

Homogene katalitiese CO₂-vasvanging deur epoksiede: kineties-meganistiese studie van gepaardgaande siklokarbonaatvorming

S Redgard, JA Venter, A Roodt

Department Chemie, Universiteit van die Vrystaat, Suid-Afrika

Korresponderende outeurs: A Roodt, JA Venter **E-pos:** aroodta@gmail.com; venterja@ufs.ac.za

Die homogeen-gekataliseerde CO₂-vasvanging via sikloaddisie deur epichloorhidrien (EPI) as epoksied is met behulp van tydgemoniteerde ¹H KMR bestudeer. Dit het 'n akkurate en gedetailleerde kineties-meganistiese analise moontlik gemaak en toon eenvoudige eersteordekinetika ten opsigte van EPI. Beduidende insig is verkry in die reaksiemeganisme, wat nie voorheen in soveel diepte bestudeer is nie. Verskeie parameters, met inbegrip van 'n reeks sure gebaseer op hul Brønsted-suursterkte, en askorbiën- en bensoësuur die gekose teikenpresteerders, is noukeurig geëvalueer. Die rol van die TBAI (tetrabutielammoniumjodied) en EPI is ook sistematies geoptimaliseer, terwyl die CO₂-konsentrasieverandering onder atmosferiese druk geëvalueer is. Die jodiedioon is as die hoofkatalisator geïdentifiseer. Die PGE-komplekse [Rh(COD)(L)Cl] (L = reeks basisse DBN, DBU, TMG), [Pd(COED)(N,N')]X (COED = η³-6-metielsiklooct-2-en-1-ied) en [Pd(COD)(N,N')Me]X (N,N' = reeks bipyridienligande) was teleurstellend en het teenstrydig met aanvanklike verwagtings slegs geringe reaktiwiteit geïnduseer. Die resultate het gelei tot die suksesvolle daarstelling van 'n volledige reaksieskema (beide stoïgiometries en katalities) en 'n tempowet met vier definitiewe stappe wat geïdentifiseer is. Dit dui daarop dat die ringopening van die epoksied heelwaarskynlik die tempobepalende stap is, wat die uitdrukking vir die waargenome tempokonstante (k_{wg}) vir die verdwyning van die epoksied lewer, geassosieer met 'n algehele reaksieorde van 4.

Sleutelwoorde: koolstofdiksied; siklokarbonaat; homogene katalise; kinetika; meganisme

Besonderhede aangaande aanvullende inligting vir hierdie artikel word aan die einde van hierdie dokument gegee.

Homogeneous catalytic CO₂ capture by epoxides: kinetic-mechanistic study of corresponding cyclocarbonate formation:

The homogeneously catalysed CO₂ capture via cycloaddition to epichlorohydrin (EPI) as epoxide was studied via time-resolved ¹H NMR. It allowed an accurate and detailed *kinetic-mechanistic* analysis showing simple first-order kinetics with respect to EPI. It also provided significant insight into the reaction mechanism, which has not been studied previously in such depth. Several parameters were carefully evaluated, including a range of acids based on their Brønsted acidity, with ascorbic acid and benzoic acid selected as the target performers. The roles of TBAI (tetrabutylammonium iodide) and EPI were also systematically optimised, while the CO₂ concentration changes were evaluated under atmospheric pressure. The iodide ion was identified as the principal catalyst. The PGE complexes [Rh(COD)(L)Cl] (L = range of bases DBN, DBU, TMG), [Pd(COED)(N,N')]X (COED = η³-6-methylcyclooct-2-en-1-id) and [Pt(COD)(N,N')Me]X (N,N' = range of bipyridine ligands), contrary to initial expectations, disappointingly indicated only slight activity. The results from the investigation led to the successful derivation of a proposed reaction scheme (both stoichiometric and catalytic) and rate law with four definite steps identified. It suggests that the ring opening of the epoxide is most probably the rate-determining step, yielding the expression (k_{obs}) for the disappearance of the epoxide, associated with an overall order of four.

Keywords: carbon dioxide; cyclocarbonate; homogeneous catalysis; kinetics; mechanism

Details regarding supplementary information are given at the end of this document.

Inleiding

Koolstofdioksied is aan die voorpunt (74,4%) van die kweekhuisgasse (KHG's) en 'n groot bydraer tot aardverwarming. Die wêreldwye vrystelling daarvan uit fossielbrandstowwe was reeds in 2019 op rekordvlakke van 36,6 Gt CO₂, wat verlaag het tot 34 Gt CO₂ in 2020. Die grootste bydraers was China en die VSA, wat onderskeidelik 10,37 en 4,71 miljard ton in 2020 vrygestel het (NOAA-Global-Monitoring-Laboratory-US-Department-of-Commerce, 2021) (Le Quéré et al., 2021). Die belangrikste drywers vir CO₂-vrystellings vanaf fossielbrandstowwe (2016-data) is verhitting (winter) en elektrisiteitopwekking (42%) (Ritchie & Roser, 2021). China was verantwoordelik vir 'n verbysterende 25% van wêreldwye energieverbruik (58% uit steenkool) in 2019 (O'Meara, 2020). Tans het 27 lande, met inbegrip van Suid-Afrika, een of ander vorm van koolstofbelasting geïmplementeer. Ongeveer 31 lande en die Europese Unie het verder gegaan deur ook datums vir kweekhuisgasneutraliteit (KHG-neutraliteit) vas te stel en mik om dit teen 2060 te bereik (Earth.Org, 2021) (Advani, Prinz, Smurra, & Warwick, 2021) (ClimateActionTracker, 2021) (Kim et al., 2020) (Lamb et al., 2021).

Grond- en oseansinkpunte verwyder jaarliks ongeveer 56% van wêreldwye antropogeniese CO₂, terwyl die res in die atmosfeer agterbly (Blunden & Boyer, 2021) (Masson-Delmotte, et al., 2021). Verligtingstrategieë word dus dringend benodig deur sogenaamde *negatiewe-emissietegnologieë* (NET's) daar te stel om die natuur se pogings aan te vul (Fawzy et al., 2020). Die natuur gebruik 'n uitstekende voorbeeld van 'n NET, naamlik fotosintese, wat deur direkte CO₂-opraping uiteindelik glukose produseer.

Plante benut egter verskillende meganismes wat as C₃, C₄ en CSM (Crassulaciese suurmetsolisme) (Eng. "crassulacean acid metabolism" of CAM) geklassifiseer word (Schlüter & Weber, 2020) (Berardi et al., 2014) (Bar-Even et al., 2010). Die kernmeganisme van CO₂transformasie is egter die Calvin-siklus wat deur die ribulose-1,5-bisfosfaat-karboksilase/oksigenase- (RuBisCO-) ensiem gekataliseer word. Die C₄- en CSM-meganismes het daarenteen die voordeel van 'n ekstra ensiem, naamlik fosfo-enolpiruvaatkarboksilase (PEPc), wat CO₂ aan piruvaat bind om 'n 4-koolstofmolekuul soos malien- of oksaalsuur (Schlüter & Weber, 2020) (Weber & Bar-Even, 2019) te vorm. Navorsing oor die optimering en/of herleiding van die meganismes binne plante het tot die daarstelling van 'n kunsmatig geskepte karboksileringsensiem, glikoliel-CoA-karboksilase gelei. Dit boots glikolaatbinding deur 'n C₃-metabolietvorming direk na in plaas daarvan om CO₂ direk vry te stel, en dit toon omsetgetalle van 1,4-11,1 s⁻¹, wat goed met natuurlike ensieme en die meeste RuBisCOs vergelyk (Trudeau et al., 2018) (Scheffen et al., 2021).

Die ontwikkeling van NET's sluit pogings in om CO₂ as 'n C1-voerstof te gebruik en behels ook die direkte lugopraping daarvan, byvoorbeeld deur die gebruik van 'n epoksied as substraat om ander waardetoegevoegde produkte soos siklokarbonate en polikarbonate te vorm (Guil-López et al.,

2019). Siklokarbonate het 'n verskeidenheid toepassings en word in verskeidenheid toepassings gebruik, soos polimeer-sintese, litiumioonbattery-elektroliete en dipolêre aprotiese oplosmiddels gebruik (Guo et al., 2021) (Jessop 2011) (Bello Forero et al., 2016) (Schäffner et al., 2008) (Schäffner et al., 2008) (Berh et al., 2002) (Lenden et al., 2011). Dus, ten spyte daarvan dat CO₂ relatief onreaktief is (in lineêre, niepolêre molekuul) en beduidende energie-insette vereis om getransformeer te word ($\Delta G_f^\circ = -394 \text{ kJmol}^{-1}$) (Aresta & van Eldik, 2014), bied hierdie roete 'n oplossing om ten minste 'n gedeelte van die CO₂ via 'n werkbare NET te verwyder.

Primêre chemiese produkte wat industrieel uit CO₂ (Guil-López et al., 2019) gesintetiseer word, is in Tabel S1 gelys. Die gebruik van epoksiede as substrate om CO₂ (deur middel van laatoorgangsmetaal-katalisators, met inbegrip van platinum-groepmetale) vas te vang, lewer siklokarbonate as "groen" oplosmiddels (Alder et al., 2016) (Paddock & Nguyen, 2004) (Ramidi et al., 2013) (Khoshro et al., 2013) (Wang et al., 2012). Hierdie katalisators is effektief in die eksotermiese proses van CO₂-sikloaddisie, kyk Figuur S15 (North & Styring, 2019) (Lamb 2019) (Büttner, et al., 2017).

Drie van die potensiële roetes wat moontlikhede vir CO₂-binding bied, is:

- i. In organiese (byvoorbeeld epoksiede) en organo-metaalstelsels tree CO₂ in die teenwoordigheid van 'n Lewis- of Brønsted-basis as 'n Lewis-suur op, en kan deur verskillende klasse organiese basisse, byvoorbeeld amidiene en guanidiene vasgevang word (Sopeña, et al., 2018) (Heldebrant et al., 2005).
- ii. Meer steries bonkige (groter, steries veeleisende) basisse met funksionele groepe kan CO₂ vanuit omgewingslug vasvang (Seipp et al., 2017).
- iii. Organometaalstelsels (onder andere laatoorgangsmetale en PGM's) (Paddock & Nguyen, 2004) (Ramidi et al., 2013) (Khoshro et al., 2013) (Wang, et al., 2012) wat CO₂-reaksies kataliseer, is bekend (Pradhan & Das, 2023) (Schilling & Das, 2020) (Cauwenbergh et al., 2022) (Vermaak et al., 2024). Hierdie navorsing toon belowende resultate, ook met betrekking tot elektrokatalise (Wu et al., 2019) (Khoshro et al., 2013) en fotokatalise (Kuehnel et al., 2017) (Nakada et al., 2015).

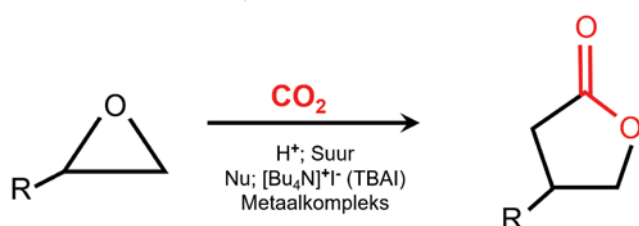
Daar is ook bevind dat relevante PGM-stelsels komplekse insluit wat potensiël in CO₂-vasvangreaksies as katalisators kan optree en wat 1,5-siklootadien (COD) as 'n neutrale bidentate ligand bevat (Hill, 2011) (Hill & Roodt, 2018) (Hill et al., 2013). 'n Aantal rodium-katalisators wat COD bevat, is onder andere ook aktief in die hidrogenering van dubbelbindings (Flörke et al., 1992) (Jiang et al., 2022). Verwante kinetiese ondersoeke van die substitusie van nukleofiele ligande, amidiene en guanidiene (wat moontlik CO₂ kan vasvang) deur piridienanaloeë (byvoorbeeld dimetielaminopiridien (DMAP)), het 'n tienvoudige toename in die vorentoetempokonstante ten gunste van die guanidienligand getoon (Redgard, 2019). Die COD-ligand kan egter ook oksidasie ondergaan (De Bruin et al., 1999), soos reeds geïllustreer (Klein et al., 2015) (Klein et al., 1999).

Die navorsing wat in hierdie artikel aangebied word, fokus direk op moontlike gebruike van epoksiede as substrate om CO₂ vas te vang en die gepaardgaande siklokarbonaat te vorm. Dit evalueer die homogene kataliseproses deur organometaal (Watt et al., 2021) (Lee et al., 2017) (Dolai et al., 2020) en organiese stelsels te ondersoek (Arayachukiat, et al., 2017) (Yingcharoen et al., 2019). Dit rapporteer ook die gedetailleerde en sistematiese kineties-meganitiese ondersoek van siklokarbonaatvorming uit epoksiede en CO₂. 'n Verskeidenheid verskillende parameters wat die proses beïnvloed, is noukeurig geëvalueer, wat 'n volledige tempowet moontlik gemaak het en wat ook die katalitiese proses verklaar. Daar is spesiaal gefokus op die tipe Lewis-suur wat gebruik word, naamlik 'n anorganiese suur, of metaalkatalisator, of 'n organiese suur. Siklokarbonaatvorming uit epoksiede en CO₂ word dus as 'n werkbare opsie aangebied om 'n waardetoegevoegde produk te lewer (North & Styling, 2019).

Resultate en bespreking

Evaluering van verskillende parameters wat die stelsel beïnvloed

Ten einde die stelsel sistematies te evalueer is verskeie parameters geïdentifiseer en oorweeg om die vereenvoudigde reaksie soos weergegee in Skema 1 te bestudeer.



Skema 1: 'n Bondige voorstelling van die huidige studie (kyk ook Figuur 1 vir strukture van gekose epoksiede).

Eerstens is 'n reeks epoksiede op grond van gepubliseerde navorsing gekies. 'n Sistematiese aantal sure is op grond van die literatuur gekies, gevolg deur 'n sistematiese getal sure om die bewerings wat in die literatuur oor askorbiensuur gemaak word te bevestig of te weerspreek. (Dolai et al., 2020) (Arayachukiat et al., 2017) (Yingcharoen et al., 2019). Tweedens is die bydraes van deelnemende spesies, dit wil sê die invloed van tetrabutielammoniumjodied (TBAI), gekose sure, CO₂ en EPI geoptimaliseer. Ten slotte is 'n reeks metaalkatalisators in die geselekteerde omgewingstoestande geëvalueer.

'n Illustrasie en bespreking van die stapsgewyse reaksieprogressie soos gemoniteer deur ¹H-KMR verskyn in Fig. 4 tot

Fig.11 hieronder. Reaksiestempokonstantes sowel as die omsetgetal (TON= (mol produk)/(mol katalisator) na 23 h) en die omsetfrequentie (TOF=TON/23 h) is vir al hierdie parametervariasies bepaal en word stapsgewys gerapporteer.

Keuse van epoksied

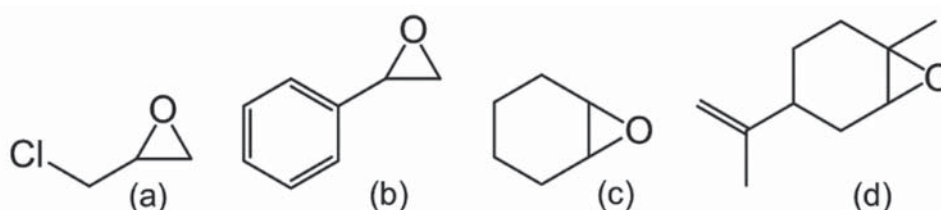
Vier epoksiede soos gerapporteer in die literatuur, te wete epichloorhidrien (EPI), stireenoksied, sikloheksenoksied en limoneenoksied (Figuur 1) is geëvalueer. Hierdie epoksiede is gekies om te bepaal watter die beste as 'n modelsubstraat vir die CO₂-vasvangreaksie sou dien. Ten einde die vormingstempo uit die onderskeibare ¹H-NMR-spektra van die produk, reaktant- en TBAI-pieke (Figuur 2) akkuraat te bepaal, is eksperimente op vorige literatuurwerk gebaseer (Dolai et al., 2020) (Arayachukiat et al., 2017) (Yingcharoen et al., 2019). Die epoksiede (Figuur 1(a)-(d)) is ook met betrekking tot die toenemende steriese bonkigheid gekies om te bepaal in watter mate dit 'n rol speel, indien wel.

Die produkvormingspieke, soos aangetoon in die ¹H KMR-gestapelde spektra (Figuur 2 en S18), is slegs waargeneem vir EPI (Figuur S18(a)) en stireenoksied (Figuur S18(b)). Laasgenoemde epoksied het aansienlik stadiger gereageer as die EPI. Boonop het die gestapelde spektra van limoneen- en sikloheksenoksied (Figuur S18(c) en (d)) nie produkvorming getoon nie en het van die pieke met die TBAI-pieke oorvleuel, wat die kompleksiteit van die sisteem verhoog het. Laasgenoemde twee modelsubstrate se siklokarbonate het ook neerslae gevorm terwyl EPI en stireenoksied vloeistowwe gebly het. Op grond van hierdie resultate is epichloorhidrien (EPI) as die model epoksied geïdentifiseer om die proses verder te evalueer.

Voorlopige KMR-evaluering van produk vorming

Die werk deur Dolai en medewerkers (Dolai et al., 2020) is geëvalueer en uitgebrei na dié van D'Elia (Arayachukiat et al., 2017) (Yingcharoen et al., 2019). Met EPI as die gekose epoksied kon die werklike koolstofdioksiedvasvanging akkuraat en as 'n funksie van tyd geëvalueer word (kyk Figuur 2).

Ten einde die reaksies vanuit 'n kinetiese perspektief akkuraat te kon assesseer evalueer, is die reaksiemengsels aanvanklik in chloroform gebruik. 'n Klein hoeveelheid hiervan is periodiek deur ¹H KMR-spektroskopie ontleed. Na deeglike inspeksie van die spektra is daar egter waargeneem dat 'n groter hoeveelheid van die reaktant "verdwyn" het vergeleke met die produk wat gevorm is. Die literatuur het voorgestel dat die oorsaak die moontlike ontbinding van EPI tot die hoogs toksiese fosgeen- en koolstofmonoksied (CO) gasse kon wees. Dit sou verklaar waarom dit nie in die ¹H KMR-spektra waargeneem is nie. Die



Figuur 1: Strukturele voorstellings van die epoksiede wat geëvalueer is: (a) Epichloorhidrien (EPI), (b) stireenoksied, (c) sikloheksenoksied en (d) limoneenoksied

oplosmiddel is gevolglik na benseen en aseton aangepas, wat egter die verskil in die verandering in die ¹H-KMR-spektra van reaktant en produk beperk het. IR-spektroskopie is uitgesluit as 'n metode om die gasse waar te neem as gevolg van die oorvleuelende pieke met chloroform en EPI. In plaas daarvan is 'n CO-gasdetektor gebruik wat wel die teenwoordigheid van CO bevestig het.

