

청정생산공정기술

초임계이산화탄소를 이용한 플로레닐계 에폭사이드로부터 카보네이트 화합물의 합성

심윤수, 심재진,[†] 나춘섭*

영남대학교 이과대학 화학과, [†]디스플레이화학공학부
712-749 경북 경산시 대동 214-1

(2010년 10월 14일 접수; 2010년 11월 2일 수정본 접수; 2010년 11월 4일 채택)

Synthesis of a Fluorene Carbonate from Fluorenyl Epoxide Using Supercritical Carbon Dioxide

Yun Soo Sim, Jae-Jin Shim,[†] and Choon Sup Ra*

Department of Chemistry and [†]School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University,
214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyongbuk 712-749, Korea

(Received for review October 14, 2010; Revision received November 2, 2010; Accepted November 4, 2010)

요 약

스파이로 구조의 플로렌 에폭사이드, 9,9'-Bis(4-oxiranylmethoxyphenyl) fluorine (**2**)를 4차 암모늄염 또는 인산염을 촉매를 사용하여 이산화탄소와 반응시켜 5각고리의 플로렌 카보네이트 화합물로 전환시켰다. 이 과정은 주요 온실가스의 하나인 초임계 조건의 이산화탄소를 C-1 재료로 쓰고 동시에 반응용매로 이용하는 청정반응의 한 예로 볼 수 있다. 4차염의 종류와 반응조건이 반응에 미치는 영향에 대해 조사한 결과, 촉매의 음이온의 종류, 알킬 치환기, 반응온도가 반응에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 브롬화 사부틸 암모늄 촉매 (2 mol%)를 쓰고 플로레닐 에폭사이드를 75.9 bar 압력의 이산화탄소를 393 K에서 반응시켰을 때 플로레닐 카보네이트를 92% 수율로 얻을 수 있었다.

주제어 : 스파이로 화합물, 플루오렌, 에폭사이드, 카보네이트, 초임계이산화탄소, 청정반응

Abstract : The carboxylation of the fluorenyl epoxide with a spiro framework, 9,9'-Bis(4-oxiranylmethoxyphenyl) fluorine (**2**) was catalyzed by some onium salts such as quaternary ammonium and phosphonium salts to produce the corresponding five-membered cyclic carbonate (**3**) in an efficient and environmentally benign fashion. The coupling reactions depend greatly on the kind of the halide anions and alkyl chain length of the onium salts. While the reaction was sensitive to the reaction temperature, the reaction trends suggest that the catalytic efficiency of the quaternary ammonium halides may correlate strongly with the melting points of the halides. The reactions using a catalytic amount (2 mol %) of quaternary ammonium bromide with an n-butyl chain at 75.9 bar of CO₂ and 393 K give the highest yield of the cyclic carbonate (92%).

Keywords : Spiro compound, Fluorene, Epoxide, Carbonate, Supercritical carbon dioxide, Green reaction

1. 서 론

Spiro 골격을 가진 화합물은 분자구조학 (molecular tectonics)

[1-3], 비대칭 분자 인지[4-7], 분자 전자학[8,9], 광전자[10,11] 등 다양한 분야에서 중요한 building block으로 이용되어 이들에 대한 합성과 응용에 대한 연구는 최근 관심이 증가하고 있

