



Università  
Ca' Foscari  
Venezia

# Laurea magistrale in Chimica e Tecnologie Sostenibili

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

Tesi di Laurea Magistrale

## Upgrading catalitico di composti fenolici di origine rinnovabile

—  
Ca' Foscari  
Dorsoduro 3246  
30123 Venezia

**Relatore**

Ch. Prof. Alvise Perosa

**Correlatore**

Ch. Prof. Maurizio Selva

**Laureando**

Simone Cailotto

Matricola 848898

**Anno Accademico**

**2014 / 2015**

# Indice

Indice .....	1
Capitolo 1.....	3
Introduzione.....	4
Capitolo 2.....	5
2.1 La biomassa.....	6
2.1.1 Composizione .....	8
2.1.2 Trattamenti .....	12
2.2 La lignina .....	17
2.2.1 Trattamenti e prodotti ottenibili .....	19
2.3 Carbonati Ciclici .....	24
2.3.3 Metodi di sintesi.....	25
2.3.4 Utilizzi dei carbonati ciclici .....	27
<b>3 Scopo della Tesi.....</b>	<b>29</b>
<b>4 Risultati e Discussione .....</b>	<b>29</b>
4.1 Sintesi di Liquidi ionici.....	29
4.1.1 Stato dell'arte.....	29
4.1.2 Sintesi del [(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> PCH <sub>3</sub> ]+[OCOOCH <sub>3</sub> ]-e del [(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> NCH <sub>3</sub> ]+[OCOOCH <sub>3</sub> ]- .....	32
4.1.3 Sintesi del MDABCO-MC (3) .....	34
4.1.4 Sintesi del MDBU-MC (4).....	37
4.1.5 Discussione.....	37
4.2 Sintesi del catecol carbonato (5) .....	38
4.2.1 Stato dell'arte.....	38
4.2.2 Obiettivo: sintesi del CC con DMC mediante l'uso di liquidi ionici basici .....	40

4.2.3 Sintesi del CC in batch .....	41
4.2.3 Sintesi del CC in autoclave .....	46
4.2.4 Sintesi del CC distillando metanolo in continuo .....	51
<b>5 Metrics</b> .....	<b>56</b>
<b>5 Parte Sperimentale</b> .....	<b>60</b>
6.1 Sintesi dei Liquidi Ionici.....	60
6.1.1 Generale.....	60
6.1.2 Sintesi TOMA-MC e TOMP-MC.....	61
6.1.3 Sintesi del MDABCO-MC (3) .....	62
6.1.4 Sintesi del DBUM-MC (4).....	62
6.2 Sintesi del Catecol Carbonato (5).....	63
6.2.1 Sintesi del Catecol carbonato in batch .....	63
6.2.2 Sintesi del Catecol carbonato in autoclave .....	63
6.2.3 Sintesi del Catecol carbonato distillando metanolo in continuo .....	64
<b>7 Appendice</b> .....	<b>65</b>
7.1 NMR.....	65
<b>8 Bibliografia</b> .....	<b>70</b>

# Capitolo 1

## **Introduzione**

## Introduzione

Il carbonio è il quarto elemento più abbondante nell'universo ed è alla base di tutta la vita sulla Terra; questo elemento, inoltre, è alla base dell'economia, basti pensare al suo utilizzo per la produzione di carburanti e di polimeri largamente utilizzati come, per esempio, la plastica. Con la scoperta dei combustibili fossili come carbone, petrolio e gas naturale, è cominciato lo sfruttamento di questi materiali e il loro utilizzo in reazione esotermiche che, per produrre energia, emettono in atmosfera grandi quantità di anidride carbonica<sup>1</sup>. Al giorno d'oggi la maggior parte dei carburanti e delle risorse energetiche si basano su risorse fossili e lo saranno anche nel prossimo futuro; ciò comporterà una continua emissione nell'ambiente di grandi quantità di CO<sub>2</sub> che avrà grandi ripercussioni sul cambiamento del clima del pianeta. Oltre alle difficoltà derivanti dall'immissione nell'ambiente di questo composto, un secondo grande problema derivante dallo sfruttamento delle risorse fossili è il progressivo impoverimento delle sorgenti da cui esse vengono estratte. Questo fatto, e la concomitante assenza di una valida alternativa che possa supplire al continuo aumento della domanda di energia, hanno portato alla ricerca di una nuova fonte rinnovabile di carbonio da cui poter ricavare tutte le risorse necessarie. Per superare questi ostacoli le possibili soluzioni possono essere: (a) l'uso intelligente ed efficiente delle risorse fossili ancora disponibili e (b) la conversione di materie prime rinnovabili a basso costo come la biomassa e la CO<sub>2</sub> per ottenere prodotti ad alto valore aggiunto come ad esempio carburanti o polimeri<sup>2</sup>. Proprio su questi due obiettivi opera la Green Chemistry, cercando quindi di diminuire al minimo gli sprechi, utilizzare reagenti che non siano dannosi per la salute e per l'ambiente e utilizzare materie prime rinnovabili<sup>3</sup>. Le maggiori attenzioni e aspettative per il futuro si sono concentrate sulla biomassa lignocellulosica dalla quale, tramite opportuni trattamenti, si riescono già ad ottenere numerosi prodotti alternativi a quelli del petrolio. L'obiettivo del presente lavoro di tesi è quello di ottenere dei prodotti chimici a più alto valore aggiunto, e con delle possibili applicazioni future, partendo da materie prime potenzialmente ottenibili da risorse rinnovabili come la biomassa lignocellulosica utilizzando delle procedure e dei reagenti sostenibili.

## Capitolo 2

# **Stato dell'arte**

## 2.1 La biomassa

La biomassa è descritta come l'insieme del materiale organico derivante dalle piante, questo viene ottenuto tramite processi di fotosintesi utilizzando l'energia derivante dalla luce solare, anidride carbonica, acqua ed aria <sup>4</sup>. La biomassa può essere considerata come l'immagazzinamento dell'energia sotto forma di legami chimici; proprio per questa caratteristica la biomassa può essere utilizzata anche come fonte di energia, rompendo i legami chimici che la formano, attraverso dei processi di combustione o digestione. L'uso della biomassa come nuova fonte di energia e di prodotti chimici è una delle alternative alle materie fossili ed inoltre può essere considerata una fonte rinnovabile<sup>5</sup>. Le materie fossili, infatti, sono sempre derivanti dalla biomassa ma per ottenerle quest'ultima ha subito dei processi di fossilizzazione che durano milioni di anni. Questo periodo di tempo fa sì che non siano delle risorse rinnovabili in una scala temporale come quella umana (*Figura 1*). A differenza delle risorse fossili la biomassa può essere considerata rinnovabile in quanto, in seguito a vari tipi di processi come combustione e digestione, si ottiene come sottoprodotto principalmente CO<sub>2</sub> che può essere fissata immediatamente dalle piante per riottenere nuova biomassa <sup>6</sup>.

Fra i motivi che portano all'utilizzo della biomassa come nuova risorsa di energia e prodotti chimici ci sono il basso costo che questa possiede, in quanto è facilmente accessibile e in grande quantità; inoltre lo sviluppo delle tecnologie per il trattamento di questo nuovo tipo di materiale, può portare ad un abbassamento dei costi dei prodotti che si possono ottenere<sup>7</sup>. In secondo luogo, la capacità di essere rinnovabile e "carbon neutral" e di non contribuire all'effetto serra è anch'esso un forte incentivo. Nonostante queste opportunità, l'energia derivante dalla biomassa costituisce solo il 4% del fabbisogno mondiale<sup>8</sup>. Gli Usi principali che si fanno di questa risorsa di carbonio sono principalmente come fonte di energia, ottenuta tramite la combustione, o la produzione di biocarburanti ottenuti tramite vari processi tecnologici.

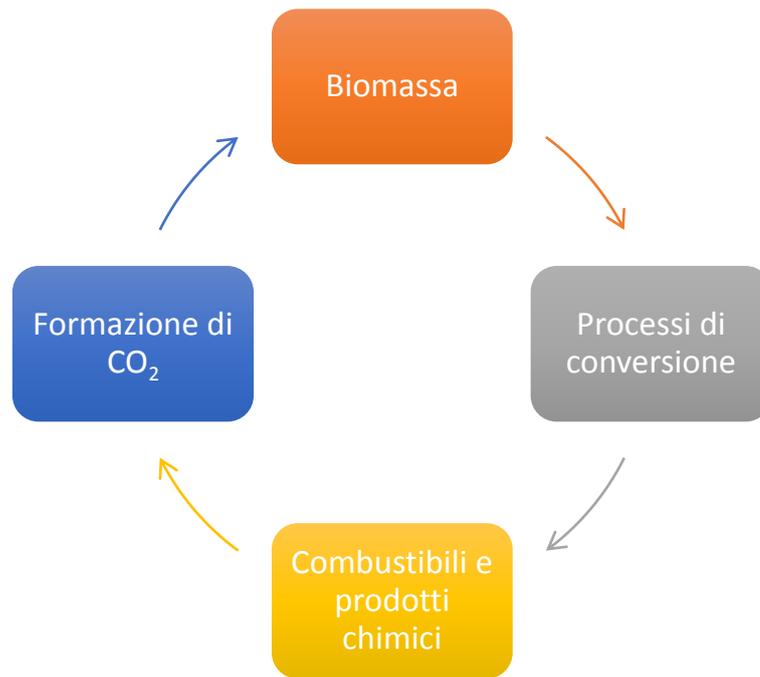


Figura 1 La natura rinnovabile della biomassa

Un altro dei vantaggi della biomassa rispetto alle fonti fossili è che può essere ottenuta da varie sorgenti; le fonti principali da cui può essere ricavata sono 4 (Figura 2):

1. Colture Energetiche
2. Rifiuti
3. Foreste permanenti
4. Piante acquatiche

Le colture energetiche furono tra le prime fonti sfruttate per generare prodotti con un più alto valore aggiunto come ad esempio biocarburanti; uno delle maggiori cause di disaccordo su questo tipo di implementazione è che la produzione di carburante da rinnovabili è in conflitto con la produzione di beni alimentari di prima necessità. Soprattutto per questo motivo si vuole andare verso altri tipi di colture che non competano con le risorse alimentari<sup>9</sup>. Vengono perciò usate fonti di biomassa lignocellulosica od oli vegetali derivanti da piantagioni non commestibili. Inoltre, questi ultimi possono essere ottenuti a partire dagli scarti delle lavorazioni di colture commestibili. Alcuni esempi di questi tipi di scarti sono le bagasse delle canne da zucchero, la lolla di riso, la scorza delle arance e le paglie del mais<sup>10</sup>. Tra i rifiuti si possono considerare tutti gli scarti agricoli ma anche quelli urbani che possono essere di tipo organico o vegetale; nell'industria infatti, per la produzione di cibo e bevande

soprattutto, viene prodotto un largo eccesso di rifiuti che sono per lo più composti di materia organica, un ulteriore massa di rifiuti deriva poi anche dalla consumazioni dei prodotti industriali<sup>11, 12</sup>. Questo tipo di scarti vengono generalmente smaltiti in discarica, ciò può essere evitato trattando questo tipo di materiali al fine di ottenere dei nuovi prodotti. Dalle foreste si possono ottenere facilmente legno, residui di arbusti ma anche residui come la corteccia o la segatura. Infine si possono usare come input le piante acquatiche in particolare le alghe, queste possiedono numerosi vantaggi, prima di tutto da esse è possibile ricavare un'alta resa di biomassa; per coltivare le alghe poi non sono necessari dei terreni agricoli e proprio per questo motivo non sono in competizione con le risorse alimentari<sup>13</sup>. Un altro vantaggio da considerare è che possono crescere in diversi tipi di ambienti, sia in acqua salata che dolce ma anche nelle acque di scarico<sup>14</sup>.

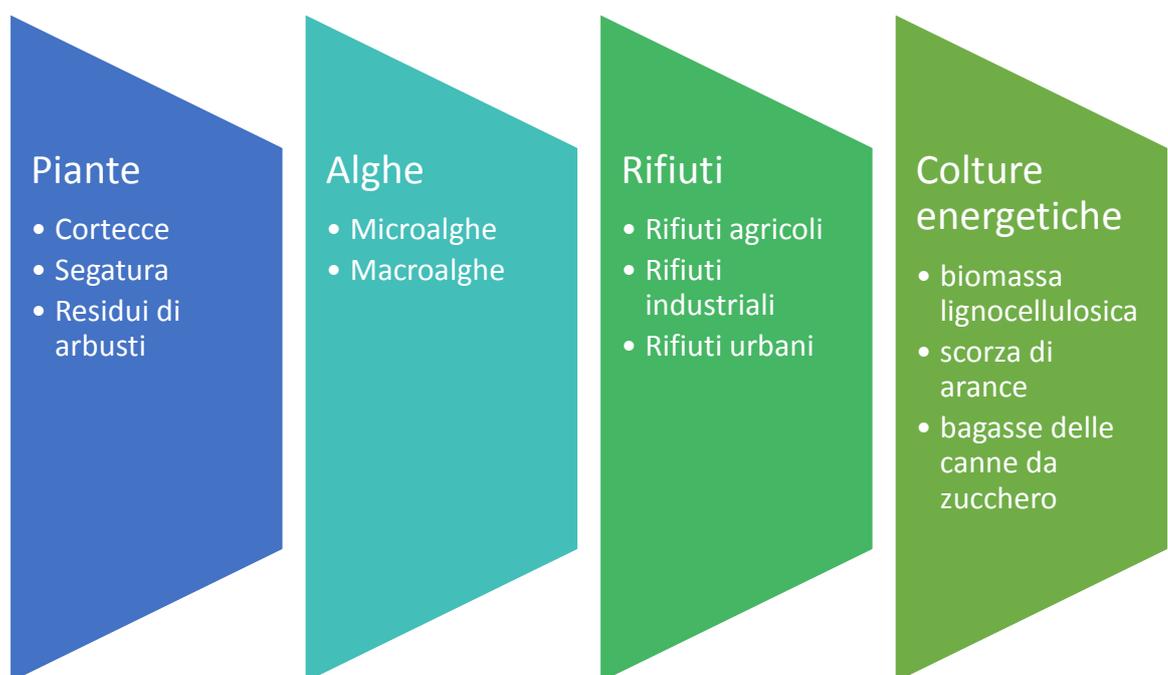


Figura 2 Fonti di Biomassa

### 2.1.1 Composizione

La composizione chimica della materia lignocellulosica ricavabile dalle piante cambia a seconda della loro genetica e dell'ambiente in cui crescono, generalmente è costituita principalmente da cellulosa, emicellulosa e lignina, sono poi presenti altri composti come ad esempio proteine, cere, terpeni e fenoli. La percentuale in cui questi componenti sono

presenti all'interno della pianta dipende poi anche dal tipo di pianta da cui sono estratte e dall'età di quest'ultima e soprattutto da che parte della pianta viene estratta la materia lignocellulosica<sup>15</sup>. Nel legno dolce la percentuale di lignina è maggiore rispetto a quella presente nel legno più duro; al contrario invece la cellulosa e l'emicellulosa sono maggiormente presenti nel legno duro. Nella paglia invece si ha un maggior equilibrio tra le percentuali dei vari componenti anche se rispetto al legno contengono una percentuale maggiore di emicellulosa<sup>16</sup> (*Tabella 1*).

	Lignina	Cellulosa	Emicellulosa
Legno duro	18-25 %	45-55 %	24-40%
Legno dolce	25-35 %	45-50 %	25-35 %
Erbe	10-30 %	25-40 %	25-50 %

*Tabella 1 Composizione dei vari input*

Questi componenti sono contenuti nelle pareti cellulari presenti nei diversi tipi di pianta; sono stati identificati e studiati vari tipi di pareti cellulari che hanno ruoli e composizioni diversi. Lo strato primario delle pareti cellulari ha una composizione varia, ma è per la maggior parte costituito da polisaccaridi, qualche glicoproteina e una piccola parte di composti fenolici come la lignina. L'emicellulosa invece è presente soprattutto nello strato secondario delle pareti cellulari, mentre la lignina si trova principalmente nello strato lamellare intermedio dove agisce da collante<sup>17</sup> (*Figura 3*). La composizione chimica della biomassa non è perciò unica per tutte le varie fonti e ciò fa sì che quando ci si appresta ad operare con questo tipo di materiali, è utile dapprima conoscere la loro relativa composizione per poi decidere quale tipo di processo attuare per ottenere i risultati desiderati.

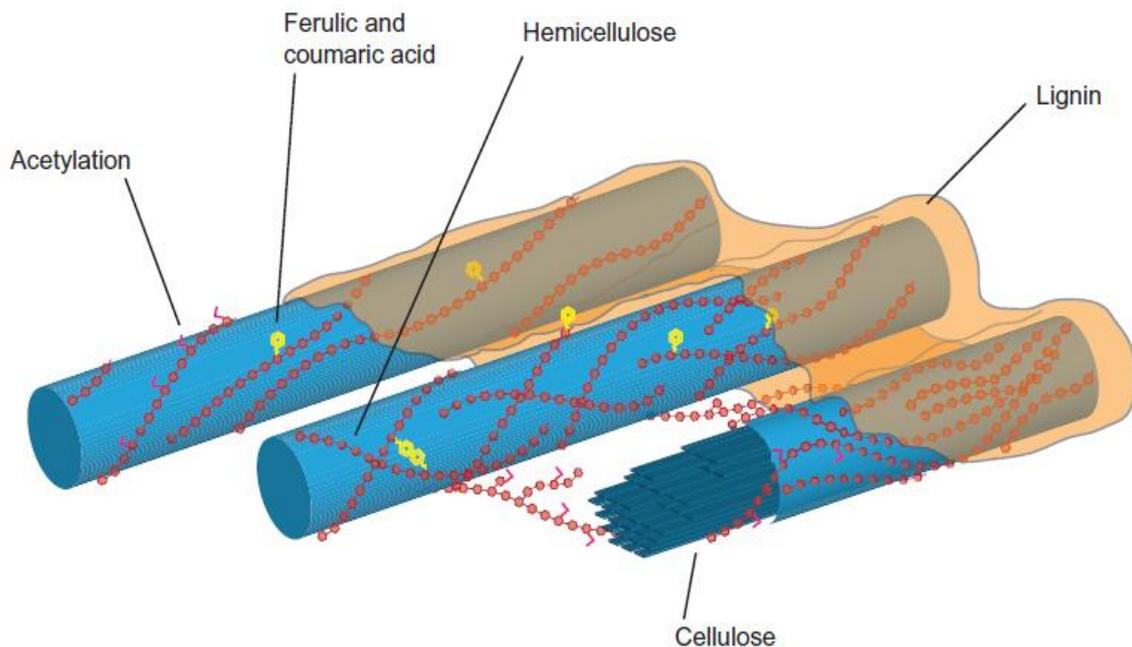


Figura 3 Principali componenti delle pareti cellulari vegetali

**Cellulosa:** la cellulosa è il componente principale delle pareti cellulari vegetali ed è anche il biopolimero più abbondante sulla terra, essa è composta da glucosio (Figura 4). Le catene di glucano sono disposte in modo parallelo le une alle altre e sono tenute insieme da una grande quantità di legami ad idrogeno. Nelle catene di glucano ogni glucosio è legato al successivo tramite legami  $\beta$ -1,4, ogni successivo residuo di glucosio è ruotato di  $180^\circ$  rispetto al precedente a formare delle unità disaccaridi dette cellobiosio<sup>18</sup>. I vari gruppi idrossili presenti nel glucosio sono coinvolti in molti legami ad idrogeno che rendono la cellulosa un solido cristallino che però presenta delle zone amorfe. La cellulosa può essere depolimerizzata nei suoi componenti base cioè cellobiosio e successivamente in glucosio tramite trattamenti acidi e/o ad alte temperature.<sup>19</sup>

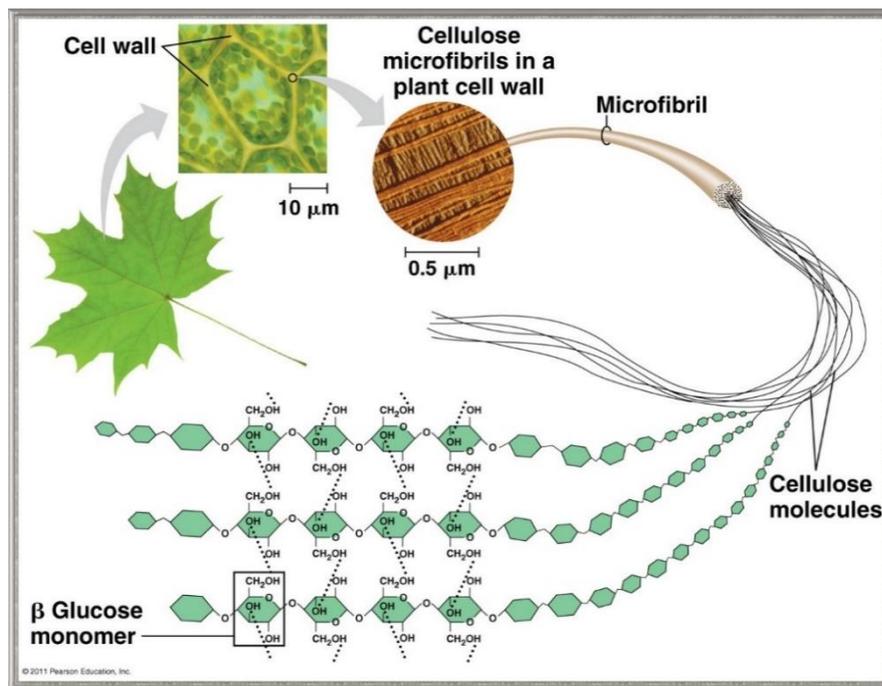


Figura 4 Composizione della Cellulosa

**Emicellulosa:** l'emicellulosa è un polisaccaride scarsamente solubile che è strettamente collegato con la cellulosa, vengono definiti emicellulosa tutti i polisaccaridi presenti nella membrana cellulare che non sono cellulosa o pectina. L'emicellulosa è costituita principalmente da eteropolisaccaridici in cui si possono identificare come vari monomeri xilosio, galattosio, arabinosio e mannosio <sup>20</sup>. L'emicellulosa costituisce da sola quasi un terzo della massa totale di biomassa; questo componente può essere utilizzato per la fermentazione e per la produzione di biocarburanti. Il suo ruolo all'interno della pianta è quello di legare assieme i vari fasci di cellulosa, la lignina, pectina e le proteine presenti nelle pareti cellulari<sup>21</sup>. Data la varia composizione dell'emicellulosa questa reagisce in modo diverso ai trattamenti a cui viene sottoposta, infatti i legami glicosidici sono facilmente idrolizzabili anche in condizioni debolmente acide, però gli zuccheri pentosi che si liberano possono essere suscettibili alla disidratazione in ambienti anche debolmente acidi e/o ad alte temperature.

**Lignina:** la lignina infine è l'ultimo componente principale della biomassa lignocellulosica, essa è un polimero amorfo e irregolare costituito da unità monomeriche fenil-propanoiche, e può essere considerata come una plastica naturale<sup>16</sup>. Essa copre tutti gli spazi vuoti nella parete cellulare tra la cellulosa, emicellulosa e la pectina; si lega in modo covalente con l'emicellulosa e anche con ulteriori polisaccaridi presenti nella parete cellulare. La presenza di questa rete di legami conferisce alle membrane cellulari una buona resistenza allo sforzo e per estensione anche alla pianta stessa. La lignina è quindi costituita da un

reticolo tridimensionale che può avere un peso molecolare potenzialmente infinito, è il secondo polimero organico per abbondanza dopo la cellulosa; è insolubile sia in acqua che in alcool<sup>19</sup>. Il suo ruolo all'interno della pianta è soprattutto di tipo strutturale ma è anche utile per trasportare i fluidi all'interno della pianta ed inoltre dona resistenza alle malattie, insetti, basse temperature e stress meccanico.

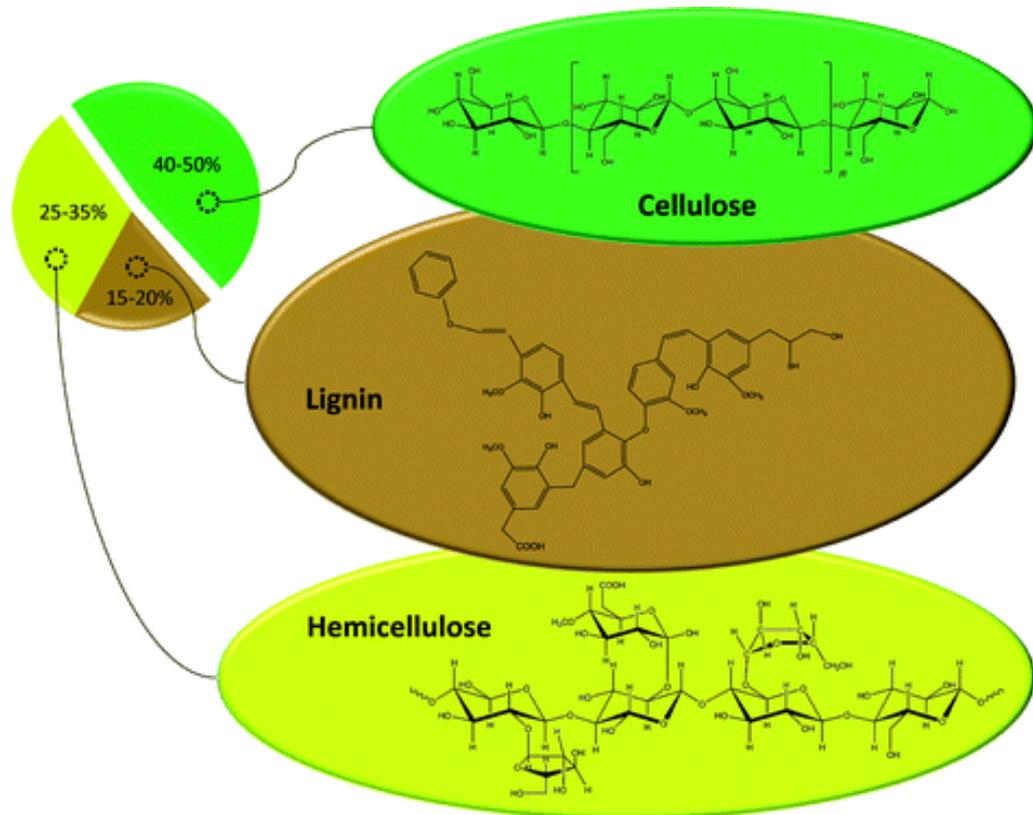


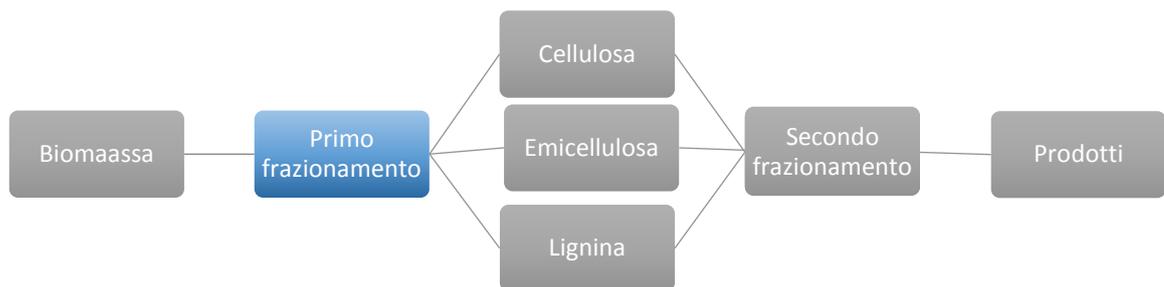
Figura 5 Struttura dei 3 maggiori componenti delle pareti cellulari vegetali

### 2.1.2 Trattamenti

Il concetto di bioraffineria è relativamente moderno e si propone come scopo quello di trattare con metodi chimico-fisici già conosciuti e anche nuovi, la biomassa con l'obiettivo di ottenere energia e nuovi prodotti utili. La differenza con la raffineria sta nel fatto che per trattare la biomassa servono nuove metodologie e nuovi tipi di trattamenti, dato che nella biomassa la quantità di ossigeno presente nei vari componenti è molto maggiore rispetto a quella presente nel petrolio<sup>22</sup>.