Met bogenoemde in ag geneem is daar besluit om die epoksied gevolglik as *suiwer monsters* te gebruik, aangesien dit ook die reaksietyd dramaties verkort het.

Kinetiese monitering van CO₂-invoeging

Verskillende parameters beïnvloed die proses wat hier onder sistematies bespreek word. So aktiveer suurbyvoeging tot die sisteem byvoorbeeld die reaksie aansienlik. Figuur 3 illustreer reeds visueel die invloed van die byvoeging van 'n suur vergeleke met die afwesigheid daarvan (blanko lopie) in 'n tipiese reaksie. Die ander reaksietoestande was identies (25 mmol EPI en 2 mmol TBAI) met slegs 1 mmol bensoësuur bygevoeg.

Die evaluering van die verskillende sure word egter later in nog meer besonderhede bespreek.

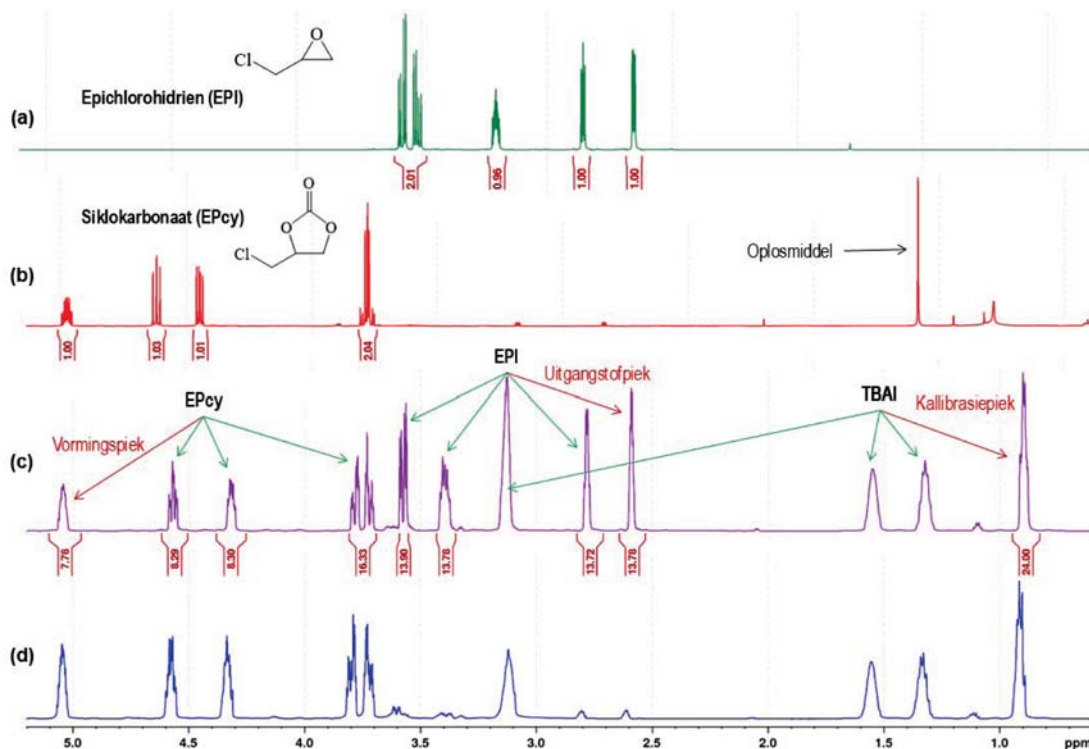
Dit is dus duidelik dat die reaktant(e) en produk(te) in die vasvangreaksie maklik en akkuraat deur ¹H-KMR geïdentifiseer en gemoniteer kan word. Hoewel dit redelik koste-intensief is, is dit deurgaans gebruik om die reaksieproses kineties te volg. Dit

word tipies in Figuur 4 geïllustreer, waarin die reaksies duidelik eenvoudige eersteordegedrag vertoon, soos toegelig in hantering van eksperimentele data (kyk Vgl. 13 en 14).

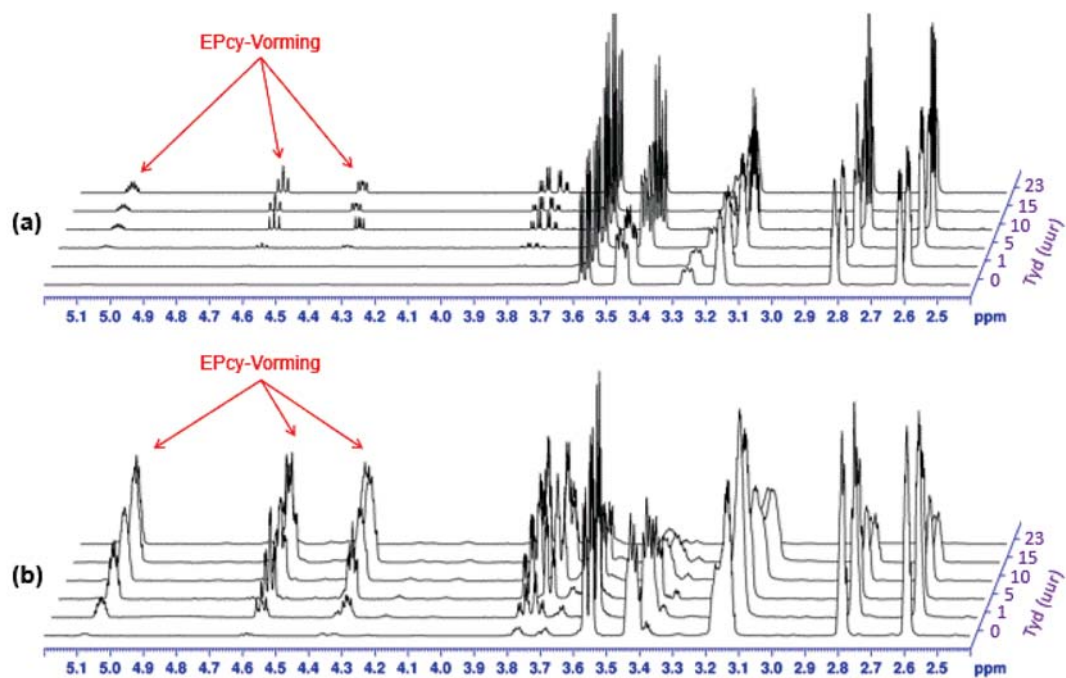
Variasie van sure

Na die keuse van die voorkeurepoksiedmodel, naamlik EPI, is 'n reeks sure (Figuur 5) geëvalueer om die moontlike invloed daarvan op die tempo en vorming van die EPcy vanaf EPI te bestudeer. Die sure wat gekies is, is weereens gebaseer op voorbeelde in die literatuur (askorbien- en bensoësuur) (Arayachukiat et al., 2017) (Yingcharoen et al., 2019). Die ander is selfgeselekteerde suksien-, wynsteen- en sitroensuur. Die veronderstelling was dat swakker sure benodig word om die pH onder swaksuurtoestande te stabiliseer en om te verseker dat die reaksie met CO₂ betekenisvol onder die pK_a-waarde van bikarbonaatforming is (Krieg et al., 2015). Benewens hierdie sure is die reaksie ook in die afwesigheid van 'n suur (kontrole/blanko lopie) en met 'n basis (metformien) geëvalueer (Moghimi et al., 2011). Die reaksietoestande wat gekies is, was 23 mmol EPI, 1 mmol TBAI en 0,5 mmol suur met 'n CO₂-ballonopstelling (1 atm; kyk Figuur S16).

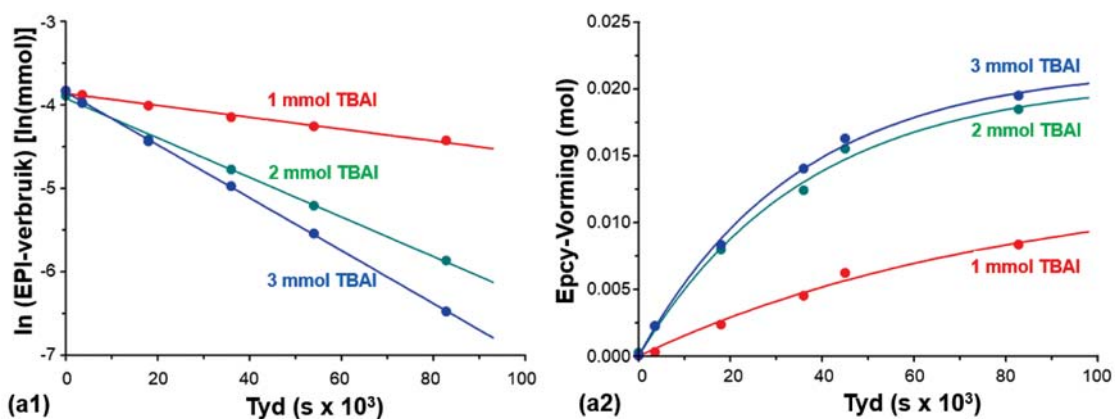
Die resultate van die kontrolemonster ("blanko" monster), askorbien- en bensoësuur word in Tabel 1 en S2 gerapporteer (geïllustreer in Figuur 6, b1 en b2), terwyl metformien, suksien-, wynsteen- en sitroensuur in Tabel 1 en S3 aangedui word (geïllustreer in Figuur 6, a1 en a2).



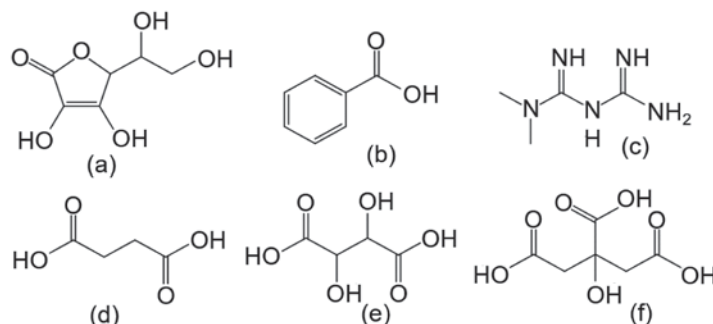
Figuur 2: ¹H-KMR-spektra van reaktante en produkte soos kineties bestudeer: (a) Die ¹H-KMR-spektrum van epichloorhidrien (EPI, reaktant); (b) Die ¹H-KMR-spektrum van die gesuiwerde produk (EPcy) met die oorblywende oplosmiddelpiek (H₂O); (c) Die ¹H-KMR-spektrum wat die pieke van die produk (EPcy), reaktant (EPI) en katalisator (TBAI) illustreer; en (d) Die reaksiemengsel indien die produk nie gesuiwer word nie (bevat TBAI). Die rooi pyle in (c) dui die pieke aan wat gebruik is om die onderskeie produkvormingshoeveelhede (EPcy) en reaktantverbruikhoeveelhede (EPI) kwantitatief te integreer en kalibreer teen die tetrabutielammonium-kation (vanaf akkuraat geweegde hoeveelhede TBAI) se metielproton.



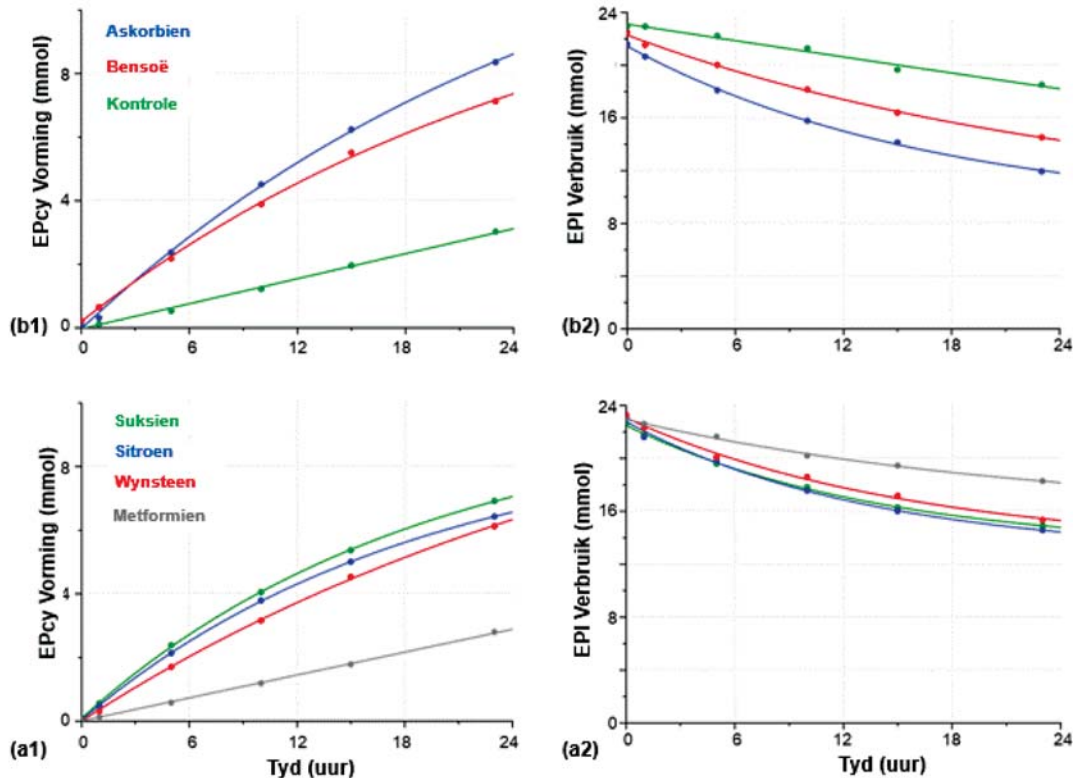
Figuur 3: Gestapelde ¹H-KMR-spektra van die reaksieprogressies wat siklokarbonaatforming (Epcy) vanaf CO₂ aandui wat deur EPI op 0, 1, 5, 10, 15 en 23 uur vasvang is, met (a) TBAI en (b) TBAI en bensoësuur. Reaksietoestande: 25 mmol EPI, 2 mmol TBAI, [CO₂] = 1 atm (atm = atmosfeer), by kamertemperatuur (1 mmol bensoësuur slegs vir (b)).



Figuur 4: Illustrasie van die epichloorhidrien (EPI) se verdwyning (kleinstekwadratpassing (KK-passing) (a1) in Vgl. 14, Par. 4.5) en siklokarbonaatforming (Epcy) (KK-passing in Vgl. 13, hantering van eksperimentele data) (a2), wat die eersteordeafhanklikheid van beide die EPI-verbruik en die Epcyvorming bevestig (Tabel S4). Reaksies is by verskillende TBAI-konsentrasies, soos aangedui, met gebruik van askorbiensuur en CO₂ (1 atm; via ballonopstelling, kyk ook Figuur S16) by kamertemperatuur. [EPI] = 22 mmol, [CO₂] = 1 atm, [TBAI] = 1,2,3 mmol, [suur] = 0,5 mmol.



Figuur 5: Grafiese voorstelling van sure en die basis wat geëvalueer is: (a) askorbiensuur, (b) bensoësuur, (c) metformien, (d) suksiensuur, (e) wynsteensuur en (f) sitroensuur.



Figuur 6: Illustrasie van die kleinste kwadraatpassing (KK-passing) (Vgl. 13) van die (a) EPCy-vorming [a1 en b1] en (b) EPI-verbruik [a2 en b2]. Die reaksie is uitgevoer in die teenwoordigheid van verskillende sure, TBAI en CO₂ (kamertemperatuur), met [EPI] = 23 mmol, [CO₂] = 1 atm, [TBAI] = 1 mmol, [suur] = 0,5 mmol. (Tabel S2 en Tabel S3).

Die teenwoordigheid van 'n suur bevorder duidelik die reaksie wanneer dit vergelyk word met die kontrolereaksie waarin slegs 13,1% EPI omgeskakel is. Die askorbien- (38,5%) en bensoësuur (31,5%) het die hoogste omsettingspersentasie van al die sure getoon, gevolg deur suksiensuur (30,5%), sitroensuur (27,8%) en wynsteensuur (26,3%) (kyk Tabel S2 en S3). Die teenwoordigheid van metformien het die reaksie geïnhibeer en het gelei tot 'n kleiner omskakeling (12,2%) as selfs die kontrole. Die omsetgetal (TON) het gevolglik met betrekking tot TBAI dieselfde tendens gevolg, met askorbien- wat die hoogste was (8,4) en metformien die laagste (2,8).

Suksien- en sitroensuur het hoër waargenome tempokonstantes (k_{wg}) van $(15 \pm 1) \times 10^{-6} s^{-1}$ getoon vergeleke met $(10 \pm 2) \times 10^{-6} s^{-1}$ en $(10 \pm 1) \times 10^{-6} s^{-1}$ onderskeidelik vir askorbien- en bensoësuur. Daarteenoor het askorbien- en bensoësuur die hoogste omskakeling getoon. Hierdie twee sure is gevolglik na aanleiding van die beste waargenome omsettings vir verdere evaluering gekies. Daarbenewens is hierdie twee sure gebruik om die ander parameters te evalueer en te bepaal of hulle dieselfde gedrag toon of verskil.

