

تثبیت دی اکسید کربن روی پلیمرها Fixation of Carbon Dioxide into Polymers

مرتضی خوش کیش*، حسین بوهندی

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

تثبیت دی اکسید کربن روی یک ترکیب آلی مناسب، فرایندی جذاب و مهم برای استفاده موثر از منابع کربنی و رفع مشکلات زیست محیطی است. دی اکسید کربن می تواند به راحتی وارد حلقه اکسیرانی ترکیبات اپوکسی دار شده و کربنات حلقوی تشکیل دهد یا اینکه با سایر ترکیبات از جمله توسیل آزیریدین واکنش دهد و ترکیبات یورتانی حلقوی ایجاد کند. این واکنش به طور کمی با استفاده از کاتالیزورهایی مانند نمک های چهارتایی آمونیوم و نمک های فلزات قلیایی به شکل کمی و در فشار محیط قابل اجراست. وارد سازی دی اکسید کربن به گروه های اپوکسی در یک زنجیر پلیمری نیز اجرا شده است.

چکیده



مرتضی خوش کیش



حسین بوهندی

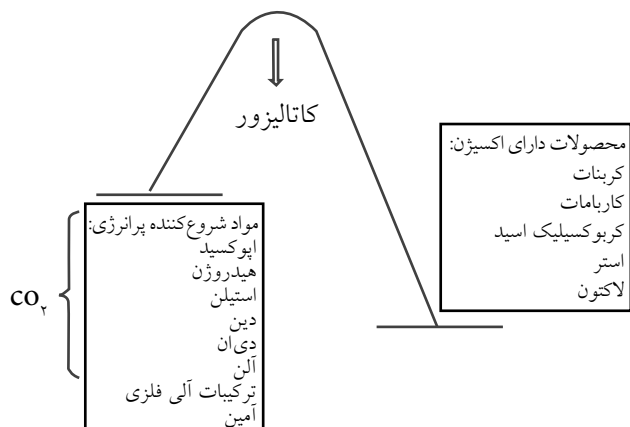
واژگان کلیدی

تثبیت دی اکسید کربن،
کربنات حلقوی،
آکریلیک اسید،
اپوکسی،
کلیسیدیل متاکریلات

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

morteza.khoshkish@gmail.com

مقدمه



شکل ۲- سنتزهای آلی با استفاده از دی اکسید کربن [۳].

کاهش یافته به یک ماده دیگر تبدیل می شود.

در این، مقاله برخی از واکنش های تثبیت دی اکسید کربن بررسی می شود.

رزین های آکریلی

در سال ۱۹۰۱ یک دانشمند آلمانی به نام اتو رام مطالعات خود را در زمینه پلیمرهای آکریلی به عنوان پایان نامه دکتری گزارش کرد. اما توجه او به این مواد در این مرحله متوقف نشد. در سال ۱۹۲۷ شرکت Rohm and Hass در دارمشتات آلمان تولید محدود

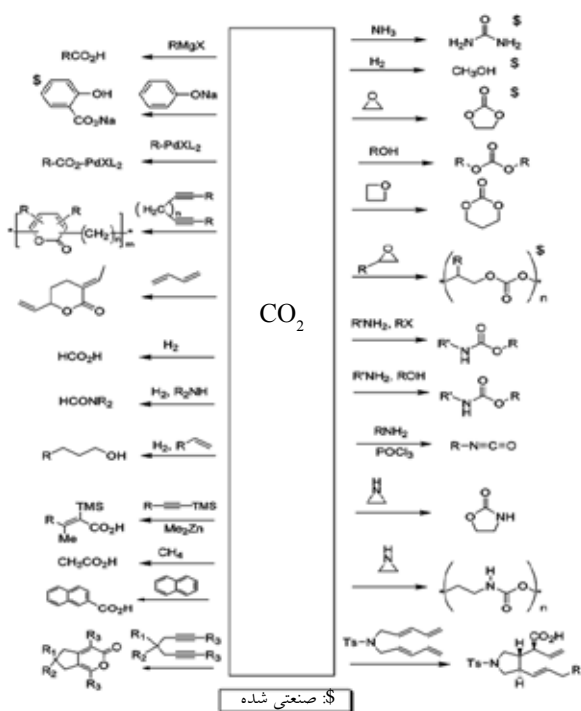
انتشار گازهای گلخانه ای مانند دی اکسید کربن، متان، نیتروژن اکسید و کلروفلوئوروکربن ها هم زمان با افزایش صنعتی شدن جوامع بشری افزایش یافته است. در نتیجه، این موضوع موجب افزایش متوسط دمای زمین در طول زمان شده است [۱]. دی اکسید کربن عمده ترین محصول منتشر شده از فعالیت های زیستی و صنعتی است. غلظت این گاز در اتمسفر از راه فتوسنتز، که سامانه موثر و طبیعی تثبیت دی اکسید کربن است، ثابت نگه داشته شده بود. اما به نظرمی رسد، این توازن در جهت تجمع دی اکسید کربن به هم خورده و منجر به اثر گلخانه ای شده است. فراوانی دی اکسید کربن باعث شده است تا این گاز از ارزان ترین مواد خام باشد که ارزش به کارگیری آن با توجه به غیرسمی بودن و امکان جایگزینی مواد شیمیایی سمی (مانند فسژن، ایزوسیانات و مونوکسید کربن) در حال افزایش است [۲].

