.67 \text{ mmol}$$

- Adesso avendo le mmol finali di **TMC**, queste si confrontano con le mmol inizialmente inserite di diolo. Facendo il rapporto tra le mmol finali di TMC e quelle iniziali di diolo (2.89 mmol) e moltiplicando tutto per 100 si ottiene la resa finale di **TMC**:

$$Resa (\%)_{TMC} = \left(\frac{2.67 \text{ mmol}}{2.89 \text{ mmol}} \right) \times 100 = 92\%$$

Si procede allo stesso modo anche per tutte le altre reazioni per le quali è stata calcolata la resa, gli spettri relativi alle altre reazioni sono riportati in appendice.

APPENDICE

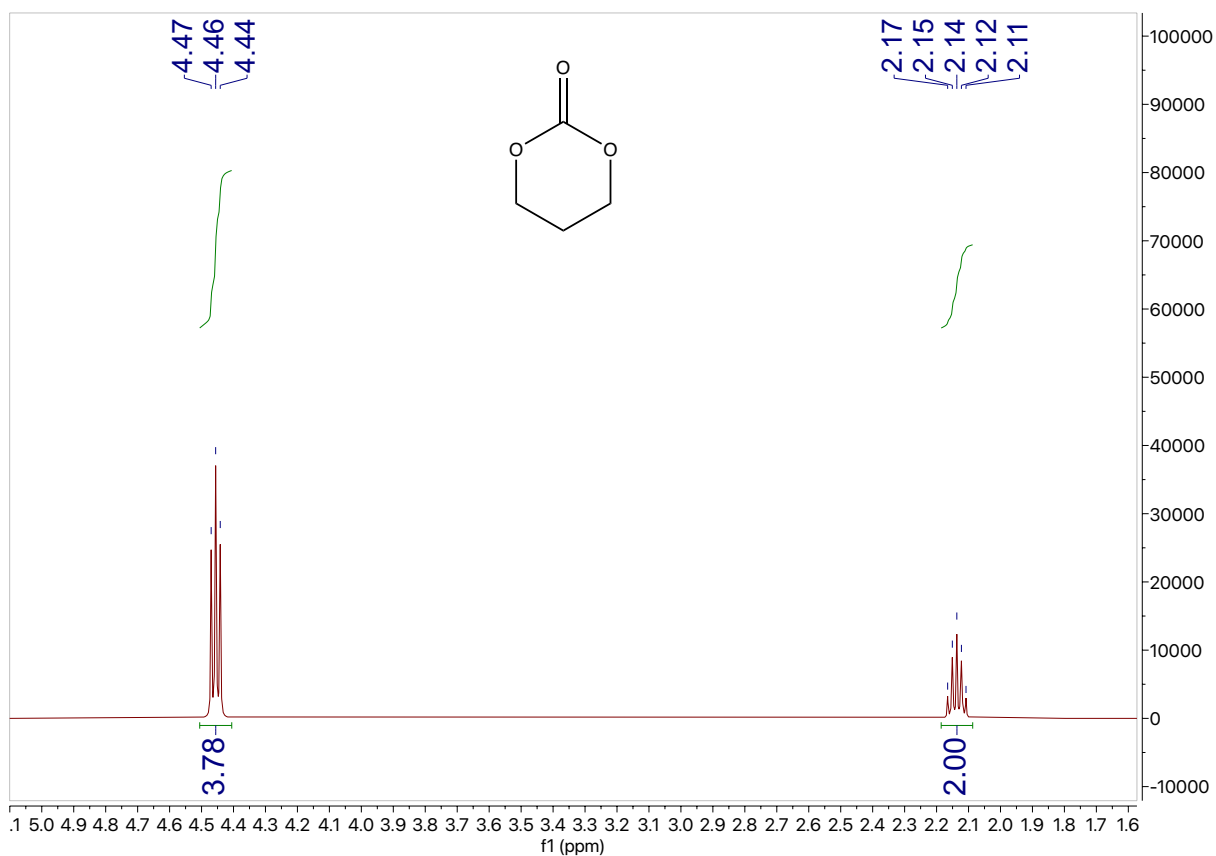


Figure A.1 Spettro ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) del TMC.

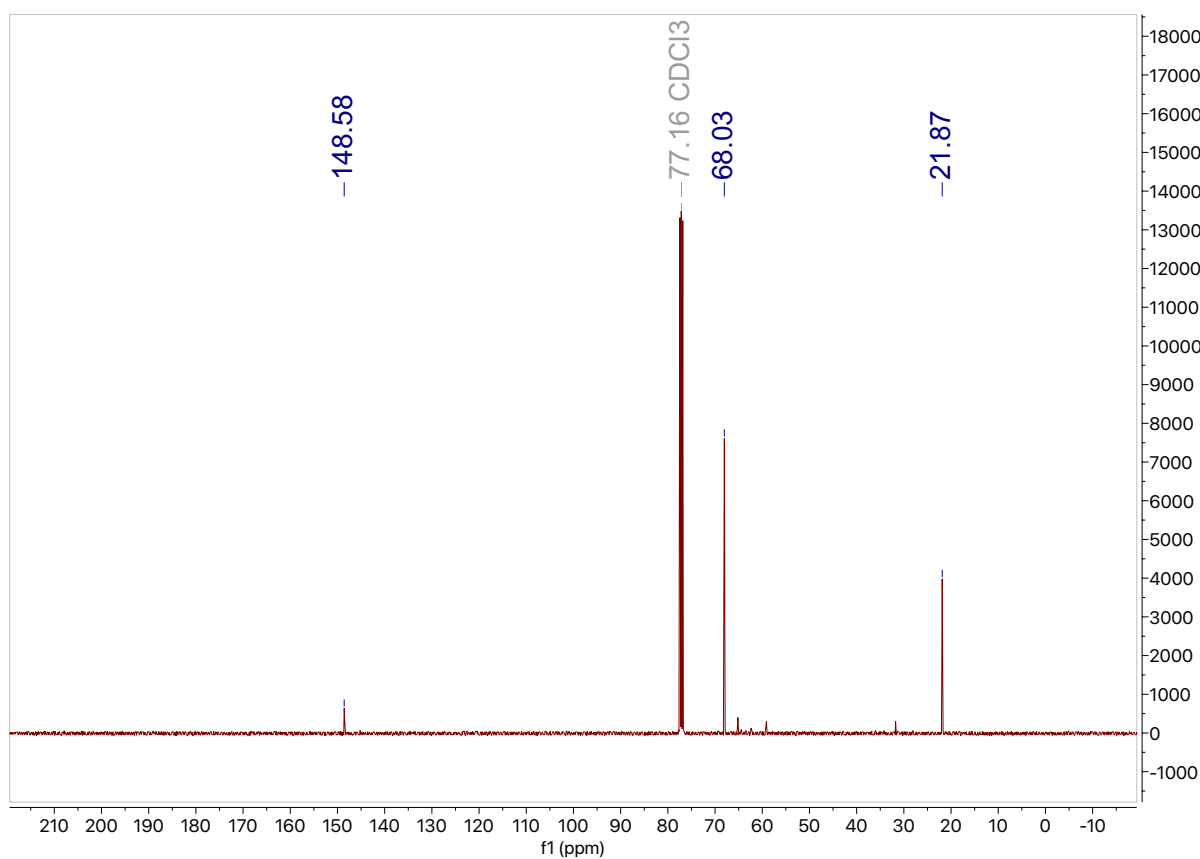


Figure A.2 Spettro ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) del TMC.

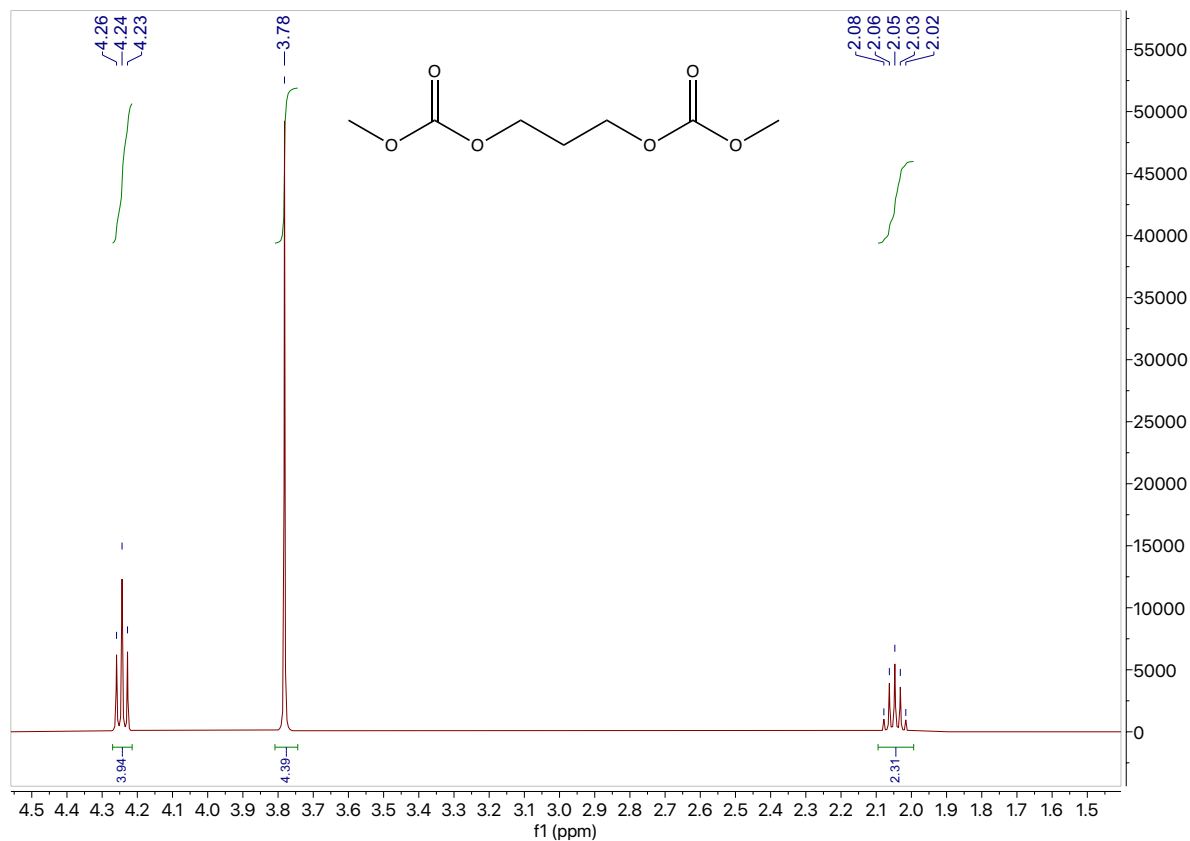


Figura A.3 Spettro ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) del SDC.