TBAI-optimering

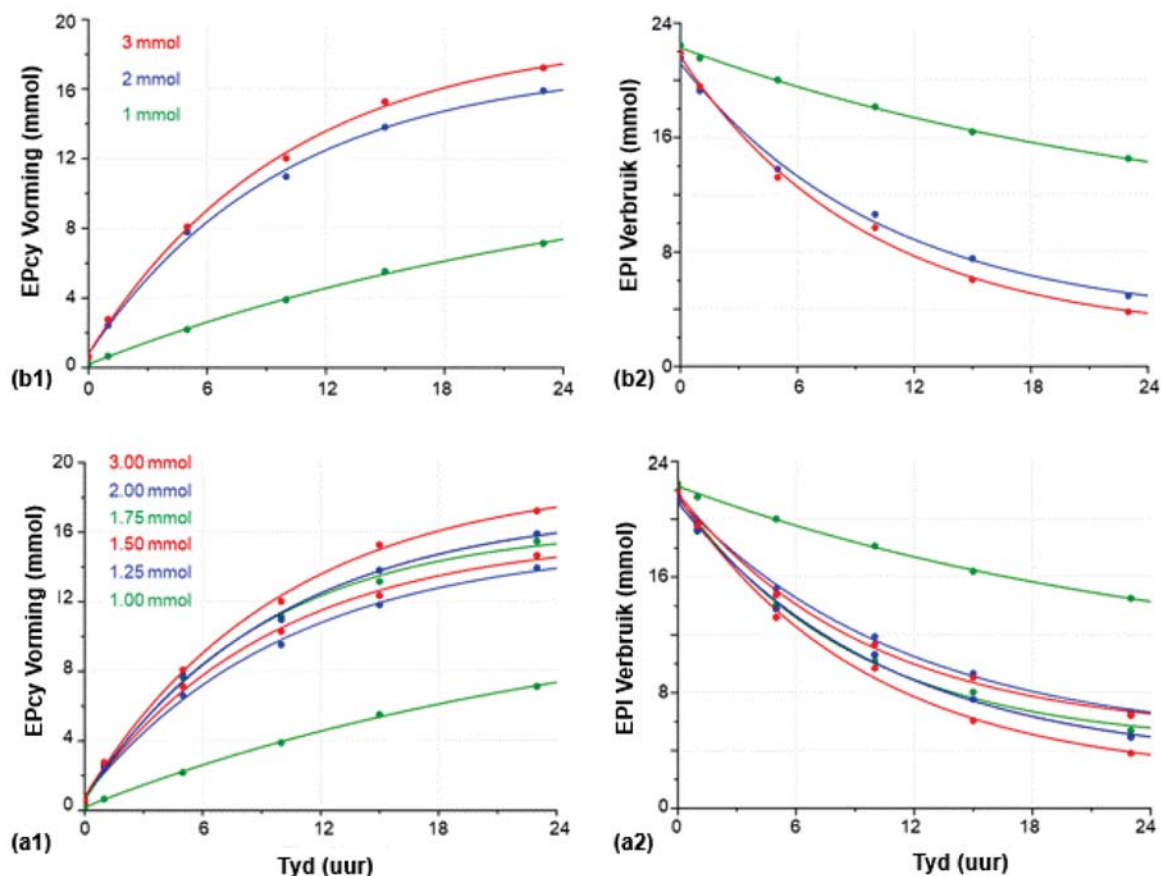
Askorbien- en bensoësuur is gevolglik gebruik om die optimale konsentrasie van TBAI vir die geassosieerde suur verder te evalueer. Die reaksietoestande was onderskeidelik 1, 2 en 3 mmol TBAI, 22 mmol EPI, en 0,5 mmol suur met 'n CO₂-ballonopstelling (1 atm, geïllustreer in Figuur S16). Addisionele TBAI-konsentrasies is met bensoësuur geëvalueer (1,25, 1,50 en

1,75 mmol) om die eksponensiële toename in die reaksie tussen 1 en 2 mmol TBAI meer akkuraat te definieer.

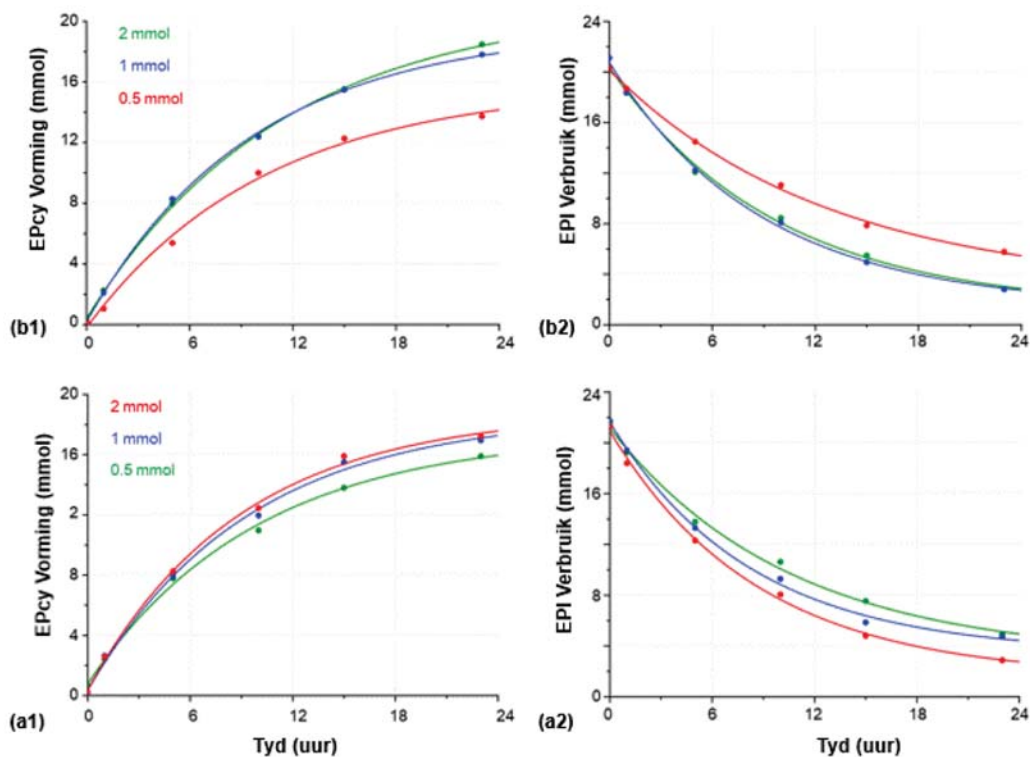
Dit is egter baie belangrik om daarop te let dat daar is ook waargeneem is dat die reaksie beswaarlik plaasgevind het in die afwesigheid van TBAI.

Die resultate vir die askorbien- en bensoësuur geassosieerde reaksies word in Tabel S4 (geïllustreer in Figuur 7b) getoon en bensoësuur geassosieerde reaksies in Tabel S5 (geïllustreer in Figuur 7a). Die waargenome tempokonstante (k_{wg}) vir die EPCy-vorming en EPI-verbruik word saam met die persentasie omskakeling in die produk, TON en TOF aangetoon. Beide sure het aansienlik verbeterde omsettings getoon by hoër TBAI-konsentrasies van 2 mmol en 3 mmol, vergeleke met 1 mmol. Askorbien- het die grootste omsetting van 89,4% met 2 mmol TBAI gelewer, vergeleke met die 71,7% vir bensoësuur. Die omsetgetal (TON), ten opsigte van TBAI, was ook die hoogste, 2 mmol vir beide sure, met die askorbien-reaksie (9,2) wat 'n hoër waarde as die bensoësuur-reaksie (8,0) getoon het. Die waargenome tempokonstantes van die askorbien-reaksie ($k_{wg} = (25 \pm 1) \times 10^{-6} s^{-1}$) was egter effens laer (hoewel nie betekenisvol nie) as die bensoësuur-reaksie ($k_{wg} = (28 \pm 3) \times 10^{-6} s^{-1}$).

Die stapsgewyse toename in die omsettingspersentasie en die k_{wg} -waarde wat tussen 1 en 2 mmol TBAI vir beide sure waargeneem is (Tabel S4, S5) is verder in meer detail met bensoësuur geassosieer. Die reaksietoestande is herhaal vir 1,25, 1,50 en 1,75 mmol TBAI om die toename in die waardes beter te evalueer (Tabel S5, Figuur 8).



Figuur 7: Illustrasie van die kleinste kwadraatpassing (KK-passing) (Vgl. 13) in die teenwoordigheid van (a) [a1 en a2] bensoësuur (Tabel S5) en (b) askorbiensuur [b1 en b2] (Tabel S4) soos geïllustreer in die EPcy-vorming en EPI-verbruik. Reaksies is by verskillende [TBAI], en CO₂ by kamertemperatuur. [EPI] = 22 mmol, [CO₂] = 1 atm, [suur] = 0,5 mmol, [TBAI] = 1,00, 1,25, 1,50, 1,75, 2,00 en 3,00 mmol. Kyk ook Figuur 11(b).



Figuur 8: Illustrasie van die kleinste kwadraatpassing (KK-passing) (Vgl. 13) van EPcy-vorming [a1 en b1] en EPI-verbruik [a2 en b2]. Reaksies is by (a) verskillende bensoësuurkonsentrasies (Tabel S6), (b) verskillende askorbiensuurkonsentrasies (Tabel S7) (kyk ook Figuur 11(b)) by kamertemperatuur uitgevoer. [EPI] = 22 mmol, [CO₂] = 1 atm, [TBAI] = 2 mmol, [suur] = 0,5, 1, 2 mmol.

Die resultate het 'n toenemende neiging getoon tussen die drie TBAl-konsentrasies vir die k_{wg} en die omsettingspersentasie. Wanneer die k_{wg} waardes van al die TBAl-konsentrasies egter met mekaar vergelyk word (Figuur 7), het die verwantskap 'n stapsgewyse toename getoon wat ewewig of "versadiging" bereik by ongeveer 1,50 mmol TBAl (ewewig of plato is bevestig; kyk ook Figuur 11(b)). Met inagneming van al die resultate met 2 mmol TBAl is verdere eksperimente met hierdie hoeveelheid uitgevoer.

Suuroptimering

Die volgende stap was om die optimale konsentrasie van die twee sure (askorbien- en bensoësuur) te bepaal. Die reaksietoestande was 2 mmol TBAl, 22 mmol EPI, en 0,5, 1 en 2 mmol suur met 'n CO₂-ballonopstelling (1 atm). Die resultate vir die askorbiensuurreaksies word in Tabel S6 (geïllustreer in Figuur 8b) aangedui en bensoësuur word in Tabel S7 (geïllustreer in Figuur 8a) getoon. Die waargenome tempokostante (k_{wg}) vir die vorming en verbruik word saam met die persentasie omskakeling in die produk, TON en TOF, aangegee.

Die gedrag van beide hierdie sure het aansienlik van mekaar verskil, wat 'n toename in omsetting met 'n toename in die suur toon. Die askorbiensuromsettings was die hoogste by 0,5 mmol (89,4%) en die laagste by 2 mmol (67,3%), terwyl die bensoësuromsettings die hoogste by 2 mmol (80,1%) en die laagste by 0,5 mmol (71,7%) was. Beide hierdie sure het egter baie vergelykbare waargenome tempokostantes (k_{wg}) by 1 mmol getoon, met die askorbiensuur- en die bensoësuurreaksie onderskeidelik $(29 \pm 2) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ en $(30 \pm 4) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$.

Ten einde vergelykbare reaksieresultate tussen die sure te handhaaf, is 1 mmol suur gekies as die geoptimaliseerde konsentrasie om mee voort te gaan. Verder is bensoësuur (HBz) gekies omdat daar 'n duideliker onafhanklikheid (plato) van HBz was oor die konsentrasiegebied wat bestudeer is.

Epoksiedoptimering

Die konsentrasie van die epoksied is daarna geëvalueer om die beste EPI te bepaal deur die reaksie vir ongeveer 24 uur te volg. Die drie konsentrasies EPI was ongeveer 25, 40 en 55 mmol (waardes het verskil tussen onderskeie suurreaksies, gebaseer op die kalibrasies (TBAl)). Die ander reaksietoestande is konstant gehou, dit wil sê, 2 mmol TBAl en 1 mmol suur met 'n CO₂-ballonopstelling (1 atm). Die resultate vir die askorbiensuurgeassosieerde reaksies word in Tabel S8 getoon (geïllustreer in Figuur S17a) en bensoësuurgeassosieerde reaksies in Tabel S9 (geïllustreer in Figuur S17b). Die waargenome tempokostante (k_{wg}) vir die vorming en verbruik word saam met die persentasie omskakeling in die produk, TON en TOF getoon.

Beide hierdie sure het soortgelyke tendense getoon vir die omsettingspersentasie en k_{wg} van dalende waardes met 'n toename in die hoeveelheid EPI wat gebruik is. Die askorbiensuromsettings was die hoogste by 21 mmol EPI (83,9%) en die laagste by 45 mmol EPI (64,4%), terwyl die bensoësuromsettings die hoogste by 22 mmol EPI (77,9%) en die

laagste by 50 mmol EPI (54,4%) was. Die waargenome tempokostante (k_{wg}) van die sure was die hoogste by die laagste EPI-konsentrasies, met waardes van $(29 \pm 2) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ vir die askorbiensuur en $(30 \pm 4) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ vir bensoësuur.

Die afname in die k_{wg} -waardes is egter bloot te wyte aan die verdunning van die ander reaktante (TBAl, CO₂ en die suur) in die EPI, dit wil sê van 21 tot 33 tot 45 mmol, wat k_{wg} -waardes vir die produkvorming van $(29 \pm 2) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, $(15 \pm 2) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ en $(12 \pm 1) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ (vir askorbiensuur (kyk Tabel S8)), en $(30 \pm 4) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, $(17 \pm 3) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ en $(15 \pm 3) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ (vir bensoësuur) (kyk Tabel S9). Dit is duidelik dat die verdunning van die TBAl en die suur 'n belangrike rol hierin gespeel het. Hierdie waardes, wanneer dit relatief tot 25 mmol genormaliseer word, gee feitlik identiese k_{wg} -waardes: $(24 \pm 2) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, $(20 \pm 3) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ en $(22 \pm 2) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ (vir askorbiensuur), en $(26 \pm 4) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, $(24 \pm 4) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ en $(30 \pm 6) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ (vir bensoësuur) onderskeidelik in toenemende volgorde van hul EPI-konsentrasies. Dit het bevestig dat (a) die tempokostante dieselfde is binne geraamde standaardafwykings, en (b) eersteordeafhanklikheid (weereens) van die tempokostante op EPI as reaktant, soos hierbo afgelei.

Aangesien die hoogste omsettings met die laer EPI-konsentrasies bereik is, is dit gekies omdat dit 'n beter kleinste-kwadraatpassing van die data moontlik gemaak het om die k_{wg} te bepaal. Daarbenewens is bensoësuur as die effektiewe suur gekies, as gevolg van strukturele eenvoud (chemies-steriese toeganklikheid) vergeleke met askorbiensuur (Figuur 5).

Metaalkompleksevaluering

Twee metaalkatalisators [Rh(COD)(DBN)Cl] (waar DBN=1,5-diazabisiklo[4.3.0]nie-5-teen) en [Pd(COED)-(DiOMeBpy)]BF₄ (Pd-1) (kyk Figuur 12, Skema 3) is daarna geëvalueer om die beste konsentrasie te bepaal deur die reaksie vir 23 uur te volg. Die drie konsentrasies van die metale was ongeveer 0,025, 0,050 en 0,100 mmol. Die reaksietoestande was 2 mmol TBAl en 1 mmol bensoësuur met die CO₂ ballonopstelling (1 atm). Die resultate vir die [Rh(COD)(DBN)Cl]-geassosieerde reaksies word getoon in Tabel S10 en [Pd(COED)(DiOMeBpy)]BF₄ in Tabel S11 (albei geïllustreer in Figuur 9). Die waargenome tempokostante (k_{wg}) vir die vorming en verbruik word getoon saam met die persentasie omskakeling in die produk, TON en TOF.

Die [Rh(COD)(DBN)Cl] (DBN) katalisator is vergelyk met [Rh(COD)(DBU)Cl] (DBU) en [Rh(COD)(TMG)Cl] (TMG) (waar DBU=1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-teen en TMG=1,1,3,3-tetrametielguanidien). Die resultate vir die rodiumkomplekse se geassosieerde reaksies word in Tabel S12 (geïllustreer in Figuur 9a) getoon. Andersyds is die [Pd(COED)(DiOMeBpy)]BF₄ (Pd-1) katalisator vergelyk met [Pd(COED)(Bpy)]SbF₆ (Pd-2), Tabel S13 (Figuur 9b). Die [Rh(COD)(L)Cl]-komplekse (DBN, DBU en TMG) het slegs in hul ligande verskil, maar het tog klein verskille in die resultate getoon. Die omskakelingspersentasie het afgeneem in volgorde van die ligande DBN (78,7%), DBU (74,8%) en TMG (71,9%), en die waargenome tempokostante (k_{wg}) was dieselfde vir DBN $[(30 \pm 2) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}]$ en DBU $[(30 \pm 3) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}]$ terwyl TMG $[(32 \pm 3) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}]$ effens groter was.

Die omskakelingspersentasie en die k_{wg} van [Pd(COED)(DiOMeBpy)]BF₄ (**Pd-1**) en [Pd(COED)(Bpy)]SbF₆ (**Pd-2**) het aansienlik van mekaar verskil. Die omskakeling vir Pd-1 en Pd-2 was onderskeidelik 77,2% en 72,3%, terwyl hul onderskeie k_{wg} -waardes $(29 \pm 5) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ en $(25 \pm 2) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$ was.

Die omskakeling en waargenome tempokonstante (k_{wg}) vir die rodiumkomplekse was effens hoër by alle konsentrasies vergeleke met die palladiumkomplekse. Interessant genoeg het die komplekse 'n geringe neiging (hoewel nie betekenisvol nie) tot 'n omgekeerde verwantskap met hul omskakelings getoon. Vir [Rh(COD)(DBN)Cl] het die omskakeling toegeneem tot 79,7% (0,050 mmol), vanaf 78,7% (0,025 mmol), en daarna afgeneem tot 77,7% (0,100 mmol), waar [Pd(COED)(DiOMeBpy)]BF₄ van 77,2% (0,025 mmol) tot 75,0% (0,050 mmol) afgeneem het, en daarna tot 75,6% (0,100 mmol) toegeneem het.

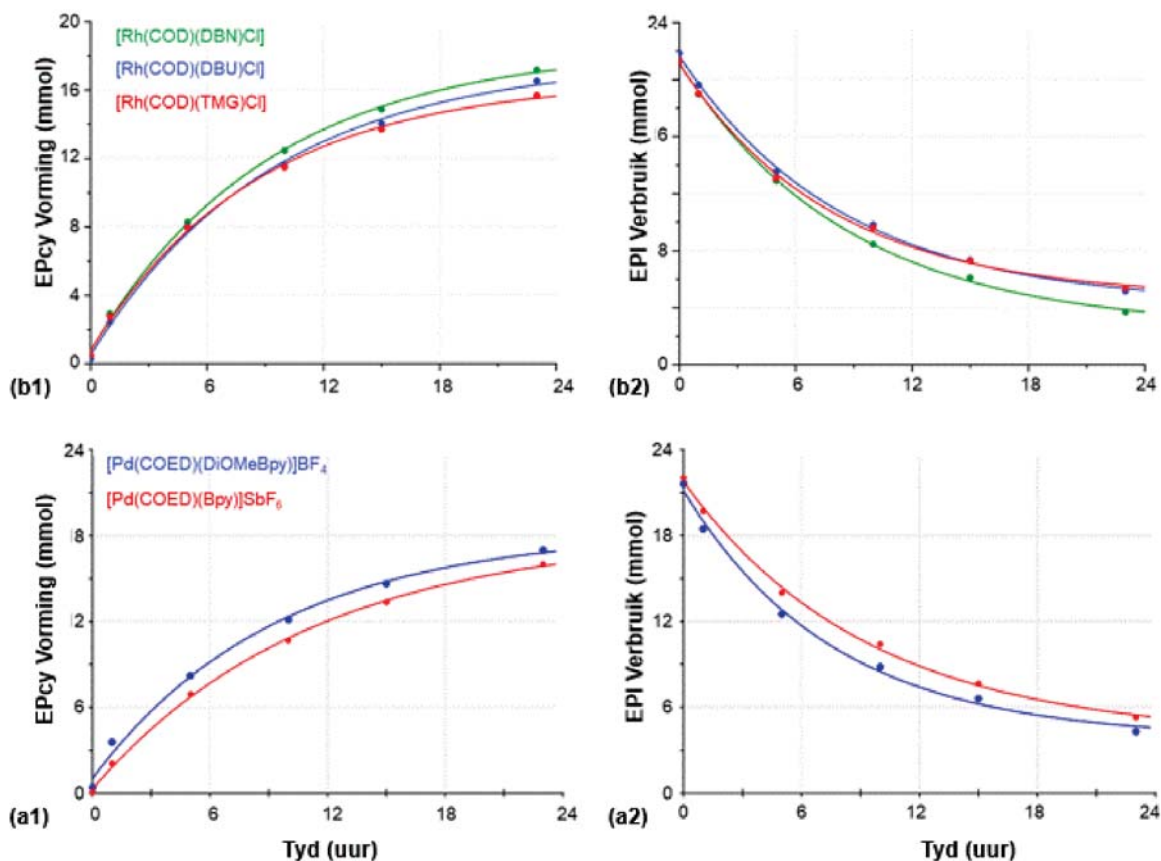
Die omsettingstendens en waargenome tempokonstante vir [Pd(COED)(DiOMeBpy)]BF₄ was dieselfde vir die twee konsentrasies, terwyl die k_{wg} vir [Rh(COD)(DBN)Cl] identies was by konsentrasies van 0,025 mmol $[(30 \pm 2) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}]$ en 0,050 mmol $[(30 \pm 3) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}]$, en hoër by 0,100 mmol $[(33 \pm 4) \times 10^{-6} \text{s}^{-1}]$. Die hoogste TON vir beide komplekse was by 0,050 mmol (TON = 8,8) vir die rodiumkompleks en by 0,025 mmol (TON = 8,5) vir die palladiumkompleks.