چهار روش اصلی برای تبدیل دی اکسید کربن به مواد شیمیایی جدید وجود دارد [۳]:

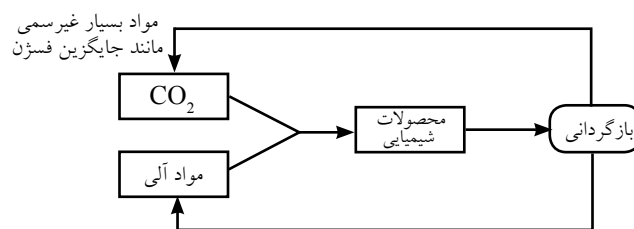
- ۱- استفاده از مواد پراثرتری نظیر هیدروژن، ترکیبات سیرنشده، با حلقه کوچک و آلی فلزی.
- ۲- انتخاب هدف های سنتزی اکسید شده با انرژی کم مانند کربنات های آلی.
- ۳- انتقال تعادل به سمت محصول با خارج سازی یک ترکیب خاص.
- ۴- استفاده از انرژی فیزیکی مانند نور و الکتریسیته.

انتخاب واکنش های مناسب می تواند منجر به انرژی آزاد گیبس منفی برای واکنش شود (شکل های ۲و۱). بسیاری از پژوهشگران روی واکنش هایی به تحقیق پرداخته اند که در آنها از دی اکسید کربن به عنوان ماده اولیه استفاده می شود. شکل ۳ این واکنش ها را به طور خلاصه نشان می دهد [۳]. واکنش های مزبور را می توان به دودسته کلی تقسیم کرد:

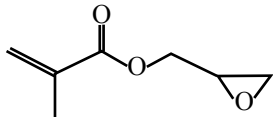
- ۱- واکنش های کربوکسیل دار شدن: در این نوع واکنش ها کل مولکول روی ماده آلی یا معدنی تثبیت می شود. به این واکنش ها تثبیت دی اکسید کربن نیز می گویند.
- ۲- واکنش های کاهش: در این واکنش ها دی اکسید کربن به شکل



شکل ۳- مثال هایی از ترکیبات آلی شروع شده از دی اکسید کربن [۳].



شکل ۱- دی اکسید کربن به عنوان منبع سبز کربن [۳].



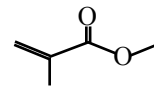
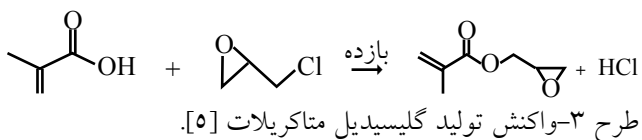
طرح ۲- ساختار شیمیایی گلیسیدیل متاکریلات [۵].

متاکریلات‌ها با ساختار شیمیایی آمده در طرح ۲ است.

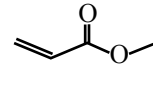
نام‌های دیگر این ماده عبارتند از: گلیسیدول متاکریلات، گلیسیدیل آلفامتاکریلات، ۲،۳-اپوکسی پروپیل متاکریلات و ۲-پروپنویک اسید-۲-متیل-۲-اکسیرانیل متیل استر. این مونومر از واکنش متاکریلیک اسید با اپی کلروهیدرین همراه با آزاد شدن گاز هیدروژن کلرید تولید می‌شود (طرح ۳).

GMA مایعی شفاف با بوی بسیار تند است که در اکثر حلال‌های آلی انحلال‌پذیر است. تماس پوست و چشم با مایع و بخارهای آن می‌تواند موجب جراحات شدید شود. این مونومر از راه پوست جذب و سبب حساسیت‌های پوستی می‌شود [۵]. حلقه اپوکسی در GMA قابلیت باز شدن و شرکت در واکنش‌های بسیاری را دارد که این امر فرصت اصلاح شیمیایی در کopolymerهای حاوی GMA را فراهم می‌سازد. به علت فعال بودن گروه‌های عاملی اپوکسی در برابر عوامل پخت (نظیر آمین‌ها، آمینوپیریدین‌ها، الکل‌ها، فنول‌ها و اسیدهای کربوکسیلی) قابلیت ایجاد پیوند عرضی و افزایش خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی را به پلیمرهای حاوی GMA می‌دهد. با اکسایش گروه‌های اپوکسی به کمک پریویدیک اسید می‌توان پلیمرهای حاوی گروه عاملی آلدهیدی تهیه کرد که قابلیت انتقال پروتئین‌ها را از راه پیوند شیف دارند [۶،۷]. به طور کلی، افزایش GMA به رزین منجر به بهبود چسبندگی، استحکام کششی و ضربه‌ای، مقاومت شیمیایی، جوسازگاری و براقیت آن می‌شود.

