

Abstract

Nell'atmosfera terrestre la concentrazione dell'anidride carbonica è andata costantemente aumentando a causa del consumo crescente dei combustibili fossili; ciò ha causato un aggravio significativo dell'effetto serra e quindi un cambiamento climatico notevole. Per limitare tale effetto, e di conseguenza affrontare il problema dell'abbattimento della CO₂ atmosferica di origine antropogenica, è stata intrapresa un'intensa attività di ricerca chimica e chimico-ingegneristica. La strategia principale di tale attività mira ad abbinare le caratteristiche eco-compatibili della CO₂ con le sue proprietà di solvente, in fase compressa, e di reagente in presenza di opportuni catalizzatori/attivatori. Poiché l'anidride carbonica è una molecola molto stabile termodinamicamente, per poterla utilizzare come "C1 building block" occorre utilizzare reagenti ad elevata energia e catalizzatori particolarmente attivi. Una reazione che permette la sua fissazione in maniera stabile all'interno di prodotti di interesse commerciale è la reazione di accoppiamento della CO₂ con gli epossidi per la produzione di policarbonati alifatici e carbonati ciclici. I policarbonati ottenuti per reazione CO₂/eossidi a differenza di quelli convenzionali, presentano il vantaggio di essere biodegradabili e di derivare da una strategia sintetica definita "verde" che ha aperto la strada per ricercare nuove applicazioni, migliorare le loro proprietà e l'efficienza della loro sintesi. I policarbonati alifatici hanno possibili applicazioni come materiali per l'imballaggio, articoli pirotecnici, precursori per la sintesi di termoplastici e resine. Questa classe di polimeri ha tutte le potenzialità per sostituire i convenzionali polimeri, rappresentando una nuova frontiera per lo sviluppo di tutto il settore plastico. Per quanto riguarda i carbonati ciclici, questi sono dei liquidi altobollenti che presentano buone costanti dielettriche e una buona conducibilità specifica, inoltre sono delle sostanze molto stabili e quindi poco reattive. Per tali caratteristiche, trovano un ampio utilizzo industriale come solventi polari aprotici, in quanto sono capaci di sostituire i solventi tradizionali, inoltre vengono utilizzati come elettroliti nelle batterie a litio, come substrati per piccole molecole di sintesi, come additivi, agenti antigelo e plasticizzanti

Sin dalla prima scoperta di catalizzatori per l'accoppiamento di CO₂ ed epossidi, alla fine degli anni '60, un'intensa attività di ricerca è stata rivolta allo sviluppo di catalizzatori. Nel primo capitolo sono descritti catalizzatori per reazioni di CO₂ / eossido, con particolare enfasi ai catalizzatori derivanti da metalli abbondanti sulla di crosta terrestre e a basso costo, come alluminio, zinco e ferro.

Nel secondo capitolo, viene descritta la sintesi di complessi di complessi monometallici di alluminio con leganti salalen e il loro uso come catalizzatori nelle reazioni di CO₂ con eossidi diversi. In particolare, è stata ampiamente studiata la reazione della CO₂ con cicloesene ossido (CHO). Sono stati valutati gli effetti delle condizioni di reazione (natura ed equivalenti del cocatalizzatore, temperatura e pressione di CO₂) degli scheletri dei leganti (sostituenti sul legante ancillare, natura del legante labile e natura degli atomi donatori di azoto) sull'attività e sulla selettività del catalizzatori. Inoltre, è stata realizzata la reazione di cicloaddizione della CO₂ con vari eossidi terminali che presentavano diversi gruppi funzionali. Infine sono stati condotti esperimenti in tubo NMR per ottenere informazioni meccanicistiche sulle reazioni CO₂/CHO promossa da tali sistemi.

Nel terzo capitolo, viene descritta la sintesi di un complesso di ferro con uno dei liganti salalan usati per i complessi di alluminio e le sue controparti, salen e salan. I liganti recano gli stessi sostituenti sugli anelli del fenolato e si differenziano solo per la natura degli atomi di azoto donatori. I complessi di ferro paramagnetici sono stati caratterizzati mediante spettroscopia UV-Vis e IR, spettrometria di massa MALDI-ToF e misurazione di momenti magnetici con il metodo NMR Evans. È stato studiato il comportamento catalitico di questi sistemi prima nella reazione di accoppiamento della CO₂ con tre eossidi di riferimento, come ossido di propilene (PO), ossido di stirene (SO) e ossido di cicloesene (CHO) e successivamente nella polimerizzazione ad apertura anulare di L-lattide e ε-caprolattone.

Nel quarto capitolo viene descritta la strategia sintetica concepita per la preparazione di una nuova classe di liganti esadentati dianionici. Questi liganti presentano due atomi donori di zolfo in più rispetto allo scheletro del classico legante salen, creando così un intorno coordinativo in grado di alloggiare due centri metallici. È stato sintetizzato il primo ligante di questa classe e successivamente utilizzato per la preparazione del corrispondente complesso bimetallico di Zn (II). Il complesso di zinco è stato testato nella reazione della CO₂

con ossido di cicloesene. È stato valutato l'effetto delle condizioni di reazione (come temperatura, pressione di CO₂ e tempo) sull'attività e sulla selettività del catalizzatore.

Nel quinto capitolo di questa tesi, viene descritto un approccio organocatalitico per la sintesi di carbonati ciclici altamente sostituiti mediante la reazione tra epossidi tri e tetra sostituiti e anidride carbonica. Il protocollo sviluppato prevede l'uso di una base semplice in condizioni blande verso la formazione iniziale di un prodotto carbonato meno sostituito. Quest'ultimo si equilibra con un carbonato ciclico tri- o anche tetra-sostituito sotto controllo termodinamico e può essere facilmente intrappolato in situ fornendo complessivamente un nuovo processo per la preparazione di scaffold eterociclici.