Die laer konsentrasie (0,025 mmol) vir die rodium- en palladiumkomplekse is vervolgens gebruik om ander komplekse vir 'n vergelykende analise te evalueer. Die feit dat die Rh- (Tabel S11, Figuur S1(a)) en Pd-katalisators (Tabel S10, Figuur S1(b)) nie 'n beduidende effek op die reaksie getoon het nie, was teleurstellend en sal weer in die toekoms verder ondersoek word. 'n Potensiële verduideliking vir die gebrek aan aktiwiteit kan lê in die laer konsentrasies wat gebruik is. Dit kan ook die gevolg van die verlies aan nukleofilisiteit as gevolg van terugbinding aan die COD-ligand en sinergisme deur middel van die oplosmiddel wees.

[CO₂]-evaluering

Die tempo van EPcy-vorming en EPI-verbruik en orde ten opsigte van CO₂ is ook geëvalueer deur verskillende molfraksies van die gas met argongas in die ballonopstelling te gebruik (Figuur 11(d) en Figuur S16; Tabel S14). Dit is uitgevoer om te bepaal of die CO₂ die reaksietempo beïnvloed en wat die orde daarvan was.

Die resultate (Tabel S15) illustreer dat die omskakelingspersentasie en die k_{wg} , afhanklik is van die hoeveelheid CO₂ wat teenwoordig is, en lineêr toeneem na gelang die konsentrasie CO₂ verhoog word (Figuur 10). Dit dui aan dat die tempo-orde van CO₂ in die ideale reaksietoestande duidelik eersteorde is.



Figuur 9: Illustrasie van die kleinstekwadraatpassing (KK-passing) (Vgl. 13) van EPcy-vorming en EPI-verbruik. Reaksies is in die teenwoordigheid van verskillende metale (a) ([Pd(COED)(DiOMeBpy)Me]BF₄ (Pd-1), [Pd(COED)(Bpy)]SbF₆ (Pd-2) [a1 en a2] (Tabel S13), en (b) [Rh(COD)(L)Cl] (DBN, DBU en TMG) [b1 en b2] (Tabel S12). [EPI] = 22 mmol, [CO₂] = 1 atm, [TBAI] = 2 mmol, [bensoësuur] = 1 mmol, [Metaal] = 0,025 mmol.

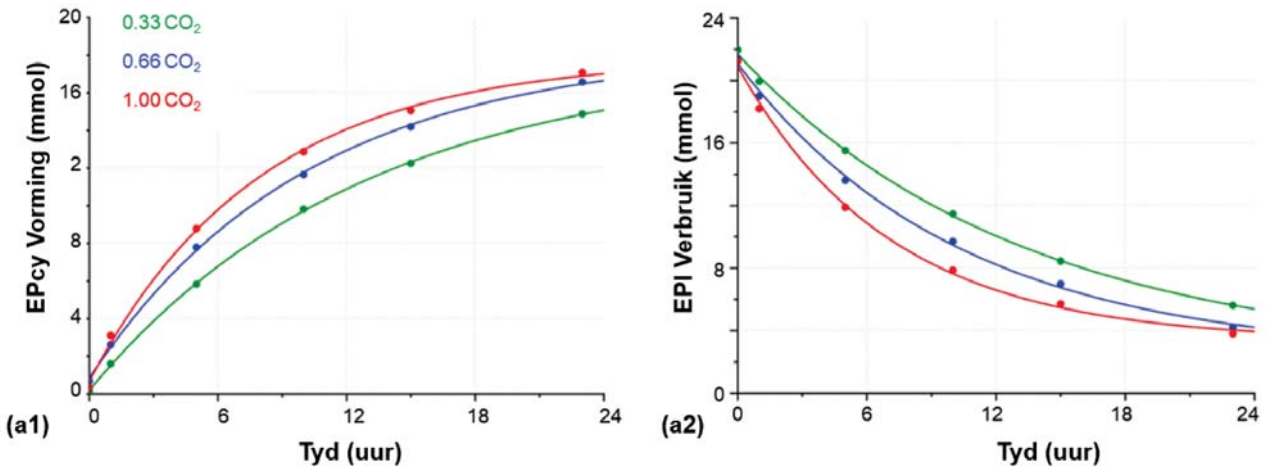
Voorgestelde meganisme en tempowet

Kombinasie van alle veranderlikes

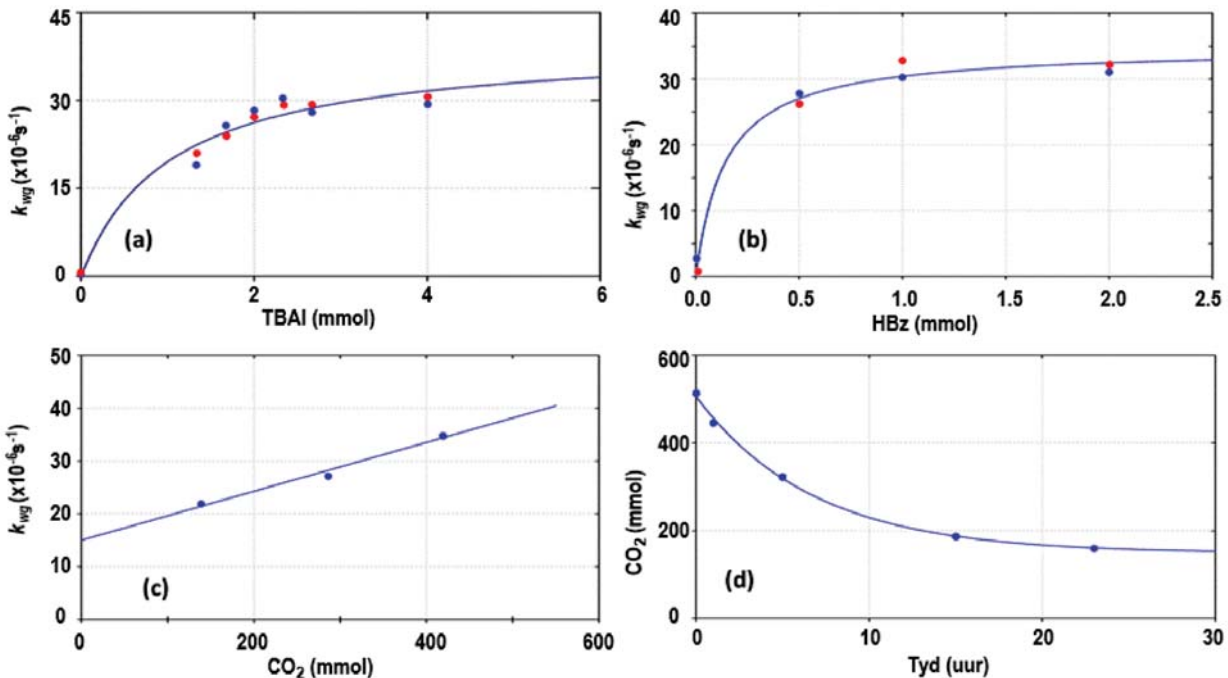
Die hoofparameters wat die tempo van produkvorming beïnvloed en soos hierbo geëvalueer, word opgesom in Figuur 11. Individuele tempo- en ewewigsdata word in Tabel 1 en 2 aangegee. Die evaluering van die verskillende parameters wat die vorming van 'n EPcy met die vasvang van CO₂ deur 'n

epoksied beïnvloed, het 'n verskeidenheid insiggewende resultate verskaf.

Ten einde die bespreking van die resultate wat verkry is sistematies te ondersteun, word die opgesomde resultate (k_{wg} , omskakeling, TON en TOF) van die EPcy-produk vorming (Figuur 6-10) vanaf EPI onderskeidelik in Tabela 1 en 2 verskaf.



Figuur 10: Illustrasie van die kleinstekwadraatpassing (KK-passing) (Vgl. 13) van (a) EPcy-vorming en (b) EPI-verbruik. Reaksies is by verskillende CO₂-molfraksies en kamertemperatuur gedoen. [EPI] = 22 mmol, [TBAI] = 2 mmol, [bensoësuur] = 1 mmol, CO₂ mol = 0,33 (138 mmol), 0,67 (285 mmol) en 1,00 (417 mmol) (Tabel S14 en Figuur 11(c)).



Figuur 11: 'n Grafiese voorstelling van die hoofparameters wat 'n direkte invloed op die waargenome tempokonstante toon (k_{wg} ; van EPI-reaktant verdwyning en EPcy-produk vorming). Let daarop dat waar toepaslik, rooi punte die verdwyning van EPI aandui en blou punte die vorming van siklokarbonaat. (a) Optimering van die TBAI (KK-passing, Vgl. 9, saamgestel vanaf Vgl. 1-7, integrasie van Vgl. 8) [EPcy] (kyk Tabel S5 en S7, asook Figuur 7(a)). (b) Optimering van bensoësuur (KK-passing, Vgl. 11, saamgestel vanaf Vgl. 1-10) (Tabel S9). (c) Illustrasie van KK-passing van die waargenome tempokonstante (k_{wg}) teenoor [CO₂] in Vgl. 15, en die gevolglike k_f (46 ± 8) $\times 10^{-6}$ M⁻¹s⁻¹ en k_r (15 ± 2) $\times 10^{-6}$ s⁻¹ wat verkry word, lewer 'n K_{eq} -waarde (Vgl. 16) van ($3,1 \pm 0,7$) M⁻¹ (kyk Tabel S14 en S15). Reaksietoestande: [EPI] = 22 mmol, [suur] = 1 mmol, [TBAI] = 2 mmol, CO₂-molfraksies = 0,33 (138 mmol), 0,67 (285 mmol) en 1,00 (417 mmol). (d) Die totale CO₂ in die gasfase neem af tydens reaksie vir die opname of verdwyning van CO₂ tydens die reaksie van 25 mmol EPI, 2 mmol TBAI en 1 mmol askorbiensuur. Die waargenome tempokonstante (k_{wg}) (KK-passing in Vgl. 13) is as bepaal (41 ± 5) $\times 10^{-6}$ s⁻¹.

Tabel 1: Opsomming van k_{wg} , persentasie omskakeling, produkvoorminggetal ("Turnover Number (TON)"), omskakeling oor h tydperk van 23 uur en produkvoormingfrekwensie ("Turnover Frequency (TOF)"), omskakeling/uur oor h tydperk van 23 uur van die geëvalueerde reaksietoestande. Tensy anders vermeld, was die EPI-konsentrasie 22 mmol, soos geïllustreer in Figuur 6-11 en gerapporteer in Tabel S2-S16.

| Verkorte toestande | k_{wg} ($\times 10^{-3}h^{-1}$) | k_{wg} ($\times 10^{-6}s^{-1}$) | Omskakeling (%) | TON | TOF |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|------|------|
| 1 TBAI 0,5 Kontrole ^a | 0 ± 10 | 0 ± 3 | 13,1 | 3 | 0,13 |
| 1 TBAI 0,5 Askorbien ^a | 35 ± 6 | 10 ± 2 | 38,5 | 8,4 | 0,36 |
| 1 TBAI 0,5 Bensoë ^a | 37 ± 5 | 10 ± 1 | 31,5 | 7,1 | 0,31 |
| 1 TBAI 0,5 Suksien ^b | 53 ± 2 | 15 ± 1 | 30,5 | 6,9 | 0,3 |
| 1 TBAI 0,5 Sitroen ^b | 53 ± 2 | 15 ± 1 | 27,8 | 6,4 | 0,28 |
| 1 TBAI 0,5 Wynsteen ^b | 29 ± 4 | 8 ± 1 | 26,3 | 6,1 | 0,27 |
| 1 TBAI 0,5 Metformien ^b | 0 ± 5 | 0 ± 2 | 12,2 | 2,8 | 0,12 |
| 1 TBAI 0,5 Asc ^c | 35 ± 6 | 10 ± 2 | 38,5 | 8,4 | 0,36 |
| 2 TBAI 0,5 Asc ^c | 89 ± 4 | 25 ± 1 | 89,4 | 9,2 | 0,4 |
| 3 TBAI 0,5 Asc ^c | 101 ± 5 | 28 ± 1 | 89,6 | 6,5 | 0,28 |
| 1 TBAI 0,5 Bz ^d | 81 ± 5 | 19 ± 1 | 31,5 | 7,1 | 0,31 |
| 1,25 TBAI 0,5 Bz ^d | 96 ± 14 | 27 ± 4 | 62,9 | 11 | 0,48 |
| 1,50 TBAI 0,5 Bz ^d | 104 ± 15 | 29 ± 4 | 64,8 | 9,8 | 0,43 |
| 1,75 TBAI 0,5 Bz ^d | 114 ± 14 | 32 ± 4 | 69,2 | 8,9 | 0,38 |
| 2 TBAI 0,5 Bz ^d | 101 ± 10 | 28 ± 3 | 71,7 | 8 | 0,35 |
| 3 TBAI 0,5 Bz ^d | 100 ± 8 | 28 ± 2 | 76,6 | 5,7 | 0,25 |
| 2 TBAI 1 Asc ^e | 104 ± 6 | 29 ± 2 | 83,9 | 8,9 | 0,39 |
| 2 TBAI 2 Asc ^e | 96 ± 15 | 27 ± 4 | 67,3 | 6,9 | 0,3 |
| 2 TBAI 1 Bz ^{f, h} | 107 ± 14 | 30 ± 4 | 77,9 | 8,5 | 0,37 |
| 2 TBAI 2 Bz ^f | 112 ± 11 | 31 ± 3 | 80,1 | 8,6 | 0,37 |
| 40 EPI 2 TBAI 1 Asc ^g | 55 ± 8 | 15 ± 2 | 78,2 | 13,1 | 0,57 |
| 55 EPI 2 TBAI 1 Asc ^g | 44 ± 3 | 12 ± 1 | 64,4 | 14,6 | 0,63 |
| 40 EPI 2 TBAI 1 Bz ^h | 60 ± 10 | 17 ± 3 | 65,5 | 12,1 | 0,53 |
| 55 EPI 2 TBAI 1 Bz ^h | 54 ± 10 | 15 ± 3 | 54,4 | 13,7 | 0,6 |
| 0,33 CO ₂ 2 TBAI 1 Bz ⁱ | 78 ± 2 | 22 ± 1 | 67,4 | 7,4 | 0,32 |
| 0,67 CO ₂ 2 TBAI 1 Bz ⁱ | 98 ± 5 | 27 ± 1 | 75 | 8,3 | 0,36 |
| 1,00 CO ₂ 2 TBAI 1 Bz ⁱ | 126 ± 11 | 35 ± 3 | 79,2 | 8,5 | 0,37 |
| 1,00 CO ₂ 2 TBAI 1 Asc ^j | 141 ± 11 | 41 ± 5 | 83,7 | 8,8 | 0,39 |

a) Figuur 6(b), Tabel S2; b) Figuur 6(a), Tabel S3; c) Figuur 7(b), Tabel S5; d) Figuur 7(a), Tabel S4; e) Figuur 8(a), Tabel S6; f) Figuur 8(b), Tabel S7; g) Figuur S17(a), Tabel S8; h) Figuur S17(b), Tabel S9; i) Figuur 11, Tabel S14; en j) Tabel S16.