لاتکس‌های حاوی GMA می‌توانند به طور مستقیم پس از فرمول‌بندی، به عنوان پوشش‌های با قابلیت پخت شیمیایی و نوری، چسب‌های گرماسخت و برای پرداخت سطوح استفاده شوند. این لاتکس‌ها به فرآورده‌های دیگری مانند پوشش‌های پودری نیز تبدیل می‌شوند که می‌توانند در صنایع خودروسازی، الکتریکی و غیره کاربرد داشته باشند. همچنین، رزین‌های یاد شده می‌توانند برای تولید رزین‌های با گروه عاملی دیگر مانند گروه‌های آلدهیدی و یورتانی نیز به کار روند [۵].



(ب)



(الف)

طرح ۱- ساختار شیمیایی مونومرهای: (الف) آکریلاتی و (ب) متاکریلاتی [۴].

متاکریلات را با اسامی تجاری آکروئید و پلکسی‌گام آغاز کرد. این مواد محصولاتی نرم و چسبناک بودند که به عنوان پوشش سطوح استفاده می‌شدند. پلیمرهای آکریلی که به طور عمده در چسب‌ها و پوشش‌ها استفاده می‌شوند، استرهای آکریلیک اسید و متاکریلیک اسیداند که به روش پلیمر شدن افزایشی با ساز و کار رادیکالی پلیمر می‌شوند. ساختار شیمیایی این ترکیبات در طرح ۱ آمده است. از آنجا که هر نوع الکل می‌تواند برای استری کردن استفاده شود، بنابراین طیف وسیعی از مونومرهای آکریلی قابل تهیه‌اند.

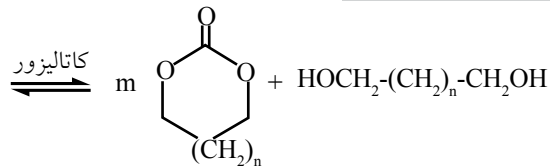
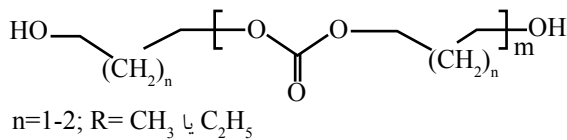
به طور کلی، مونومرهای آکریلی مایعی با رنگ روشن، شفاف و دمای جوش زیاد هستند که به آسانی به پلیمر یا کopolymer تبدیل می‌شوند. معمولاً مونومرهای آکریلات و متاکریلات همراه با بازدارنده‌های مناسب (مانند مونومتیل اتیل هیدروکینون) نگهداری می‌شوند. به طور کلی، واکنش‌های پلیمر شدن آکریلات‌ها گرمازا هستند. در نتیجه، گرمای اضافی باید از سامانه خارج شود، زیرا در آن حالت واکنش غیرقابل کنترل می‌شود. براساس خواص مورد انتظار از پلیمر و ویژگی‌های هر مونومر، یک یا چند مونومر با ترکیب درصد مشخص انتخاب می‌شوند. در جدول ۱ به ویژگی‌های بارز چندمونومر اشاره شده است [۴].

گلیسیدیل متاکریلات (GMA)

مونومر گلیسیدیل متاکریلات (GMA) مونومری عامل‌دار از خانواده

جدول ۱- ویژگی‌های بارز چند مونومر آکریلی [۴].

مونومر	ساختار	ویژگی‌ها
متیل متاکریلات		دوام‌پذیری آلی، سختی زیاد و مقاومت در برابر آب و آلودگی
بوتیل آکریلات		انعطاف‌پذیری آلی، مقاومت زیاد در برابر آب
گلیسیدیل متاکریلات		گروه عاملی اپوکسی برای ایجاد پیوند عرضی



طرح ۴- تهیه کربنات‌های حلقوی از پلی‌کربنات‌های خطی [۹].

کربنات حلقوی

می‌شود. این روش‌ها شامل:

- ۱- واکنش مستقیم گروه‌های اکسیرانی با گاز دی‌اکسید کربن (واکنش حلقه‌افزایی کربن دی‌اکسید با پراکسید) [۹،۱۰].
- ۲- واکنش کربنات فلزات قلیایی با اکسیران‌ها [۸].
- ۳- کربوکسیل‌دار کردن اکسایشی اولفین‌ها [۱۱] و
- ۴- حلقه‌افزایی الکتروشیمیایی دی‌اکسید کربن با اپوکسیدها [۱۱]

عمومی‌ترین روش شامل واکنش اکسیران‌ها با دی‌اکسید کربن است. این روش خیلی آسان است و قابلیت اجرا در فشار اتمسفر و فشارهای زیاد را دارد و بازده آن نیز زیاد است. از این روش برای تبدیل رزین‌های اپوکسی چندعاملی به رزین‌های کربنات حلقوی چندعاملی استفاده می‌شود [۸].

