

DITLENEK WĘGLA W SYNTEZIE ORGANICZNEJ

CARBON DIOXIDE IN ORGANIC SYNTHESIS

Bogdan Burczyk

*Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej
Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław
e-mai: bogdan.burczyk@pwr.wroc.pl*

Abstract

Wprowadzenie

1. Reaktywność ditlenku węgla
2. Synteza kwasów karboksylowych
 - 2.1. Karboksylowanie wybranych związków metaloorganicznych
 - 2.2. Oksydacyjne sprzęganie CO₂ z węglowodorami nienasyconymi
 - 2.3. Inne reakcje
3. Synteza laktonów
4. Synteza mocznika i karbaminianów
5. Synteza węglanów organicznych
 - 5.1. Węglany liniowe
 - 5.2. Węglany cykliczne
6. Syntezy wybranych polimerów
7. Reakcje redukcji

Uwagi końcowe

Piśmiennictwo cytowane

Prof. zw. dr hab. inż. Bogdan Burczyk (ur. 1930) ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej, na której podjął pracę i przeszedł wszystkie szczeble kariery akademickiej. Obiektem jego badań była synteza, właściwości i zastosowania przyjaznych środowisku naturalnemu związków powierzchniowo czynnych (surfaktantów): pochodnych acetalu i eterów oraz surfaktantów cukrowych i biosurfaktantów o strukturze cyklicznych lipopeptydów z grupy surfaktyn. Jest autorem i współautorem ponad 110 prac badawczych, 45 patentów oraz autorem licznych prac przeglądowych, w tym rozdziałów w książkach: *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, A.T. Hubbard (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York – Basel 2002; Second Edition: P. Somasundaran (Ed.), CRC Press, Taylor & Francis Group, New York 2006; *Novel Surfactants: Preparation, Applications, and Biodegradability*, K. Holmberg (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York – Basel 2003 oraz monografii: *Zielona chemia. Zarys*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006 i: *Biomasa. Surowiec do syntez chemicznych i produkcji paliw*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2011.

ABSTRACT

Carbon dioxide is an abundant, cheap, almost nontoxic, thermodynamically stable, inert electrophile. Exploitation of CO₂ as a chemical feedstock, although will almost certainly not reduce its atmospheric concentration significantly, aims to generate high-value products and more-efficient processes. In recent years efficient transition-metal complexes have been used to perform homogeneously catalyzed transformations of CO₂. This paper presents an overview of available catalytic routes for the synthesis of carboxylic acids, lactones, urea and carbamates, linear and cyclic carbonates as well as polycarbonates. Reduction processes of CO₂ are shortly mentioned as well.

Carboxylic acids have been synthesized *via*: (i) carboxylation of organolithium, organomagnesium (Scheme 2 [35]), organoboron (Scheme 3 [40–42]), organozinc (Scheme 4 [43, 44]) and organotin (Scheme 5 [45, 46]) compounds; (ii) oxidative cycloaddition of CO₂ to olefins and alkynes (Scheme 6–10 [47–50, 57]) catalyzed by Ni(0)-complexes; (iii) transition-metal catalyzed reductive hydrocarboxylation of unsaturated compounds (Scheme 11, 12 [64–67]); (iv) carboxylation of C-H bond (Scheme 13 [69–71]). Telomerization of dienes, for instance 1,3-butadiene, and CO₂ in the presence of Ni(II) and Pd(II) complexes leads to lactones and esters of carboxylic acids (Scheme 14, 15 [73–79]). Nucleophilic ammonia, primary and secondary amines react with CO₂ to give, respectively, urea and carbamic acid esters – carbamates and isocyanates (Scheme 16–18 [94, 95]), thus eliminating the use of phosgene in their synthesis. CO₂ reacts with alcohols, diols and epoxides in the presence of transition-metal complexes (Fig. 2) and the reaction products are: linear carbonates (Scheme 20, 21 [110–118]), cyclic carbonates (Scheme 22–24 [153–170]) and polycarbonates (Scheme 25, 26, Fig. 3, Tab. 1 [179–186]). Finally, hydrogenation of CO₂, leading to the formation of CO, HCOOH, CH₃OH, CH₄, C₂H₆ and C₂H₄ (Scheme 27), as well as electrochemical and photochemical reductions in the presence of homogeneous and heterogeneous catalysts have been shortly reviewed.

Keywords: carbon dioxide fixation, renewable resources, organic synthesis, catalysis, transition-metal complexes

Słowa kluczowe: wiązanie ditlenku węgla, surowce odnawialne, synteza organiczna, kataliza, kompleksy metali przejściowych

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

acac	– acetyloacetonian (ang. <i>acetylacetonate</i>)
AcO	– grupa acetylowa
bipy	– 2,2'-bipirydyna (ang. <i>2,2'-bipyridine</i>)
Bu	– grupa butylowa
cod	– <i>cis,cis</i> -1,5-cyklooktadien (ang. <i>cis,cis</i> -1,5-cyclooctadiene)
Cy	– grupa cykloheksylowa (ang. <i>cyclohexyl</i>)
dbu	– 1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en (ang. <i>1,8-diazabicyclo[5.4.0] undec-7-ene</i>)
dcpe	– 1,2-bis(dicykloheksylofosfino)etan (ang. <i>1,2-bis(dicyclohexylphosphino)ethane</i>)
DEC	– węglan dietylu (ang. <i>diethyl carbonate</i>)
DMC	– węglan dimetylu (ang. <i>dimethyl carbonate</i>)
DMF	– <i>N,N</i> -dimetyloformamid (ang. <i>dimethylformamide</i>)
DMSO	– dimetylosulfotlenek (ang. <i>dimethylsulfoxide</i>)
dppb	– 1,4-bis(difenylofosfino)butan (ang. <i>1,4-bis(diphenyl phosphino)butane</i>)
dppp	– 1,3-bis(difenylofosfino)propan (ang. <i>1,3-bis(diphenyl phosphino)propane</i>)
EC	– węglan etylenu (ang. <i>ethylene carbonate</i>)
Et	– grupa etylowa
GyC	– węglan gliceryny (ang. <i>glycerol carbonate</i>)
IPr	– 1,3-bis(2,6-diizopropyl)fenyloimidazol-2-ylid (ang. <i>1,3-bis(2,6-diisopropyl) phenylimidazol-2-ylidene</i>)
L	– ligand
Me	– grupa metylowa
MeCN	– acetonitryl
OTf	– trifluorometanosulfonian (ang. <i>triflate</i>)
PC	– węglan propylenu (ang. <i>propylene carbonate</i>)
PCy ₃	– tricykloheksylofosfina (ang. <i>tricyclohexylphosphine</i>)
Ph	– grupa fenyłowa (ang. <i>phenyl</i>)
PPh ₃	– trifenylfosfina (ang. <i>triphenylphosphine</i>)
Pr	– grupa izopropylowa
PSiP	– bis(<i>o</i> -(difenylofosfino)fenylo)metylosilan (ang. <i>SiPSi pincer</i>)
THF	– tetrahydrofuran
tmeda	– tetrametyloetylenodiamina (ang. <i>tetramethylethylene diamine</i>)
TOF	– liczba moli przereagowanego reagenta na mol katalizatora w ciągu 1 h (ang. <i>turnover frequency</i>)
TSA	– kwas <i>p</i> -toluenosulfonowy (ang. <i>p-toluenesulfonic acid</i>)

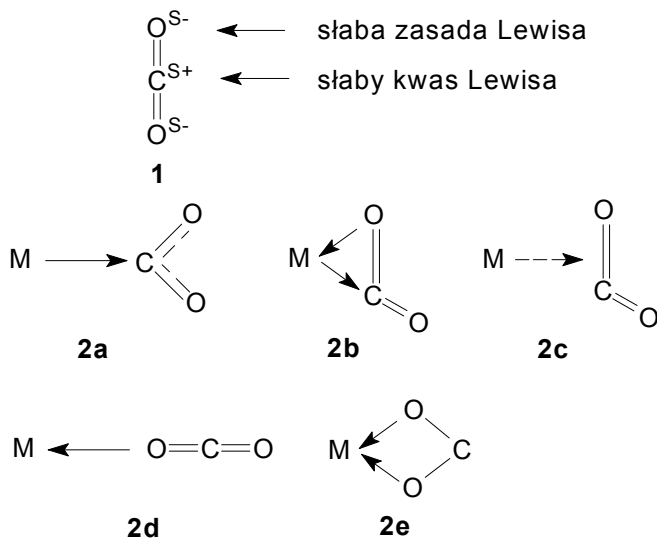
WPROWADZENIE

Zainteresowanie ditlenkiem węgla w ostatnich czasach znacznie wzrosło, ponieważ jest on uznawany za jeden z tzw. gazów cieplarnianych. Szacuje się, że emisja CO₂ wynosi obecnie ok. 30 Gt/r [1]. Duże ilości CO₂, wynoszące $1,4 \times 10^{14}$ t, są także zawarte w wodach mórz i oceanów w postaci węglanów, wodorowęglanów, kwasu węglowego i rozpuszczonego CO₂ [2]; powoduje to wzrost temperatury wód, a co za tym idzie – objętości. Wynikające z tego skutki dla życia na naszej planecie są trudne do przewidzenia, gdyż zachodzące zmiany są powolne i mogą się objawiać w ciągu kilkuset lat [3]. Problematyka związana z obecnością ditlenku węgla w środowisku naturalnym i jego wpływu na zmiany klimatu wykracza poza ramy niniejszego opracowania – jest ona szeroko omawiana w fachowym piśmiennictwie naukowo-technicznym oraz licznych doniesieniach prasowych.

Ditlenek węgla, ze względu na jego obieg w przyrodzie (jest usuwany z atmosfery w procesie fotosyntezy i wydzielany do atmosfery w procesach biodegradacji substancji organicznej biomasy oraz oddychania ludzi i zwierząt), może być uznawany za surowiec odnawialny, spełniający wymagania zielonej chemii [4, 5]. Jest to bowiem związek dostępny – jako produkt uboczny, między innymi w syntezie amoniaku i wodoru, a także w procesach rafineryjnych i w procesach spalania – w nieograniczonych praktycznie ilościach, nietoksyczny i obojętny dla środowiska naturalnego. Jak dotąd jego wykorzystanie w przemysłowej syntezie jest jednak niewielkie: ocenia się, że nie przekracza ono 0,5% dostępnej ilości. Jest stosowany w syntezie mocznika w ilości ok. 110 Mt/r oraz metanolu – jako dodatek do gazu syntezowego (CO + H₂) – w ilości ok. 6 Mt/r [6], zaś produkcje: kwasu salicylowego (90 tys. t/r), cyklicznych węglanów (80 tys. t/r) i poli(węglanu propylenu) (70 tys. t/r) [7] zużywają niewielkie jego ilości. Tak nieduże wykorzystanie CO₂ w syntezie wynika z jego małej reaktywności i nie może się przyczyniać, w żadnej mierze, do zmniejszenia jego zawartości w atmosferze. Mimo to wiele zespołów badawczych prowadzi ożywione badania nad wykorzystaniem tego surowca, o czym świadczy duża i stale rosnąca liczba doniesień, zebranych w kilkunastu monografiach i pracach przeglądowych opublikowanych w ostatnim 10-leciu [6, 8–20]. Panuje bowiem opinia, że po wyczerpaniu kopalnych surowców węglowych jedynym źródłem pierwiastka węgla, bez którego istnienie przemysłu chemicznego straci rację bytu, będą: biomasa i ditlenek węgla [21]. Ten ostatni może się ponadto przyczynić do oszczędności kopalnych surowców węglowodorowych, kiedy stanie się bardziej dostępny po wdrożeniu nowych technologii tzw. sekwestracji CO₂, przez co rozumie się jego wychwytywanie, oczyszczanie i magazynowanie (ang. *carbon capture and storage*, CCS) [22]. Zwięzłemu omówieniu jego wykorzystania w syntezie organicznej jest poświęcona niniejsza praca. Nie będą tu jednak omawiane reakcje, prowadzone w ciekłym i nadkrytyczny ditlenku węgla – zainteresowany nimi Czytelnik znajdzie informacje w monografiach [5, 14].

1. REAKTYWNOŚĆ DITLENKU WĘGLA

Ditlenek węgla jest związkiem termodynamicznie trwałym, w którym atom węgla występuje na najwyższym stopniu utlenienia. Jak pokazuje wzór **1** na Rysunku 1, węgiel ten ma charakter słabego kwasu Lewisa a atomy tlenu słabej zasady Lewisa, stąd CO_2 może reagować z silnymi odczynnikami nukleofilowymi.



Rysunek 1. Sposoby koordynowania CO_2 przez atom metalu przejściowego

Figure 1. Coordination modes of CO_2 to a transition metal atom

Wymaga to jednak – ze względu na jego niską energię wewnętrzną – zwiększenia jego reaktywności, co osiąga się poprzez stosowanie następujących strategii prowadzenia reakcji [17]:

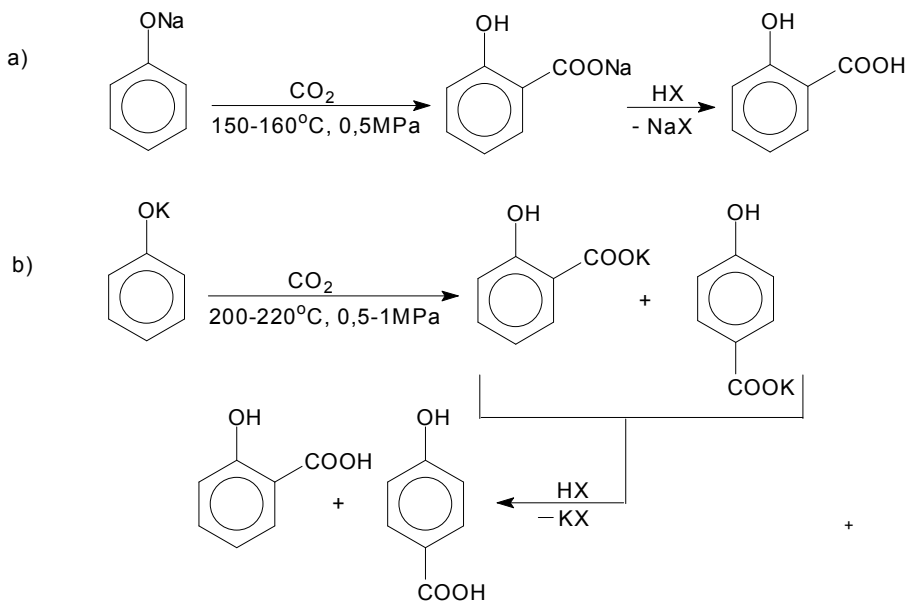
- dobór wysokoenergetycznych partnerów reakcji: wodoru, alkenów, dienów, alkinów, małowcząsteczkowych związków heterocyklicznych (oksyirany, azirydiny);
- syntezę związków o małej energii wewnętrznej: kwasów karboksylowych, karboksylanów, karbaminianów i in.;
- przesunięcie równowagi reakcji w kierunku pożądanego produktu poprzez usuwanie produktów ubocznych;
- stosowanie odnawialnych („zielonych”) źródeł energii: światła słonecznego, energii elektrycznej, a także użycie efektywnych katalizatorów, aktywujących CO_2 i zwiększających szybkość oraz selektywność reakcji.

W reakcjach, w których cząsteczka CO₂ zostaje wbudowana w cząsteczkę reagującego partnera, szczególnie aktywnymi katalizatorami okazały się kompleksy metali przejściowych bogatych w elektrony, o właściwościach zasadowych. Mogą one koordynować CO₂ na kilka sposobów, przedstawionych na Rysunku 1 wzorami **2a–2e** [23]. Spośród nich, najbardziej przydatnymi, z punktu widzenia przemian CO₂, okazały się kompleksy: **2a** z wiązaniem σ metal–węgiel oraz **2b** z wiązaniem π metal–tlen; kompleks **2c** rzadziej uczestniczy w reakcjach ditlenku węgla, zaś kompleksy **2d** i **2e** są trwałymi związkami, nie uczestniczącymi w omawianych reakcjach. Strukturę kompleksu **2a** posiada opisany po raz pierwszy przez Herskowitz'a i in. kompleks [Rh(η^1 -CO₂)Cl(diars)₂] (diars: 1,2-bis(dimetyloarsino)benzen) [24, 25], natomiast strukturę **2b** Aresta i in. przypisali zsyntezowanemu (także po raz pierwszy) kompleksowi [Ni(CO₂)(PCy₃)₂] (Cy: cykloheksyl) [26]. Z udziałem kompleksów metali przejściowych przebiegają reakcje: oksydatywnej addycji (też ang. *oxidative coupling* lub *oxidative cycloaddition*), reduktywnej eliminacji, insercji i karbometalowania (ang. *transmetalation*). Opisy struktur elektronowych metali zawartych w tych kompleksach oraz mechanizmów wymienionych reakcji można znaleźć we współczesnych podręcznikach chemii organicznej [27]; uczestniczą one w reakcjach ditlenku węgla z odpowiednio dobranymi reagentami. Reakcje te przebiegają w warunkach katalizy homogenicznej: bieżą one zazwyczaj w łagodnych temperaturach i pod ciśnieniem CO₂ nie przekraczającym 1 atmosfery. Na Rysunku 1 wymieniono najczęściej stosowane metale.

Odrębną grupę stanowią reakcje redukcji CO₂. Są one, z termodynamicznego punktu widzenia, trudniejsze do realizacji i wymagają odrębnych katalizatorów oraz stosowania ostrzejszych warunków reakcji. W niniejszej pracy zostaną one jedynie naszkicowane.

2. SYNTEZA KWASÓW KARBOKSYLOWYCH

Najstarszym, udokumentowanym procesem, w którym wykorzystuje się ditlenek węgla do syntez kwasów karboksylowych, wydaje się być tzw. reakcja Kolbego [28, 29] i Schmitta [30] otrzymywania aromatycznych hydroksykwasów. Spośród nich w skali przemysłowej (o czym podano we wstępie) produkuje się kwas 2-hydroksybenzoesowy – tzw. kwas salicylowy (Schemat 1a) [31].



Schemat 1. Reakcja Kolbego-Schmitta: a) synteza kwasu 2-hydroksybenzoesowego; b) synteza kwasu 4-hydroksybenzoesowego

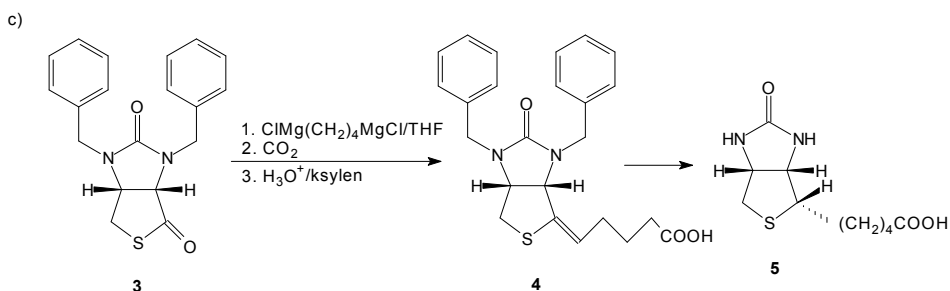
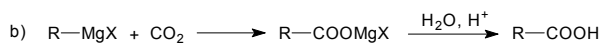
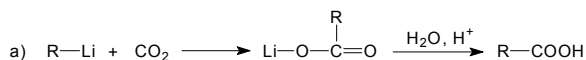
Scheme 1. Kolbe-Schmitt reaction: a) synthesis of 2-hydroxybenzoic acid; b) synthesis of 4-hydroxybenzoic acid

Substratem jest fenolan sodu, który pozwala na otrzymywanie, w znacznej przewadze, kwasu 2-hydroksybenzoesowego. Jeśli się stosuje fenolan potasu, wówczas otrzymuje się mieszaninę hydroksykwasów, zawierającą do 80% wydajności teoretycznej kwasu 4-hydroksybenzoesowego przy stopniu konwersji fenolanu równym 60% (Schemat 1b) [32]. Mechanizm reakcji Kolbego-Schmitta nie został do końca rozpoznany mimo licznych badań. Wynika z nich, że zawartość izomeru *para* w produkcie reakcji rośnie z wielkością promienia jonu metalu alkalicznego w fenolanie w szeregu: $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$. Prowadzi się nadal teoretyczne studia nad mechanizmem omawianej reakcji – przewidują one udział trzech stanów przejściowych w trakcie jej przebiegu. Zainteresowany tym zagadnieniem Czytelnik znajdzie informacje w pracach [33].

Kwas salicylowy służy do produkcji kwasu acetylosalicylowego, znanego (od końca XIX w.) środka przeciwbólowego i przeciwgorączkowego; występuje on na rynku pod wieloma nazwami, spośród których wymienić należy lek aspirynę. Kwas 4-hydroksybenzoesowy znajduje zastosowanie jako półprodukt do produkcji barwników, farmaceutyków, pestycydów i polimerów: poliestrów i poliwęglanów [32]. Produkowane są również kwasy hydroksynaftoesowe; bogatą literaturę patentową poświęconą syntezie aromatycznych hydroksykwasów i ich zastosowaniom zawiera praca przeglądowa [34].

2.1. KARBOKSYLOWANIE WYBRANYCH ZWIĄZKÓW METALOORGANICZNYCH

Reakcje ditlenku węgla ze związkami metaloorganicznymi zawierającymi nukleofilowy atom węgla są znane od początku XX wieku. Reaguje on ze związkami litoorganicznymi i *związkami Grignarda*, w wyniku czego tworzy się nowe wiązanie C-C, a z powstałych produktów, pod działaniem wody w środowisku kwaśnym, powstają kwasy karboksylowe (Schemat 2a,b) [35]. Reakcje te są trudne do realizacji w skali wielkoprzemysłowej, gdyż muszą być prowadzone w atmosferze beztlenowej i bezwodnej. Mogą natomiast służyć do otrzymywania, w niewielkich ilościach, związków o wysokim stopniu przetworzenia (ang. *fine chemicals*).