Questo fatto, e la grande complessità della biomassa lignocellulosica è una delle maggiori difficoltà nello sviluppo di nuovi metodi per la formazione di nuovi composti, ma questo può essere visto anche come un "lavoro" già fatto dalla natura; infatti ossidare selettivamente prodotti derivanti dal petrolio non è così agevole, mentre in questo caso i prodotti sono già ossidati. Esistono vari tipi di trattamenti che dipendono essenzialmente da

che tipo di risorsa prima si deve trattare e dall'uso che se ne vuole fare. Inizialmente serve una fase di separazione in cui i vari componenti della lignocellulosa vengono separati mediante specifici trattamenti che possono essere sia fisici che chimici. In seguito i vari componenti vengono trattati in modo da ottenere dei prodotti con un alto valore aggiunto, che siano in grado di sostituire i derivati del petrolio (*Figura 6*).



*Figura 6 Schema di flusso di una bioraffineria*

L'utilizzo più semplice della biomassa è come fonte di energia o di carburanti, in questo caso per ottenere l'obiettivo desiderato sono sufficienti dei trattamenti termici. Uno dei metodi più comuni, e utilizzato per molto tempo per ottenere energia dal legno, è la combustione diretta: questo metodo però risulta essere non appropriato e inefficiente per la produzione di energia; sono stati quindi sviluppati dei nuovi metodi più efficienti come la pirolisi e la gassificazione<sup>23</sup>. La gassificazione è uno dei metodi più efficienti ed economici per produrre energie dalla biomassa ed è uno dei sistemi più convincenti per riuscire ad ottenere energia da fonti non fossili<sup>24</sup>. Con questo metodo è possibile ottenere idrogeno e *syngas* tramite gasificazione catalizzata o non, operando rispettivamente a temperature di 900°C e 1300°C. La pirolisi a differenza della gasificazione opera a 500°C e in totale assenza di ossigeno, con questo trattamento è possibile ottenere dei solidi (carbone), e idrocarburi liquidi o gassosi. Il liquido prodotto dalla pirolisi è detto "bio-oil" ed è una miscela di più di 300 composti che attraverso processi catalitici possono essere ulteriormente trasformati in prodotti a più alto valore aggiunto.<sup>25</sup>

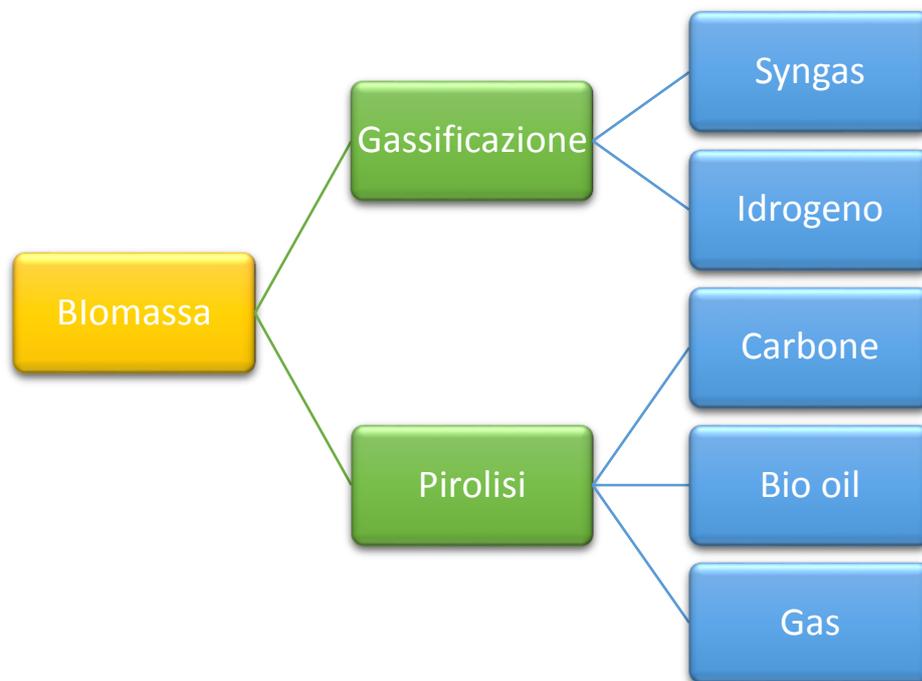


Figura 7 Trattamenti termici della biomassa

Nel caso in cui invece si desideri isolare i vari componenti della biomassa, esistono diversi processi che possono essere divisi in metodi fisici, biologici e fisico-chimici (figura 8).

- **Metodi fisici:** i metodi fisici agiscono principalmente sulla grandezza delle particelle, tra le varie tecniche che si possono annoverare ci sono la triturazione, fresatura e scheggiatura. Con questi metodi è possibile aumentare l'area superficiale specifica delle particelle e favorire quindi una successiva fase di digestione del materiale. Con questo tipo di trattamenti si riesce a diminuire sia il grado di polimerizzazione dei vari componenti e sia la cristallinità della cellulosa <sup>26</sup>.
- **Metodi biologici:** i metodi biologici prevedono la biodegradazione della materia lignocellulosica, questo tipo di processi sono associati all'uso di funghi e batteri che sono in grado di produrre degli enzimi in grado di decomporre la lignina, l'emicellulosa e la cellulosa. Questo tipo di trattamenti non coinvolgono una grande quantità di energia, ma le condizioni di reazione devono essere sempre controllate e monitorate. Inoltre altri tipi di fattori vincolanti sono la necessità di grandi spazi e lunghi tempi di residenza (anche molti giorni). L'applicazione industriale di questo tipo di metodi è quindi

sfavorevole, per questo vengono usati questi metodi accoppiati con trattamenti chimici, in modo da velocizzare l'intero processo<sup>27</sup>.

- **Metodi Fisico-Chimici:** i trattamenti fisico-chimici possono essere di vario tipo, esistono trattamenti che prevedono l'uso di basi oppure di acidi, altri impiegano solventi organici ed infine si utilizzano anche liquidi ionici. Per quanto riguarda il trattamento con alcali, vengono spesso utilizzati ossido di calcio, idrossido di sodio e ammoniaca; con questo tipo di composti vengono attaccati i legami acetilici dell'emicellulosa e i legami esterei della lignina. Attraverso questo trattamento è possibile solubilizzare e isolare la lignina dalla biomassa; alcuni esempi di questo tipo di trattamento sono il metodo AFEX (ammonia fiber expansion) e il metodo ARP (ammonia recycle percolation), con i quali è possibile recuperare la lignina dalla fase liquida <sup>26, 28</sup>. Con i trattamenti acidi invece vengono impiegati reagenti come acido fosforico, acido cloridrico e acido solforico con cui si riesce a idrolizzare la lignina e l'emicellulosa, solubilizzando la maggior parte di questi componenti <sup>29</sup>. Gli stessi risultati si possono ottenere usando solventi organici bassobollenti o alcool altobollenti, infatti questi composti ad alte temperature sono in grado di rompere i legami esterei della lignina e i legami glicosidici dell'emicellulosa e in parte anche quelli della cellulosa<sup>30</sup>. L'uso di liquidi ionici in particolare di sali di imidazolio sono in grado di solubilizzare la cellulosa anche a temperature minori di 100°C, poi questa può essere recuperata aggiungendo poi acqua<sup>31</sup>. Esistono poi vari processi che uniscono all'azione chimica anche un trattamento di tipo fisico, è il caso della steam-explosion che sfrutta sia le alte temperature che l'effetto dell'acqua per idrolizzare i composti.

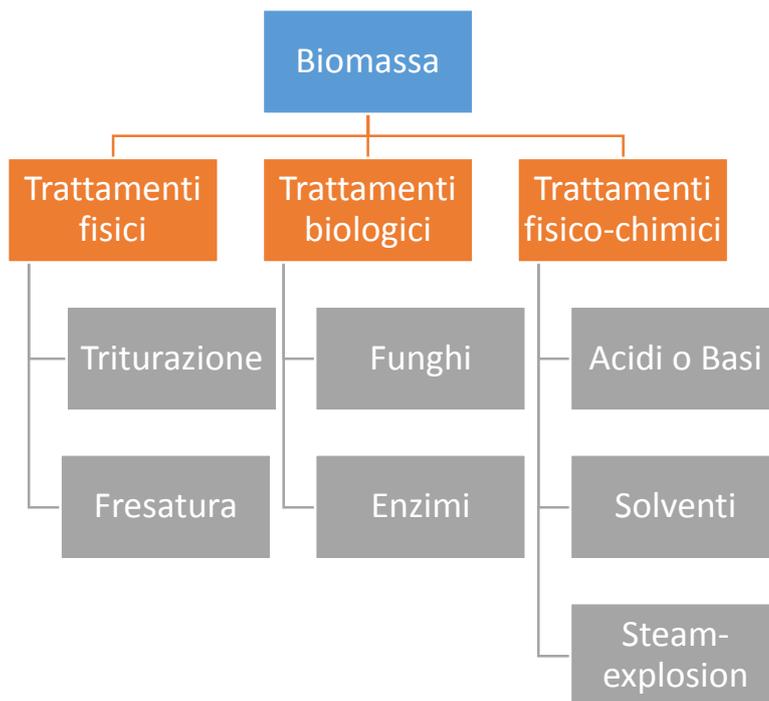


Figura 8 Tipologia di trattamenti applicabili sulla biomassa

Dai vari trattamenti è possibile ottenere una serie di prodotti interessanti, alcuni dei quali hanno già trovato delle applicazioni industriali. Uno dei composti ottenibili dalla lignocellulosa è l'idrossimetilfurfurale (HMF), questa molecola può derivare dal glucosio o dal fruttosio. Le rese di estrazione di questo composto possono raggiungere anche il 69% passando attraverso un intermedio clorurato e poi eliminando la funzionalità alogenata<sup>32</sup>. L'HMF può essere derivatizzato per ottenere dei composti industrialmente molto interessanti, infatti attraverso l'ossidazione dei gruppi alcolici o del gruppo aldeidico è possibile ottenere composti come l'acido furandicarbossilico che può essere utilizzato come alternativa rinnovabile all'acido tereftalico per la produzione delle plastiche a base di polietilentereftalato. Si possono poi eseguire una gran varietà di reazioni su questo composto alcuni esempi sono: reazioni di Wittig, reazioni di Baylis-Hillman e reazioni di esterificazione<sup>33</sup>. Altri prodotti interessanti prodotti dalla biomassa lignocellulosica sono il furfurale e l'acido levulinico che possono essere ottenuti tramite reazioni di deidratazione acida di pentosi come lo xilano oppure per fermentazione l'acido succinico o ancora per idrogenazione il sorbitolo o lo xilitolo<sup>34</sup>.

## 2.2 La lignina

La lignina (*Figura 9*) è uno dei tre componenti della biomassa lignocellulosica, è il secondo più abbondante biopolimero presente sulla terra dopo la cellulosa, esso è anche una delle poche fonti rinnovabili di composti aromatici. È considerato come una colla che tiene unito tutta la pianta, all'anno vengono prodotte 40-50 milioni di tonnellate di lignina, è ancora relativamente poco utilizzata per la produzione di prodotti chimici in quanto la grande complessità della sua struttura richiede trattamenti specifici ancora poco selettivi per la sua trasformazione<sup>35</sup>.

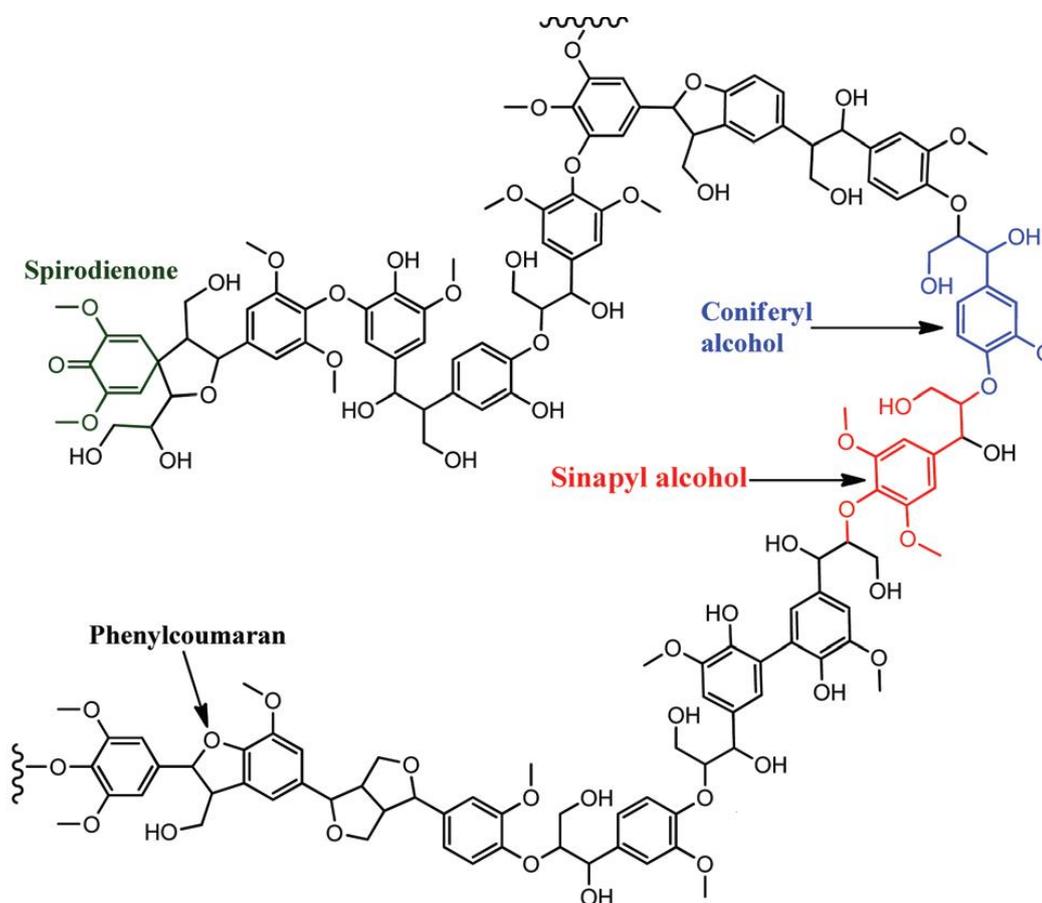
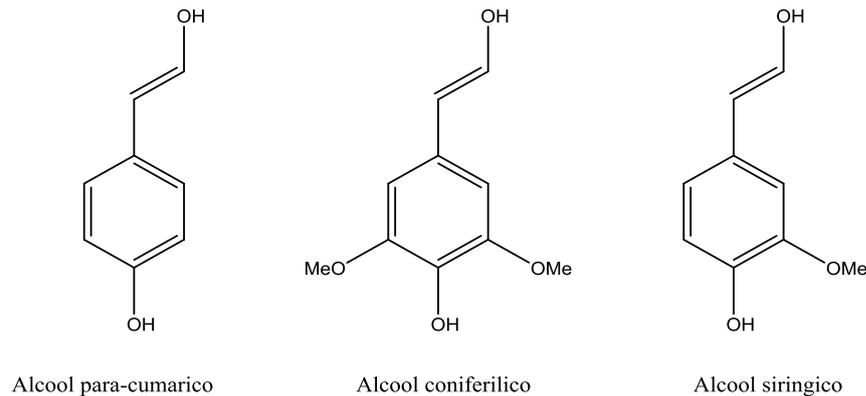


Figura 9 Struttura della lignina

È però una matrice molto studiata in quanto da essa è possibile ricavare dei prodotti comprendenti delle unità aromatiche già preformate, difficilmente ottenibili da altre risorse. La struttura originale della lignina nonostante i numerosi studi effettuati non è ancora del tutto chiara, in quanto è molto dipendente dalla pianta di origine ed i processi di separazione

di questo componente portano ad una sua parziale degradazione. È ormai chiaro comunque che la lignina è un polimero consistente principalmente di 3 tipi di monomeri, questi sono l'alcool coniferilico, l'alcool para-cumarico e alcool sinapilico. È stato inoltre appurato che la lignina è composta per più del 50% da molecole aromatiche e che da solo costituisce più del 40% dell'apporto energetico della biomassa, proprio per la grande quantità di carbonio che contiene. I tre monomeri principali sono schematizzati in *Figura 10*.



*Figura 10* Monomeri della lignina

Questi 3 monomeri sono legati assieme da vari tipi di legami (*Figura 11*), in particolare sono stati identificati 5 tipi di collegamenti: legami eterici  $\beta$ -O-4, legami fenilcumarici  $\beta$ -5,  $\beta$ - $\beta'$  pinoresinolici, legami difenil ter 4-O-5' e legami difenil metano  $\beta$ -1'; la maggior o minore presenza di un tipo di legame rispetto ad un altro dipende essenzialmente dal tipo di pianta che si sta studiando.<sup>36</sup> L'insieme di questo tipo di legami e di monomeri crea la struttura tridimensionale della lignina e quello che ne risulta è un biopolimero amorfo. La formazione della lignina avviene attraverso una serie di reazioni radicaliche che coinvolgono i gruppi idrossilici dei monomeri; questi vengono creati attraverso l'ossidazione delle unità fenol-propeniche<sup>37</sup>.

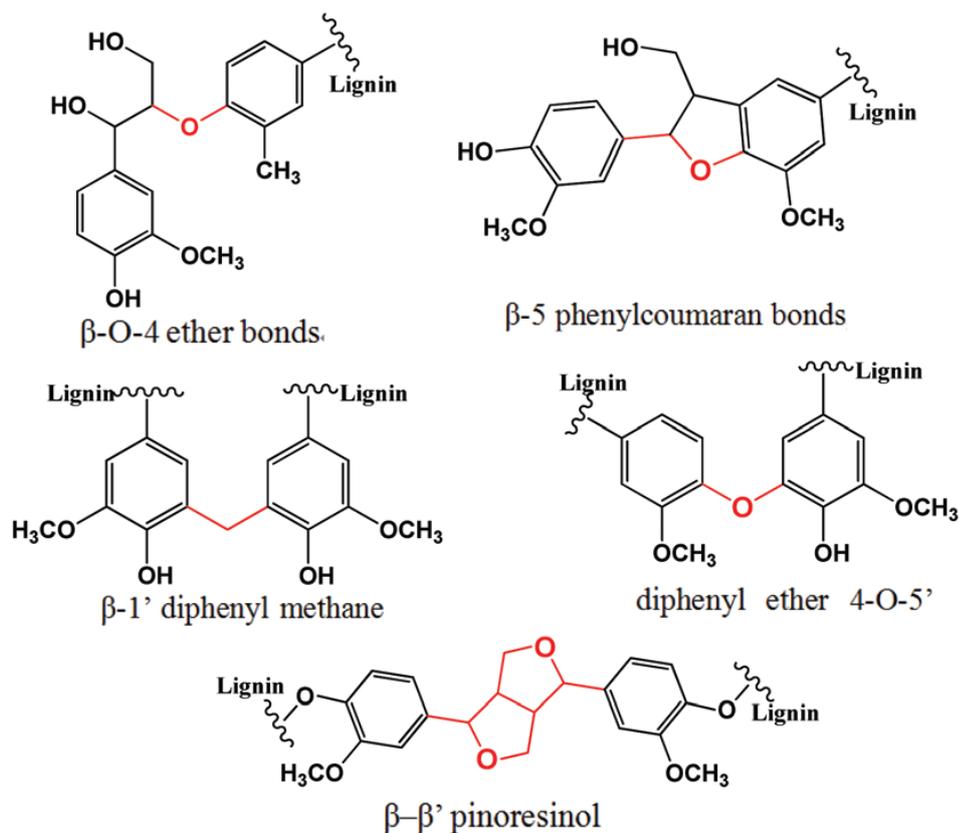


Figura 11 | 5 tipi di legami della lignina

Per trasformare la lignina in prodotti chimici più semplici e di varia utilità è necessario rompere questi legami quanto più possibile selettivamente attraverso lo sviluppo di una serie di processi chimici.

### 2.2.1 Trattamenti e prodotti ottenibili

Dalla lignina è possibile ottenere una grande varietà di prodotti aromatici, questi possono essere estratti dalla lignina sottoponendola a trattamenti fisici e chimici che comportano la rottura dei legami del reticolo tridimensionale che la compone. Innanzitutto bisogna considerare il tipo di lignina con cui si sta lavorando; infatti non tutti i tipi di lignina estratti dalla biomassa sono identici, la composizione varia da pianta a pianta ed in base al tipo di processo utilizzato per il suo isolamento dalla cellulosa e dall'emicellulosa<sup>38</sup>. Esistono 2 tipologie di metodi di separazione usati industrialmente, un primo che prevede la separazione della cellulosa e dell'emicellulosa tramite solubilizzazione, lasciando la lignina come residuo solido insolubile e un secondo che invece prevede la solubilizzazione della lignina lasciando come residuo solido la cellulosa e l'emicellulosa. Della prima categoria fanno parte i processi che prevedono la produzione da parte delle bioraffinerie di bioetanolo come carburante. Nel secondo gruppo i processi principali da considerare sono quelli di produzione

della carta tramite la separazione della cellulosa dalla lignina e sono noti come Kraft e sulfite pulping<sup>39, 40</sup>. Esistono poi metodi secondari tra cui i più degni di nota sono: il processo organosolv, lo steam explosion, il processo Klason, attraverso l'uso di liquidi ionici e alcuni processi enzimatici<sup>41-43</sup>. La lignina ottenuta dal processo con solfiti contiene molti gruppi solfonati mentre quella del processo Kraft ne risulta più esente, ma quella che risulta più pura è quella estratta tramite il processo organosolv<sup>44</sup>.

Per la depolimerizzazione della lignina vengono usati vari metodi e i prodotti che si possono ottenere variano con il processo utilizzato; alcuni di questi processi sono la pirolisi, i processi idrotermici e l'idrogenolisi. La pirolisi è un processo che prevede la decomposizione termochimica in un ambiente esente da ossigeno, si può avere un rapido aumento della temperatura oppure una crescita più lenta. Con l'aumentare della temperatura si rompono diversi tipi di legami: a temperature basse si rompono prima i legami più deboli come legami a idrogeno e legami Idrossilici. Ad alte temperature invece si ha la rottura di legami più forti come quelli eteri  $\beta$ -O-4. Trai primi prodotti che si vengono a formare si ha la presenza di aldeidi, tolueni e stireni; successivamente in un secondo step di decomposizione si ha la formazione di catecoli, cresoli e para idrossi fenoli oltre alla produzione di biochar (*Figura 12*)



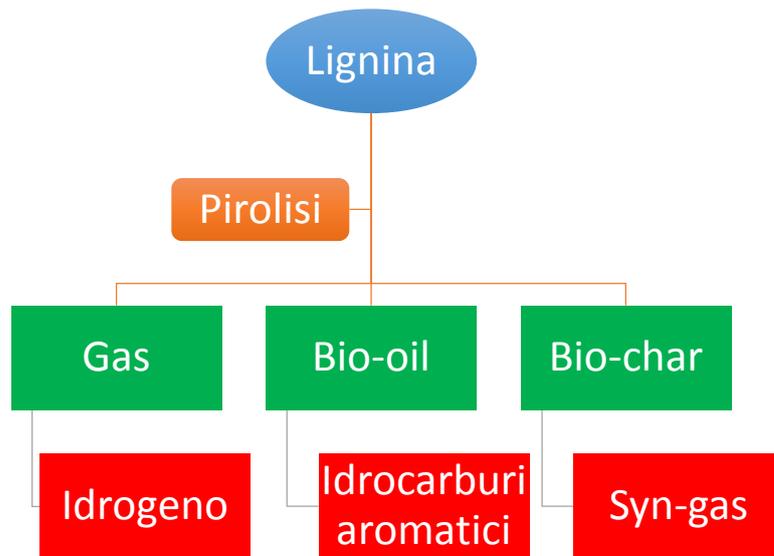


Figura 13 Schema di un processo di pirolisi

Un secondo processo utile a rompere i legami presenti nella lignina e ottenere dei monomeri che possono essere valorizzati sono i processi idrotermali; queste tecniche prevedono che la lignina sia trattata ad alte pressioni e/o alte temperature o con un liquido ad alta pressione, solitamente acqua, con bassi tempi di contatto. Con questo tipo di processo si riesce ad aumentare di molto la solubilità della lignina in acqua e quindi accelerarne le interazioni chimiche per portare successivamente alla formazione di strutture carboniose di basso peso molecolare. I tipi di meccanismi maggiormente presenti durante l'intero processo sono la rottura di legami eteri e legami carbonio-carbonio, condensazioni e demetossilazioni. Con tempi di reazioni minori e temperature più basse si ha la formazione di monomeri fenolici; aumentando questi parametri invece si possono avere delle reazioni di alchilazione che possono portare alla formazione di composti fenolici alchilati. Tra questi processi i più importanti sono la wet-oxidation, da cui si possono ricavare prodotti come la vanillina, siringaldeide e para idrossi-benzaldeide che possono avere molte applicazioni industriali; un altro processo idrotermale rilevante prevede il trattamento con acqua supercritica e porta alla formazione di numerosi gas, tra cui metano, anidride carbonica e idrogeno ed infine c'è la carbonizzazione idrotermale attraverso la quale è possibile ottenere prodotti come catecolo, guaiacolo e derivati fenolici (Figura 14)<sup>36, 46</sup>.

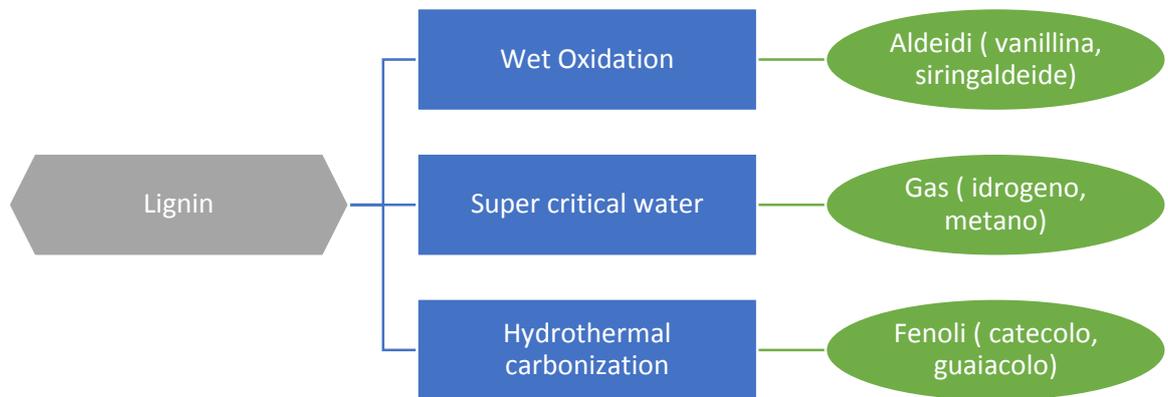


Figura 14 Trattamenti termici e prodotti ottenibili

Infine un ultimo tipo di trattamento della lignina è l'idrogenolisi, questo tipo di processo è molto simile a quello di pirolisi, a differenza di quest'ultimo però l'idrogenolisi opera in un ambiente riducente (per esempio contenente idrogeno). Con questo metodo si riescono ad ottenere delle rese di conversione molto maggiori rispetto a quelle ottenute con la pirolisi, inoltre questo trattamento è uno dei più validi per ottenere derivati fenolici dalla lignina. Per ottenere un ambiente di idrogeno possono essere utilizzati solventi donatori di idrogeno come acido formico o il formiato di sodio.