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: csra@yu.ac.kr

다. 예를 들어 spirofluorene계 골격의 초분자 구조물은 다공성 수소결합 네트워크와 네모 모양의 선형 폴리머 metal-organic 동공을 포함하는 구조물 등을 만들어내는 재료로서의 이용 가능성으로 연구되고 있다[1-3]. Spiro homopolymer는 대기 중에서 annealing 하더라도 좋은 스펙트럼 안정도를 보이며 높은 용해도, 형광 양자 효율성, 비분산 hole 전달성과 ambipolar carrier 전달성 등을 보임으로써 그 응용 가치를 높다[12-16]. Spirofluorene계 골격 화합물에 대한 다양한 응용 연구의 증가와 더불어 그에 대한 효율적이고 경제적 합성과 합성법[15, 17, 18]의 연구가 중요한 과제로 생각된다. 한편, 이산화탄소(CO₂)는 자연계에 다량 존재하는 C-1 block으로서, 이를 이용하는 반응의 개발은 최근 지구온난화와 관련된 것으로 지목되고 있는 이산화탄소 폐기물의 양을 줄이면서 동시에 유용하게 활용하는 방법이 될 수 있어 그 연구가 활발히 진행되고 있는 분야이다[19-21]. 에폭사이드 화합물을 카보네이트 화합물로 전환해 내는 화학적 과정은 이산화탄소를 화학적으로 이용하는 효율적 방법이란 점에서 많은 연구가 진행되고 있다[22-33]. 일반적으로 카보네이트 화합물은 의약 및 정밀화학 산업에서 단량체, 무양성자 극성 용매 또는 중간체로 중요하게 쓰이는 화합물이다[34,35]. 에폭사이드 화합물의 카보네이트 화합물로 전환과정은 이산화탄소를 초임계 조건에서 사용하게 되어 인체와 환경에 유해한 휘발성 유기용매나 chlorofluorocarbon (CFC)의 사용을 금지시키고 있는 화학산업계로는 매우 유용한 방법이 될 수 있겠다. 이산화탄소를 사용하는 공정은 폐수를 발생하는 종래의 방법과 달리 환경친화적이며 청정반응 (green reaction)을 수행해 내는 데 적절한 방법으로 떠오르고 있다. 이산화탄소는 쉽게 임계조건(T_c = 304.3 K, P_c = 73.8 bar)에 도달하게 되므로 용매로 사용 후 재순환시킴으로써 지구온난화 효과 (greenhouse effect)를 피할 수 있다. 초임계이산화탄소는 기체와 유사한 큰 확산도를 가지므로 반응속도가 크고, 밀도가 액체와 유사하지만 온도와 압력에 따라 조정 가능하므로 용해도를 쉽게 조절할 수 있다. 아울러 값싸고, 비폭발성이며, 무독성인 이산화탄소는 유기반응에서 청정용매로 사용할 수 있다[36]. 에폭사이드의 카르복실화는 그간 활발한 연구가

집중되어 왔기에 그 변환과정에 대해 다양한 촉매가 알려진 바 있다[22-33]. 본 연구자들은 최근 에폭사이드를 초임계이산화탄소 조건에서 반응시켜 카보네이트 화합물로 전환해내는 모델 반응으로 스타이렌옥사이드를 카르복실화를 반응을 연구한 바 있다. 이 과정에서 할로젠화 사알킬 암모니움 또는 인염을 촉매가 위 변환에 매우 효율적임을 보고 하였다.¹³ 본 연구에서는 spirofluorene계 골격의 에폭사이드인 2,2'-(2,2'-(4,4'-(9H-fluorene-9,9-diyl) bis(4,1-phenylene)) bis (ethane-2, 1-diyl)) dioxirane (2)를 초임계이산화탄소와 반응을 통하여 카보네이트로(3)의 변환 (Scheme 1)시킴으로써 이산화탄소를 C-1 block으로 이용함과 동시에 이산화탄소를 용매로 사용하는 청정 반응 (green reaction)을 수행하고 반응의 촉매의 효율에 대해 논의하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 시약 및 재료

4,4-(9-Fluorenylidene)diphenol (1)은 Ferraniait 사에서 구입한 순도 97%의 시약, epichlorohydrin 은 (주)대정화금의 순도 99% 시약, 촉매로 사용한 할로젠화 사알킬 암모니움염은 Aldrich사의 순도 99%의 시약을 사용하였다. 이산화탄소는 한국산업가스로부터 순도 99.995% 짜리를 구입하여 사용하였다. 9,9'-Bis(4-oxiranylmethoxyphenyl)fluorene (2)은 4,4-(9-fluorenylidene)diphenol와 epichlorohydrin을 염화사메틸암모늄 (0.0143 mol, 1.57 g) 촉매 하에서 NaOH와 보고된 방법과 유사하게 반응시켜[38] 흰색 분말로 얻었으며 생성물의 구조는 보고된 스펙트럼 자료와 일치하였다.