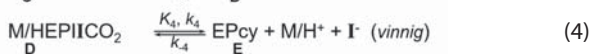
Tabel 2: Opsomming van tempo- en ewewigkonstantes wat verband hou met die katalitiese skema (Skema 2) en Vgl. 1-4. Die algemene reaksietoestande was [EPI] = 22 mmol, [TBAI] = 2 mmol, [bensoësuur] = 1 mmol, [CO₂] = 1 atm – tensy anders vermeld.

| Konstante/ Parameter | Eksperiment | Notas: |
|----------------------------------|--|--|
| K_{eq} | TBAI plato (Bensoësuur) (1150 ± 120) M ⁻¹ | [TBAI] = 1-3 mmol Figuur 11(a) |
| k_1 | (42 ± 5) × 10 ⁻⁶ s ⁻¹ | Figuur 11(a) |
| K_{eq} | CO ₂ tempokonstantebepaling (3,1 ± 0,7) M ⁻¹ | [CO ₂] wisseling Figuur 11(c) |
| k_f | (46 ± 8) M ⁻¹ 10 ⁻⁶ s ⁻¹ | Figuur 11(c) |
| k_r | (15 ± 2) × 10 ⁻⁶ s ⁻¹ | Figuur 11(c) |
| K_1 | Ewewigkonstantes 4 × 10 ³ M ⁻¹ | NB: Figuur 11 Figuur 11(b) |
| K_2 | 1 × 10 ³ M ⁻¹ | Figuur 11(a) |
| k_{wg} (TON, TOF) ^a | Bensoësuur reaksie-invloed (28 ± 3) × 10 ⁻⁶ s ⁻¹ (8,0, 0,35) | BenzH pK _a = 4,06 2 mmol TBAI, 0,5 mmol suur |
| k_{wg} (TON, TOF) ^a | (30 ± 4) × 10 ⁻⁶ s ⁻¹ (8,5, 0,37) | 2 mmol TBAI, 1 mmol suur |
| k_{wg} (TON, TOF) ^a | Askorbiensuur reaksie-invloed (25 ± 1) × 10 ⁻⁶ s ⁻¹ (9,2, 0,40) | AscH pK _a = 4,04 2 mmol TBAI, 0,5 mmol suur |
| k_{wg} (TON, TOF) ^a | (29 ± 2) × 10 ⁻⁶ s ⁻¹ (8,9, 0,39) | 2 mmol TBAI, 1 mmol suur |

^a Produkvoorminggetal en Produkvoormingfrekwensie ("Turnover Number (TON)" en "Turnover Frequency (TOF)")

Toepaslike reaksies

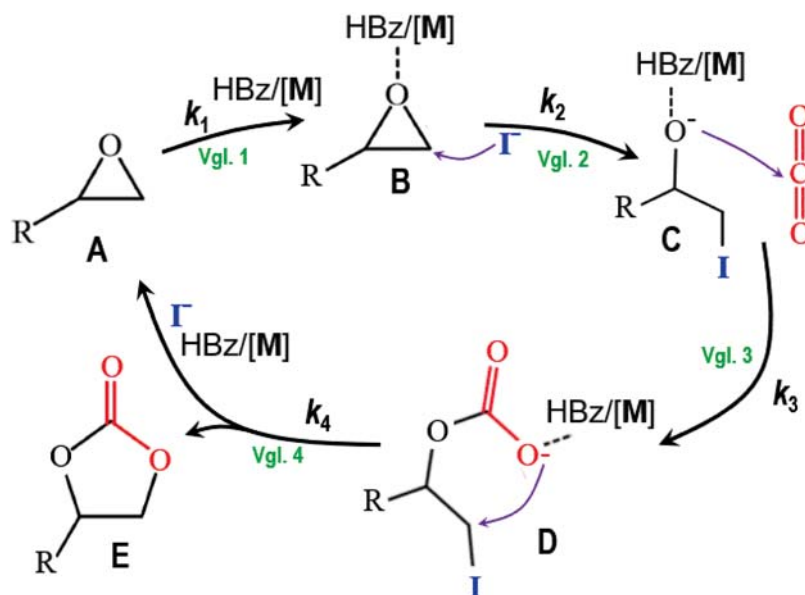
Die gedrag wat in Figuur 11 geïllustreer word, kan in afsonderlike stappe opgedeel word, wat verband hou met die volledige katalitiese siklus, en dit word hier onder geïllustreer. Bogenoemde variasie van die verskillende parameters lewer die voorgestelde reaksieskema van koolstofdioksiedopname deur EPI met TBAI en bensoësuur, en die identifisering van vier afsonderlike stappe (kyk Vgl. 1-4). Let wel: Soos deurgaans hierbo in die teks gebruik, is EPI=epichlorohidien, en in Vgl 1-4 hier onder word die jodiedoon as I aangedui.



- Die eerste stap (Vgl. 1) wat deur k_1 gedefinieer is, word beskou as die interaksie en/of protonering van die epoksied deur die suur.
- Die jodiedoon van die TBAI val vervolgens die epoksiedring (k_2) aan om ringopening moontlik te maak (Vgl. 2).
- Die koolstofatoom van die CO₂ word daarna deur die nukleofiele suurstofatoom van die epoksied (k_3) aangeval, wat gevolg word deur die ringsluiting (Vgl. 3; tbs = tempobepalende stap)
- Die finale stap (Vgl. 4) is die uitsplyting van die produk EPcy (k_4) en gepaardgaande hergenerering van die suur en TBAI.

Katalitiese siklus

Die katalitiese siklus soos afgelei vanuit die resultate wat voorheen aangedui is, word in Skema 2 aangetoon.



Skema 2: Voorgestelde katalitiese siklus vir die vorming van EPcy (E) vanaf EPI (A) in die teenwoordigheid van TBAI, bensoësuur en CO₂. Vir eenvoud word slegs die voorwaartse stappe in die siklus aangedui (kyk ook Vgl. 1-4). Boonop word die bensoësuur eenvoudig aangedui as HBz ([H⁺] in Vgl. 1-4), en die TBAI as [I⁻], met die epoksiedbevattende spesies aangedui as A, B, C en D, en die finale siklokarbonaatprodukt (EPcy) deur E.

Die data (Figuur 11) dui op 'n ewewig wat in intermediêre stappe teenwoordig is, ook afgelei van die KMR-spektra (Figuur S2 en 11(c)), wat impliseer dat daar tussengangerspesies is wat deur 'n verandering in TBAI en bensoësuur beïnvloed word. Al vier die reaksies (Vgl. 1-4), soos in Skema 2 geïllustreer, word dus as potensieël ewewigte geskryf, maar word verfyn soos verder hier onder bespreek. Die feit dat al die reaksies nie volledig plaasvind nie, is 'n duidelike manifestasie van die netto ewewig teenwoordig vir die algehele reaksievolgorde.

Gebaseer op (a) die parameters wat waarneembare effekte op die tempokonstantes vertoon (Figuur 11); (b) dit wat uit literatuur bekend is (Guo et al., 2021); en (c) ander algemene waarnemings, kan die volgende gevolgtrekkings gemaak word vir die katalitiese siklus soos in Skema 2 geïllustreer:

- Daar word aanvaar dat in 'n reeks opeenvolgende reaksies die totale reaksieorde van die gekombineerde proses bepaal word deur alle reaksies wat die tempobepalende stap voorafgaan. Duidelike invloede op beide die (i) Bensoësuur (Figuur 11(b)) en (ii) die TBAI (Figuur 11(a)) word waargeneem, en aangesien dit bekend is dat protonering/deprotonering (Vgl. 1), sowel as nukleofiele haliedaanval op die alfakoolstof van 'n epoksied (Vgl. 2) gewoonlik baie vinnig is (Guo et al., 2021), dui dit daarop dat die daaropvolgende aanval deur die opringepoksied-O-atoom op die C-atoom van die CO₂ (Vgl. 3) heel waarskynlik die tempobepalende stap (tbs) is.
- Aangesien die vormingstempo van die produk (EPcy, E in Skema 2) dieselfde is (binne die geraamde standaardafwykings; kyk byvoorbeeld Figure 6-10) as die verdwyning van die reaktant EPI, kan daar afgelei word dat die regenerasie van die suur en die jodiedoon, met die parallele en gelyktydige vorming van die EPcy, 'n vinnige proses is.

- Die reaksieprofiel van $-d[A]/dt$ en $d[E]/dt$ vs $[I^-]$ of $[suur]$ toon beide tempobepoerende kinetika (vorming van plato's; kyk Figuur 11(a) en (b)); in ooreenstemming met Vgl. 8 en 9, en bevestig potensieel vinnige pre-ewewig, wat met hierdie stappe geassosieer word (Vgl. 2 en 3). Dit is ook duidelik vanuit die KMR-data in Figuur S2. Die ewewigskonstantes gedefinieer deur Vgl. 2 en 3 is onderskeidelik $K_1 \approx 4 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ en $K_2 \approx 1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$. Verder, soos hierbo aangedui, is die feit dat nie een van die onderlinge reaksies volledig plaasvind nie, 'n duidelike manifestasie van die ewewig wat vir die reaksie in die geheel teenwoordig is.
- Die direkte voorafgaande waarneming regverdig dus die aanname dat onder toestande soos in hierdie studie gebruik, die vorming van die geprotoneerde spesie B > 95% is wanneer die $[H^+] \approx 0,7 \text{ mmol}$ (Figuur 11(b)). Die vorming van spesie C, waarin beide die bensoësuur en die jodiedioon 'vasgevang' is, word egter slegs bereik by $[I^-] \approx 2 \text{ mmol}$, wat naby die versadigings-'limiet' van die TBAI is (Figuur 11(a)). Verdere eksperimente is dus op hierdie plato uitgevoer, dit wil sê by $\approx 1-2 \text{ mmol}$.
- Derhalwe is dit interessant om in Figuur 11(c) daarop te let dat by die koolstofdioksiedwisseling, beide die $-d[A]/dt$ en $d[E]/dt$ vs $[CO_2]$ 'n lineêre verwantskap met 'n beduidende afsnit toon. Soos aangedui, word daar aanvaar dat hierdie stap tempobepalend is. Hierdie afsnit suggereer dan (i) 'n parallelle gelyktydige reaksie, óf (ii) 'n omkeerbare reaksie wat verband hou met die intramolekulêre nukleofiele aanval van die peroksied se O-atoom op die koolstofdioksied se C-atoom.
- Soos hierbo aangedui is daar duidelike bewyse dat die volledige sisteem in ewewig is. Indien nie, moes die omskakeling na die EPcy selfs by laer $[I^-]$ naby aan kwantitatief plaasgevind het. Dis egter duidelik nie die geval nie (kyk Figuur 6-10) en dui gevolglik daarop dat die algehele ewewigskonstante (K_{tot}) vir die totale reaksie in die orde van 4 is. Dit impliseer dat die algehele reaksie slegs tot 'n ongeveer 75% voltooiing verloop in die omstandighede wat bestudeer is. Dit is *presies* wat waargeneem word.
- Ten slotte, die geringe invloed van die metaalkatalisatormodelle van die rodium- en palladiumkomplekse was teleurstellend (kyk Figuur 9). Die PGE was egter baie laag as gevolg van oplosbaarheidprobleme wat ondervind is en sal in die toekoms verder ondersoek word. Ten spyte van hierdie negatiewe waarneming, blyk dit dat daar 'n neiging is (hoewel klein, en glad nie oortuigend nie, maar steeds klaarblyklik teenwoordig) dat (i) die Rh-komplekse die aktiwiteit effens verhoog, terwyl (ii) beide die Pd-komplekse die tempo van die katalise effens verlaag.

Afleiding van die tempowet

'n Toepaslike tempowet kan dus afgelei word deur al bogenoemde waarnemings in ag te neem. Slegs vergelykings wat direk relevant is tot die bespreking word hier onder ingesluit (vir volledige lys, sien Aanvullende Inligting).

Indien daar aangeneem word dat die opname van die koolstofdioksied (Vgl. 3) die tempobepalende stap is, met die daaropvolgende ringsluiting en siklokarbonaat se vorming vinnig (EPcy), volg die volgende:

$$\frac{d[E]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt}, \text{ en by tyd } = t: \frac{d[D]}{dt} = k_3[C]_t[CO_2] - k_{-3}[D]_t \quad (5)$$

Die totale konsentrasie van die epoksied (in verskillende vorme, A, B en C), net voor die stap in Vgl. 3 begin, word dan weergegee deur:

$$[EP]_{tot} = [C]_t + [B]_t + [A]_t \quad (6)$$

Vir elkeen van die reaksies in Vgl. 1 en 2 word 'n ewewig aanvaar wat, met insluiting in Vgl. 6, die uitdrukking in Vgl. 7 lewer:

$$[C]_t = \frac{[EP]_{tot}(K_1K_2[H^+][I^-])}{\{1+K_1[H^+]+K_1K_2[H^+][I^-]\}} \quad (7)$$

Die vervanging van Vgl. 7 in Vgl. 5 lewer die oorkoepelende tempowet:

$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_3[EP]_{tot}[CO_2](K_1K_2[H^+][I^-])}{\{1+K_1[H^+]+K_1K_2[H^+][I^-]\}} - k_{-3}[D]_t \quad (8)$$

Drie algemene opmerkings oor die tempowet en die individuele afhanklikheid van reaktante is dus geregverdig. Let daarop dat, na gelang van watter parameter gemodifiseer word, die tweedeorde-tempokonstantes aangedui word deur k'_3 , k''_3 en k'''_3 , wanneer $[I^-]$, $[H^+]$ en $[CO_2]$, onderskeidelik gewissel word:

- Met inagneming van die toestande wat vir hierdie studie gekies is (Figuur 11(b), waar $K_1[H^+] \gg 1$), lewer integrasie van Vgl. 8 die uitdrukking in Vgl. 9 vir die waargenome tempokonstante k_{wg} (gebaseer op die verdwyning van die EPI of vorming van die EPcy en met $k'_3 = k_3K_2$):

$$k_{wg} = \frac{k'_3[CO_2][I^-]}{1+K_2[I^-]} + k_{-3} \quad (9)$$

Vgl. 9 verklaar die waarnemings wat gemaak is soos aangedui in Figuur 11(a), waarin die $[I^-]$ gevarieer is terwyl die $[H^+]$ en $[CO_2]$ konstant gehou is. As die terugwaartse reaksie weglaatbaar is, of as dit nie betroubaar bepaal kan word nie, kan dit nie sinvol in die kleinste kwadraatpassing (Figuur 11(a) en (b)) ingesluit word nie.

- Indien Vgl. 8 dan gemodifiseer word onder 'n ander reeks toestande soos in hierdie studie gebruik is (naamlik by 'n vaste $[TBAI] = 2 \text{ mmol}$ en variërende bensoësuur, 'n parameterstel waar 'n plato bereik is) word Vgl. 10 en 11, die uitdrukking vir die waargenome tempokonstante (in die veronderstelling dat K_2 groot is [= 1150 ± 120] M^{-1} , Figuur 11(b)), verkry:

$$k_{wg} = \frac{k_3[CO_2][I^-]2K_1[H^+]}{1+K_2[I^-]+K_1[H^+]+2K_1[H^+]^2} + k_{-3} \quad (10)$$

Of:

$$k_{wg} = \frac{k'_3[CO_2][I^-]K_1[H^+]}{a+K_1[H^+]} + k_{-3} \quad (11)$$

Dit is duidelik dat Vgl. 11 ook die korrekte gedrag met betrekking tot die byvoeging van die suur as protonskenker in die oorkoepelende proses voorspel (kyk Figuur 11(c), waar k'_3 die tempokonstante geassosieer met die komplekse tempowet soos afgelei in totaal aangedui, met die belangrike afhanklikheid van die koolstofdioksied, katalisator (jodiedanione) en suur).

- Ten slotte, deur die $[CO_2]$ te varieer terwyl die $[I^-]$ en $[H^+]$ op vaste waardes gehou word, maar sodanig dat beide $K_1[H^+] \gg 1$ en $K_2[I^-] \gg 1$, word Vgl. 12 verkry. Dit toon die afhanklikheid van die waargenome tempokonstante ten opsigte van $[CO_2]$ (kyk Figuur 11(c)).

$$k_{wg} = k'''_3[CO_2] + k_{-3} \quad (12)$$

Samevattende kommentaar

Alle toepaslike tempo- en ewewigskonstantes soos verkry uit die uitgebreide eksperimente hierbo beskryf en geïllustreer, word in Tabel 1 en 2 opgesom.

Die tipe epoksied speel 'n deurslaggewende rol (Figuur 1) in die reaksie, wat geïllustreer word deur die beduidende vormings-tempoverskille wat aanvanklik tussen EPI en stireenoksied waargeneem is. Dit dui op laasgenoemde epoksied se moontlike groter bonkigheid (steriese veeleisendheid), wat die reaksie kan inhibeer.

Een waarneming wat duidelik uit Vgl. 10 blyk, met die ooreenstemmende data wat in Figuur 11(c) aangebied word, is die bevestiging van 'n afsnit as terugwaartse stap. Die helling van die lyn word weergegee deur k''_3 en die afsnit deur k_3 .

Soos hierbo aangedui, kon die teenwoordigheid van 'n afsnit egter nie oortuigend bevestig of uitgesluit word deur die data wat aangebied is nie (kyk Figuur 11(a) en (b), onderskeidelik; [H⁺] of [I⁻] gevarieer). Dit sluit faktore in soos die beperkte oplosbaarheid van verskillende reaktante. 'n Bydraende aspek is die feit dat groter as normaal waargenome geraamde standaardafwykings van individuele tempokonstantes teweeggebring is deur beperkte KMR-eksperimente wat vir elke individuele datapunt uitgevoer is. Dit het 'n sinvolle variasie van die toepaslike parameters uitgeskakel.

Ten spyte van hierdie oënskylik negatiewe waarneming, word daar steeds tot die slotsom gekom dat die tempowet soos afgelei (Vgl. 8), 'n *baie goeie voorstelling* is van die gedrag van die komplekse sisteem (gebaseer op die katalitiese siklus (Skema 2) soos voorgestel, met vereenvoudigings soos in Vgl. 9-11 aangegee word). Al die tendense soos in die uitgebreide eksperimente waargeneem is, word deur die tempowet verklaar.

Die veranderende k_{wg} en omsettingskoerse wat waargeneem is vir die verskillende sure wat in Figuur 6 aangetoon word, dui daarop dat die pK_a -waarde nie die enigste parameter is wat die reaksie beïnvloed nie, maar dat ook die Brønsted-suurheid en getal suurprotone ook 'n parameter is. Dit stem ooreen met literatuur (Watt et al., 2021) (Arayachukiat et al., 2017) waar TBAI met askorbiensuur (4 suurprotone, $pK_a = 4,04$ – relatief tot die suurste proton) en 'n askorbiensuurderivaat met 2 suurprotone ($pK_a = 4,06$) gelei het tot 'n EPI-omskakeling van onderskeidelik 70% en 58%. Twee bykomende askorbiensuurderivate met onderskeidelik 1 en 2 suurprotone het egter gelei tot 'n EPI-omsetting van 74% en 80% (beide $pK_a \approx 11,3$ – raming gebaseer op askorbiensuur). Dit illustreer dat die pK_a waarskynlik 'n groter rol speel as die getal suurprotone (Watt et al., 2021) (Arayachukiat et al., 2017). Daar word verder in dieselfde artikel bevestig dat fenol ($pK_a = 9,90$) 'n omskakeling van 87% gelewer het. Dit kan potensieel verantwoordelik wees vir die laer omsettings (Tabel S3, Figuur 6) vir suksien-, wynsteen- en sitroensuur, wat suurprotone het met pK_a -waardes wat laer as dié vir askorbien- en bensoësuur is.

Die verwantskap tussen askorbien- en bensoësuur (0,5 mmol suur) met verskeie TBAI-konsentrasies (Tabel S4 en S5; Figuur 7

en 11), naamlik 1, 2 en 3 mmol, het getoon dat die omsettingsplato vir askorbiensuur vanaf 2 mmol TBAI (89,4% en 89,6%, onderskeidelik) voorkom. Die omskakeling vir bensoësuur was daarenteen by 2 mmol onderskeidelik 71,7% en 76,6% (Figuur 11). Die omgekeerde het geblyk vir die k_{wg} waar dit vir albei sure by > 2 mmol gemanifesteer het (askorbiensuur $(25 \pm 1) \times 10^{-6} s^{-1}$ en $(28 \pm 1) \times 10^{-6} s^{-1}$; en bensoësuur $(28 \pm 3) \times 10^{-6} s^{-1}$ en $(28 \pm 2) \times 10^{-6} s^{-1}$). Dit was interessant dat bensoësuur $((28 \pm 3) \times 10^{-6} s^{-1})$ dus 'n effens groter k_{wg} as askorbiensuur getoon $((25 \pm 1) \times 10^{-6} s^{-1})$ het, maar 'n kleiner omsetting (71,7% teenoor 89,4%, onderskeidelik). Die beste vergelykbare TON vir askorbien- en bensoësuur (0,5 mmol suur) was met 2 mmol TBAI (9,2 en 8,0 onderskeidelik).