Tra i composti più interessanti ottenibili dalla lignina c'è il catecolo, questo può essere ottenuto sia dalla pirolisi della lignina, trattando il prodotto liquido, il bio-oil, sia attraverso il processo di idrogenolisi operando a basse temperature e per tempi di reazione brevi. Una delle procedure che riporta una percentuale di recupero abbastanza elevata del catecolo dalla lignina prevede che in un reattore riscaldato elettricamente e portato alla temperatura desiderata venga iniettata, con un flusso preimpostato, una soluzione acquosa di lignina al 10% in peso e contenente una percentuale di NaOH del 5% in peso. All'uscita del reattore la miscela depolimerizzata viene depressurizzata, raffreddata a 20°C e recuperata a pressione ambiente. Si ottengono dei gas, trattati a parte, e un residuo liquido che viene trattato con acido cloridrico fino a pH=2, poi la soluzione è stata scaldata fino a 70°C per favorire la precipitazione degli oligomeri mentre i monomeri rimangono nella fase liquida. Utilizzando una temperatura di 270°C con un flusso relativamente lento si possono ottenere delle rese di

catecolo del 25,8% sulla massa di frazione liquida e quindi del 5% rispetto alla massa di lignina iniziale<sup>47</sup>. Cambiando alcune condizioni operative come la temperatura, flusso e pressione si sono ottenuti risultati migliori, ottenendo una resa massima di catecolo del 32% sul peso di liquido ottenuto dopo la depolimerizzazione<sup>48</sup>. Inoltre la percentuale di catecolo recuperata è strettamente legata al tipo di lignina con cui si sta operando, in particolare si è notato che i risultati migliori sono stati raggiunti utilizzando la lignina isolata dopo il processo Kraft<sup>49</sup>.

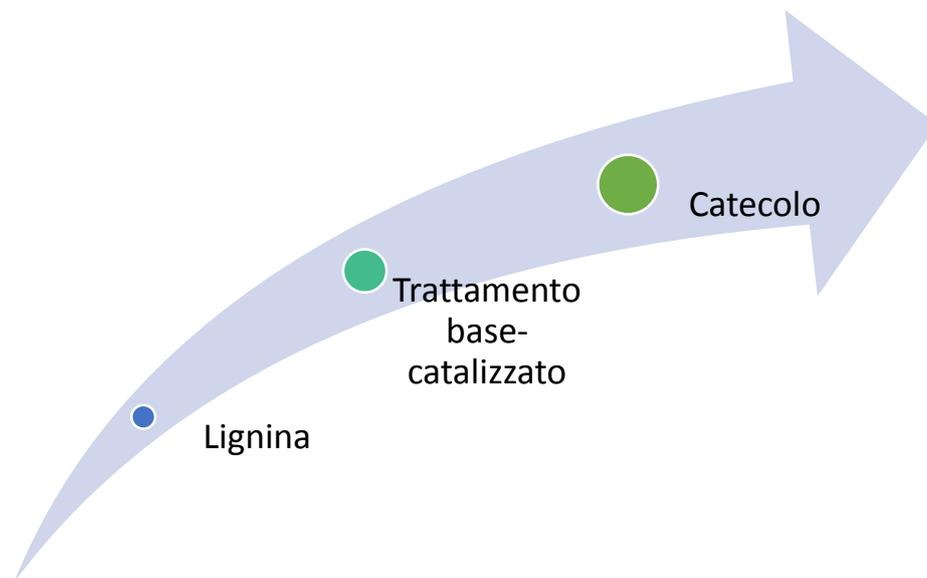


Figura 15 Trasformazione della lignina a catecolo

## 2.3 Carbonati Ciclici

I carbonati ciclici sono delle molecole composte da una funzionalità carbonatica e da una catena carboniosa ciclica di lunghezza variabile. Tra i capostipiti di questa famiglia ci sono l'etilencarbonato (EC) e il propilen carbonato (PC) (Figura 16).

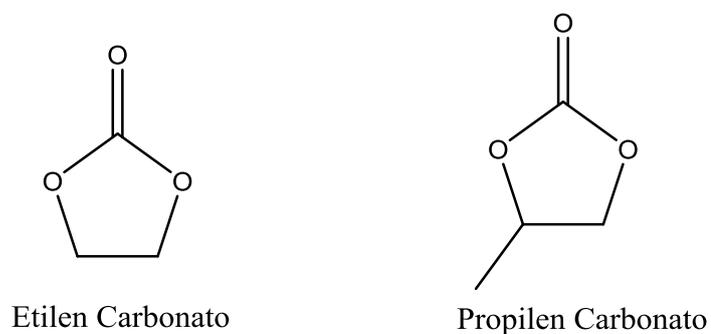


Figura 16 I principali Carbonati ciclici

L'EC e il PC sono stati per la prima volta commercializzati nel 1950 e da allora hanno trovato numerose applicazioni in vari settori. Il loro forte impatto nella chimica è dovuto alle ottime proprietà che questi composti possiedono. Sono infatti dei composti biodegradabili, con un alto potere solvente e possiedono un punto di ebollizione e di esplosione alti, oltre ad essere poco volatili e possedere una bassa tossicità<sup>50</sup>. Oltre a questi 2 importanti composti sono stati poi sintetizzati numerosi altri carbonati ciclici in cui sono stati introdotti dei gruppi funzionali oppure si sono aumentate le dimensioni dell'anello passando da 5 a 6-7 centri<sup>51</sup>.

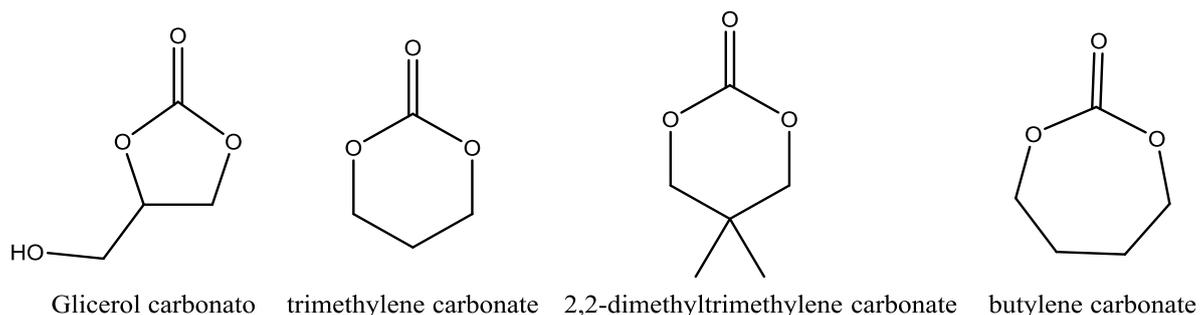


Figura 17 Altri carbonati ciclici

Per la sintesi di questo tipo di composti sono state ideate numerose metodologie di sintesi che coinvolgono una grande quantità di possibili reagenti: dioli, anidride carbonica e catalizzatori come liquidi ionici e complessi metallici.

### 2.3.3 Metodi di sintesi

Tra i primi metodi di sintesi utilizzati per la sintesi dei carbonati ciclici, è la reazione del glicole etilenico pubblicata nel 1883 da Nemirowsky (*Figura 18*)<sup>52</sup>. Questa sintesi negli anni è stata poi abbandonata per la notevole tossicità del fosgene, sono state quindi sviluppate delle nuove metodologie di sintesi che comprendono reazioni di transesterificazione tra il dietilcarbonato e l'etilen-glicole oppure reagenti come il 2-cloro etanolo e il bicarbonato<sup>53, 54</sup>.

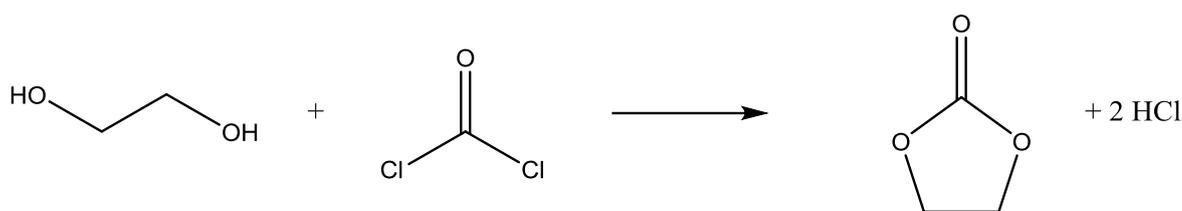
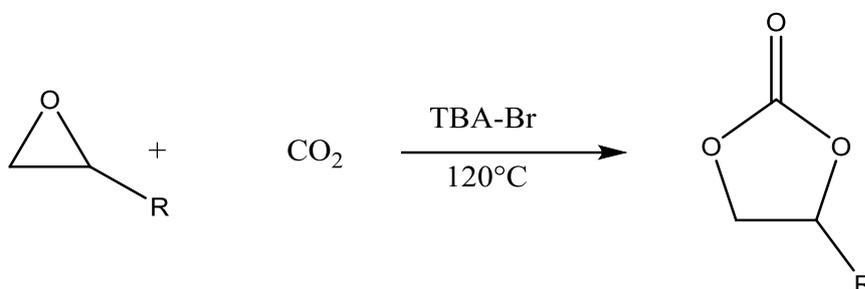


Figura 18 Reazione di Nemirowsky

Nel 1943 è stato scoperto che i carbonati ciclici possono essere sintetizzati a partire da un epossido e anidride carbonica, questo tipo di procedura richiede l'uso di catalizzatori basici ed inizialmente venivano usati ammine terziarie o sali di ammonio alogenati ad una temperatura di 175°C<sup>55</sup>. La possibilità di incorporare CO<sub>2</sub> in un prodotto che può avere delle utilità industriali è risultata molto attraente e perciò sono stati indagati e testati nuovi tipi di catalizzatori; tra quelli più usati ci sono metalli di transizione, ammine, composti organostagno alogenati ossido di magnesio e idrotalciti. Queste procedure però impiegano spesso alte pressioni di CO<sub>2</sub> e anche solventi nocivi come dimetilformammide e diclorometano. Per superare questi inconvenienti sono stati impiegati come catalizzatori dei liquidi ionici, in particolare degli ottimi risultati si sono ottenuti utilizzando il tetrabuttilammonio bromuro. Con questa metodologie è semplicemente necessario sciogliere l'eossido nel liquido ionico in presenza di anidride carbonica a pressione ambiente scaldando a 120°C; al termine della reazione il carbonato ciclico viene recuperato o per distillazione sotto vuoto o tramite estrazione con etilacetato, dove il liquido ionico è insolubile. Con questa procedura è possibile recuperare il liquido ionico e riutilizzarlo per una successiva reazione<sup>56</sup>.

Figura 19 Fissaggio della CO<sub>2</sub> usando liquido ionici

Questi metodi prevedono di usare della CO<sub>2</sub> esterna ma è anche possibile usare una fonte interna di CO<sub>2</sub>, ad esempio derivante da una reazione di decarbossilazione ad esempio

partendo da carbonati propargilici utilizzando come catalizzatore dei complessi di palladio<sup>57</sup>. Reazioni tra epossidi e CO<sub>2</sub> in presenza di liquidi ionici o catalizzatori basici possono essere condotti con successo anche in acqua, con risultati sorprendenti, in quanto la reazione risulta essere molto più veloce e anche selettiva<sup>58</sup>. Altri metodi di sintesi di questi composti prevedono la reazione tra un glicole e anidride carbonica usando come catalizzatori cesia oppure zirconia, inoltre è possibile ottenere questi composti tramite reazione tra l'urea e il glicole di interesse<sup>59,60</sup>. Un ultimo metodo sviluppato dal nostro gruppo di ricerca è quello di usare come catalizzatori dei liquidi ionici basici per la reazione tra il glicole e il DMC (*Figura 20*)<sup>61</sup>.

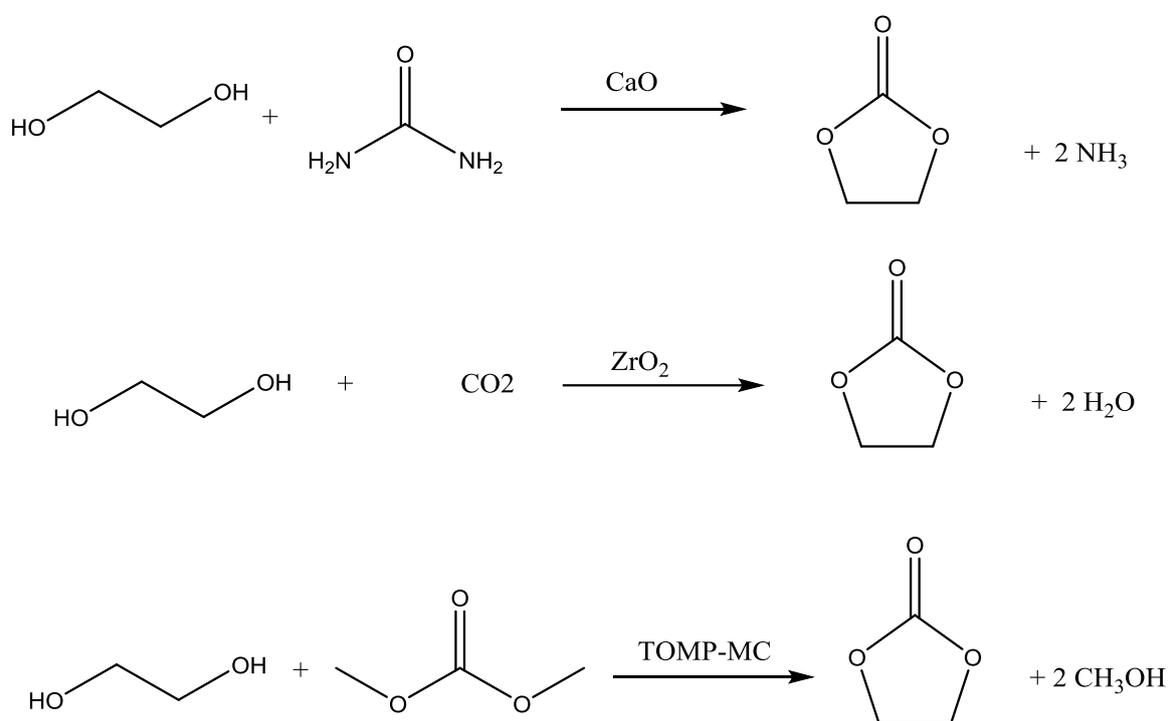
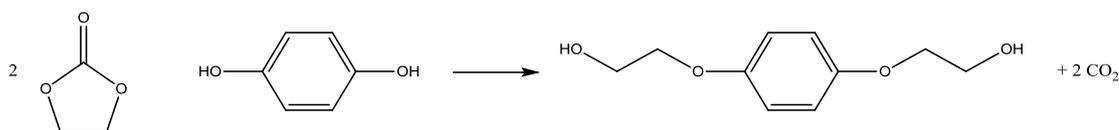


Figura 20 Metodi di sintesi dell'etilen carbonato

### 2.3.4 Utilizzi dei carbonati ciclici

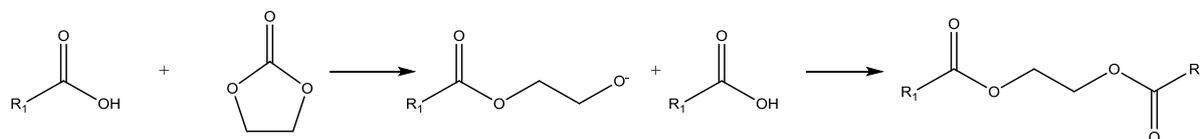
I carbonati ciclici hanno assunto un ruolo rilevante in molti settori e sono impiegati in numerosi ambiti industriali, sono considerati prodotti sicuri per le loro caratteristiche chimiche e proprio per queste qualità hanno rimpiazzato composti più nocivi. I carbonati ciclici sono molto utilizzati come solventi ad esempio in operazioni di sgrassaggio, sverniciatura e pulizia, inoltre sono molto usati anche come solventi per diluire i componenti epossidici e isocianatici delle resine o ancora come solvente nella cosmetica o in medicina<sup>62,63</sup>. Il loro uso principale, dovuta alla polarità della molecola, è come elettrolita nella produzione delle batterie al litio<sup>50</sup>.

Oltre a questi usi i carbonati ciclici sono importanti intermedi nella sintesi di alcuni farmaci e possono prendere parte ad una grande serie di reazioni. Un primo esempio sono le reazioni dell'EC e del PC con ammine, alcoli e tioli aromatici<sup>64</sup>. I composti risultanti da questo tipo di reazioni possono essere usati come distanziatori nella produzioni di poliuretani per conferire al materiale una maggiore stabilità sia chimica che termica, un esempio di questo tipo di reazione è riportato in *Figura 21*<sup>65</sup>.



*Figura 21 Esempio di reazione tra EC e Idrochinone*

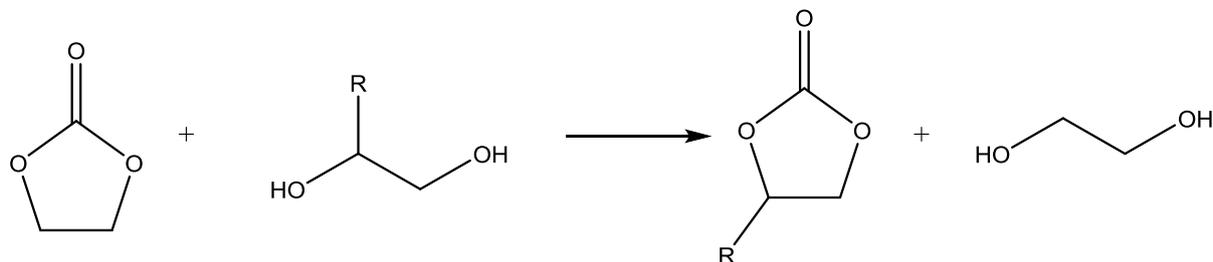
Una seconda applicazione di questo tipo di composti è la reazione con acidi organici come ad esempio l'acido benzoico, tramite questo tipo di reazione si ha la possibilità di sintetizzare dei prepolimeri che poi possono essere utilizzati per la creazioni di poliesteri tramite reazioni con dioli alifatici o anidridi insature; questi materiali possono poi essere usati nell'industria aerospaziale. Inoltre questo tipo di reattività può essere sfruttata per la modifica di polimeri; ad esempio può essere usata per diminuire le proprietà acide del polietilentereftalato (PET), così facendo si ottiene un materiale più resistente e meno degradabile<sup>66</sup>. Sempre sfruttando questo tipo di reazione è possibile modificare i polimeri in un secondo modo, infatti una molecola di carbonato ciclico può reagire con 2 gruppi acidi all'interno del polimero e creare così dei ponti per renderlo più reticolato; questo tipo di applicazione può essere sfruttato nei poliacrilati di sodio, che sono dei materiali super adsorbenti, per aumentarne la resistenza e impedire il rilascio del materiale adsorbito<sup>67</sup>.



*Figura 22 Esempio di reazione di cross linking*

Gli stessi carbonati ciclici possono essere usati per la produzione di polimeri, infatti se vengono fatti reagire con dei dioli alifatici si possono ottenere dei policarbonati; questo può essere fatto utilizzando come iniziatore terbutossido di potassio che favorisce la reazione di apertura dell'anello<sup>68</sup>. Si possono ottenere così dei polimeri con un peso molecolare compreso tra i 1000 e 2500 u.m.a., questi polimeri possiedono dei gruppi idrossilici terminali

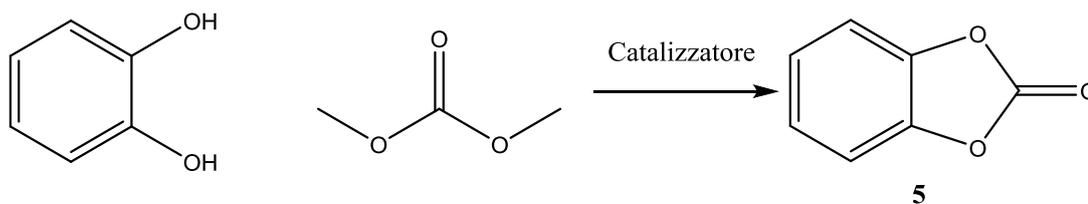
che dona proprietà di flessibilità e resistenza meccanica e chimica<sup>69</sup>. I carbonati ciclici possono essere poi utilizzati per reazioni di transesterificazione con altri dioli per generare nuovi carbonati ciclici e ridare il diolo di partenza *Figura 23*<sup>70</sup>.



*Figura 23* Reazione di transesterificazione con carbonati ciclici

### 3 Scopo della Tesi

Lo scopo del presente lavoro di tesi è quello di studiare metodi di sintesi di carbonati ciclici aromatici usando come precursori dioli aromatici ottenibili da risorse rinnovabili. In particolare è stato studiato il comportamento del catecolo come capostipite dei dioli aromatici, al fine di ottenere il corrispondente carbonato ciclico, ovvero il catecolo carbonato (CC); questa tipologia di prodotti trova impiego per reazioni di transesterificazione dato che questi carbonati ciclici dimostrano maggiore reattività dei corrispondenti carbonati ciclici saturi verso queste reazioni.



*Figura 24* Sintesi del CC

## 4 Risultati e Discussione

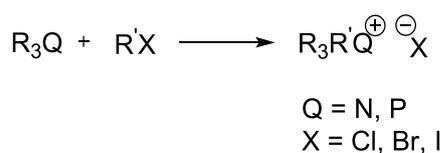
### 4.1 Sintesi di Liquidi ionici

#### 4.1.1 Stato dell'arte

I liquidi ionici (IL) sono una estesissima classe di composti, generalmente organici, formati da un catione e un anione. Si classificano arbitrariamente come liquidi ionici quelli con una temperatura di fusione inferiore ai 100°C, ma la temperatura non è un criterio

univoco per definire i IL, infatti composti con  $p_f$  superiore a 100 °C che siano liquidi alla temperatura di interesse sono anch'essi dei IL. Questi composti hanno assunto un ruolo rilevante nella ricerca chimica in quanto possono avere interessanti proprietà e caratteristiche sia come solventi che come reagenti. Due delle proprietà che rendono interessanti come solventi molti liquidi ionici sono l'elevato *range* liquido, che può raggiungere anche i 200 °C, e la bassa tensione di vapore. Inoltre la maggior parte di questi ILs possiede stabilità termica, che perciò non ne pregiudica l'utilizzo anche a temperature più alte. Inoltre, data la bassa volatilità, i liquidi ionici sono meno soggetti a disperdersi nell'ambiente e sono difficilmente infiammabili rendendoli dei solventi più sicuri di quelli convenzionali. I liquidi ionici stanno assumendo sempre di più un ruolo importante, vengono infatti già impiegati in una varietà di processi anche a livello industriale, come ad esempio il processo BASIL, oppure possono essere usati come solventi nelle reazioni di metatesi olefinica, ed inoltre possono essere usati come catalizzatori nella sintesi di intermedi farmaceutici e di pesticidi<sup>71-74</sup>.

Quanto detto sopra non qualifica però necessariamente i IL come "green". Infatti, per essere considerati dei composti green, bisogna anche analizzare come vengono sintetizzati. Comunemente questi composti venivano ottenuti tramite reazioni di addizione nucleofila, per esempio da parte di imidazoli, ammine o fosfine terziarie su degli alogenuri alchilici, generalmente considerati reagenti indesiderabili da un punto di vista ambientale (*Figura 25*). Inoltre questa sintesi comporta che nel prodotto finale venga incorporato come anione l'alogenuro<sup>75</sup>. Per sostituire questo tipo di anione si può quindi operare in 2 modi, o usare una resina a scambio anionico, così da scambiare l'alogenuro con un altro anione, oppure eseguire una reazione di metatesi con un sale contenente l'anione di interesse<sup>76</sup>. Queste procedure sono di facile applicazione ma non risolvono il problema dell'alogenuro alchilico e i prodotti che si ottengono possono essere comunque contaminati da alogenuri che sono di difficile rimozione. Inoltre sono necessarie grandi quantità di solventi e vengono generati un equivalente quantità di rifiuti inorganici.



*Figura 25 Metodo di sintesi di liquidi ionici*

Sono stati riportati nuovi metodi di sintesi che non implicassero l'uso di reagenti alogenati. Sono state sviluppate varie metodologie con nuovi metodi di sintesi senza alogeni, tra queste vi è quella sviluppata dal nostro gruppo di ricerca, che permette di ottenere liquidi ionici aventi come catione il metiltrialchilammonio o il metiltrialchilfosfonio, utilizzando come agente alchilante il dimetilcarbonato (DMC) <sup>77</sup>. Il DMC infatti a temperature maggiori di 120 °C si dimostra essere un ottimo agente alchilante, in queste condizioni è quindi in grado di reagire con ammine o fosfine terziarie generando il corrispondente sale di ammonio o fosfonio metilato e lasciando il metilcarbonato come controanione. Questi liquidi ionici possiedono proprietà basiche molto marcate; sono stati infatti testati in numerose reazioni ed in particolare si è notato che catalizzano efficientemente le reazioni di Michael, agendo da basi molto forti anche se usati in quantità catalitiche<sup>78</sup>. Liquidi ionici come il triottilmetilfosfonio metilcarbonato – [(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>PCH<sub>3</sub>][CH<sub>3</sub>OCO<sub>2</sub>], TOMP-MC – e il triottilmetilammonio metilcarbonato – [(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>NCH<sub>3</sub>][CH<sub>3</sub>OCO<sub>2</sub>] TOMA-MC – sono stati inoltre impiegati con successo nella sintesi di carbonati ciclici a partire da dioli alifatici, questo è stato possibile grazie all'azione basica svolta dall'anione. È stato proposto un meccanismo nel quale si possono chiaramente notare i ruoli sinergici di anione e catione nel catalizzare la reazione<sup>61</sup>.

