

تثبیت شیمیایی کربن دی اکسید به کربنات‌های حلقوی با استفاده از چارچوب تری آزین کوالانسی

مژده پورمنصوری^۱ و مجتبی خراسانی^{۱،۲*}

^۱ دانشکده شیمی، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان، ایران

^۲ پژوهشکده علوم پایه و فناوری‌های نوین، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان، ایران

اطلاعات مقاله

چکیده



واژه‌های کلیدی:

چارچوب تری آزین کوالانسی،
کاتالیزگر دهنده پیوند هیدروژنی،
تبدیلات کربن دی اکسید،
کربنات حلقوی.

Keywords:

Covalent triazine
framework, Hydrogen-
bond donor catalyst,
Carbon dioxide
transformations,
Cyclic carbonates.

سامانه‌های کاتالیزگر جامد قابل بازیافت بر پایه گروه‌های دهنده پیوند هیدروژنی (HBD) علی‌رغم مزایای ذاتی همچون عملکرد بالا و عدم حضور فلز در فرایند واکنش، به ندرت در واکنش حلقه‌افزایی CO_2 به اپوکسیدها مورد بررسی قرار گرفته‌اند. بدین منظور، در این کار ما نشان داده‌ایم که ساختار مبتنی بر چارچوب تری آزین کوالانسی (CTF) با واحدهای آمیدی می‌تواند بعنوان یک کاتالیزگر آلی قابل بازیافت در واکنش ذکر شده عمل کند. کاتالیزگر براحتی از واکنش تراکمی بین ملامین و دی‌پیکولینیک اسید بعنوان پیش‌سازهای ارزان و در دسترس در حلال دی‌متیل سولفوکسید در دمای $140^\circ C$ درجه سلسیوس بدست آمد. پس از شناسایی و تأیید ساخت CTF، از آن در واکنش حلقه‌افزایی CO_2 و استایرن اکسید بعنوان واکنشگر مدل استفاده شد. بررسی‌ها نشان داد که شرایط بهینه واکنش برای این سامانه کاتالیزگر به ازای ۵ میلی‌مول از اپوکسید، ۵۰ میلی‌گرم CTF، ۰/۵ درصد مولی از کمک کاتالیزگر تترابوتیل آمونیوم برومید، فشار ۱۰ بار CO_2 و دمای $100^\circ C$ درجه سلسیوس است. در این شرایط انواع اپوکسیدهای انتهایی نیز با بازده‌های عالی به کربنات‌های حلقوی متناظرشان تبدیل شدند. کاتالیزگر نیز تا شش مرتبه بدون کاهش محسوس در بازده نیز قابلیت بازیافت و استفاده مجدد داشت.

دریافت: ۱۴۰۴/۰۸/۲۲

پذیرش: ۱۴۰۴/۱۲/۰۴

نوع مقاله: علمی - پژوهشی

مقدمه

اگرچه توافق‌نامه‌های بین‌المللی مانند کنوانسیون‌های توکیو و ریدوژانبرو برای رسیدگی به این موضوع ایجاد شده‌اند، اما اجرای جهانی آن‌ها همچنان متناقض و فاقد ضمانت اجرایی باقی مانده است [۱].

انتشار کنترل‌نشده کربن دی‌اکسید (CO_2) به جو، و به دنبال آن گرمایش جهانی و تغییرات اقلیمی، یکی از مهم‌ترین چالش‌های قرن حاضر است که نیازمند توسعه راه‌حل‌های متفکرانه و مؤثر است.

+E-mail: m_khorasani@iasbs.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

رجاع: مژده پورمنصوری، مجتبی خراسانی، تثبیت شیمیایی کربن دی‌اکسید به کربنات‌های حلقوی با استفاده از چارچوب تری آزین کوالانسی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۴۵: ۶۷ تا ۷۷ (۱۴۰۵).

استفاده از این رویکردها امکان توسعه CTFها با ویژگی‌های مطلوب را فراهم کرده است که آن‌ها را برای کاربردهای مختلف مناسب می‌سازد. انتخاب شرایط سنتز نقش مهمی در تعیین خواص نهایی CTFها دارد که متعاقباً بر اثربخشی آن‌ها در کاربردهای کاتالیزگری تأثیر می‌گذارد. از همه مهمتر، شیمی سبز اساساً توسعه CTF را با کاهش اثرات زیست‌محیطی، به حداقل رساندن مصرف انرژی، استفاده از رویکردهای بدون حلال یا حلال‌های ایمن و به کارگیری واکنشگرها و کاتالیزگرهای مقرون به صرفه در عین دستیابی به راندمان بالا، در اولویت قرار می‌دهد [۱۲].

کاتالیزگرهای آلی دهنده پیونده هیدروژنی^۴ به طور گسترده در حلقه‌افزایی کربن دی‌اکسید به اپوکسیدها تحت شرایط ملایم و سازگار با محیط زیست به کار گرفته شده‌اند [۱۳]. این کاتالیزگرها به عنوان اسیدهای برونستند ملایم، با فعال‌سازی حلقه اپوکسید و به دنبال آن تسریع مرحله درج شدن کربن دی‌اکسید، این فرایند را تسهیل می‌کنند. با تثبیت این دسته از کاتالیزگرها بر روی بسترهای متخلخل، نه تنها امکان بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزگر فراهم می‌شود، بلکه خود بستر نیز زمان ماندگاری مولکول کربن دی‌اکسید در اطراف مراکز کاتالیزگر را افزایش خواهد داد. در سال ۲۰۱۸، لیو^۵ و همکاران با تثبیت مایع یونی با اتصال اوره بعنوان گروه HBD کاتالیزگر توانمند برای واکنش جفت شدن کربن دی‌اکسید به انواع اپوکسیدها در شرایط به نسبت ملایم معرفی کردند [۱۴]. وانگ^۶ و همکاران با استفاده از تراکم پیشماده‌های ارگانوسیلیکایی حاوی تری‌آزین در حضور ستیل تری متیل آمونیوم برومید بعنوان عامل هدایت‌کننده ساختار، کاتالیزگر متخلخل جدیدی بر پایه گروه‌های HBD بر این واکنش معرفی کردند [۱۵]. کاتالیزگر مشابه توسط بنسال^۷ و همکاران با استفاده از بسپارش سیانوریک کلرید و ملامین درون حفرات بستر SBA-16 معرفی شد [۱۶]. گروه تحقیقاتی لیو و همکاران نیز با قرار دادن گروه‌های دهنده پیوند هیدروژنی در کالبد ساختارهای ارگانوسیلیکایی مزوحفره تناوبی، کاتالیزگر فعال و گزینش‌پذیر برای این نوع از تبدیلات کربن دی‌اکسید معرفی کردند [۱۷، ۱۸]. وانگ و دوآن^۸ مفهوم کاتالیزگر HBD فاز جامد را با استفاده از تثبیت واحدهای تیواوره و اوره بر روی پلیمرهای یونی متخلخل مورد استفاده قرار دادند [۱۹]. اخیراً این مفهوم در ساختارهای پلیمری حاوی تری‌آزین نیز مورد بررسی قرار گرفته است [۲۰، ۲۱]. ماهیت CO₂-دوستی CTFهای غنی از نیتروژن، همراه با فراوانی مکان‌های دهنده پیوند هیدروژنی برای فعال‌سازی حلقه اپوکسید، ما را بر آن داشت تا این ویژگی‌های مکمل را در یک سیستم کاتالیزگری یکپارچه ادغام کنیم.