2.2. 9,9'-Bis(4-(2-oxo-[1,3]dioxolanylmethoxyphenyl)) fluorene (3)

Fluorenyl epoxide와 이산화탄소의 반응은 tetrabutylammonium bromide 촉매를 이용하여 이루어졌다. tetrabutylammonium bromide (14 mg, 0.009 mmol)을 담은 HIP

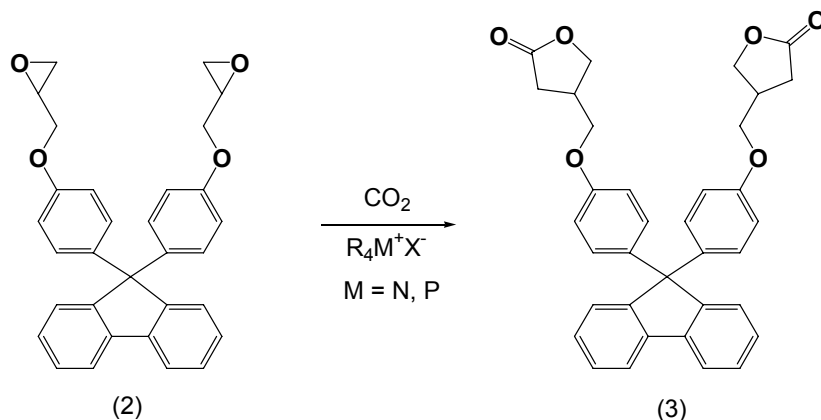


Figure 1. Synthesis of fluorenyl carbonate (3) by the carboxylation of fluorenyl epoxide (2) with quaternary onium salts.

Table 1. Spectral data of 9,9'-bis(4-oxiranylmethoxyphenyl) fluorene (3)

¹ H NMR (300 MHz, CDCl ₃)	δ 3.98 - 4.03 (2 H, m), 4.08 - 4.13 (2 H, m), 4.39 - 4.44 (2 H, m), 4.51 (2 H, t, J = 0.8 Hz), 4.88 - 4.94 (1 H, m), 6.68 (4 H, d, J = 0.9 Hz), 7.05 (4 H, d, J = 0.9 Hz), 7.19 - 7.32 (11 H, m), 7.69 (2 H, d, J = 0.7 Hz)
¹³ C NMR (75 MHz, CDCl ₃)	ppm 156.6, 154.7, 151.3, 139.9, 139.4, 129.3, 127.9, 127.6, 125.9, 120.3, 114.3, 74.1, 66.8, 66.1
IR (KBr pellet)	cm ⁻¹ 2931, 1805, 1604, 1496, 1388, 1249, 1172, 1064

Table 2. Effect of tetraalkylonium halides (2 mol%) on the carboxylation of 9, 9'-bis (4-oxiranylmethoxyphenyl) fluorene (2) under 75.9 bar of CO₂ pressure

Tetraalkylonium halides	Reaction temperature (K)	Reaction time (h)	Yield (%)
(CH ₃ CH ₂) ₄ N(Br)	393	12	40
(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₄ N(Cl)	393	12	80
(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₄ N(Br)	393	12	92
(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₄ P(Br)	393	12	90

사의 24 mL 실린더형 stainless pressure reactor에 9,9'-bis(4-oxiranylmethoxyphenyl) fluorene (2) (200 mg, 43.2 mmol)을 실온에서 넣었다. 다음 이산화탄소를 주입하고 393 K로 온도를 유지하며 자석교반기로 반응기 내부의 혼합 용액을 12시간 교반하였다. 이 때 반응기 내부의 이산화탄소의 압력은 75.9 bar임을 압력계로 확인 하였다. 반응혼합물을 실온에서 식히어 서서히 압력을 낮춘 후 용기 내부의 반응물을 dichloromethane 용매 (10 mL)에 녹인다. 용기 내 반응물은 여분의 dichloromethane 용매 (10 mL)로 녹여 낸다. 용매를 감압 증류하여 제거하고 잔류물을 ethyl acetate / n-hexane = 1 / 1를 용매로 써서 실리카겔 크로마토그래피로 분리하여 무색의 고체 (3, 219 mg, 92%)를 얻었다. 생성물 (3)의 스펙트럼 자료는 Table 1과 같았다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 화합물의 합성

스파이로플로레닐 카르보네이트 화합물 9,9'-bis(4-(2-oxo[1,3]dioxolanylmethoxyphenyl) fluorene (3)의 합성 전구체로 사용된 9,9'-Bis(4-oxiranylmethoxyphenyl) fluorene (2)는 4,4-(9-fluorenylidene) diphenol (1)와 epichlorohydrin을 염화사메틸암모늄 (0.0143 mol, 1.57 g) 촉매 하에서 NaOH와 반응시켜[38] 얻었다 (Figure 2).