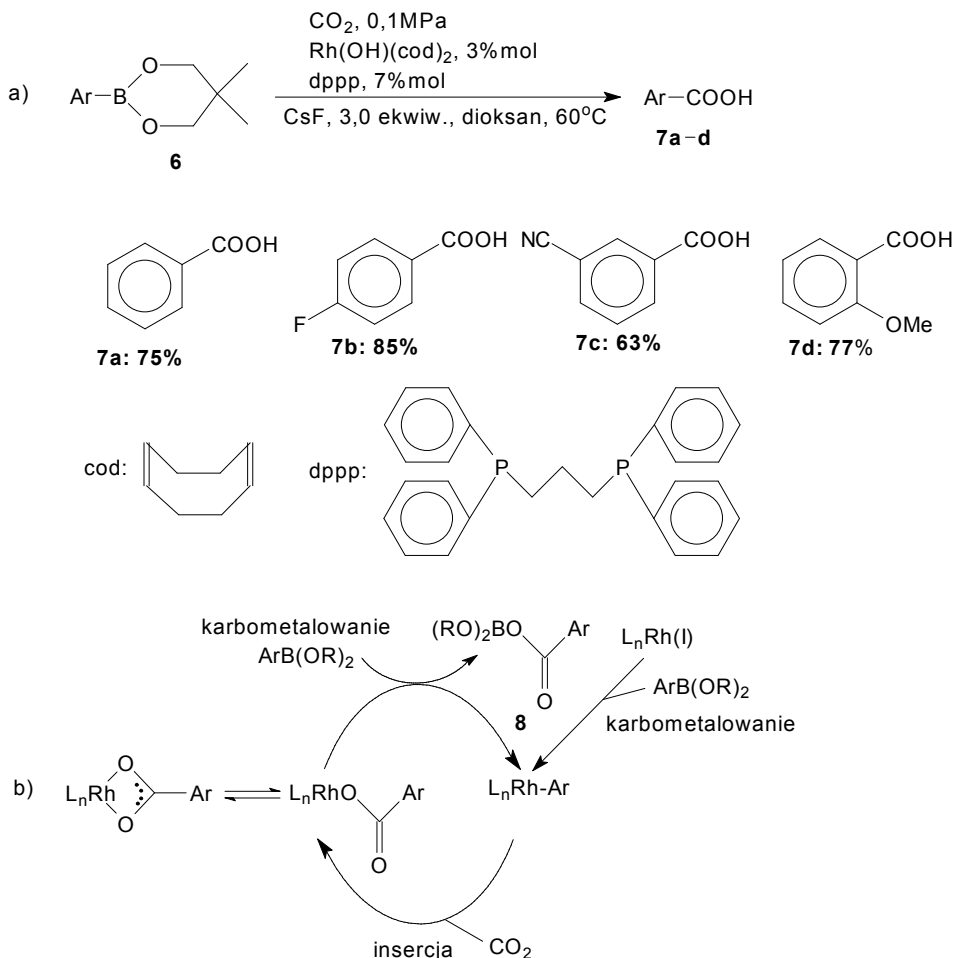
Schemat 2. Reakcje CO₂ z: a) związkami alkylitowymi; b) związkami Grignarda; c) półproduktem syntezy biotyny

Scheme 2. Reactions of CO₂ with: a) alkyl lithium reagents; b) Grignard reagents; c) biotin intermediate

Jednym z przykładów jest synteza półproduktu 4 (Schemat 2c), służącego do otrzymywania biotyny (witaminy H) 5. Tiolakton ((+)-*cis*-1,3-dibenzylheksahydro-1H-tieno[3,4-d]-imidazol-2,4-dion) 3 poddaje się reakcji z 1,4-(dichloromagnezo)-butanem, na powstały związek działa ditlenkiem węgla, a uzyskany produkt hydrolizuje wodnym roztworem kwasu siarkowego(VI) [36, 37]. Z otrzymanego związku 4 uzyskuje się biotynę w reakcji uwodornienia wiązania podwójnego i odszczepienia grup benzylowych, zabezpieczających atomy azotu. Biotyna jest ważnym związkiem uczestniczącym, w połączeniu z lizyną, w przenoszeniu grupy karboksylowej w niektórych przemianach metabolicznych [38].

Spśród związków o mniejszej nukleofilowości aniżeli wyżej wymienione, zastosowanie znalazły organiczne związki boru, cynku i cyny. Charakteryzują się one większą odpornością na działanie tlenu i wody oraz większą toleran-

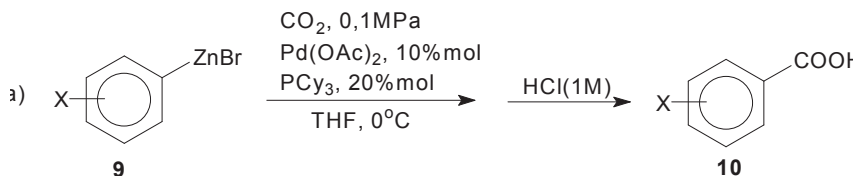
cją obecnych w nich grup funkcyjnych w reakcjach z CO_2 . Przydatnymi okazały się zwłaszcza funkcjonalizowane estry alkilo- i arylo-podstawionych kwasów boronowych z powodu łatwości ich syntezy, a tym samym dostępności [39]. Przykładem może być opisana przez Iwasawę i wsp. reakcja karboksylowania estrów kwasów aryloboronowych i 2,2-dimetylopropano-1,3-diolu (5,5-dimetylo-2-arylo-1,3,2-dioksaborinanu) **6** (Schemat 3a) [40]. Reagują one łatwo z CO_2 w obecności kompleksu $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{cod})_2]$, ligandu dppp i CsF w środowisku dioksanu w temp. 60°C i pod ciśnieniem CO_2 równym 1 atm (101,325 kPa), a produktami reakcji są aromatyczne kwasy karboksylowe **7a-d**.



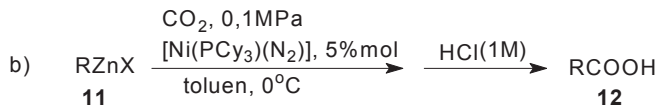
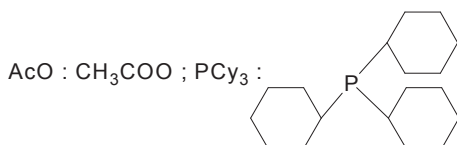
Schemat 3. Synteza kwasów karboksylowych: a) w reakcji karboksylowania estrów kwasów boronowych; b) proponowany mechanizm reakcji (adaptowano z pracy [40])

Scheme 3. Synthesis of carboxylic acids: a) *via* carboxylation of boronic esters; b) postulated reaction mechanism (adapted from Ref. [40])

Zaproponowany przez autorów mechanizm tej reakcji przedstawiono na Schemacie 3b. Uczestniczą w nim, kolejno, reakcje karbometalowania, insercji, i ponownie metalowania, a produktem jest prekursor kwasu karboksylowego **8**. W kolejnych pracach pokazano, że zastąpienie katalizatora rodowego tańszym katalizatorem CuI z ligandem bis(2-oksazoliną) [41a] oraz CuCl z ligandem IPr [41b] pozwala na stosowanie szerszej palety pochodnych kwasów boronowych i uzyskiwanie większych wydajności funkcjonalizowanych kwasów karboksylowych. Również katalizator AgOAc/PPh₃ pozwala na uzyskiwanie, z estrów kwasów boronowych z różnymi grupami funkcyjnymi, kwasów karboksylowych z dużą wydajnością [42].

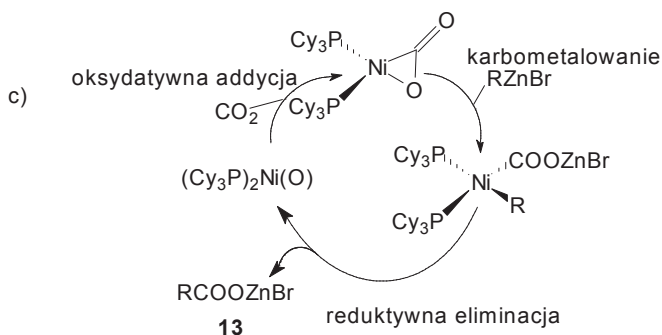


X = OH, *p*-MeO, *o*-MeO, *m*-MeO, *p*-AcO, *p*-Ac, *p*-CN, *p*-Cl, *p*-F, *p*-CF₃



R = *n*-C₅H₁₁, AcO(CH₂)₄, Cl(CH₂)₄, Cl(CH₂)₃, EtO(CH₂)₄

X = Br, B• LiCl



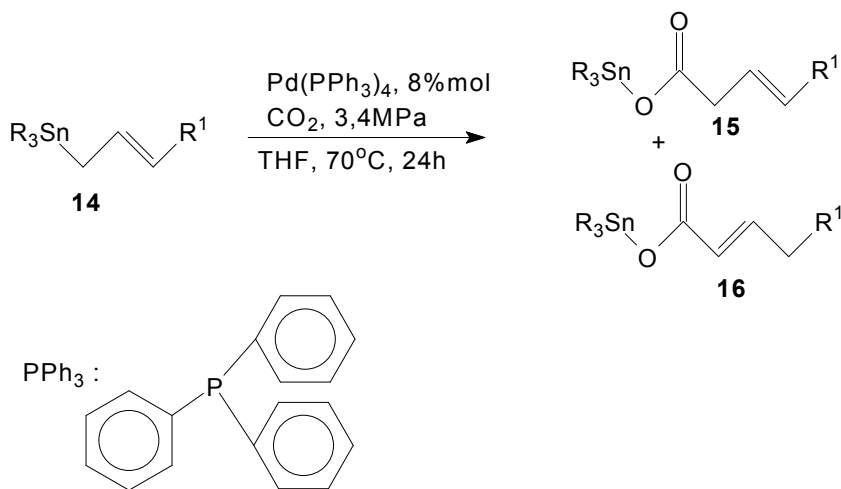
Schemat 4. Synteza kwasów karboksylowych: a,b) w reakcji karboksylowania związków cynkoorganicznych; c) proponowany mechanizm reakcji (adaptowano z pracy [43])

Scheme 4. Synthesis of carboxylic acids: a,b) *via* carboxylation of organozinc reagents; c) postulated reaction mechanism (adapted from Ref. [43])

Większą nukleofilowością od kwasów boronoorganicznych, ale mniejszą od związków lito- i magnezooorganicznych, charakteryzują się związki cynkoorganiczne. Ich użycie w reakcjach z ditlenkiem węgla wymaga stosowania katalizatorów. Niedawno ukazała się praca opisująca reakcje związków arylocynkowych **9** z CO₂ w obecności układu katalitycznego Pd(OAc)₂ i PCy₃, prowadzone w warunkach podanych na Schemacie 4a [43].

Wydajności otrzymanych monopodstawionych kwasu benzoesowego **10** zawierały się – w zależności od podstawnika X – w granicach od 73% (X = CN) do 97% (X = OMe, OAc). Autorzy tej pracy stosowali także tańszy katalizator niklowy w reakcjach pochodnych alkilocynkowych zawierających grupy funkcyjne (**11** na Schemacie 4b); produktami były funkcjonalizowane kwasy karboksylowe **12**. Zaproponowany mechanizm tej reakcji obejmuje: oksydatywną cykloaddycję CO₂ do katalizatora niklowego, karbometalowanie powstałego kompleksu związkami cynku i reduktywną eliminację utworzonego, nowego kompleksu przejściowego, prowadzącą do prekursora kwasów karboksylowych **13** (Schemat 4c). W reakcjach związków R-ZnI stosowano także układ katalityczny Ni(acac)₂ + PCy₃ oraz chlorek litu (LiCl), którego obecność w środowisku reakcji znacznie zwiększała wydajność kwasów karboksylowych [44].

Najsłabszy charakter nukleofilowy – spośród omawianych – wykazuje węgiel w wiązaniu C–Sn. Shi i Nicolas pokazali jednak, że w reakcji allilocynianów **14** z CO₂ w obecności Pd(PPh₃)₄ lub Pd(Bu)₄ powstaje mieszanina karboksylanów **15** i **16** (Schemat 5) z wydajnością teoretyczną [45].



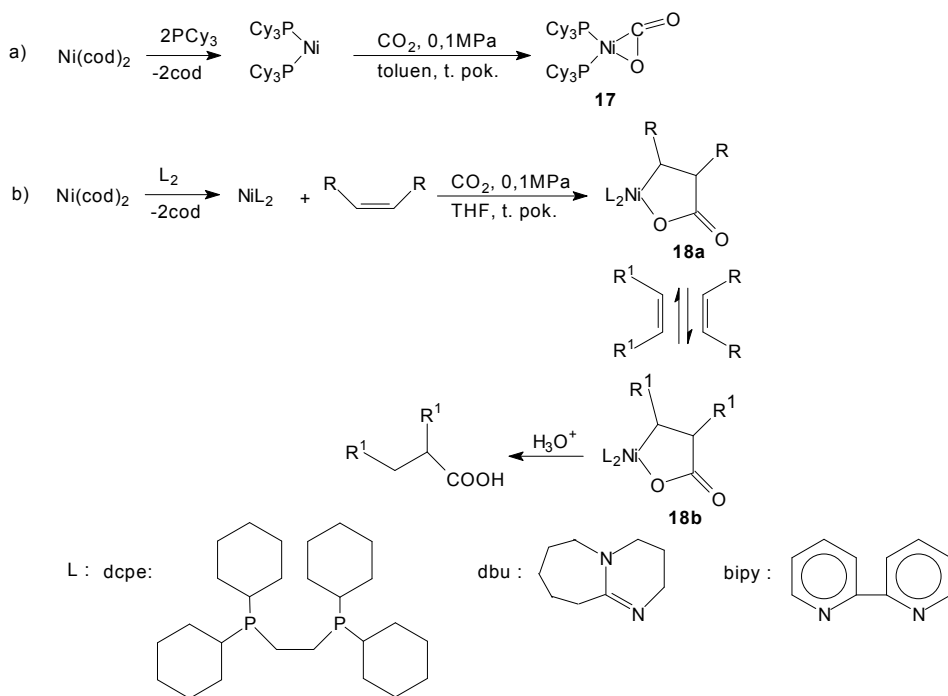
Schemat 5. Karboksylowanie związków cynoorganicznych
Scheme 5. Carboxylation of organotin reagents

Reakcję tę badali też inni autorzy [46], stosując katalizator palladowy z ligandem bis(*o*-(difenylfosfino)fenylo)metylosilanem (ang. *PSiP pincer*); uzyskiwane wydaj-

ności karboksylowanych cynianów wahały się w granicach 75–80%. Według autorów reakcje te przebiegają z udziałem mechanizmów karbometalowania i insercji.

2.2. OKSYDATYWNE SPRZĘGANIE CO₂ Z WĘGLOWODORAMI NIENASYCONYMI

Otrzymany przez Arestę i in. [26] trwałe kompleksy nikielu(0) **17** (jego syntezę przedstawiono na Schemacie 6a) okazał się bardzo przydatny w reakcjach oksydacyjnej cykloaddycji CO₂ do węglowodorów nienasyconych. Pierwszym sygnałem takich syntez była praca Inoue i in. [47] opisująca reakcję CO₂ a 1-heksynem (będzie o niej mowa niżej).

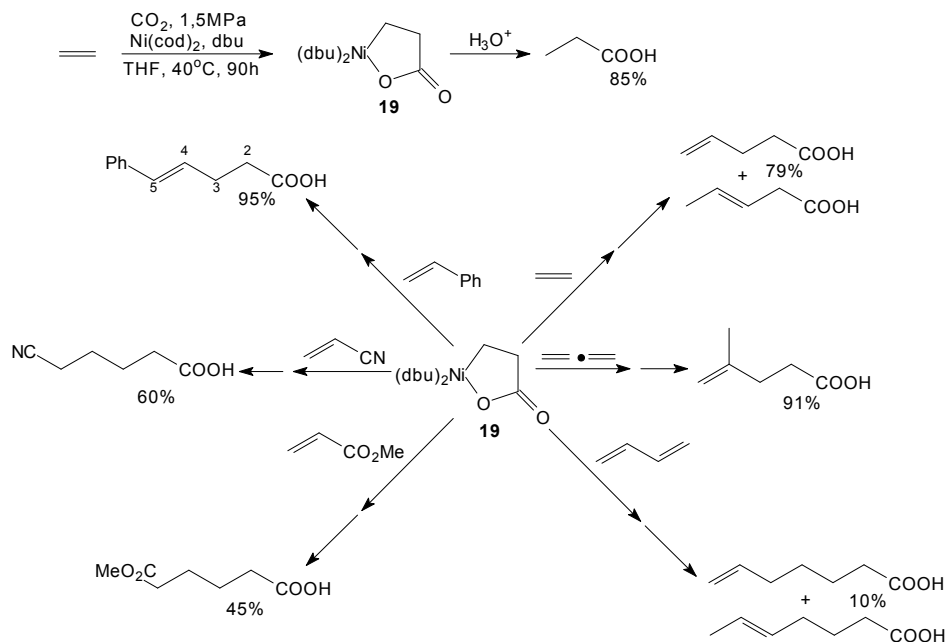


Schemat 6. Synteza: a) oksaniklokompleksu **17** Aresty (adaptowano z pracy [26]); b) nikelolaktonów w oksydacyjnej cykloaddycji CO₂ do olefin z udziałem kompleksów Ni(0)

Scheme 6. Synthesis of: a) Aresta oxanickelacomples **17** (adapted from Ref. [26]); b) nickelalactones *via* oxidative cycloaddition of CO₂ to unsaturated hydrocarbons catalyzed by Ni(0) complexes

Prace zespołu Hoberga [48–50] pokazały, że produktami reakcji olefin z CO₂ w obecności kompleksu [Ni(0)L₂] są stabilne 5-członowe nikelolaktony **18a** (Schemat 6b). Reakcje te są odwracalne: tworząca pierścień olefina może być zastąpiona inną olefiną, dającą nowy lakton **18b** [51]. Hydroliza kwasowa nikelolaktonów prowadzi do pożądaných kwasów karboksylowych. Ten sam zespół pokazał, że pomiędzy wiązanie Ni–C w utworzonym z etylenu, CO₂ i Ni(0)dbu₂ 5-członowym

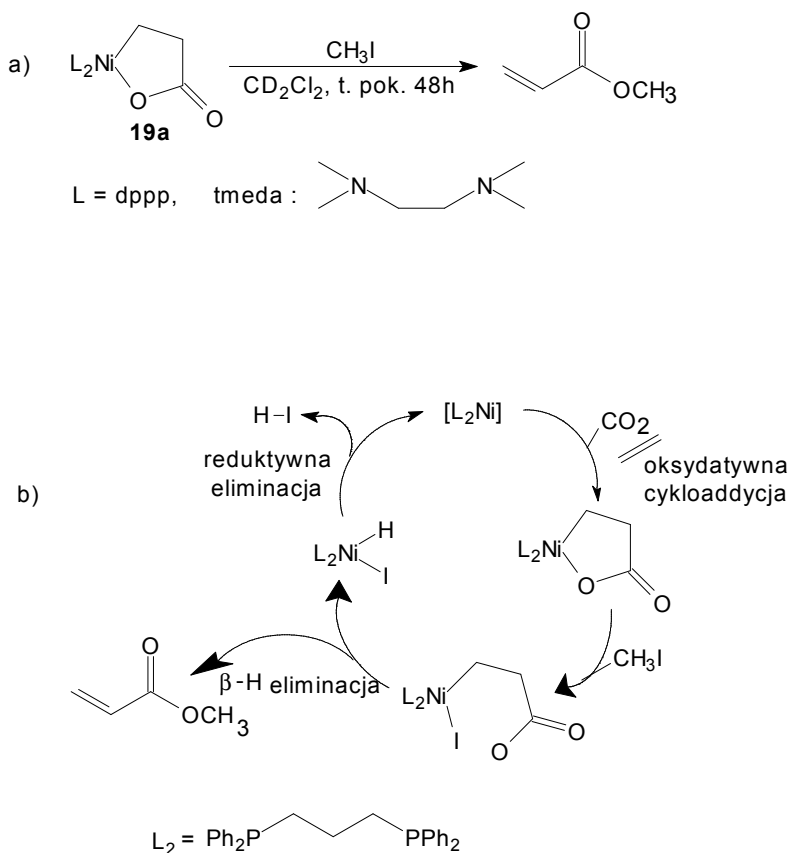
niklolaktonie **19** (Schemat 7) może nastąpić insercja następnej cząsteczki związku, zawierającego wiązanie podwójne i z powstałych nikloheterocyklu, po hydrolizie wodnymi roztworami kwasów mineralnych, uzyskuje się odpowiednie kwasy karboksylowe [52].



Schemat 7. Synteza oksanickolalaktonu z etylenu i CO_2 i jego przemiany w reakcjach z wybranymi związkami nienasyconymi (adaptowano z pracy [52])

Scheme 7. Synthesis of oxanickelalactone from ethylene and CO_2 and its reactions with some unsaturated compounds (adapted from Ref. [52])

Autorzy zwracają uwagę, że obecność wiązania podwójnego w kwasach, otrzymanych po hydrolizie produktów uzyskanych w reakcjach etylenu i styrenu z laktonem **19**, wskazuje na inny przebieg reakcji, aniżeli w pozostałych przykładach. Nie jest to jednak proces katalityczny, lecz rozkład hydrolityczny innego, tworzącego się ubocznie, nikloheterocyklu.