در این راستا، اتحادیه اروپا مکانیسم تنظیم مرزی کربن^۱ را معرفی کرده است، سیاستی که با هدف کاهش انتشار جهانی کربن با اعمال هزینه‌های تولید کربن به کالاهای وارداتی، در نتیجه هماهنگ‌سازی قیمت‌گذاری کربن در سراسر مرزها و ترویج شیوه‌های تولید پاک‌تر در سراسر جهان انجام می‌شود [۲]. در نتیجه، توسعه فرآیندهایی برای جذب و تبدیل کربن دی‌اکسید به مواد با ارزش افزوده بالا اهمیت فزاینده‌ای پیدا کرده است [۳]. یکی از موارد واکنش حلقه‌زایی کربن دی‌اکسید به اپوکسیدها برای تولید کربنات‌های حلقوی است که به طور گسترده به عنوان حلال‌های قطبی آپروتیک در سلول‌های سوختی و سنتز ترکیبات آلی، واسطه‌ها در داروسازی و پیش‌سازها در طراحی پلیمر استفاده می‌شوند [۴]. این واکنش همچنین ممکن است به عنوان مسیری کارآمد برای سنتز سیس-دیول‌ها عمل کند، که در آن CO₂ به عنوان یک گروه محافظ‌کننده موقت عمل می‌کند [۵]. اگرچه این نوع تبدیل CO₂ ذاتاً با اصول شیمی سبز همسو است، اما توجه فزاینده‌ای نیز به سمت طراحی سامانه‌های کاتالیزگری معطوف شده است که با اتکا به پیش‌سازهای ارزان و چند منظوره، در شرایط ملایم عمل کنند و به حداقل مقدار کاتالیزگر و کمک کاتالیزگر نیاز داشته باشند [۶]. اخیراً، توسعه پلیمرهای آلی کووالانسی عامل‌دار شده به دلیل کاربردهای گسترده آن‌ها در زمینه‌های مختلف مانند جداسازی گاز، ذخیره‌سازی انرژی، دستگاه‌های الکترونیکی و سامانه‌های کاتالیزگری، توجه قابل توجهی را به خود جلب کرده‌اند [۷]. ترکیبات آلی این مواد، انتشار کارآمد واکنش‌گرهای آلی به محل‌های کاتالیزگر را تسهیل می‌کنند و همچنین امکان بارگذاری بالای کاتالیزگرها را فراهم می‌کنند [۸]. چارچوب‌های کووالانسی تری‌آزین^۲ یا پلیمرهای آلی کووالانسی مبتنی بر تری‌آزین، یک زیرگروه مهم از پلیمرهای آلی هستند که به عنوان شبکه‌های پلیمری طبقه‌بندی می‌شوند که دارای گروه‌های عاملی تری‌آزین هستند [۹]. امروزه به خوبی مستند شده است که حضور گروه‌های تری‌آزین ظرفیت جذب کربن دی‌اکسید را به میزان زیادی افزایش می‌دهد و CTF را به یک گزینه برجسته برای کاربردهای مربوط به جذب یا تبدیل این گاز تبدیل می‌کند [۱۰]. فرآیند سنتز چارچوب‌های کووالانسی تری‌آزین به طور مرسوم به دو ترفند اساسی شامل ساخت واحدهای تری‌آزین یا بسپارش واحدهای سازنده حاوی تری‌آزین طبقه‌بندی می‌شود [۱۱]. روش اول معمولاً شامل تریمریزاسیون واحدهای نیتریل تحت شرایط یونوترمال^۳ است، در حالی که ترفند دوم شامل ادغام مشتقات تری‌آزین در چارچوب CTF از طریق پیوندهای شیمیایی مختلف است.

(۱) Carbon border adjustment mechanism (CBAM)

(۳) Ionothermal

(۵) Liu

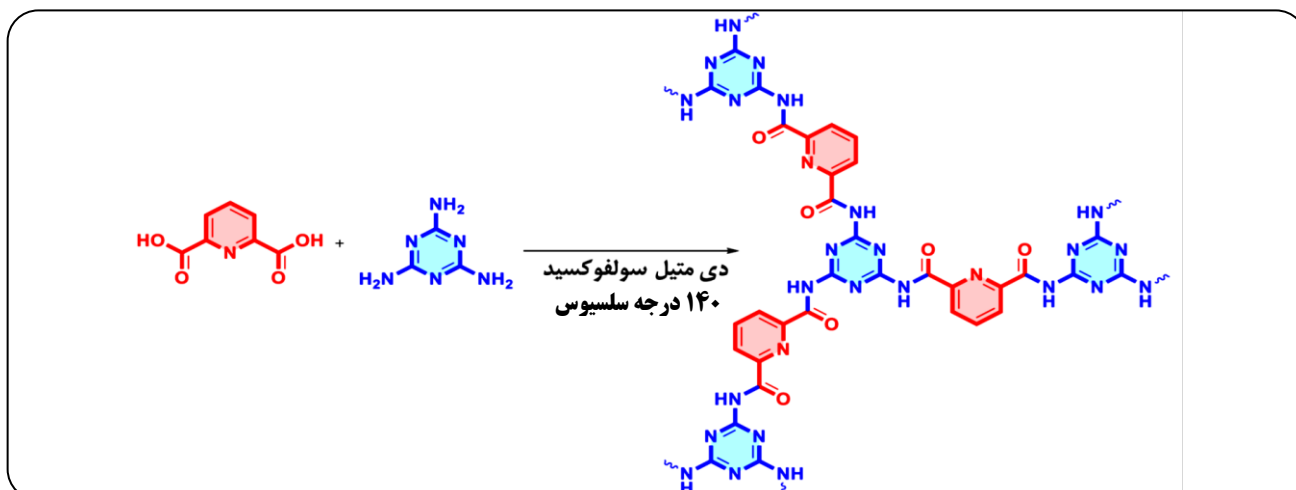
(۷) Bansal

(۲) Covalent triazine framework (CTF)

(۴) Hydrogen bond donor (HBD)

(۶) Wang

(۸) Duan



شکل ۱- نمایش شماتیک کاتالیزگر معرفی شده CTF با واحدهای دهنده پیوند هیدروژنی (فعال سازی اپوکسید) و تری‌آزین (گیراندازی کربن دی اکسید) برای واکنش حلقه افزایشی کربن دی اکسید به اپوکسیدها

به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سلسیوس در حالت چرخش قرار داده می‌شود. سپس بالن محتوی مخلوط واکنش تا دمای محیط سرد شده و جامد کرم رنگ حاصله به کمک فیلتر کردن از مخلوط جدا شده و بلافاصله با ۱۵۰ میلی لیتر آب یون زدایی شده، ۱۵۰ میلی لیتر اتانول داغ و ۱۰ میلی لیتر استون شسته شد. به منظور خروج هرگونه حلال از درون حفرات CTF و فعال کردن آن، این ماده به مدت یک شبانه روز درون ۱۰ میلی لیتر استون غوطه‌ور ماند. در نهایت جامد دوباره فیلتر شده و در آن در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس خشک شد.

واکنش حلقه افزایشی کربن دی اکسید به اپوکسیدها در حضور CTF

به یک راکتور فشار بالای از جنس فولاد ضد زنگ، اپوکسید (۵ میلی مول)، کاتالیزور CTF (۵۰ میلی گرم) و تترابوتیل آمونیوم برومید^۳ (۸ میلی گرم، ۰/۰۲۵ میلی مول، ۰/۵ درصد مولی) اضافه شد. سپس به تدریج مخزن تا ۱۰ بار تحت فشار گاز کربن دی اکسید قرار گرفت و بر روی حمام روغن با تنظیم دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار داده شد. پس از اتمام واکنش، راکتور تا دمای اتاق خنک شد و به آرامی مابقی گاز کربن دی اکسید از راکتور خارج شد. به منظور خالص سازی و محاسبه میزان دقیق بازده واکنش، اتیل استات و همچنین تری متیل بنزن^۴ به عنوان استاندارد داخلی به مخلوط واکنش اضافه شد. سپس کاتالیزگر از مخلوط جدا شد و محلول رویی پس از استخراج با آب با کروماتوگرافی گازی تجزیه و تحلیل شد. در صورت لزوم، محصول با کروماتوگرافی ستونی با مخلوط حلال اتیل استات: n-هگزان (۵:۱، حجمی/حجمی) خالص سازی شد و ساختار آن با طیف‌سنجی ¹H-NMR تأیید شد.

بر اساس بررسی‌های انجام شده سنتز ساختارهای چارچوب کووالانسی تری‌آزین معمولاً با چالش‌هایی نظیر هزینه‌های بالا برای تهیه مواد اولیه، زمان طولانی جهت تولید پیش‌ماده‌ها و مصرف انرژی زیاد به دلیل دمای بالای سنتز همراه است. با وجود این محدودیت‌ها، به دلیل ویژگی‌های ساختاری منحصر به فرد و کاربردهای چشمگیر این چارچوب‌ها، در این جا، تلاش شده با استفاده از پیش‌ماده‌های تجاری و مقرون به صرفه و امکان تشکیل ساختار در دمای پایین‌تر و زمان کوتاه‌تر در مقیاس پذیری بالا استفاده شود. بدین منظور از تراکم دو پیش ماده ملامین و دی پیکولینیک اسید^۱ در حلال دی متیل سولفوکسید^۲ سعی شده است که ساختار CTF مشابه آن چه که در شکل ۱ نمایش داده شده است، تهیه شود. این ساختار CTF بواسطه حضور گروه‌های تری‌آزین و پیریدینی که در ساختارش دارد، نسبت نیتروژن قابل توجهی دارد که در افزایش ظرفیت جذب کربن دی اکسید در ساختار کمک خواهد کرد. از طرف دیگر اتصال آمیدی بکار رفته در ساختار CTF، همچون یک کاتالیزگر آلی دهنده پیوند هیدروژنی، در فعال کردن حلقه اپوکسید نیز نقش خواهد داشت. بنابراین، این سامانه کاتالیزگری معرفی شده، در شرایط بدون حلال و بدون حضور فلز امکان انجام واکنش حلقه افزایشی کربن دی اکسید به اپوکسیدها را خواهد داشت.