3.2. Fluorenyl Epoxide (2)와 초임계이산화탄소의 반응 조건

Fluorenyl epoxide (2)와 초임계이산화탄소의 반응은 본 연

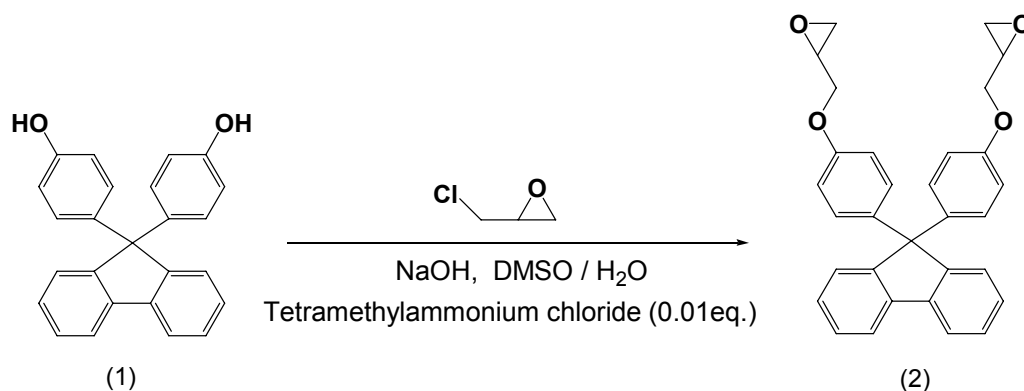


Table 3. Melting points of tetraalkylonium halides used in the carboxylation of 9,9'-bis(4-oxiranylmethoxy phenyl) fluorene (2)

Tetraalkylonium halides	mp (K)
CH ₃ (CH ₂) ₄ N(Br)	558
[CH ₃ (CH ₂) ₇] ₄ N(Br)	368-371
(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₄ N(Cl)	356-359
(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₄ N(Br)	375-379
(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₄ P(Br)	373-376

구자들이 스타이렌옥사이드를 카르복실화하여 카보네이트 화합물로 전환 연구에서 사용한 방법을 대체적으로 적용하여 이산화탄소 압력 75.9 bar, 반응온도 393 K에서 12시간 동안 반응시켰다[37]. 이 반응에 적합한 촉매를 선택하기 위해 몇 가지 사차염의 반응성을 조사한 결과 표 2 에서와 같이 브롬화염이 사차 염화염보다 반응성이 큰 것으로 나타났다. 촉매의 양은 2 mol %를 사용하였으며 이는 저자들이 모델 반응으로 이용한 스타이렌옥사이드를 카르복실화 반응에서의 연구 결과[37], 2 mol %까지의 촉매량은 수율을 증가 시켰으나 그 촉매양이 그 이상 존재할 경우 수율에 큰 영향을 미치지 못했음을 고려하였다.

한편 이 반응의 393 K에서의 반응 속도는 사용한 사차염의 반응온도에서의 녹는점이 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다 [37]. 브롬화 사에틸암모늄염의 경우 녹는점이 높아 반응온도에서 고체로 존재하여 반응성이 작은 것으로 나타났다 (수율 40%) (Table 3). 이산화탄소 반응에서 반응물과 촉매는 초임계 상태를 유지하도록 반응온도에서 녹아야만 그의 반응성이 유지됨을 알 수 있다.

3.3. 촉매 효과

Table 2에서 보인 바와 같이 반응에 사용한 촉매 브롬화암모늄 및 포스포니움염 의 염화물과의 반응에 대한 차이는 카보네이트 고리를 형성하기 전 oyanion의 할로젠기 치환 시 할로젠기의 이탈기로서의 효과에 기인하는 것으로 생각된다. 이는 에폭사이드 고리가 할로젠 이온에 의해 열려 할로젠 oxy anion 중간체 4가 만들어지고, 이어 oxy anion에 이산화탄소가 공격하여 carbonate anion 5을 이룬 후 할로젠기가 이탈하여 카보네이트 고리를 형성(5에서 3으로 전환) 할 때 브롬기가 염소기보다 이탈 능력이 훨씬 크기 때문에 생각된다 (Figure 3).