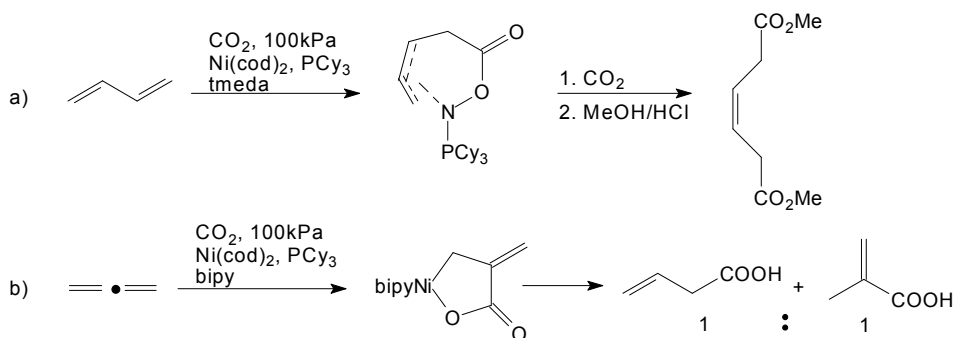


Schemat 8. Synteza: a) akrylanu metylu z CO_2 i etylenu i b) proponowany mechanizm reakcji (adaptowano z pracy [55])

Scheme 8. Synthesis of methyl acrylate from CO_2 and ethylene (a) and postulated reaction mechanism (b) (adapted from Ref. [55])

Podjęto próby otrzymania z niklolaktonu **19** kwasu akrylowego. Taki proces byłby bardziej ekonomiczny od dotychczas stosowanego, polegającego na katalitycznym utlenianiu propylenu do akroleiny, a tej do kwasu. Kwas akrylowy i jego pochodne są ważnymi monomerami winylowymi, produkowanymi w dużych ilościach. Aby taka synteza była możliwa, należałoby wygenerować kompleks niklu z ligandem akrylanowym, utworzonym w wyniku β -H eliminacji, z przeniesieniem atomu wodoru do atomu niklu. Nie jest to możliwe w kompleksie **19** ze względu na sztywność 5-członowego pierścienia niklolaktonu. Badania teoretyczne wykazały jednak, że po spełnieniu określonych warunków, sprzyjających rozerwaniu wiązania Ni-O, byłoby możliwe utworzenie ligandu akrylanowego [53, 54]. Zostały one potwierdzone eksperymentalnie przez Riegera i in. (Schemat 8) [55]. Działając na niklolakton **19a** jodkiem metylu uzyskano akrylan metylu z wydajnością 33% Zaproponowany przez autorów mechanizm tej reakcji (Schemat 8b) obejmuje:

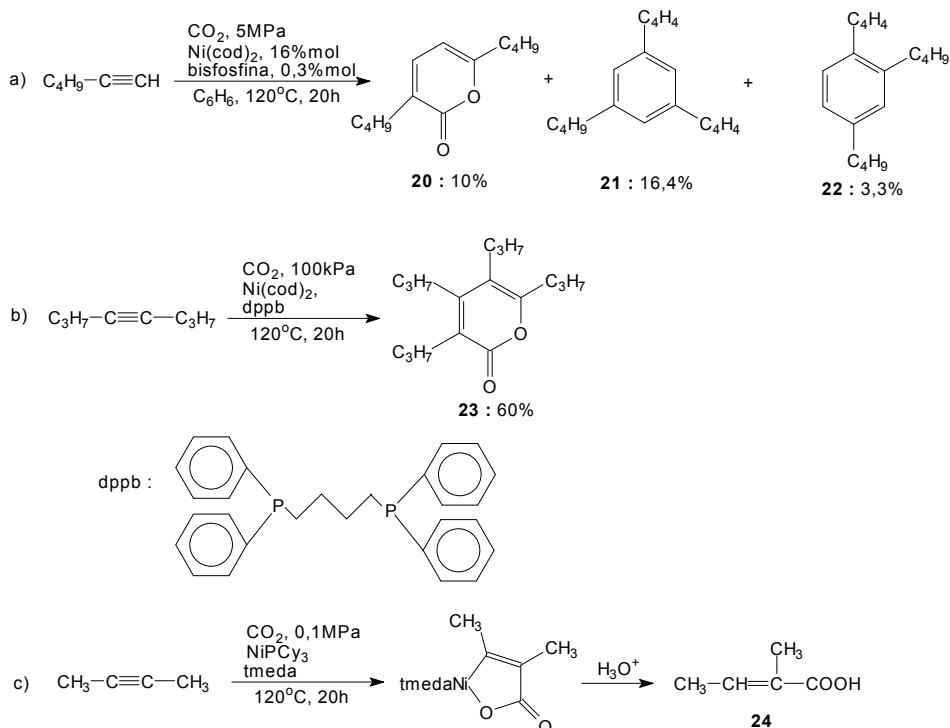
oksydatywną addycję CO_2 do etylenu, działanie CH_3I na utworzony niklolakton powodujące otwarcie pierścienia i wygenerowanie ligandu akrylanowego, który w wyniku β -H eliminacji ulega uwolnieniu; powstały kompleks $(\text{dppp})\text{Ni}(\text{I})\text{H}$ podlega reduktywnej eliminacji, regenerując kompleks **19a**. Inni badacze, zmieniając ligand dppp na tmeda , otrzymali ester metylowy kwasu akrylowego z wydajnością 56% [56]. Wyniki te zachęcają do dalszych poszukiwań wydajnej syntezy tego kwasu z etylenu i CO_2 .



Schemat 9. Synteza kwasów karboksylowych z CO_2 : a) 1,3-butadienu, b) allenu

Scheme 9. Synthesis of carboxylic acids from CO_2 and: a) 1,3-butadiene, b) allene

Reakcjom oksydatywnej cykloaddycji podlegają także dieny sprzężone i skumulowane oraz alkiny. Prowadzono reakcje między innymi z 1,3-butadienem [57, 58] oraz 1,2-propadienem (allenem) [59], stosując odpowiednie ligandy. Po hydrolizie nikloheterocykli uzyskiwano oczekiwane kwasy, odpowiednio, 2-buteno-1,4-dikarboksylowy i metakrylowy (Schemat 9). Prowadzono reakcję CO_2 z kompleksem $\text{Fe}(\eta^4\text{-butadien}(\text{PMe}_3)_2)$ w temperaturze 35°C , pod ciśnieniem 3 MPa, w środowisku THF. Hydroliza powstałego żelazolaktonu w obecności FeCl_3 prowadziła do nienasyconego kwasu α,ω -dikarboksylowego [60]. Podobnie w reakcji kompleksu $(\text{PEt}_3)\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_4)$ z CO_2 powstawały żelazolaktony o strukturze zależnej od ligandu obecnego w środowisku reakcji [61]. W obecności dcpe otrzymywano, po metanolizacji, diester metylowy kwasu bursztynowego, zaś w obecności PMe_3 diester metylowy kwasu metylomalonowego.



Schemat 10. Reakcje karboksylowania: a,b) terminalnych alkinów, c) wewnętrznych alkinów

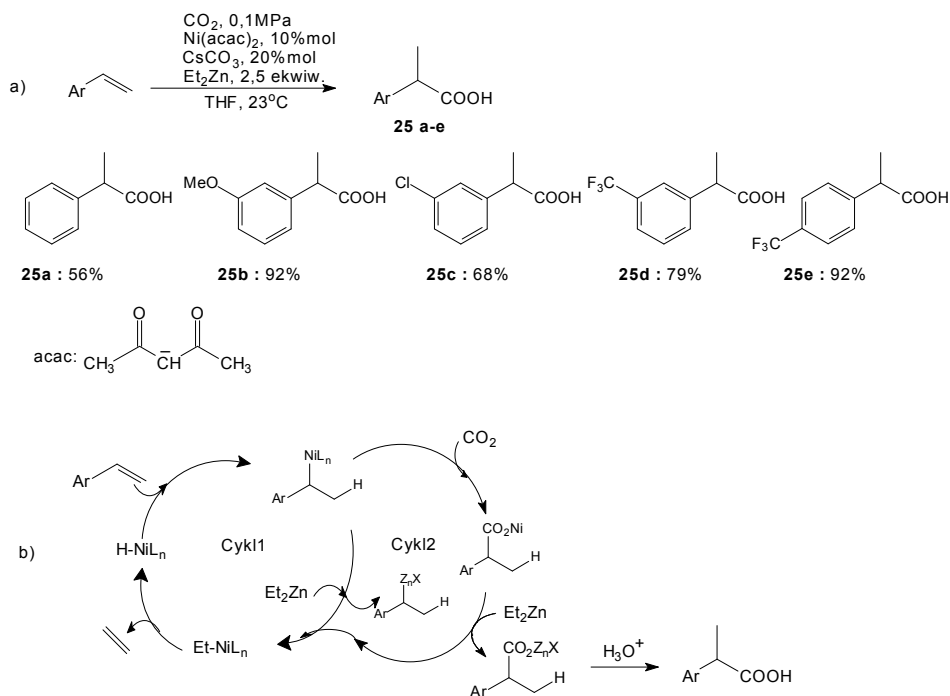
Scheme 10. Carboxylation reactions of: a, b) terminal alkynes, c) internal alkynes

Odmienne, zależnie od stosowanych ligandów, przebiega cykloaddycja CO_2 do alkinów. Wspomniany wcześniej zespół Inoue [47] poddawał reakcji 1-heksyn z CO_2 w warunkach pokazanych na Schemacie 10a. Produktami reakcji były: 3,6-di(*n*-butylo)-2H-piran-2-on **20**, 1,3,5-tributylobenzen **21** oraz 1,2,4-tributylobenzen **22**. Wydajność produktu cykloaddycji (**20**) jest w tych warunkach nieduża. Zmieniając ligand na 1,4-bis(difenylofosfino)butan (dppb), zdołano otrzymać związek **23** z wydajnością 60% (Schemat 10b) [62]. Otrzymano też nienasycone kwasy z alkinów, czego przykładem może być reakcja 2-butyne z CO_2 z udziałem ligandu: tetrametyloetylenodiaminy (tmeda), prowadząca do kwasu 2-metylokrotonowego **24** (Schemat 10c) [63]. Reakjom ditlenku węgla z alkinami poświęcono wiele badań; zainteresowany nimi Czytelnik znajdzie ich omówienie w pracy przeglądowej [12].

Opisane dotąd reakcje oksydatywnej addycji, przebiegające z udziałem kompleksów niklu i żelaza, są reakcjami stechiometrycznymi. Hydroliza utworzonych metalocykli prowadzi do kwasów karboksylowych, ale jednocześnie do rozkładu kompleksów, uniemożliwiając ich ponowne użycie, co – zważywszy na trudności związane nierzadko z ich otrzymywaniem – jest niekorzystne. Mimo to po opisane reakcje sięga się często w syntezie organicznej.

2.3. INNE REAKCJE

Spośród ostatnio opracowanych syntez kwasów karboksylowych uwagę zwracają reakcje wodorokarboksylowania (ang. *hydrocarboxylation* lub *reductive carboxylation*) alkenów i alkinów ditlenkiem węgla oraz insercji CO₂ pomiędzy wiązanie węgiel-wodór. Przebiegają one z udziałem kompleksów metali przejściowych jako katalizatorów. Ravis i in. byli pierwszymi, którzy przeprowadzili wodorokarboksylowanie styrenu i jego pochodnych, stosując katalizator niklowy, etylocynk, zasadę oraz warunki reakcji, pokazane na Schemacie 11a [64]. Osiągnięto dużą wydajność produktów **25a-e**, zależną od charakteru podstawnika w pierścieniu benzenowym. Zaproponowany przez autorów mechanizm reakcji przedstawia Schemat 11b.



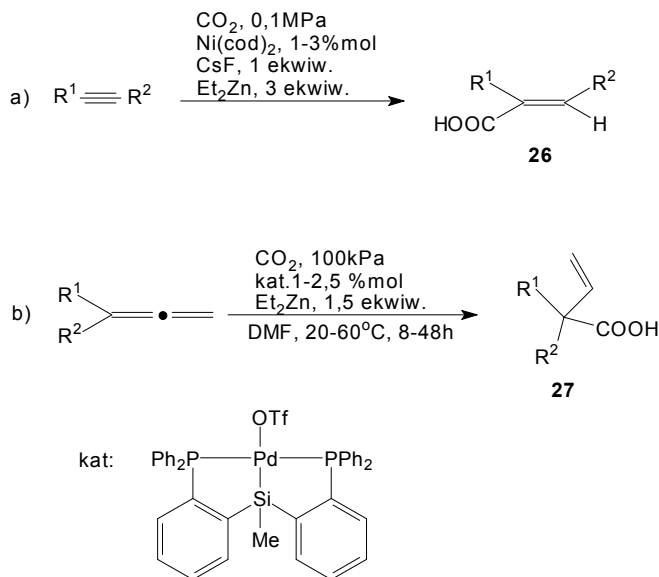
Schemat 11. Wodorokarboksylowanie: a) styrenu, b) proponowany mechanizm reakcji (adaptowano z pracy [64])

Scheme 11. Hydrocarboxylation of: a) styrene, b) proposed reaction mechanism (adapted from Ref. [64])

Wyróżniają oni dwa cykle reakcji. W cyklu 1 następuje insercja styrenu pomiędzy wiązanie Ni-H skutkująca powstaniem pochodnej benzylowej niklu. Jej karbometalowanie etylocynkiem daje pochodną cynku oraz kompleks niklu z ligandem etylo- wym, z którego, w wyniku β -H eliminacji, następuje odszczepienie etyleny i zregenerowanie aktywnej formy katalizatora. W oddzielnym cyklu 2 następuje insercja CO₂ pomiędzy wiązanie Ni-pochodna benzylowa, prowadząca do nowej pochodnej niklu,

a jej karbometalowanie etylcynkiem daje związek, którego hydroliza prowadzi do kwasów **25**, o dużym stopniu regioselektywności.

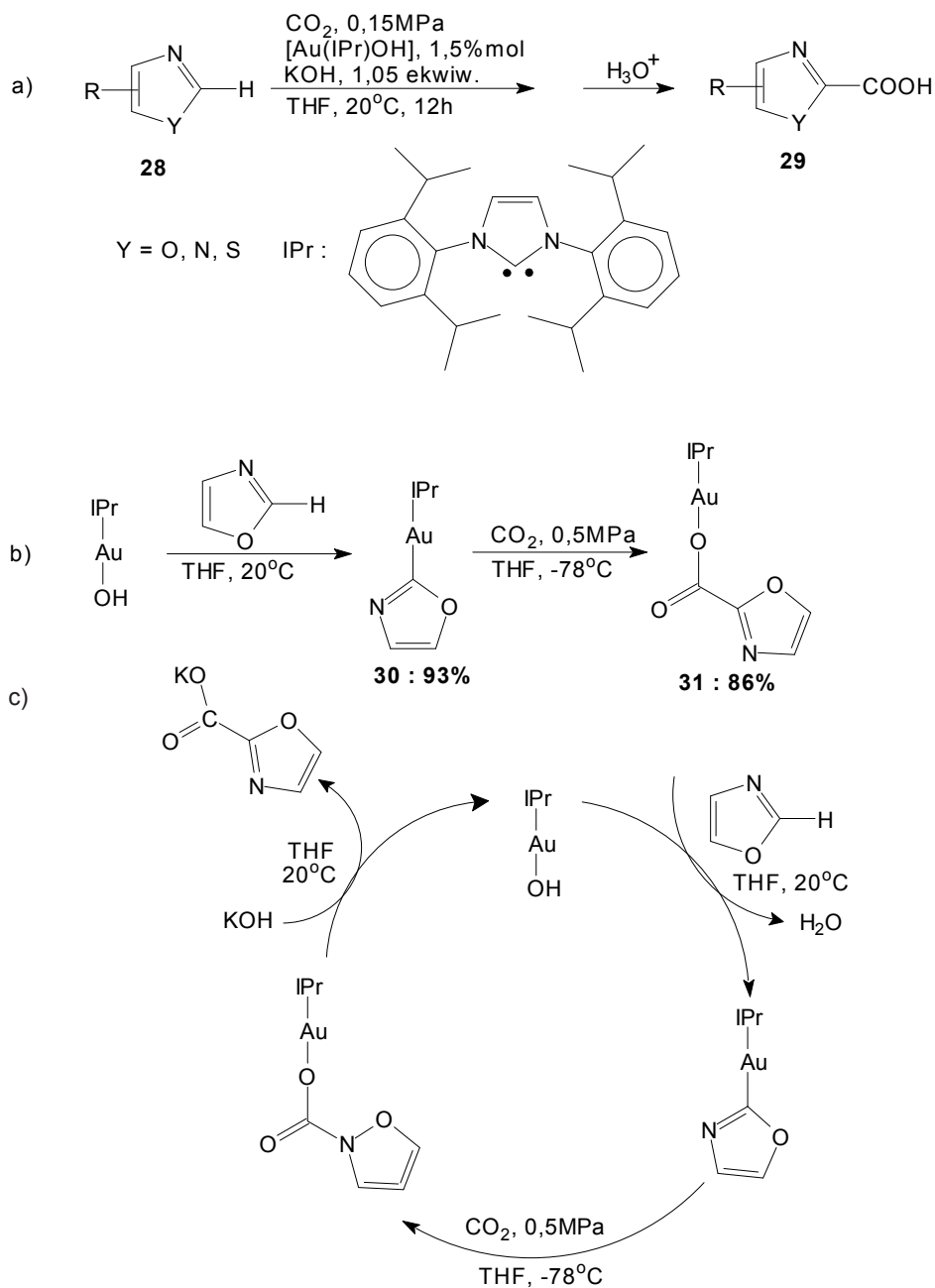
W ślad za tą pracą ukazało się doniesienie o wodorokarboksylowaniu alkinów z udziałem katalizatora niklowego; stosowane warunki reakcji pokazuje Schemat 12a [65].



Schemat 12. Wodorokarboksylowanie: a) alkinów, b) allenów (adaptowano z pracy [65])

Scheme 12. Hydrocarboxylation of: alkynes, b) allenes (adapted from Ref. [65])

Używając alkinów z wewnętrznym wiązaniem potrójnym uzyskiwano E-2,3-dipodstawione pochodne kwasu akrylowego **26**. W innej pracy doniesiono o zastosowaniu katalizatora miedziowego z ligandem IPr i wodorosilanów jako związków pośredniczących w omawianej reakcji; również w tym przypadku aktywną formą katalizatora jest wodorek miedzi(I), wygenerowany przez wodorosilan [66]. Prowadzono wodorokarboksylowanie terminalnych allenów w obecności katalizatora palladowego i w warunkach reakcji, przedstawionych na Schemacie 12b [67]. Jej produktami są β,γ -nienasycone kwasy karboksylowe **27**. We wszystkich tych reakcjach formą aktywną katalizatora jest wodorek metalu; mechanizmy tych reakcji różnią się od mechanizmu reakcji oksydatywnej cykloaddycji, polegającej na tworzeniu metalocykli jako produktów pośrednich. Omawiane reakcje rozszerzają spektrum przemian z użyciem ditlenku węgla jako reagenta [68].



Schemat 13. Karboksylowanie wiązania C-H: a) synteza kwasów karboksylowych, b) synteza produktów pośrednich reakcji, c) proponowany mechanizm reakcji (adaptowano z pracy [69])

Scheme 13. Carboxylation of C-H bond: a) synthesis of carboxylic acids, b) synthesis of intermediate products, c) proposed reaction mechanism (adapted from Ref. [69])

W nurcie badań nad aktywacją wiązania C–H leżą prace, dotyczące jego bezpośredniego karboksylowania do kwasów. Najwcześniejszym przykładem reakcji insercji CO₂ pomiędzy wiązanie C–H jest synteza Kolbego i Schmitta. Przebiega ona w obecności zasad w dosyć ostrych warunkach temperatury i ciśnienia. Zastosowanie kompleksu złota(I) z ligandem: *N*-heterocyklicznym karbenem (ang. akronim *NHC*) pozwoliło na bezpośrednie karboksylowanie związków heteroaromatycznych **28** i aromatycznych o umiarkowanie kwasowym charakterze wiązania C–H, w znacznie łagodniejszych warunkach, przedstawionych na Schemacie 13a [69].

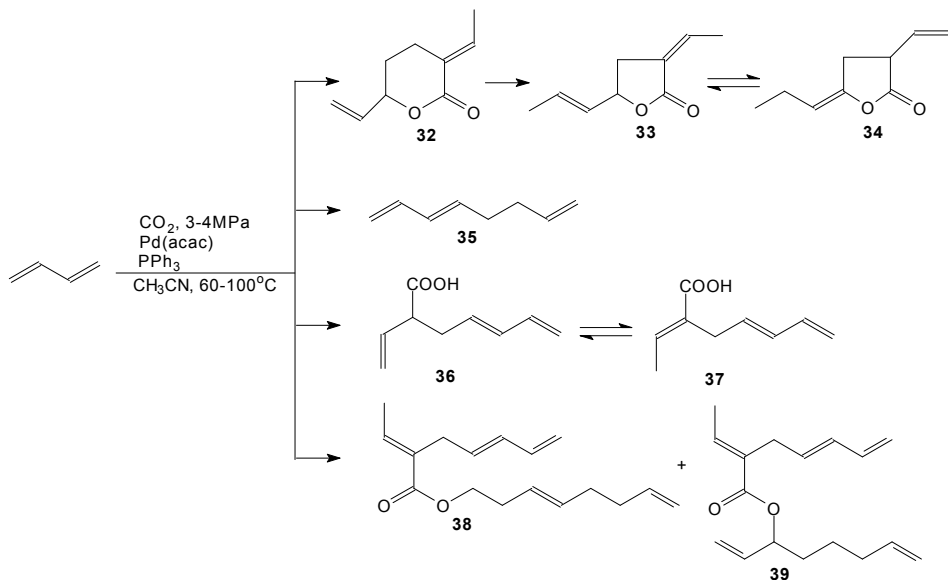
Autorzy tej pracy podali 20 przykładów otrzymywania kwasów karboksylowych **29**, pochodnych oksazolu (Y=O), diazolu (Y=N) i tiazolu (Y=S); uzyskane wydajności wynosiły 69–96%. Dla prześledzenia mechanizmu tej reakcji zsyntezowano oddzielnie związki **30** i **31** i z ich udziałem przeprowadzono cykl reakcji pokazanej na Schemacie 13a, potwierdzając jej gładki przebieg. W oparciu o te doświadczenia autorzy zaproponowali mechanizm karboksylowania wiązania C–H, przedstawiony na Schemacie 13b [69]. W tym samym roku zespoły Hou i Nolana opublikowały, niezależnie od siebie, doniesienia o zastosowaniu znacznie tańszego katalizatora miedziowego: [Cu(I)(IPr)Cl] [70] i [Cu(I)(IPr)OH] [71]. W pracy [70] karboksylowaniu poddano 11 pochodnych benzoksazolu w obecności zasady *t*-BuOK i jodku *n*-heksylu, uzyskując estry heksylowe kwasów karboksylowych z wydajnością w granicach 50–89%. Z innych heteroarenów (benzofuran, benzotiazol) otrzymano kwasy ze znacznie mniejszą wydajnością. W pracy [71] stosowano zasadę CsOH oraz pozostałe warunki jak na Schemacie 13a. Zaobserwowano, że wydajność kwasów karboksylowych zależy od kwasowości wodoru w wiązaniu C–H. Związki o wartości p*K*_a mniejszej od 27,7 okazały się podatnymi na insercję CO₂; z benzoksazolu otrzymano kwas z wydajnością 90%, z oksazolu – 77%, z benzotiazolu – 82%, a z tetrafluorobenzenu – 93%.

Cytowane prace stanowią zaczątek badań nad bezpośrednim karboksylowaniem ditlenkiem węgla wiązania C–H z udziałem kompleksów metali przejściowych. Budzą one duże zainteresowanie i nadzieje na syntezę kwasów heteroaromatycznych i aromatycznych, często spotykanych wśród biologicznie aktywnych produktów naturalnych [72].