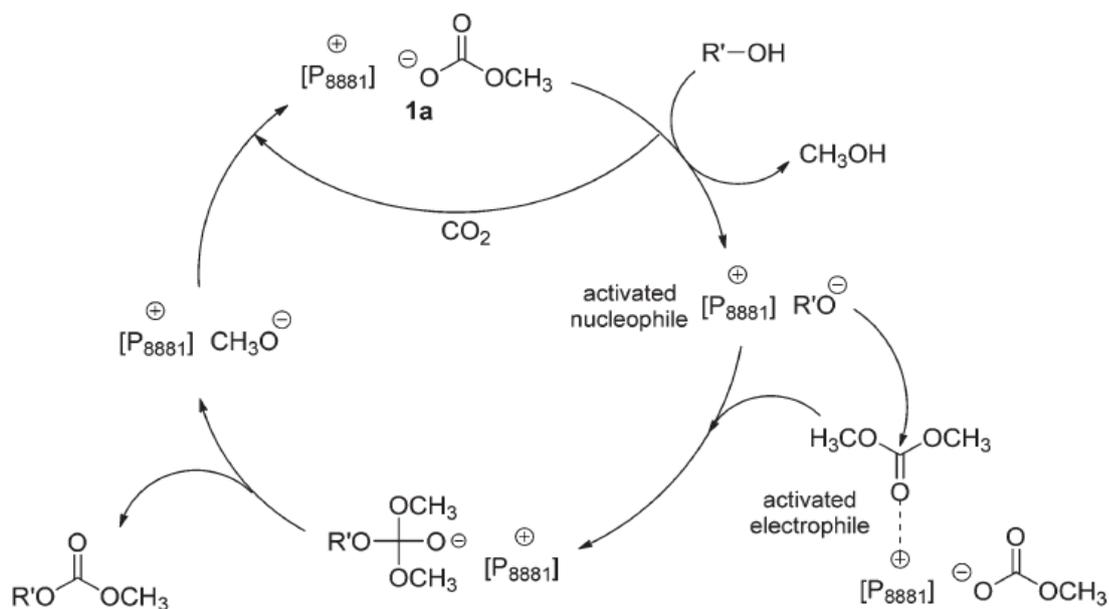


Figura 26 Meccanismo di azione dei liquidi ionici basici

In questo meccanismo si possono osservare i due effetti che il liquido ionico induce nella reazione: una prima attivazione nucleofila di uno dei due idrossili liberi del diolo alifatico da parte dell'anione metilcarbonato. Questo passaggio è fondamentale in quanto rende il diolo più reattivo. Il secondo effetto del liquido ionico è quello di attivazione elettrofila del DMC da parte del catione fosfonio. A questo punto il diolo attivato può reagire con il DMC a formare l'intermedio tetraedrico il quale poi espelle l'anione metanoato generando il diolo carbossimetilato e il liquido ionico metanoato che incorpora la CO<sub>2</sub> prodotta nel primo equilibrio rigenera il catalizzatore iniziale. Questo effetto cooperativo di anione e catione è stato studiato a fondo attraverso una serie di studi NMR <sup>79</sup>.

Per il seguente lavoro di tesi sono stati sintetizzati tre tipi di liquidi ionici il triottilmetilfosfonio metilcarbonato **2a** (TOMP-MC), il triottilmetilammonio metilcarbonato (TOMA-MC) **2b** e il metildiazabiccioottano metilcarbonato (MDABCO-MC). È stata inoltre tentata la sintesi del metil-diazabiccioundecene metilcarbonato (MDBU-MC) Sono stati sintetizzati questi tipi di liquidi ionici per sfruttare le loro proprietà basiche nella sintesi del carbonato ciclico.

#### 4.1.2 Sintesi del [(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>PCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[OCOOCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup> e del [(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>NCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[OCOOCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>

Per la sintesi di questi composti si è seguita la procedura già ampiamente studiata dal nostro gruppo di ricerca, l'obiettivo è quello di sintetizzare dei liquidi ionici con proprietà basiche tramite una procedura che escluda l'utilizzo di reagenti alogenati, proprio per questo motivo è stata scelta questo tipo di metodologia <sup>77</sup>.

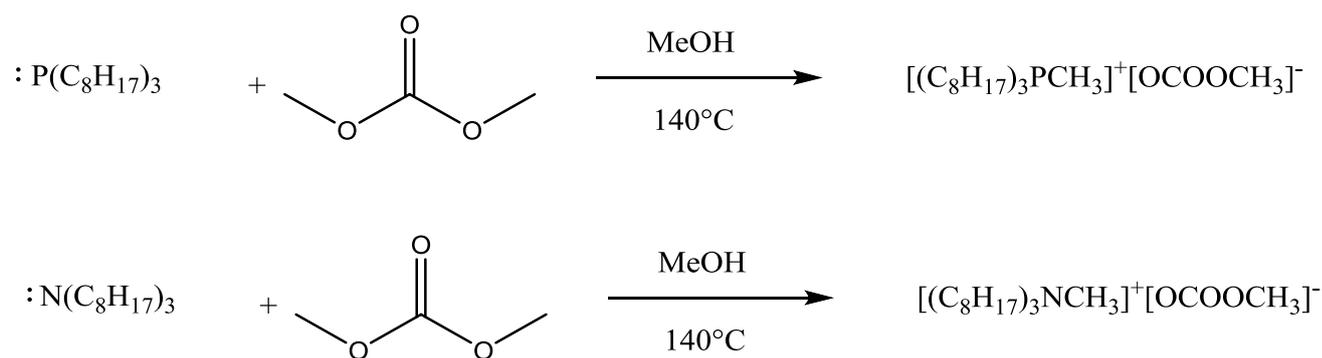
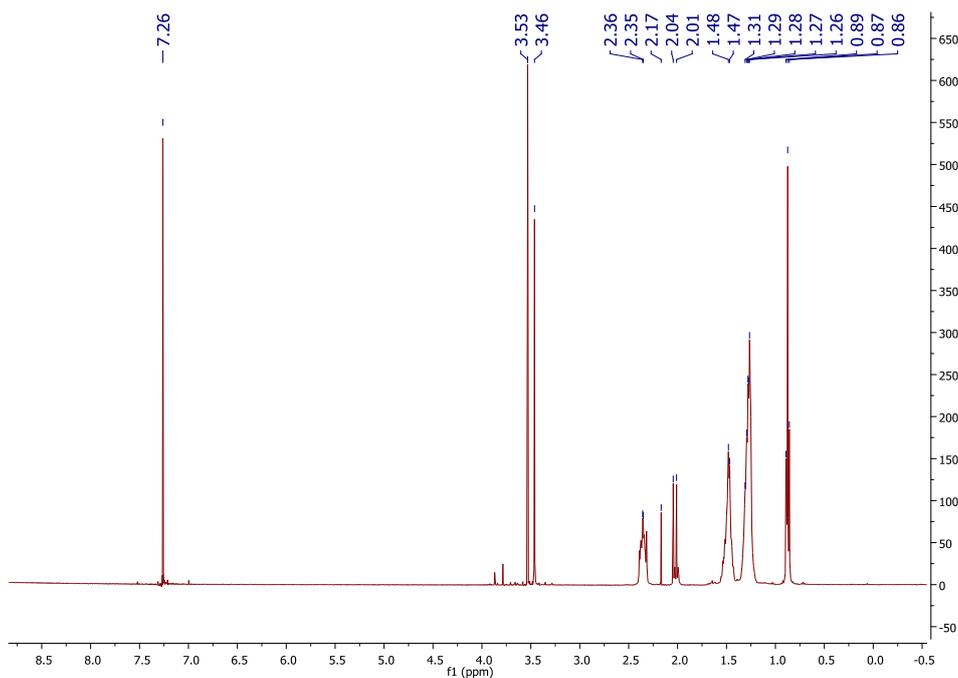


Figura 27 Sintesi del [(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>PCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[OCOOCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup> e del [(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>NCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[OCOOCH<sub>3</sub>]<sup>-</sup>

Per la sintesi si sono utilizzati come precursori rispettivamente la triottilfosfina e la trimetilammina; soprattutto nel caso della fosfina è stato necessario operare in ambiente

rigorosamente disaerato per impedire che quest'ultima entrasse in contatto con l'ossigeno atmosferico, infatti se ciò accadesse si potrebbe notare la formazione di un sottoprodotto quale il fosfinossido a causa dell'elevata affinità del fosforo verso l'ossigeno. Per evitare questo tipo di problematica bisogna quindi assicurarsi che la miscela di reazione sia completamente degassata, perciò si procede utilizzando la tecnica del *freeze-pump-thaw*. Questa tecnica prevede che, dopo aver sigillato l'autoclave, questa venga raffreddata fino a -70 °C immergendola in un bagno di azoto liquido controllando la temperatura attraverso una termocoppia; a questo punto l'autoclave viene collegata con una pompa da vuoto in modo tale da aspirare l'atmosfera interna per circa 10 minuti. Dopo questo periodo l'autoclave viene riportata a temperatura ambiente per immersione in un bagno di acqua tiepida, in questo processo i gas intrappolati all'interno del liquido vengono liberati e perciò si rimette l'autoclave a raffreddare nel bagno di azoto e vengono aspirati i vapori che si sono creati. Si ripetono questi passaggi per tre cicli, al termine dei quali l'autoclave viene riempita con un gas inerte come l'azoto.

L'autoclave viene quindi portata alla temperatura di 140 °C e lasciata sotto agitazione per 24h, al termine di questo tempo viene lasciata raffreddare a temperatura ambiente, quindi viene sfiatata e la miscela viene trasferita in un pallone e il DMC residuo viene rimosso con l'evaporatore rotante. Il composto finale, generalmente un liquido giallo viscoso, viene analizzato tramite spettroscopia  $^1\text{H-NMR}$  per determinarne grado di conversione e purezza.



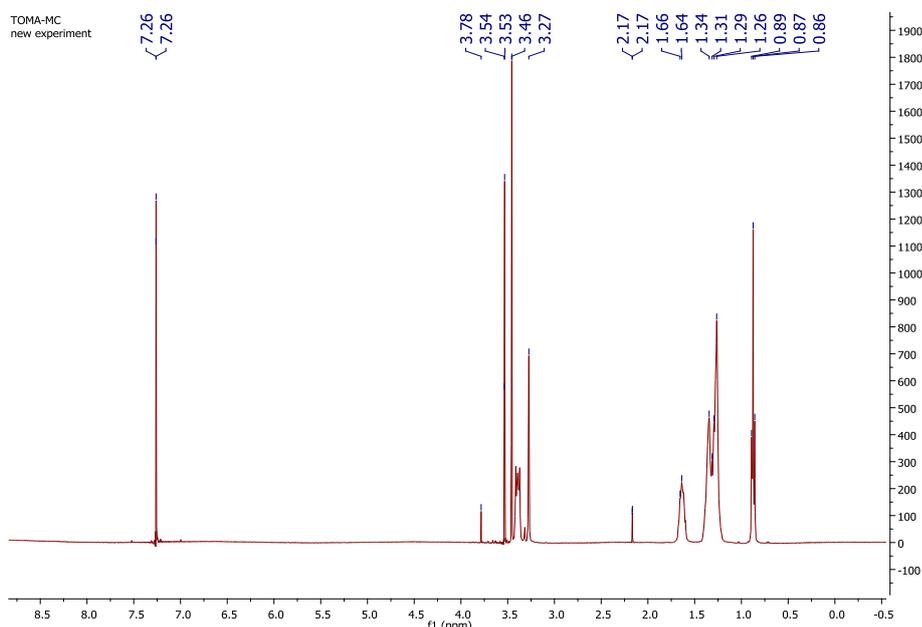


Figura 28 Spettro  $^1\text{H NMR}$  del  $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PCH}_3]^+[\text{OCOOCH}_3]^-$  sopra e del  $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NCH}_3]^+[\text{OCOOCH}_3]^-$  sotto

Lo spettro di *Figura 28* in alto è relativo al composto **2a** mentre quello sotto è del composto **2b**; entrambi gli spettri sono stati ottenuti sciogliendo i composti in cloroformio deuterato e acquisendo il segnale con uno strumento Varian Unity operante a 400 MHz e usando come lock il segnale del deuterio del cloroformio deuterato. Dagli spettri si possono notare a bassi ppm i segnali relativi agli idrogeni delle catene alifatiche dei due composti, i segnali diagnostici di questi composti sono i 2 singoletti a 3.5 ppm, uno relativo al metile legato direttamente al P o all'N e l'altro relativo al metile del metilcarbonato. Le integrazioni dei segnali e l'assenza di picchi caratteristici della fosfina e ammina di partenza indicano che entrambi i composti ottenuti sono puri e possono essere utilizzati senza ulteriori trattamenti.

#### 4.1.3 Sintesi del MDABCO-MC (3)

Al fine di verificare e migliorare i risultati della reazione di cicloadizione sono stati indagati diversi tipi di catalizzatori sempre appartenenti alla famiglia dei liquidi ionici basici, sono stati sintetizzati dei nuovi catalizzatori sempre aventi il metilcarbonato come anione ma cambiando il catione. Una prima scelta è ricaduta su una base organica azotata molto forte come il 1,4-diazabicyclo[2.2.2]ottano (DABCO). Numerosi liquidi ionici sono stati già sintetizzati a partire da questa molecola, tra cui anche quello in esame, e molti di questi hanno dimostrato delle ottime caratteristiche catalitiche per effetto della loro elevata basicità<sup>80</sup>. Dal

DABCO sono stati sintetizzati liquidi ionici in cui uno dei due azoti viene alchilato con catene alifatiche di lunghezza variabile, e usando come controione alogenuri, idrossili, borati e fosfati (Figura 29)<sup>81</sup>.

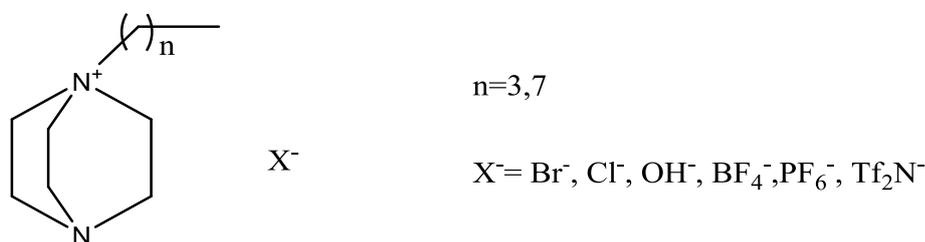


Figura 29 Liquidi ionici derivati dalla DABCO

Questo tipo di catalizzatori si sono dimostrati molto attivi e selettivi per esempio nel catalizzare la reazione di cicloadizione della  $CO_2$  ad un epossido per generare il corrispondente carbonato ciclico; ciò è dovuto sia all'effetto basico dell'anione ma anche alla basicità derivante dalla parte cationica<sup>82</sup>. I metodi di sintesi di questi composti prevedono di partire da cloruri alchilici e poi metatesi, che però comportano dei problemi riguardanti la pericolosità dei reagenti e le possibili contaminazioni che possono provocare. Per la sintesi del MDABCO-MC si è seguita la metodologia di sintesi proposta da Munshi et al.,<sup>82</sup> questo metodo prevede che in pallone a 2 colli da 50 mL dotato di tappo forabile, di un'ancoretta magnetica e di un condensatore vengano inseriti il DABCO e il DMC con un rapporto molare 1:6, quindi la miscela viene riscaldata alla temperatura di 90 °C per 5h. Oltre a questa procedura si è cercato di sintetizzare il composto usando il metanolo come solvente ma mantenendo le stesse condizioni di reazione. Dopo 5h la miscela viene lasciata raffreddare e il solvente in eccesso viene rimosso tramite l'evaporatore rotante, si ottiene così un solido bianco che viene analizzato tramite la spettroscopia  $^1H$ -NMR.

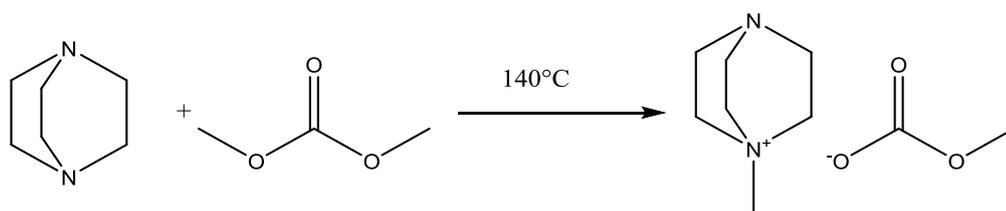


Figura 30 Sintesi del MDABCO-MC

Lo spettro del DABCO puro è costituito da un solo singoletto a 2.78 ppm, confrontandolo con lo spettro del MDABCO-MC si può notare la quasi totale scomparsa di tale picco, ciò conferma che la conversione è quasi completa nel caso della procedura senza

metanolo; mentre in quella con l'aggiunta di metanolo si ancora una buona percentuale di reagente di partenza.

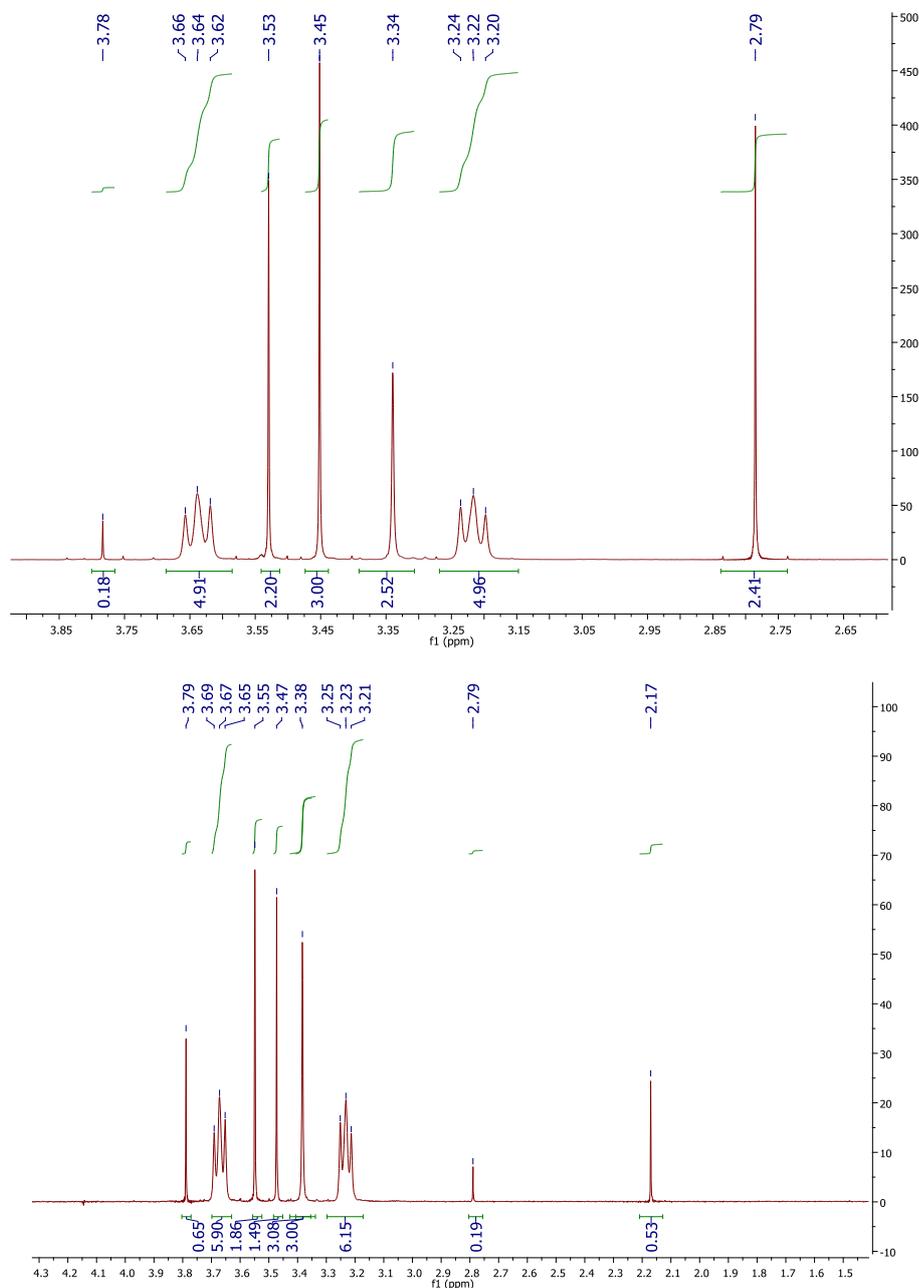


Figura 31 Spettri HNMR del MDABCO-MC ottenuto con Metanolo (sopra) e senza (sotto)

Dallo spettro si possono notare i singoletti intorno a 3.4 ppm che sono relativi ai metili del metilcarbonato e quello legato direttamente all'azoto, mentre i 2 tripletti sono dati dai due gruppi di 6 idrogeni legati vicini ai due azoti della molecola. Il composto così ottenuto viene ricristallizzato da acetonitrile per eliminare le tracce di reagente, ottenendo così un solido bianco cristallino.

#### 4.1.4 Sintesi del MDBU-MC (4)

Tra le basi organiche azotate prese in considerazione, una seconda scelta è ricaduta sul 1,8-diazabicciclo[5.4.0]undec-5-ene (DBU), una base molto forte che viene utilizzata soprattutto per la sintesi di poliuretani in quanto è un efficace catalizzatore nelle reazioni con gli isocianati. Il DBU è già stato alchilato per dare alcuni liquidi ionici basici che hanno dimostrato possedere un'ottima attività catalitica in numerose reazioni come ad esempio nella carbonilazione della fenilendiammina a dare il benzimidazolone, dando rese superiori al 90%<sup>83</sup>.

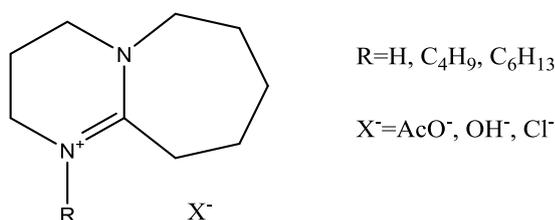


Figura 32 Liquidi ionici derivanti dal DBU

Si è quindi provato a metilare la base azotata DBU con il dimetilcarbonato, così da ottenere il liquido ionico desiderato; si è proceduto quindi inserendo in un pallone a due colli dotato di ancoretta magnetica, tappo forabile e condensatore il DBU e il DMC in rapporto molare 1:6. La miscela riscaldata a 90°C e mantenuta sotto agitazione per 5 ore, al termine la soluzione viene lasciata raffreddare fino a temperatura ambiente; a questo punto il DMC in eccesso viene rimosso tramite evaporatore rotante. L'olio viscoso risultante è stato analizzato attraverso uno spettro <sup>1</sup>H-NMR. Lo spettro risultante è di difficile interpretazione, si ipotizza la formazione del liquido ionico desiderato ma con una conversione inferiore al 50%; data la difficile separazione del prodotto dalla miscela di reazione non si è proseguito nella purificazione del prodotto. Si è tentato anche di sintetizzare il composto **4** usando metanolo come solvente nella reazione ma i risultati ottenuti sono stati i medesimi.

#### 4.1.5 Discussione

Sono stati sintetizzati 3 liquidi ionici, i composti **2a** e **2b** sono stati sintetizzati seguendo le procedure riportate in letteratura e sviluppate dal nostro gruppo di ricerca, ottenendo delle ottime rese. I prodotti sono stati caratterizzati tramite analisi <sup>1</sup>H-NMR per confronto con standard di riferimento. Il composto **3** è stato sintetizzato con 2 metodologie differenti, la prima usando il DMC come solvente/reagente e la seconda usando come solvente il

metanolo; i risultati migliori si sono ottenuti nel primo caso, riportando una resa isolata del 58% di prodotto puro isolato, mentre la seconda procedura, nelle medesime condizioni mostra ancora un contenuto notevole di reagente. Infine le prove effettuate per la sintesi del composto **4** hanno dato esito negativo; probabilmente ciò è dovuto all'elevato ingombro sterico del reagente che impedisce un facile attacco sul metile del dimetilcarbonato. I 3 liquidi ionici sono stati sintetizzati con delle procedure che evitano l'uso di reagenti clorurati e che non necessitano di purificazione del composto finale. Questi liquidi ionici sono stati quindi utilizzati come catalizzatore nella reazione per la formazione del prodotto **1**.

## 4.2 Sintesi del catecol carbonato (5)

### 4.2.1 Stato dell'arte

L'1,2-diidrossi benzene o più comunemente catecolo (o pirocatecolo) è una molecola organica aromatica avente due gruppi idrossili nelle posizioni 1 e 2 dell'anello aromatico; a temperatura ambiente si presenta come un solido bianco cristallino che tende però facilmente ad ossidarsi e assumere una colorazione più scura. Rispetto al fenolo, il catecolo è molto più solubile in acqua in quanto è in grado di creare molti più legami idrogeno, inoltre le costanti di dissociazione acida dei due protoni sono entrambe sopra il 7, in particolare si hanno  $pK_a(1) = 9.25$  e  $pK_a(2) = 13.0$  che sono inferiori rispetto ai normali dioli alifatici (ad esempio l'etilen glicole ha una  $pK_a(1) = 14.9$ ), questo aumento dell'acidità è dovuto alla presenza dell'anello aromatico che stabilizza la base coniugata che si viene a formare<sup>84</sup>.

Il catecolo viene impiegato industrialmente per molte applicazioni, ad esempio viene utilizzato per sviluppare i negativi delle foto in bianco e nero ed è utilizzato come reagente di partenza per la sintesi di profumi e fragranze insieme al suo derivato metilato, il guaiacolo. Inoltre questo importante *building block* è alla base della sintesi di alcuni medicinali e anche di insetticidi ed è utilizzato come antiossidante per via delle sue proprietà redox, infatti è un forte agente riducente<sup>84</sup>.

Dal catecolo si possono ottenere una gamma di composti interessanti, uno di questi è il catecol carbonato (CC); questo composto appartiene alla famiglia dei carbonati ciclici. In letteratura esistono già alcuni esempi di sintesi di questo composto. Il CC può essere usato come agente transesterificante, per produrre altri carbonati, in quanto possiede una reattività migliore rispetto al DMC.

Attualmente esistono già alcune sintesi che portano alla formazione del CC; industrialmente il CC può essere prodotto a partire da catecolo e fosgene (Figura 33); la procedura prevede di sciogliere il catecolo in una soluzione acquosa di idrossido di sodio e, dopo aver posto il pallone sotto atmosfera inerte, vengono addizionati 50 mL di toluene generando una miscela bifasica. Per fare in modo che il fosgene entri quindi in contatto con il catecolo, viene insufflato all'interno della miscela. La miscela viene mantenuta a 0 °C durante l'aggiunta e dopo un'ora dalla fine viene lasciata raffreddare a temperatura ambiente, quindi filtrata e purificata.<sup>85</sup>

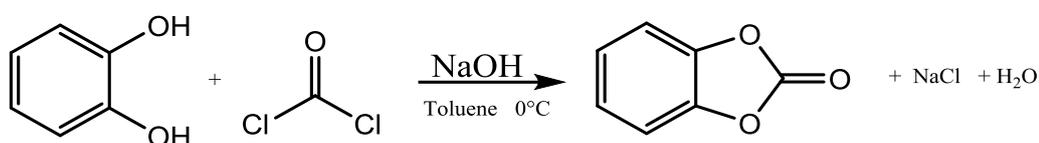


Figura 33 Reazione tra DMC e Fosgene

Esistono poi una serie di procedure di sintesi non industriali che riportano la formazione del CC a partire dal catecolo, una prima prevede che il catecolo venga fatto reagire in fase gas con il DMC, usando come letto catalitico una miscela di CsOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 34). La reazione è condotta a 583 K e con un tempo di contatto di 9,7 sec; dove per tempo di contatto si intendono i grammi di catalizzatore divisi per la somma delle velocità di flusso dei reagenti in moli per ora. Si ottiene una conversione dell'88% con una selettività verso il catecolcarbonato del 57%<sup>86</sup>.

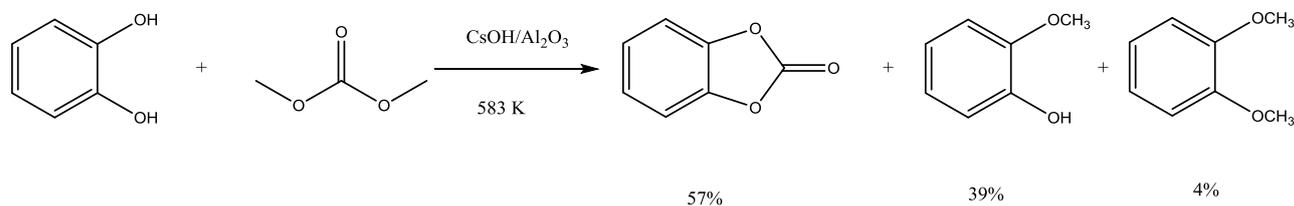


Figura 34 Sintesi del catecol carbonato con cesia e allumina

Un ulteriore metodo proposto per la formazione del catecolcarbonato prevede di far reagire l'1,2-catecolo con l'isocianato di fenile ad 80 °C per 24h in presenza del catalizzatore La[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (Figura 35). La reazione ha una resa in catecolcarbonato del 74%. La reazione

può essere effettuata nelle medesime condizioni, utilizzando però come precursore il 4-Metil-1,2-catecolo e ottenendo il corrispondente carbonato ciclico con una resa del 65%<sup>87</sup>.