4. 결 론

스파이로 골격의 에폭사이드 화합물 9,9'-bis(4-oxiranylmethoxyphenyl) fluorene (2)을 할로겐화 4차 염 존재 하에 초임계 조건에서 이산화탄소와 반응시켜 플로레닐카보네이트 화합물 9,9'-bis(4-(2-oxo-[1,3]dioxolanymethoxyphenyl)) fluorene (3)을 합성하였다. 반응에 대한 촉매의 구조의 영향을 조사한 결과 브롬화염이 염화물 보다 큰 반응성을 나타냈으며 촉매의 알킬 치환기는 n-butyl기인 경우 가장 높은 수율을 주었다. 브롬화 사부틸암모늄 촉매 (2 mol %)를 쓰고 플로레닐 에폭사이드를 75.9 bar 압력의 이산화탄소와 393 K에서 반응시켰을 때 플로레닐 카보네이트를 92%의 높은 수율로 얻을 수 있었다. 이와 같이 에폭사이드 화합물로부터 플로레닐 카보네이트 화합물로 전환하는 과정은 주요 온실가스인 이산화탄소를 C-1 block으로 이용할 수 있으며 동시에 용매로 사용할 수 있어 청정 반응의 유용한 한 예로 생각된다.

감 사

본 연구는 영남대학교 2009년 연구비의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Wong, K.-T., Liao, Y.-L., Peng, Y.-C., Wang, C.-C., Lin, S.-Y., Yang, C.-H., Tseng, S.-M., Lee, G.-H., and Peng, S.-M., "A Novel Right-angled Ligand That Forms Polymeric Metal-Organic Frameworks with Nanometer-sized Square Cavities," *Cryst. Growth Des.*, **5**(2), 667-671 (2005).
2. Fournier, J.-H., Maris, T., and Wuest, J. D., "Molecular Tectonics. Porous Hydrogen-bonded Networks Built from Derivatives of 9, 9'-Spirobifluorene," *J. Org. Chem.*, **69**(6), 1762-1775 (2004).
3. Fournier, J.-H., Maris, T., and Wuest, J. D., "Molecular Tectonics. Construction of Porous Hydrogen-bonded Networks from Bisketals of Pentaerythritol," *J. Org. Chem.*, **68**(2), 240-246 (2003).

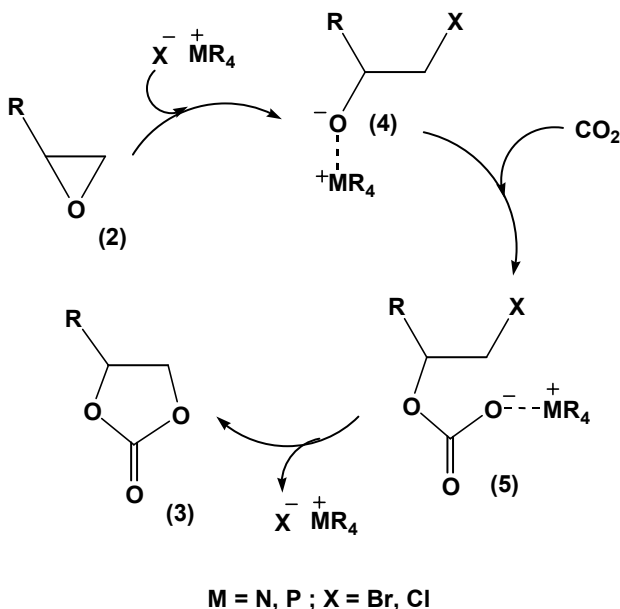


Figure 3. Plausible reaction mechanism for the carboxylation of fluorenyl epoxide (2) with quaternary onium salts.