بخش تجربی

سنتز CTF

در ابتدا، ملامین (۲۴۷ میلی گرم معادل ۳/۳ میلی مول) و دی پیکولینیک اسید (۸۳۵ میلی گرم معادل ۵ میلی مول) به ۱۰ میلی لیتر حلال DMSO اضافه می‌شود. مخلوط حاصله

(۱) Dipicolinic acid (DPA)

(۲) Dimethyl sulfoxide (DMSO)

(۳) Tetrabutylammonium bromide (TBAB)

(۴) Trimethylbenzene (TMB)

تهیه شود. ولی در این شرایط هیچ پلیمری تشکیل نشد. بر همین اساس دما به ۱۴۰ درجه سلسیوس افزایش داده شد. خوشبختانه CTF مربوطه در این شرایط حاصل شد. لازم به ذکر است که عدم انحلال پلیمر بدست آمده در انواع حلال‌های قطبی نظیر محلول آبکی بیکرانبات، N-متیل پیرولیدون^(۱)، N,N-دی‌متیل فرمامید^(۲)، DMSO و اتانول حاکی از میزان بالای اتصالات عرضی در این ساختار است. در این سنتز مولفه‌های تاثیر گذار دیگر مثل زمان هم چک شد، در زمان ۲۴ ساعت جامد حاصله با راندمان خیلی کمتر حاصل شد که بررسی ساختاری انجام نشد. در ادامه، به منظور دستیابی به خصوصیات ریخت شناسی CTF سنتز شده، یک نمونه از آن با استفاده از تکنیک تخلخل سنجی مورد ارزیابی قرار گرفت. در این راستا، مطابق با طبقه بندی اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی^(۳)، ساختار CTF یک ایزوترم مابین نوع II و IV نشان داد [۲۲]. این نوع ایزوترم به طور معمول برای ترکیبات با تخلخل کم مشاهده می‌شود که نتیجه جذب نامحدود تک لایه-چند لایه نیتروژن تا فشار نسبی (p/p₀) بالا است (شکل ۲الف). شاخه جذبی به نسب تند در فشارهای نسبی حدود ۰/۹۵ نیز به جذب نیتروژن در فضای بین ذرات CTF مرتبط می‌باشند. مساحت سطح با استفاده از محاسبات برنار-ایمت-تلا^(۴) (S_{BET}) و حجم کل منافذ (V_t) برای این نمونه به ترتیب ۱۰۰ متر مربع بر گرم و ۰/۷۵ سانتی‌متر مکعب بر گرم محاسبه گردید. همین طور محاسبات اندازه حفره با استفاده از روش برت-جوینر-هلند^(۵) (D_{BH}) نشان داد که توزیع اندازه حفرات حدود ۵/۴ نانومتر است. مساحت به نسبت کم CTF را می‌توان به تشکیل پیوندهای قوی آمیدی نسبت داد که برخلاف پیوندهای کووالانسی پویا مانند ایمین‌ها، تحت شرایط واکنش، برگشت‌ناپذیر هستند. به نظر می‌رسد این نوع پیوند از سازماندهی مجدد ساختار در شبکه پلیمری جلوگیری می‌کنند چرا که به دلیل انرژی تفکیک بالای پیوند C-N، تشکیل آن از نظر ترمودینامیکی مطلوب است. بنابراین، این پیوندها ستون فقرات پلیمری CTF را تشکیل داده و این پایداری قابل توجه باعث توسعه شبکه‌های نسبتاً متراکم و متقاطع با مساحت سطح کم، به جای معماری‌های متخلخل و لایه‌ای می‌شود. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری^(۶) نیز در تایید آنالیز تخلخل سنجی، تشکیل ساختار متراکم با تخلخل کم پلیمری نشان داد (شکل ۲ب). اما به هر حال ماهیت آلی CTF باعث می‌شود که واکنشگرهای آلی براحتی به درون CTF نفوذ کنند و به مراکز فعال کاتالیزگر برسند. نتایج پراش پرتو ایکس^(۷) (XRD) در زوایای کوچک و بزرگ نیز نشان از ساخت ماده بی شکل و غیر بلورین است (شکل ۲پ و ت). پراش پرتو ایکس در زوایای کوچک هیچگونه پیک شاخصی نشان نمی‌دهد (شکل ۲پ).

پس از اولین چرخه کاتالیزگری، کاتالیزور CTF جدا شده با دی‌کلرومتان (۲ مرتبه با ۱۰ میلی‌لیتر) و اتانول داغ (۲ مرتبه با ۱۰ میلی‌لیتر) شسته شد، در خلاء در دمای ۸۰ درجه سلسیوس خشک شد و تحت همان شرایط واکنش توصیف شده در بالا برای آزمایش‌های بعدی مجدداً استفاده شد.

Styrene carbonate: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 7.46-7.52 (m, 3H), 7.39-7.42 (m, 2H), 5.72 (t, J= 8.0 Hz, 1H), 4.82 (t, J= 8.0 Hz, 1H), 4.39 (t, J= 8.0 Hz, 1H).

Propylene carbonate: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 4.85-4.93 (m, 1H), 4.56 (t, J= 8.0 Hz, 1H), 4.06 (t, J= 8.0 Hz, 1H), 1.52 (d, J= 4.0 Hz, 3H).

Butylene carbonate: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 4.64-4.71 (m, 1H), 4.53 (t, J= 8.0 Hz, 1H), 4.08 (t, J= 8.0 Hz, 1H), 1.69-1.74 (m, 2H), 1.01 (3, J= 8.0 Hz, 3H).

Epichlorohydrin carbonate: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 4.99-5.05 (m, 1H), 4.62 (t, J= 8.0 Hz, 1H), 4.43 (dd, J₁= 8.0 Hz, J₂= 4.0 Hz, 1H), 3.82 (dd, J₁= 1.2 Hz, J₂= 4.0 Hz, 1H), 3.76 (dd, J₁= 1.2 Hz, J₂= 4.0 Hz, 1H).

Butylene carbonate: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 4.64-4.71 (m, 1H), 4.53 (t, J= 8.0 Hz, 1H), 4.08 (t, J= 8.0 Hz, 1H), 1.69-1.74 (m, 2H), 1.01 (3, J= 8.0 Hz, 3H).

Butyl glycidyl carbonate: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 4.79-4.85 (m, 1H), 4.50 (t, J= 8.0 Hz, 1H), 4.39 (dd, J₁= 8.0 Hz, J₂= 4.0 Hz, 1H), 3.67 (dd, J₁= 1.2 Hz, J₂= 4.0 Hz, 1H), 3.60 (dd, J₁= 1.2 Hz, J₂= 4.0 Hz, 1H), 3.51 (t, J= 8.0 Hz, 2H), 1.52-1.59 (m, 2H), 1.39-1.42 (m, 2H), 0.92 (3, J= 8.0 Hz, 3H).

Phenyl glycidyl carbonate: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 7.35 (t, J= 8.0 Hz, 2H), 7.06 (t, J= 8.0 Hz, 1H), 6.96 (d, J= 8.0 Hz, 2H), 5.04-5.09 (m, 1H), 4.63 (t, J= 8.0 Hz, 1H), 4.57 (dd, J₁= 8.0 Hz, J₂= 4.0 Hz, 1H), 4.28 (dd, J₁= 1.2 Hz, J₂= 4.0 Hz, 1H), 4.19 (dd, J₁= 1.2 Hz, J₂= 4.0 Hz, 1H).

Allyl glycidyl carbonate: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 5.83-5.93 (m, 1H), 5.29 (dd, J₁= 20.0 Hz, J₂= 4.0 Hz, 1H), 5.22 (dd, J₁= 0.0 Hz, J₂= 4.0 Hz, 1H), 4.82-4.88 (m, 1H), 4.52 (t, J= 8.0 Hz, 1H), 4.40 (dd, J₁= 8.0 Hz, J₂= 4.0 Hz, 1H), 4.05-4.08 (m, 2H), 3.71 (dd, J₁= 1.2 Hz, J₂= 4.0 Hz, 1H), 3.62 (dd, J₁= 1.2 Hz, J₂= 4.0 Hz, 1H).

Methyl methacrylate glycidyl carbonate: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 6.18 (s, 1H), 5.69 (s, 1H), 4.99-5.04 (m, 1H), 4.62 (t, J= 8.0 Hz, 1H), 4.46 (dd, J₁= 1.2 Hz, J₂= 4.0 Hz, 1H), 4.34-4.39 (m, 2H), 1.98 (s, 3H).

Cyclohexene carbonate: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 4.70-4.73 (m, 2H), 1.90-1.95 (m, 4H), 1.60-1.69 (m, 2H), 1.40-1.50 (m, 2H).