3. SYNTEZA LAKTONÓW

Reakcje dienów z CO₂ w obecności kompleksów Ni(0) i Fe(0) prowadzą, jak pokazano w poprzednim rozdziale, do kwasów karboksylowych poprzez metalolaktony, przy czym są to reakcje stechiometryczne. Inaczej przebiegają reakcje pomiędzy wymienionymi reagentami, jeśli stosować kompleksy palladu. Zespół Inoue [73] prowadził telomeryzację butadienu z ditlenkiem węgla pod ciśnieniem 5 MPa, w temperaturze 120°C w ciągu 20 h w obecności Pd(0)(PPh₃)₄ jako katalizatora. W produktach reakcji był obecny, obok dimerów butadienu, γ -lakton: 3-etylideno-5-(propen-1-yl)odihydrofuran-2(3H)-on (**33**). Podobną reakcję prowadzili Musco

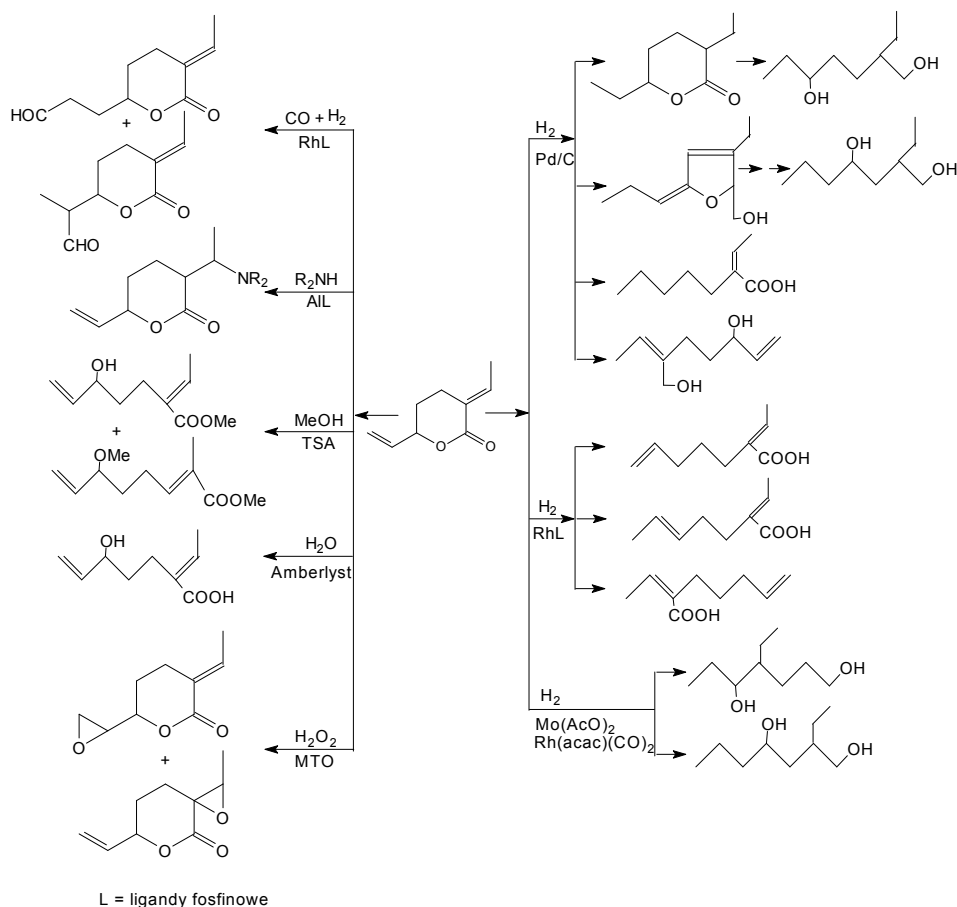
i in. [74], uzyskując δ -lakton: 3-etylideno-6-winylotetrahydropiran-2-on (**32**) oraz estry oktadienyłowe kwasu 2-etylidenohepta-4,6-dienowego. Reakcje te badał szczególnie zespół Behra, prowadząc reakcje w warunkach podanych na Schemacie 14 w obecności Pd(II)(acac) i fosfin jako katalizatora i ligandu [75].



Schemat 14. Synteza laktonów i kwasów karboksylowych w reakcji telomeryzacji 1,3-butadienu i CO₂ (adaptowano z pracy [75])

Scheme 14. Synthesis of lactones and carboxylic acids in telomerization reaction of 1,3-butadiene and CO₂ (adapted from Ref. [75])

W produktach reakcji znajdowały się: laktony **32**, **33** i będący z tym ostatnim w równowadze lakton **34** (5-propyleno-3-winylo-dihydrofuran-2(3H)-on), 1,3,7-oktatrien **35**, nienasycone kwasy karboksylowe **36** i **37** oraz estry **38** i **39**. Testowano wpływ ligandów fosfinowych (PCy₃, PPh₃, Ph₂PCH₂CH₂PPh₂) oraz polarnych rozpuszczalników aprotycznych (DMF, DMSO, CH₃CN, toluen) i tzw. „rozpuszczalników zielonych”: węglanów liniowych i węglanów cyklicznych, na wydajność δ -laktonu. Zaproponowano mechanizm przebiegających reakcji [76] oraz podjęto prace nad optymalizacją procesu [77, 78], prowadzonego w warunkach wielko-laboratoryjnych. Pozwolił on na uzyskiwanie δ -laktonu **32** z selektywnością 95% przy stopniu konwersji butadienu równym 45% [79]. Autorzy uważają, że opracowany proces jest gotowy do wdrożenia w skali technicznej. Lakton **32** jest interesującym związkiem, zawierającym kilka reaktywnych grup funkcyjnych. Może on stanowić związek wyjściowy (ang. *platform chemical*) dla syntez wielu technicznie ważnych związków, co obrazuje Schemat 15 [78, 79].

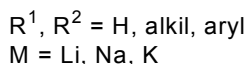
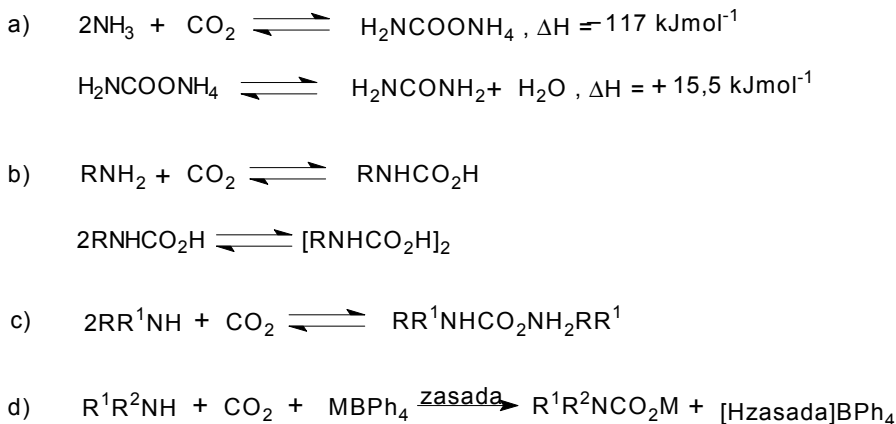
Schemat 15. Proponowane syntezy z δ -laktonu **32** (adaptowano z pracy [79])Scheme 15. Proposed syntheses from δ -lactone **32** as platform chemical (adapted from [79])

Podejmowano próby stosowania kompleksów Ni(0) w reakcjach dienów z CO_2 w celu otrzymania laktonów. Poddawano reakcji 2,3-dimetylo-1,3-butadien z CO_2 w obecności $[\text{Ni}(0)(\text{tmeda})]$ [80] oraz 1,3,7-oktatrien w obecności $[(\text{bipy})\text{Ni}(\text{cod})]$ [81], jednak produktami reakcji nie były laktony.

4. SYNTEZA MOCZNIKA I KARBAMINIANÓW

Łatwo z CO_2 reagują amoniak i aminy. Na Schemacie 16a przedstawiono syntezę mocznika z NH_3 i CO_2 ; Proces ten, rozpoznany w 1870 r. [82a], doczekał się technicznej realizacji dopiero po uruchomieniu przemysłowej syntezy amoniaku, kiedy potrzebny w tym procesie wodór zaczęto uzyskiwać w reakcji konwersji gazu syntezowego (lub metanu) parą wodną; produktem ubocznym tego procesu jest

niezbędny w syntezie mocznika CO₂ [82b]. Produkcja mocznika zużywa, jak już wspomniano, największe ilości ditlenku węgla jako surowca chemicznego. Mocznik jest związkiem o wielorakich zastosowaniach, głównie jako nawóz w rolnictwie i w produkcji żywic mocznikowo-formaldehydowych; również melamina, służąca do otrzymywania żywic melaminowo-formaldehydowych, jest otrzymywana z mocznika. Duże znaczenie mają mono- do tetrapodstawione pochodne mocznika: stanowią one półprodukty do syntez farmaceutyków, pestycydów i barwników, są też stosowane jako antyoksydanty w paliwach motorowych. Obszerne omówienie metod ich syntezy i zastosowań zawierają prace [82b, 83a,b].

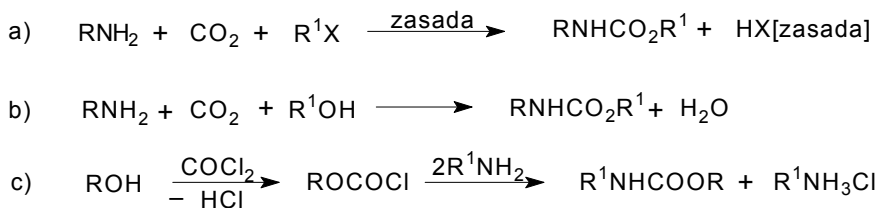


Schemat 16. Reakcje CO₂ z: a) amoniakiem, b) aminami I-rzęd., c, d) aminami II-rzęd.

Scheme 16. Reactions of CO₂ with: a) ammonia, b) primary amines, c, d) secondary amines

Aminy I- i II-rzęd. ulegają reakcjom z ditlenkiem węgla, w wyniku czego powstają kwasy karbaminowe (Schemat 16b). Sam kwas karbaminowy H₂NCOOH, będący formalnie monoamidem kwasu węglowego, nie został wydzielony w stanie wolnym, jednak badania widm IR w niskich temperaturach wskazują, że istnieje on w formie jonu obojnego (*zwitterion*) H₃N⁺CO₂⁻ w fazie stałej [84]. W roztworze wodnym kwasy karbaminowe ulegają łatwo rozkładowi do amin i CO₂ lub tworzą dimery [85]. (Reakcja ta jest wykorzystywana w absorpcyjnych metodach wychwytywania ditlenku węgla, wykorzystujących wodne roztwory amin lub etanoloamin). W omawianych reakcjach łatwo powstają także sole amoniowe kwasów karbaminowych (Schemat 16c). Nieliczne z nich uzyskano w postaci stałej w atmosferze bezwodnej; w roztworze wodnym, w atmosferze gazu obojętnego (np. azotu) i w temperaturze otoczenia, trwale są karbaminiany benzyloamoniowe, cykloheksyloamoniowe, alliloamoniowe. Syntezowano także N-arylokarbaminiany metali alkalicznych: powstają one, jeśli w roztworze znaj-

duje się odpowiednia sól metalu oraz silna zasada (Schemat 16d) [86]. Duże znaczenie posiadają estry kwasów karbaminowych – karbaminiany (potoczna nazwa: uretany). Można je uzyskać w reakcjach fluorowców alkilowych (Schemat 17a) lub alkoholi (Schemat 17b) z powstającymi *in situ* kwasami karbaminowymi. W reakcjach z udziałem fluorowców stosowano zarówno katalizatory homogeniczne [87] jak i heterogeniczne [88]. Korzystniejsze wydaje się być stosowanie alkoholi, ponieważ produktem ubocznym tej reakcji jest (ekologicznie nieszkodliwa) woda [89]. Jak dotąd, w skali przemysłowej karbaminiany otrzymuje się w reakcji fosgeny z alkoholami, a otrzymane chloromrówczany poddaje działaniu amin (Schemat 17c) [90, 91].

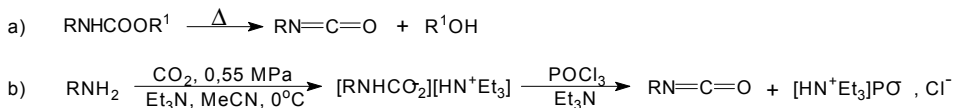


Schemat 17. Synteza estrów kwasu karbamidowego

Scheme 17. Synthesis of carbamic acid esters

Syntezy te trzeba realizować w hermetycznej aparaturze, wyposażonej w automatyczne zabezpieczenia przepływów oraz aparaturę do ciągłej analizy powietrza w halach produkcyjnych; ponadto traci się chlor w postaci odpadowego, korodującego chlorowodoru. Znane są procesy otrzymywania karbaminianów w reakcjach aromatycznych nitrozwiązków z tlenkiem węgla i alkoholami (najczęściej metanolem), w obecności katalizatorów palladowych, rodowych lub rutenowych [92]. Można ponadto otrzymywać te związki z amin alifatycznych i aromatycznych w reakcjach z tlenkiem węgla i alkoholem z udziałem tlenu, w obecności katalizatora palladowego i jodków metali alkalicznych jako promotorów [93]. Wyeliminowanie fosgeny i tlenku węgla oraz użycie w ich miejsce ditlenku węgla jest jedną z przyczyn kontynuowania badań nad syntezą karbaminianów z CO_2 i amin [94, 95].

Karbaminiany stanowią ważną grupę związków. Znajdują zastosowanie jako farmaceutyki oraz półprodukty do syntez leków, a także jako środki ochrony roślin: insektycydy, herbicydy, fungicydy [90]. Służą ponadto do otrzymywania innych związków, w tym izocyjanianów (Schemat 18), ważnych półproduktów w syntezie poliuretanów – polimerów o wielorakich zastosowaniach. Izocyjaniany powstają, jako produkty pośrednie, w reakcji degradacji amidów do amin (degradacja Hofmanna). W skali przemysłowej otrzymuje się je najczęściej w wyniku pirolitycznego rozkładu karbaminianów (Schemat 18a).



Schemat 18. Synteza izocyjanianów

Scheme 18. Synthesis of isocyanates

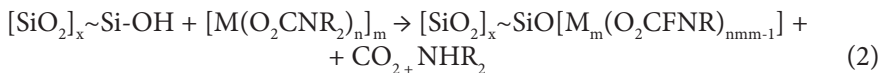
Odnotować wypada opracowaną w laboratoriach firmy Monsanto Comp. metodę syntezy izocyjanianów w reakcji I-rzęd. amin z ditlenkiem węgla w obecności zasad (np. Et_3N , Schemat 18b). Z otrzymanej soli kwasu karbaminowego, działaniem odczynnika odciągającego zasadę, powstaje izocyjanian oraz (jako produkt uboczny) odpowiednia sól amoniowa [96, 97].

Odrębną grupę karbaminianów stanowią karbaminiany metali, należących do grup 4–12 układu okresowego [94]. Otrzymuje się je w reakcji wyczerpującego karboksylowania amidków metali ditlenkiem węgla (Równanie 1):

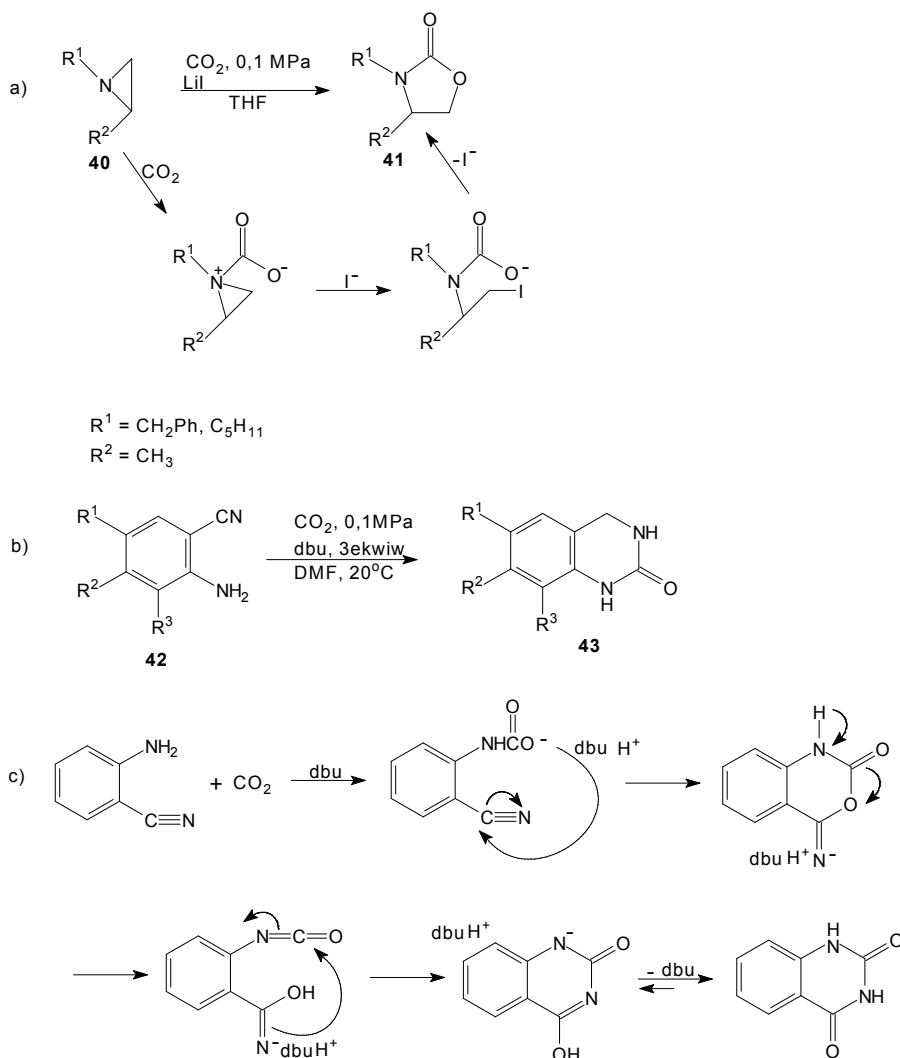


Reakcje te są przykładem insercji ditlenku węgla pomiędzy wiązanie metal-azot. Jednym z najwcześniej opisanych kompleksów metali z ligandami karbaminianowymi $[\text{O}_2\text{CNR}_2]^-$ jest kompleks tytanu: $\text{Ti}[\text{O}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]_4$ (tetrakis(*N,N*-dimetylokarbaminio)tytan(IV) [98]. Stanowi on przykład kompleksów, zawierających takie same ligandy w cząsteczce; syntezowano także kompleksy, zawierające inne ligandy obok karbaminowych. Spośród wielu badanych kompleksów tego typu, szczególną uwagę wydają się skupiać karbaminiany magnezu [99, 100]. Powodem tego jest między innymi fakt, że enzym – karboksylaza/oksygenaza rybulozo-1,5-bisfosforanu jest związany z jodem Mg^{2+} zawierającym ligand karbaminianowy. Przypuszcza się, że badania kompleksów magnezu ($[\text{Mg}_n(\text{O}_2\text{CNR}_2)_{2n}]$) mogą się przyczynić do lepszego poznania mechanizmu wiązania CO_2 [100].

Omawiane kompleksy budzą zainteresowanie w obszarze chemii powierzchni jako związki, modyfikujące powierzchnie krzemionki (ale też tlenków glinu i tytanu) zgodnie z równaniem (2):



Reakcje te, dzięki wydzielaniu się gazowego CO_2 , przebiegają ilościowo i stanowią dogodną metodę szczipienia tlenków karbaminianami różnych metali. Czytelnik zainteresowany tą grupą kompleksów metali z ligandami karbaminowymi znajdzie wiele odnośników do prac oryginalnych w publikacjach [23, 94].



Schemat 19. Synteza: a) pochodnych oksazolidynonów, b) pochodnych chinazoliny, c) proponowany mechanizm reakcji b) (adaptowano z pracy [109])

Scheme 19. Synthesis of: a) derivatives of oxazolidinones, b) derivatives of quinazoline, c) proposed mechanism of reaction b) (adapted from Ref. [109])

Reakcje ditlenku węgla z odpowiednio dobranymi aminami prowadzą również do związków heterocyklicznych: pochodnych oksazolu i chinazoliny. Na Schemacie 19a przedstawiono syntezę podstawionych oksazolidynonów **41** w reakcji pochodnych azirydiny (etylenoiminy) **40** z ditlenkiem węgla, w obecności jodku litu jako katalizatora [101], a także proponowany mechanizm tej reakcji [102]. Pochodne te można również otrzymywać w reakcji CO_2 z aminoalkoholami [103], alkiynyloaminami [104] oraz w reakcji mieszaniny alkoholu propargilowego i aminy z CO_2

[105]. Znajdują one zastosowania w syntezie farmaceutyków i środków ochrony roślin [106]. Podobne zastosowania mają pochodne chinazoliny [107]. W reakcji aminobenzonitryli **42** z ditlenkiem węgla w obecności dbu jako katalizatora, w DMF i w temperaturze pokojowej, powstają chinazolino-2,4(1H,3H)-diony **43** (schemat 19b) [108]. Zwiększenie temp. reakcji do 80°C i ciśnienia CO₂ do 1 MPa, umożliwia znaczne zmniejszenie obecności dbu (do 0,05 ekwiw.) [109]. Postulowany mechanizm tej reakcji przedstawia Schemat 19c [109].

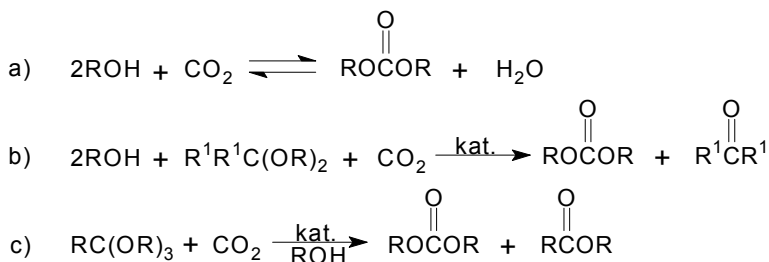
Omawiane w tym rozdziale reakcje prowadzą do powstania nowego wiązania C–N, co ma również miejsce w procesach absorpcyjnego wychwytywania CO₂ z pomocą roztworów amin lub adsorpcyjnego wiązania z udziałem adsorbentów, zawierających grupy aminowe. W związku z tym rodzi się nowe podejście, w którym zaleca się wychwytywanie i utylizację CO₂ (ang. *carbon capture and utilization*, CCU): procesy te stanowią alternatywę dla procesów CCS, zużywających znaczne ilości energii w operacjach desorpcji i sprężania ditlenku węgla [83b].