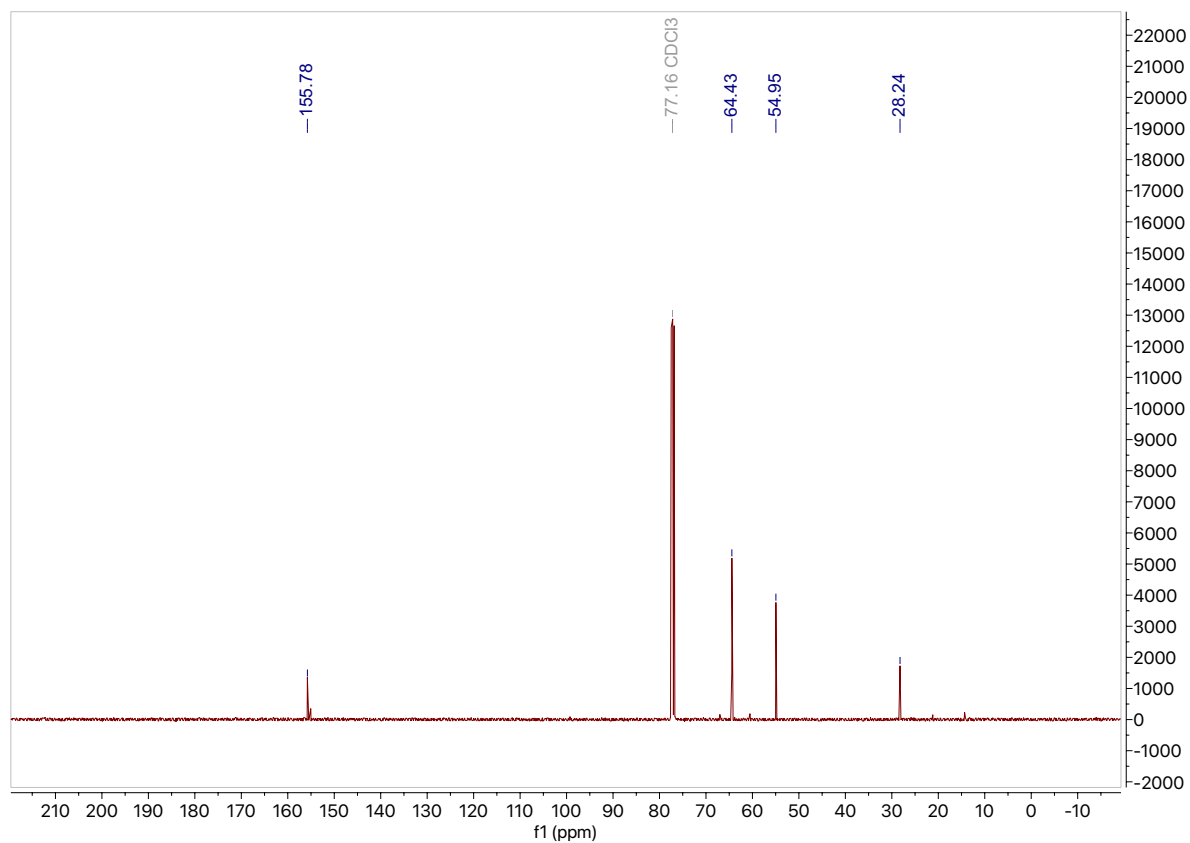


Figura A.4 Spettro ^{13}C NMR (400MHz, CDCl_3 , 298 K) del SDC.

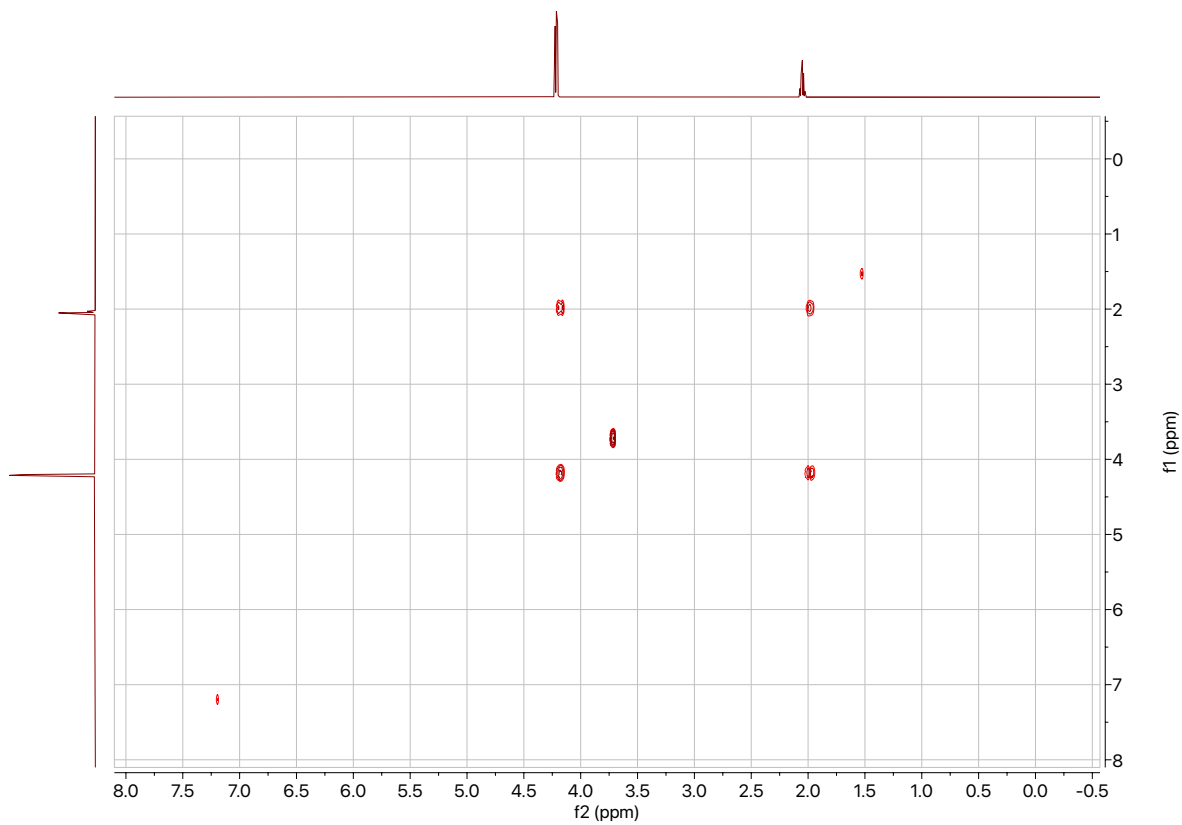


Figura A.5 Spettro COSY (400 MHz, CDCl₃, 298 K) del SDC.