نتیجه‌ها و بحث

همان‌طور که شکل ۱ نشان داده شده است، برای ساخت کاتالیزگر پیشنهادی از تراکم ملامین و دی‌پیکولینیک اسید، بعنوان مواد تجاری و در دسترس، در حلال DMSO استفاده شده است. در ابتدا سعی شد در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس، کاتالیزگر مربوطه

(۱) N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)

(۳) International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

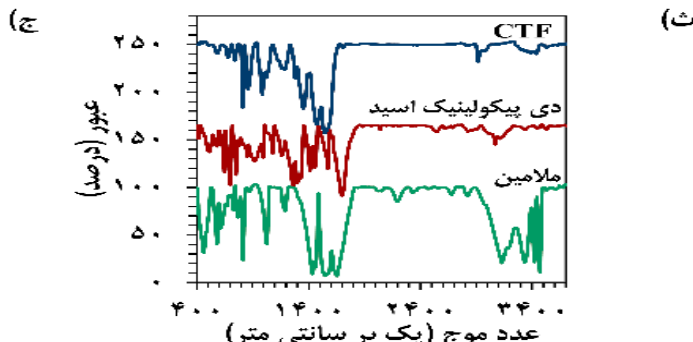
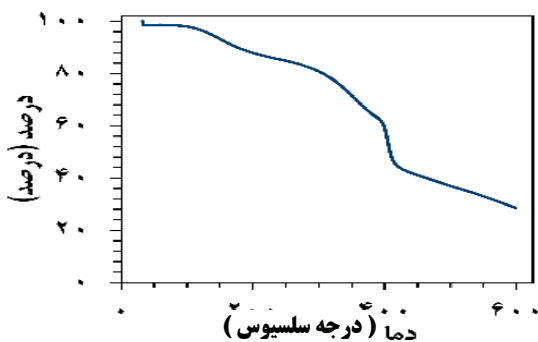
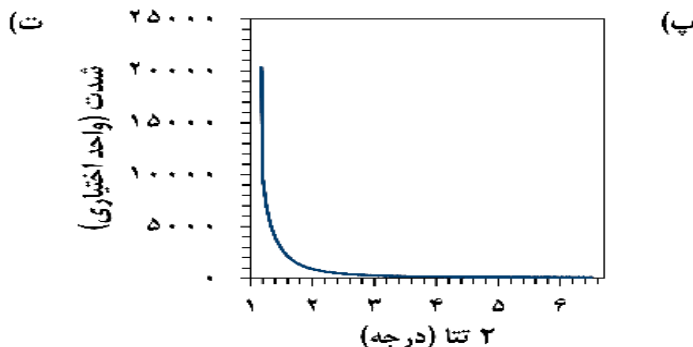
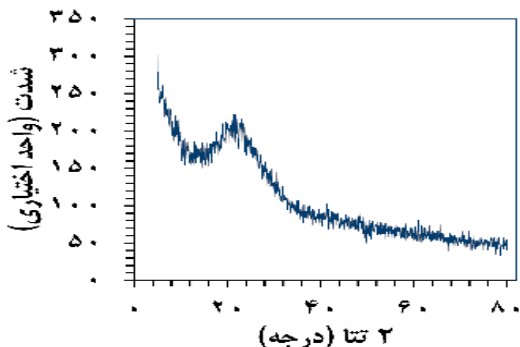
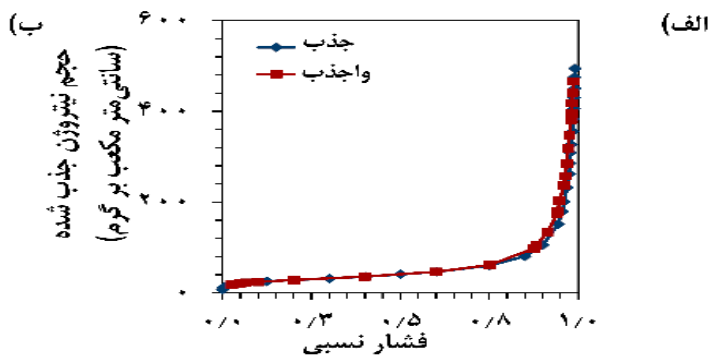
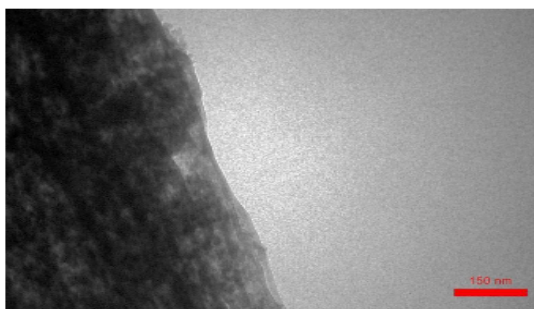
(۵) Barrett-Joyner-Halenda

(۷) X-ray diffraction (XRD)

(۲) N,N-Dimethylformamide (DMF)

(۴) Brunauer-Emmett-Teller

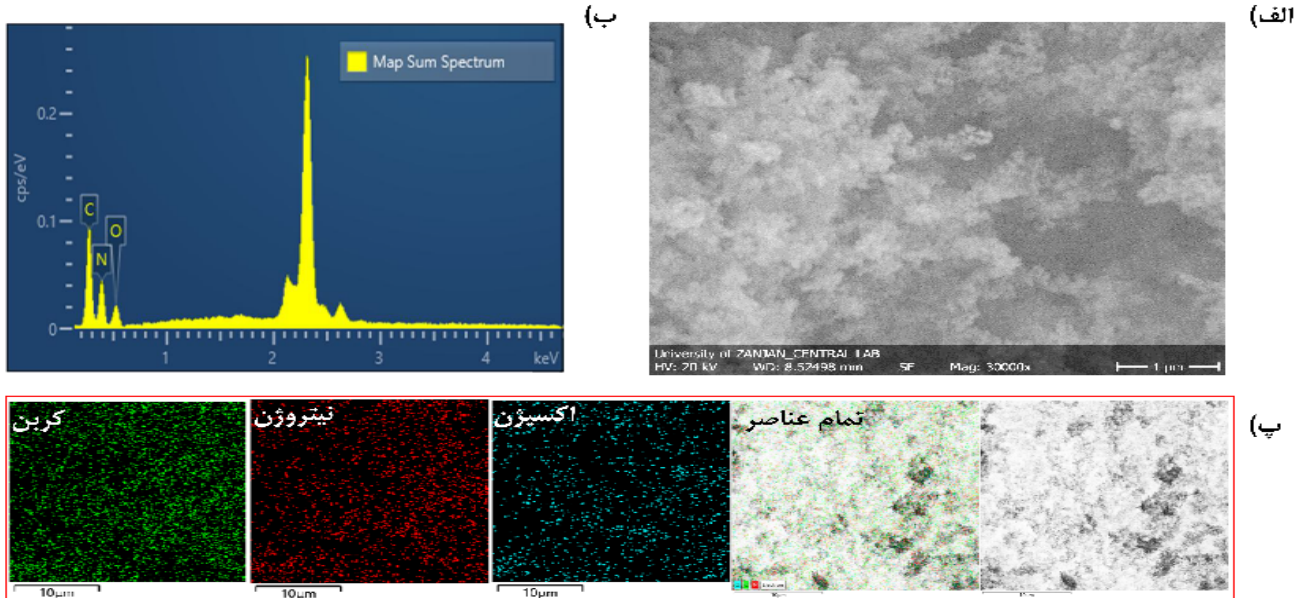
(۶) Transmission electron microscopy (TEM)



شکل ۲ - الف) ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن برای ساختار CTF. ب) تصویر TEM ساختار CTF. مقیاس تصویر ۱۵۰ نانومتر است. پ) طیف پراش پرتو ایکس در زوایای کوچک برای CTF. ت) طیف پراش پرتو ایکس در زوایای بزرگ برای CTF. ث) طیف تبدیل فوریه فروسرخ برای CTF، DPA، و ملامین. ج) الگوی وزن سنجی حرارتی نمونه CTF در محیط نیتروژن.