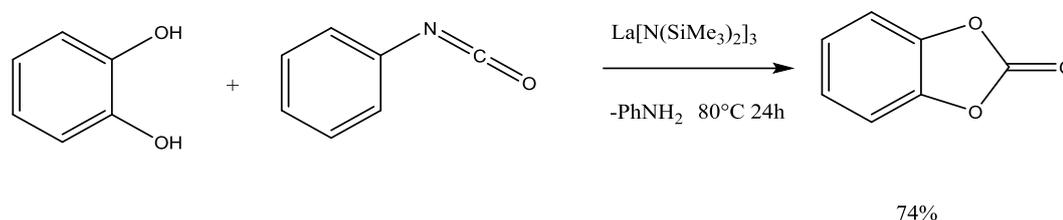


Figura 35 Sintesi del catecol carbonato con catalizzatore di Lantanio

Un ultimo esempio riguardante la formazione del catecolcarbonato consiste nel far reagire il catecolo con CO (400 psi) in THF usando un'autoclave, in presenza di Et<sub>3</sub>N e di Pd(OAc)<sub>2</sub> come catalizzatore (Figura 36). La reazione viene condotta a 100-110 °C e si ottengono delle rese dell'89%<sup>88</sup>.

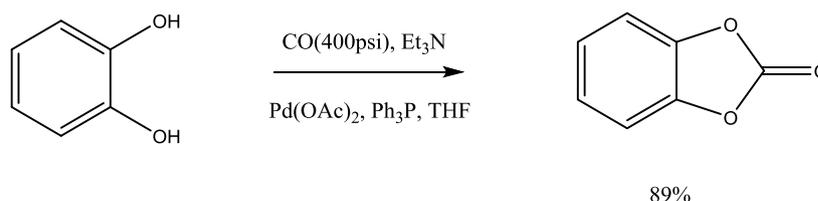


Figura 36 Sintesi del catecol carbonato con CO

#### 4.2.2 Obiettivo: sintesi del CC con DMC mediante l'uso di liquidi ionici basici

Si è cercato di progettare una sintesi per la produzione del CC in fase liquida che impiegasse reagenti green come il DMC, evitando quindi l'uso di composti alogenati e l'impiego di metalli, in un'ottica di green chemistry. L'obiettivo è quello di riuscire a sintetizzare il composto desiderato con un'alta selettività evitando la formazione di sottoprodotti come il guaiacolo e il veratrolo che spesso costituiscono un problema nella successiva fase di purificazione del composto finale. Per questo motivo si è lavorato con DMC che grazie alle sue caratteristiche chimiche può essere usato sia come solvente che come reagente; infatti il DMC è in grado di solubilizzare un gran numero di sostanze e inoltre è molto usato come solvente in numerose reazioni di metatesi olefinica, in questo modo si può evitare l'uso di solventi clorurati come il diclorometano<sup>89</sup>. Inoltre il DMC è utilizzato in una grande varietà di reazioni come reagente, come si è ampiamente dimostrato infatti questo composto possiede due siti che possono subire un attacco nucleofilo; il carbonio metilico e il carbonio

carbossilico. La reattività del DMC varia a seconda della temperatura a cui si opera durante la reazione; in particolare se si opera a temperature vicine a 90 °C il DMC reagisce con un meccanismo  $B_{Ac}2$  comportandosi da carbossimetilante, mentre a temperature maggiore di 120°C il DMC si comporta da metilante con un meccanismo  $B_{Al}2$ ; la prima reazione è reversibile mentre la seconda è irreversibile per la formazione di anidride carbonica (Figura 37)<sup>90</sup>.

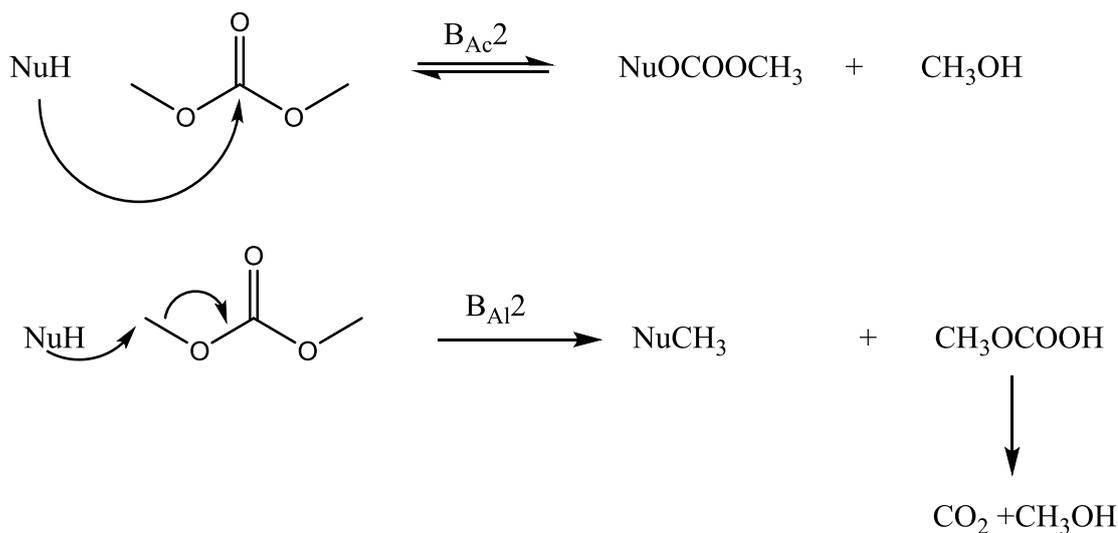


Figura 37 Reattività del DMC

Inoltre sono stati usati i liquidi ionici basici, sintetizzati in precedenza, come catalizzatori per accelerare la reazione e per renderla più selettiva verso il prodotto desiderato.

#### 4.2.3 Sintesi del CC in batch

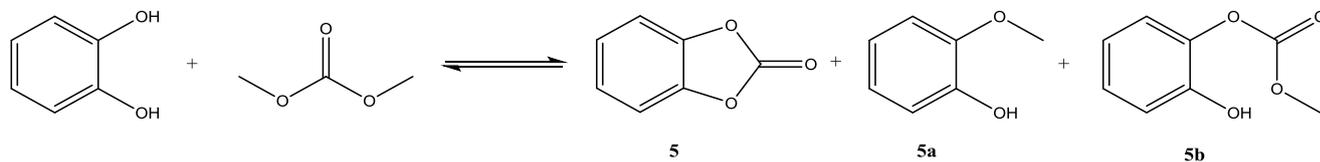


Figura 38 Sintesi del CC in batch

Per le prime prove di sintesi del CC sono state prese in considerazione le condizioni di reazione riportate per la sintesi di carbonati ciclici a partire da dioli alifatici in presenza di liquidi ionici basici <sup>61</sup>. Infatti dal nostro gruppo di ricerca sono stati usati i liquidi ionici basici per la sintesi di carbonati ciclici a partire da dioli alifatici; in queste prove le condizioni utilizzate prevedevano l'utilizzo di una miscela di diolo, DMC e liquido ionico con un rapporto molare di 1/20/0.03 operando a 90 °C. In questo lavoro si è usato un pallone a 2 colli dalla capacità di 50 mL, munito di ancoretta magnetica, tappo forabile e di un condensatore; in esso sono stati posti prima il liquido ionico, poi il catecolo ed infine il DMC in un rapporto di 1/20/0.01. Inizialmente la soluzione presenta un colore giallo, durante la reazione però questa tende a virare verso un colore rosso scuro, probabilmente per l'ossidazione del catecolo <sup>91</sup>. La miscela è stata mantenuta sotto agitazione inizialmente per un tempo di 4h; l'andamento della reazione è stato monitorato tramite analisi GC-MS prelevando dei campioni dal pallone, diluendoli in etere e poi filtrandoli su una colonna di silice per eliminare il liquido ionico. I risultati sono riportati in *Tabella 2* ed in *Figura 39*. Dopo 4h ore la miscela presentava solo un 2,5% di prodotto ed il resto solo catecolo non reagito. Si può subito notare come il catecolo sia meno reattivo in questo tipo di reazioni rispetto ai dioli alifatici. Per cercare di ottimizzare la reazione si sono quindi cambiati alcuni parametri, innanzitutto è stata aumentata la concentrazione del catalizzatore passando dall'1%, al 3% e al 10% rispetto alle moli di catecolo. Aumentando la percentuali di catalizzatori dall'GC-MS si può notare un aumento nella percentuale di prodotto presente al termine della reazione come evidenziato in *Figura 39*.

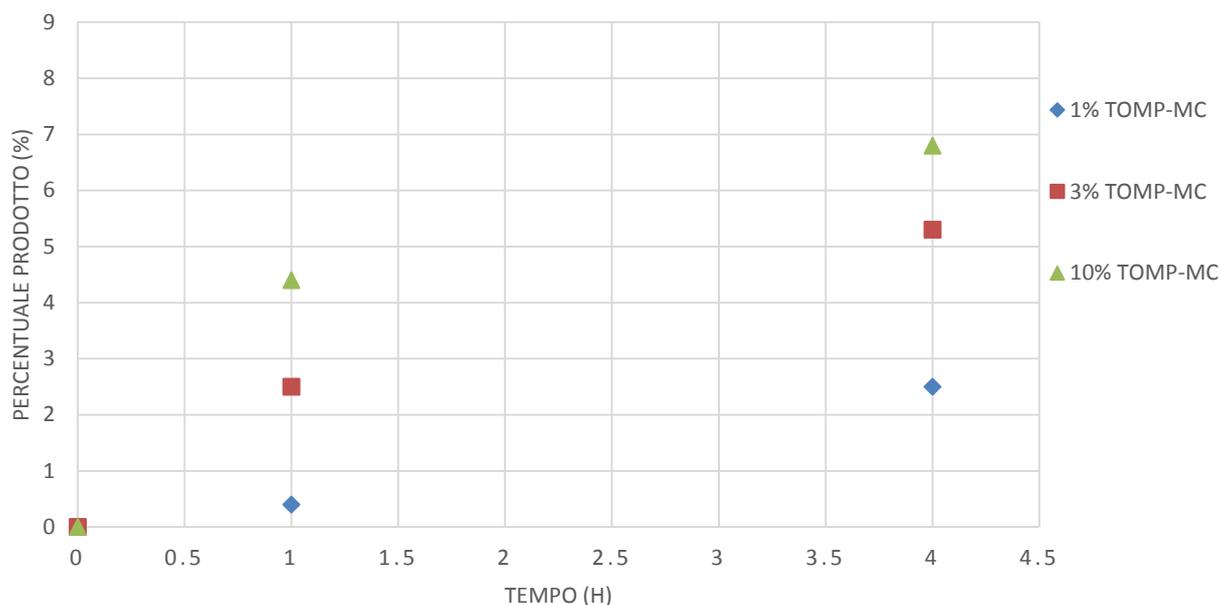


Figura 39 Andamento della reazione a diverse concentrazioni di catalizzatore

Nonostante l'aumento della percentuale di catalizzatore si ottengono comunque basse percentuali di prodotto che sono difficilmente isolabili dall'ambiente di reazione; perciò i campioni non sono stati purificati. Inoltre aumentando la percentuale di TOMP-MC si comincia a notare la formazione di sottoprodotti in particolare del composto **5a**, il guaiacolo con percentuali dell'1.2%, non si è perciò proceduto nelle prove aumentando ulteriormente la quantità di catalizzatore.

Tabella 2 Sintesi di CC da catecolo e DMC catalizzata da TOMP-MC: effetto della concentrazione di catalizzatore a 90°C

Quantità di catalizzatore (%) <sup>a</sup>	Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività verso 5 (%)	Selettività verso 5a (%)
0	4	3	0	< 2
1	1	0.6	100	0
	4	2.5	100	0
3	1	2.5	100	0
	4	6.5	82	18
10	1	5.6	75	25
	4	8.2	83	17

<sup>a</sup>  $\text{mol}_{\text{CAT}}/\text{mol}_{\text{catecolo}} * 100$

È stata inoltre eseguita una prova in assenza di catalizzatore, per escludere che la reazione progredisse in assenza di liquido ionico. Nella miscela di reazione risultante non è stata rilevata alcuna traccia del prodotto di interesse, l'unico prodotto ottenuto è stato il

guaiacolo con una selettività minore del 2%; si può quindi affermare che per la formazione del prodotto di interesse è necessario l'uso del liquido ionico come catalizzatore.

Per cercare di migliorare le rese della reazione si è cambiato catalizzatore. Il TOMA-MC si comporta in modo analogo al composto fosfinico, dando delle rese simili o leggermente inferiori. Con il MDABCO-MC si sono ottenute delle rese inferiori e una selettività minore rispetto a quelle ottenute con il TOMP-MC; infatti oltre al prodotto **5** si sono ottenuti anche i sottoprodotti **5a** e **5b** con rese comparabili, i risultati sono riportati in *Tabella 3*

*Tabella 3 Risultati ottenuti con altri catalizzatori (*

Catalizzatore	Quantità di catalizzatore (%) <sup>a</sup>	Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività verso 5 (%)	Selettività verso 5a (%)	Selettività verso 5b (%)
MDABCO-MC	3	1	2.5	100	0	0
		4	6.5	81	0	19
TOMA-MC	3	1	2.3	100	0	0
		4	6.0	74	26	0

*a mol<sub>CAT</sub>/mol<sub>catecolo</sub> \*100*

Per migliorare la conversione della reazione si è quindi cercato di aumentare il tempo di reazione, passando da 4 a 24h; con questa nuova metodologia si sono ottenuti dei risultati migliori, soprattutto nel caso della reazione condotta con il 3% di catalizzatore, in quanto si è ottenuta una resa gascromatografica del 13,5% con una selettività del 100%; i risultati sono riportati in *Tabella 4*

Tempo (h)	Quantità di catalizzatore (%) <sup>a</sup>	Conversione (%)	Selettività verso 5 (%)
1	3	2.5	100
4	3	5.4	100
18	3	6.8	100
24	3	13.2	100

*Tabella 4 Risultati ottenuti aumentando il tempo di reazione (a mol<sub>CAT</sub>/mol<sub>catecolo</sub>\*100)*

#### 4.2.3.1 Discussione

Sono stati testati tre tipi di catalizzatori per la sintesi del CC da catecolo e DMC. I risultati migliori si sono ottenuti con il TOMP-MC, mentre con il TOMA-MC e con il MDABCO-MC si sono ottenute delle conversioni peggiori e, soprattutto nel secondo caso, anche la selettività è calata a causa della formazione di prodotti secondari. Aumentando il tempo di reazione la conversione del catecolo è aumentata raggiungendo un massimo del 13% con TOMP-MC dopo 24h ottenendo sempre un singolo prodotto. Anche aumentando la quantità di catalizzatore rispetto all' 1% iniziale è stato possibile notare un innalzamento della conversione, ottenendo risultati migliori sia con il 3% che con il 10% di catalizzatore; in questo caso, l'aumento di conversione è probabilmente legato ad una diminuzione della selettività dovuta alla formazione del guaiacolo come sottoprodotto. È stato inoltre accertato come il catalizzatore abbia un ruolo fondamentale nel dirigere la reazione verso la formazione del CC, infatti in sua assenza non si nota alcuna traccia del prodotto di interesse ma solo la formazione del guaiacolo. Si può quindi concludere che il catecolo, rispetto ai dioli alifatici possiede una reattività molto minore nei confronti di questo tipo di reazioni; usando dioli alifatici, infatti, la reazione va a completezza in un tempo inferiore a 4h. Sono quindi necessarie delle condizioni più severe per aumentarne la reattività e favorirne quindi una maggior conversione. Inoltre il ciclo a 5 termini che si ottiene dalla reazione del diolo risulta essere più tensionato e quindi meno stabile rispetto a quello ottenibile dai dioli alifatici; da dati cristallografici è stato possibile ottenere le lunghezze di legame e gli angoli presenti nel composto. È stato possibile constatare che i legami singoli C-O sono più lunghi rispetto ai cicli ottenibili dai dioli alifatici (Figura 40) <sup>92</sup>.

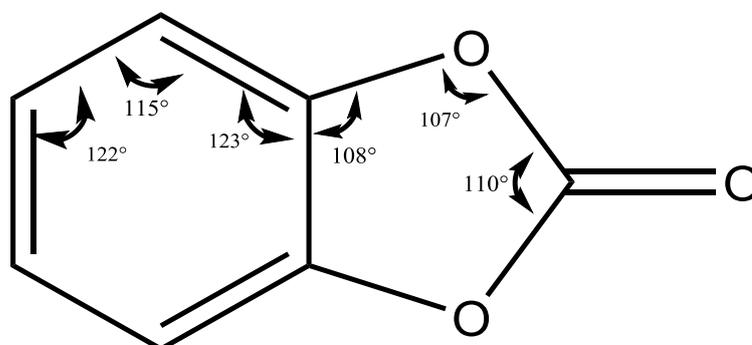


Figura 40 Catecol carbonato con evidenziati gli angoli di legame

### 4.2.3 Sintesi del CC in autoclave

Al fine di aumentare le rese di CC sono state eseguite ulteriori prove effettuando la reazione in un'autoclave così da poter raggiungere delle temperature di reazione maggiori rispetto a quelle delle prove a pressione atmosferica. Per questo tipo di esperimento sono state variate alcune condizioni di reazione rispetto alle prove precedenti; in particolare si è operato ad una temperatura di 120 °C e in atmosfera inerte, mentre i rapporti molari tra i vari componenti non sono stati variati. In un'autoclave da 10 mL munita di ancoretta magnetica, manometro, rubinetto per l'alta pressione e termocoppia per il controllo della temperatura, sono stati inseriti 1,2-Catecolocatecolo, il DMC e il liquido ionico TOMP-MC in rapporto molare 1/20/0.03. L'autoclave è stata quindi chiusa e posta sotto atmosfera inerte tramite 3 cicli di vuoto-azoto; quindi la miscela è stata posta sotto agitazione alla temperatura di 120 °C per un tempo di 4h. Al termine del tempo stabilito l'autoclave viene lasciata raffreddare fino a temperatura ambiente dopodiché viene prima sfiatata e quindi aperta. Il contenuto, una soluzione con colorazione variabile dal giallo al rosso, viene trasferito in un pallone e il solvente in eccesso viene eliminato tramite l'uso dell'evaporatore rotante. Inizialmente si è operato utilizzando un rapporto molare di catecolo/DMC/Catalizzatore di 1/20/0.01 e utilizzando come catalizzatore il TOMP-MC. I risultati sono riassunti in *Tabella 5*.

Con queste condizioni di reazione si sono ottenute conversioni del 12,5% con una selettività del 100%. Per migliorare la conversione della reazione sono stati testati dei nuovi rapporti molari, in particolare prima si è variata la quantità di catalizzatore, sono state fatte delle prove con 2%, 3% e 5% di liquido ionico rispetto alle moli di catecolo. Aumentando la quantità di liquido ionico nella miscela non si nota nessun aumento della conversione passando dal 1% al 2%; mentre passando al 3 e 5% di catalizzatore si ha un calo della conversione. All'aumentare della concentrazione di catalizzatore si nota la formazione dei sottoprodotti 5a e 5b.

*Tabella 5 Risultati ottenuti a 120°C con diverse percentuali di TOMP-MC come catalizzatore a 120 °C*

Quantità di catalizzatore (%) <sup>a</sup>	Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività verso 5 (%)	Selettività verso 5a (%)	Selettività verso 5b (%)
1	4	12.5	100	0	0
2	4	12	67	0	33
3	4	9	57	11	32
5	4	10.	72	14	14

<sup>a</sup>  $\text{mol}_{\text{CAT}}/\text{mol}_{\text{catecolo}} * 100$

Un secondo parametro che si è ottimizzato è stato il tempo di reazione, dai risultati ottenuti con le prove in batch si è potuto constatare che aumentando il tempo di reazione si riusciva ad ottenere una maggiore conversione mantenendo inalterata la selettività. Nel caso delle prove in autoclave riportate in *Tabella 6* si nota un comportamento completamente diverso, infatti in tutte le prove effettuate, dopo 24h non si nota alcuna traccia del prodotto ma solo di sottoprodotti ed inoltre non si apprezza un aumento della conversione di catecolo. Si sono eseguite delle prove anche a tempi minori, mantenendo la reazione sotto agitazione per un'ora; anche in questo caso non si sono ottenuti dei risultati di rilievo in quanto la conversione risulta essere molto minore rispetto alle prove precedenti ed inoltre la reazione non si dimostra essere selettiva, generando come sottoprodotto il guaiacolo.

*Tabella 6 Risultati ottenuti a 120°C in diversi tempi*

Tempo (h)	Quantità di catalizzatore (%) <sup>a</sup>	Conversione (%)	Selettività verso 5 (%)	Selettività verso 5a (%)	Selettività verso 5b (%)
1	3	4.10	48	52	0
4	3	6.87	57	12	31
24	3	6.0	0	66	3

<sup>a</sup>  $\text{mol}_{\text{CAT}}/\text{mol}_{\text{catecolo}} * 100$

Per aumentare la reattività del catecolo e di conseguenza la conversione della reazione si è ulteriormente aumentata la temperatura fino a 150°C, sempre lavorando con le autoclavi nelle medesime condizioni di reazione. Con questo nuovo parametro si è inizialmente lavorato mantenendo la reazione sotto agitazione a quella temperatura per 4 ore, al termine della procedura nella miscela di reazione sono state rilevate delle basse percentuali del prodotto di interesse (*Tabella 7*); si è però potuto apprezzare un aumento della conversione del catecolo, in quanto questa risulta essere mediamente intorno al 20% avendo come sottoprodotto il guaiacolo. Si è quindi deciso di effettuare ulteriori prove a questa temperatura con l'obiettivo di aumentare la selettività verso il catecol carbonato; per raggiungere questo scopo è stato cambiato il tempo di reazione, sia aumentandolo eseguendo delle prove della durata di 24 ore e sia diminuendolo, eseguendo prove nell'arco di tempo di un'ora. Nelle prove eseguite per un tempo più lungo si è potuto osservare un leggero aumento della conversione, raggiungendo dei valori massimi del 25%; nonostante questo aumento di conversione non è stata rilevata alcuna presenza del prodotto desiderato ma si è ottenuto guaiacolo come unico prodotto. Molto differente è invece il comportamento

della reazione quando si opera a tempi minori di 4 h infatti dopo un'ora dall'inizio della reazione, si nota nella miscela di reazione un'alta percentuale di CC e una migliore conversione rispetto alle precedenti prove.

Tabella 7 Risultati ottenuti a 150°C a tempi diversi (a molCAT/molcatecolo\*100)

Tempo (h)	Quantità di catalizzatore (%) <sup>a</sup>	Conversione (%)	Selettività verso 5 (%)	Selettività verso 5a (%)	Selettività verso 5b (%)
1h	5	20.00	88	3	9
4h	5	20.00	60	40	0
24h	5	27.40	3	97	0

Sono state eseguite numerose altre prove variando le percentuali di catalizzatore e di solvente ma non si sono ottenuti dei miglioramenti né della conversione né della selettività. Infine è stata monitorata la reazione per un periodo di 4, facendo prelievi ogni ora. Per effettuare i prelievi si è tolta l'autoclave dal bagno di acciaio, è stata raffreddata velocemente, quindi sfiata e aperta. Dopo aver fatto il prelievo l'autoclave è stata richiusa e rimessa sotto atmosfera inerte tramite tre cicli di vuoto azoto. I risultati ottenuti sono schematizzati *Figura 41*.

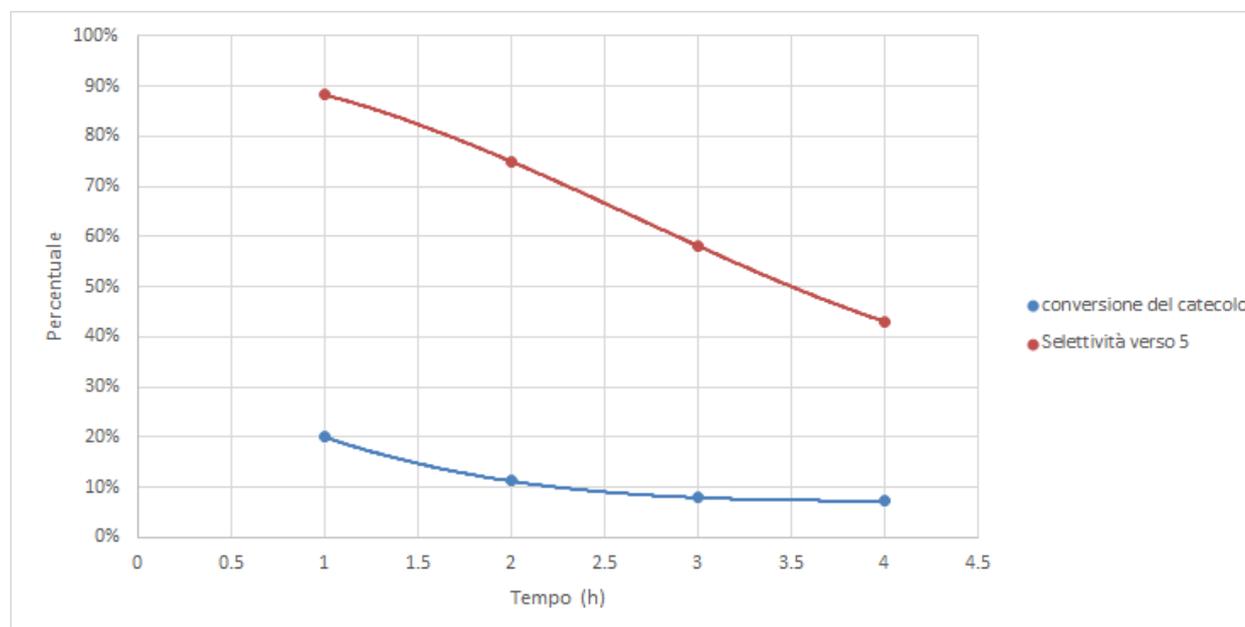


Figura 41 Andamento della reazione a 150°C

Dal grafico si può evincere che prolungando il tempo di reazione si ha un drastico decremento della conversione del catecolo e un leggero calo anche nella selettività verso il prodotto 5; si

nota infatti che il prodotto più abbondante per tempi lunghi di reazione risulta essere il guaiacolo e in alcuni casi si nota anche la formazione del prodotto **5b**.

Sono state infine effettuate le medesime prove usando la DABCO come catalizzatore al fine di verificare se la base organica tal quale promuovesse la reazione, i risultati ottenuti nei vari esperimenti sono schematizzati nella *Tabella 8*.