Die resultate van die optimering van die suurkonsentrasie (0,5, 1 en 2 mmol) relatief tot 2 mmol TBAI (Tabel S4, S5), het vir bensoësuur 'n *toename* in die omskakeling na EPcy (71,7%, 77,9% en 80,1%, onderskeidelik) en k_{wg} $((28 \pm 3) \times 10^{-6} s^{-1}$, $(30 \pm 4) \times 10^{-6} s^{-1}$ en $(31 \pm 3) \times 10^{-6} s^{-1}$ onderskeidelik) aangedui. Daarenteen het askorbiensuur 'n *afname* in omskakeling getoon (89,4%, 83,9% en 67,3%). Die omskakeling kan daarop dui dat by 'n spesifieke askorbiensuurkonsentrasie van 0,5 mmol (en 2 mmol TBAI) daar 'n ekwivalente getal suurprotone is (vier per askorbiensuur). Wanneer die suurkonsentrasie verhoog word, is daar 'n "oorskot" van protone, wat dan moontlik die reaksie kan inhibeer. Literatuur suggereer dat die getal suurprotone moontlik 'n rol in die reaksie kan speel. Daar is egter geen evaluering van 'n enkele suur met veelvuldige suurprotone en by verskillende konsentrasies relatief tot 'n spesifieke TBAI-konsentrasie uitgevoer nie. (Hill & Roodt, 2018) (Redgard, 2021) (Roodt et al., 2022).

Wanneer die reaksies vir beide sure met [H⁺] = 0,5 mmol met 2 mmol TBAI in verskillende EPI-konsentrasies van ongeveer 22, 35 en 50 mmol (Figuur S14, Tabel 1) uitgevoer is, het die genormaliseerde waardes relatief tot 25 mmol feitlik identiese k_{wg} -waardes getoon. Hierdie k_{wg} -waardes van beide askorbiensuur $[(24 \pm 2) \times 10^{-6} s^{-1}$, $(20 \pm 3) \times 10^{-6} s^{-1}$ en $(22 \pm 2) \times 10^{-6} s^{-1}]$ en bensoësuur $[(26 \pm 4) \times 10^{-6} s^{-1}$, $(24 \pm 4) \times 10^{-6} s^{-1}$ en $(30 \pm 6) \times 10^{-6} s^{-1}]$, onderskeidelik in toenemende volgorde van hul EPI-konsentrasies, was dus basies dieselfde. Dit het bevestig dat die tempokonstantes almal vergelykbaar binne geraamde standaardafwykings was, en het die eersteordeafhanklikheid van die tempokonstantes op [EPI] as reaktant bevestig.

Die tempo-orde van CO₂ is ook as eersteorde bepaal (Figuur 10 en 11(c), Tabel 1), soos geïllustreer met molfraksies van 0,33 (138 mmol), 0,67 (285 mmol) en 1,00 (417 mmol). Dit het onderskeidelik k_{wg} -waardes van $(22 \pm 1) \times 10^{-6} s^{-1}$, $(27 \pm 1) \times 10^{-6} s^{-1}$ en $(35 \pm 3) \times 10^{-6} s^{-1}$ gelewer.

Die effektiëste metaalkatalisators wat geëvalueer is, was die rodiumkomplekse, gevolg deur dié van palladium. Literatuur het getoon dat die ligande DBN, DBU en TMG uitstekende CO₂-vasvangmiddels is, en dit kan moontlik 'n rede wees vir die verbeterde k_{wg} -waardes wat waargeneem is (Redgard, 2019) (Yoshida et al., 2018). Die gebruik van DBU as 'n nukleofiel in soortgelyke epoksiedreaksies met TBAI het geen suuraktiwiteit getoon nie (Guo et al., 2021). Die verlaagde omskakelingskoerse

kan egter toegeskryf word aan die sterk basisiteit van hierdie ligande wat die sure deprotoneer. Die palladiumkomplekse het die swakste gevaar en kan moontlik as gevolg van die koördinering van die jodiedioon met die komplekse óf protonering van die η^3 -allielbinding wees.

Terwyl 'n reaksieskema voorheen in die literatuur voorgestel is, is 'n deeglike ondersoek om die tempowet van die reaksie te ontwikkel nie voorheen gerapporteer nie. (Watt et al., 2021) (Dolai et al., 2020) (Guo et al., 2021). Gegewe dat die reaksie met tipiese atmosferieseomgewing-CO₂-druk in hierdie studie uitgevoer is, is dit te verstane dat die CO₂-vasvanging die tempobepalende stap in die reaksie is.

Indien (i) die aktiveringsenergie van normale substitusieprosesse en (ii) die verhoogde druk en hoër temperature van die literatuur (Pescarmona, 2021) in ag geneem word, is die waardes vir CO₂-vasvanging soos hier gerapporteer, in werklikheid identies daaraan. Daar word egter duidelik deur hierdie studie geïllustreer dat, indien alle relevante parameters noukeurig en sistematies bestudeer word, 'n meer volledige tempowet verkry kan word. Dit maak 'n akkurate beskrywing moontlik, wat meer insiggewende en heel waarskynlik meer betroubare resultate as suiwer produkanalise kan oplewer.

Gevolgtrekkings

Die homogeen gekataliseerde CO₂-vasvanging via sikloaddisie aan epichloorhidrien (EPI) as epoksied, het 'n akkurate en gedetailleerde kineties-meganitiese analise via tydgemonteerde ¹H KMR moontlik gemaak. Eenvoudige eersteordekinetika met betrekking tot [EPI] is waargeneem en het beduidende insig verskaf in die reaksie meganisme wat nie voorheen met soveel diepte uitgevoer is nie.

Verskeie parameters is noukeurig geëvalueer, met inbegrip van 'n reeks sure gebaseer op literatuur (Yingcharoen et al., 2019), met askorbien- en bensoësuur wat as teikenpresteerders geïdentifiseer is. Vervolgens is die tetrabutielammoniumjodied (TBAI) en [EPI] sistematies geoptimaliseer, terwyl die CO₂-konsentrasieveranderinge onder atmosferiese druk ondersoek is.

Die resultate van die ondersoek het gelei tot die suksesvolle daarstel van 'n volledige reaksieskema (beide stoigiometries en katalities) en 'n tempowet met vier definitiewe stappe wat geïdentifiseer is. Dit dui daarop dat die ringopening van die epoksied heel waarskynlik die tempobepalende stap is, wat die

eksperimenteel bevestigde uitdrukking vir die verdwyning van die epoksied en k_{wg} lewer, geassosieer met 'n algehele orde van 4.

Die PGE-komplekse [Rh(COD)(L)Cl] (L = DBN, DBU, TMG) en [Pd(COED)(N,N')]X het teleurstellend slegs geringe aktiwiteit (Rh) of geringe deaktivering (Pd) aangedui. In teenstelling met aanvanklike verwagtinge is die jodiedioon as die hoofkatalisator geïdentifiseer.

Hierdie studie het betekenisvolle insig verskaf ten opsigte van die parameters wat die vorming van siklokarbonate vanaf die CO₂-opname deur 'n epoksied beïnvloed. Daar is egter meer aspekte betrokke wat geëvalueer moet word om die stelsel ten volle te verstaan. 'n Belangrike punt sou die verband tussen die suur en TBAI wees, asook die uitwerking van metaalsentrums, wat aansienlik verbreed moet word.

Dit is verder belangrik dat 'n volledige teoretiese berekeningstudie uitgevoer word om verdere inligting ten opsigte van die verskeidenheid parameters soos in hierdie studie geïdentifiseer is, te verkry. Daar is reeds met voorlopige berekenings begin.

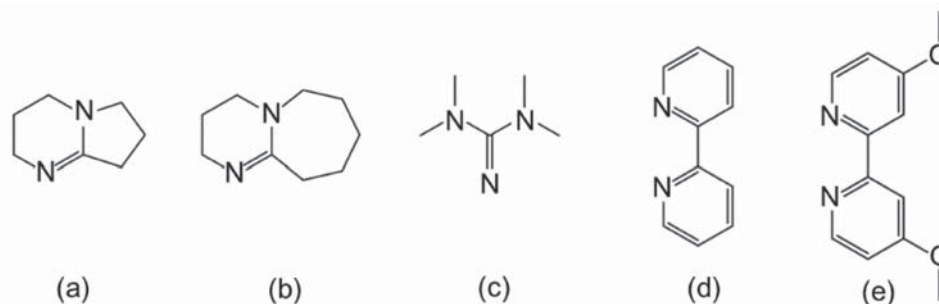
Addisionele evaluering van hierdie sisteem met ander epoksiede sal waarskynlik verdere duidelikheid lewer oor die vereistes van epoksiede as medium om waardetoegevoegde produkte met CO₂ te skep.

Ten spyte van sekere beperkings tydens die eksperimente is die oorkoepelende gevolgtrekking dat die tempowet, soos afgelei en gebaseer op die katalitiese siklus (Skema 2), 'n uitstekende voorstelling van die gedrag van hierdie komplekse sisteem is. Die studie het die beduidende afhanklikheid van die suur-, epoksied- en TBAI-konsentrasies, asook die CO₂-konsentrasie en drukke kineties-meganities bevestig. Dit verduidelik ook kwantitatief waarom die tempowet van die orde 4 is.

Eksperimentele afdeling

Ligande vir metaalkomplekse

Rodiumkomplekse wat gesintetiseer is, is gebruik om die (mede-) katalitiese werkverrigting met epoksiede en CO₂ te evalueer (Redgard, 2019). Die rasionaal van die komplekse was om die invloed wat verskeie N,N'-ligande, byvoorbeeld 2,2'-bipiridien-anoë (Figuur 12), op die struktuur en hul gebruik as katalisators het te evalueer.



Figuur 12: Strukture van die ligande wat vir die rodium- en palladiumkomplekse gebruik is: (a) 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-een (DBN), (b) 1,8-diazabisiklo[5.4.0] undek-7-een (DBU) en (c) 1,1,3,3-tetrametielguanidien (TMG). (d) 2,2'-bipiridien (Bpy), (e) 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridien (DiOMeBpy).

Chemikalieë en instrumentasie

Alle reagense en oplosmiddels wat gebruik is vir die sintese en voorbereiding van die komplekse was van analitiese graad en is van Sigma-Aldrich Suid-Afrika verkry. Dit is sonder verdere suiwering gebruik, tensy anders vermeld. Wanneer watervrye toestande vereis word, is oplosmiddels volgens literatuurprosedures gesuiwer en gedroog (Armarego, 2017). Geselekteerde komplekse wat gesintetiseer is, is verder deur elementanalises van Atlantic Microlab, Inc., Norcross, Georgia, VSA, bevestig. Die infrarooi spektra van die komplekse is verkry m.b.v. die ATR-tegniek op 'n Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR-spektrometer wat met 'n laserskandering van 4 000-400 cm⁻¹ gedoen en word in cm⁻¹ gerapporteer. Die ¹H- en ¹³C-KMR-spektra is op 'n 600 MHz Bruker Avance II 600- (¹H: 600 MHz, ¹³C: 151 MHz) spektrometer opgeneem en die chemiese verskuiwings (δ, gerapporteer in dele per miljoen (dpm) was relatief tot tetrametielsilaan (TMS). Die ¹H- en ¹³C-spektra is intern gekalibreer met ooreenstemmende gedeutereerde oplosmiddels (C₆D₆: 7,14 dpm, 127,7 dpm; (CD₃)₂CO: 2,06 dpm, 29,00 dpm en CDCl₃: 7,28 dpm, 77 dpm, onderskeidelik).

Die epoksiede is aangekoop vanaf Sigma-Aldrich Suid-Afrika en is gebruik soos ontvang. Tipiese ¹H-data is soos volg (kyk Figuur 1 vir numerering van die protone):

Epichloorhidrien (EPI). ¹H KMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 3,56-3,51 (m, 1H), 3,40-3,35 (m, 1H), 3,12-3,07 (m, 1H), 2,77-2,73 (m, 1H), 2,58-2,53 m, 1H).

Siklokarbonaat (EPcy). ¹H KMR (CDCl₃, 600 MHz): δ 5,05-5,00 (m, 1H), 4,6-4,53 (m, 1H) 4,36-4,31 (m, 1H), 3,82-3,77 (m, 1H), 3,74-3,69 (m, 1H).

Sintetiese prosedures

Die sinteseprosedures wat hier onder bespreek word, handel met die vorming van die voorloper-komplekse, wat nodig was vir die reaksie om die gewenste Pt- en Pd-komplekse te vorm. Dit is gevolg deur die sintese van onderskeidelik die rodium- en palladiumkomplekse. Die strukture van die vyf komplekse [Rh(COD)(DBN)Cl] (**DBN**), [Rh(COD)(TMG)Cl] (**TMG**) [Rh(COD)(DBU)Cl] (**DBU**), [Pd(COED)(DiOMeBpy)]BF₄ (**Pd-1**), en [Pd(COED)(Bpy)]SbF₆ (**Pd-2**) is voorheen gerapporteer en as toepaslik gekarakteriseer (Redgard, 2021) (Roodt, Venter, & Redgard, 2022).

Voorloper-Pd(COD)-komplekse

Die bereiding en karakterisering van die voorloperkomplekse ([M(COD)Cl₂] (Enders, et al., 2014) (Štěpnička & Císařová, 1996)

en [M(COD)(Me)Cl] (Dekker, et al., 1992) (M = Pd)) is op literatuurprosedures gebaseer. Karakterisering deur ¹H en ¹³C KMR stem ooreen met die literatuur en was dus voldoende om te verseker dat korrekte en suiwer verbindings verkry is.

[Pd(COD)Cl₂]. [PdCl₂] (2 g, 11,28 mmol) is opgelos in warm gekonsentreerde HCl (6 ml, 10 M) en vir 15 minute geroer. Die oplossing is daarna toegelaat om tot kamertemperatuur af te koel, met etanol (150 ml) verdun en gefiltreer. 'n Oormaat 1,5-siklooktadien (COD) (2,8 ml, 23 mmol) is by die filtraat gevoeg en vir 15 minute vinnig geroer. Die oplossing is daarna gefiltreer en die neerslag is met diëtleter (100 ml) gewas. Die produk was 'n geel poeier (2,97 g, 92%). ¹H KMR (CDCl₃, 600 MHz): d 6,38-6,29 (m, 4H), 3,00-2,88 (m, 4H), 2,65-2,52 (m, 4H). ¹³C KMR (CDCl₃, 151 MHz): d 116,7, 31,0.

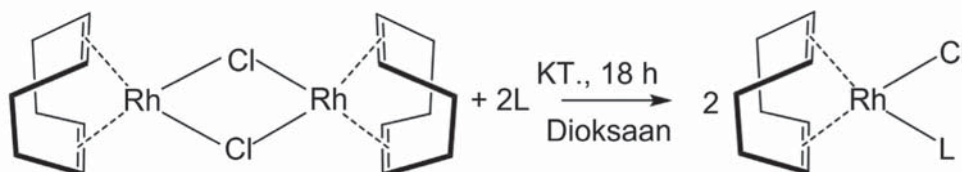
[Pd(COD)(Me)Cl]. [Pd(COD)Cl₂] (280 mg, 1 mmol) is by 'n mengsel van DCM/Metanol (1:1, 20 ml) gevoeg, gevolg deur 1,2 ekw. tetrametieltin (170 μl, 1,2 mmol). Die reaksiemengsel is daarna vir 24 uur by kamertemperatuur geroer. Die oplossing is daarna gedroog en met diëtleter (50 ml) gewas. Die produk was 'n grys-wit poeier (230 mg, 88%). Herkristallasiesopogings was nie suksesvol nie. Analise bereken vir PdC₁₁H₂₁Cl (%): C, 44,76; H, 7,17, Gevind: C, 38,73; H, 5,66, ¹H KMR (Asetoon-d₆, 600 MHz): d 5,83-5,75 (m, 2H), 5,26-5,18 (m, 2H), 2,73-2,62 (m, 4H), 2,58-2,43 (m, 4H), 1,01 (s, 3H), ¹³C KMR (Asetoon-d₆, 151 MHz): d 123,8, 101,6, 30,8, 27,3, 9,41.

Sintese van die [Rh(COD)(L)Cl]-komplekse

Die sinteseprosedure (Skema 3) van die rodium(I)-komplekse was almal identies vir die koördinerings van onderskeidelik DBN, DBU en TMG (kyk Figuur 12 vir strukture en name) (Flörke et al., 1992). [(Rh(COD)₂Cl₂)] (0,20 mmol) is in dioksaan (15 ml) opgelos en die toepaslike basis (2 ekw.) is bygevoeg. Dit is daarna vir 18 uur aaneen by kamertemperatuur geroer en gedroog om 'n poeier te lewer.

[Rh(COD)(DBN)Cl] (DBN). 1,5-diazabisiklo[4.3.0]non-5-een, DBN, (50 μl, 0,40 mmol) is by 'n dioksaanoplossing gevoeg wat [Rh(COD)₂Cl₂] (100 mg, 0,20 mmol) bevat het. Dit het die [Rh(COD)(DBN)Cl]-kompleks (110 mg, 77%) gelewer. IR (cm⁻¹): ν(C=N) = 1650. ¹H KMR (C₆D₆, 600 MHz): d 4,95 (s, 2H), 3,54 (s, 2H), 3,24-3,14 (br, 2H), 3,04-2,88 (br, 2H), 2,37 (t, 2H), 2,36-2,28 (br, 4H), 2,23 (t, 2H), 1,64 (d, 4H), 1,27-1,21 (m, 2H), 1,21-1,16 (m, 2H), ¹³C KMR (C₆D₆, 151 MHz): d 162,3, 82,7 (d), 72,8 (d), 51,4, 45,7, 41,8, 33,2, 31,7, 30,5, 20,6, 18,9.

[Rh(COD)(TMG)Cl] (TMG). 1,1,3,3-tetrametielguanidien, TMG, (50 μl, 0,40 mmol) is by 'n dioksaanoplossing gevoeg wat [Rh(COD)₂Cl₂] (100 mg, 0,20 mmol) bevat het. Dit het die



Skema 3: Die algemene reaksieskema vir die sintese van verskillende [Rh(COD)(L)Cl] komplekse (L = DBN, DBU en TMG). Kyk Figuur 12 vir strukture en name van L.

[Rh(COD)(TMG)Cl] kompleks gelewer (130 mg, 86%). IR (cm⁻¹): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1567, 1527$. ¹H KMR (C₆D₆, 600 MHz): d 4,87 (s, 2H), 3,60 (s, 2H), 3,14-2,66 (br, 6H), 2,38-2,29 (br, 4H), 2,25-1,80 (br, 6H), 1,63 (d, 4H), ¹³C KMR (C₆D₆, 151 MHz): d 170,6, 80,8 (d), 73,4 (d), 40,839,3, 38,537,3, 31,5, 30,7.