مربوط به گروه‌های آمین (3400 cm^{-1}) و کربوکسیلیک اسید (1700 cm^{-1}) در نمونه CTF تاییدی بر سنتز موفقیت آمیز CTF و پلیمریزاسیون کامل مونومرهاست. همچنین، حضور پیک در ناحیه 1580 cm^{-1} می‌تواند به حلقه‌های تری‌آزین مرتبط باشد. پایداری حرارتی CTF نیز با استفاده از تکنیک وزن سنجی حرارتی (TGA) مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۲ ج نیز مشخص است، این ترکیب پایداری حرارتی قابل قبولی دارد. وزن از دست رفته در دماهای زیر 200 درجه سلسیوس می‌تواند به حذف DMSO و دیگر حلال‌های فرار مورد استفاده در سنتز CTF مربوط باشد. وزن از دست رفته در دماهای بالاتر از 300 درجه سلسیوس به تخریب بدنه پلیمری CTF در حین آنالیز وزن سنجی حرارتی مربوط می‌شود. در نهایت آنالیز عنصری میزان محتوای کربن و نیتروژن CTF را به ترتیب $38/4$ و $35/1$ درصد نشان داد. میزان بالای نیتروژن در این ساختار که

این نکته که در تایید آنالیزهای تخلخل سنجی و TEM است، نشان از ایجاد ساختاری بدون تخلخل منظم و دور برد است که البته برای بسیاری از این دسته از مواد نیز انتظار می‌رود [۲۳]. همین‌طور پراش پرتو ایکس در زوایای بزرگ نیز تنها یک پیک پهن در 2θ حدود 22 درجه نشان می‌دهد که به لایه‌های محدود روی هم قرار گرفته شده مشابه لایه‌های گرافیت می‌تواند مرتبط شود (شکل ۲ ت). این نتیجه نشان می‌دهد که بخش جزئی از CTF به صورت لایه‌ای است و ساختار لایه‌ای با نظم و بلورینگی زیاد ایجاد نشده است. این مشاهده مشابه گزارش‌های اخیر سنتز CTFها در دماهای ملایم است. قرارگیری گروه‌های عاملی و همین‌طور صحت پلیمریزاسیون با تکنیک طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) مورد ارزیابی قرار گرفت (شکل ۲ ث). برای مقایسه بهتر نتایج ملامین و DPA نیز نمایش داده شده است. همان‌طور که مشخص است از عدم مشاهده پیک‌های



شکل ۳ - الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای ساختار CTF. ب) نتایج طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) برای ساختار CTF. پ) نقشه عنصری برای کاتالیزگر CTF.

در بخش‌های تری‌آزینی و آمیدی قرار گرفته است، نه تنها فرصت به دام انداختن کربن دی‌اکسید را فراهم می‌کند، بلکه می‌تواند بعنوان یک کاتالیزگر از نوع دهنده پیوند هیدروژنی در فعال‌سازی اپوکسیدها عمل کند. همین‌طور از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ برای بررسی ریخت‌شناسی کاتالیزگر تهیه شده استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۳ الف دیده می‌شود، کاتالیزگر CTF ریخت‌شناسی قابل توجهی ندارد. همین‌طور نتایج طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۲ برای ساختار CTF نشان از حضور عناصر مورد انتظار کربن، نیتروژن و اکسیژن در ساختار است (شکل ۳ ب). برای اثبات بهتر، نقشه عنصری نیز از کاتالیزگر CTF تهیه شد که تاییدی بر توزیع یکنواخت عناصر مد نظر در ساختار بود (شکل ۳ پ).

پس از شناسایی کاتالیزگر، فعالیت آن را بعنوان یک کاتالیزگر آلی در واکنش حلقه‌افزایی کربن دی‌اکسید به اپوکسیدها مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور استایرن اکسید (۵ میلی‌مول) بعنوان واکنشگر نمونه انتخاب شد. بازده هر واکنش با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی در حضور TMB بعنوان استاندارد داخلی تعیین شد. در اولین قدم، با استفاده از ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر CTF، ۰/۱ درصد مولی از تترا بوتیل آمونیوم برومید^۳ (TBAB) بعنوان کاتالیزگر کمکی، فشار ۱۰ بار از گاز CO₂، دمای ۷۰ درجه سلسیوس و زمان ۱۰ ساعت، بازده ۵۳٪ به دست آمد (جدول ۱، ردیف ۱). در مرحله بعد، با افزایش مقدار کاتالیزگر به ۵۰ میلی‌گرم و افزایش دما به ۸۰ درجه سلسیوس، در حالی که میزان کمک کاتالیزگر ثابت ماند، بازده به ۶۰٪ رسید (جدول ۱، ردیف ۲). با توجه به مشاهده بازده‌های متوسط،

در قدم بعدی مقدار کاتالیزگر کمکی به ۰/۵ درصد مولی افزایش یافت. در این شرایط و اعمال دمای ۸۰ درجه سلسیوس و زمان واکنش به ۱۵ ساعت، بازده ۷۵٪ مشاهده شد (جدول ۱، ردیف ۳). این مشاهده ما را بر آن داشت که اثر دمای بالاتر را نیز بررسی کنیم. با افزایش مجدد دما به ۹۰ درجه سلسیوس، بازده واکنش به مقدار ۸۹٪ رسید (جدول ۱، ردیف ۴). در نهایت، با افزایش دما به ۱۰۰ درجه سلسیوس و ثابت نگه داشتن سایر شرایط واکنش، بازده واکنش به مقدار قابل توجه ۹۷٪ رسید (جدول ۱، ردیف ۵). بنابراین دمای بهینه ۱۰۰ درجه سلسیوس برای مطالعات بعدی انتخاب شد. در قدم بعدی اثر میزان کمک کاتالیزگر مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد که کاهش میزان کمک کاتالیزگر به ۰/۲۵ درصد مولی، بازده ۷۸٪ حاصل می‌شود (جدول ۱، ردیف ۶). همان‌طور که انتظار میرفت، با افزایش کمک کاتالیزگر به ۱ درصد مولی، بازده عالی ۹۹٪ حاصل شد (جدول ۱، ردیف ۷). بنابراین مقدار بهینه کاتالیزگر کمکی ۰/۵ درصد مولی در نظر گرفته شد. همچنین با کاهش مقدار کاتالیزگر به ۳۵ میلی‌گرم، بازده واکنش با افت محسوس به ۶۷٪ کاهش یافت (جدول ۱، ردیف ۸). در نتیجه، مقدار بهینه کاتالیزگر ۵۰ میلی‌گرم تعیین شد. در قدم بعدی، نقش ماهیت کمک کاتالیزگر مورد ارزیابی قرار گرفت. با جایگزینی کاتالیزگر کمکی تترا بوتیل آمونیوم یدید^۴ (TBAI) به جای TBAB در شرایط بهینه شده، بازده ۶۹٪ مشاهده شد (جدول ۱، ردیف ۹). به‌طور معمول، یون‌های یدید کاتالیزگرهای بهتری نسبت به یون‌های برمید برای این واکنش هستند. زیرا با توجه به مکانیسم واکنش، توازن بین هسته‌دوستی

(۱) Scanning electron microscope (SEM)
(۲) Tetrabutylammonium bromide (TBAB)

(۲) Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX)
(۴) Tetrabutylammonium iodide (TBAI)

جدول ۱ - بررسی شرایط واکنش در واکنش حلقه افزایشی کربن دی اکسید به استایرن اکسید در حضور کاتالیزگر CTF.

کاتالیزگر
کمک کاتالیزگر
کربن دی اکسید

ردیف	کاتالیزگر (میلی گرم)	کاتالیزگر کمکی (درصد مولی)	CO ₂ (بار)	دما (سلسیوس)	زمان (ساعت)	بازده (%)
۱	۲۵	TBAB (۰/۱)	۱۰	۷۰	۱۰	۵۳
۲	۵۰	TBAB (۰/۱)	۱۰	۸۰	۱۰	۶۰
۳	۵۰	TBAB (۰/۵)	۱۰	۸۰	۱۵	۷۵
۴	۵۰	TBAB (۰/۵)	۱۰	۹۰	۱۵	۸۹
۵	۵۰	TBAB (۰/۵)	۱۰	۱۰۰	۱۵	۹۷
۶	۵۰	TBAB (۰/۲۵)	۱۰	۱۰۰	۱۵	۷۸
۷	۵۰	TBAB (۱)	۱۰	۱۰۰	۱۵	۹۹
۸	۳۵	TBAB (۰/۵)	۱۰	۱۰۰	۱۵	۶۷
۹	۵۰	TBAI (۰/۵)	۱۰	۱۰۰	۱۵	۶۹
۱۰	۵۰	TBAC (۰/۵)	۱۰	۱۰۰	۱۵	۴۲
۱۱	-	TBAB (۰/۵)	۱۰	۱۰۰	۱۵	۶۰

[a] شرایط واکنش: استایرن اکسید ۵ میلی مول در شرایط توصیف شده هر یک از ردیف‌ها.