*Tabella 8 Reazioni con il MDABCO-MC a 120 °C ()*

Quantità di catalizzatore (%) <sup>a</sup>	Tempo (h)	Conversione (%)	Selettività verso 5 (%)	Selettività verso 5a (%)	Selettività verso 5b (%)
1	5	4.0	47	0	53
2	5	7.0	69	0	31
3	5	10.2	70	14	16
5	5	5.2	29	23	48

<sup>a</sup>  $\text{mol}_{\text{CAT}}/\text{mol}_{\text{catecolo}} * 100$

Nelle prove effettuate a 120 °C si può notare come un aumento della quantità di DABCO favorisca un incremento della conversione e anche della selettività, nonostante questo non si sono ottenuti dei risultati di particolare rilevanza, in quanto oltre alla formazione del prodotto di interesse si ha anche la formazione di due sottoprodotti: guaiacolo in percentuali maggiori e il derivato carbossimetilato in quantità minore, come riportato in *Tabella 8*. Da questo tipo di prove non si è quindi riuscito ad isolare il CC a causa della presenza di numerosi sottoprodotti e la bassa conversione; sono state eseguite anche delle prove a 150 °C ma non è stato possibile apprezzare la formazione del CC.

#### 4.2.4.1 *Discussione*

Dalle prove effettuate in autoclave è stato possibile constatare che un aumento della temperatura di reazione, porta anche ad un incremento della conversione; d'altra parte però si ha anche una diminuzione della selettività in quanto si nota maggiore formazione di sottoprodotti. I 2 catalizzatori testati hanno dato esiti molto differenti, infatti il TOMP-MC è risultato essere molto più selettivo verso la formazione del **5** sia a 120 °C che a 150 °C, mentre il MDABCO-MC è risultato essere molto meno selettivo, infatti si è rilevata la presenza di sottoprodotti come il guaiacolo **5a** e di 2-idrossifenil metil carbonato **5b**. Questi possono essere limitati se si lavora per tempi brevi, come un'ora, d'altra parte lavorando per tempi molto prolungati non si rileva la presenza del prodotto di interesse ma solo di sottoprodotti.

In particolare studiando la reazione a 150 °C si è osservato che con l'aumentare del tempo, la percentuale di catecolcarbonato **5** all'interno della miscela continua a calare ed invece si iniziano a rilevare delle tracce di sottoprodotto **5a**. Questo comportamento può essere spiegato dal fatto che la reazione sotto esame sia un equilibrio in cui i 2 principali prodotti sono il catecol carbonato **5** e il guaiacolo **5a** (Figura 42). Questa ipotesi è supportata anche da una prova ulteriore; infatti eseguendo un'analisi GC-MS di alcuni campioni in cui si era inizialmente vista alta concentrazione (30%) di catecolcarbonato **5**, si è visto che dopo 2 giorni tutto il catecolcarbonato inizialmente presente era scomparso in favore di catecolo e metanolo.

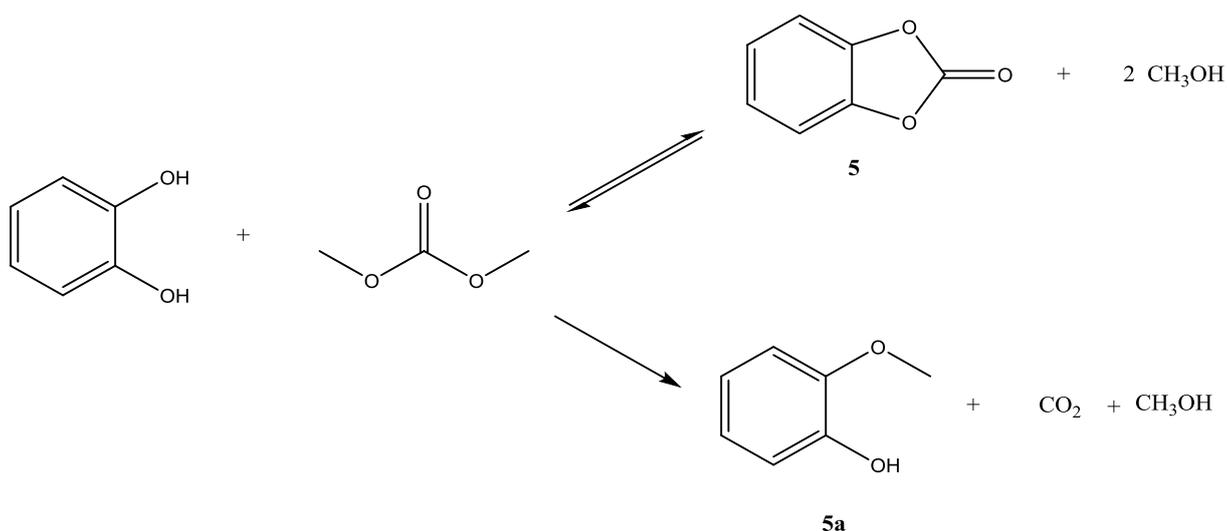


Figura 42 Equilibrio di reazione tra catecolo e DMC

Come si può notare dalla Figura 42 la reazione che porta alla formazione del prodotto di interesse è un equilibrio; a basse temperature il DMC è maggiormente elettrofilo al carbonio carbossilico e l'unico prodotto ottenibile è il CC accompagnato da metanolo. La reazione è però spostata verso sinistra e per lunghi tempi di reazione si avrà la progressiva scomparsa di CC per rigenerare catecolo. Diverso è il secondo possibile percorso della reazione, infatti a temperature più elevate il DMC si comporta come agente metilante e il prodotto che si ottiene dalla reazione è il guaiacolo, in questo caso l'acido metil carbonico risultante non è stabile e decompone velocemente formando anidride carbonica e metanolo

rendendo questo percorso irreversibile. Ciononostante, ad alte temperature e per tempi brevi si ha comunque una buona selettività verso il CC, questo dato indica che il catecol carbonato sia il prodotto cinetico della reazione e che quindi sia il primo a formarsi. Nel caso in cui il tempo di reazione venga prolungato l'equilibrio si sposta verso sinistra e si ha la conversione del CC verso il reagente di partenza che ad alte temperature può essere metilato dal DMC per dare irreversibilmente il guaiacolo. Sono state quindi sviluppate delle nuove strategie di sintesi del CC, descritte nel paragrafo seguente, mirate a favorire il prodotto cinetico e basate sullo spostare l'equilibrio della prima reazione verso destra e impedire la formazione del guaiacolo.

#### 4.2.4 Sintesi del CC distillando metanolo in continuo

Dopo aver analizzato i dati ottenuti nelle prove precedenti in condizioni statiche, specialmente quelle in autoclave, è stata progettata una nuova metodologia di sintesi del CC. L'obiettivo che ha portato alla realizzazione di questa procedura è stata la necessità di spostare l'equilibrio della reazione di sintesi del CC da catecolo e DMC indicata nello schema *Figura 42* selettivamente verso il prodotto desiderato **5**. Dato che, variando le condizioni ed aumentando le concentrazioni di reagenti e catalizzatori non è stato possibile ottenere rese e selettività soddisfacenti verso il CC, un secondo metodo per spostare l'equilibrio verso il prodotto poteva consistere nell'allontanare il metanolo, generato dalla formazione del CC, dall'ambiente di reazione. Per attuare questo tipo di procedura è necessario un sistema per distillare in continuo il metanolo dall'ambiente di reazione. Si è operato quindi con un pallone a due colli munito di ancoretta magnetica, tappo forabile e di un refrigerante alla cui sommità è stato collegato un raccordo di distillazione. Nel pallone di reazione sono stati posti il catecolo, il DMC e il TOMP-MC; nel refrigerante è stato fatto circolare liquido termostatico mantenuto ad una temperatura che consentisse di allontanare selettivamente il metanolo. La temperatura di reazione è stata fissata a 120 °C e il sistema è stato posto sotto atmosfera inerte tramite tre cicli di vuoto azoto; la miscela è stata mantenuta sotto agitazione e l'andamento della reazione è stato monitorato tramite analisi GC-MS. Per scegliere la temperatura a cui mantenere il liquido termostatico nel refrigerante è stato necessario analizzare il diagramma di fase del DMC con il metanolo; infatti DMC e metanolo formano un azeotropo composto per il 70% da metanolo e il 30% di DMC, come si può notare dalla *Figura 43*, il cui punto di ebollizione è 62 °C.<sup>93,94</sup>

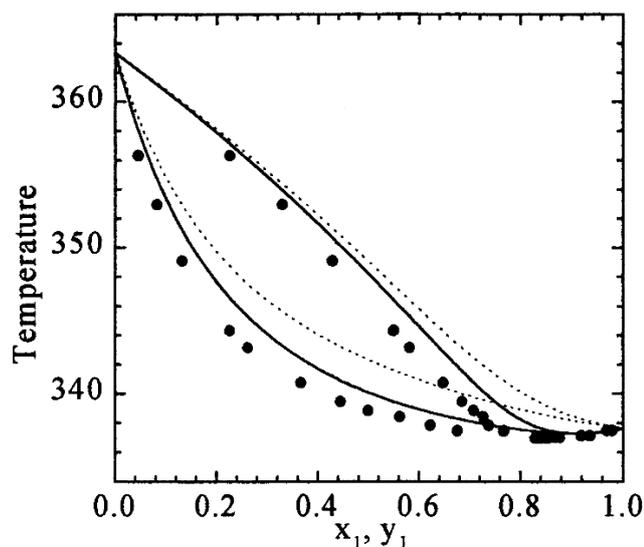
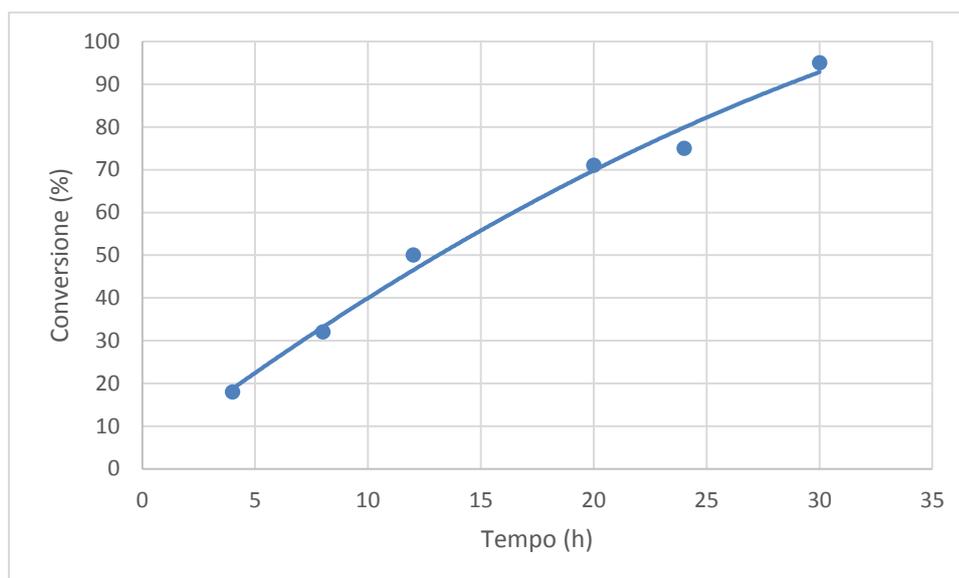


Figura 43 Diagramma di fase liquido-vapore di metanolo-DMC

Per allontanare in continuo il metanolo via distillazione è stato quindi posto il liquido termostatico ad una temperatura maggiore rispetto a quella dell'azeotropo e in particolare si è scelta una temperatura di 70 °C. Inizialmente si è lavorato con un rapporto molare di catecolo/DMC/TOMP-MC di 1/20/0.03. Dopo 5h dall'inizio della reazione si è cominciato a osservare la distillazione dell'azeotropo dall'ambiente di reazione. Dopo 24h dall'inizio dell'esperimento si è potuto rilevare dalle analisi GC-MS che la conversione di catecolo era circa del 70% e la selettività della reazione era del 100% verso il prodotto di interesse catecolcarbonato. La reazione è stata quindi prolungata per altre sei ore, a questo punto si è potuto verificare che la conversione del catecolo era > 95% con selettività totale. Dopo aver lasciato raffreddare la miscela di reazione fino a temperatura ambiente, si è trasferito il contenuto in un pallone ad un collo e il DMC in eccesso è stato rimosso tramite l'uso dell'evaporatore rotante. Si è ottenuto un solido marrone che contiene il prodotto di interesse, il liquido ionico e una piccola parte di catecolo; per isolare il prodotto **5** è stato necessario purificare la miscela attraverso cromatografia flash. Come eluente, dopo varie prove, è stata scelta una miscela composta dal 90% di cicloesano e il 10% di acetato di etile; infatti con questo tipo di miscela il prodotto di interesse presenta un  $R_f=0.4$  mentre il catecolo ha un  $R_f=0.12$ , mentre il liquido ionico non viene eluito e resta adeso alla colonna silice. Tramite questa procedura è stato possibile isolare il CC puro con una resa isolata del 65%, il prodotto è un solido bianco ed è stato caratterizzato tramite analisi  $^1\text{H NMR}$  e  $^{13}\text{C NMR}$ .

Sono state poi eseguite delle ulteriori prove variando i rapporti molari dei reagenti di partenza, in particolare è stata eseguita una prova riducendo della metà le moli di DMC

all'interno della soluzione; usando le medesime condizioni della procedure precedente non si sono ottenuti dei risultati di rilievo, infatti si è ottenuta una conversione molto bassa (<10%). È stata inoltre monitorata la reazione nelle condizioni migliori (a 120 °C e con un rapporto catecolo/DMC/TOMP-MC di 1/20/0.03) eseguendo dei campionamento a vari tempi di reazione, i risultati sono schematizzati in *Figura 44*.



*Figura 44* Andamento della reazione a 120 °C con un rapporto Catecolo/DMC/TOMP-MC (1/20/0.03)

Al fine di verificare la riproducibilità di questa procedura sono state eseguite numerose prove nelle medesime condizioni ottenendo sempre di risultati confrontabili, si può quindi concludere che con questa metodologia è possibile sintetizzare il CC con delle ottime conversioni e una completa selettività.

Dall'analisi  $^1\text{H-NMR}$  del prodotto è stato ottenuto uno spettro con un solo picco a 7.27 ppm relativo ai 4 idrogeni aromatici presenti nella molecola, lo spettro è riportato in *Figura 45*.

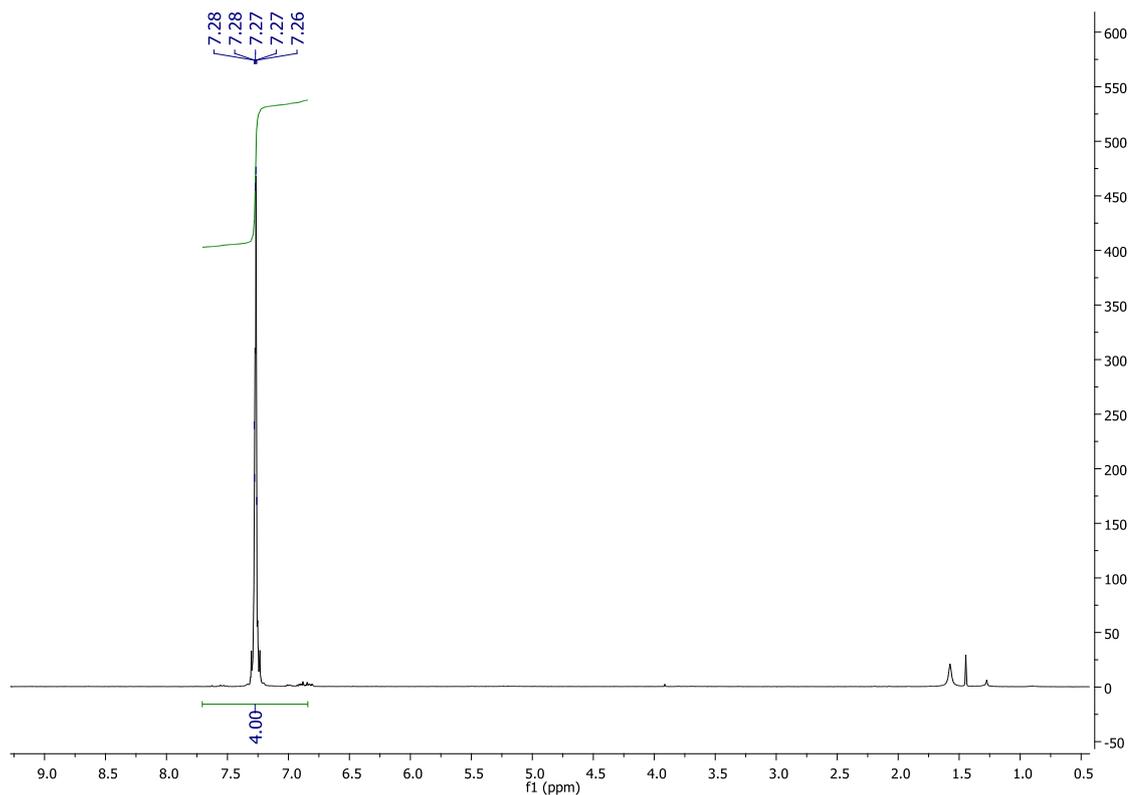


Figura 45 Spettro 1HNMR del CC

È stata inoltre eseguita un'analisi  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR del composto 5, si sono ottenuti 4 segnali, è possibile constatare la presenza del carbonato dal segnale a 151.36 ppm relativo al carbonio carbonilico. Lo spettro è riportato in *Figura 46*

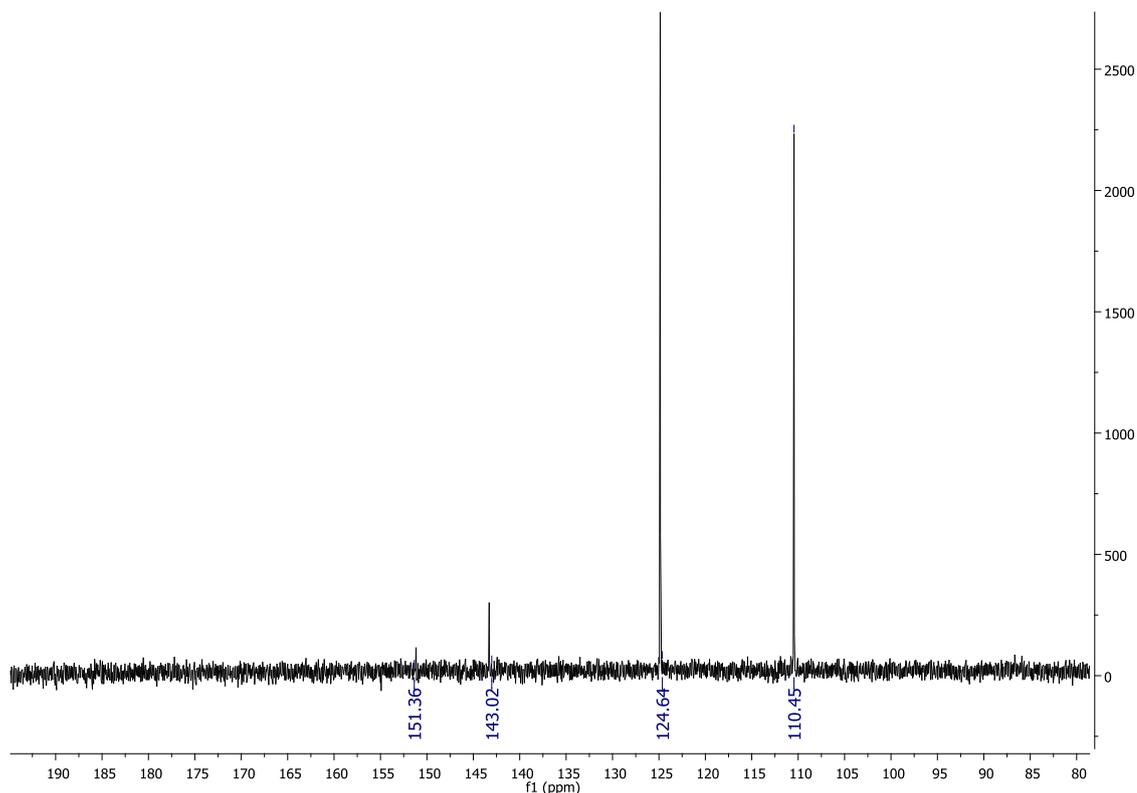


Figura 46 Spettro  $^{13}\text{C}$ NMR del composto 5

È stato poi eseguito uno spettro IR del composto dove è possibile notare la presenza della banda a  $1816\text{ cm}^{-1}$  dovuta allo stretching del legame carbonilico del carbonato, inoltre si possono identificare le bande relative agli assorbimenti fuori dal piano degli idrogeni aromatici a  $760\text{ cm}^{-1}$  e gli stretching C-C aromatici a  $1467\text{ cm}^{-1}$ .

È stato poi eseguito un test per verificare il punto di fusione del composto e si è ottenuto un intervallo di fusione compreso tra  $118\text{--}119\text{ }^{\circ}\text{C}$  che corrisponde ai dati riportati in letteratura per questo composto.

#### 4.2.5.1 Discussione

Per la sintesi del composto **5** è stata applicata una metodologia di sintesi che prevede l'allontanamento del metanolo dall'ambiente di reazione tramite distillazione in continuo. Dato che DMC e metanolo formano un azeotropo, viene allontanata una miscela di questi 2 composti, ma siccome il DMC è in largo eccesso la quantità che viene allontanata non comporta delle variazioni nell'andamento della reazione. Con questa metodologia è possibile ottenere il catecolcarbonato di interesse con conversione e selettività quasi totale, il prodotto

viene purificato per FCC e si ottengono rese isolate di prodotto del 65%. Le rese non molto elevate sono dovute al recupero non ottimale del prodotto durante le operazioni di purificazione.

## 5 Metrics

Uno sviluppo sostenibile è essenziale per il futuro dell'industria chimica, e l'uso di materie rinnovabili è uno dei principali obiettivi che esso si propone; tuttavia, l'uso di materie prime rinnovabili non è strettamente collegato con la sostenibilità, infatti anche le procedure di sintesi in cui vengono impiegate devono essere sostenibili. La Green Chemistry è definita come "la progettazione di composti e processi che sono più rispettosi dell'ambiente e riducano gli impatti negativi sulla salute e l'ambiente"<sup>1</sup>. Tra i vari obiettivi della green chemistry uno dei principali è quello di prevenire la formazione di scarti e di massimizzare l'incorporazione degli atomi dei reagenti nel prodotto finale ed inoltre l'utilizzo di sostanze rinnovabili e non nocive per l'uomo. Sono stati infatti stilati i 12 principi su cui si basa la green Chemistry, e sono riportati nella *Tabella 9*<sup>95</sup>.

### Principi della Green Chemistry

- P-** Prevent Waste
- R-** Renewable Material
- O-** Omit Derivation Steps
- D-** Degradable Chemicals Products
- U-** Use safe synthetic methods
- C-** Catalytic reagents
- T-** Temperature, Pressure ambient
- I-** In-Process monitoring
- V-** Very few auxiliary substances
- E-** E-factor, minimize feed in product
- L-** Low toxicity of chemical products
- Y-** Yes it's safe

*Tabella 9 | 12 principi della green chemistry*

Per passare da una definizione solo qualitativa dell'effettiva sostenibilità di un processo ad una definizione più quantitativa sono stati elaborati una serie di indicatori che permettono di stimare quanto una reazione sia accettabile a livello ambientale. Tra i vari fattori che si possono annoverare gli indici più comunemente impiegati sono l'*atom economy* (AE), l'*Environmental Factor* basato su peso molecolare (Emw) e il *Mass Index* ( $S^{-1}$ )<sup>96</sup>. L'AE è un parametro introdotto per la prima volta da Barry Trost con l'obiettivo di indirizzare la sintesi organica verso una via più "Green", l'obiettivo di questo parametro è quello di calcolare quanto della massa dei reagenti venisse incorporata all'interno del prodotto finale; questo parametro non considera la resa effettiva della reazione, i solventi o l'eccesso di reagente che viene usato. L'AE viene calcolata secondo l'*Equazione 1*:

$$AE = \frac{M.W. \text{ del prodotto}}{\sum M.W. \text{ dei reagenti}} * 100$$

*Equazione 1 Calcolo Atom Economy*

L'Emw è stato proposto inizialmente da Sheldon ed è un parametro facile da capire, infatti quello che ci si propone di calcolare utilizzando questo tipo di parametro è la quantità di scarti che vengono generati per chilogrammo di prodotto ottenuto. Questo parametro può essere facilmente calcolato usando l'*Equazione 2*

$$Emw = \frac{M.W. \text{ Scarti Totali}}{M.W. \text{ Prodotto}}$$

*Equazione 2 Calcolo E-Factor*

Il mass index ( $S^{-1}$ ) è invece un indicatore che tiene conto della resa, della stechiometria, di tutti i reagenti, catalizzatori e solventi utilizzati nel processo; viene espresso come un rapporto peso/peso calcolato tra la massa di input della reazione sulla massa di prodotto ottenuto.

$$\text{Mass index} = \frac{\text{Totale massa utilizzata (Kg)}}{\text{Massa di prodotto (Kg)}}$$

*Equazione 3 Calcolo Mass Index*

Al fine di valutare l'effettiva ecosostenibilità della procedura utilizzata sono stati calcolati questi parametri tipici della green chemistry per la reazione in esame e confrontati con altri metodi già pubblicati di produzione del catecol carbonato. In particolare sono state utilizzate come confronto il metodo di sintesi del CC tramite la reazione del catecolo con il fosgene, e quella comprendente l'uso di un catalizzatore di lantanio.