5. SYNTEZA WĘGLANÓW ORGANICZNYCH

Reakcje ditlenku węgla z alkoholami, diolami/poliolami i epoksydami prowadzą do trzech ważnych grup związków: węglanów liniowych, węglanów cyklicznych oraz poliwęglanów; wszystkie one są produkowane w skali przemysłowej i znajdują wielorakie zastosowania.

5.1. WĘGLANY LINIOWE

Alkohole, słabsze reagenty nukleofilowe aniżeli nukleofile węglowe i aminowe, reagują z ditlenkiem węgla tworząc liniowe węglany organiczne. Reakcja alkoholi z CO₂ (Schemat 20a) jest odwracalna i jej równowaga jest silnie przesunięta w lewą stronę równania. Dla zwiększenia wydajności węglanu należy usuwać ze środowiska reakcji tworzącą się wodę, co nie jest łatwe wobec stosowanego nadmiaru alkoholu i zwiększonego ciśnienia CO₂ w układzie reakcyjnym. Jednym ze sposobów jest prowadzenie reakcji w obecności ketali [110] lub ortoestrów [111]. Tworząca się woda reaguje z wymienionymi związkami dając, odpowiednio, ketony i estry, tak więc sumaryczne reakcje mogą być przedstawione równaniami b,c (Schemat 20). Stosowano także nieorganiczne substancje suszące.

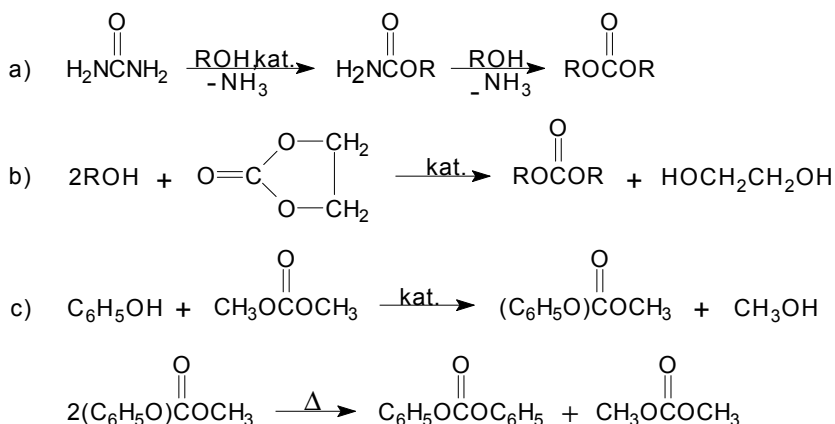


Schemat 20. Synteza węglanów liniowych z CO_2 i: a) alkoholi, b) alkoholi w obecności acetalu, c) alkoholi i ortoestrów

Scheme 20. Synthesis of linear carbonates from CO_2 and: a) alcohols, b) alcohols in the presence of acetals, c) alcohols and orthoesters

Na uwagę zasługuje proces otrzymywania węglanu dimetylu (DMC) z użyciem zeolitu 3A: przestrzeń reakcyjna, w której panuje wysoka temperatura jest oddzielona od przestrzeni, w której następuje odwodnienie mieszaniny reakcyjnej w temperaturze pokojowej, dzięki czemu uzyskano wydajność węglanu dochodzącą do 50% [112]. Omawiane syntezy wymagają stosowania odpowiednich katalizatorów, posiadających centra kwasowe i zasadowe Lewisa, z udziałem których pomiędzy tworzące się *in situ* wiązanie metal-tlen następuje insercja ditlenku węgla. Szczególną uwagę poświęcono reakcji ditlenku węgla z metanolem z zastosowaniem katalizatorów homogenicznych: $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_5$ [113], $(\text{CH}_3)_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ [114], $n\text{-Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ [115] i $n\text{-Bu}_2\text{Sn}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_2$ [116]; badano mechanizmy tych reakcji. Testowano również katalizatory heterogeniczne; spośród nich ZrO_2 [117] i $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ZrO}_2$ [118] zwiększały wydajność węglanu dimetylu. We wszystkich tych reakcjach tworzy się, jako produkt uboczny woda, która obniża aktywność katalizatora. Zwraca się też uwagę, że związki cyny, jakkolwiek uzyskiwane z ich udziałem wydajności są znaczne, to ich toksyczność ogranicza ich stosowanie.

Wymienić należy procesy dwustopniowego otrzymywania węglanów liniowych: alkoholizację mocznika (Schemat 21a) i transestryfikację cyklicznych węglanów alkoholami (Schemat 21b). Alkoholizacja mocznika przebiega poprzez stadium karbaminianów; ten etap redukcji jest egzotermiczny, podczas gdy reakcja karbaminianów z alkoholem – procesem endotermicznym. Dla przesunięcia równowagi reakcji w kierunku tworzenia węglanu, należy usuwać amoniak ze środowiska reakcji. Dokonać tego można prowadząc proces, katalizowany tlenkiem cynku, w warunkach reaktywnej destylacji [119]. Przewiduje się, że ten sposób otrzymywania węglanów liniowych będzie mógł być zintegrowany z przemysłową syntezą mocznika i wykorzystaniem odpadowego w omawianej reakcji amoniaku.



Schemat 21. Synteza węglanów liniowych w reakcji: a) alkoholi z mocznikiem, b) transestryfikacji węglanu etylenu alkoholami, c) transestryfikacji węglanu dimetylu fenolem

Scheme 21. Synthesis of linear carbonates from: a) alcohols and urea, b) *via* transesterification of ethylene carbonate with alcohols, c) *via* transesterification of dimethyl carbonate with phenol

Reakcjom transestryfikacji węglanu etylenu (EC) alkoholami, a zwłaszcza metanolem, poświęcono wiele uwagi. Prowadzi się je zazwyczaj w obecności katalizatorów zasadowych, zarówno homogenicznych, jak i heterogenicznych [120, 121], a obok czystego DMC powstaje także glikol etylenowy (Schemat 21b), który trzeba zagospodarować. Ten sposób syntezy DMC realizuje firma Asahi Kasei (Japonia) i używa go do syntezy węglanu difenyłu (Schemat 21c) [122, 123]. Jest to proces dwustopniowy; w pierwszym etapie następuje transestryfikacja DMC fenolem z udziałem $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ jako katalizatora, a utworzony węglan fenylowo-etylowy poddaje termicznemu dysproporcjonowaniu w procesie reaktywnej destylacji. Węglan difenyłu jest stosowany przez wymienioną firmę do produkcji poliwęglanów w reakcji z bisfenolem-A (zob. niżej).

Aktualnie w skali przemysłowej otrzymuje się węglany dimetylu i difenyłu, przy czym skala produkcji DMC jest znacznie większa aniżeli węglanu difenyłu. Tradycyjna metoda syntezy DMC z udziałem fosgeny jest zastępowana procesem EniChem [124, 125]; polega on na oksydacyjnym karbonylowaniu metanolu w obecności chlorku miedziawego jako katalizatora. Węglan dimetylu ma wiele zastosowań – używa się go jako czynnik metylujący w syntezie organicznej [126], do otrzymywania farmaceutyków i agrochemikaliów [127], jako nietoksyczny i biodegradowalny rozpuszczalnik farb i lakierów [128, 129], w bateriach litowych [130] oraz jako dodatek do paliw motorowych [131, 132]. Przewiduje się, że produkcja węglanu dimetylu będzie rosła.

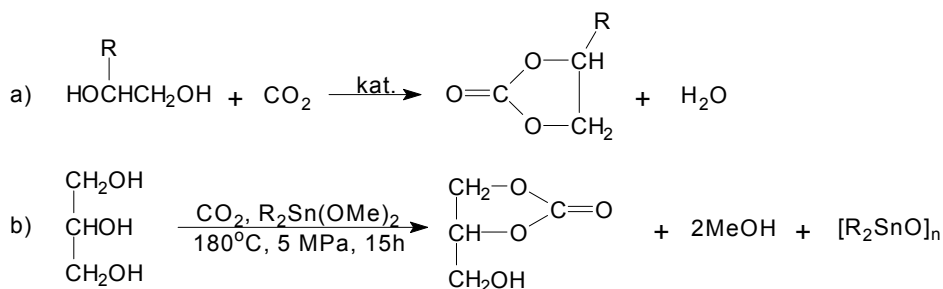
Podejmowano także udane próby otrzymywania liniowych węglanów w reakcji fluorowców alkilowych z węglanami metali alkalicznych i ziem alkalicznych w warunkach katalizy przeniesienia fazowego [133]. Szczególnie duże wydajności uzyskiwano prowadząc reakcje w cieczach jonowych (zwłaszcza solach imidazolio-

wych) [134]; ich omówienie wykracza poza ramy niniejszego opracowania. Doniesiono także o zastosowaniu cieczy jonowych z ugrupowaniem zasadowym jako katalizatorów w reakcjach transestryfikacji węglanu dimetylu długołańcuchowymi alkoholami [135]; węglany długołańcuchowe znajdują zastosowanie jako syntetyczne oleje smarowe [136, 137].

Węglany nieorganiczne – sole kwasu węglowego, występują jako minerały (kalcyty, kreda, dolomity) oraz są produkowane w skali technicznej (np. soda, węglany wapnia i magnezu); omawia się je w podręcznikach technologii nieorganicznej [138].

5.1. WĘGLANY CYKLICZNE

Węglany cykliczne stanowią ważną grupę związków. Są to polarne, aprotyczne, tzw. „zielone rozpuszczalniki”, ulegające łatwo biodegradacji. Ich właściwości fizyczne i liczne zastosowania w syntezie organicznej (jako *platform chemicals*), w reakcjach polimeryzacji, w bateriach litowych, w przemysłach: farb i lakierów, kosmetycznym i środków czystości, omawia praca [139]. Synteza z dioli i ditlenku węgla nie służy do otrzymywania, w skali przemysłowej, węglanu etylenu (EC) i propyleny (PC), najpopularniejszych przedstawicieli omawianej grupy. Tworząca się woda dezaktywuje badany w reakcji glikolu etylenowego z CO₂ (Schemat 22a) katalizator: CeO₂-ZrO₂ [140], zmniejszając stopień konwersji diolu.



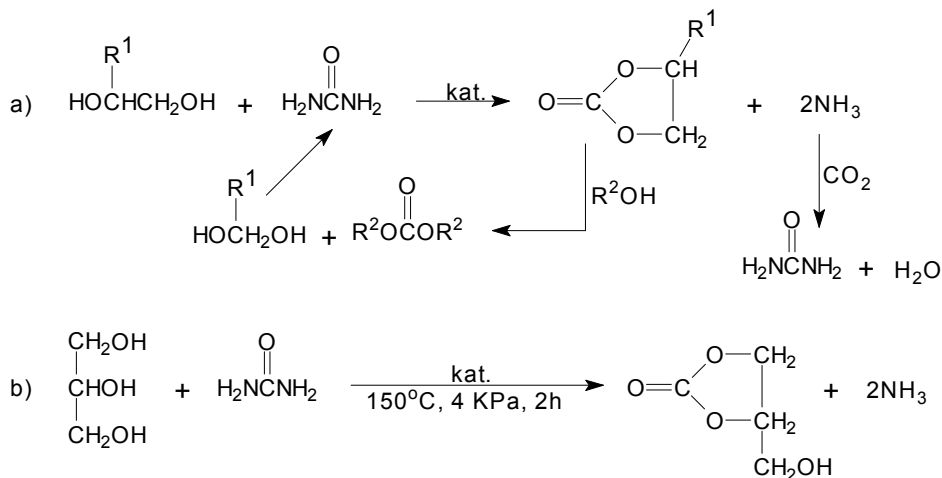
Schemat 22. Synteza węglanów cyklicznych z: a) CO₂ i dioli, b) CO₂ i gliceryny

Scheme 22. Synthesis of cyclic carbonates from: a) CO₂ and diols, b) CO₂ and glycerol

Znacznie lepsze wyniki, wyrażające się stopniem konwersji dochodzącym do 100%, uzyskiwano, poddając reakcji z CO₂ glikol etylenowy lub fenylowo-etylenowy w obecności Mg lub MgO jako katalizatorów [141]. Stosowano także związki cyny: *n*-Bu₂SnO i *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ i prowadzono reakcje w nadkrytycznym CO₂ w temp. 180°C w ciągu 12 h; dodatek cyklicznych ketali (pochodnych 1,3-dioksolanu), reagujących z tworzącą się wodą, zwiększał wydajność procesu [142]. Reakcja gliceryny z CO₂, przedstawiona na Schemacie 22b, pozwalała na uzyskanie węglanu z wydajnością 5,7% przy stopniu konwersji gliceryny równym 6,86%, w obecności *n*-Bu₂Sn(OMe)₂ jako najaktywniejszego, spośród badanych, katalizatora [143].

Reakcję transestryfikacji polioli z węglanów liniowych, jako drogę otrzymywania węglanów cyklicznych, wykorzystywano w syntezie węglanu gliceryny (GyC), związku o podobnych zastosowaniach jak EC i PC [139]. Stosowano węglan dietylu (DEC) i K_2CO_3 [144], a także DMC i DEC oraz 1,3-dichloro-1,1,3,3-tetraalkilocynooksany [145] jako katalizatory, otrzymując duże wydajności (GyC). Reakcja ta jest jednym ze sposobów otrzymywania tego węglanu w skali technicznej. Użycie lipazy z *Candida antarctica* (CALB Novozyme 435) oraz DMC i prowadzenie reakcji w temp. 60°C przy stosunku równoważnikowym gliceryny do węglanu równym 1:1 dało produkt, zawierający enancjomer o konfiguracji R z 13% nadmiarem enancjomerycznym [146].

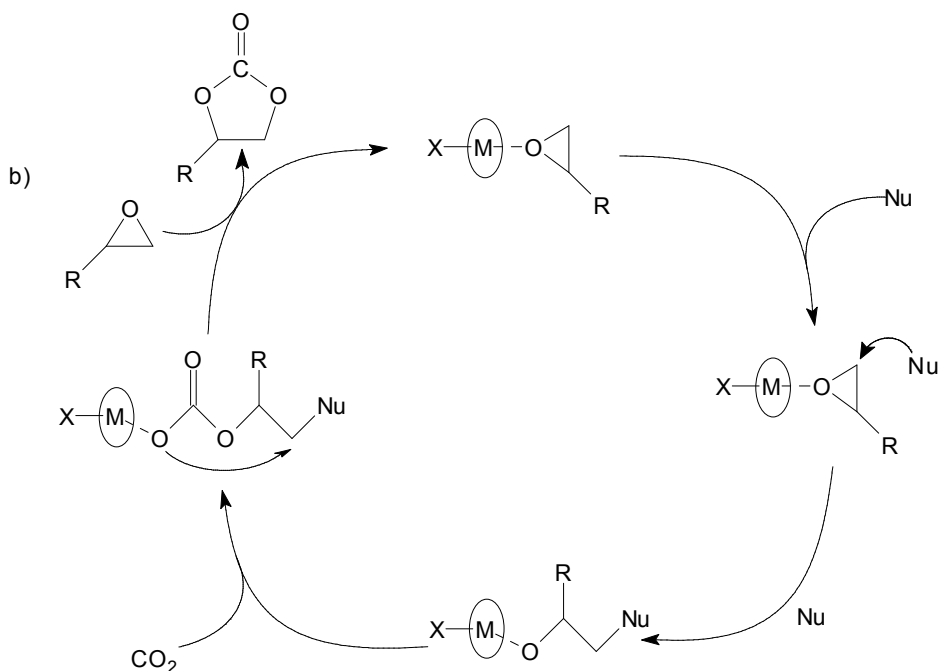
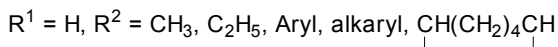
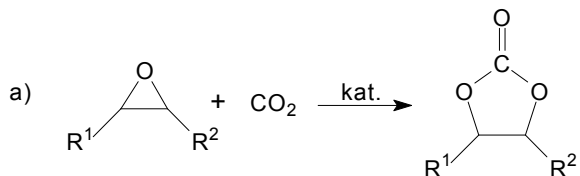
Lepsze rezultaty otrzymuje się w reakcjach polioli z mocznikiem. Jak wcześniej wspomniano, w reakcjach tych produktem ubocznym jest amoniak, który może służyć ponownie do syntezy mocznika. Utworzony węglan, poddany reakcji transestryfikacji alkoholami, pozwala na otrzymanie węglanów liniowych, a powstały diol może ponownie służyć do syntezy węglanu cyklicznego; obrazuje to Schemat 23a [147].



Schemat 23. Synteza węglanów cyklicznych w reakcjach polioli z mocznikiem
Scheme 23. Synthesis of cyclic carbonates in reactions of polyols with urea

Opisano otrzymywanie EC z glikolu etylenowego i mocznika w obecności ZnO, pod zmniejszonym ciśnieniem [148]. W podobnej reakcji uzyskiwano PC, stosując dilaurynian dibutylocyny, temp. 150–200°C i ciśnienie 0,1 MPa; w tych warunkach stopień konwersji glikolu wynosił 95%, a wydajność węglanu 96% [149]. Podobnie duże wydajności EC, PC, BC (węglanu butylenu) uzyskiwano z odpowiednich glikoli i mocznika, stosując jako katalizatory tlenki, octany i chlorki Pb, Zn, Mg, i Ca, a także azotan cynku i sproszkowany cynk [150]. W reakcji gliceryny z mocznikiem uzyskuje się odpowiedni węglan. Wprawdzie wystarczy ogrzać mieszaninę reagentów aby reakcja przebiegła, jednakże dla zwiększenia stopnia konwersji gliceryny

stosuje się heterogeniczne katalizatory: kationy Zn, Mn, Mg, Fe i Co związane z grupami sulfonowymi matrycy polimerowej [151] lub tlenki: TiO_2 , CeO_1 i ZnO [152].

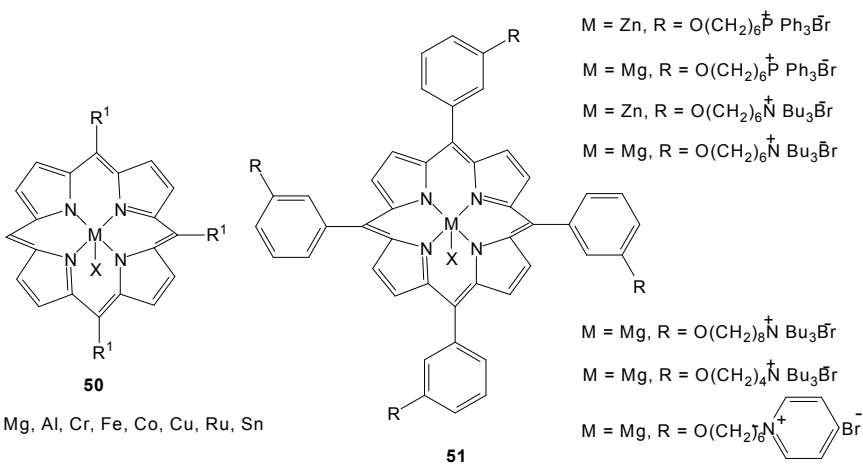
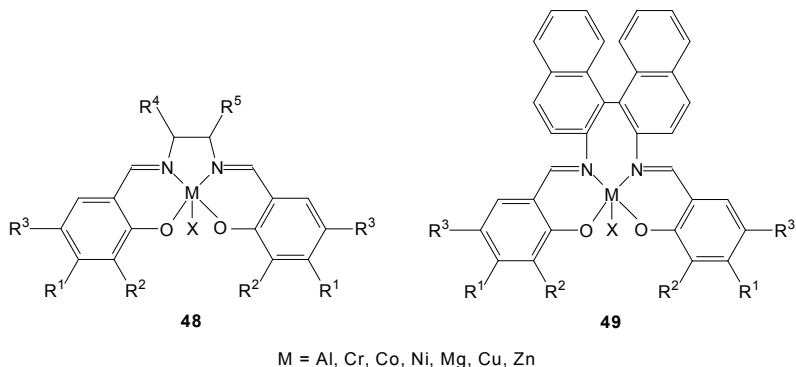
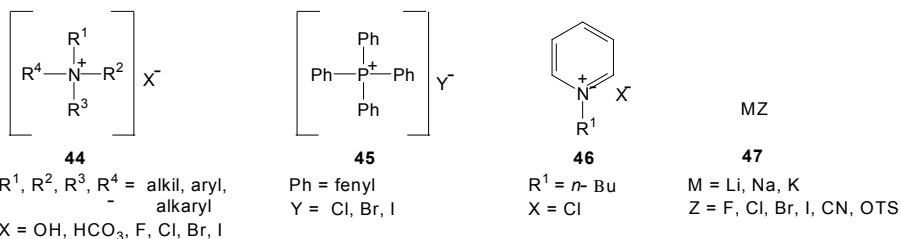


(M) : kompleks metal - salen; M = Co, Cr, Al

Nu : $n\text{-Bu}_4\text{NX}$; X = Br, Cl, I

Schemat 24. Synteza: a) cyklicznych węglanów z CO_2 i epoksydów katalizowana kompleksami metali przejściowych, b) proponowany mechanizm reakcji (adaptowano z pracy [169])

Scheme 24. Synthesis of cyclic carbonates: a) from CO_2 and epoxides catalysed by transition metal complexes, b) proposed reaction mechanism (adapted from Ref. [169])



Rysunek 2. Katalizatory stosowane w syntezie węglanów cyklicznych: **44** – sole amoniowe; **45** – sole fosfonowe; **46** – sole pyridynowe; **47** – sole metali alkalicznych; **48** – kompleksy metal–salen; **49** – kompleksy metal–binaftylodiaminosalen; **50** – kompleksy metal–porfiryny; **51** – kompleksy metal–difunkcjonalizowane porfiryny

Figure 2. Catalyst used in cyclic carbonates synthesis: **44** – ammonium salts; **45** – phosphonium salts; **46** – pyridinium salts; **47** – alkali metal salts; **48** – metal–salen complexes; **49** – metal – binaftylodiamino salen complexes; **50** – metal porphyrin complexes; **51** – metal-bifunctional porphyrin complexes

W przemyśle węglany cykliczne: ECiPC uzyskuje się w reakcji ditlenku węgla, odpowiednio, z oksiranem i metylooksiranem [153]. Ich synteza, zapoczątkowana w latach 50. XX wieku, przebiega w równaniu przedstawionego na Schemacie 24a, w obecności różnorodnych katalizatorów (Rys. 2). Stosowano chlorki, bromki i jodki [154] oraz wodorotlenki, wodorowęglany i węglany amoniowe **44**, **46** [155]. Aktywne okazały się również sole metali alkalicznych **47** [156, 157], spośród których zastosowanie przemysłowe znalazł jodek potasu (KI); prace nad wyjaśnieniem mechanizmu jego działania trwają do dziś [158]. Reakcje z użyciem wymienionych katalizatorów przebiegają w środowisku rozpuszczalnika organicznego w zakresie temperatury 100–250°C i pod ciśnieniem CO₂ równym 5 MPa. Prowadzono badania z użyciem soli amoniowych **44** [159] i fosfoniowych **45** [160] osadzonych na krzemionce, a także na tlenkach Mg, Mg-Al i zeolitach [161]. Podejmowane są badania nad stosowaniem cieczy jonowych jako medium reakcyjnego. Ditlenek węgla rozpuszcza się łatwo w tym medium, a obecność wody w środowisku reakcji zwiększa aktywność katalityczną układu. Pokazano, że ciecze jonowe osadzone na nanorurkach węglowych [162] oraz funkcjonalizowane, zawierające grupę hydroksylową [163] lub karboksylową i szczepione na matrycy polimerowej [164], a także sole 1-etylo-3-metyloimidazoliowe szczepione na chitosanie [165], zwiększają selektywność reakcji i wydajność węglanu. Prowadzone są reakcje w nadkrytycznym ditlenku węgla (scCO₂): spełnia on rolę reagenta i medium reakcyjnego. Jego stosowanie ma zalety – nie wymaga użycia rozpuszczalników organicznych i pozwala na łatwe wydzielenie produktu i oddzielenie heterogenicznego katalizatora [159]. Stosowanie DMF jako ko-rozpuszczalnika pozwoliło na znaczne zwiększenie wydajności węglanów [166, 167].