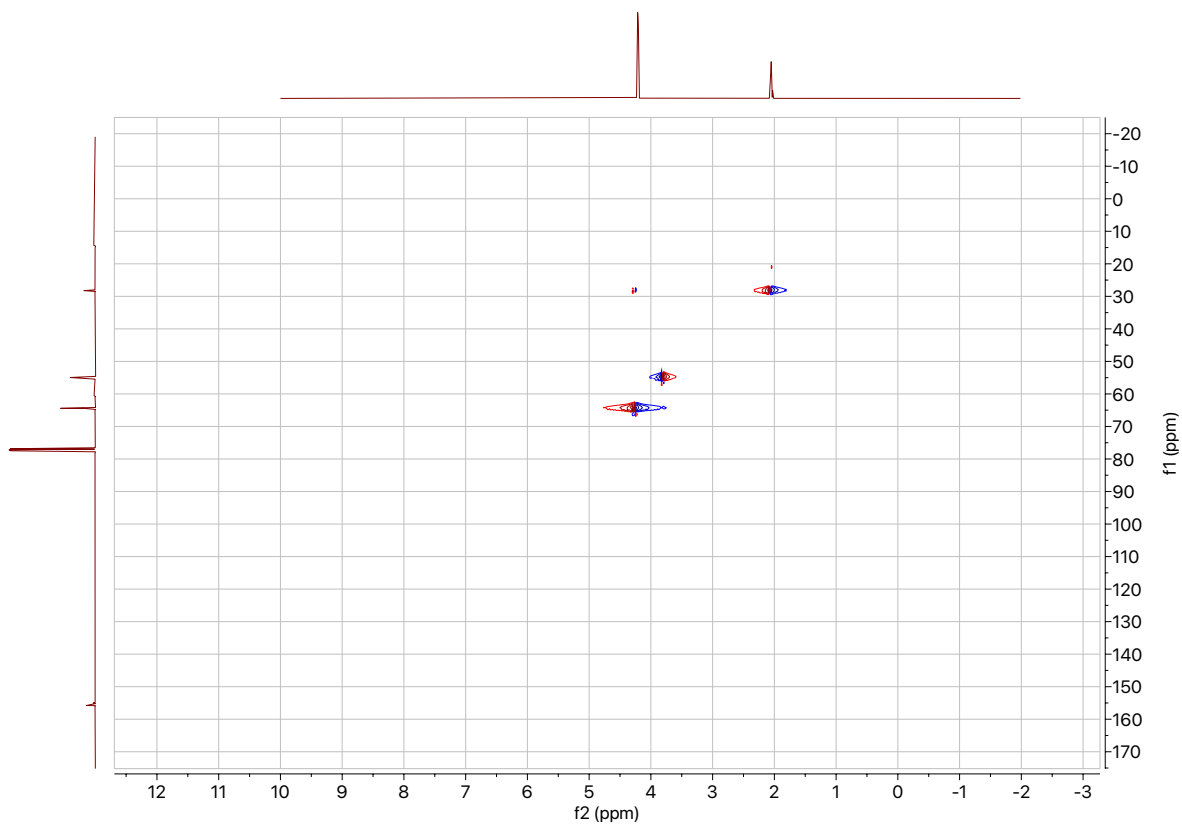


Figura A.6 Spettro HSQC (400 MHz, CDCl₃, 298 K) del SDC.

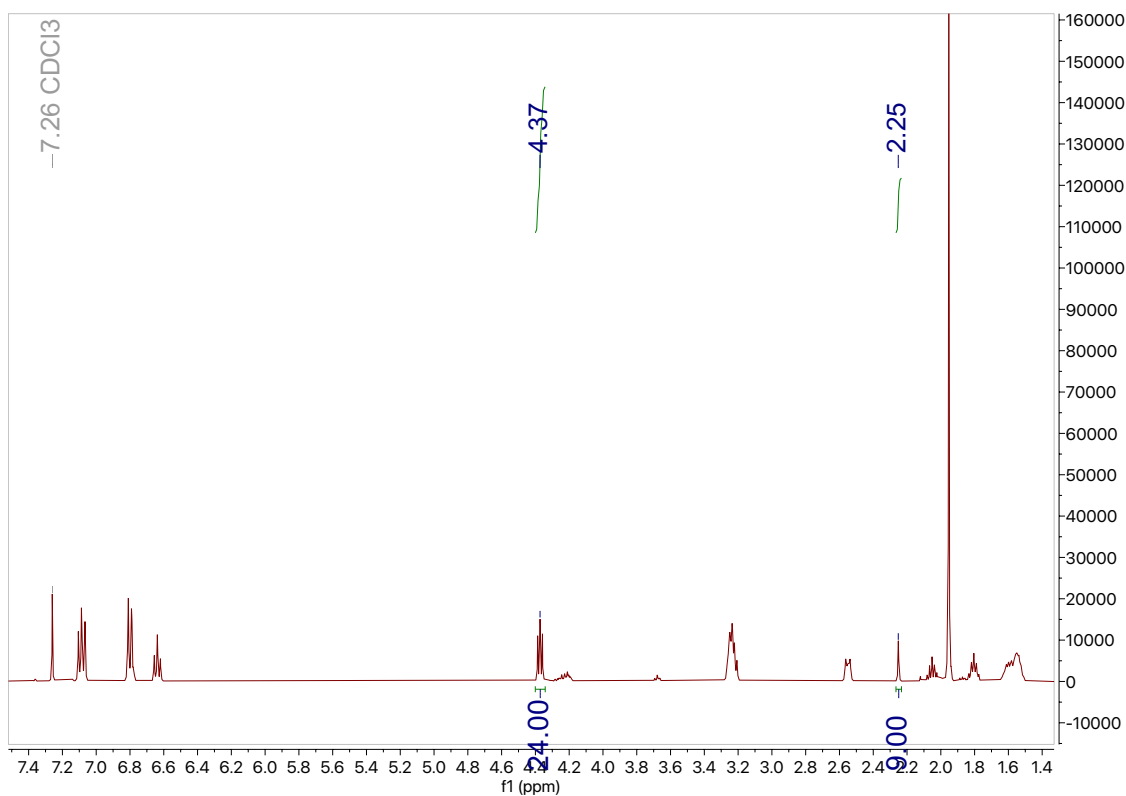


Figura A.7 Spettro ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) della reazione tra il **DPC** e l'**1,3-PDO** catalizzata dalla **DBU**.

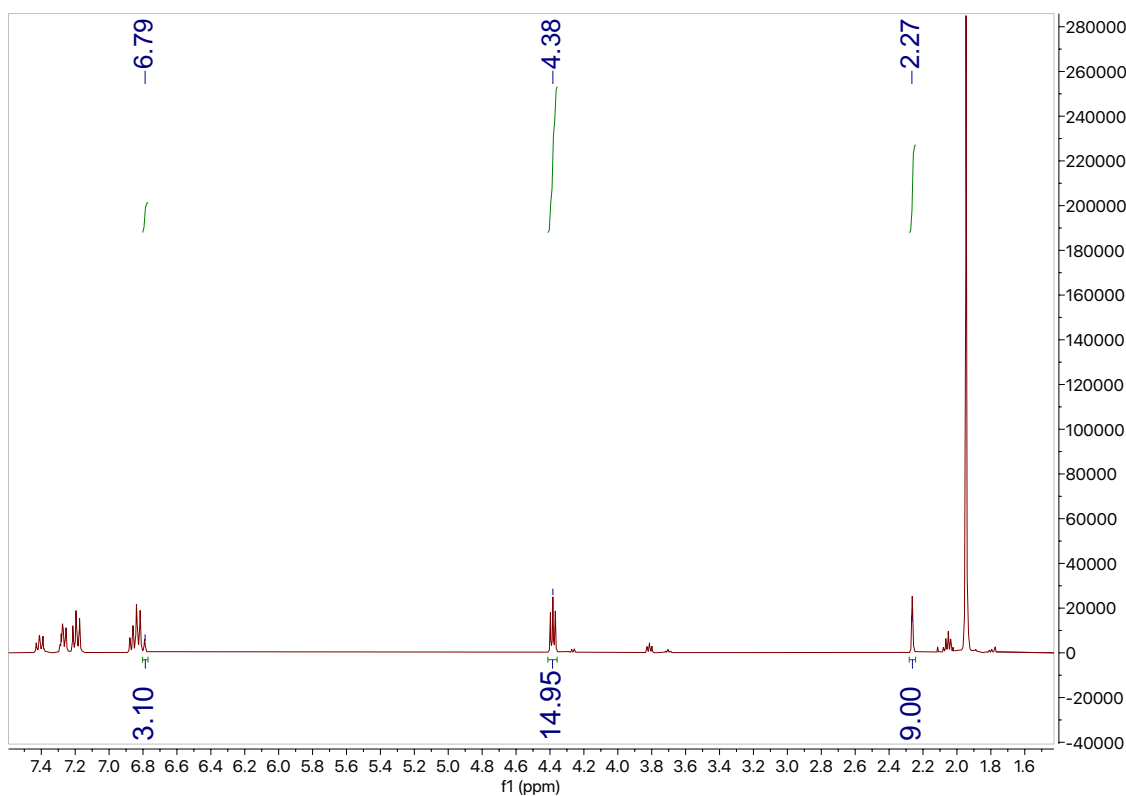


Figura A.8 Spettro ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) della reazione tra il **DPC** e l'**1,3-PDO** catalizzata dalla **DBU@PS**.