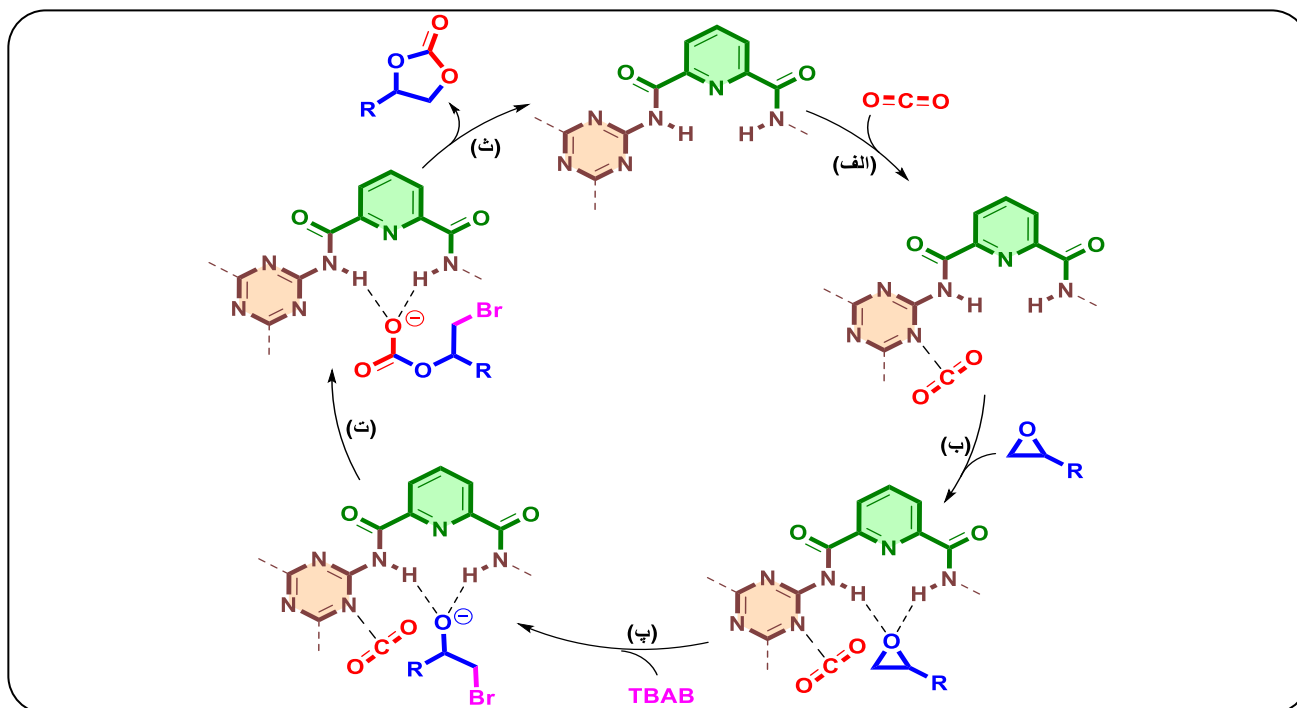
[b] همه بازده‌های واکنش با استفاده از دستگاه گرماتوگرافی گازی و در حضور تری‌متیل بنزن (TMB) بعنوان استاندارد داخلی تعیین شده‌اند.

با بازده قابل توجه ۹۸٪ به پروپیلن کربنات متناظر، خود تبدیل شد (جدول ۲، ردیف ۱). بوتیلن اکسید نیز بعنوان دیگر عضو از خانواده اپوکسیدهای آلیفاتیک با زنجیره کوتاه، با بازده عالی به بوتیلن کربنات مربوطه تبدیل شد (جدول ۲، ردیف ۲). همین‌طور اپی کلروهیدرین نیز در شرایط بهینه با بازده عالی به کربنات حلقوی مربوطه تبدیل شد (جدول ۲، ردیف ۳). لازم به ذکر است که هر سه اپوکسید ذکر شده، نظر به فعالیت بالای آن‌ها به زمان کوتاه‌تری نسبت به استایرن اکسید نیاز داشتند. همین‌طور مطالعات نشان داد که سامانه کاتالیزگر معرفی شده فعالیت خوبی برای نرمال-بوتیل گلاسیسیدیل اتر، که به نسبت یک واکنشگر با اندازه بزرگتر در نظر گرفته می‌شود، در مدت زمان ده ساعت، بازده عالی ۹۶٪ را نشان داد (جدول ۲، ردیف ۴). فنیل گلاسیسیدیل اتر نیز در شرایط مشابه، با بازده قابل توجه ۹۳٪ به کربنات حلقوی متناظر خود تبدیل شد (جدول ۲، ردیف ۵). جالب توجه بود که اپوکسیدهای آلکیل گلاسیسیدیل اتر و متیل‌متاکریلات گلاسیسیدیل اتر که حاوی پیوندهای دوگانه مستعد واکنش‌های پلیمری هستند، با بازده‌های عالی و بدون مشاهده هرگونه محصول جانبی ناشی از بسپارش به کربنات‌های حلقوی متناظر خود تبدیل شدند (جدول ۲، ردیف‌های ۶ و ۷). در نهایت نیز سیکلوهگزن اکسید بعنوان نماینده‌ای از خانواده اپوکسیدهای درونی و حجیم، مورد مطالعه قرار گرفت. این دسته از اپوکسیدها، بخاطر واکنش‌پذیری و تمایل کم در باز شدن حلقه در اولین مرحله از چرخه کاتالیزگری، به طور معمول فعالیت پایینی نشان می‌دهند.

و خصلت ترک‌شوندگی آن‌ها وجود دارد. بنابراین انتظار داشتیم که TBAI فعال‌تر از TBAB باشد. فعالیت بالاتر TBAB ممکن است مربوط به این نکته باشد که یون‌های یدید بزرگتر از یون‌های برمید هستند و ورود آسان آن‌ها به منافذ کاتالیزگر را دشوار می‌کند. همین‌طور تترابوتیل‌آمونیم کلرید^۱ (TBAC) به تنها منجر به تبدیل ۴۲٪ استایرن اکسید به استایرن کربنات شد (جدول ۱، ردیف ۱۰). فعالیت پایین‌تر TBAC به TBAB را می‌توان با هسته‌دوستی ضعیف یون‌های کلرید مرتبط دانست. یون برمید به دلیل اندازه بزرگتر و قطبش‌پذیری بیشتر، در مقایسه با یون‌های کلرید، یک نوکلئوفیل بهتر برای باز شدن حلقه اپوکسید در مرحله اول واکنش که مرحله تعیین‌کننده سرعت واکنش نیز هست، می‌باشد. در قدم آخر، واکنش در شرایط بهینه شده اما بدون استفاده از کاتالیزگر و تنها با استفاده از ۰/۵ درصد مولی از کمک کاتالیزگر TBAB انجام شد که بازده ۶۰٪ به دست آمد (جدول ۱، ردیف ۱۱). این نتیجه در مقایسه با بازده ۹۷٪ مربوط به ردیف ۵، تأثیر مثبت و قابل توجه حضور کاتالیزگر پیشنهادی را تأیید می‌کند. بنابراین، با انجام آزمایش‌های متعدد تحت شرایط ذکر شده، شرایط بهینه واکنش به صورت، ۵ میلی مول اپوکسید، ۵۰ میلی گرم کاتالیزگر CTF، ۰/۵ درصد مولی کاتالیزگر کمکی TBAB، دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس، فشار ۱۰ بار گاز کربن دی اکسید انتخاب شد (جدول ۱، ردیف ۵).

در گام بعدی این مطالعه، عمومیت شرایط بهینه شده برای دیگر اپوکسیدها مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه، پروپیلن اکسید

(۱) Tetrabutylammonium chloride (TBAC)



شکل ۴ - مکانیسم پیشنهادی برای واکنش حلقه افزایشی کربن دی اکسید به اپوکسیدها در حضور سامانه کاتالیزگری CTF-TBAB

برای ادامه چرخه در دسترس قرار می‌گیرند (شکل ۴، مرحله ث). بازیابی کاتالیزگر از محیط واکنش و امکان استفاده مجدد آن در مراحل بعدی، از مهم‌ترین جنبه‌های کاتالیزگرهای ناهمگن از منظر صنعتی و شیمی سبز به شمار می‌رود. در همین راستا، تحت شرایط بهینه واکنش که در ردیف ۵ از جدول ۱ شرح داده شده است، پس از پایان واکنش، کاتالیزگر CTF از محیط واکنش جدا شده و چندین مرتبه با دی‌کلرومتان و اتانول داغ شست‌وشو داده شد. سپس به مدت یک شب تحت خلأ خشک گردید تا مشابه مرحله اولیه مورد استفاده قرار گیرد. نتایج نشان دادند که CTF حداقل تا شش چرخه واکنش، بدون افت محسوس در فعالیت و گزینش‌پذیری، قابل بازیافت است. به‌طور کلی، نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که چارچوب کووالانسی تری‌آزین غنی از نیتروژن، به‌عنوان یک کاتالیزگر آلی جامد مؤثر و قابل بازیافت، نقش مهمی در واکنش حلقه افزایشی مستقیم کربن دی‌اکسید با اپوکسیدها را بازی می‌کند. استفاده از پیش‌سازهای در دسترس، بهره‌گیری از یک ترفند پلیمری‌اسیون ساده و شرایط واکنش به نسبت ملایم، از جمله مزایای کلیدی این رویکرد هستند که پتانسیل آن را برای کاربردهای کاتالیزگری پایدار برجسته می‌سازند. در جدول ۳، همین‌طور کاتالیزگر حاضر با دیگر کاتالیزگرهای ناهمگن حاوی گروه‌های دهنده پیوند هیدروژنی مقایسه شده است. بدین منظور فعالیت هر یک از کاتالیزگرها در شرایط مختلف نظیر میزان کاتالیزگر، دما، فشار کربن دی‌اکسید، زمان و حضور یا عدم حضور کمک کاتالیزگر