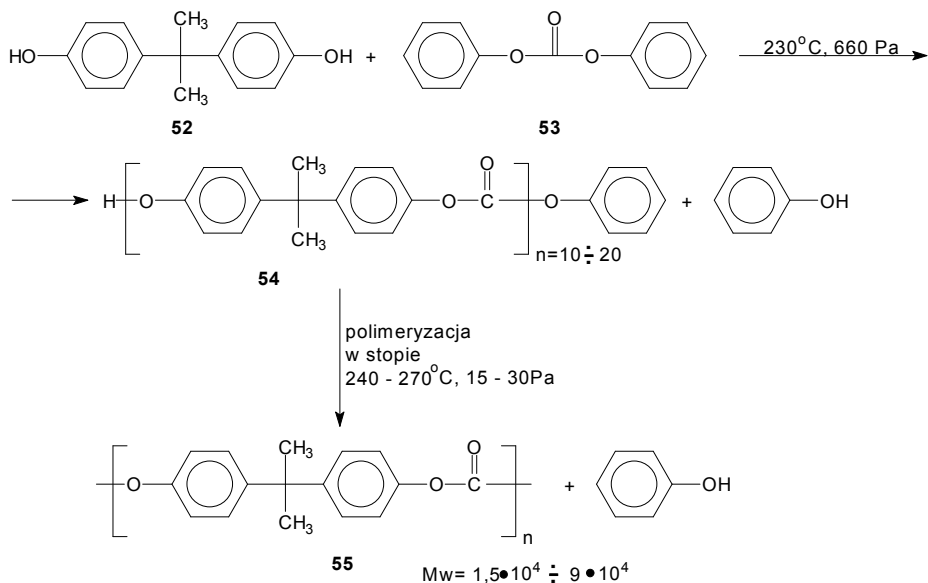
W ostatniej dekadzie zaczęto wprowadzać kompleksy metali przejściowych jako katalizatory reakcji cykloadycji CO₂ do oksiranów (epoksydów). Są to kompleksy metal-salen **48**, **49** i metal-porfiryny **50** (Rys. 2) [12] o zdefiniowanych strukturach (ang. *single-site homogeneous catalysts*) oraz dwufunkcyjne kompleksy metal-porfiryny **51** [168]. Łatwość ich syntezy, możliwość uzyskiwania z ich udziałem wysokiej chemoselektywności, oraz węglanów o znacznej czystości enancjomerycznej, powodują duże zainteresowanie tą grupą katalizatorów i nadzieje na ich zastosowanie w procesach przemysłowych. Wyróżnia się dwa układy katalityczne: dwuskładnikowy układ metal Al(III), Co(II), Co(III), Cr(III)-salen (porfiryna) i jako ko-katalizator odczynnik nukleofilowy, oraz wymienione kompleksy, zawierające dwie funkcje aktywne w cząsteczce (np. związki **51**). Na Schemacie 24b przedstawiono zaproponowany przez zespół Lu [169] mechanizm reakcji CO₂ z epoksydami, katalizowanej dwuskładnikowym układem Co(II)-salen/*n*-B₄NBr. Inni autorzy [170] proponują mechanizm, w którym uczestniczą dwa aktywne centra metaliczne: jedno aktywuje pierścień oksiranowy, a drugie ditlenek węgla. Ukazało się – i nadal ukazuje – wiele prac poświęconych syntezie cyklicznych węglanów z udziałem omawianych kompleksów metali; okazało się przy tym, że katalizują one również reakcje kopolimeryzacji CO₂ i epoksydów. Od metalu, ligandu i jego struktury, struktury

ko-katalizatora oraz warunków prowadzenia reakcji (temperatury i ciśnienia CO₂) zależy, jaki się uzyska produkt: węglan cykliczny czy kopolimer. Ramy niniejszej pracy nie pozwalają na szczegółowe omówienie reakcji, prowadzących do węglanów cyklicznych – zainteresowany tą tematyką Czytelnik znajdzie wiele odnośników do publikacji oryginalnych w pracach przeglądowych [12, 17, 18a,b, 171, 172].

Znane są reakcje oksydacyjnego karboksylowania terminalnych olefin, prowadzące do węglanów cyklicznych. W reakcji styrenu z tlenem i ditlenkiem węgla w obecności Nb₂O₅ jako katalizatora i w środowisku DMF, uzyskano węglan z podstawnikiem fenylowym z wydajnością 1,9% [173]. W innej pracy, w jedno-etapowym procesie, otrzymywano węglany z olefin stosując układ katalityczny MoO₂(acac)₂/(CH₃)₃C-OOH/*n*-Bu₄NBr [174]. Odkryto możliwość otrzymywania α -metylenowych węglanów cyklicznych w reakcji alkoholu propargilowego z CO₂ w obecności węglanów metali: K, Cs, Cu, Co i eterów koronowych [175], a także w środowisku cieczy jonowych [176]. Reakcje te nie wydają się mieć większego znaczenia w syntezie węglanów cyklicznych.

6. SYNTEZA WYBRANYCH POLIMERÓW

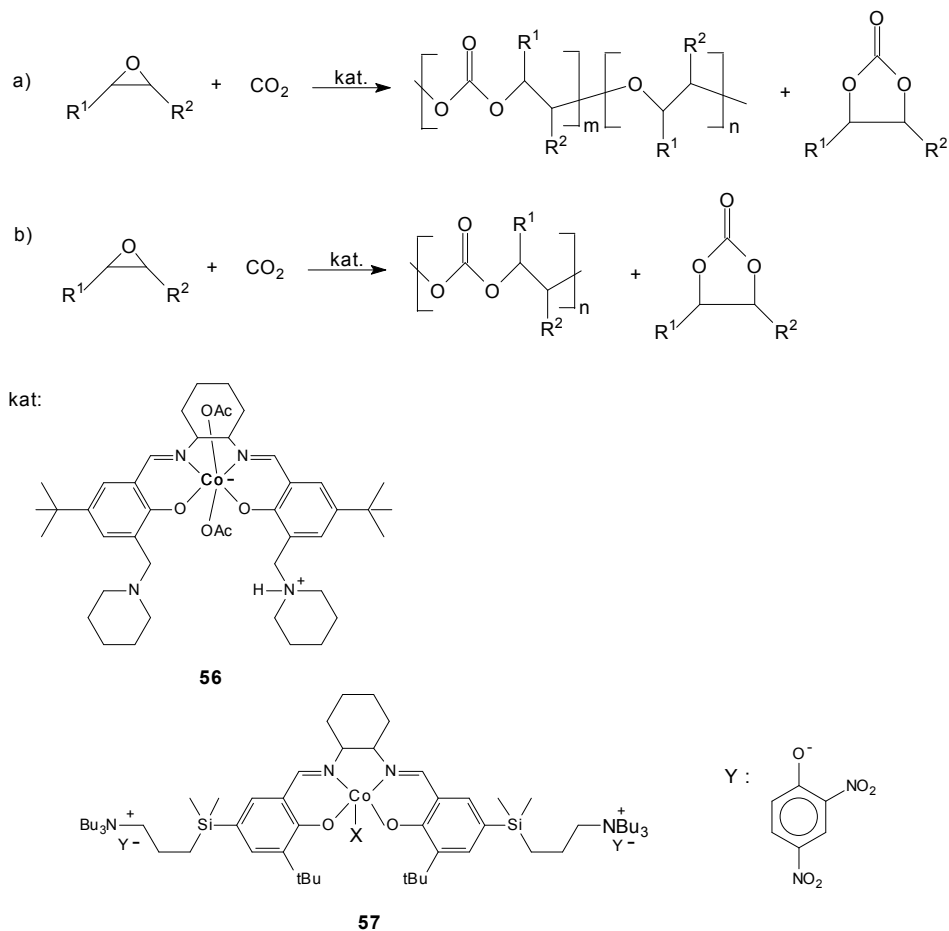
Ditlenek węgla okazał się użytecznym surowcem do syntezy niektórych polimerów, głównie poliwęglanów. Stanowią one oddzielną grupę poliestrów kwasu węglowego [177]. Ich przedstawicielami są poliwęglany aromatyczne, otrzymywane w reakcji polikondensacji fenoli dihydroksylowych, głównie bisfenolu-A (2,2-bis(*p*-hydroksyfenilo)propanu – polska nazwa techniczna: *dian*) z fosgenem. Są to tworzywa termoplastyczne, przezroczyste, biodegradowalne, wytrzymałe mechanicznie, o doskonałych właściwościach dielektrycznych, co powoduje ich liczne zastosowania w przemyśle samochodowym, w elektronice (m.in. płyty kompaktowe), w medycynie i innych przemysłach [178]. Nowy, dwuetapowy proces otrzymywania poliwęglanów w oparciu o bisfenol-A opracowała i wdrożyła wspomniana wyżej firma Asahi Kasei [123, 179]. Polega on na reakcji bisfenolu-A **52** z węglanem difenyłu **53** (Schemat 25), prowadzącej do prepolimeru **54**, który, w następnym etapie, jest poddawany polimeryzacji w stopie do produktu końcowego – poliwęglanu **55**. Zaletą tego procesu jest wyeliminowanie fosgeny i wykorzystanie – poprzez uprzednią syntezę węglanu difenyłu – ditlenku węgla.



Schemat 25. Synteza poliwęglanu z bisfenolu-A i węglanu difenyłu

Scheme 25. Synthesis of polycarbonate from bisphenol-A and diphenyl carbonate

Wspomniane przy okazji syntezy węglanów cyklicznych reakcje kopolimeryzacji CO_2 z epoksydami prowadzą do naprzemiennych poliwęglanów alkenowych. Epoksydy (ale też azirydyny, tiirany i inne heterocykle) o dużym naprężeniu pierścienia ulegają – jak wiadomo – polimeryzacji jonowej z otwarciem pierścienia (ang. *Ring Opening Polymerisation*, ROP), tworząc polimery liniowe. O zdolności do kopolimeryzacji CO_2 z EO i PO doniósł zespół Inoue [180, 181], prowadząc reakcje w obecności heterogenicznego układu katalitycznego $\text{Et}_2\text{Zn}/\text{H}_2\text{O}$ a także PhCOO-Zn i RNHCOO-Zn . W reakcji tej, przedstawionej na Schemacie 26a, powstawał kopolimer zawierający łańcuch poliwęglanowy i polieterowy oraz, jako produkt uboczny, odpowiedni węglan cykliczny. Poszukiwaniom zdefiniowanych katalizatorów heterogenicznych były poświęcone prace zespołu Kurana; badał on wpływ układów: $\text{Et}_2\text{Zn}/\text{pirogallol}$, $\text{Et}_2\text{Zn}/\text{rezorcyna}$ [182, 183], R_nM ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Al}$)/pirogallol [184] oraz mechanizm przebiegających z ich udziałem reakcji [185]. Katalizatory te okazały się bardziej aktywne aniżeli układ Inoue [186]. Badano aktywność układów cynk/kwasy dikarboksyłowe [187, 188], spośród których kompleks cynku z kwasem glutarowym $[\text{Zn}(\text{OOC}(\text{CH}_2)_3\text{COO})]_n$ okazał się układem o zdefiniowanej strukturze krystalicznej [189, 190]. Katalizator ten, z powodu dostępności wyjściowych związków oraz łatwości jego syntezy [191], znalazł zastosowanie w przemysłowej syntezie poliwęglanów etylenu i propylenu.


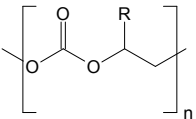
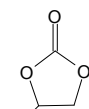

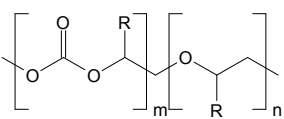
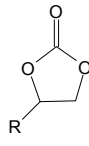
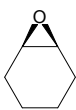
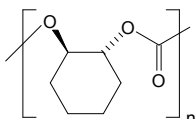
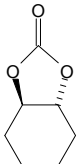
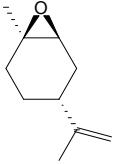
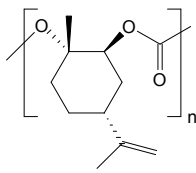
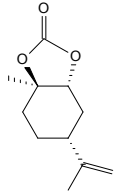

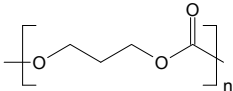
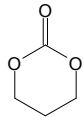

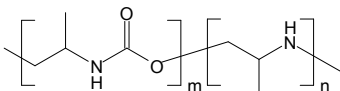

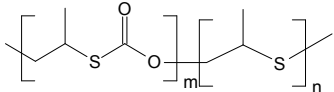


Schemat 26. Synteza poli(węglanów alkilenowych)

Scheme 26. Synthesis of poly(alkylene carbonates)

Inoue i Takata jako pierwsi dokonali także syntezy kopolimeru z CO_2 i PO w obecności katalizatora homogenicznego: kompleksu $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -tetrafenyloporfinito-(etylo)glinu [192]. Od tej pory datuje się wzrost doniesień, informujących o coraz to nowych kompleksach metali przejściowych jako katalizatorów omawianych reakcji. Ich celem było znalezienie zdefiniowanych układów, które pozwoliłyby na uniknięcie zarówno homopolimeryzacji związków epoksydowych, skutkującej powstawaniem łańcuchów polieterowych, jak i zminimalizowanie powstawania węglanów cyklicznych (Schemat 26a). Te ostatnie tworzą się w wewnątrzcząsteczkowej reakcji końcowej grupy rosnącego łańcucha polimerowego z grupą w tym samym łańcuchu (ang. *backbiting reaction*) [18b]. Dla zobrazowania dokonanego postępu, na Schemacie 26b przedstawiono dwa – spośród wielu kompleksów Cr(III)-salen i Co(III)-salen – szczególnie aktywne katalizatory.

Tabela 1. Kopolimeryzacja ditlenku węgla z wybranymi związkami heterocyklicznymi
 Table 1. Copolymerization of carbon dioxide and selected heterocyclic compounds

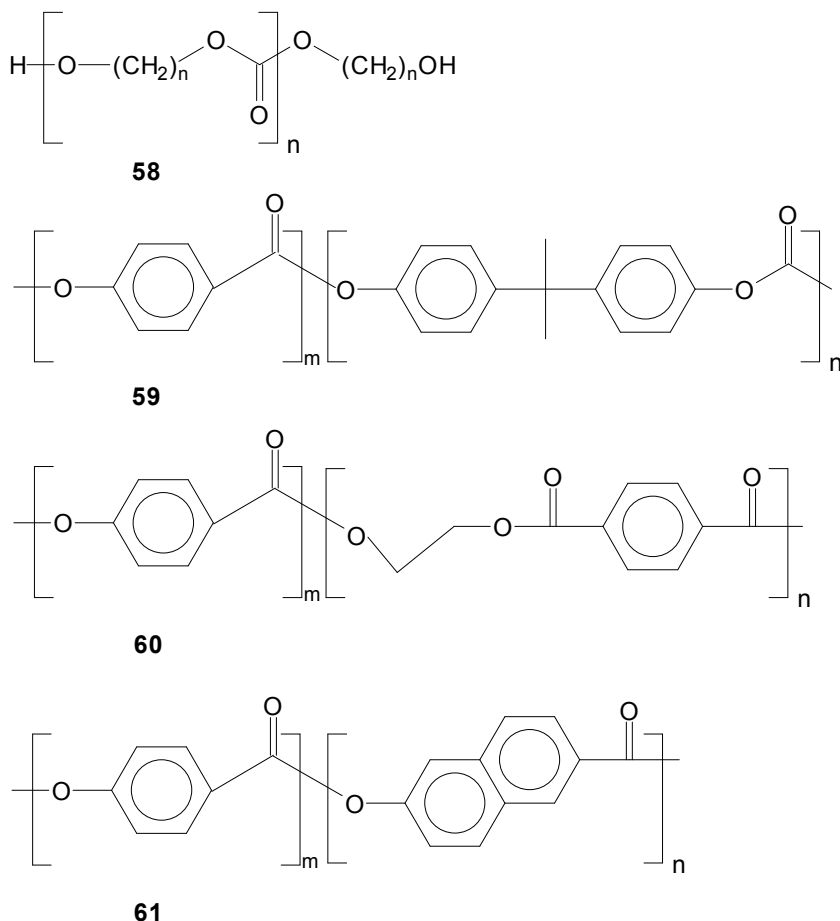
Komonomer	Struktura łańcucha polimeru	Węglan cykliczny	Literatura
 R = H CH ₃ C ₂ H ₅ CH ₂ Cl			180, 181, 195 180, 196, 197 198 199
 R = CH ₃ CH ₂ Cl			196, 200 199, 201
a) 			202, 203, 204
b) 			205
			206, 207
			208, 209
			210

a) tlenek cykloheksenu, b) tlenek limonenu

Związek **56** pozwolił zespołowi Nozaki na uzyskanie poliwęglanu propylenu z konwersją PO równą 99% i selektywnością 97% [193]. Również katalizator **57**, opracowany przez zespół Lee [194], okazał się bardzo aktywny w temp. do 90°C,

pozwalając na użycie bardzo małych ilości (epoksyd : katalizator = 50000:1), przy wartości TOF równej 3500 h^{-1} . Nie jest celem niniejszego artykułu omówienie wszystkich prac poświęconych tej tematyce. W tabeli przedstawiono najczęściej stosowane komonomery ditlenku węgla oraz struktury łańcucha polimerowego, a także tworzące się węglany cykliczne; szczegółowy opis syntez i właściwości kopolimerów Czytelnik znajdzie w ostatnio opublikowanych pracach przeglądowych [12, 18a,b, 211–215]. Jak dotąd w skali przemysłowej węglan etylenu i węglan propylenu produkują w USA firmy Novomer [216] i Empower Materials [217]. Największe zastosowania znajduje poliwęglan propylenu mimoniskiej – w porównaniu z poliwęglanem z bisfenolu-A – temp. zeszklenia: 44°C przy masach cząsteczkowych 114000; ma jednak wyróżniające go cechy: bardzo dobre właściwości mechaniczne (wytrzymałość na rozciąganie 7–30 MPa, moduł Younga 700–1400 MPa [197]), łagodnie spala się w powietrzu, jest biodegradowalny i zawiera 44% związanego CO_2 .

Spśród innych poliwęglanów, nadzieję na praktyczne zastosowanie mają oligowęglany polioli **58** (Rys. 3) o masach cząsteczkowych 500–5000. Otrzymuje się je w reakcji węglanów liniowych, zazwyczaj DMC, z liniowymi lub rozgałęzionymi polioli, zawierającymi co najmniej dwie I-rzęd. grupy OH, w obecności acetyloacetonianów metali (głównie itru) jako katalizatorów [218]. Związki te mogą służyć do otrzymywania prepolimerów poliuretanów. Doniesiono, że konsorcjum utworzone przez firmę Bayer AG uruchomiło w 2011 r. instalację pilotową do produkcji wymienionych polioli z nadzieją, że w 2015 r. na rynku ukażą się otrzymywane z nich poliuretany [219]. Inną grupę stanowią polimery, otrzymywane w reakcji transestryfikacji poliwęglanów **55** (Schemat 25) kwasem *p*-hydroksybenzoowym, otrzymywanym w syntezie Kolbego i Schmitta (zob. Schemat 1). Otrzymane poliestry–poliwęglany **59** badano pod kątem ich udziału w mieszaninach z kopolimerami kwasu *p*-hydroksybenzoowego i poli(tereftalanu etylenu) **60** [220,221]. Te ostatnie są przykładem termotropowych polimerów ciekłokrystalicznych o wielu znanych zastosowaniach [222]. Syntezę kopolimerów **60** opracowali Kuhfuss i Jackson [223, 224]; badaniem ich właściwości zajmowano się w wielu laboratoriach [220, 221, 225]. Również kwas 7-hydroksy-3-naftoesowy (produkt reakcji Kolbego i Schmidta), poddany polikondensacji z kwasem *p*-hydroksybenzoowym tworzy poliester **61** o właściwościach ciekłokrystalicznych [226, 227].