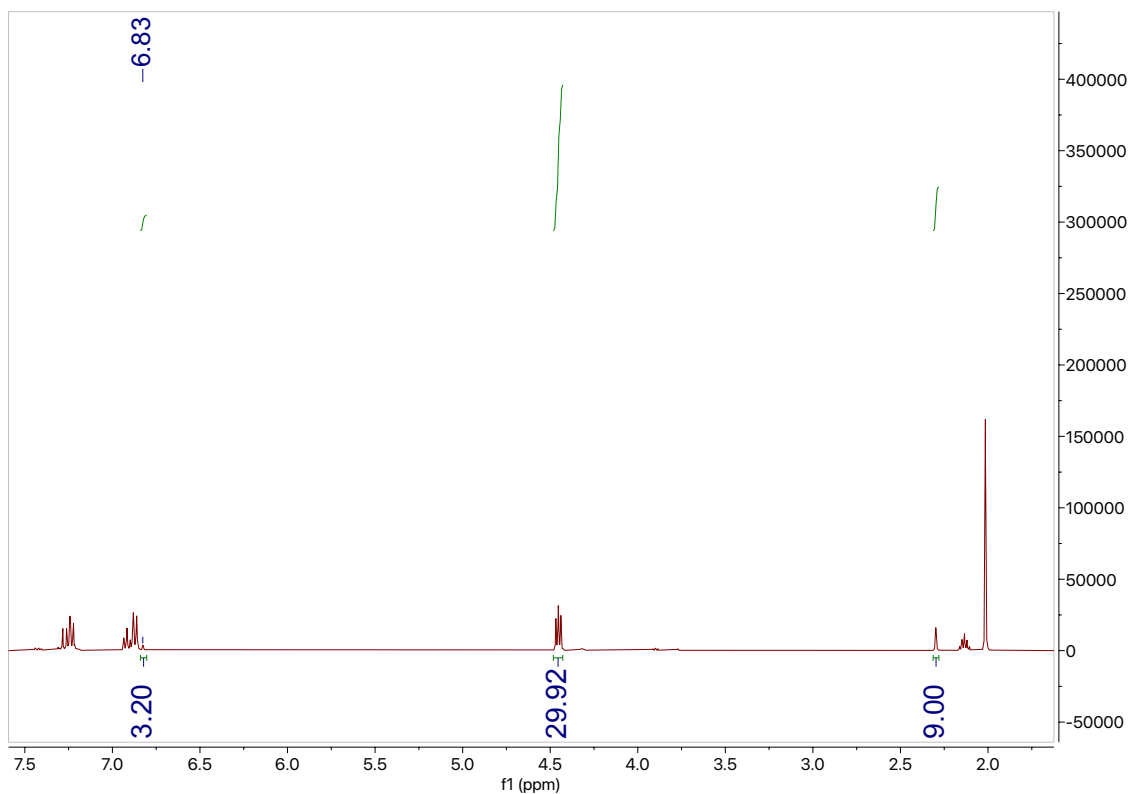


Figura A.9 Spettro ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K) della reazione tra il DPC e l'1,3-PDO catalizzata dalla TBD (0.01 equiv.).

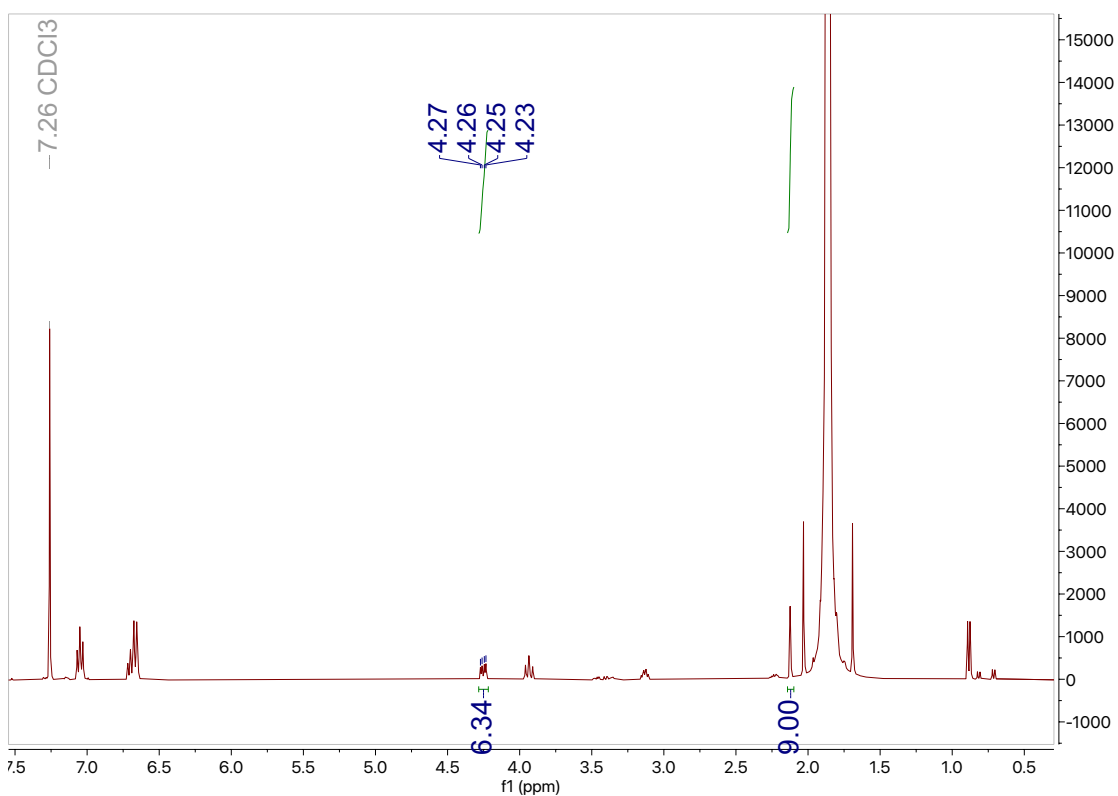


Figura A.0.10 Spettro ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K) della reazione tra il DPC e 2-Me-1,3-PDO catalizzata dalla TBD (0.01 equiv.).

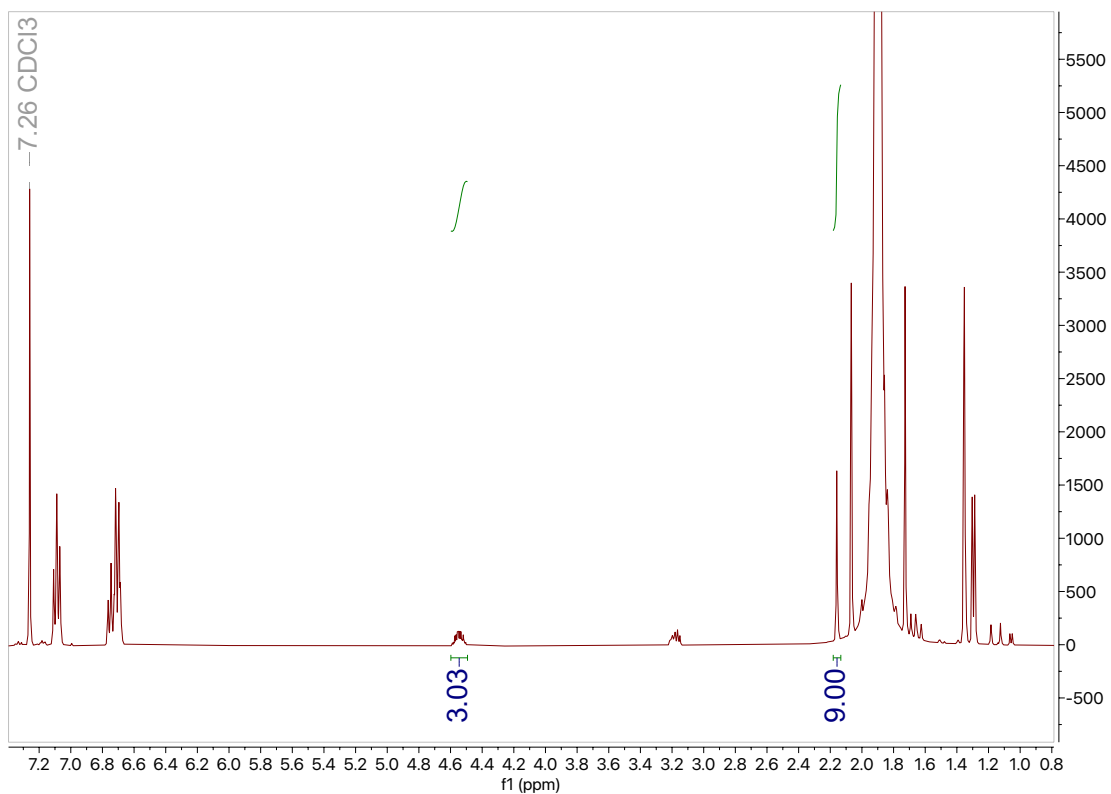


Figura A.11 Spettro ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) della reazione tra il DPC e **2-Me-2,4-PtDO** catalizzata dalla **TBD** (0.01 equiv.).

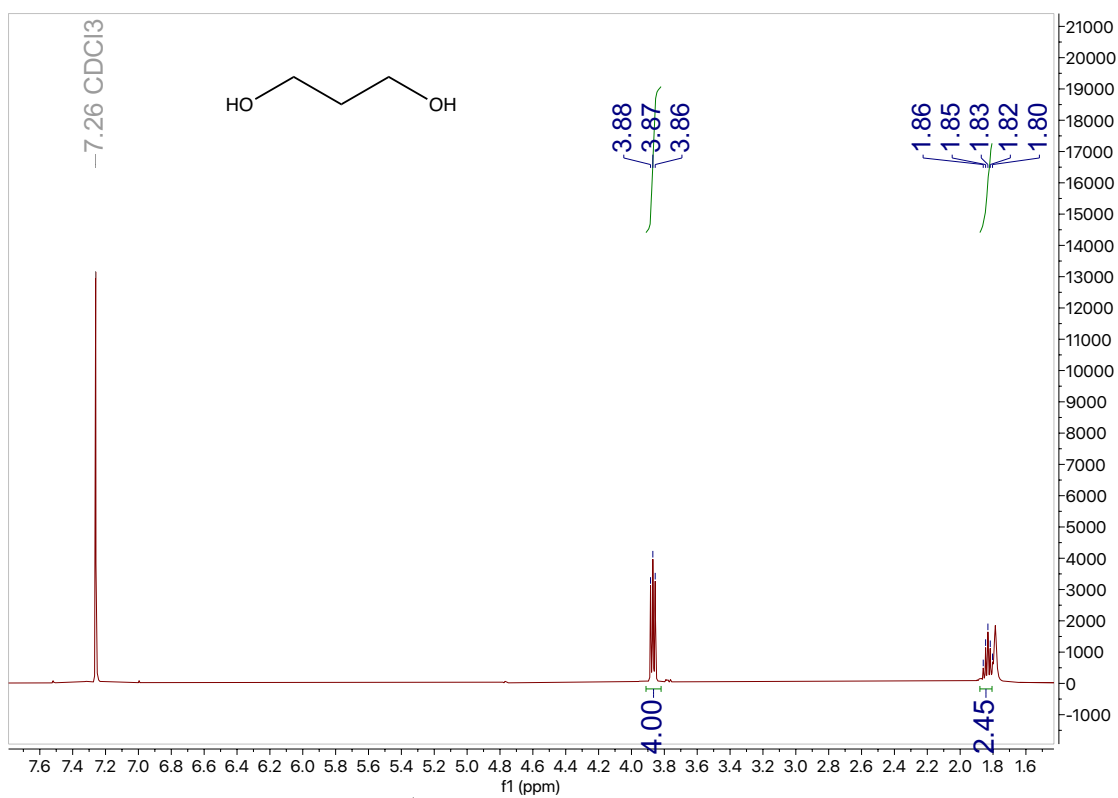


Figura A.12 Spettro ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) dell'**1,3-PDO**.