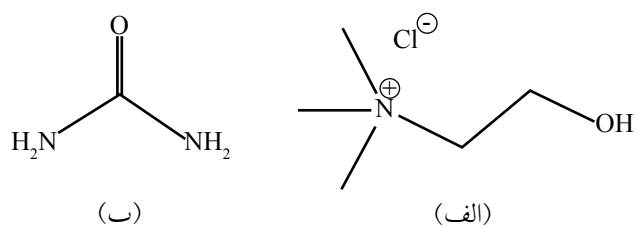
سنتز کربنات‌های حلقوی از راه واکنش حلقه‌افزایی دی‌اکسید کربن با اپوکسی

از امکان‌پذیرترین واکنش‌ها برای دی‌اکسید کربن، واکنش با اکسیران‌ها برای تهیه کربنات‌های حلقوی است (طرح ۵) [۹،۱۰]. نمک‌های مختلفی از جمله نمک‌های هالیدهای فلزات قلیایی، آلکیل آمونیوم و فسفونیوم به عنوان کاتالیزور استفاده شده‌اند.

بر اساس آزمایش‌های گوناگون ثابت شده است که هالیدهای فلزات قلیایی مانند لیتیم برمید بیشترین فعالیت را برای تولید حلقه پنج‌ضلعی کربنات در شرایط اتمسفری نشان می‌دهند. ترتیب فعالیت آنها به شکل یدید > برمید > کلرید است که مربوط به فعالیت هسته‌دوستی آنهاست. برای فلزات قلیایی این ترتیب بر اساس قدرت اسیدی منظم می‌شوند [۱۳] که به شکل زیر است:

نمک بنزیل آمونیوم > نمک سدیم > نمک لیتیم

این واکنش می‌تواند در شرایط ملایم اجرا شود (فشار اتمسفر) و کربنات‌های حلقوی را با بازده زیاد تولید کند [۱۰].



طرح ۶- ساختار: (الف) کولین کلرید و (ب) اوره [۱۳].

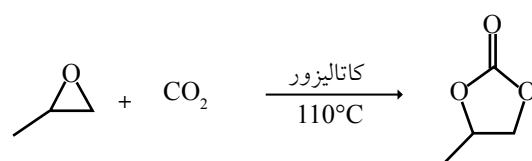
پلیمرها و اولیگومرهای دارای گروه عاملی واکنش‌پذیر در علم پلیمر، به ویژه برای تهیه سامانه‌های گرماسخت، بسیار مهم‌اند. پلیمرهای دارای گروه‌های اپوکسی، هیدروکسیل، ایزوسیانات، آمین و کربوکسیلیک اسید به طور گسترده در کاربردهایی نظیر پوشش‌های محافظ، چسب‌ها و کامپوزیت‌ها استفاده می‌شوند. توجه فزاینده‌ای برای تولید پلیمرهای حاوی گروه‌های کربنات حلقوی پنج‌تایی در حال شکل‌گیری است. گروه‌های کربنات حلقوی می‌توانند در اسکلت پلیمر وجود داشته باشند یا به شکل آویزان به زنجیر پلیمری متصل باشند.

استفاده از کربنات‌های حلقوی به خاطر دلایل متعددی جذاب است. گروه‌های کربنات حلقوی قطبیت، قابلیت کوئوردیناسیون و واکنش‌پذیری بسیار زیادی دارند. اولین پژوهش برای استفاده از این مواد از واکنش کربنات‌های حلقوی با آمین‌ها برای تولید هیدروکسی یورتان‌ها بدون استفاده از ایزوسیانات‌های سمی حاصل شد. بسته به عاملیت کربنات حلقوی و مواد آمینی، پلی‌یورتان‌های خطی یا شبکه‌ای می‌تواند ایجاد شود [۸].

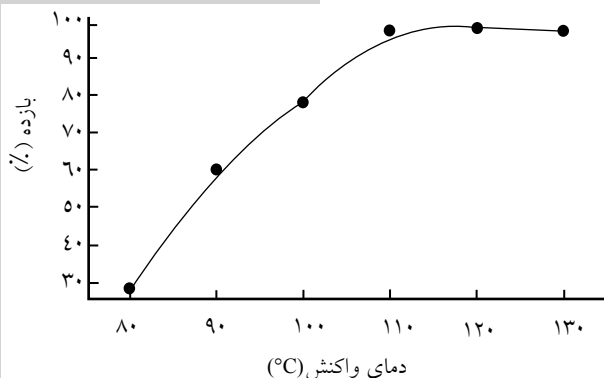
در اوایل دهه ۱۹۳۰، اولین اطلاعات در باره تشکیل کربنات‌های حلقوی توسط Carothers و همکاران منتشر شد. آنها کربنات‌های حلقوی را از راه شکستن زنجیر پلی‌کربنات‌های خطی در دمای زیاد و وجود کاتالیزورهای متفاوت به دست آوردند (طرح ۴) [۹].

روش‌های تهیه کربنات حلقوی

روش‌های متعددی برای سنتز کربنات‌های حلقوی پنج‌تایی استفاده



طرح ۵- واکنش کربن دی‌اکسید با اکسیران برای تهیه کربنات حلقوی [۹،۱۰].