مطالعات نشان داد که این اپوکسید در مدت زمان ۲۴ ساعت با بازده متوسط ۴۹٪ به سیکلوهگزن کربنات متناظر خود تبدیل شده است (جدول ۲، ردیف ۸). لازم به ذکر است که میزان گزینش‌پذیری برای تمامی واکنش‌های نمایش داده شده در جدول‌های ۱ و ۲ به میزان عالی ۹۹٪ تعیین شد. با توجه به شیمی CTF‌های حاوی گروه‌های دهنده پیوند هیدروژنی، در نظر گرفتن مطالعات تجربی و محاسباتی اخیر که بر هم‌کنش بین حلقه‌های تری‌آزین و کربن دی‌اکسید تأکید می‌کند، یک مکانیسم واکنشی محتمل نیز پیشنهاد شده است (شکل ۴) [۲۱، ۲۰]. محاسبات نظریه تابعی چگالی^۱، طیف‌سنجی FTIR در جا^۲ نشان می‌دهند که حلقه تری‌آزین به‌عنوان یک باز لوئیس، از طریق برهم‌کنش با کربن با خصلت الکتروفیلی در CO_2 ، باعث افزایش غلظت کربن دی‌اکسید در اطراف آن می‌شود (شکل ۴، مرحله الف) [۲۱، ۲۰]. از طرف دیگر گروه‌های دی‌پیکولینیک آمید از طریق پیوندهای هیدروژنی می‌توانند باعث فعال‌سازی حلقه اپوکسید شوند (شکل ۴، مرحله ب). البته این دو مرحله می‌تواند هم‌زمان باشند و یا ترتیب آن نیز برعکس شود. در مرحله بعد، یون برمید از گونه TBAB باعث باز شدن حلقه شده و حد واسط بتا-برومو آلکوکسی ایجاد می‌شود (شکل ۴، مرحله پ). در این مرحله یون برومید به‌صورت فضا‌گزين از سمت با ازدحام فضایی کمتر به اپوکسید حمله می‌کند. بدنبال این مرحله، کربن دی‌اکسید اضافه شده تا حدواسط کربناتی خطی ایجاد شود (شکل ۴، مرحله ت). در آخرین مرحله نیز، طی یک واکنش هسته‌دوستی جانشینی درون مولکولی، کربنات حلقوی ایجاد شده و کاتالیزگر و کمک کاتالیزگر

(۱) Density functional theory (DFT)

(۲) In-situ

جدول ۲ - بررسی فعالیت سامانه کاتالیزگری معرفی شده در تبدیل انواع اپوکسیدها در شرایط بهینه شده

ردیف	اپوکسید	زمان (ساعت)	میزان تبدیل (%)	گزینش پذیری (%)
۱		۵	۹۸	>۹۹
۲		۵	۹۶	>۹۹
۳		۵	۹۷	>۹۹
۴		۱۰	۹۶	>۹۹
۵		۱۰	۹۳	>۹۹
۶		۱۰	۹۴	>۹۹
۷		۱۰	۸۴	>۹۹
۸		۲۴	۴۹	>۹۹

^[a] شرایط واکنش: اپوکسید ۵ میلی مول، CTF ۵۰ میلی گرم، TBAB ۰/۵ درصد مولی، فشار ۱۰ بار کربن دی اکسید در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس. ^[b] همه میزان تبدیل‌های اپوکسیدها با استفاده از دستگاه گروماتوگرافی گازی و در حضور تری‌متیل بنزن بعنوان استاندارد داخلی تعیین شده‌اند. میزان گزینش پذیری برای همه واکنش‌ها <۹۹٪ مشاهده شد.

جدول ۳ - مقایسه فعالیت کاتالیزگر پیشنهادی با کاتالیزگرهای ناهمگن حاوی واحدهای دهنده پیوند هیدروژنی

ردیف	اپوکسید (میلی مول)	کاتالیزگر (میلی گرم)	کاتالیزگر کمکی (mol%)	CO ₂ (بار)	دما (°C)	زمان (ساعت)	بازده (%)	مرجع
۱ (الف)	پروپیلن اکسید (۵)	UDIL-1 (۱۵۰)	-	۲۵	۱۱۰	۴	۹۶	۱۴
۲	استایرن اکسید (۵)	UDIL-1 (۱۵۰)	-	۲۵	۱۱۰	۴	۸۲	۱۴
۳ (ب)	پروپیلن اکسید (۳۵)	SiTIOF (۱۵۰)	TBAB (۱/۷)	۲۰	۹۰	۵	۹۶	۱۵
۴	استایرن اکسید (۳۵)	SiTIOF (۱۵۰)	TBAB (۱/۷)	۲۰	۹۰	۵	۸۷	۱۵
۵ (پ)	استایرن اکسید (۴)	PT@SBA-16 (۱۰)	TBAB (۱/۷)	۴	۱۰۰	۱۶	۸۷	۱۶
۶ (ت)	پروپیلن اکسید (۳۵)	PMO-SAF (۱۰۰)	TBAB (۰/۷۸)	۲۰	۹۰	۷	۹۸	۱۷
۷	استایرن اکسید (۳۵)	PMO-SAF (۲۰۷)	TBAB (۰/۷۸)	۲۰	۹۰	۷	۸۹	۱۷
۸ (ث)	پروپیلن اکسید (۳۵)	PMO-CPF (۱۰۰)	TBAB (۰/۷۸)	۲۰	۹۰	۷	۹۸	۱۸
۹	استایرن اکسید (۳۵)	PMO-CPF (۲۰۷)	TBAB (۰/۷۸)	۲۰	۹۰	۷	۹۸	۱۸
۱۰ (ج)	پروپیلن اکسید (۱۰)	PIP-urea (۳۳)	-	۱۰	۱۰۰	۵	۸۹	۱۹
۱۱	استایرن اکسید (۱۰)	PIP-urea (۳۳)	-	۱۰	۱۰۰	۸	۹۶	۱۹
۱۲ (ح)	پروپیلن اکسید (۲۵)	CMBR-OP (۵۰)	-	۱۰	۱۱۰	۶	۹۹	۲۰
۱۳	استایرن اکسید (۲۵)	CMBR-OP (۵۰)	-	۱۰	۱۱۰	۶	۵۴	۲۰
۱۴ (خ)	استایرن اکسید (۱۰)	HBD-iCOF (۳۰)	-	۱	۸۰	۲۴	۹۷	۲۱
۱۵	پروپیلن اکسید (۵)	CTF (۵۰)	TBAB (۰/۵)	۱۰	۱۰۰	۵	۹۸	این کار
۱۶	استایرن اکسید (۵)	CTF (۵۰)	TBAB (۰/۵)	۱۰	۱۰۰	۱۵	۹۷	این کار

الف) UDIL = Zwitterionic Imidazole-Urea Derivative Framework Bridged Mesoporous Hybrid Silica

ب) SiTIOF = Triazine-Incorporated Organosilica Framework

پ) PT@SBA-16 = Nanocasted polytriazine-SBA-16 mesoporous composite

ت) PMO-SAF = Squaramide-derived framework modified periodic mesoporous organosilica

ث) PMO-CPF = Cyclotriphosphazene-based periodic mesoporous organosilicas

ج) PIP-urea = Urea -Functionalized, Pyridinium-Based Ionic Polymers

چ) CMBR-OP = Metal-free nitrogen-rich organic polymer

ح) HBD-iCOF = Hydrogen-bond-donor-containing ionic covalent organic frameworks

پیش‌سازهای در دسترس و ارزان مانند ملامین و دی‌پیکولینیک اسید، تحت شرایط سنتزی ساده تهیه گردید. ارزیابی عملکرد کاتالیزگر در واکنش تبدیل استایرن اکسید و کربن دی اکسید به کربنات حلقوی نشان داد که سیستم در شرایط بهینه شامل ۵۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۰/۵ درصد مولی تترابوتیل آمونیوم برومید به‌عنوان کمک کاتالیزگر، فشار ۱۰ بار کربن دی اکسید و دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس، با بازدهای عالی عمل می‌کند. همچنین، قابلیت تعمیم‌پذیری کاتالیزگر در مورد اپوکسیدهای مختلف مورد تأیید قرار گرفت و محصولات مربوطه با بازدهی مطلوبی سنتز شدند. از جمله نقاط قوت این پژوهش، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد کاتالیزگر در حداقل شش مرتبه متوالی، بدون کاهش محسوس در فعالیت آن است. این نتایج، گامی مهم در جهت توسعه کاتالیزورهای پایدار و دوستدار محیط‌زیست برای تثبیت و تبدیل کربن دی اکسید به محصولات با ارزش افزوده محسوب می‌شود.