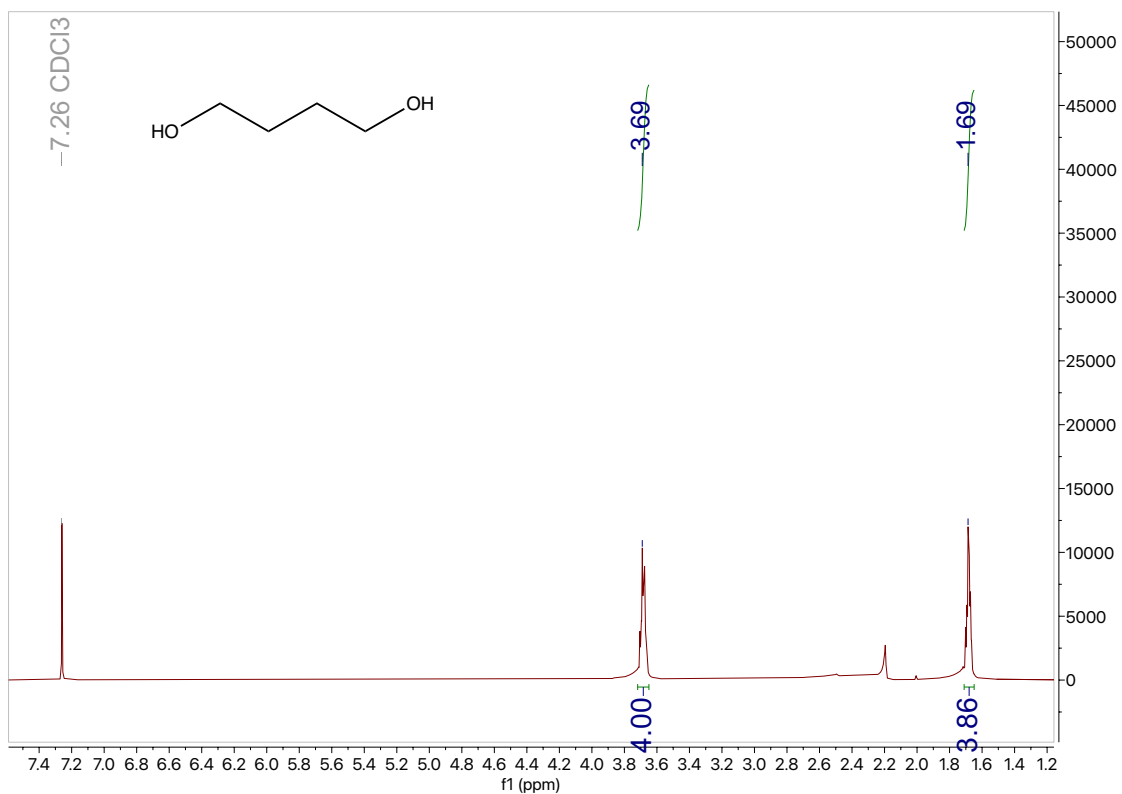


Figura A.13 Spettro ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) dell'1,4-BDO.

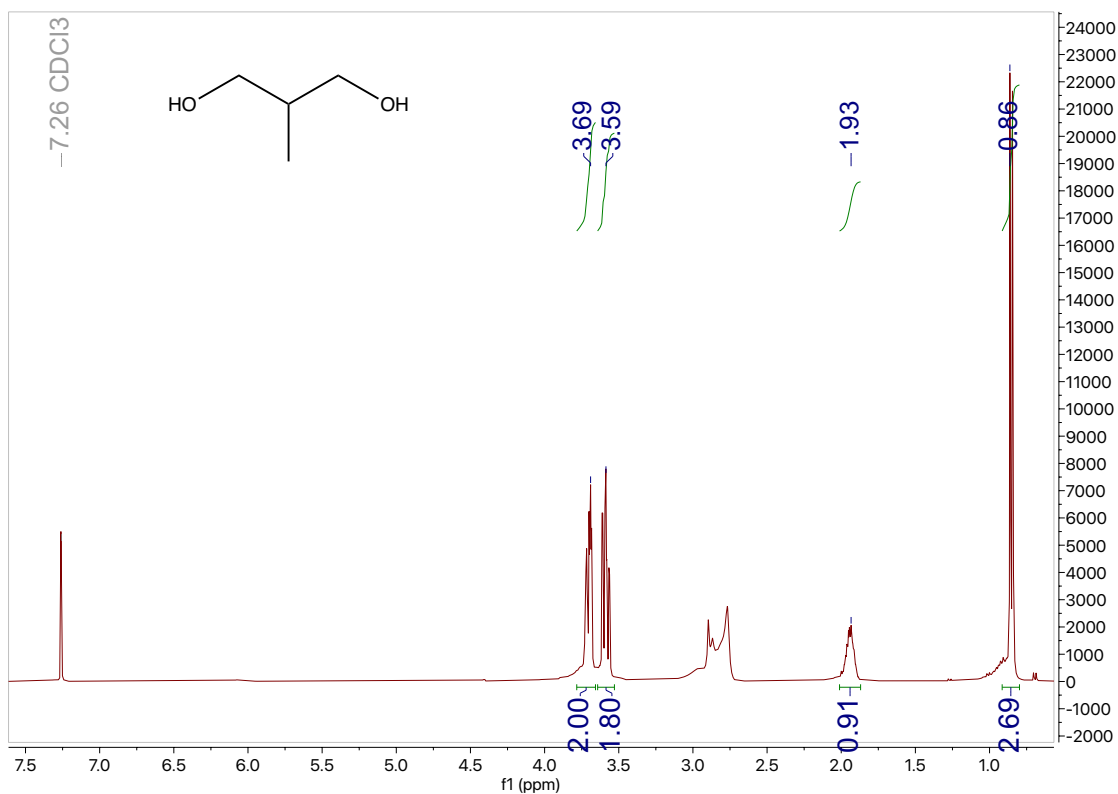


Figura A.14 Spettro ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) del 2-Me-1,3-PDO.

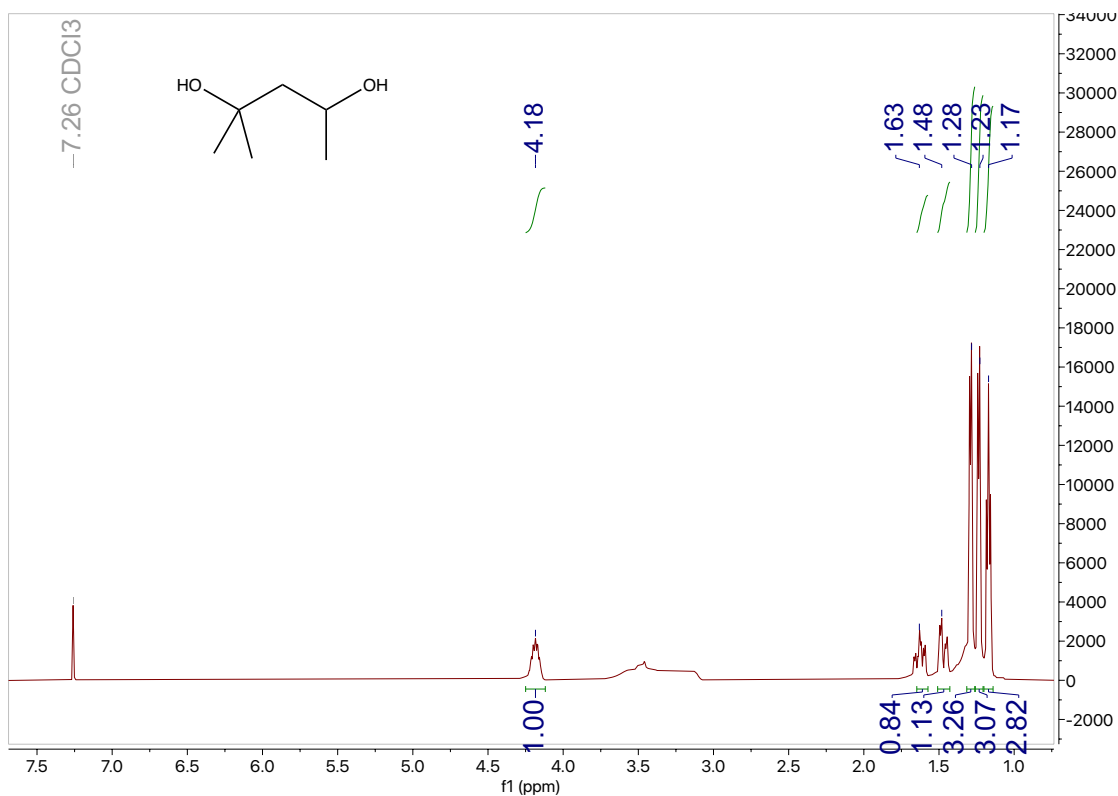


Figura A.15 Spettro ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) del 2-Me-2,4-PtDO.