شکل ۴- اثر دما بر بازده واکنش [۱۳].

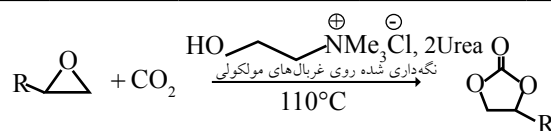
زیست تخریب پذیر، بسیار فعال و گزینشی هستند و واکنش فقط با وجود مقدار کمی از دی اکسید کربن انجام می گیرد که این مطلب از لحاظ اقتصادی حائز اهمیت است. پس از انجام واکنش، جداسازی کاتالیزور جامد از محصول به دلیل نامحلول بودن آن به آسانی انجام می شود.

طرح ۶ ساختار و ترکیب اوره و کولین کلرید را نشان می دهد. اثر ترکیبات اپوکسی متفاوت روی سرعت و زمان انجام واکنش بررسی شده که نتایج در **جدول ۲** آمده است. ساز و کار پیشنهادی برای انجام واکنش حلقه زایی با اپوکسید به شکل **طرح ۷** است [۱۳]. دما از عوامل موثر بر واکنش حلقه زایی دی اکسید کربن با اپوکسید با وجود کاتالیزور کولین کلرید-اوره است (**شکل ۴**).

کاتالیزورهای فنولی: دسته دیگری از کاتالیزورها که می توان آنها را برای واکنش حلقه زایی دی اکسید کربن با اپوکسیدهای انتهایی بررسی کرد، ترکیبات فنول با وجود کاتالیزورهای آلی کمکی هستند. ترکیبات فنول می توانند با وجود ترکیبات آلی مانند ۴-دی متیل آمینوپیریدین (DMAP) و تری اتیل آمین واکنش

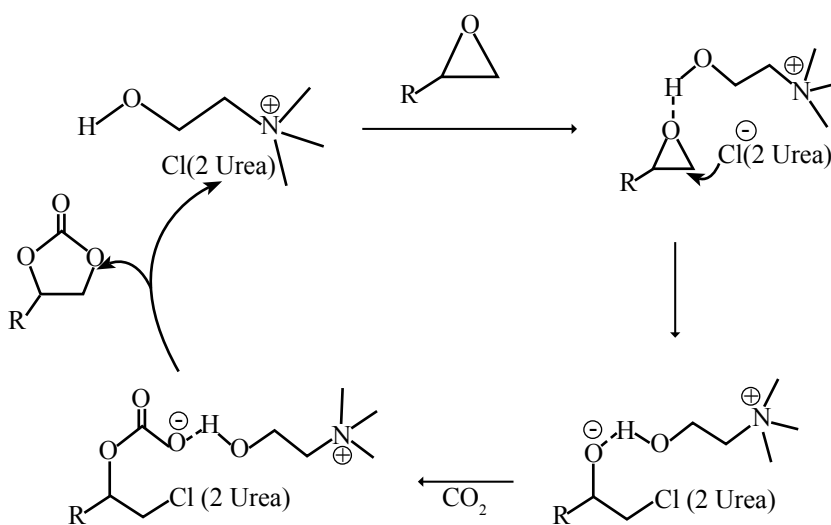
جدول ۲- اثر ترکیبات متفاوت اپوکسی روی سرعت و زمان انجام واکنش [۱۲].

ردیف	اپوکسید	محصول	زمان واکنش (h)	بازده (%)
۱			۵	۹۹
۲			۴	۹۲
۳			۲۲	۸۰
۴			۵	۹۵
۵			۳	۹۹



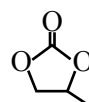

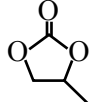

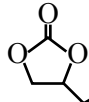

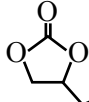

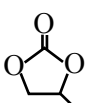

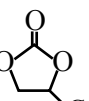

اثر کاتالیزور بر فرایند حلقه زایی دی اکسید کربن با اپوکسید

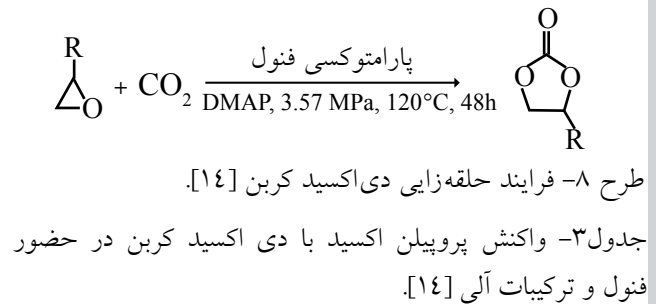
کاتالیزورهای مایع آنیونی کولین کلرید-اوره: از انواع کاتالیزورهایی که می تواند برای سنتز کربنات های حلقوی از راه حلقه زایی دی اکسید کربن با اپوکسید استفاده شود، کاتالیزورهای مایع آنیونی کولین کلرید-اوره است. به اثبات رسیده است، این کاتالیزورها



طرح ۷- ساز و کار پیشنهادی واکنش تثبیت دی اکسید کربن با وجود کاتالیزور کولین کلرید-اوره [۱۳].