[Rh(COD)(DBU)Cl] (DBU). 1,8-diazabisiklo[5.4.0]undek-7-*een*, DBU, (60 μ l, 0.40 mmol) is by 'n dioksaanoplossing gevoeg wat [Rh(COD)₂Cl₂] (100 mg, 0,20 mmol) bevat het. Dit het die [Rh(COD)(DBU)Cl]-kompleks (150 mg, 90%) gelewer. IR (cm⁻¹): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1606$. ¹H KMR (C₆D₆, 600 MHz): d 4,98 (s, 1H), 4,89 (s, 1H), 3,64 (s, 1H), 3,57 (s, 1H), 3,51 (s, 1H), 3,43 (s, 1H), 3,11 (s, 1H), 2,96 (s, 1H), 2,48-2,22 (m, 8H), 1,94 (s, 1H), 1,67 (s, 2H), 1,59 (s, 2H), 1,53 (s, 1H), 1,46 (s, 1H), 1,27 (s, 1H), 1,27 (s, 1H), 1,15 (s, 2H), 0,95 (s, 1H), 0,92 (s, 1H), ¹³C KMR (C₆D₆, 151 MHz): d 163,0, 82,6 (d), 81,6 (d), 73,1 (d), 72,9 (d), 52,5, 46,9, 46,8, 39,0, 31,9, 31,3, 30,7, 30,4, 29,0, 27,3, 25,0, 22,0.

Sintese van [Pd(COED)(N,N')]X komplekse

Die sinteseprosedure (Skema 4) van die palladium(II) komplekse was identies vir die koördinering van Bpy en DiOMeBpy (kyk Figuur 12 vir strukture en name) met die onderskeie teenione. (Bianca et al., 2002) (Armarego, 2017).

[Pd(COD)(Me)Cl] (0.377 mmol) is opgelos in 20 ml droë THF, gevolg deur byvoeging van Ag[SbF₆] (0.377 mmol), en vir 30 minute geroer. Die oplossing is gefiltreer en 1 ekwivalent van die ooreenstemmende N,N'-ligand (Bpy, DiOMeBpy en DiⁱBuBpy) is by die filtraat gevoeg. Elke reaksiemengsel is vir 'n verdere 28 uur by kamertemperatuur geroer. Die oplossings is daarna gedroog, in DCM opgelos, gefiltreer en gelaat om te herkristalliseer. Vir die reaksie met Ag[BF₄] is asetoon as oplosmiddel gebruik.

[Pd(COED)(DiOMeBpy)]BF₄ (Pd-1). 4,4'-dimetoksi-2,2'-bipiridien, DiOMeBpy (80 mg, 0,38 mmol) is by die filtraat van [Pd(COD)(Me)Cl] (100 mg, 0,38 mmol) en Ag[BF₄] gevoeg (70 mg, 0,38 mmol), opgelos in droë THF om [Pd(COED)(DiOMeBpy)]BF₄ (170 mg, 84%) te lewer. Kristalle geskik vir SC-XRD-analise is verkry. IR (cm⁻¹): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1613$. ¹H KMR (Asetoon-d₆, 600 MHz): d 8,96 (d, 2H, J = 6,3 Hz), 8,21 (d, 2H, J = 2,6 Hz), 7,36 (dd, 2H, J = 6,3, 2,6 Hz), 5,91 (t, 1H, J = 8,1 Hz), 5,08 (q, 2H), 4,16 (s, 6H), 2,63-2,56 (m, 2H), 2,34-2,25 (m, 2H), 1,71-1,64 (m, 2H), 1,31-1,25 (m, 3H), 0,91 (d, 3H, J = 6,7 Hz), ¹³C KMR (Asetoon-d₆, 151 MHz): d 168,7, 155,4, 154,4, 113,1, 111,4, 110,0, 76,5, 56,5, 33,9, 29,6, 27,8, 21,4.

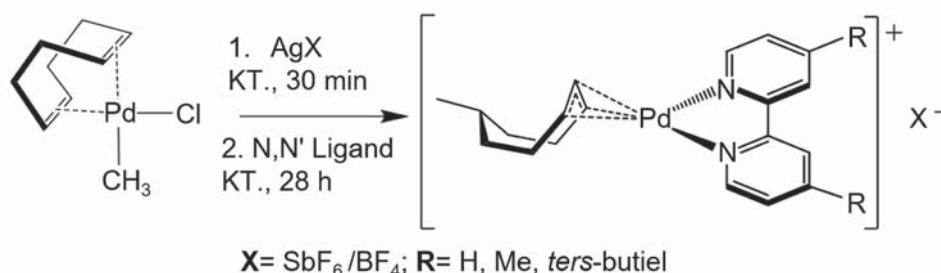
[Pd(COED)(Bpy)]SbF₆ (Pd-2). 2,2'-bipiridien, Bpy, (60 mg, 0,38 mmol) is by die filtraat van [Pd(COD)(Me)Cl] (100 mg, 0,38 mmol) en Ag[SbF₆] (130 mg, 0,38 mmol) gevoeg en in droë THF opgelos om [Pd(COED)(Bpy)]SbF₆ (150 mg, 65%) te lewer. Kristalle geskik vir SC-XRD-analise is verkry. Analise: Bereken vir PdC₂₁H₂₉N₂F₆Sb (%): C, 38,71; H, 4,49; N, 4,30. Gevind: C, 39,17; H, 4,34; N, 4,39. IR (cm⁻¹): $\nu(\text{C}=\text{N}) = 1599$. ¹H KMR (Asetoon-d₆, 600 MHz): d 9,21-9,17 (m, 2H), 8,70 (d, 2H, J = 8,1 Hz), 8,40 (td, 2H, J = 7,9, 1,7 Hz), 7,88-7,84 (m, 2H), 5,99 (t, 1H, J = 8,2 Hz), 5,18 (q, 2H), 2,67-2,60 (m, 2H), 2,38-2,28 (m, 2H), 1,72-1,64 (m, 2H), 1,33-1,24 (m, 3H), 0,91 (d, 3H, J = 8,1 Hz). ¹³C KMR (Asetoon-d₆, 151 MHz): d 154,7, 154,3, 140,9, 128,0, 123,5, 112,3, 77,5, 33,8, 29,6, 27,8, 21,3.

Eksperimente om koolstofdioksied vas te vang

Al die reagense (analitiese graad) is van Sigma-Aldrich Suid-Afrika verkry en sonder verdere suiwering gebruik. Die ¹H KMR-kinetika is met 'n Bruker Avance II 600 (600MHz) spektrometer uitgevoer. Die chemiese verskuiwings (δ) word relatief tot tetrametielilaan (TMS) aangegee en in dpm gerapporteer. Al die ¹H KMR-spektra is in gedeutereerde chloroform by kamertemperatuur opgeneem en intern met behulp van die oorblywende protone van die gedeutereerde oplosmiddel gekalibreer (CDCl₃: 7,29 dpm). Die integrering en illustrasies van die ¹H KMR-kinetikaspektra is met Bruker TopSpin gedoen (Bruker, 2021). OriginPro (OriginLab, 2021) is vir datapassing en illustrasies gebruik.

Die vorming van die EPcy vanaf EPI en CO₂ is vir 23 uur met 'n ballonopstelling en oplosmiddelvry by kamertemperatuur uitgevoer. Die reaksietoestande is geëvalueer en geoptimaliseer soos hierbo gerapporteer, op literatuurprosedure gebaseer (Dolai et al, 2020). Dit is op [EPI] = 22 mmol, [TBAI] = 2 mmol, [Benzoëisuur] = 1 mmol, [CO₂] = 1 atm (TBAI = tetrabutielammoniumjodied) vasgestel. Die opbrengs is m.b.v. ¹H KMR-spektroskopie relatief tot die metielprotone van TBAI bepaal, soos in Figuur 2 aangedui en in Tabel 1 gerapporteer. Die eksperimentele prosedure en die protokol om die ¹H KMR-spektra op te neem was konsekwent vir alle data wat in hierdie manuskrip gerapporteer is.

Vir die kinetiese eksperimentele prosedure is 'n 100 μ l-monster van die reaksiemengsel op die gekose tydsintervalle geneem en in gedeutereerde chloroform (500 μ l) opgelos. Vier reaksies is in duplikaat en gelyktydig uitgevoer. Die ¹H KMR-spektra is op 0, 1, 5, 10, 15 en 23 uur opgeneem. Die protonpieke van die reaktant en produk is gekalibreer met betrekking tot die metielprotone



Skema 4: Die algemene reaksieskema vir die sintese van verskillende [Pd(COED)(N,N')]X komplekse (X = SbF₆ / BF₄). COED = η^{3-6} -metielsiklookt-2-*een*-1-*ied*.

van TBAI. Verteenwoordigende ¹H-KMR-spektra word in Figuur 2 en 3 geïllustreer om onderskeidelik die vorming van EPcy en die EPI-verbruik te bepaal. Die TBAI bevat vier ekwivalente metielgroepe (12 metielprotone), en beide die produk en reaktant het waarneembare protonpieke wat elk vir een ekwivalent geïntegreer. Gevolglik kan die totale hoeveelheid (mmol) van die produk en reaktant wat op 'n bepaalde tydstep teenwoordig is met behulp van KMR-analise daarteen gekalibreer word. Die pieke wat gebruik is om die reaksie te monitor, is gekies omrede dit die mees geïsoleerde is en dus akkuraat geïntegreer kon word. Daarbenewens verteenwoordig die spektra in Figuur 2-3 die reaktant en gesuiwerde produk om die ¹H-KMR-spektra, wat gebruik is om die kinetika te bestudeer en die produk vorming te bevestig. Figuur 2(d) toon die teenwoordigheid van TBAI en die produk, wat ooreenstem met die gesuiwerde produk (Figuur 2(b)).

Vir die ballonopstelling wat omgewingsdruk verseker, dit wil sê benaderd 1 atm (kyk ook Figuur S16), is poliëtileenballonne eerder as lateksballonne gebruik (verlies aan CO₂ uit lateks was ongeveer 10 keer vinniger as dié van poliëtileen). Die vermindering van die CO₂-ge vulde ballonne oor die reaksie-tydperk word in Tabel S15 en Figuur S16 met twee reaksie-opstellings geïllustreer. Ten einde die hoeveelheid (mmol) CO₂ teenwoordig in die ballonne te bepaal is die omtrek van die gevulde ballonne akkuraat gemeet en die volume bepaal. Die verlies van CO₂ oor die reaksie tyd toon dat daar steeds 'n beduidende hoeveelheid CO₂ uit die stelsel ontsnap, ten spyte van maatreëls wat getref is deur die ballon met kleeflint en parafilm te seël. Nietemin maak die konstante druk voorsiening vir vereenvoudigde reaksietoestande en beklemtoon die doeltreffendheid van die reaksies. Die behoeftes vir energie- en/of koste-intensiewe toerusting is dikwels 'n beperkende faktor vir industriële toepassing en was dus onnodig.

Hantering van kinetiese data

'n Gewysigde eksponensiële vorm van die Beer-Lambert-wet is gebruik om die pseudo-eersteorde-tempokostante (k_{wg}) ten opsigte van tydgemoniteerde KMR-data soos uit die seinintegrale verkry te bepaal (Vgl. 13) (Purcell et al., 1989) (Leipoldt et al., 1983) (Smit et al., 1993) (Van der Westhuizen et al., 2010). Dit het die kleinste kwadraatpassing van die ingesamelde data behels om k_{wg} te lewer. Die reaksievordering wat in die huidige studie beskryf word, is geëvalueer deur die reaktantverval en produk vorming (in mmol) deur middel van die gekalibreerde ¹H-KMR-seine (tydgemoniteer) van beide hierdie prosesse te meet.

$$B_t = B_{\infty} - (B_{\infty} - B_0)e^{-k_{wg}t} \quad (13)$$

Hier verteenwoordig B_t en B_{∞} die KMR-seinintegrale ná onderskeidelik tyd t (ure/minute/sekondes) en oneindige tyd, met B_0 wat op daardie tydstep bereik is. Dit is direk eweredig aan die konsentrasies van die reaktante en produktentiteite (byvoorbeeld mmol) gedurende die proses en wanneer die reaksie vir praktiese doeleindes volledig verloop het.

Hiermee kan bevestig word of die proses eersteorde is. Dit word gedoen deur die waargenome waardes van die meetbare

entiteit (absorbansie, KMR-piekhoogte, IR-piekintensiteit, ens.) wat die reaksievordering definieer deur 'n kleinste kwadraatpassing in Vgl. 13 te stel en met die berekende waardes te vergelyk. Wanneer daar egter nie baie datapunte van die proses beskikbaar is nie, is dit soms voordelig om ook die natuurlike logaritmiëse vorm van Vgl. 13, soos aangedui in Vgl. 14, te evalueer. Die verkryging van 'n liniëre verwantskap (kyk Figuur 4(a)) word as 'n goeie bevestiging van die eersteordegedrag beskou wat met so 'n proses verbind word. Die helling van die lyn verteenwoordig dan die pseudo-eersteorde-tempokostante k_{wg} .

$$\ln[B]_t = -k_{wg}t + \ln[B]_0 \quad (14)$$

In Vgl. 14 verteenwoordig $[B]_0$ en $[B]_t$ die konsentrasie-ekwivalent (of meetbare entiteit van reaktant R, direk eweredig aan die konsentrasie daarvan) onderskeidelik op tyd nul en tyd t . Dit lewer dan die pseudo-eersteorde-tempokostante (k_{wg}) onder ewewigstoestande en indien by verskillende bydraende reaktant konsentrasies (R_1, R_2). Indien $[R_1] \gg [R_2]$ is, toon dit dikwels die liniëre verwantskap soos deur Vgl. 15 voorgestel word.

$$k_{wg} = k_f[R_1] + k_r \quad (15)$$

Die helling (k_f) en die y-afsnit (k_r) van die waargenome grafiek soos deur Vgl. 15 gedefinieer, lewer tipies die voorwaartse (tweedeorde-, k_f -) en terugwaartse (eersteorde-, k_r -) tempokostantes. Die kinetiese ewewigskonstante kan dan deur Vgl. 16 verkry word.

$$K_{eq} = \frac{k_f}{k_r} \quad (16)$$

Die ewewigskonstante K_{eq} (wanneer dit relatief klein is) kan ook onder gunstige toestande vanaf 'n kleinste kwadraatpassing van die eersteorde-tempokostante (k_{wg}) teenoor reaktant- (R-) konsentrasies (Vgl. 17) verkry word. Dit gebeur tipies wanneer 'n vinnige ewewigsreaksie 'n tempobepalende stap (k_1) (byvoorbeeld Vgl. 2 en 3) voorafgaan.

$$k_{wg} = \frac{k_1 K_{eq}[R]}{1 + K_{eq}[R]} \quad (17)$$

Aanvullende inligting

Ondersteunende inligting is van die outeurs verkrygbaar. Vir toepaslike literatuur wat daarin vervat is, kyk ook Guil-López et al., 2019, Büttner et al., 2017, Lamb, 2019, Dolai et al., 2020, Guo et al., 2021, Martin et al., 2015 en Pescarmona & Tahermehr, 2021.

Erkennings

Finansiële bystand van die Universiteit van die Vrystaat en die Universiteit van Zürich (Switserland) word met dank erken. Die Suid-Afrikaanse Nasionale Navorsingstigting (SANNS) (AR: UID: 107802), die Switserse Nasionale Wetenskapstigting (SNF-projek IZLSZ2_149029/1), die Mededingende Program vir Gegradeerde Navorsers van die SANNS (AR: UID 111698), asook van die Mededingende Program vir Ongegradeerde Navorsers van die SANNS (J.A.V.: 116302) word vir finansiële ondersteuning bedank. Dank en erkenning veral ook aan die Suid-Afrikaanse Akademie vir Wetenskap en Kuns vir die M.T. Steyn-prys (2023) aan A.R., wat hom in staat gestel het om die projek te voltooi (SA-Akademie- vir-Wetenskap-en-Kuns, 2023). SASOL, dr Gerdus

Kemp en PETLABS (Projek no: WD 99139), word ook vir finansiële ondersteuning bedank. Menings, bevindings, gevolgtrekkings en/of aanbevelings wat in hierdie artikel uitgespreek word, is slegs dié van die skrywers en weerspieël nie noodwendig die sienings van die SANNES nie.

Skrywerbydraeverklaring

Konseptualisering, A.R.; metodologie, A.R. en J.A.V.; sagteware, A.R.; validasie, S.R. A.R. en J.A.V.; formele eksperimente, S.R.; ondersoek, S.R.; hulpbronne, A.R. en J.A.V.; datakurasie, S.R. en A.R.; skryf; oorspronklike konsepvoorbereiding, S.R. en A.R.; skryf; resensie en redigering, A.R. en J.A.V.; toesig, J.A.V. en A.R.; projekadministrasie, J.A.V. en A.R.; befondsingsverkryging, J.A.V. en A.R. Alle skrywers het die gepubliseerde weergawe van die manuskrip gelees en daartoe ingestem.

Opgedra aan Prof. Roger Alberto (Universiteit van Zürich) met sy afrede.