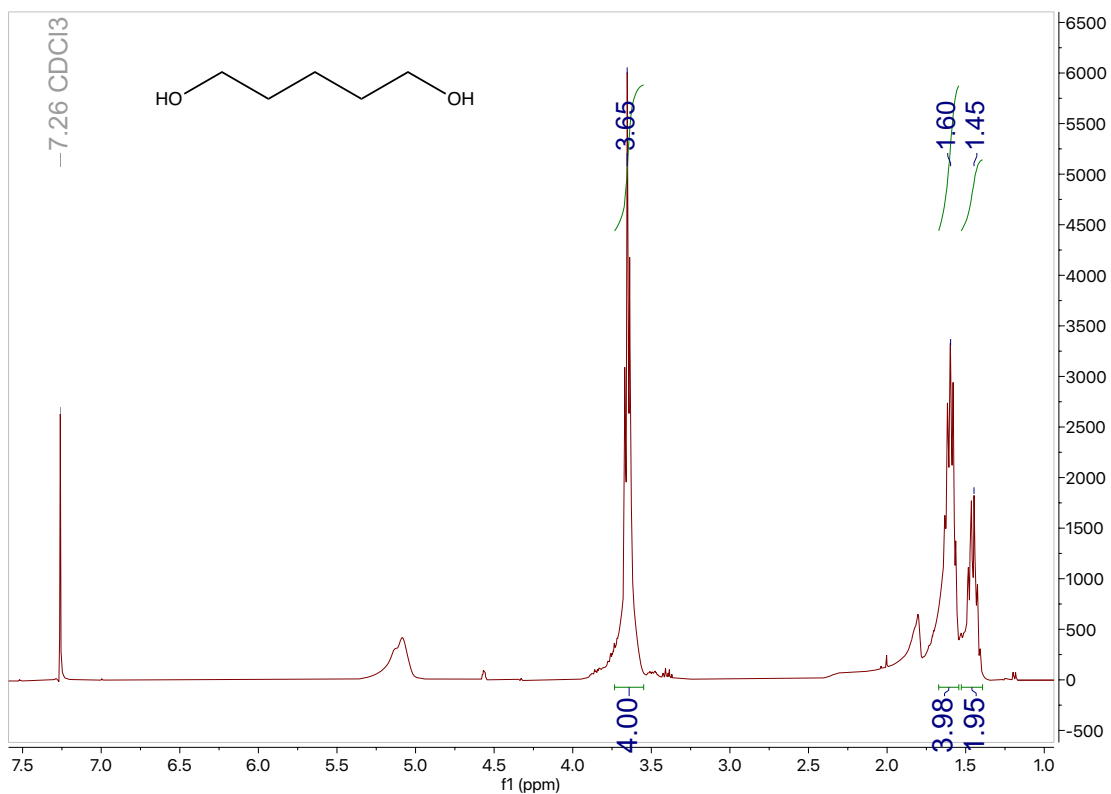


Figura A.16 Spettro ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K) del 2-Me-2,4-PtDO.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Schäffner, B.; Schäffner, F.; Verevkin, S. P.; Börner, A. Organic Carbonates as Solvents in Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (8), 4554–4581. <https://doi.org/10.1021/cr900393d>.
- (2) Rasool, M. A.; Pescarmona, P. P.; Vankelecom, I. F. J. Applicability of Organic Carbonates as Green Solvents for Membrane Preparation. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7* (16), 13774–13785. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01507>.
- (3) Mizia, F.; Notari, M.; Rivetti, F.; Romano, U.; Zecchini, C. Carbonati Alchilici: Solventi Della Nuova Generazione. *CHIMICA E INDUSTRIA-MILANO-* **2001**, *83* (3), 47–54.
- (4) Huang, S.; Yan, B.; Wang, S.; Ma, X. Recent Advances in Dialkyl Carbonates Synthesis and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (10), 3079–3116. <https://doi.org/10.1039/C4CS00374H>.
- (5) Tundo, P.; Musolino, M.; Aricò, F. The Reactions of Dimethyl Carbonate and Its Derivatives. *Green Chem.* **2018**, *20* (1), 28–85. <https://doi.org/10.1039/C7GC01764B>.
- (6) Fiorani, G.; Perosa, A.; Selva, M. Dimethyl Carbonate: A Versatile Reagent for a Sustainable Valorization of Renewables. *Green Chem.* **2018**, *20* (2), 288–322. <https://doi.org/10.1039/C7GC02118F>.
- (7) Sakakura, T.; Kohno, K. The Synthesis of Organic Carbonates from Carbon Dioxide. *Chem. Commun.* **2009**, No. 11, 1312. <https://doi.org/10.1039/b819997c>.
- (8) Shaikh, A.-A. G.; Sivaram, S. Organic Carbonates. *Chem. Rev.* **1996**, *96* (3), 951–976. <https://doi.org/10.1021/cr950067i>.
- (9) Whiteoak, C. J.; Kielland, N.; Laserna, V.; Castro-Gómez, F.; Martin, E.; Escudero-Adán, E. C.; Bo, C.; Kleij, A. W. Highly Active Aluminium Catalysts for the Formation of Organic Carbonates from CO₂ and Oxiranes. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (8), 2264–2275. <https://doi.org/10.1002/chem.201302536>.
- (10) Ziaee, M. A.; Tang, Y.; Zhong, H.; Tian, D.; Wang, R. Urea-Functionalized Imidazolium-Based Ionic Polymer for Chemical Conversion of CO₂ into Organic Carbonates. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7* (2), 2380–2387. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05197>.
- (11) Tamboli, A. H.; Chaugule, A. A.; Kim, H. Catalytic Developments in the Direct Dimethyl Carbonate Synthesis from Carbon Dioxide and Methanol. *Chemical Engineering Journal* **2017**, *323*, 530–544. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.112>.
- (12) Ramesh, S.; Indukuri, K.; Riant, O.; Debecker, D. P. Synthesis of Carbonate Esters by Carboxymethylation Using NaAlO₂ as a Highly Active Heterogeneous Catalyst. *Org. Process Res. Dev.* **2018**, *22* (12), 1846–1851. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.8b00333>.
- (13) Zeng, R.; Sheng, H.; Zhang, Y.; Feng, Y.; Chen, Z.; Wang, J.; Chen, M.; Zhu, M.; Guo, Q. Heterobimetallic Dinuclear Lanthanide Alkoxide Complexes as Acid–Base Difunctional Catalysts for Transesterification. *J. Org. Chem.* **2014**, *79* (19), 9246–9252. <https://doi.org/10.1021/jo5016536>.
- (14) Tan, H.-Z.; Wang, Z.-Q.; Xu, Z.-N.; Sun, J.; Xu, Y.-P.; Chen, Q.-S.; Chen, Y.; Guo, G.-C. Review on the Synthesis of Dimethyl Carbonate. *Catalysis Today* **2018**, *316*, 2–12. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.02.021>.
- (15) Zhang, Z.; Zhang, L.; Wu, C.; Qian, Q.; Zhu, Q.; Han, B. Poly(Ethylene Glycol) Based Bis-Diol as a Functional Medium for Highly Efficient Conversion of Urea and Methanol to Dimethyl Carbonate. *Green Chem.* **2016**, *18* (3), 798–801. <https://doi.org/10.1039/C5GC01608H>.
- (16) Memoli, S.; Selva, M.; Tundo, P. Dimethylcarbonate for Eco-Friendly Methylation Reactions. *Chemosphere* **2001**, *43* (1), 115–121. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00331-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00331-3).
- (17) Pyo, S.-H.; Park, J. H.; Chang, T.-S.; Hatti-Kaul, R. Dimethyl Carbonate as a Green