جدول ۴- واکنش حلقه‌زایی به وسیله ترکیبات اپوکسی مختلف [۱۴].

بازده (%)	محصول	اپوکسید	ردیف
۱۰۰	 2a		۱
۹۶	 2b		۲
۹۴	 2c		۳
۹۹	 2d		۴
۹۶	 2e		۵
۷۴	 2f		۶

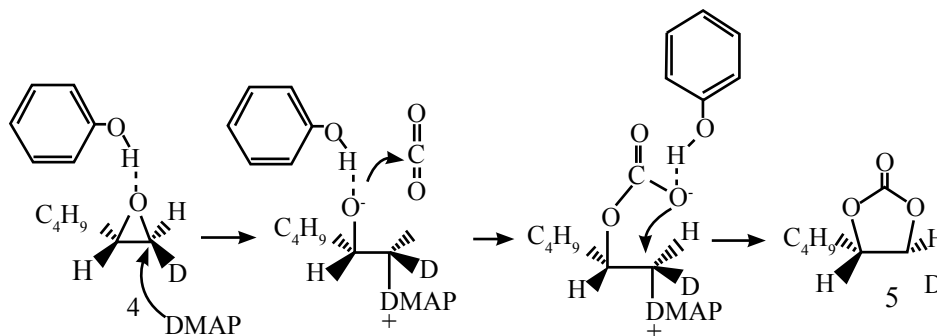


ردیف	فنول	پایه	بازده (%)	'TON
۱	PhOH	DMAP	۹۱	۲۲۸
۲	m-NO ₂ C ₆ H ₄ OH	DMAP	۵۹	۱۴۹
۳	p-MeOC ₆ H ₄ OH	DMAP	۹۸	۲۴۶
۴	β-نفتول	DMAP	۹۰	۲۲۴
۵	بینول	DMAP	۹۴	۲۳۵
۶	۸-هیدروکسی کینولین	DMAP	۵۵	۱۳۸
۷	p-MeOC ₆ H ₄ OH	DABCO	۱۳	۳۴
۸	p-MeOC ₆ H ₄ OH	Et ₃ N	۲۴	۶۱
۹	p-MeOC ₆ H ₄ OH	DBU	۶۹	۱۷۳
۱۰	p-MeOC ₆ H ₄ OH	پیریدین	۲۰	۵۰

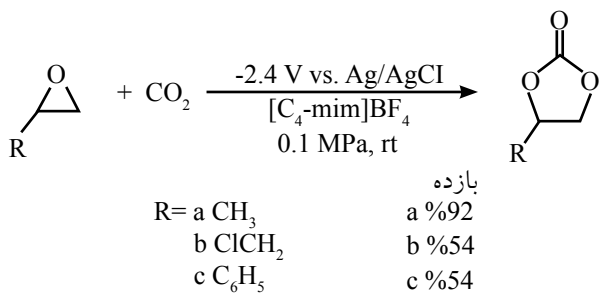
۱ مول پروپیلن کربنات به مول کاتالیزور

۳/۵۷ MPa فشار گاز دی‌اکسید کربن و زمان واکنش ۴۸ h، واکنش حلقه‌زایی به وسیله ترکیبات اپوکسی متفاوت انجام گرفت که نتایج در **جدول ۴** گرد آمده است [۱۴]. طبق نتایج به دست آمده می‌توان ساز و کار تشکیل کربنات حلقوی را نشان داد (**طرح ۹**). در این ساز و کار، حلقه اپوکسی به وسیله فنول فعال می‌شود که از راه تشکیل پیوند هیدروژنی به عنوان اسید لوئیس عمل می‌کند. ابتدا حلقه اپوکسی به وسیله آمین DMAP باز شده و در ادامه با دی‌اکسید کربن برای تولید کربنات پنج عضوی واکنش می‌دهد.

سنتز کربنات حلقوی از راه واکنش کربنات فلزات قلیایی با اکسیران‌ها



طرح ۹- ساز و کار تشکیل کربنات حلقوی [۱۴].



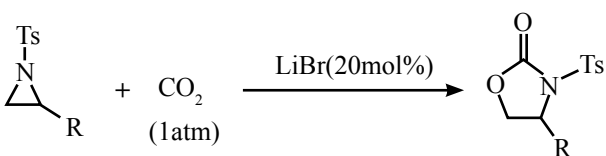
طرح ۱۲- حلقه‌زایی الکتروشیمیایی دی‌اکسید کربن با اپوکسی با وجود [C₄-min]BF₄ [۱۱].

پژوهش‌های بعدی توسط Sirvastava و همکاران [۱۸] انجام شد. آنها از تیتانوسیلیکات به عنوان کاتالیزور برای سنتز کربنات حلقوی استفاده کردند. آنها در ابتدا اپوکسید شدن اولفین را با استفاده از هیدروژن پراکسید یا ترشیوبوتیل هیدروپراکسید (TBHP) انجام دادند. سپس، مخلوط واکنش حاصل را پس از افزودن کاتالیزور وارد واکنش افزایشی با دی‌اکسید کربن کردند. با اینکه شرایط واکنش بهینه شد، اما بازده واکنش زیاد نبود.