Bibliografie

- Advani, A., Prinz, D., Smurra, A., et al., 2021, What is the case for carbon taxes in developing countries? *IFS*. <https://doi.org/10.1920/co.ifs.2024.0383>. Accessed 11/15/2021
- Alder, C., Hayler, J., Henderson, R., et al., 2016, Updating and further expanding GSK's solvent sustainability guide, *Green Chem* 13, 3879-3890. <https://doi.org/10.1039/C6GC00611F>.
- Arayachukiat, S., Kongtes, C., Barthel, A., et al., 2017, Ascorbic acid as a bifunctional hydrogen bond donor for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ under ambient conditions, *ACS Sustainable Chem Eng* 5, 6392-6397. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01650>
- Aresta, M., van Eldik, R., 2014, (Eds) *Advances in Inorganic Chemistry, CO₂ Chemistry* (1st Edition ed.), *Academic Press: London*.
- Armarego, W., 2017, Chapter 3 - Purification of Organic Chemicals, *Purification of laboratory chemicals (Eighth Edition)* 95-634. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805457-4.50003-3>.
- Bar-Even, A., Noor, E., Lewis, N., et al., 2010, Design and analysis of synthetic carbon fixation pathways, *Proc Natl Acad Sci USA* 8889-8894. <https://doi.org/10.1073/pnas.0907176107>.
- Bello Forero, J., Hernández Muñoz, J., Jones Junior, J., et al., 2016, Propylene carbonate in organic synthesis: Exploring its potential as a green solvent, *Curr Org Synth* 13(6), 834-46. <https://doi.org/10.2174/1570179413999160211094705>.
- Berardi, S., Drouet, S., Francàs, L., Gimbert-Suriñach, C., Guttentag, M., Richmond, C., ... Llobet, A. (2014). Molecular artificial photosynthesis. *Chem. Soc. Rev.*, 7501-7519. <https://doi.org/10.1039/C3CS60405E>
- Berh, A., Naendrup, F., Obst, D., 2002, Platinum-catalysed hydrosilylation of unsaturated fatty acid esters, *Adv Synth Catal* 344(10), 1142-5. [https://doi.org/10.1002/1615-4169\(200212\)344:10<1142::AID-ADSC1142>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1615-4169(200212)344:10<1142::AID-ADSC1142>3.0.CO;2-P)
- Bianca, F.B., Dolmella, A., Antonaroli, S., et al., 2002, Five-coordinate complexes of palladium(II) and platinum(II) with α -diimine and 1,5-cyclooctadiene ligands, *J Chem Soc Dalton Trans* 2, 212-217. <https://doi.org/10.1039/b106247f>.
- Blunden, J., Boyer, T., 2021, State of the climate in 2020, *Bull Am Meteorol Soc* 102(8), S1-S475. <https://doi.org/10.1175/2021BAMSStateoftheClimate.1>
- Bruker, 2021, TopSpin: Version 4.1.3, Bruker Inc.: Madison, Wisconsin, USA, 2021. Madison, Wisconsin, USA: Bruker.
- Büttner, H., Steinbauer, J., Wulf, C., et al., 2017, Organocatalyzed synthesis of oleochemical carbonates from CO₂ and renewables, *ChemSusChem* 10(6), 1076-1070. <https://doi.org/10.1002/cssc.201601163>.
- Cauwenbergh, R., Goyal, V., Maiti, R., et al., 2022, Challenges and recent advancements in the transformation of CO₂ into carboxylic acids: straightforward assembly with homogeneous 3d metals, *Chem Soc Rev* 51(22), 9371-423. <https://doi.org/10.1039/D1CS00921D>.
- ClimateActionTracker, 2021, Net zero targets, Available from: <https://climateactiontracker.org/methodology/net-zero-targets/>. Accessed 11/15/2021.
- De Bruin, B., Boerakker, M.B., Donners, J., et al., 1999, Selective oxidation of [Rh(cod)]⁺ by H₂O₂ and O₂, *Chem Eur J* 5(10), 2921-36. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19991001\)5:10<2921::AID-CHEM2921>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19991001)5:10<2921::AID-CHEM2921>3.0.CO;2-1).
- Dekker, G., Buijs, A., Elsevier, C., et al., 1992, New neutral and ionic methyl and chloro palladium and platinum complexes containing hemilabile phosphorus-nitrogen ligands. Study of the insertion of carbon monoxide into the metal-methyl bond, *Organometallics* 11(5), 1937-48. <https://doi.org/10.1021/om00041a028>.
- Dolai, M., Saha, U., Biswas, S., et al., 2020, DNA intercalative trinuclear Cu(II) complex with new trans axial nitrate ligation as an efficient catalyst for atmospheric CO₂ fixation to epoxides, *Cryst Eng Comm* 48, 8374-86. <https://doi.org/10.1039/D0CE01152E>.
- Earth.Org., 2021, What countries have a carbon tax? Available from: <https://earth.org/what-countries-have-a-carbon-tax/>. Accessed 11/15/2021.
- Enders, M., Görling, G., Braun, A., et al., 2014, Cytotoxicity and NMR studies of platinum complexes with cyclooctadiene ligands, *Organometallics* 33(15), 4027-34. <https://doi.org/10.1021/om500540x>.
- Fawzy, S., Osman, A., Doran, J., et al., 2020, Strategies for mitigation of climate change: a review, *Environ Chem Lett* 18, 2069-94. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01059-w>.
- Flörke, U., Ortmann, U., Haupt, H., 1992, Rhodium(I)-cyclo-octadiene (cod) complexes with the N-donor ligands 1,8-di-azabi-cyclo[5.4.0]undec-7-ene (dbu) and 1,5-di-azabi-cyclo[4.3.0]non-5-ene (dbn), *Acta Cryst* 48, 1663-5. <https://doi.org/10.1107/S0108270191015111>.
- Guil-López, R., Mota, N., Llorente, J., et al., 2019, Methanol synthesis from CO₂: A review of the latest developments in heterogeneous catalysis, *Materials* 12(23), 3902. <https://doi.org/10.3390/ma12233902>.
- Guo, L., Lamb, K., North, M., 2021, Recent developments in organocatalysed transformations of epoxides and carbon dioxide into cyclic carbonates, *Green Chem* 23(1), 77-118. <https://doi.org/10.1039/D0GC03465G>.
- Heldebrant, D., Jessop, P., Thomas, C., et al., 2005, The reaction of 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) with carbon dioxide, *J Org Chem* 70(13), 5335-8. <https://doi.org/10.1021/jo0503759>.
- Hill, T., 2011, PhD Thesis Diolefin Complexes of Transition Metals as "Venus Fly-Trap" Templates. Bloemfontein, South Africa: University of the Free State.
- Hill, T., Roodt, A., 2018, Solid-state and computational study of "Venus fly-trap" geometric parameters for 1,5-Cyclooctadiene in Pd(II) and Pt(II) β -Enaminonato complexes, *Z Anorg Allg Chem* 644(14), 763-774. <https://doi.org/10.1002/zaac.201800097>.
- Hill, T., Roodt, A., Steyl, S., 2013, Probing the 'Venus fly-trap' parameters of cyclo-octadiene in selected beta-diketonato complexes of platinum(II) and the nickel-triad from a spectroscopic, X-ray crystallographic and DFT study, *Polyhedron* 50(1), 82-9. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2012.10.043>.
- Jessop, P., 2011, Searching for green solvents, *Green Chem* 6, 1391-8. <https://doi.org/10.1039/c0gc00797h>.
- Ren, M., Jiang, L., Jones, T., Zou, F. (2022). Catalytic Hydrogenation of CO₂ to Methanol: A Review. *Catalysts*, 12, 403. <https://doi.org/10.3390/catal12040403>.
- Khoshro, H., Zare, H., Namazian, M., et al., 2013, Synthesis of cyclic carbonates through cycloaddition of electrocatalytic activated CO₂ to epoxides under mild conditions, *Electrochim Acta* 113, 263-8. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.09.080>.
- Kim, Y., Tanaka, K., Matsuoka, S., 2020, Environmental and economic effectiveness of the Kyoto Protocol, *Plos ONE* e0236299. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0236299>.
- Klein, A., Lepski, R., 2009, 2,2'-Bipyridine as both bridging and terminal ligand in the binuclear palladium complex $[(\mu-\eta^1, \eta^1\text{-bpy})\{\text{Pd}(\text{Me})(\text{bpy})\}_2](\text{SbF}_6)_2$ - Structure and spectroscopic properties, *Z Anorg Allg Chem* 635(6-7), 878-84. <https://doi.org/10.1002/zaac.200801398>.
- Klein, A., Klinkhammer, K., Scheiring, T., 1999, Cyclooctadienemethylplatinum complexes: synthesis, reactivity, molecular structure and spectroscopic properties of the organometallic hydroxoplatinum(II) complex $[(\text{COD})\text{Pt}(\text{Me})(\text{OH})]$, *J Organomet Chem* 592(1), 128-135. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(99\)00500-8](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(99)00500-8).
- Klein, A., Neugebauer, M., Krest, A., et al., 2015, Five coordinate platinum(II) in $[\text{Pt}(\text{bpy})(\text{cod})(\text{Me})][\text{SbF}_6]$: A structural and spectroscopic study, *Inorganics*, 3(2), 118-38. <https://doi.org/10.3390/inorganics3020118>.
- Krieg, B., Taghavi, S., Amidon, G., et al., 2015, In vivo predictive dissolution: Comparing the effect of bicarbonate and phosphate buffer on the dissolution of weak acids and weak bases, *J Pharm Sci* 104(9), 2894-904. <https://doi.org/10.1002/jps.24460>.
- Kuehnel, M., Orchard, K., Dalle, K., et al., 2017, Selective photocatalytic CO₂ reduction in water through anchoring of a molecular Ni catalyst on CdS nanocrystals, *J Am Chem Soc* 139(21), 7217-23. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b00369>.
- Lamb, K., 2019, Ch. 15. Catalysts for the conversion of CO₂ to cyclic and polycarbonates. In M. North, & P. Styring (Eds.), *Volume 2 Transformations* (pp. 283-302). Boston, Berlin: De Gruyter. <https://doi.org/10.1515/9783110665147-015>.
- Lamb, W., Wiedmann, T., Pongratz, J., et al., 2021, A review of trends and drivers of greenhouse gas emissions by sector from 1990 to 2018, *Environ Res Lett* 16, 073005. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/abee4e>

- Le Quéré, C., Peters, G., Friedlingstein, P., et al., 2021, Fossil CO₂ emissions in the post-COVID-19 era, *Nat Clim Chan* 11, 197-199. <https://doi.org/10.1038/s41558-021-01001-0>.
- Lee, T.-Y., Lin, Y.-J., Chang, Z.-Y., et al., 2017, Nickel-catalyzed coupling of carbon dioxide with cyclohexene oxide by well-characterized Bis(N-Heterocyclic Carbene) carbazolid complexes, *Organometallics* 36(2), 291-7. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00756>.
- Leipoldt, J., Van Eldik, R., Basson, S., et al., 1983, Kinetics and mechanism of the reaction between trans-dioxotetracyanonylstate (IV) and azide in aqueous solution, *Inorganic Chemistry*, 25(26), 4639-4642. <https://doi.org/10.1021/ic00246a010>.
- Lenden, P., Ylloja, P., González-Rodríguez, C., et al., 2011, Replacing dichloroethane as a solvent for rhodium-catalysed intermolecular alkyne hydroacylation reactions: the utility of propylene carbonate, *Green Chem* 8, 1980-2. <https://doi.org/10.1039/c1gc15293a>.
- Lepski, R., Lüning, A., Stirnat, K., et al., 2014, Unexpected formation of [(Me₂-Xyl-DAB)Pd(η³-6-methyloct-2-en-1-yl)](SbF₆) (Me₂-Xyl-DAB= 2,3-dimethyl-1,4-bis(2,6-dimethylphenyl)-diazabuta-1,3-diene), *J Organomet Chem* 751, 821-5. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.07.071>.
- Martin, C., Florani, G., Kleij, A., 2015, Recent advances in the catalytic preparation of cyclic organic carbonates, *ACS Catal* 5(2), 1353-70. <https://doi.org/10.1021/cs5018997>.
- Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pirani, A., et al., 2021, IPCC, 2021: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. (Contribution of Working Group I to the 6th Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change) 2391pp. Cambridge (UK); New York (USA): Cambridge University Press.
- Moghimi, A., Khavassi, H., Dasthestani, F., et al., 2011, A ternary tetracoordinated PdII complex with metformin and dipicolinate: Synthesis, characterization and crystal structure, *J Mol Struct* 996, 38-41. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2011.03.061>.
- Nakada, A., Koike, K., Maeda, K., et al., 2015, Highly efficient visible-light-driven CO₂ reduction to CO using a Ru(II)-Re(I) supramolecular photocatalyst in an aqueous solution, *Green Chem* 1, 139-43. <https://doi.org/10.1039/C5GC01720C>.
- NOAA-Global-Monitoring-Laboratory-US-Department-of-Commerce. (2021). The NOAA Annual Greenhouse Gas Index (AGGI), 2021. Retrieved from <https://gml.noaa.gov/aggi/aggi.html>. Accessed 11/12/2021
- North, M., Styring, P.E., 2019, Carbon dioxide utilisation transformations (Volume 2 ed.). Boston: De Gruyter.
- O'Meara, S., 2020, China's plan to cut coal and boost green growth, *Nature* S1-S3. <https://doi.org/10.1038/d41586-020-02464-5>.
- OriginLab, 2021, OriginPro: Version 2021b. Northampton, Massachusetts, USA: OriginLab Corporation.
- Paddock, R., Nguyen, S., 2004, Chiral (salen)Co(III) catalyst for the synthesis of cyclic carbonates, *Chem Commun* 14, 1622-3. <https://doi.org/10.1039/b401543f>.
- Panepinto, D., Riggio, V., Zanetti, M., 2021, Analysis of the emergent climate change mitigation technologies, *Int J Environ Res Public Health* 18(13) 6767. <https://doi.org/10.3390/ijerph18136767>.
- Pescarmona, P., 2021, Cyclic carbonates synthesised from CO₂: Applications, challenges and recent research trends, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 29, 100457. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100457>.
- Pescarmona, P., Tahermehr, M., 2012, Challenges in the catalytic synthesis of cyclic and polymeric carbonates from epoxides and CO₂, *Catal Sci Technol* 2, 2169-87. <https://doi.org/10.1039/c2cy20365k>.
- Pradhan, S., Das, S., 2023, Recent advances on the carboxylations of C(sp³)-H bonds using CO₂ as the carbon source, *Synlett* 34(12), 1327-42. <https://doi.org/10.1055/a-2012-317>.
- Purcell, W., Roodt, A., Basson, S., et al., 1989, Kinetic study of the reaction between trans-tetracyanodioxorhenate(V) and thiocyanate ions, *Transition Metal Chemistry* 14, 224-6. <https://doi.org/10.1007/BF01043801>.
- Ramidi, P., Gerasimchuk, N., Gartia, Y., et al., 2013, Synthesis and characterization of Co(III) amidoamine complexes: influence of substituents of the ligand on catalytic cyclic carbonate synthesis from epoxide and carbon dioxide, *Dalton Trans* 36, 13151-60. <https://doi.org/10.1039/c3dt51352a>.
- Redgard, S., 2019, MSc Dissertation: Nucleophile Assisted Carbon Dioxide Fixation for a Cleaner Environment. Bloemfontein, South Africa: University of the Free State.
- Redgard, S., 2021, PhD Thesis: Solid State and Kinetic Study of Diolefin Complexes of Platinum Group Elements. Bloemfontein, South Africa: University of the Free State.
- Ritchie, H., Roser, M., 2021, CO₂ and greenhouse gas emissions. Available from: <https://ourworldindata.org/co2-emissions>. Accessed 11/13/2021.
- Roodt, A., Venter, J., Redgard, S., 2022, NMR, kinetic mechanistic and SC-XRD study of carbon dioxide capturing model molecular materials, *Acta Crystallographica* 78, a582-a582. <https://doi.org/10.1107/S2053273322091847>.
- SA-Akademie-vir-Wetenskap-en-Kuns, 2023, Suid-Afrikaanse Akademie vir Wetenskap en Kuns. Available from: https://assets-global.website-files.com/638efa1bbea3b03765963904/6458c9622d121cb02bc5e208_2_SAAWK_Nuusbrief%20April%202023_Akademiepryse.pdf. Accessed October 01, 2023.
- Schäffner, B., Andrushko, V., Holz, J., et al., 2008, Rh-catalyzed asymmetric hydrogenations of unsaturated lactate precursors in propylene carbonate, *ChemSusChem* 1(11), 934-40. <https://doi.org/10.1002/cssc.200800157>.
- Schäffner, B., Holz, J., Verevkin, S., et al., 2008, Rhodium-catalysed asymmetric hydrogenation with self-assembling catalysts in propylene carbonate, *Tetrahedron Lett* 49(5), 768-71. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.11.199>.
- Scheffen, M., Marchal, D., Beneyton, T., et al., 2021, A new-to-nature carboxylation module to improve natural and synthetic CO₂ fixation, *Nat Catal* 4, 105-15. <https://doi.org/10.1038/s41929-020-00557-y>.
- Schilling, W., Das, S., 2020, Transition metal-free synthesis of carbamates using CO₂ as the carbon source, *ChemSusChem* 13(23), 6246-58. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002073>.
- Schlüter, U., Weber, A., 2020, Regulation and evolution of C₄ photosynthesis, *Ann Rev Plant Biol* 71, 183-215. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-042916-040915>.
- Seipp, C., Williams, N., Kidder, M., et al., 2017, CO₂ capture from ambient air by crystallization with a guanidine sorbent, *Angew Chem Int Ed* 56(4), 1042-5. <https://doi.org/10.1002/anie.201610916>.
- Smit, J., Purcell, W., Roodt, A., et al., 1993, Kinetics of the substitution reaction between aquaotetracyanomolybdate (IV) and cyanide/hydrogen cyanide, *Polyhedron* 12, 2271-7. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)88267-4](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)88267-4).
- Sopeña, S., Cozzolino, M., Maquilón, C., et al., 2018, Organocatalyzed domino [3+2] Cycloaddition/Payne-Type rearrangement using carbon dioxide and epoxy alcohols, *Angew Chem Int Ed* 57(35), 11203-7. <https://doi.org/10.1002/anie.201803967>.
- Štěpnička, P., Cisařová, I., 1996, Crystal structure of Dibromo(η⁴-1,5-cyclooctadiene) palladium(II), *Collect Czech Chem Commun* 61(9), 1335-41. <https://doi.org/10.1135/cccc19961335>.
- Trudeau, D., Edlich-Muth, C., Zarzycki, J., et al., 2018, Design and in vitro realization of carbon-conserving photorespiration, *Proc Natl Acad Sci USA* 115(49), E11455-64. <https://doi.org/10.1073/pnas.1812605115>.
- Van der Westhuizen, H., Meijboom, R., Schutte, M., et al., 2010, Mechanism for the formation of substituted manganese(V) cyanidonitrido complexes: crystallographic and kinetic study of the substitution reactions of trans-[MnN(H₂O)(CN)₂]²⁻ with monodentate ligands, *Inorganic Chemistry* 49(20), 9599-608. <https://doi.org/10.1021/ic101274q>.
- Vermaak, V., Vosloo, H., Swarts, A., 2024, The development and application of homogeneous nickel catalysts for transfer hydrogenation and related reactions, *Coord Chem Rev* 507, 215716. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2024.215716>.
- Wang, Z., Bu, Z., Cao, T., et al., 2012, A novel and recyclable catalytic system for propylene carbonate synthesis from propylene oxide and CO₂, *Polyhedron* 32(1), 86-9. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2011.07.002>.
- Watt, F., Sieland, B., Dickmann, N., Schoch, R., et al., 2021, Coupling of CO₂ and epoxides catalysed by novel N-fused mesoionic carbene complexes of Nickel(II), *Dalton Trans* 50, 17361-71. <https://doi.org/10.1039/D1DT03311E>.
- Weber, A., Bar-Even, A., 2019, Update: Improving the efficiency of photosynthetic carbon reactions, *Plant Physiol* 803-812. <https://doi.org/10.1104/pp.18.01521>.
- Wu, Y., Jiang, Z., Lu, X., Liang, Y., et al., 2019, Domino electroreduction of CO₂ to methanol on a molecular catalyst, *Nature* 575, 639-42. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1760-8>.
- Yingcharoen, P., Kongtes, C., Arayachukiat, S., et al., 2019, Assessing the pK_a-dependent activity of hydroxyl hydrogen bond donors in the organocatalyzed cycloaddition of carbon dioxide, *Adv Synth Catal* 361, 366-3. <https://doi.org/10.1002/adsc.201801093>.
- Yoshida, Y., Aoyagi, N., Endo, T., 2018, Selective formation of a zwitterion adduct and bicarbonate salt in the efficient CO₂ fixation by N-benzyl cyclic guanidine under dry and wet conditions, *Beilstein J Org Chem* 14, 2204-11. <https://doi.org/10.3762/bjoc.14.194>.