- Chemical. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2017**, *5*, 61–66.
<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.03.012>.
- (18) Tundo, P.; Selva, M. The Chemistry of Dimethyl Carbonate. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35* (9), 706–716. <https://doi.org/10.1021/ar010076f>.
- (19) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **1963**, 85.
- (20) Tundo, P.; Rossi, L.; Loris, A. Dimethyl Carbonate as an Ambident Electrophile. *J. Org. Chem.* **2005**, *70* (6), 2219–2224. <https://doi.org/10.1021/jo048532b>.
- (21) Tundo, P.; Aricò, F. Reaction Pathways in Carbonates and Esters. *ChemSusChem* **2023**, *16* (23), e202300748. <https://doi.org/10.1002/cssc.202300748>.
- (22) Carafa, M.; Iannone, F.; Mele, V.; Quaranta, E. Solventless Selective Phosgene-Free N-Carbonylation of N-Heteroaromatics (Pyrrole, Indole, Carbazole) under Mild Conditions. *Green Chem.* **2012**, *14* (12), 3377. <https://doi.org/10.1039/c2gc36103e>.
- (23) Gong, J.; Ma, X.; Wang, S. Phosgene-Free Approaches to Catalytic Synthesis of Diphenyl Carbonate and Its Intermediates. *Applied Catalysis A: General* **2007**, *316* (1), 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.09.006>.
- (24) Weiqing, Z. Synthesis of Diphenyl Carbonate by Transesterification over Lead and Zinc Double Oxide Catalyst. *Applied Catalysis A: General* **2004**, *260* (1), 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.10.024>.
- (25) Zhou, L.; Feng, G.; Liu, X.; Wang, Z.; Li, F.; Xue, W.; Wang, Y. Effect of Zr-Doping on Pd/Ce Zr1–O2 Catalysts for Oxidative Carbonylation of Phenol. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2020**, *28* (10), 2592–2599. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2020.05.034>.
- (26) Song, Z.; Jin, W.; Gao, F.; Jin, X. Recent Advances in Catalyst Development for Transesterification of Dialkyl Carbonates with Phenol. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59* (47), 20630–20645. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c03949>.
- (27) Yang, X.; Hu, Y.; Bai, H.; Feng, M.; Yan, Z.; Cao, S.; Yang, B. Tuning of Oxygen Species and Active Pd²⁺ Species of Supported Catalysts via Morphology and Mn Doping in Oxidative Carbonylation of Phenol. *Molecular Catalysis* **2018**, *457*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.07.004>.
- (28) Wang, D.; Shi, F.; Yang, G. Diphenyl Carbonate: Recent Progress on Its Catalytic Synthesis by Transesterification. *Catalysts* **2024**, *14* (4), 250. <https://doi.org/10.3390/catal14040250>.
- (29) Dibenedetto, A.; Angelini, A.; di Bitonto, L.; De Giglio, E.; Cometa, S.; Aresta, M. Cerium-Based Binary and Ternary Oxides in the Transesterification of Dimethylcarbonate with Phenol. *ChemSusChem* **2014**, *7* (4), 1155–1161. <https://doi.org/10.1002/cssc.201301025>.
- (30) Wang, S.; Zhang, Q.; Cui, C.; Niu, H.; Wu, C.; Wang, J. Ionic Liquids-SBA-15 Hybrid Catalysts for Highly Efficient and Solvent-Free Synthesis of Diphenyl Carbonate. *Green Energy & Environment* **2023**, *8* (1), 183–193. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2021.02.010>.
- (31) Fan, G.; Zhao, H.; Duan, Z.; Fang, T.; Wan, M.; He, L. A Novel Method to Synthesize Diphenyl Carbonate from Carbon Dioxide and Phenol in the Presence of Methanol. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1* (7), 1138. <https://doi.org/10.1039/c1cy00208b>.
- (32) Zhang, L.; He, Y.; Yang, X.; Yuan, H.; Du, Z.; Wu, Y. Oxidative Carbonylation of Phenol to Diphenyl Carbonate by Pd/MO–MnFe₂O₄ Magnetic Catalyst. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *278*, 129–133. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.096>.
- (33) Parker, H. L.; Sherwood, J.; Hunt, A. J.; Clark, J. H. Cyclic Carbonates as Green Alternative Solvents for the Heck Reaction. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2* (7), 1739–1742. <https://doi.org/10.1021/sc5002287>.
- (34) Scrosati, B.; Hassoun, J.; Sun, Y.-K. Lithium-Ion Batteries. A Look into the Future. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (9), 3287. <https://doi.org/10.1039/c1ee01388b>.
- (35) Guerin, W.; Diallo, A. K.; Kirilov, E.; Helou, M.; Slawinski, M.; Brusson, J.-M.;

- Carpentier, J.-F.; Guillaume, S. M. Enantiopure Isotactic PCHC Synthesized by Ring-Opening Polymerization of Cyclohexene Carbonate. *Macromolecules* **2014**, *47* (13), 4230–4235. <https://doi.org/10.1021/ma5009397>.
- (36) Wang, B.; Yang, S.; Min, L.; Gu, Y.; Zhang, Y.; Wu, X.; Zhang, L.; Elageed, E. H. M.; Wu, S.; Gao, G. Eco-Efficient Synthesis of Cyclic Carbamates/Dithiocarbonimidates from Cyclic Carbonates/Trithiocarbonate and Aromatic Amines Catalyzed by Ionic Liquid BmimOAc. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2014**, *356* (14–15), 3125–3134. <https://doi.org/10.1002/adsc.201400026>.
- (37) Martín, C.; Fiorani, G.; Kleij, A. W. Recent Advances in the Catalytic Preparation of Cyclic Organic Carbonates. *ACS Catal.* **2015**, *5* (2), 1353–1370. <https://doi.org/10.1021/cs5018997>.
- (38) Lopes, E.; Ribeiro, A.; Martins, L. New Trends in the Conversion of CO₂ to Cyclic Carbonates. *Catalysts* **2020**, *10* (5), 479. <https://doi.org/10.3390/catal10050479>.
- (39) Nemirowsky, J. Ueber Die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd Auf Aethylenglycol; Vorläufige Mittheilung. *Journal für Praktische Chemie* **1883**, *28* (1), 439–440. <https://doi.org/10.1002/prac.18830280136>.
- (40) Selva, M.; Caretto, A.; Noè, M.; Perosa, A. Carbonate Phosphonium Salts as Catalysts for the Transesterification of Dialkyl Carbonates with Diols. The Competition between Cyclic Carbonates and Linear Dicarboxylate Products. *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12* (24), 4143–4155. <https://doi.org/10.1039/C4OB00655K>.
- (41) Doro, F.; Winnertz, P.; Leitner, W.; Prokofieva, A.; Müller, T. E. Adapting a Wacker-Type Catalyst System to the Palladium-Catalyzed Oxidative Carbonylation of Aliphatic Polyols. *Green Chem.* **2011**, *13* (2), 292. <https://doi.org/10.1039/c0gc00817f>.
- (42) Indran, V. P.; Haji Saud, A. S.; Maniam, G. P.; Yusoff, M. Mohd.; Taufiq-Yap, Y. H.; Ab. Rahim, M. H. Versatile Boiler Ash Containing Potassium Silicate for the Synthesis of Organic Carbonates. *RSC Adv.* **2016**, *6* (41), 34877–34884. <https://doi.org/10.1039/C5RA26286K>.
- (43) Tomishige, K.; Tamura, M.; Nakagawa, Y. CO₂ Conversion with Alcohols and Amines into Carbonates, Ureas, and Carbamates over CeO₂ Catalyst in the Presence and Absence of 2-Cyanopyridine. *The Chemical Record* **2019**, *19* (7), 1354–1379. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800117>.
- (44) Comerford, J. W.; Ingram, I. D. V.; North, M.; Wu, X. Sustainable Metal-Based Catalysts for the Synthesis of Cyclic Carbonates Containing Five-Membered Rings. *Green Chem.* **2015**, *17* (4), 1966–1987. <https://doi.org/10.1039/C4GC01719F>.
- (45) 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. *J. Org. Chem.* **1993**, *58* (23), 6198–6202. <https://doi.org/10.1021/jo00075a011>.
- (46) Song, J.; Zhang, Z.; Han, B.; Hu, S.; Li, W.; Xie, Y. Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂ Catalyzed by Potassium Halide in the Presence of β -Cyclodextrin. *Green Chem.* **2008**, *10* (12), 1337. <https://doi.org/10.1039/b815105a>.
- (47) Kossev, K.; Koseva, N.; Troev, K. Calcium Chloride as Co-Catalyst of Onium Halides in the Cycloaddition of Carbon Dioxide to Oxiranes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2003**, *194* (1–2), 29–37. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(02\)00513-7](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(02)00513-7).
- (48) Castro-Osma, J. A.; Lara-Sánchez, A.; North, M.; Otero, A.; Villuendas, P. Synthesis of Cyclic Carbonates Using Monometallic, and Helical Bimetallic, Aluminium Complexes. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2* (5), 1021. <https://doi.org/10.1039/c2cy00517d>.
- (49) Whiteoak, C. J.; Martin, E.; Belmonte, M. M.; Benet-Buchholz, J.; Kleij, A. W. An Efficient Iron Catalyst for the Synthesis of Five- and Six-Membered Organic Carbonates under Mild Conditions. *Advanced Synthesis & Catalysis* **2012**, *354* (2–3), 469–476. <https://doi.org/10.1002/adsc.201100752>.
- (50) Bai, D.; Nian, G.; Wang, G.; Wang, Z. Titanocene Dichloride/KI: An Efficient