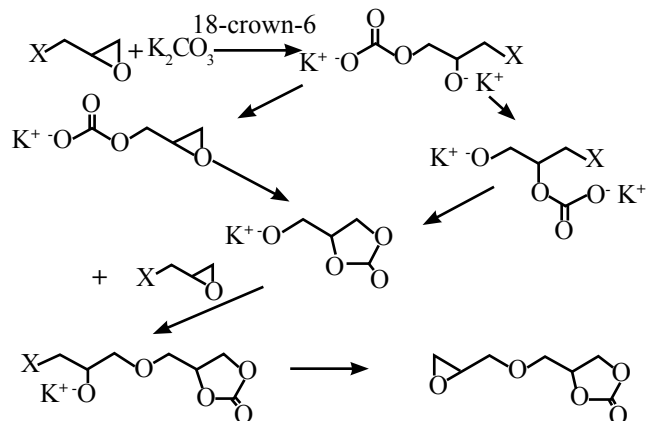
سنتز کربنات‌های حلقوی از راه حلقه‌افزایی الکتروشیمیایی دی‌اکسید کربن با اپوکسیدها

سنتز الکتروشیمیایی کربنات‌های حلقوی از واکنش دی‌اکسید کربن با اپوکسیدها، الکل‌ها و گلیکول‌ها شناخته شده است [۱۹،۲۰]. در این روش، حلال‌های آلی سمی، الکترولیت‌های پشتیبان و کاتالیزورها به طور ضروری استفاده شده‌اند. این موضوع باعث می‌شود که سامانه واکنش پیچیده باشد. تنها یک گزارش درباره استفاده از حلال‌های یونی برای این واکنش وجود دارد. Yang و همکاران [۲۱] با استفاده از حلال‌های یونی و در شرایط محیطی، سنتز کربنات‌های حلقوی از اپوکسیدها را گزارش کرده‌اند (طرح ۱۲). این سامانه واکنش می‌تواند از به‌کارگیری حلال‌های آلی سمی، الکترولیت‌های پشتیبان و کاتالیزورها جلوگیری کند. استفاده از حلال‌های یونی در الکتروشیمی یک زمینه پژوهشی جدید گشوده است. برای سنتز کربنات‌های حلقوی و سایر واکنش‌های مختلف باید از این حلال‌ها استفاده شود.

تثبیت دی‌اکسید کربن از راه واکنش با N- توسیل آزیریدین



طرح ۱۳- واکنش دی‌اکسید کربن با N- توسیل آزیریدین [۲۲].

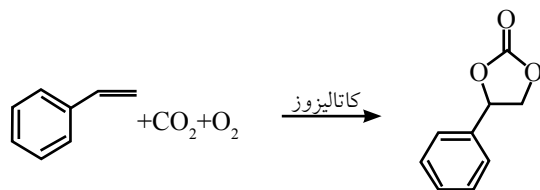


طرح ۱۰- تشکیل کربنات حلقوی از راه واکنش اپی‌هالوهیدرین و پتاسیم کربنات [۹].

کربنات‌های فلزات قلیایی، که با وجود اثرهای تاجی فعال شده‌اند، به عنوان منبع ایجاد پیوندهای کربناتی در اثر واکنش با ترکیبات دی‌هالوژن‌دار شناخته شده‌اند. به‌کارگیری اپی‌هالوهیدرین به جای ترکیبات هالوژن‌دار در واکنش با پتاسیم کربنات، کربنات‌های حلقوی پنج‌تایی را با استخلاف گروه اپوکسی تشکیل می‌دهند [۹]. طرح ۱۰ ساز و کار این واکنش را نشان می‌دهد.

سنتز کربنات‌های حلقوی از راه کربوکسیل‌دار شدن اکسایشی اولفین‌ها

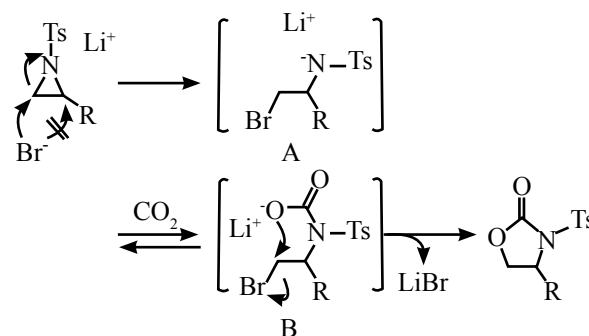
کربوکسیل‌دار شدن اکسایشی اولفین‌ها، روشی مستقیم برای سنتز کربنات‌های حلقوی از اولفین‌هاست که یکی از مواد شیمیایی ارزان است [۱۱]. برای اولین بار Aresta و همکاران [۱۵،۱۶] سنتز تک‌مرحله‌ای استیرن کربنات را از استیرن گزارش کردند. در این پژوهش، دی‌اکسید کربن و اکسیژن به عنوان عامل اکسنده و کمپلکس‌های همگن رودیم به عنوان کاتالیزور استفاده شدند (طرح ۱۱). عیب این روش طول عمر کوتاه و بازده کم کربنات‌های مطلوب بود. آنها همچنین از کاتالیزورهای اکسید فلزات مختلف استفاده کردند [۱۵،۱۷]. معلوم شد که بازده واکنش وابسته به کاتالیزور استفاده شده است و بیشترین بازده با استفاده از نیوبیم اکسید به دست می‌آید.