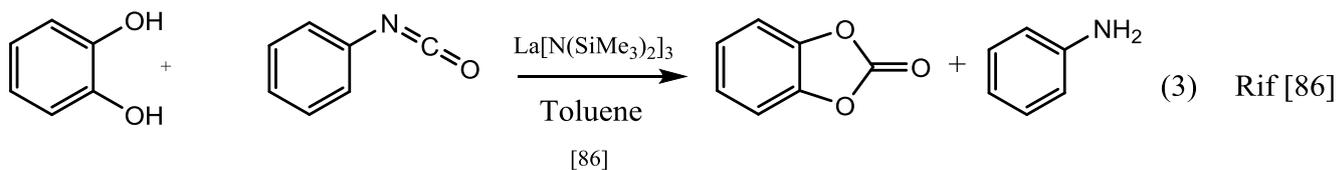
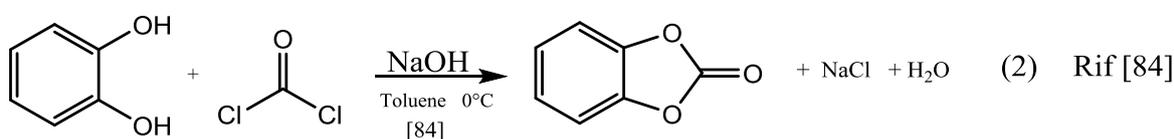
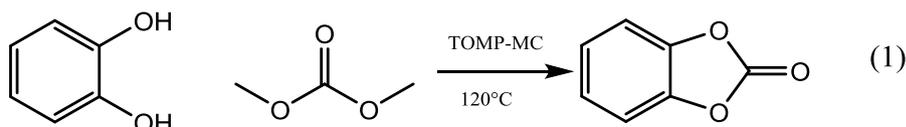


Figura 47 Reazioni comparate per la formazione del CC

I reagenti e le quantità utilizzati nelle varie procedure sono stati ricavati dalla letteratura e sono schematizzati nella *Tabella 10*, la reazione con il fosgene richiede un eccesso di quest'ultimo componente e con una quantità molto elevata di solvente. Nella reazione studiata si lavora con un eccesso di solvente (DMC) e con il catalizzatore al 3% in moli di catecolo; infine nella sintesi mediata dal catalizzatore di lantanio si lavora con un rapporto equimolare di reagenti

Tabella 10 Condizioni di reazione e parametri per il calcolo delle metrics della reazioni di figura 42

	Catecolo (mol)	Reagente (mol)	Solvente (mol)	Altro (mol)	Resa isolata	Riferimento
1	0.022		DMC (0.44)	TOMP-MC (6.6*10 <sup>-4</sup> )	65%	Questo Lavoro

2	1	Fosgene (2.3)	Toluene (7.1)	NaOH (2.2)	72%	85
3	0.001	PhNCO ( $1.2 \cdot 10^{-3}$ )	Toluene (0.05)	La(N(SiMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ( $2 \cdot 10^{-5}$ )	74%	87

Il fosgene che viene utilizzato in riga 2 è un composto estremamente nocivo per l'uomo, infatti è classificato come molto tossico per inalazione e può provocare ustioni inoltre ha un LC<sub>50</sub>= 500 ppm/min. Nelle reazioni 2 e 3 viene inoltre impiegato come solvente il toluene, questo composto è classificato come nocivo e facilmente infiammabile, infatti l'inalazione dei vapori di toluene può provocare effetti negativi come nausea, stanchezza e può portare alla controindicazione quella di essere infiammabile. Sono stati quindi calcolati per queste reazioni l'AE, l'Emw e l'S<sup>-1</sup>; per il calcolo degli ultimi parametri sono state considerate le quantità di solvente utilizzato e anche quelle di catalizzatore dove presente, i risultati ottenuti sono mostrati in tabella 5

Reazione	Atom Economy	Environmental Factor	Mass Index
1	67.9%	21.0	22.0
2	54.6%	12.5	13.5
3	59.3%	45.2	46.2

Tabella 11 metriche green calcolate per la trasformazione del catecolo in CC

Dai dati sopra riportati si può osservare come l'atom economy per la sintesi messa a punto in questo lavoro risulti essere il maggiore dei 3; il valore di 67,9% è dovuto alla perdita di 2 molecole di metanolo per ogni molecola di prodotto. Nelle altre 2 reazioni il valore risulta essere inferiore in quanto si ha la formazione di sottoprodotti come cloruro di sodio nella reazione (2) e di anilina in (3), ciò comporta una minore quantità di massa di reagenti che viene incorporata nel prodotto. Analizzando invece l'E-Factor si può notare come i risultati migliori siano ottenibili con la procedura utilizzando il fosgene, questo valore è dovuto dal fatto che nella nostra reazione (1) viene usata una quantità di solvente 20 volte quella del reagente; bisogna però considerare che nel caso della reazione (1) come scarto viene considerato anche il solvente (DMC) che però può essere semplicemente recuperato al

termine della reazione tramite evaporazione a pressione ridotta e poi può essere riutilizzato per successive reazioni. Inoltre come sottoprodotto si ottiene metanolo potenzialmente riciclabile per la sintesi di DMC. Nel caso invece della reazione (2) come solvente viene usato un sistema bifasico acqua-toluene per sciogliere sia l'idrossido di sodio che il fosgene, al termine della reazione si genera una quantità stechiometrica di NaCl come sottoprodotto. Nel caso quindi si voglia riutilizzare il solvente per successive reazioni è necessario purificarlo dalla presenza di cloruri, procedura che spesso non risulta agevole e conveniente. Il medesimo motivo è alla base dei valori di mass index delle due reazioni, in cui ad incidere in modo preponderante è la quantità di solvente utilizzato durante la reazione. Per quanto riguarda la reazione (3) si ottengono dei valori molto elevati dovuti principalmente a due cause; l'elevato eccesso di toluene e la formazione di un sottoprodotto come l'anilina avente un peso molecolare elevato; inoltre economicamente bisogna considerare che la sintesi del catalizzatore di lantanio è molto costosa e incide molto sui costi della reazione.

Si può quindi concludere che la sintesi sviluppata in questo lavoro, rispetto alle precedenti metodologie presenti in letteratura, impieghi reagenti meno nocivi e meno pericolosi per l'uomo e per l'ambiente. La sintesi con il DMC inoltre, presenta il valore di AE più elevato, a sostegno del fatto che la maggior parte degli atomi presenti nei reagenti viene incorporata nel prodotto finale; va inoltre considerato che nella reazione l'unico sottoprodotto che si forma è il metanolo. Nelle altre procedure vengono reagenti più nocivi e pericolosi e si ha la formazione di sottoprodotti come l'anilina che possiede una tossicità acuta. La nuova metodologia di sintesi del CC potrebbe essere quindi una valida alternativa sostenibile per la formazione selettiva di CC usando reagenti non tossici e condizioni di reazioni meno drastiche di quelle già impiegate.

## 6 Parte Sperimentale

### 6.1 Sintesi dei Liquidi Ionici

#### 6.1.1 Generale

Tutti i reagenti usati in questo lavoro di tesi erano di grado ACS e sono stati utilizzati così come sono stati ricevuti. DMC, MeOH, Triottilfosfina, triottilammina, DABCO e DBU

provenivano dalla Aldrich. Gli spettri  $^1\text{H-NMR}$  dei sali ottenuti sono stati effettuati a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  con uno strumento Varian Unity o un Bruker AC-300 TECMAG che operavano rispettivamente a 400 MHz e 300 MHz.

### 6.1.2 Sintesi TOMA-MC e TOMP-MC

In un'autoclave da 200 mL, provvista di una termocoppia per il controllo della temperatura, dotata di un manometro e due rubinetti ad alta pressione e un'ancoretta magnetica, sono stati inseriti triottillamina (30mL, 24.27g, 68.62mmol), DMC (41mL, 480mmol) e MeOH (42mL) per il sale di ammonio mentre per il sale di fosfonio sono stati inseriti triottilfosfina (40mL, 33.24g, 90mmol), DMC (52mL, 55.60g, 618mmol) e MeOH (60mL). La miscela è stata degassata tramite la procedura freeze-pump-thaw e il volume vuoto è stato riempito con azoto. L'autoclave è stata poi riscaldata per 24h alla temperatura richiesta di  $140^\circ\text{C}$  sotto agitazione magnetica. Dopodiché l'autoclave viene lasciata raffreddare a temperatura ambiente, viene sfiatata e quindi aperta. La miscela di reazione risultante ha una colorazione leggermente giallastra e viene trasferita in un pallone ad un collo, quindi il metanolo e il DMC residuo vengono rimossi dall'ambiente di reazione tramite l'uso di un evaporatore rotante, operando alla temperatura di  $40^\circ\text{C}$ . Delle piccole tracce di metanolo possono restare intrappolate nella miscela e pertanto quest'ultima viene posta sotto alto vuoto per un tempo prolungato. La resa isolata è per il sale di fosfonio del 100% (42g) e per il sale di ammonio 97% (29.5g) entrambi sono stati caratterizzati con analisi  $^1\text{HNMR}$ .

#### 6.1.2.1 Caratterizzazione

**Triottilmetilammonio metilcarbonato (1)**  $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{NCH}_3]^+[\text{OCOOCH}_3]^-$ . Seguendo la procedura riportata per la sintesi di Sali di ammonio metilcarbonati, da 30mL di TOA (24.27g, 68.62mmol), 41mL DMC (480mmol) e 42mL di metanolo si sono ottenuti 29.5g di **1**. Il prodotto si presenta come un olio molto viscoso giallo chiaro e l'analisi all' $^1\text{HNMR}$  ha riportato i seguenti valori:  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CHCl}_3\text{ d}_1$ , 1H)  $\delta$  (ppm relativi al TMS): 3.53 (s, 3H N- $\text{CH}_3$ ), 3.36 (m 6H; N- $\text{CH}_2$ ), 3.27 (3H;  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 1.65 (br, 6H), 1.30 (br, 30H), 0.87 ppm (brt, 9H).

**Triottilmetilammonio metilcarbonato (2)**  $[(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PCH}_3]^+[\text{OCOOCH}_3]^-$ . Seguendo la procedura riportata per la sintesi dei Sali di fosfonio metil carbonati, da 40mL di TOP (33.24g, 90mmol), 52mL di DMC (618mmol) e 60 mL di metanolo si sono ottenuti 42 g di **2**. Il prodotto si presenta come un olio molto viscoso con una colorazione tendente al giallo; l'analisi

all'NMR ha riportato i seguenti valori:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, 25 °C,  $\text{CHCl}_3$  d1, 1H)  $\delta$  (ppm relativi al TMS): 3.53 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{OCOO}$ ), 2.36 (brt, 6H; P- $\text{CH}_2$ ), 2.04(d,  $J(\text{P},\text{H})=14$  Hz, 3H; P- $\text{CH}_3$ ), 1.50 (br, 6H), 1.27 (br, 6H), 1.28 (m, 24H), 0.88 ppm (brt, 9H);

### 6.1.3 Sintesi del MDABCO-MC (3)

In un pallone a 2 colli munito di setto forabile, di un refrigerante e di un'ancoretta magnetica sono stati inseriti 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]ottano (1.0g, 9mmol) e DMC (4.5 mL, 4.86g, 54mmol). La miscela è stata riscaldata tramite un bagno ad olio alla temperatura di riflusso di 90°C per 5 ore, inizialmente il DABCO si scioglie parzialmente nel DMC, dopo 5 ore si ottiene una soluzione contenente un solido bianco. La soluzione viene lasciata raffreddare a temperatura ambiente e in seguito il DMC in eccesso viene rimosso tramite l'uso del Evaporatore rotante, si ottiene un prodotto solido, all'analisi  $^1\text{HNMR}$  si nota alcune tracce di reagente e perciò si procede con una cristallizzazione usando come solvente Acetonitrile.

La resa isolata è del 58% (1.058 g 5.2 mmol), il prodotto è un solido bianco ed è stato caratterizzato attraverso analisi  $^1\text{HNMR}$ .

#### 6.1.3.1 Caratterizzazione

**1 Metil 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]ottano Metilcarbonato (3)  $[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2)]^+[\text{OCOOCH}_3]^-$**   
: Seguendo la procedura riportata per la sintesi del liquido ionico derivante dalla DABCO, da 1.0g di DABCO (9mmol), 4.5mL di DMC (54mmol) si sono ottenuti 1.059g di **3**. Il prodotto si presenta come un solido bianco cristallino; l'analisi all'NMR ha riportato i seguenti valori:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, 25 °C,  $\text{CHCl}_3$  d1, 1H)  $\delta$  (ppm relativi al TMS): 3.64 (m, 6H;  $(\text{CH}_2)_3$ ), 3.53 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 3.22 (m, 6H;  $(\text{CH}_2)_3$ ), 2.79 (s, 3H, N- $\text{CH}_3$ ).

### 6.1.4 Sintesi del DBUM-MC (4)

In un pallone a 2 colli munito di setto forabile, di un refrigerante e di un'ancoretta magnetica sono stati introdotti 1,5-diazabicyclo[5.4.0]undec-5-ene (0.76g, 5mmol), DMC (2.5 mL, 30mmol). La miscela è stata riscaldata tramite un bagno ad olio alla temperatura di riflusso di 120°C per 5 ore sotto agitazione magnetica, dopo 5 ore si ottiene una soluzione gialla. La soluzione viene lasciata raffreddare a temperatura ambiente e in seguito il DMC in

eccesso viene rimosso tramite l'uso del Evaporatore rotante, si ottiene un olio giallo, all'analisi  $^1\text{HNMR}$  si nota la presenza sia del liquido ionico ma anche del reagente di partenza.

## 6.2 Sintesi del Catecol Carbonato (5)

### 6.2.1 Sintesi del Catecol carbonato in batch

In un pallone a due colli munito di tappo forabile, ancoretta magnetica e refrigerante, vengono posti Catecolo (1.20g, 11mmol), DMC (20mL, 220mmol) e TOMP-MC (0.163g, 0.33mmol). la miscela viene riscaldata a  $90^\circ\text{C}$  per 24h sempre sotto agitazione magnetica. Il catecolo è completamente solubile nel DMC come anche il TOMP-MC, la soluzione ad inizio reazione ha una colorazione gialla ma dopo 24 ore assume una colorazione arancione intenso. La miscela viene fatta raffreddare a temperatura ambiente e in seguito il DMC in eccesso è rimosso tramite Evaporatore rotante; si ottiene un solido marrone che all'analisi HNMR rileva tracce di prodotto e abbondante presenza di catecolo. Non si è proceduto con la successiva purificazione in quanto dalle analisi gascromatografiche si poteva notare la presenza del massimo 13.2% di prodotto.

### 6.2.2 Sintesi del Catecol carbonato in autoclave

In un'autoclave da 10 mL, munita di termocoppia per il controllo della temperatura, con manometro, rubinetto per l'alta pressione e ancoretta magnetica, vengono inseriti Catecolo (0.300g, 2.75 mmol), DMC (4.7mL, 55mmol) e TOMP-MC (0.03g, 0.06mmol). Una volta sigillata l'autoclave, vengono effettuati tre cicli di vuoto-azoto al fine di porre la miscela in atmosfera inerte. L'autoclave viene quindi riscaldata fino alla temperatura desiderata ( $120\text{-}150^\circ\text{C}$ ), quindi viene lasciata sotto agitazione per il periodo di tempo richiesto (3-5-24 h). In seguito l'autoclave viene lasciata raffreddare fino a temperatura ambiente, quindi l'autoclave viene prima sfiatata e poi aperta, il contenuto viene trasferito in un pallone ad un collo, la soluzione ha una colorazione rosso intenso. Il DMC in eccesso viene rimosso tramite evaporatore rotante. Il solido marrone così ottenuto, attraverso le analisi GC-MS risulta essere composto in maggior percentuale da catecolo e in minor parte dal catecol carbonato con tracce di guaiacolo. Non si è proceduto con la purificazione del composto in quanto le rese erano basse ed era necessario separare il CC dal guaiacolo tramite flash cromatografia su colonna.

### 6.2.3 Sintesi del Catecol carbonato distillando metanolo in continuo

In un pallone da 50 mL provvisto di due colli di cui uno munito di tappo forabile e il secondo con un refrigerante ed un distillatore, e contenente un'ancoretta magnetica, vengono inseriti catecolo (2.4g, 22mmol), DMC (37mL, 440mmol) e TOMP-MC (0.303g, 0.66mmol). Tutta la strumentazione viene posta in atmosfera inerte tramite tre cicli di vuoto-azoto, quindi nel refrigerante viene fatto scorrere olio riscaldato a 70°C così da non far condensare il metanolo prodotto nella reazione; a questo punto il pallone viene riscaldato a 120 °C mediante un bagno ad olio e la miscela viene tenuta sotto agitazione per 30h. La soluzione inizialmente gialla con il passare del tempo tende ad assumere un colore marrone; trascorso il tempo richiesto il pallone viene lasciato raffreddare a temperatura ambiente. La miscela viene quindi trasferita in un pallone ad un collo e tramite evaporatore rotante viene rimosso il DMC residuo a 40°C, si ottiene un solido marrone. Il prodotto risultante contiene ancora tracce di catecolo e di catalizzatore, per purificare la miscela si procede con una colonna cromatografica flash usando come eluente una soluzione composta dal 90% di cicloesano e 10% di acetato di etile.

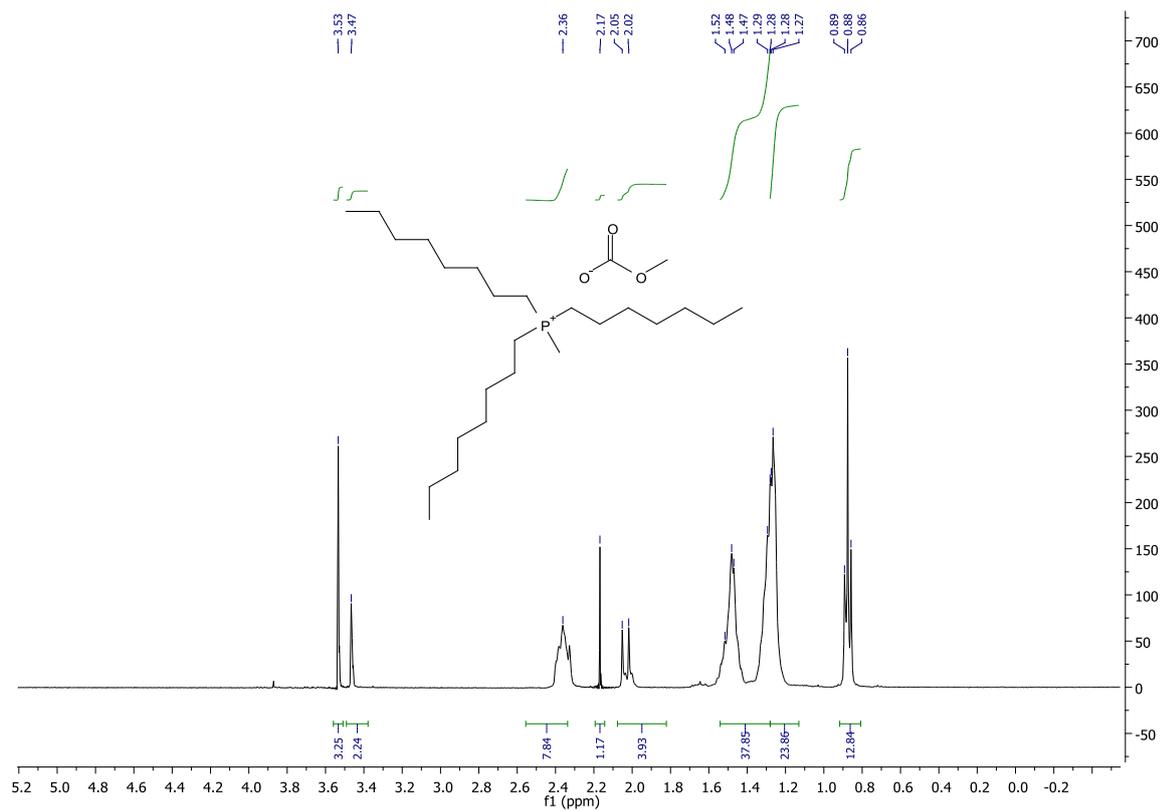
La resa isolata è del 65% (1,95g, 14mmol), la resa isolata è inferiore rispetto a quella calcolabile dallo spettro gascromatografico, questo può essere dovuto al recupero non ottimale del prodotto durante le fasi di purificazione; il prodotto è un solido bianco ed è stato caratterizzato attraverso analisi  $^1\text{H}$ NMR,  $^{13}\text{C}$ NMR, IR.

#### 6.2.3.1 Caratterizzazione

**Catecol carbonato [ $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3$ ]:** seguendo la procedura riportata per la sintesi del catecolo carbonato in batch distillando metanolo in continuo, da 2.4g di catecolo (22mmol), 37mL di DMC (440mmol) e 0.303g di TOMP-MC si ottengono 1.95g di prodotto. L'analisi  $^1\text{H}$ NMR del prodotto ha riportato i seguenti valori:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, 25 °C,  $\text{CHCl}_3$  d1, 1H)  $\delta$  (ppm relativi al TMS): 7.27 (m, 4H). L'analisi  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR del prodotto ha riportato i seguenti valori:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (300 MHz, 25 °C,  $\text{CHCl}_3$  d1, 1H)  $\delta$  (ppm relativi al TMS): 151.36 (1C), 143.02 (2C), 124.64 (2CH), 110.45 (2CH). GC/MS del composto **5** (Intensità relativa, 70 eV) m/z: 136 ([M+], 100), 92 (49), 64 (69), 63 (45), 52 (11). L'analisi IR del composto **5** ha prodotto i seguenti risultati  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 749, 760, 1237, 1467, 1816.