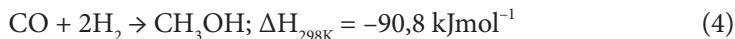
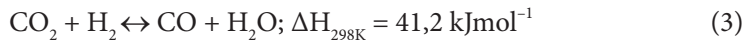
Rysunek 3. Struktury kopolimerów: **58** – poliwęglany z alifatycznych dioli; **59** – poliwęglan poli(4-hydroksybenzoesowy kwas)-b-poli(2,2-bis(4-hydroksyfenylo)propan); **60** – poli(4-hydroksybenzoesowy kwas)-b-poli(tereftalan glikolu etylenowego); **61** – poli(4-hydroksybenzoesowy kwas)-b-(7-hydroksy-3-naftoesowy kwas)

Figure 3. Structures of copolymers: **58** – oligocarbonates from aliphatic diols; **59** – poly(4-hydroxybenzoic acid)-b-poly(2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane); **60** – poly(4-hydroxybenzoic acid)-b-poly(ethylene terephthalate); **61** – poly(4-hydroxybenzoic acid)-b-poly(7-hydroxy-3-naphthoic acid)

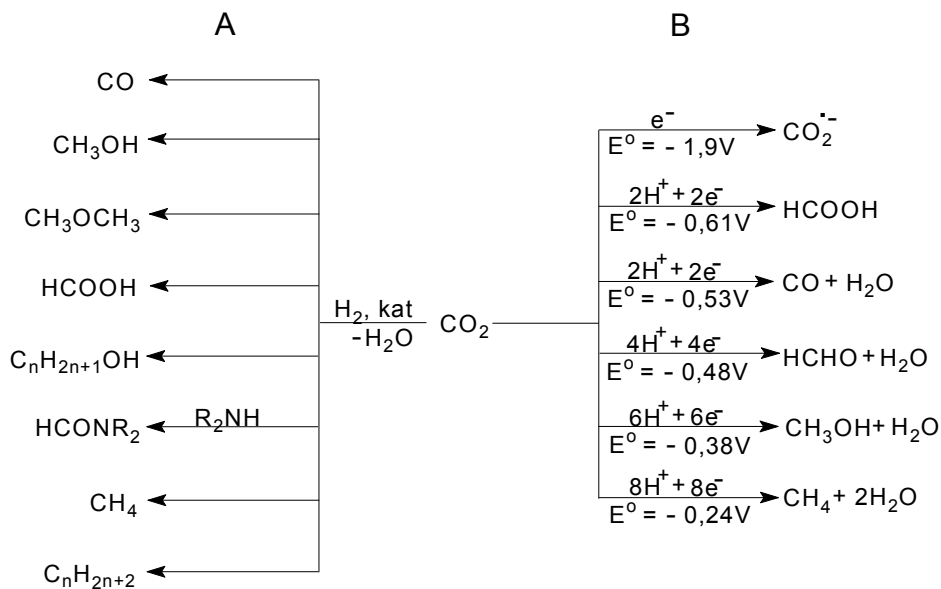
7. REAKCJE REDUKCJI

Redukcję ditlenku węgla można przeprowadzić bogatym w energię wodorem oraz na drodze elektrochemicznej i fotochemicznej, co obrazuje Schemat 27. Największe znaczenie posiadają reakcje redukcji wodorem, a spośród nich szeroko stosowane procesy przemysłowe: otrzymywanie tlenku węgla i metanolu. Redukcja do CO

przebiega w reakcji odwracalnej konwersji gazu wodnego (ang. *reverse water gas shift*, RWGS), zgodnie z równaniem 3 [228, 229].



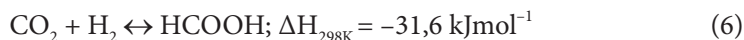
W syntezie metanolu (równania 4,5), do gazu syntezowego ($\text{CO} + \text{H}_2$) dodaje się niewielkie ilości CO_2 , który – jako szybciej reagujący od CO na powierzchni katalizatorów: tlenków metali (Cu , Zn)– zwiększa całkowitą szybkość reakcji, a ponadto koryguje stosunek molowy CO do H_2 do stechiometrii reakcji (równanie 4) [230]. Podejmuje się próby bezpośredniego uwodornienia CO_2 do metanolu z udziałem różnych katalizatorów [231], również w skali pilotowej [232]. Ostatnio doniesiono o konwersji CO_2 do CH_3OH w obecności dostępnego w handlu katalizatora: $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [233]. Wprawdzie uzyskane wydajności były mniejsze aniżeli w powszechnie stosowanym procesie, jednak reakcja jest mniej egzotermiczna, a otrzymany metanol jest mniej zanieczyszczony związkami ubocznymi. Omawiany katalizator pozwala także na jednoetapową syntezę eteru dimetylowego.



Schemat 27. Reakcje redukcji CO_2 : A – wodorem, B – elektrochemicznie
 Scheme 27. Reduction of CO_2 : A – with hydrogen, B – electrochemical

Dużą uwagę przywiązuje się do selektywnego uwodornienia CO_2 do kwasu mrówkowego. Tradycyjnie otrzymuje się go w reakcji CO z NaOH i rozkładu powsta-

łego mrówczanu kwasem siarkowym(VI), lub w reakcji CO z CH₃OH i hydrolizie utworzonego mrówczanu metylu [234]. Reakcja selektywnej redukcji CO₂ przebiega według równania 6:

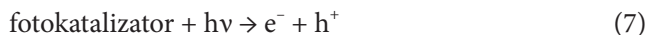


Jest to wprawdzie reakcja egzotermiczna, lecz jednocześnie endergoniczna ($\Delta G_{298\text{K}} = 32,9 \text{ kJmol}^{-1}$) i w braku odpowiedniego stabilizatora jej równowaga jest przesunięta w kierunku substratów [235]. Zaleca się jej prowadzenie w środowisku wody lub amin [236], jednak problemem jest też wydzielenie kwasu ze środowiska reakcji. Opracowano wiele katalizatorów tej przemiany [237, 238]. Omówieniu badań nad redukcją CO₂ do zestawionych w Schemacie 27A związków są poświęcone prace przeglądowe [6, 7, 239].

Reakcje elektrochemicznej redukcji można prowadzić w środowisku wodnym lub innych rozpuszczalnikach protonowych. W środowisku wodnym produktami reakcji są związki wyszczególnione na Schemacie 27B [240], przy czym trzeba stosować zwiększone ciśnienia ze względu na słabą rozpuszczalność CO₂ w wodzie. Stosowano inne rozpuszczalniki (dimetyloformamid, metanol), znacznie zwiększające rozpuszczalność tego gazu. Przydatnym medium reakcyjnym okazały się ciecze jonowe, w których rozpuszczalność CO₂ jest duża. W środowisku tym CO₂ ulega redukcji do bardziej stabilnego, niż w środowisku wodnym, anionorodnika CO₂⁻, który w reakcji z wodorem daje kwas mrówkowy [241]. Cechą charakterystyczną przedstawionych reakcji (Schemat 27B) jest, że nadpotencjały E⁰ redukcji CO₂ (względem standardowej elektrody wodorowej) przesuwają się w kierunku wartości dodatnich wraz ze wzrostem liczby elektronów, biorących udział w reakcji, co oznacza, że są one bardziej preferowane od reakcji, przebiegających z udziałem jednego lub dwóch elektronów. Procesy elektroredukcji są prowadzone z udziałem katalizatorów homogenicznych, które wpływają na obniżenie wartości nadpotencjałów E⁰ oraz pozwalają na otrzymywanie pożądanego produktu [242]; z tych względów często się mówi o elektrokatalitycznej redukcji CO₂. Bardziej szczegółowe omówienie reakcji elektroredukcji ditlenku węgla Czytelnik znajdzie w pracach przeglądowych [8, 243].

Redukcji fotochemicznej ditlenku węgla poświęca się wiele prac, upatrując w tym procesie możliwość wykorzystania „ekologicznie czystej” energii światła słonecznego. Reakcje te trzeba prowadzić z udziałem katalizatorów heterogenicznych lub homogenicznych. Rolę katalizatorów heterogenicznych spełniają półprzewodniki. Inoue i in. jako pierwsi opisali proces redukcji CO₂ w środowisku wody, naświetlając zawieszoną TiO₂ lampą rtęciową lub ksenonową; produktami reakcji były: aldehyd mrówkowy, kwas mrówkowy i metanol oraz śladowe ilości metanu [244]. Spośród wielu przebadanych półprzewodników największe znaczenie zyskał TiO₂, a zwłaszcza jego polimorficzna odmiana: anataz, ponieważ posiada on pasmo wzbronione o dużej energii (3,2 eV) i pozwala połączyć proces fotoredukcji CO₂ z fotolizą wody dostarczającej elektrony. Proponuje się następujący przebieg reakcji

w środowisku rozpuszczalnika protonowego: generowanie elektronów o dużej energii w paśmie przewodnictwa dzięki absorpcji fotonu o energii większej od energii pasma wzbronionego (równanie 7), a następnie wytworzenie cząstek aktywnych z udziałem elektronu (równania 8 i 9) [245]:



Z reakcjami tymi współzawodniczą reakcje wieloelektronowe, przedstawione na Schemacie 27B. Możliwa reakcja elektronu z dziurą h^+ skutkuje wydzieleniem ciepła. Prowadzono wiele reakcji redukcji CO_2 w obecności TiO_2 w różnych warunkach. Badano wpływ ziaren anatazu na przebieg reakcji w temperaturze pokojowej i pod niewielkim ciśnieniem w świetle UV [246]; produktami reakcji były głównie metan i metanol. W reakcjach prowadzonych w fazie gazowej w obecności TiO_2 osadzonego na zeolicie Y, głównymi produktami były metanol i metan, obok niewielkich ilości tlenku węgla, etanu i etylenu [247]. Doniesiono o reakcjach przebiegających w obecności Pd- TiO_2 [248] i mezoporowatego TiO_2 domieszkowanego metalami szlachetnymi (głównie Pt) [249]; produktami reakcji były, odpowiednio, kwas mrówkowy/wodór, oraz metan i etylen. W reakcji prowadzonej w fazie gazowej w obecności TiO_2 domieszkowanego jonami Cu i Fe, powstawał głównie metan i etylen [250]. Poszukuje się innych, efektywnych katalizatorów półprzewodnikowych. Przykładem może być ostatnio opublikowana praca, w której stosowano nanolamelarne związki niobu: HNb_3O_8 i KNb_3O_8 [251]; okazały się one znacznie aktywniejszymi katalizatorami od TiO_2 , redukującymi CO_2 do CH_4 .

Do katalizatorów homogenicznych uczestniczących w omawianych reakcjach należą kompleksy metali przejściowych, a wśród nich głównie kompleksy renu i rutenu, zawierające ligandy chromoforowe. Posiadają one zdolność absorpcji dużej części widma światła słonecznego, stosunkowo duży czas życia stanu wzbudzonego, oraz zdolność aktywowania małych cząsteczek. Pierwszym doniesieniem była praca zespołu Lehna, który zastosował kompleks $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ jako sensybilizator (uczulacz), $CoCl_2$ jako katalizator koordynujący CO_2 oraz rozpuszczalnik protonowy – trietanolaminę jako donor wodoru [252]. Wadą tego układu katalizacyjnego była mała selektywność przemiany do CO, tworzenie wodoru jako głównego produktu reakcji oraz mała wydajność kwantowa ($\Phi = 0,012$). Zastosowanie kompleksu $[Re(bipy)(CO)_3X]$ ($X = Cl, Br$), działającego jednocześnie jako katalizator i sensybilizator, pozwoliło na osiągnięcie wydajności kwantowej 0,14 [253, 254]. Reakcjom fotochemicznej redukcji CO_2 z udziałem kompleksów metali przejściowych poświęcono kilka prac przeglądowych [255–257]; w omawianych reakcjach uczestniczą zazwyczaj dwa elektrony, a produktami reakcji są: tlenek węgla i kwas mrówkowy/mrówczany. Poszukuje się coraz to nowych kompleksów, głównie renu, uczestniczących w selektywnej redukcji CO_2 do CO [258–260].

UWAGI KOŃCOWE

Znaczenie ditlenku węgla jako syntonu C1 w syntezie organicznej wydaje się ciągle rosnać dzięki rozwojowi katalizy homo- i heterogenicznej. Jednakże coraz szersze wdrażanie procesów opartych o ten dostępny w nieograniczonych ilościach, odnawialny surowiec, będzie możliwe po spełnieniu kilku warunków, które sformułował Aresta – jeden z pionierów chemii ditlenku węgla [3]. Muszą się one przyczynić do redukcji CO₂ w atmosferze; być bardziej energo – i materiałooszczędne od procesów, które mają zastąpić; muszą być realizowane w bezpiecznych, ekoprzyjaznych warunkach i ekonomicznie uzasadnione. Wdrożone dotąd procesy wydają się spełniać powyższe warunki. Duże zainteresowanie budzą reakcje redukcji CO₂ do metanolu i eteru dimetylowego oraz do kwasu mrówkowego. Produkty te mają istotne znaczenie w przemysłowej syntezie organicznej oraz wielorakie zastosowania (m.in. jako paliwa motorowe) – mówi się nawet o wdrażaniu tzw. „gospodarki metanolowej” [261]. Reakcje te wprawdzie zużywają wodór, który w ok. 61% jest uzyskiwany w procesach reformowania parą wodną paliw węglowodorowych (głównie metanu), generujących ditlenek węgla jako produkt uboczny, jednak tworzy się on w znacznie mniejszych ilościach aniżeli ilości, związane w powstałych produktach [13]. Uzyskiwanie wodoru z neutralnego, z punktu widzenia emisji CO₂, zgazowania biomasy oraz z elektrolizy H₂O z pomocą taniego, nie opartego na paliwach węglowych prądu wytwarzanego w instalacjach jądrowych, hydroelektrowniach i elektrowniach wiatrowych, przyczyni się do zintensyfikowania procesów redukcji CO₂ do wymienionych związków. Podkreśla się, że procesy te będą mogły być realizowane w małej skali w sprzyjających warunkach lokalnych, stanowiąc przykład wdrażanych ostatnio biorafinerii [262].

Wymienia się jeszcze inny, obok podanych przez Arestę, warunek skutecznego wiązania CO₂. Dotyczy on ilości i okresu wiązania CO₂ w produkcie finalnym [13]. Z tego punktu widzenia produkcja paliw, na które jest duże zapotrzebowanie, jest jednak mniej korzystna, gdyż związany w nich ditlenek węgla szybko trafia ponownie do atmosfery. Znacznie bardziej celowa jest synteza polimerów, w tym poliwęglanów; ich produkcja będzie rosła, a czas ich użytkowania jest znacznie dłuższy, aniżeli paliw. Skuteczne zmierzenie się z problemami, związanymi z utylizacją ditlenku węgla jako surowca chemicznego, stanowi jedno z wyzwań, przed jakim stoi współczesna i przyszła chemia.

PODZIĘKOWANIA

Pani prof. dr hab. inż. Bożena Kolarz przybliżyła mi nomenklaturę obowiązującą w chemii polimerów, a Pan prof. dr hab. inż. Artur Mucha przeczytał niniejszą pracę i podzielił się ze mną swoimi uwagami, za co Obojemu Państwu składam serdeczne podziękowania.

PIŚMIENNICWO CYTOWANE

- [1] *International Energy Agency (IEA)*, http://www.iea.org/index_info.asp?id=1959 [2011].
- [2] S. Tophan, [w:] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Completely Revised Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003, Vol. 6, s. 393–411.
- [3] M. Aresta, [w:] *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, M. Aresta (red.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2010, s. 1.
- [4] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, Oxford – New York 1998.
- [5] B. Burczyk, *Zielona chemia. Zarys*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2006, rozdz. 2.
- [6] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3703.
- [7] C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 6254.
- [8] C. Finn, S. Schnittger, L.J. Yellowlees, J.B. Love, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 1392.
- [9] J. Schneider, H. Jia, J.T. Muckerman, E. Fujita, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 2036.
- [10] K. Huang, C.-L. Sun, Z.-J. Shi, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 2435.
- [11] A. Behr, *Angewandte Homogene Katalyse*, Wiley – VCH Verlag, GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2008.
- [12] M. Cokoja, C. Bruckmeier, B. Rieger, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 8510.
- [13] M. Peters, B. Köhler, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, P. Markewitz, T.E. Müller, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 1216.
- [14] *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, M. Aresta (red.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2010.
- [15] S.N. Riduan, Y. Zhang, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 3347.
- [16] T. Sakakura, K. Kohno, *Chem. Commun.*, 2009, 1312.
- [17] T. Sakakura, C.-J. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2365.
- [18] a) D.J. Darensbourg, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2388;
b) X.-B. Lu, D.J. Darensbourg, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1462.
- [19] C. Song, *Catal. Today*, 2006, **115**, 2.
- [20] G.W. Coates, D.R. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 6618.
- [21] B. Kamm, C.H. Christensen, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 1059.
- [22] A.J. Hunt, E.H.K. Sin, R. Marriott, J.H. Clark, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 306.
- [23] A. Behr, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1988, **27**, 661.
- [24] J.C. Calabrese, T. Herskovitz, J.B. Kinney *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 5914.
- [25] T. Herskovitz, *Inorg. Synth.*, 1982, **21**, 99.
- [26] M. Aresta, C.F. Nobile, V.G. Albano, E. Forni, M. Manassero, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1975, 636.
- [27] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wathers, *Chemia Organiczna Cz. IV*, WNT, Warszawa 2011, rozdział 7.
- [28] H. Kolbe, E. Lautemann, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1860, **113**, 125; **115**, 157.
- [29] H. Kolbe, *J. Prakt. Chem.*, 1874, **10**, 89.
- [30] R. Schmitt, *J. Prakt. Chem.*, 1885, **31**, 397.
- [31] O. Boullard, H. Leblanc, B. Besson, [w:] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Completely Revised Edition, Wiley – VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003, Vol. 31, s. 721.
- [32] E. Ritzer, R. Sundermann, [w:] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Completely Revised Edition, Wiley – VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003, Vol. 17, s. 327.

- [33] a) Z. Markovic, S. Markovic, N. Begovic, *J. Chem. Inf. Model.*, 2006, **46**(5), 1957;
b) Z. Markovic, S. Markovic, N. Manojlovic, J. Predojevic-Simovic, *J. Chem. Inf. Model.*, 2007, **47**(4), 1520;
c) Z. Markovic, S. Markovic, *J. Chem. Inf. Model.*, 2008, **48**(1), 143.
- [34] A.S. Lindsey, H. Jeskey, *Chem. Rev.*, 1957, **57**, 583.
- [35] a) A. Correa, R. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 6201;
b) P. Mastalerz, *Chemia organiczna*, PWN Warszawa 1984, s. 339.
- [36] J. Eckstein, T. Koppe, M. Schwarz, M. Casutt, Patent DE 4411101 (1995).
- [37] U. Koop, H. Krummradt, M. Schwarz, J. Stoldt, J. Eckstein, S. Zehner, Patent DE 10001317 (2001).
- [38] D. Voet, J.G. Voet, *Biochemistry*, 4-th Edition, Wiley & Sons, New York 2011, s. 873.
- [39] a) N. Miyaura, Y. Yamamoto, [w:] *Comprehensive Organometallic Chemistry*, R.H. Crabtree, D.-M.P. Mingos (red.), Elsevier, Oxford 2007, s. 145;
b) A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 6722.
- [40] K. Ukai, M. Aoki, J. Takaya, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8706.
- [41] a) J. Takaya, S. Tadami, K. Ukai, N. Iwasawa, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 2697.
b) T. Ohishi, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 5792.
- [42] X. Zhang, W.-Z. Zhang, L.-L. Shi, C.-X. Guo, L.-L. Zhang, X.-B. Lu, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 6292.
- [43] C.S. Yeung, V.M. Dong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 7826.
- [44] H. Ochiai, M. Jang, K. Hirano, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Org. Lett.*, 2008, **10**, 2681.
- [45] a) M. Shi, M. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 5057.
b) R.J. Franks, K.M. Nicholas, *Organometallics*, 2000, **19**, 1458.
- [46] R. Johansson, O.F. Wendt, *Dalton Trans.*, 2007, 488.
- [47] a) Y. Inoue, Y. Itoh, H. Hashimoto, *Chem. Lett.*, 1977, 855.
b) Y. Fukue, S. Oi, Y. Inoue, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, 2091.
- [48] H. Hoberg, S. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 1982, **236**, C28.
- [49] H. Hoberg, S. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **251**, C51.
- [50] H. Hoberg, A. Ballestros, A. Sigan, C. Jegat, A. Milchereit, *Synthesis*, 1991, 395.
- [51] H. Hoberg, S. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger, M. J. Romão, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **266**, 203.
- [52] H. Hoberg, Y. Peres, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem. Int. Ed., Engl.* 1987, **26**, 771.
- [53] D.C. Graham, C. Mitchell, M.I. Bruce, G.F. Metha, J.H. Bowie, M.A. Buntine, *Organometallics*, 2007, **26**, 6784.
- [54] M. Aresta, C. Pastore, P. Giannoccaro, G. Kovács, A. Dibenedetto, I. Pápai, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 9028.
- [55] C. Bruckmeier, M.W. Lehenmeier, R. Reichhardt, S. Vagin, B. Rieger, *Organometallics*, 2010, **29**, 2199.
- [56] S.Y.T. Lee, M. Cokoja, M. Drees, Y. Li, J. Mink, W.A. Herrmann, F.E. Kühn, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 1275.
- [57] H. Hoberg, D. Schafer, B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **266**, 313.
- [58] H. Hoberg, S. Gross, A. Milchereit, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 571.
- [59] H. Hoberg, B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **266**, 321.
- [60] H. Hoberg, K. Jenni, C. Krüger, E. Raabe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1986, **25**, 810.
- [61] H. Hoberg, K. Jenni, K. Angermund, C. Krüger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1987, **26**, 153.
- [62] T. Tsuda, R. Sumiya, T. Saegusa, *Synth. Commun.*, 1987, **17**, 147.
- [63] G. Burkhart, H. Hoberg, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1982, **21**, 76.
- [64] C.M. Williams, J.B. Johnson, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 14936.