4. Smith, D. K., and Diederich, F., "Dendritic Hydrogen Bonding Receptors: Enantiomerically Pure Dendroclefts for the Selective Recognition of Monosaccharides," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (22), 2501-2502 (1998).
5. Lustenberger, P., Martinborough, E., Denti, T. M., and Diederich, F., "Geometrical Optimisation of 1,1'- Binaphthalene Receptors for Enantioselective Molecular Recognition of Excitatory Amino Acid Derivatives," *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2**, 747-762 (1998).
6. Smith, D. K., Zingg, A., and Diederich, F., "Dendroclefts. Optically Active Dendritic Receptors for the Selective Recognition and Chiroptical Sensing of Monosaccharide Guests," *Helv. Chim. Acta.*, **82**(8), 1225-1241 (1999).
7. Tejada, A., Oliva, A. I., Simon, L., Grande, M., Caballero, M.-C., and Moran, J. R., "A Macrocyclic Receptor for the Chiral Recognition of Hydroxy Carboxylates," *Tetrahedron Lett.*, **41**(23), 4563-4566 (2000).
8. Tour, J. M., Wu, R.-L., and Schumm, J. S., "Approaches to Orthogonally Fused Conducting Polymers for Molecular Electronics," *J. Am. Chem. Soc.*, **112**(14), 5662-5663 (1990).
9. Pei, J., Ni, J., Zhou, X.-H., Cao, X.-Y., and Lai, Y.-H., "Regioregular Head-to-tail Oligothiophene-functionalized 9,9'- Spirobifluorene Derivatives. 2. NMR Characterization, Thermal Behaviors, and Electrochemical Properties," *J. Org. Chem.*, **67**(23), 8104-8113 (2002).
10. Yu, W.-L., Pei, J., Huang, W., and Heeger, A. J., "Spiro-functionalized Polyfluorene Derivatives as Blue Light-emitting Materials," *Adv. Mater.*, **12**(11), 828-831 (2000).
11. Zeng, G., Yu, W.-L., Chua, S.-J., and Huang, W., "Spectral and Thermal Spectral Stability Study for Fluorene-based Conjugated Polymers," *Macromolecules*, **35**(18), 6907-6914 (2002).
12. Vak, D., Chun, C., Lee, C.-L., Kim, J.-J., and Kim, D.-Y., "A Novel Spiro-functionalized Polyfluorene Derivative with Solubilizing Side Chains," *J. Mater. Chem.*, **14**(8), 1342-1346 (2004).
13. Wu, Y., Li, J., Fu, Y., and Bo, Z., "Synthesis of Extremely Stable Blue Light Emitting Poly(spirobifluorene)s with Suzuki Polycondensation," *Org. Lett.*, **6**(20), 3485-3487 (2004).
14. Vak, D., Lim, B., Lee, S.-H., and Kim, D.-Y., "Synthesis of a Double Spiro-polyindeno-fluorene with a Stable Blue Emission," *Org. Lett.*, **7**(19), 4229-4232 (2005).
15. Tseng, Y.-H., Shih, P.-I., Chien, C.-H., Dixit, A. K., Shu, C.-F., Liu, Y.-H., and Lee, G.-H., "Stable Organic Blue-light-emitting Devices Prepared from Poly[spiro(fluorene-9,9'-xanthene)," *Macromolecules*, **38**(24), 10055-10060 (2005).
16. Wong, K.-T., Chien, Y.-Y., Chen, R.-T., Wang, C.-F., Lin, Y.-T., Chiang, H.-H., Hsieh, P.-Y., Wu, C.-C., Chou, C. H., Su, Y. O., Lee, G.-H., and Peng, S.-M., "Ter(9,9-diarylfuorene)s: Highly Efficient Blue Emitter with Promising Electrochemical and Thermal Stability," *J. Am. Chem. Soc.*, **124**(39), 11576- 11577 (2002).
17. Xie, L.-H., Liu, F., Tang, C., Hou, X.-Y., Hua, Y.-R., Fan, Q.-L., and Huang, W., "Unexpected One-pot Method to Synthesize Spiro[fluorene-9,9'-xanthene] Building Blocks for Blue-light-Emitting Materials," *Org. Lett.*, **8**(13), 2787-2790 (2006).
18. Bischoff, F., and Adkins, H., "The Condensation of Diphenic Anhydride with Resorcinol," *J. Am. Chem. Soc.*, **45**(5), 1030-1033 (1923).
19. Trost, B. M., "The Atom Economy - A Search for Synthetic Efficiency," *Science*, **254**(5037), 1471-1477 (1991).
20. Trost, B. M., "Atom Economy - A Challenge for Organic Synthesis: Homogeneous Catalysis Leads the Way," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**(3), 259-281 (1995).
21. Sheldon, R. A., "Organic Synthesis - Past, Present and Future," *Chem. Ind.*, (23), 903-906 (1992).
22. Darensbourg, D. J., and Holtcamp, M. W., "Catalysts for the Reactions of Epoxides and Carbon Dioxide", *Coord. Chem. Rev.*, **153**, 155-174 (1996).
23. Shen, Y.-M., Duan, W.-L., and Shi, M., "Chemical Fixation of Carbon Dioxide Catalyzed by Binaphthyl-diamino Zn, Cu, and Co Salen-type Complexes," *J. Org. Chem.*, **68**(4), 1559-1562 (2003).
24. Yamaguchi, K., Ebitani, K., Yoshida, T., Yoshida, H., and Kaneda, K., "Mg-Al Mixed Oxides as Highly Active Acid-Base Catalysts for Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epoxides," *J. Am. Chem. Soc.*, **121**(18), 4526-4527 (1999).
25. Kim, H. S., Kim, J. J., Lee, B. G., Jung, O. S., Jang, H. G., and Kang, S. O., "Isolation of a Pyridinium Alkoxy Ion Bridged Dimeric Zinc Complex for the Coupling Reactions of CO₂ and Epoxides," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**(22), 4096-4098 (2000).
26. Darensbourg, D. J., Wildeson, J. R., Yarbrough, J. C., and Reibenspies, J. H., "Bis-2,6-difluorophenoxide Dimeric Complexes of Zinc and Cadmium and Their Phosphine Adducts: Lessons Learned Relative to Carbon Dioxide/Cyclohexene Oxide Alternating Copolymerization Processes Catalyzed by Zinc Phenoxides," *J. Am. Chem. Soc.*, **122**(50), 12487-12496 (2000).
27. Allen, S. D., Moore, D. R., Lobkovsky, E. B., and Coates, G. W., "High-Activity, Single-Site Catalysts for the Alternating Copolymerization of CO₂ and Propylene Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, **124**(48), 14284-14285 (2002).
28. Kim, H. S., Kim, J. J., Kwon, H. N., Chung, M. J., Lee, B. G., and Jang, H. G., "Well-defined Highly Active Heterogeneous Catalyst System for the Coupling Reactions of Carbon Dioxide and Epoxides," *J. Catal.*, **205**(1), 226-229 (2002).
29. Calo, V., Nacci, A., Monopoli, A., and Fanizzi, A., "Cyclic Carbonate Formation from Carbon Dioxide and Oxiranes in Tetrabutylammonium Halides as Solvents and Catalysts," *Org. Lett.* **4**(15), 2561-2563 (2002).