- Catalytic System for Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂. *Applied Organometallic Chemistry* **2013**, 27 (3), 184–187. <https://doi.org/10.1002/aoc.2967>.
- (51) Ghanta, M.; Fahey, D.; Subramaniam, B. Environmental Impacts of Ethylene Production from Diverse Feedstocks and Energy Sources. *Appl Petrochem Res* **2014**, 4 (2), 167–179. <https://doi.org/10.1007/s13203-013-0029-7>.
- (52) Vivek, N.; Hazeena, S. H.; Alphy, M. P.; Kumar, V.; Magdouli, S.; Sindhu, R.; Pandey, A.; Binod, P. Recent Advances in Microbial Biosynthesis of C₃ – C₅ Diols: Genetics and Process Engineering Approaches. *Bioresource Technology* **2021**, 322, 124527. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.124527>.
- (53) Mundo, F.; Caillol, S.; Ladmiraal, V.; Meier, M. A. R. On Sustainability Aspects of the Synthesis of Five-Membered Cyclic Carbonates. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2024**, 12 (17), 6452–6466. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c01274>.
- (54) Mei, C. Synthesis of N-Aryl-2-Oxazolidinones from Cyclic Carbonates and Aromatic Amines Catalyzed by Bio-Catalyst.
- (55) Tian, H.; Tang, Z.; Zhuang, X.; Chen, X.; Jing, X. Biodegradable Synthetic Polymers: Preparation, Functionalization and Biomedical Application. *Progress in Polymer Science* **2012**, 37 (2), 237–280. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.004>.
- (56) Díaz-Celorio, E.; Franco, L.; Rodríguez-Galán, A.; Puiggali, J. Study on the Hydrolytic Degradation of Glycolide/Trimethylene Carbonate Copolymers Having Different Microstructure and Composition. *Polymer Degradation and Stability* **2013**, 98 (1), 133–143. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.10.019>.
- (57) Gregory, G. L.; Ulmann, M.; Buchard, A. Synthesis of 6-Membered Cyclic Carbonates from 1,3-Diols and Low CO₂ Pressure: A Novel Mild Strategy to Replace Phosgene Reagents. *RSC Adv.* **2015**, 5 (49), 39404–39408. <https://doi.org/10.1039/C5RA07290E>.
- (58) Mindemark, J.; Bowden, T. Synthesis and Polymerization of Alkyl Halide-Functional Cyclic Carbonates. *Polymer* **2011**, 52 (25), 5716–5722. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.10.027>.
- (59) Tan, E. W. P.; Hedrick, J. L.; Arrechea, P. L.; Erdmann, T.; Kiyek, V.; Lottier, S.; Yang, Y. Y.; Park, N. H. Overcoming Barriers in Polycarbonate Synthesis: A Streamlined Approach for the Synthesis of Cyclic Carbonate Monomers. *Macromolecules* **2021**, 54 (4), 1767–1774. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02880>.
- (60) Pyo, S.; Hatti-Kaul, R. Selective, Green Synthesis of Six-Membered Cyclic Carbonates by Lipase-Catalyzed Chemospecific Transesterification of Diols with Dimethyl Carbonate. *Adv Synth Catal* **2012**, 354 (5), 797–802. <https://doi.org/10.1002/adsc.201100822>.
- (61) Deng, L.; Sun, W.; Shi, Z.; Qian, W.; Su, Q.; Dong, L.; He, H.; Li, Z.; Cheng, W. Highly Synergistic Effect of Ionic Liquids and Zn-Based Catalysts for Synthesis of Cyclic Carbonates from Urea and Diols. *Journal of Molecular Liquids* **2020**, 316, 113883. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113883>.
- (62) Antonakou, E. V.; Achilias, D. S. Recent Advances in Polycarbonate Recycling: A Review of Degradation Methods and Their Mechanisms. *Waste Biomass Valor* **2013**, 4 (1), 9–21. <https://doi.org/10.1007/s12649-012-9159-x>.
- (63) Kim, W. B.; Joshi, U. A.; Lee, J. S. Making Polycarbonates without Employing Phosgene: An Overview on Catalytic Chemistry of Intermediate and Precursor Syntheses for Polycarbonate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43 (9), 1897–1914. <https://doi.org/10.1021/ie034004z>.
- (64) Kim, W. B.; Lee, J. S. Comparison of Polycarbonate Precursors Synthesized from Catalytic Reactions of Bisphenol-A with Diphenyl Carbonate, Dimethyl Carbonate, or Carbon Monoxide. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 86 (4), 937–947. <https://doi.org/10.1002/app.11026>.
- (65) Nagahata, R.; Sugiyama, J.; Goyal, M.; Asai, M.; Ueda, M.; Takeuchi, K. Synthesis of

- Ultra High-Molecular-Weight Polycarbonate. *Polymers for Advanced Technologies* **2000**, *11* (8–12), 727–732. [https://doi.org/10.1002/1099-1581\(200008/12\)11:8/12<727::AID-PAT50>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1099-1581(200008/12)11:8/12<727::AID-PAT50>3.0.CO;2-J).
- (66) Fukuoka, S.; Kawamura, M.; Komiya, K.; Tojo, M.; Hachiya, H.; Hasegawa, K.; Aminaka, M.; Okamoto, H.; Fukawa, I.; Konno, S. A Novel Non-Phosgene Polycarbonate Production Process Using by-Product CO₂ as Starting Material. *Green Chem.* **2003**, *5* (5), 497–507. <https://doi.org/10.1039/B304963A>.
- (67) Woo, B.-G.; Choi, K. Y.; Song, K. H. Melt Polycondensation of Bisphenol A Polycarbonate by a Forced Gas Sweeping Process. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40* (5), 1312–1319. <https://doi.org/10.1021/ie000908y>.
- (68) Fukuoka, S.; Fukawa, I.; Adachi, T.; Fujita, H.; Sugiyama, N.; Sawa, T. Industrialization and Expansion of Green Sustainable Chemical Process: A Review of Non-Phosgene Polycarbonate from CO₂. *Org. Process Res. Dev.* **2019**, *23* (2), 145–169. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.8b00391>.
- (69) Wei, P.; Bhat, G. A.; Darensbourg, D. J. Enabling New Approaches: Recent Advances in Processing Aliphatic Polycarbonate-Based Materials. *Angew Chem Int Ed* **2023**, *62* (48), e202307507. <https://doi.org/10.1002/anie.202307507>.
- (70) Guillaume, S. M.; Carpentier, J.-F. Recent Advances in Metallo/Organo-Catalyzed Immortal Ring-Opening Polymerization of Cyclic Carbonates. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2* (5), 898. <https://doi.org/10.1039/c2cy00507g>.
- (71) Zhu, W.; Huang, X.; Li, C.; Xiao, Y.; Zhang, D.; Guan, G. High-Molecular-Weight Aliphatic Polycarbonates by Melt Polycondensation of Dimethyl Carbonate and Aliphatic Diols: Synthesis and Characterization. *Polymer International* **2011**, *60* (7), 1060–1067. <https://doi.org/10.1002/pi.3043>.
- (72) Li, Z.; Mogensen, R.; Mindemark, J.; Bowden, T.; Brandell, D.; Tominaga, Y. Ion-Conductive and Thermal Properties of a Synergistic Poly(Ethylene Carbonate)/Poly(Trimethylene Carbonate) Blend Electrolyte. *Macromolecular Rapid Communications* **2018**, *39* (14), 1800146. <https://doi.org/10.1002/marc.201800146>.
- (73) Ueda, H.; Tabata, Y. Polyhydroxyalkanonate Derivatives in Current Clinical Applications and Trials. *Advanced Drug Delivery Reviews* **2003**, *55* (4), 501–518. [https://doi.org/10.1016/S0169-409X\(03\)00037-1](https://doi.org/10.1016/S0169-409X(03)00037-1).
- (74) Tempelaar, S.; Mespouille, L.; Coulembier, O.; Dubois, P.; Dove, A. P. Synthesis and Post-Polymerisation Modifications of Aliphatic Poly(Carbonate)s Prepared by Ring-Opening Polymerisation. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (3), 1312–1336. <https://doi.org/10.1039/C2CS35268K>.
- (75) Ajiro, H.; Haramiishi, Y.; Chanthaset, N.; Akashi, M. Polymer Design Using Trimethylene Carbonate with Ethylene Glycol Units for Biomedical Applications. *Polym J* **2016**, *48* (7), 751–760. <https://doi.org/10.1038/pj.2016.35>.
- (76) Cifuentes-Faura, J. European Union Policies and Their Role in Combating Climate Change over the Years. *Air Qual Atmos Health* **2022**, *15* (8), 1333–1340. <https://doi.org/10.1007/s11869-022-01156-5>.
- (77) Anastas, P.; Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (1), 301–312. <https://doi.org/10.1039/B918763B>.
- (78) Khokarale, S. G.; Mikkola, J.-P. Metal Free Synthesis of Ethylene and Propylene Carbonate from Alkylene Halohydrin and CO₂ at Room Temperature. *RSC Adv.* **2019**, *9* (58), 34023–34031. <https://doi.org/10.1039/C9RA06765E>.
- (79) *Bordwell pKa Table*. <https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/pka/> (accessed 2024-09-24).
- (80) Gu, Q.; Fang, J.; Xu, Z.; Ni, W.; Kong, K.; Hou, Z. CO₂ Promoted Synthesis of Unsymmetrical Organic Carbonate Using Switchable Agents Based on DBU and Alcohols. *New J. Chem.* **2018**, *42* (15), 13054–13064. <https://doi.org/10.1039/C8NJ01638K>.

(81) Mutlu, H.; Ruiz, J.; Solleder, S. C.; Meier, M. A. R. TBD Catalysis with Dimethyl Carbonate: A Fruitful and Sustainable Alliance. *Green Chem.* **2012**, *14* (6), 1728. <https://doi.org/10.1039/c2gc35191a>.

(82) Tabanelli, T.; Cailotto, S.; Strachan, J.; Masters, A. F.; Maschmeyer, T.; Perosa, A.; Cavani, F. Process Systems for the Carbonate Interchange Reactions of DMC and Alcohols: Efficient Synthesis of Catechol Carbonate. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8* (7), 1971–1980. <https://doi.org/10.1039/C8CY00119G>.