- [65] S. Li, W. Yuan, S. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 2578.
- [66] T. Fujihara, T. Xu, K. Semba, J. Terao, Y. Tsuji, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 523.
- [67] J. Takaya, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 15234.
- [68] Y. Zhang, S.N. Riduan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, **50**, 6210.
- [69] I.I.F. Boogaerts, S.P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 8858.
- [70] L. Zhang, J. Cheng, T. Ohishi, Z. Hou, *An gew. Chem . Int. Ed.*, 2010, **49**, 8670.
- [71] I.I.F. Boogaerts, G.C. Fortman, M.R.L. Furst, J.S.C. Cazin, S.P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 8674.
- [72] L. Ackermann, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 3842.
- [73] Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1976, 605.
- [74] A. Musco, C. Perego, V. Tartari, *Inorg. Chim. Acta*, 1978, **28**, L147.
- [75] A. Behr, K.-D. Juszak, W. Keim, *Synthesis*, 1983, 574.
- [76] A. Behr, R. He, K.-D. Juszak, C. Krüger, Y. Tsay, *Chem. Ber.*, 1986, **119**, 991.
- [77] A. Behr, P. Bahke, M. Becker, *Chem. Ing. Tech.*, 2004, **76**, 1828.
- [78] A. Behr, P. Bahke, B. Klinger, M. Becker, *J. Mol. Catal. A: Chemistry*, 2007, **267**, 149.
- [79] A. Behr, G. Henze, *Green Chem.*, 2011, **13**, 25; i piśmiennictwo tam cytowane.
- [80] D. Walther, E. Dinjus, H. Görls, J. Sieler, O. Lindqvist, L. Andersen, *J. Organomet. Chem.*, 1985, **286**, 103.
- [81] A. Behr, U. Kanne, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **317**, C41.
- [82] a) A.J. Bazarov, *J. Prakt. Chem.*, 1870, **2**(1), 283.
b) J.H. Meessen, H. Petersen, [w:] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Completely Revised Edition, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003, Vol. 37, s. 683.
- [83] a) F. Bigi, R. Maggi, G. Sartori, *Green Chem.*, 2000, **2**, 140.
b) Z.-Z. Yang, L.-N. He, J. Gao, A.-H. Liu, B. Yu, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 6602.
- [84] R.K. Khanna, M.H. Moore, *Spectrochim. Acta Part A*, 1999, **55**, 961.
- [85] M. Aresta, E. Quaranta, *Tetrahedron*, 1992, **48**, 1515.
- [86] M. Aresta, A. Dibenedetto, E. Quaranta, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995, 3359.
- [87] R.N. Salvatore, S.I. Shin, A.S. Nagle, K.W. Jung, *J. Org. Chem.*, 2001, **66**, 1035.
- [88] R. Srivastava, D. Srinivas, P. Ratnasamy, *J. Catal.*, 2005, **233**, 1.
- [89] M. Abla, J.-C. Choi, T. Sakakura, *Green Chem.*, 2004, **6**, 524.
- [90] P. Jäger, C.N. Rentzea, H. Kieczka, [w:] *Ullmann's Encyklopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Completely Revised Edition, Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2003, Vol. 6, s. 207.
- [91] P. Adams, F.A. Baron, *Chem. Rev.*, 1965, **65**, 567.
- [92] A.M. Tafets, J. Weigung, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 2035.
- [93] V.L.K. Valli, H. Alper, *Organometallics*, 1995, **14**, 80.
- [94] D.B. Dell'Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, G. Pampaloni, *Chem. Rev.*, 2003, **103**, 3857.
- [95] E. Quaranta, M. Aresta, [w:] *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, M. Aresta (red.), Wiley - VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2010, s. 121.
- [96] W.D. McGhee, T. E. Waldman, Patent US 5189205 (1993).
- [97] T.E. Waldman, W.D. McGhee, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, ,957.
- [98] G. Chandra, M.F. Lappert, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1965, **1**, 83.
- [99] Y. Tang, L.N. Zackarov, A.L. Rheingold, R.A. Kemp, *Organometallics*, 2004, **23**, 4788.
- [100] H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2007, **633**, 2191.
- [101] a) H. Kawanami, Y. Ikushima, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 3841.
b) H. Kawanami, H. Matsumoto, Y. Ikushima, *Chem. Lett.*, 2005, **34**, 60.

- [102] M.T. Hancock, A.R. Pinhas, *Tetrahedron Lett.*, 2003, **44**, 5457.
- [103] a) R. Nomura, M. Yamamoto, H. Matsuda, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1097, **26**, 1056;
b) B.M. Bhanage, S.-I. Fujita, Y. Ikushima, M. Arai, *Green Chem.*, 20003, **5**, 340.
- [104] a) T.-A. Mitsudo, Y. Hori, Y. Yamakawa, Y. Watanabe, *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28**, 4417;
b) Y. Kayaki, N. Mori, T. Ikariya, *Tetrahedron Lett.*, 2009, **50**, 6491.
- [105] J. Fournier, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Tetrahedron Lett.*, 1990, **31**, 1721.
- [106] M.R. Barbachyn, C.W. Ford, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 2010.
- [107] S.J. Mohri, *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, 2001, **59**, 514.
- [108] T. Mizuno, N. Okamoto, T. Ito, T. Miyata, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 1951.
- [109] T. Mizuno, Y. Ishino, *Tetrahedron*, 2002, **58**, 3155.
- [110] T. Sakakura, J.-C. Choi, P. Saito, T. Masuda, T. Sako, T. Oryiama, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 4506.
- [111] T. Sakakura, Y. Saito, M. Okamo, J.-C. Choi, T. Sako, *J. Org. Chem.*, 1998, **63**, 7095.
- [112] J.-C. Choi, I.N. He, H. Yasuda, T. Sakakura, *Green Chem.*, 2002, **4**, 230.
- [113] a) M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 3256;
b) M. Aresta, A. Dibenedetto, C. Pastore, I. Papai, G. Schubert, *Top. Catal.*, 2006, **40**, 71.
- [114] J.-C. Choi, T. Sakakura, T. Sako, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 3793.
- [115] a) D. Ballivet-Tkatchenko, T. Jerphagnon, R. Ligabue, J. L. Plasserant, D. Poinot, *Appl. Catal. A: General*, 2003, **255**, 93;
b) K. Kohno, J.-C. Choi, Y. Ohshima, A. Yili, H. Yasuda, T. Sakakura, *J. Organomet. Chem.*, 2008, **693**, 1389.
- [116] a) D. Ballivet-Tkatchenko, H. Chermette, L. Plasseraud, O. Walter, *Dalton Trans.* 2006, 5167;
b) D. Ballivet-Tkatchenko, S. Chambrey, R. Keiski, R. Ligabue, L. Plasseroud, P. Richard, H. Turunen, *Catal. Today*, 2006, **115**, 80.
- [117] K.T. Jung, A.T. Bell, *J. Catal.*, 2001, **204**, 339.
- [118] Y. Ikeda, T. Sakakura, K. Tomishige, K. Fujimoto, *Catal. Lett.*, 2000, **66**, 59.
- [119] a) M. Wang, N. Zhao, J. Li, W. Zhao, F. Xiao, W. Wei, Y. Sun, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**, 8972;
b) M. Wang, N. Zhao, W. Wei, Y. Sun, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 7596.
- [120] X.-J. Feng, X.-B. Lu, R. He, *Appl. Catal. A: General*, 2004, **272**, 347; i piśmiennictwo tam cytowane.
- [121] B.M. Bhanage, S.-I. Fujita, Y. Ikushima, K. Torii, M. Arai, *Green Chem.*, 2003, **5**, 71; i piśmiennictwo tam cytowane.
- [122] K. Komiya, S. Fukuoka, M. Aminaka, K. Hasegawa, H. Hachiya, H. Okamoto, T. Watanabe, H. Yoneda, I. Fukawa, T. Dozono, [w:] *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*, P.T. Anastas, T.C. Williamson (red.), ACS Symp. Ser. 626, Washington, D.C., 1996, s. 20.
- [123] S. Fukuoka, M. Kuwamura, K. Komiya, M. Toji, H. Hachiya, K. Hasegawa, M. Aminaka, H. Okamoto, I. Fukawa, S. Kono, *Green Chem.*, 2003, **5**, 497.
- [124] U. Romano, F. Rivetti, N. Di Muzio, Patent USA 4318862 (1979).
- [125] a) M. MassiMauri, U. Romano, R. Terei, P. Rebora, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1980, **19**, 396
b) I.J. Drake, K.L. Furdala, A.T. Bell, T.D. Tilley, *J. Catal.*, 2005, **230**, 14.
- [126] P. Tundo, M. Selva, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 1399.
- [127] A.-A. G. Shaikh, S. Sivaram, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 951.
- [128] J. R. Machac, E. T. Marquis, S. A. Woodrum, Patent US 654438 (2006).
- [129] A. Deswartvaegher, B. Forestier, S. Miard, J. P. Senet, R. S. Thiebaud, D. Cristea, P. De Caro, G. Giacinti, Patent WO 056558 (2006).
- [130] a) D. Guyomard, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, **140**, 3071;
b) K. Xu, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4303.

- [131] M.A. Pacheto, L.C. Marshall, *Energy Fuels*, 1997, **11**, 2.
- [132] X. Li, H. Chen, Z. Zhu, H. Zhen, *Energy Conv. Manage.*, 2006, **47**, 1438.
- [133] J.A. Cella, S.W. Bacon, *J. Org. Chem.*, 1984, **49**, 1122.
- [134] Y.R. Jorapur, D.Y. Chi, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 10774.
- [135] S. Han, M. Luo, X. Zhan, Z. He, L. Xiong, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 5433.
- [136] P. Koch, U. Romano, Patent EP 0089707 (1983).
- [137] S. Gryglewicz, F.A. Oko, G. Gryglewicz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**, 5007.
- [138] J. Kępiński, *Technologia nieorganiczna*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1984.
- [139] B. Sshäffner, F. Schäffner, S.P. Verevkin, A. Börner, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4554.
- [140] K. Tomishige, H. Yasuda, Y. Yoshida, M. Nurunnabi, B. Li, K. Kunimori, *Green Chem.*, 2004, **6**, 206.
- [141] Y. Du, L. N. He, D. L. Kong, *Catal. Commun.*, 2008, **9**, 1754.
- [142] Y. Du, D.-L. Kong, H.-Y. Wang, F. Cai, J.-S. Tian, I.-Q. Wang, L.-N. He, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2005, **241**, 233.
- [143] M. Aresta, A. Dibenedetto, F. Nocito, C. Pastore, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2006, **257**, 149.
- [144] G. Rokicki, P. Rakoczy, P. Parsuchowski, M. Sobiecki, *Green Chem.*, 2005, **7**, 529.
- [145] Y. Patel, J. George, S.M. Pillai, P. Munshi, *Green Chem.*, 2009, **11**, 1056.
- [146] S.C. Kim, Y.H. Kim, H. Lee, D.Y. Yoon, B.K. Song, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2007, **49**, 75.
- [147] D. Ballivet-Tkatchenko, A. Dibenedetto, [w:] *Carbon Dioxide as Chemical Feedstok*, M. Aresta (red.), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2010, s. 194.
- [148] B.M. Bhanage, S. Fujita, Y. Ikushima, M. Arai, *Green Chem.*, 2003, **5**, 429.
- [149] W.Y., Su, G.P. Speranza, Patent US 5003084 (1991).
- [150] M. Doya, T. Ohkawa, Y. Kanbata, A. Okmota, Patent US 5349077 (1994).
- [151] S. Claude, Z. Mouloungui, J.-W. Yoo, A. Gaset, Patent US 6025504 (2000).
- [152] C. Sylvain, Z. Mouloungui, J.-W. Yoo, A. Gaset, *UE Pat. Appl. EP 0955298B1* (2001).
- [153] J.-H. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Fifth completely revised edition, Wiley-VCH Verlag, GmbH & Co. KGaA, Weinheim 2010, s. 156.
- [154] M. Lichtenwalter, J. Cooper, Patent US 2773070 (1956).
- [155] P. McClellan, Patent US 2873282 (1959).
- [156] G. Rokicki, W. Kuran, B.P. Marciniak, *Monat. Chem.*, 1984, **115**, 205.
- [157] N. Kichara, N. Hara, T. Endo, *J. Org. Chem.*, 1993, **58**, 6198.
- [158] J. Ma, J. Liu, Z. Hang, B. Han, *Green Chem.*, 2012, **14**, 2410.
- [159] J.-Q. Wang, D.-L. Kong, J.-Y. Chen, F. Cai, L.-N. He, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2006, **249**, 143.
- [160] T. Sakai, Y. Tsutsumi, T. Ema, *Green Chem.*, 2008, **10**, 337.
- [161] W. L. Dai, S. L. Lui, S.F. YiN, C.T. Au, *Appl. Catal. A : General*, 2009, **366**, 2.
- [162] L. Han, H. Li, S.-J. Choi, M.-S. Parrk, S.-M. Lee, Y.-J. Kim, D.-W. Park, *Appl. Catal. A: General*, 2012, **429-430**, 67.
- [163] J. Sun, S.J. Zhang, W.G. Cheng, J. Y. Ren, *Tetrahedron Lett.*, 2008 **49**, 3588.
- [164] Y. Zhang, S. Yin, S. Luo, C.T. Au, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, **51**, 3951.
- [165] J. Sun, J. Wang, W. Cheng, J. Zhang, X. Li, S. Zhang, Y. She, *Green Chem.*, 2012, **14**, 654.
- [166] H. Kawanami, Y. Ikushima, *Chem. Commun.*, 2000, 2089.
- [167] M. Aresta, A. Dibenedetto, L. Gianfrate, C. Pastore, *Appl. Catal. A: General*, 2003, **255**, 5.
- [168] T. Ema, Y. Miyazaki, S. Koyama, Y. Yano, T. Sakai, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 4489; i piśmiennictwo tam cytowane.
- [169] X.-B. Lu, X.-J. Feng, R. He, *Appl. Catal. A: General*, 2002, **234**, 25.
- [170] R.L. Paddock, S.T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 11498.
- [171] A. Decortes, A.M. Castilla, A.W. Kleij, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 9822.

- [172] D.J. Darensbourg, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 10765
- [173] M. Aresta, A. Dibenedetto, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2002, **182-183**, 399.
- [174] F. Chen, T. Dong, T. Xu, X. Li, C. Hu, *Green Chem.*, 2011, **13**, 2518.
- [175] K. Uemura, T. Kawaguchi, H. Takayama, A. Nakamura, Y. Inoue, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 1999, **139**, 1.
- [176] Y. Gu, F. Shi, Y. Deng, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 391.
- [177] T. Skwarski, [w:] *Chemia polimerów*, Z. Florjańczyk., S. Pęczek (red.), wydanie drugie poprawione i uzupełnione, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2002, t. II, s. 247-250.
- [178] *Encyklopedia Techniki. Chemia*, wydanie 4, WNT, Warszawa 1993, s. 569.
- [179] K. Komiya, S. Fukuoka, M. Kawamura, Patent US 5840826 (1998).
- [180] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, 1969, **130**, 210.
- [181] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.*, 1969, **7**, 287.
- [182] W. Kuran, S. Pasynkiewicz, J. Skupińska, A. Rokicki, *Makromol. Chem.*, 1976, **177**, 11
- [183] W. Kuran, S. Pasynkiewicz, J. Skupińska, *Macromol. Chem. Phys.*, 1976, **177**, 1283.
- [184] A. Rokicki, W. Kuran, *Makromol. Chem.*, 1979, **180**, 2153.
- [185] W. Kuran, T. Litoś, *Macromol. Chem. Phys.*, 1994, **195**, 977.
- [186] A. Rokicki, W. Kuran, *Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, 1981, **C21**, 135.
- [187] M. Kobayashi, S. Inoue, T. Tsuruta (Eds.), *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1973, Ed. II, 2383.
- [188] K. Soga, E. Imai, I. Hattori, *Polym. J.*, 1981, **13**, 407.
- [189] D.J. Darensbourg, M.W. Holtcamp, J.H. Reibenspies, *Polyhedron*, 1996, **15**, 2341.
- [190] Y.-Q. Zheng, J.-L. Liu, H.-L. Zhang, *Z. Kristallogr.* 2000, **215**, 535.
- [191] A. Rokicki, Patent US 4943677 (1990).
- [192] N. Takeda, S. Inoue, *Makromol. Chem.*, 1978, **179**, 1377.
- [193] K. Nakano, T. Kamada, K. Nozaki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 7274.
- [194] E.K. Noh, S.J. Na, S. Sujith, S.-W. Kim, B. Y. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8082.
- [195] S.D. Thorat, P.J. Phillips, V. Semenov, A. Gakh, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, **89**, 1163.
- [196] T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules*, 1982, **15**, 682.
- [197] W.-M. Ren, X. Zhang, Y. Liu, J.-F. Li, H. Wang, X.-B. Lu, *Macromolecules*, 2010, **43**, 1396.
- [198] J.E. Seong, S.J. Na, A. Cyriac, B.-W. Kim, B.Y. Lee, *Macromolecules*, 2010, **43**, 903.
- [199] Z. Shern, X. Chen, Y. Zhang, *Macromol. Chem. Phys.*, 1994, **195**, 2003.
- [200] W. Kuran, T. Litoś, M. Abramczyk, A. Dawidek, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. A*, 1998, **35**, 427.
- [201] I. Kim, M. J. Yi, S. H. Byun, D. W. Park, B. U. Kim, C. S. Ha, *Macromol. Symp.*, 2005, **224**, 181.
- [202] S. Inoue, H. Kuinuma, Y. Yokoo, T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, 1971, **143**, 97.
- [203] T. Aida, M. Ishikawa, S. Inoue, *Macromolecules*, 1986, **19**, 8.
- [204] M. Cheng, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 11018.
- [205] C.M. Byrne, S.D. Allen, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 11404.
- [206] A. Baba, H. Meishou, H. Matsuda, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1984, **5**, 665.
- [207] D.J. Darensbourg, P. Ganguly, W. Choi, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 3831.
- [208] K. Soga, W.Y. Chiang, S. Ikieda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1974, **12**, 121.
- [209] O. Ihata, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 717.
- [210] W. Kuran, A. Rokicki, W. Wielgopalan, *Makromol. Chem.*, 1978, **179**, 2545.
- [211] W. Kuran, *Prog. Polym. Sci.*, 1998, **23**, 919.
- [212] G.W. Coates, D.R. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 6618.
- [213] M.R. Kember, A. Buchard, C.K. Williams, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 141.
- [214] S. Klaus, M.W. Lehenmeier, C.E. Anderson, B. Rieger, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1460.
- [215] D.J. Darensbourg, S. J. Wilson, *Green Chem.*, 2012, **14**, 2665.
- [216] <http://www.novomer.com/?action=CO2> (dostęp 14. 08. 2012).

- [217] <http://www.empovermaterials.com> (dostęp 14. 08. 2012).
- [218] S. Hofacker, Patent EP 1632512 (2006).
- [219] ZS prasy zagranicznej, Przem. Chem., 2012, **91**, 1327.
- [220] W. Brostow, M. Hess, B. L. Lopez, *Macromolecules*, 1994, **27**, 2262.
- [221] H.-E. Carius, A. Schönhals, D. Guigner, T. Sterzynski, W. Brostow, *Macromolecules*, 1996, **29**, 5017.
- [222] J.F. Rabek, *Współczesna wiedza o polimerach*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2008, s. 387.
- [223] H.F. Kuhfuss, W.J. Jackson, Patent US 3778410 (1973).
- [224] W.J. Jackson Jr., H.F. Kuhfuss, *J. Polym. Sci. Phys.*, 1976, **14**, 2043.
- [225] T.-K. Kang, Y. Kim, W.-J. Cho, C.-S. Ha, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2001, **80**, 1085.
- [226] Y. Kosugi, Y. Imaoka, F. Gotoh, M.A. Rahim, Y. Matsui, K. Sakanishi, *Org. Biomol. Chem.*, 2003, **1**, 817.
- [227] M.A. Rahim, Y. Matsui, Y. Kosugi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 2002, **75**, 619.
- [228] E. Grzywa, J. Molenda, *Technologia podstawowych syntez organicznych*, Wydanie trzecie zmienne, WNT, Warszawa 2000, t. 1, s. 383.
- [229] M. Taniewski, *Przem. Chem.*, 2012, **91**, 492.
- [230] H.-J. Arpe, zob. [153, s. 30–32].
- [231] F. Arena, K. Barbera, G. Italiano, G. Bonura, L. Spadaro, F. Frusteri, *J. Catal.*, 2007, **249**, 185.
- [232] B. Doss, C. Ramos, S. Atkins, *Energy Fuel*, 2009, **23**, 4647.
- [233] F. Pontzen, W. Liebner, V. Gromemann, M. Rothaemel, B. Ahlers, *Catal. Today*, 2011, **171**, 242.
- [234] H.-J. Arpe, zob. [153, s. 42].
- [235] P.G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 259.
- [236] W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, **34**, 2207.
- [237] F. Hutschka, A. Dedieu, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1995, **34**, 1742.
- [238] R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 14168.
- [239] G. Centi, S. Perathoner, *Catal. Today*, 2009, **148**, 191.
- [240] K. Tanaka, D. Ooyama, *Coord. Chem. Rev.*, 2002, **226**, 211.
- [241] B.C. M. Martindale, R.G. Compton, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 6487.
- [242] J.P. Collin, J.P. Sauvage, *Coord. Chem. Rev.*, 1989, **93**, 245.
- [243] M. Gattrell, N. Gupta, A. Co, *J. Electroanal. Chem.* 2006, **594**, 1.
- [244] T. Inoue, A. Fujishima, S. Konishi, K. Honda, *Nature*, 1979, **277**, 637.
- [245] P. Usubharatana, G. McMartin, A. Veawab, P. Tontiwachwuthikul, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 2558.
- [246] K. Kočí, L. Obalová, L. Matějová, D. Plachá, Z. Lacný, J. Jirkovský, O. Šalcová, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2009, **89**, 494.
- [247] M. Anpo, T.-H. Kim, M. Matsuoka, *Catal. Today*, 2009, **142**, 114.
- [248] V. Heleg, I. Willner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 2113.
- [249] X. Li, Z. Zhuang, W. Li, H. Pan, *Appl. Catal. A : General*, 2012, **429-430**, 31.
- [250] T.V. Nguyen, S.C. Jeffrey, *Appl. Catal. A : General*, 2008, **335**, 112.
- [251] X. Li, H. Pan, W. Li, Z. Zhuang, *Appl. Catal. A: General*, 2012, **413-414**, 103.
- [252] M. Kirch, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta*, 1979, **62**, 1345.
- [253] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983, 536.
- [254] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta*, 1989, **69**, 1990.
- [255] E. Fujita, *Coord. Chem. Rev.*, 1999, **185-186**, 373.
- [256] R.A. Kirgan, B.P. Sullivan, D.P. Rillema, *Top. Curr. Chem.*, 2007, **281**, 45.
- [257] E.B. Cole, A.B. Bocarsly, [w:] *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, M. Aresta (red.), Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 20120, s. 291.

-
- [258] H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 2023.
- [259] B. Kumar, J.M. Smieja, C.P. Kubiak, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 14220.
- [260] J. Agarwal, B.C. Sanders, E. Fujita, H.F. Schaefer, T.C. Harrop, J. T. Muckerman, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 6797.
- [261] G.A. Olah, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 2636.
- [262] B. Burczyk, *Wiad. Chem.*, 2009, **63**, 739.

Praca wpłynęła do Redakcji 19 listopada 2012