## 7 Appendice

## 7.1 NMR

Figura 48 Spettro  $^1\text{H}$ NMR del TOMP-MC

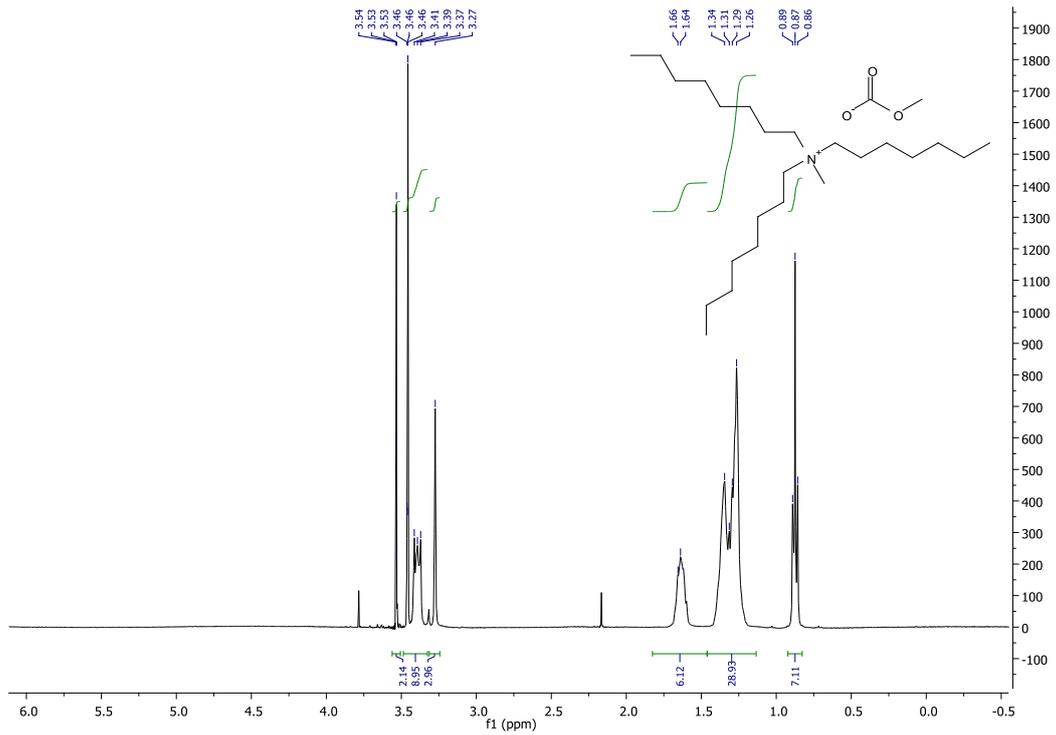


Figura 49 Spettro  $^1\text{H}$ NMR del TOMA-MC

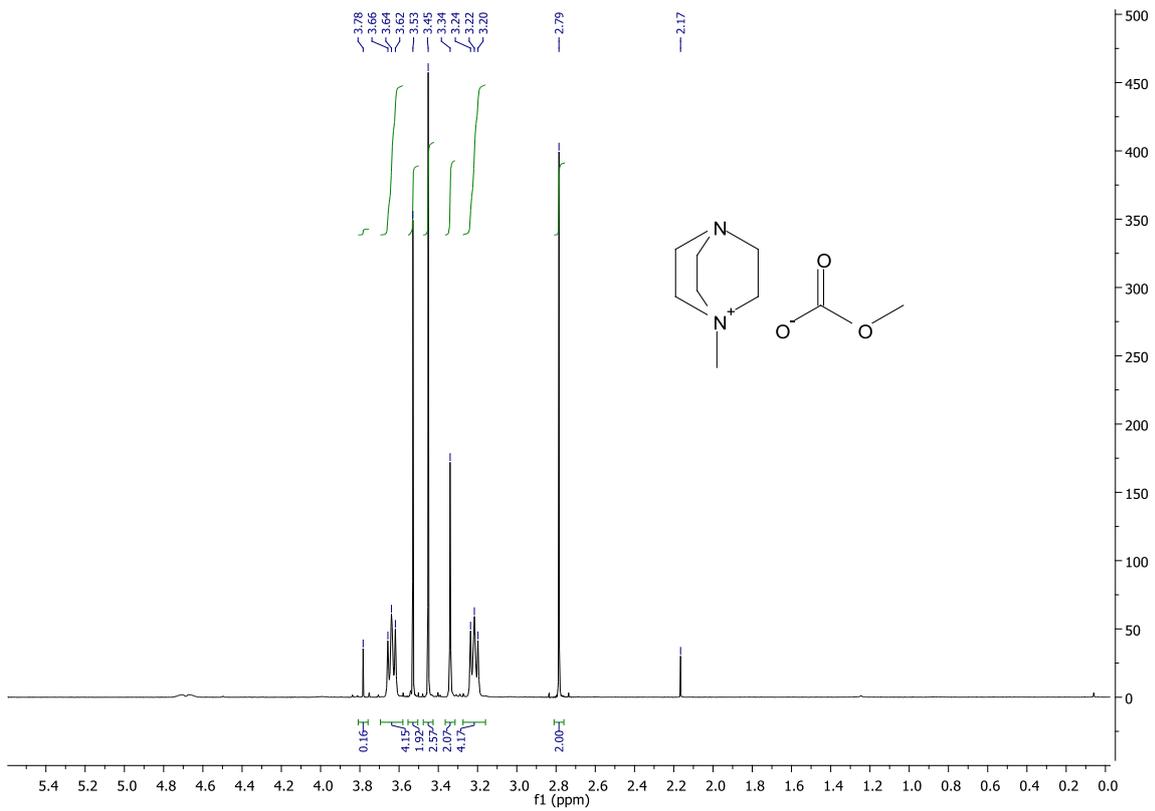


Figura 50 Spettro  $^1\text{H}$ NMR del MDABCO-MC

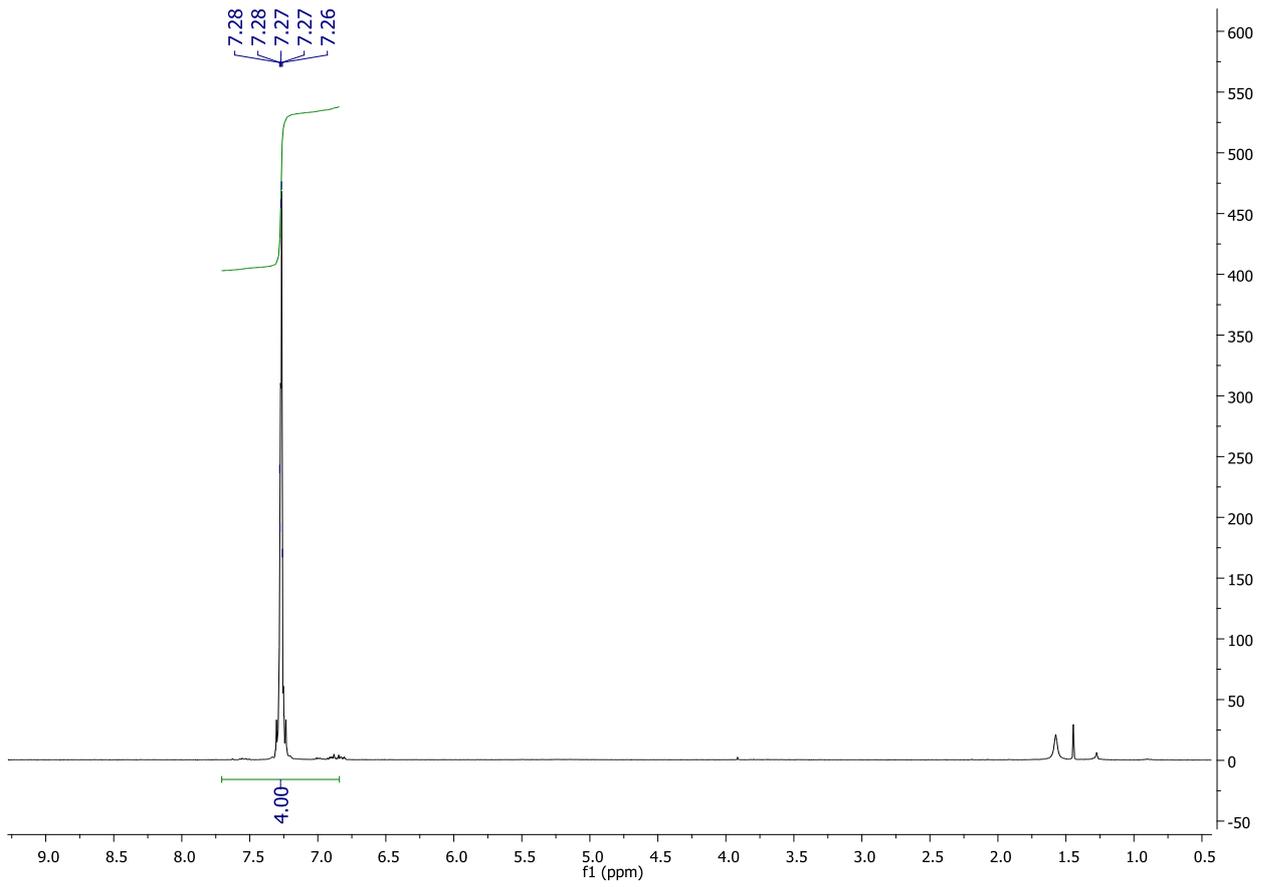


Figura 51 Spettro <sup>1</sup>H NMR del composto 5

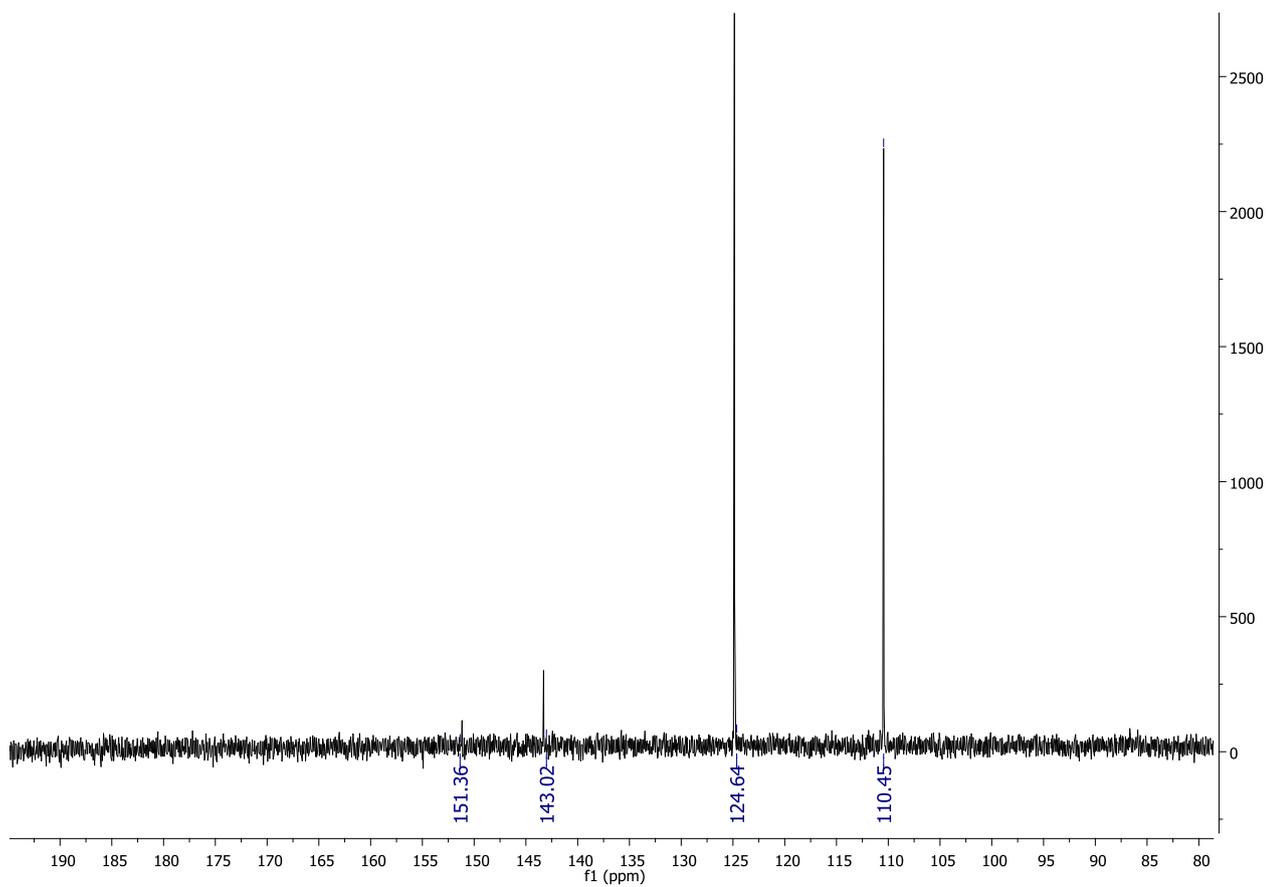


Figura 52 Spettro  $^{13}\text{C}$ NMR del composto 5

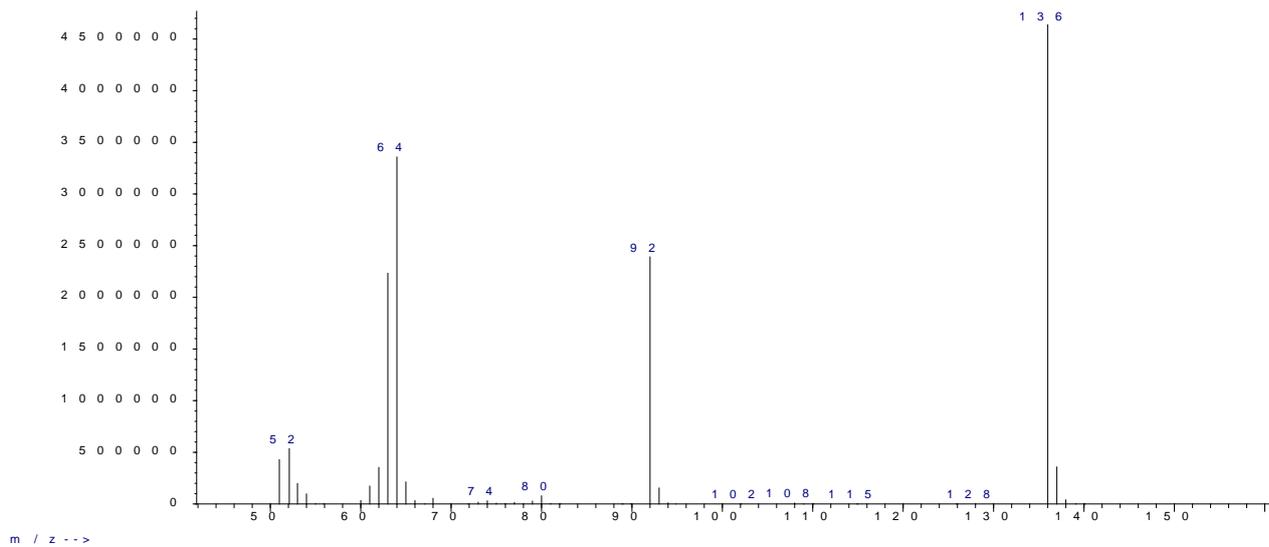


Figura 53 Spettro di massa del composto

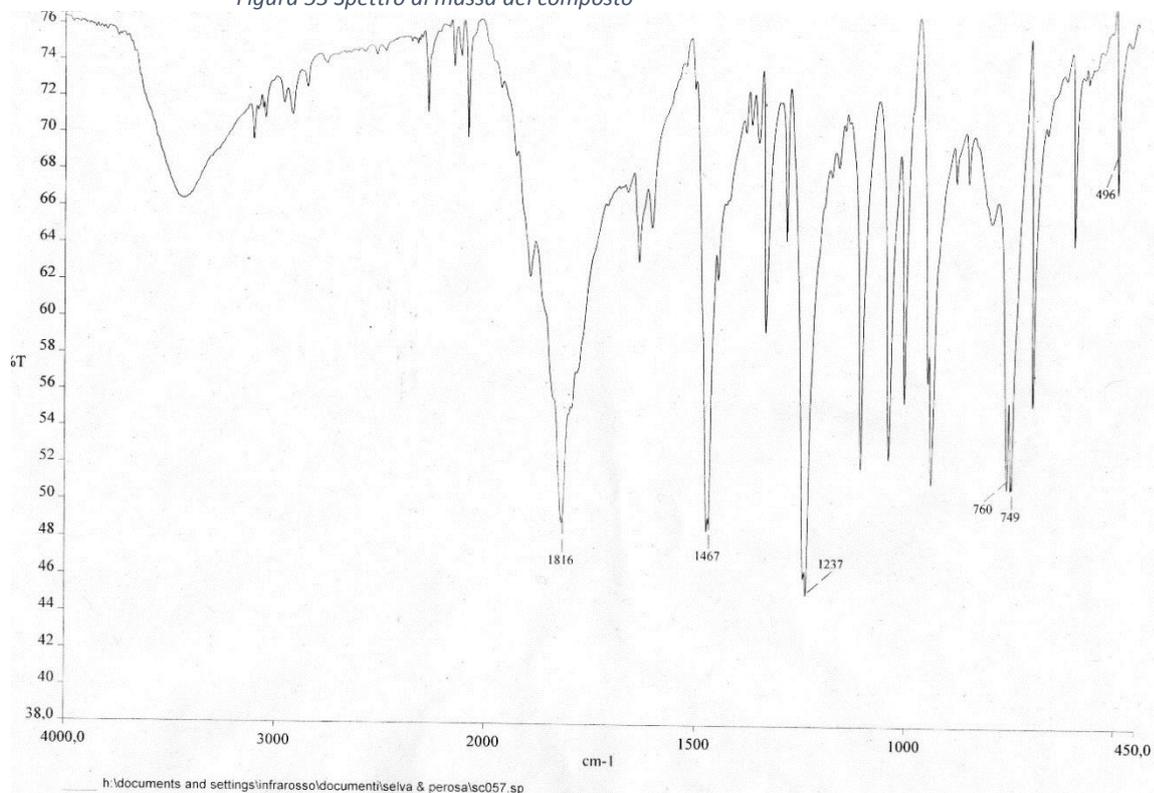


Figura 54 Spettro IR del composto 5

## 8 Bibliografia

1. He, M., Y. Sun, and B. Han, *Green carbon science: scientific basis for integrating carbon resource processing, utilization, and recycling*. *Angewandte Chemie*, 2013. **52**(37): p. 9620-33.
2. Ragauskas, A.J., et al., *The Path Forward for Biofuels and Biomaterials*. *Science*, 2006. **311**(5760): p. 484-489.
3. H. Clark, J., *Green chemistry: challenges and opportunities*. *Green Chemistry*, 1999. **1**(1): p. 1-8.
4. McKendry, P., *Energy production from biomass (part 1): overview of biomass*. *Bioresource technology*, 2002. **83**(1): p. 37-46.
5. Demirbaş, A., *Biomass resource facilities and biomass conversion processing for fuels and chemicals*. *Energy Conversion and Management*, 2001. **42**(11): p. 1357-1378.
6. Cherubini, F., et al., *CO<sub>2</sub> emissions from biomass combustion for bioenergy: atmospheric decay and contribution to global warming*. *GCB Bioenergy*, 2011. **3**(5): p. 413-426.
7. Hall, D.O., *Biomass energy in industrialised countries—a view of the future*. *Forest Ecology and Management*, 1997. **91**(1): p. 17-45.
8. Field, C.B., J.E. Campbell, and D.B. Lobell, *Biomass energy: the scale of the potential resource*. *Trends in Ecology & Evolution*, 2008. **23**(2): p. 65-72.
9. Clark, J.H., *Green chemistry for the second generation biorefinery—sustainable chemical manufacturing based on biomass*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2007. **82**(7): p. 603-609.
10. Tuck, C.O., et al., *Valorization of Biomass: Deriving More Value from Waste*. *Science*, 2012. **337**(6095): p. 695-699.
11. Pfaltzgraff, L.A., et al., *Food waste biomass: a resource for high-value chemicals*. *Green Chemistry*, 2013. **15**(2): p. 307-314.
12. Lin, C.S.K., et al., *Food waste as a valuable resource for the production of chemicals, materials and fuels. Current situation and global perspective*. *Energy & Environmental Science*, 2013. **6**(2): p. 426-464.
13. John, R.P., et al., *Micro and macroalgal biomass: A renewable source for bioethanol*. *Bioresource technology*, 2011. **102**(1): p. 186-193.

14. Monlau, F., et al., *Do furanic and phenolic compounds of lignocellulosic and algae biomass hydrolyzate inhibit anaerobic mixed cultures? A comprehensive review*. Biotechnology advances, 2014. **32**(5): p. 934-51.
15. Zhao, X., L. Zhang, and D. Liu, *Biomass recalcitrance. Part I: the chemical compositions and physical structures affecting the enzymatic hydrolysis of lignocellulose*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2012. **6**(4): p. 465-482.
16. Malherbe, S. and T.E. Cloete, *Lignocellulose biodegradation: Fundamentals and applications*. Re/Views in Environmental Science & Bio/Technology, 2002. **1**: p. 105-114.
17. Betts, W.B., et al., *Biosynthesis and Structure of Lignocellulose*, in *Biodegradation*, W.B. Betts, Editor. 1991, Springer London. p. 139-155.
18. O'Sullivan, A., *Cellulose: the structure slowly unravels*. Cellulose, 1997. **4**(3): p. 173-207.
19. Sorek, N., et al., *The Implications of Lignocellulosic Biomass Chemical Composition for the Production of Advanced Biofuels*. BioScience, 2014. **64**(3): p. 192-201.
20. Ebringerová, A., Z. Hromádková, and T. Heinze, *Hemicellulose*, in *Polysaccharides I*, T. Heinze, Editor. 2005, Springer Berlin Heidelberg. p. 1-67.
21. Bauer, W.D., et al., *The Structure of Plant Cell Walls: II. The Hemicellulose of the Walls of Suspension-cultured Sycamore Cells*. Plant Physiology, 1973. **51**(1): p. 174-187.
22. FitzPatrick, M., et al., *A biorefinery processing perspective: treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products*. Bioresource technology, 2010. **101**(23): p. 8915-22.
23. Ellegård, A. and H. Egnéus, *Urban energy and environment in Africa* Urban energy. Energy Policy, 1993. **21**(5): p. 615-622.
24. Wang, L., et al., *Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production*. Biomass and Bioenergy, 2008. **32**(7): p. 573-581.
25. Digman, B., H.S. Joo, and D.-S. Kim, *Recent progress in gasification/pyrolysis technologies for biomass conversion to energy*. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2009. **28**(1): p. 47-51.
26. Agbor, V.B., et al., *Biomass pretreatment: fundamentals toward application*. Biotechnology advances, 2011. **29**(6): p. 675-85.
27. da Costa Sousa, L., et al., *'Cradle-to-grave' assessment of existing lignocellulose pretreatment technologies*. Current opinion in biotechnology, 2009. **20**(3): p. 339-47.
28. Sun, Y. and J. Cheng, *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*. Bioresource technology, 2002. **83**(1): p. 1-11.
29. Nguyen, L.M., *Organic matter composition, microbial biomass and microbial activity in gravel-bed constructed wetlands treating farm dairy wastewaters*. Ecological Engineering, 2000. **16**(2): p. 199-221.
30. Zhao, X., K. Cheng, and D. Liu, *Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis*. Appl Microbiol Biotechnol, 2009. **82**(5): p. 815-827.
31. Zavrel, M., et al., *High-throughput screening for ionic liquids dissolving (ligno-)cellulose*. Bioresource technology, 2009. **100**(9): p. 2580-2587.
32. Luterbacher, J.S., D. Martin Alonso, and J.A. Dumesic, *Targeted chemical upgrading of lignocellulosic biomass to platform molecules*. Green Chem., 2014. **16**(12): p. 4816-4838.
33. Rosatella, A.A., et al., *5-Hydroxymethylfurfural (HMF) as a building block platform: Biological properties, synthesis and synthetic applications*. Green Chemistry, 2011. **13**(4): p. 754-793.

34. Cherubini, F. and A.H. Strømman, *Chemicals from lignocellulosic biomass: opportunities, perspectives, and potential of biorefinery systems*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2011. **5**(5): p. 548-561.
35. *ligna trattamenti*
36. Liu, W.-J., H. Jiang, and H.-Q. Yu, *Thermochemical conversion of lignin to functional materials: a review and future directions*. Green Chemistry, 2015.
37. Sangha, A.K., et al., *Chemical Factors that Control Lignin Polymerization*. The Journal of Physical Chemistry B, 2014. **118**(1): p. 164-170.
38. Mancera, C., et al., *Feasibility of incorporating treated lignins in fiberboards made from agricultural waste*. Waste Management, 2012. **32**(10): p. 1962-1967.
39. Gierer, J., *Chemical aspects of kraft pulping*. Wood Sci. Technol., 1980. **14**(4): p. 241-266.
40. H, T.G. and T.I.G. H, *Sulphite pulping process*. 1962, Google Patents.
41. Pandey, M.P. and C.S. Kim, *Lignin Depolymerization and Conversion: A Review of Thermochemical Methods*. Chemical Engineering & Technology, 2011. **34**(1): p. 29-41.
42. Achinivu, E.C., et al., *Lignin extraction from biomass with protic ionic liquids*. Green Chemistry, 2014. **16**(3): p. 1114-1119.
43. Bugg, T.D.H. and R. Rahmanpour, *Enzymatic conversion of lignin into renewable chemicals*. Current Opinion in Chemical Biology, 2015. **29**: p. 10-17.
44. Doherty, W.O.S., P. Mousavioun, and C.M. Fellows, *Value-adding to cellulosic ethanol: Lignin polymers*. Industrial Crops and Products, 2011. **33**(2): p. 259-276.
45. Mu, W., et al., *Lignin Pyrolysis Components and Upgrading—Technology Review*. BioEnergy Research, 2013. **6**(4): p. 1183-1204.
46. Kang, S., et al., *Hydrothermal conversion of lignin: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. **27**: p. 546-558.
47. Beauchet, R., F. Monteil-Rivera, and J.M. Lavoie, *Conversion of lignin to aromatic-based chemicals (L-chems) and biofuels (L-fuels)*. Bioresource technology, 2012. **121**: p. 328-334.
48. Lavoie, J.-M., W. Baré, and M. Bilodeau, *Depolymerization of steam-treated lignin for the production of green chemicals*. Bioresource technology, 2011. **102**(7): p. 4917-4920.
49. Wang, H., M. Tucker, and Y. Ji, *Recent Development in Chemical Depolymerization of Lignin: A Review*. Journal of Applied Chemistry, 2013. **2013**: p. 9.
50. Clements, J.H., *Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003. **42**(4): p. 663-674.
51. Honda, M., et al., *Direct Cyclic Carbonate Synthesis from CO<sub>2</sub> and Diol over Carboxylation/Hydration Cascade Catalyst of CeO<sub>2</sub> with 2-Cyanopyridine*. ACS Catalysis, 2014. **4**(6): p. 1893-1896.
52. Nemirowsky, J., *Ueber die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aethylenglycol; vorläufige Mittheilung*. Journal für Praktische Chemie, 1883. **28**(1): p. 439-440.
53. Morgan, M.S. and L.H. Cretcher, *Two 6-β-Hydroxyethoxy-8-diethylaminoalkylaminoquinolines*. Journal of the American Chemical Society, 1946. **68**(5): p. 781-784.
54. Gerhard, S. and W. Max, *Production of carbonic acid esters of the glycols*. 1933, Google Patents.
55. Peppel, W.J., *Preparation and Properties of the Alkylene Carbonates*. Industrial & Engineering Chemistry, 1958. **50**(5): p. 767-770.

56. Caló, V., et al., *Cyclic Carbonate Formation from Carbon Dioxide and Oxiranes in Tetrabutylammonium Halides as Solvents and Catalysts*. *Organic Letters*, 2002. **4**(15): p. 2561-2563.
57. Yoshida, M. and M. Ihara, *Novel Methodologies for the Synthesis of Cyclic Carbonates*. *Chemistry – A European Journal*, 2004. **10**(12): p. 2886-2893.
58. Sun, J., et al., *Water as an efficient medium for the synthesis of cyclic carbonate*. *Tetrahedron Letters*, 2009. **50**(4): p. 423-426.
59. Li, Q., et al., *Synthesis of cyclic carbonates from urea and diols over metal oxides*. *Catalysis Today*, 2006. **115**(1–4): p. 111-116.
60. Tomishige, K., et al., *Catalytic performance and properties of ceria based catalysts for cyclic carbonate synthesis from glycol and carbon dioxide*. *Green Chemistry*, 2004. **6**(4): p. 206-214.
61. Selva, M., et al., *Carbonate phosphonium salts as catalysts for the transesterification of dialkyl carbonates with diols. The competition between cyclic carbonates and linear dicarbonate products*. *Organic & biomolecular chemistry*, 2014. **12**(24): p. 4143-55.
62. Lucas, J.A. and Z.E. Halar, *Low toxicity solvent composition*. 1995, Google Patents.
63. Machac, J.R., E.T. Marquis, and S.A. Woodrum, *Paint and coating remover*. 2001, Google Patents.
64. Shaikh, A.-A.G. and S. Sivaram, *Organic Carbonates*. *Chemical Reviews*, 1996. **96**(3): p. 951-976.
65. Tonelli, C., T. Trombetta, and P. Maccone, *Synthesis and physical characterization of model hard segments based on diphenyl methane diisocyanate and hydroquinone bis(2-hydroxyethyl) ether*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1999. **37**(10): p. 1473-1487.
66. Nava, H., *Methods of preparing polyesters from cyclic organic carbonates in the presence alkali metal-containing catalysts*. 1998, Google Patents.
67. Dahmen, K. and R. Mertens, *Aqueous-liquid and blood-absorbing powdery reticulated polymers, process for producing the same and their use as absorbents in sanitary articles*. 1995, Google Patents.
68. Lee, J.-C. and M.H. Litt, *Ring-Opening Polymerization of Ethylene Carbonate and Depolymerization of Poly(ethylene oxide-co-ethylene carbonate)*. *Macromolecules*, 2000. **33**(5): p. 1618-1627.
69. Rokicki, G. and T. Kowalczyk, *Synthesis of oligocarbonate diols and their characterization by MALDI-TOF spectrometry*. *Polymer*, 2000. **41**(26): p. 9013-9031.
70. Clements, J.H., H.P. Klein, and E.T. Marquis, *6-membered cyclic carbonates*. 2003, Google Patents.
71. Wilkes, J.S., *Properties of ionic liquid solvents for catalysis*. *J Mol Catal a-Chem*, 2004. **214**(1): p. 11-17.
72. Wasserscheid, P. and T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*. Vol. 1. 2008: Wiley Online Library.
73. Thomas, P. and B. Marvey, *C18:1 Methyl Ester Metathesis in [bmim][X] Type Ionic Liquids*. *International Journal of Molecular Sciences*, 2009. **10**(11): p. 5020.
74. Zhang, Q., S. Zhang, and Y. Deng, *Recent advances in ionic liquid catalysis*. *Green Chemistry*, 2011. **13**(10): p. 2619-2637.
75. Deetlefs, M., et al., *Assessing the greenness of some typical laboratory ionic liquid preparations*. *Green Chemistry*, 2010. **12**(1): p. 17-30.
76. Selva, M., A. Perosa, and M. Noe, *Phosphonium salts and P-ylides*. *Organophosphorus Chemistry: Volume 43*, 2014: p. 85.

77. Fabris, M., et al., *Ionic liquids made with dimethyl carbonate: solvents as well as boosted basic catalysts for the michael reaction*. Chemistry, 2009. **15**(45): p. 12273-82.
78. Dabiri, M., et al., *Ecofriendly and efficient procedure for hetero-Michael addition reactions with an acidic ionic liquid as catalyst and reaction medium*. Monatsh Chem, 2012. **143**(1): p. 109-112.
79. Lucchini, V., et al., *Cooperative nucleophilic-electrophilic organocatalysis by ionic liquids*. Chemical communications, 2012. **48**(42): p. 5178-5180.
80. Yang, Z.-Z., et al., *Lewis Basic Ionic Liquids-Catalyzed Conversion of Carbon Dioxide to Cyclic Carbonates*. Advanced Synthesis & Catalysis, 2010. **352**(13): p. 2233-2240.
81. Hou, H.-L., et al., *DABCO-based ionic liquids: Green and efficient catalysts with a dual catalytic role for aza-Michael addition*. Chinese Chemical Letters, 2015. **26**(3): p. 377-381.
82. Munshi, M.K., et al., *Role of cation–anion cooperation in the selective synthesis of glycidol from glycerol using DABCO–DMC ionic liquid as catalyst*. RSC Advances, 2014. **4**(61): p. 32127.
83. Nowicki, J., M. Muszyński, and S. Gryglewicz, *Novel basic ionic liquids from cyclic guanidines and amidines - new catalysts for transesterification of oleochemicals*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2014. **89**(1): p. 48-55.
84. Fiege, H., et al., *Phenol Derivatives*. 2000.
85. *o-PHENYLENE CARBONATE*. Organic Syntheses, 1953. **33**: p. 74.
86. Fu, Y., T. Baba, and Y. Ono, *Vapor-phase reactions of catechol with dimethyl carbonate. Part IV: Synthesis of catechol carbonate over alumina loaded with cesium hydroxide*. Applied Catalysis A: General, 1999. **178**(2): p. 219-223.
87. Jing, Y., et al., *Lanthanide-catalyzed cyclocarbonylation and cyclothiocarbonylation: a facile synthesis of benzannulated 1,3-diheteroatom five- and six-membered heterocycles*. Science China Chemistry, 2014. **57**(8): p. 1117-1125.
88. Troisi, L., et al., *Synthesis of benzo-fused five- and six-membered heterocycles by palladium-catalyzed cyclocarbonylation*. Tetrahedron Letters, 2011. **52**(33): p. 4330-4332.
89. Miao, X., et al., *Dimethyl carbonate: an eco-friendly solvent in ruthenium-catalyzed olefin metathesis transformations*. ChemSusChem, 2008. **1**(10): p. 813-6.
90. Tundo, P. and A. Perosa, *Green organic syntheses: organic carbonates as methylating agents*. Chemical record, 2002. **2**(1): p. 13-23.
91. Schweigert, N., A.J. Zehnder, and R.I. Eggen, *Chemical properties of catechols and their molecular modes of toxic action in cells, from microorganisms to mammals*. Environmental Microbiology, 2001. **3**(2): p. 81-91.
92. Betz, R. and P. Klüfers, *1,3-Benzodioxol-2-one*. Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online, 2007. **63**(12).
93. Luo, H.-P., W.-D. Xiao, and K.-H. Zhu, *Isobaric vapor–liquid equilibria of alkyl carbonates with alcohols*. Fluid Phase Equilibria, 2000. **175**(1-2): p. 91-105.
94. Wang, L., et al., *Separation of dimethyl carbonate/methanol mixtures by pervaporation with poly(acrylic acid)/poly(vinyl alcohol) blend membranes*. Journal of Membrane Science, 2007. **305**(1-2): p. 238-246.
95. Tang, S.Y., et al., *The 24 Principles of Green Engineering and Green Chemistry: "IMPROVEMENTS PRODUCTIVELY"*. Green Chemistry, 2008. **10**(3): p. 268-269.
96. Constable, D.J.C., A.D. Curzons, and V.L. Cunningham, *Metrics to 'green' chemistry- which are the best?* Green Chemistry, 2002. **4**(6): p. 521-527.