30. Huang, J.-W., and Shi, M., "Chemical Fixation of Carbon Dioxide by NaI/PPh₃/PhOH," *J. Org. Chem.*, **68**(17), 6705- 6709 (2003).
31. Kim, H. S., Kim, J. J., Lee, S. D., Lah, M. S., Moon, D., and Jang, H. G., "New Mechanistic Insight into the Coupling Reactions of CO₂ and Epoxides in the Presence of Zinc Complexes," *Chem. Eur. J.*, **9**(3), 678-686 (2003).
32. Kawanami, H., Sasaki, A., Matsui, K., and Ikushima, Y., "A Rapid and Effective Synthesis of Propylene Carbonate Using a Supercritical CO₂-ionic Liquid System," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (7), 896-897 (2003).
33. Kim, Y.-j., and Cheong, M., "Chemical Fixation of Carbon Dioxide to Propylene Carbonate in Ionic Liquids," *Bull. Korean. Chem. Soc.*, **23**(7), 1027-1028 (2002).
34. Shaikh, A. A. G., and Sivaram, S., "Organic Carbonates," *Chem. Rev.*, **96**(3), 951-976 (1996).
35. Clements, J. H., "Reactive Applications of Cyclic Alkylene Carbonates," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**(4), 663-674 (2003).
36. Kendall, J. L., Canelas, D. A., Young, J. L., and DeSimone, J. M., "Polymerizations in Supercritical Carbon Dioxide," *Chem. Rev.*, **99**(2), 543-563 (1999).
37. Shim, J. J., Kim, D., and Ra, C. S., "Carboxylation of Styrene Oxide Catalyzed by Quaternary Onium Salts under Solvent-free Conditions," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **27**(5), 744-746 (2006).
38. Liu, F., He, J.-W., Lin, Z.-M., Ling, J.-Q., and Jia, D.-M., "Synthesis and Characterization of Dimethacrylate Monomer with High Molecular Weight for Root Canal Filling Materials," *Molecules*, **11**, 953-958 (2006).