قدردانی

نویسندگان از بخش پژوهش دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان برای حمایت از این کار تشکر می‌کنند. این اثر تحت حمایت مادی بنیاد ملی علم ایران (INSF) برگرفته شده از طرح شماره ۴۰۴۰۹۲۹ انجام شده است.

برای حلقه‌افزایی کربن دی اکسید به هر دو اپوکسید پروپیلن اکسید (با فعالیت زیاد) و استایرن اکسید (با فعالیت متوسط) مقایسه شده‌اند. برخی از کاتالیزگرها در کنار گروه‌های دهنده پیوند هیدروژنی، بازهای لوئیس نیز در ساختار آن‌ها تعبیه شده است، به‌همین خاطر به کمک کاتالیزگر نیازی نداشته‌اند (جدول ۳، ردیف‌های ۱ الی ۲ و ۱۰ الی ۱۴). در مورد پروپیلن اکسید، کاتالیزگر پیشنهادی از نظر بازده و زمان واکنش، دما و فشار گاز اولیه هم‌تراز یا برتر از بسیاری از کاتالیزگرهای قبلی عمل می‌کند و در عین حال مقادیر کمتر از کمک کاتالیزگر نیاز داشته است. برای استایرن اکسید، اگرچه بازده عالی حاصل شده، اما زمان واکنش مورد نیاز (۱۵ ساعت) در مقایسه با برخی کاتالیزگرها به نسبت طولانی‌تر است؛ با این حال، نسبت به سیستم‌هایی که در فشارهای کمتر از کربن دی اکسید استفاده کرده‌اند، برتری دارد. به طور کلی، CTF در کنار TBAB یک سامانه کاتالیزگر کارآمد می‌تواند در نظر گرفته شود که قادر است در شرایط به نسبت ملایم بازده‌های قابل قبول ایجاد کند.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، یک چارچوب تری‌آزین کووالانسی (CTF) مبتنی بر واحدهای آمیدی، به‌عنوان یک کاتالیزگر آلی غیرفلزی و قابل بازیافت برای واکنش حلقه‌افزایی کربن دی اکسید با اپوکسیدها طراحی و سنتز شد. این سامانه کاتالیزگری با استفاده از

مراجع

- [1] Vollenweider J., *The Effectiveness of International Environmental Agreements*, *Int. Environ. Agreements*, **13**: 343-367 (2013).
- [2] Erdogdu E., *The Carbon Border Adjustment Mechanism: Opportunities and Challenges for Non-EU Countries*, *WIREs Energy Environ*, **14**: e70000 (2025).
- [3] Rath B.B., Krause S., Lotsch B. V., *Active Site Engineering in Reticular Covalent Organic Frameworks for Photocatalytic CO₂ Reduction*, *Adv. Funct. Mater*, **34**: 2309060 (2024).
- [4] Kamphuis A.J., Picchioni F., Pescarmona P.P., *CO₂-fixation into Cyclic and Polymeric Carbonates: Principles and Applications*, *Green Chem*, **21**: 406-448 (2019).
- [5] Laserna V., Fiorani G., Whiteoak C.J., Martin E., Escudero-Adan E.C., Kleij A.W., *Carbon Dioxide as a Protecting Group: Highly Efficient and Selective Catalytic Access to Cyclic cis-Diol Scaffolds*, *Angew. Chem. Int. Ed*, **53**: 10416-10419 (2014).
- [6] Song Q.-W., Ma R., Liu P., Zhang K., He L.-N., *Recent Progress in CO₂ Conversion into Organic Chemicals by Molecular Catalysis*, *Green Chem*, **25**: 6538-6560 (2023).
- [7] Liu R., Tan K.T., Gong Y., Chen Y., Li Z., Xie S., He T., Lu Z., Yang H., Jiang D., *Covalent Organic Frameworks: An Ideal Platform for Designing Ordered Materials and Advanced Applications*, *Chem. Soc. Rev*, **50**: 120-242 (2021).

- [8] Guo J., Jiang D., [Covalent Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis: Principle, Current Status, and Challenges](#), *ACS Cent. Sci.*, **6**: 869-879 (2020).
- [9] Liu M., Guo L., Jin S., Tan B., [Covalent Triazine Frameworks: Synthesis and Applications](#), *J. Mater. Chem. A*, **7**: 5153-5172 (2019).
- [10] Li H., Dilipkumar A., Abubakar S., Zhao D., [Covalent Organic Frameworks for CO₂ Capture: From Laboratory Curiosity to Industry Implementation](#), *Chem. Soc. Rev.*, **52**: 6294-6329 (2023).
- [11] Peter S.E., Thomas P., Vairavel P., Kumar N.A.V., [Cyanuric Chloride as a Linker Towards the Synthesis of Covalent Triazine Polymers: A Review](#), *Mater. Adv.*, **5**: 9175-9209 (2024).
- [12] Qian Z., Wang Z.J., Zhang K.A.I., [Covalent Triazine Frameworks as Emerging Heterogeneous Photocatalysts](#), *Chem. Mater.*, **33**: 1909-1926 (2021).
- [13] Liu N., Xie Y.-F., Wang C., Li S.-J., Wei D., Li M., Dai B., [Cooperative Multifunctional Organocatalysts for Ambient Conversion of Carbon Dioxide into Cyclic Carbonates](#), *ACS Catal.*, **8**: 9945-9957 (2018).
- [14] Liu M., Lu X., Jiang Y., Sun J., Arai M., [Zwitterionic Imidazole-Urea Derivative Framework Bridged Mesoporous Hybrid Silica: A Highly Efficient Heterogeneous Nanocatalyst for Carbon Dioxide Conversion](#), *ChemCatChem*, **10**: 1860-1868 (2018).
- [15] Wang X., Yang L., Chen Y., Yang C., Lan J., Sun J., [Metal-Free Triazine-Incorporated Organosilica Framework Catalyst for the Cycloaddition of CO₂ to Epoxide under Solvent-Free Conditions](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**: 21018-21027 (2020).
- [16] Bansal A., Sharma R., Mohanty P., [Nanocasted Polytriazine-SBA-16 Mesoporous Composite for the Conversion of CO₂ to Cyclic Carbonates](#), *J. CO₂ Util.*, **40**: 101189 (2020).
- [17] Liu M., Zhao P., Ping R., Liu F., Liu F., Gao J., Sun J., [Squaramide-Derived Framework Modified Periodic Mesoporous Organosilica: A Robust Bifunctional Platform for CO₂ Adsorption and Cooperative Conversion](#), *Chem. Eng. J.*, **399**: 125682 (2020).
- [18] Cheng X., Zhao P., Zhang M., Wang S., Liu M., Liu F., [Fabrication of Robust and Bifunctional Cyclotriphosphazene-Based Periodic Mesoporous Organosilicas for Efficient CO₂ Adsorption and Catalytic Conversion](#), *Chem. Eng. J.*, **418**: 129360 (2021).
- [19] Wang Y., Duan J., [Urea and Thiourea-Functionalized, Pyridinium-Based Ionic Polymers Convert CO₂ to Cyclic Carbonate under Mild Conditions](#), *ACS Appl. Polym. Mater.*, **4**: 5851-5860 (2022).
- [20] Tariq W., Pudukudy M., Shuangjiang L., Liu Y., Su H., Li X., Zhi Y., Shan S., [A Nitrogen-Rich Organic Polymer for CO₂ Utilization and Conversion Through Cycloaddition of CO₂ with Epoxides](#), *React. Funct. Polym.*, **216**: 106412 (2025).
- [21] Gao T., Xu F., Tao X., [Synthesis of Hydrogen-Bond-Donor-Containing Ionic Covalent Organic Frameworks for Carbon Dioxide Upgrading](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **704**: 139337 (2026).
- [22] Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W., [Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution \(IUPAC Technical Report\)](#), *Pure Appl. Chem.*, **87**: 1051-1069 (2015).
- [23] Liu Y., Li S., Chen Y., Li M., Chen Z., Hu T., Shi L., Pudukudy M., Shan S., Zhi Y., [Urea/Amide-Functionalized Melamine-Based Organic Polymers as Efficient Heterogeneous Catalysts for CO₂ Cycloaddition](#), *Chem. Eng. J.*, **474**: 145918 (2023).