طرح ۱۱- کربوکسیل‌دار شدن اکسایشی استیرن به استیرن کربنات [۱۱].

بسیاری از گروه‌های عاملی، که در حال حاضر استفاده می‌شوند، از جنبه‌های واکنش‌پذیری یا آسیب‌های زیست محیطی محدودیت دارند. بنابراین، توسعه گروه‌های عاملی جدید برای پلیمرها یکی از جدیدترین مباحث در علم پلیمر است. کربنات‌های حلقوی از دسته ترکیبات مهمی هستند که به‌کارگیری آنها در فرایندهای شیمیایی از دیدگاه‌های گوناگون حائز اهمیت است. توجه فزاینده به تهیه پلیمرهای حاوی گروه‌های کربنات حلقوی پنج‌تایی در حال شکل‌گیری است.

نقش کربنات‌های حلقوی به عنوان حدواسط سنتز در بسیاری از فرایندهای شیمیایی بر متخصصان آشکار شده است. برای مثال از واکنش کربنات‌های حلقوی با آمین‌های آلیفاتیک می‌توان به راحتی گروه‌های یورتانی را بدون استفاده از ایزوسیانات‌ها ایجاد کرد. از میان روش‌های گفته شده، واکنش اکسیران با دی‌اکسید کربن بهترین روش برای سنتز کربنات‌های حلقوی است. استفاده از کربنات‌های حلقوی به دلایل متعددی جذاب است. گروه کربنات حلقوی دارای قطبیت، قابلیت کوئوردیناسیون و واکنش‌پذیری بسیار زیادی است که می‌تواند به عنوان حدواسط عمل کند و گروه‌های عاملی جدید را تشکیل دهد.



طرح ۱۴- ساز و کار واکنش دی‌اکسید کربن با N-توسیل آزیریدین [۲۲].

یکی دیگر از روش‌های تثبیت دی‌اکسید کربن واکنش با N-توسیل آزیریدین است (طرح ۱۳). این واکنش در شرایط اتمسفر به کمک لیتیم برومید به عنوان کاتالیزور انجام می‌شود و حلقه پنج‌تایی یورتانی N-توسیل آزیریدین را تشکیل می‌دهند. فعالیت N-توسیل آزیریدین برخلاف اپوکسی در واکنش با دی‌اکسید کربن با وجود گروه‌های الکترون‌دهنده افزایش می‌یابد.

طرح ۱۴ ساز و کار واکنش را نشان می‌دهد. مرحله اول، باز شدن حلقه در اثر حمله یون برمید حاصل از کاتالیزور و ایجاد حد واسط A است. در مرحله بعد، حد واسط حاصل با دی‌اکسید کربن واکنش داده و محصول نهایی ایجاد می‌شود [۲۲].

نتیجه‌گیری

مراجع

- Lim M., Han G.Ch., Ahn J.Wh., and You K.S., Environmental Remediation and Conversion of Carbon Dioxide into Useful Green Product by Accelerated Carbonation Technology, *Int. J. Environ. Res.*, **7**, 203-228, 2010.
- Ochiai B. and Endo T., Carbon Dioxide and Carbon Disulfide as Resources for Functional Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 183-215, 2005.
- Sakakura T., Choi J.Ch., and Yasuda H., Transformation of Carbon Dioxide, *Chem. Rev.*, **107**, 2365-2387, 2007.
- Oldring P.K.T. and Hayward G., *A Manual of Resins for Surface Coatings, Selective Industrial Training*, Associates Limited, London, UK, 120, 1987.
- Product Safety Assessment of Glycidylmethacrylate, Dow Chemical, 1-6, 2007.
- Horak D., Magnetic Polyglycidylmethacrylate Microspheres by Dispersion Polymerization, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 3707-3715, 2001.
- Fernandez-Garcia M., Canamero P.F., and Fuente J.L., Synthesis and Characterization of Functional Gradient Copolymers of Glycidyl Methacrylate and Butyl Acrylate, *React. Func. Polym.*, **68**, 1384-1391, 2008.
- Webster D.C., Cyclic Carbonate Functional Polymers and their Application, *Prog. Org. Coat.*, **47**, 77-86, 2003.
- Rokicki G., Aliphatic Cyclic Carbonates and Spiro Ortho Carbonates as Monomers, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 259-342, 2000.
- Ochiai B. and Endo T., Carbon Dioxide and Carbon Disulfide as Resources for Functional Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 183-215, 2005.