

بررسی نقش کاتالیزوری ترکیبات استیل استونات فلزی در واکنش دی اکسید کربن و

استایرن اکسید برای تولید استایرن کربنات

معصومه طاهری مهر*

بابل، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، دانشکده علوم، گروه شیمی

تاریخ پذیرش: ۹۹/۱۱/۲۹

تاریخ تصحیح: ۹۹/۱۱/۱۴

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۸/۲۹

چکیده

استفاده از دی اکسید کربن که گاز گلخانه‌ای شناخته می‌شود در سنتزهای شیمیایی به عنوان ماده‌ی اولیه کربنی غیر سمی و ارزان برای تولید ترکیبات مفید در سالهای اخیر بسیار مورد توجه بوده است. پایداری ترمودینامیکی بالای این مولکول باعث ایجاد محدودیت در استفاده از آن در واکنش‌های شیمیایی می‌شود. یک استراتژی برای واکنش پذیر کردن مولکول پایدار دی اکسید کربن واکنش آن با مولکولهای واکنش پذیر اپوکسید است که منجر به تولید کربنات حلقوی و پلی کربنات می‌گردد. در حال حاضر کاتالیزورهای مورد استفاده در این واکنش ها گران قیمت هستند و یا روش‌های سنتز چندین مرحله ای دارند. استفاده از کاتالیزورهای ارزان و در دسترس باعث توسعه ی کاربرد دی اکسید کربن به عنوان ماده اولیه در سنتزهای شیمیایی خواهد شد.

در این پژوهش کمپلکس‌های استیل استونات فلزی $Ni(II)(acac-F_6)_2$ ، $Ni(II)(acac)_2$ ، $Fe(III)(acac)_3$ ، $Fe(III)(acac-F_3)$ ، $Co(II)(acac-F_6)_2$ ، $Co(II)(acac)_2$ به عنوان کاتالیزور در واکنش دی اکسید کربن و استایرن اکسید در حضور باز الی هالوژندار مورد استفاده قرار گرفته اند. این کاتالیزورها به صورت تجاری در دسترس و ارزان قیمت هستند. تست های کاتالیزوری بازده ۶۱ درصد تولید استایرن کربنات را در دمای $80^{\circ}C$ و فشار دی اکسید کربن ۱ اتمسفر در زمان ۳ ساعت نشان داد. با افزایش فشار دی اکسید کربن به ۸۰ درجه بازده به ۸۸ درصد افزایش یافت که در مورد کاتالیزورهای با استخلاف فلئور این تفاوت چشمگیرتر بوده و بازده تا ۹۲ درصد افزایش نشان داد.

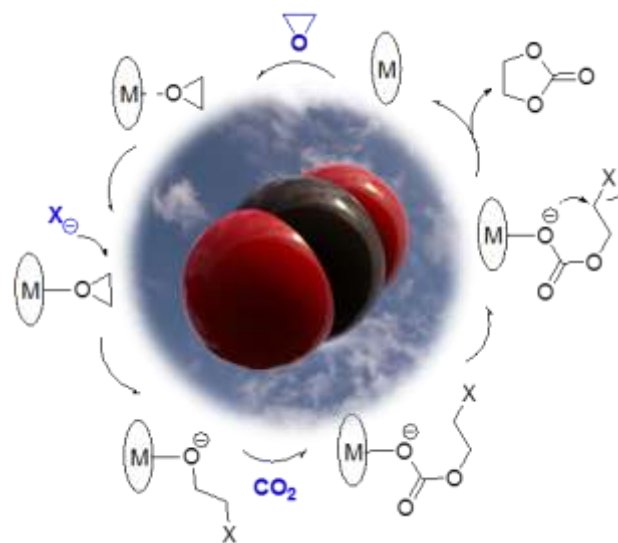
کلمات کلیدی: دی اکسید کربن، استایرن اکسید، کاتالیزور فلزی، استایرن کربنات.

۱- مقدمه

در سالهای اخیر با گسترش استفاده از منابع تجدید پذیر و ترویج مفاهیم شیمی سبز استفاده از مواد اولیه غیر سمی به عنوان جایگزین مواد مشتق شده از نفت در واکنش های شیمیایی مورد توجه شیمیدانان قرار گرفته است [۱،۲]. استفاده از ضایعات کشاورزی برای تولید مواد شیمیایی و سوخت های زیستی از این دست اند [۳،۴]. با این رویکرد دی اکسید کربن را میتوان به عنوان منبع غیر سمی و ارزان قیمت کربن در واکنش های شیمیایی استفاده کرد [۵-۱۰].

اگرچه پایداری ترمودینامیکی بالای این مولکول باعث کندی واکنش‌های آن می‌شود. غلبه بر پایداری ترمودینامیکی بالای دی‌اکسید کربن با بکار بردن مولکولهای فعال مانند هیدروژن و اپوکسیدها و همچنین استفاده از کاتالیزور مناسب ممکن خواهد شد. واکنش کاتالیزوری اپوکسیدها و دی اکسید کربن محصولات کربنات‌های حلقوی و پلی کربنات‌ها را تولید میکند که کاربردهای صنعتی و پزشکی بسیاری چون تولید پلی یورتان، تولید پلیمرهای زیست تخریب پذیر و استفاده به عنوان حلال سبز در واکنش‌ها یافته اند [۱۱-۱۳].

اپوکسیدها حلقه‌های سه عضوی تشکیل شده از دو کربن و یک اکسیژن است که به علت فشار زاویه ای درونی بسیار واکنش پذیر هستند. مکانیسم کاتالیزوری این واکنش به ساختار کاتالیزور و نوکلئوفیل بستگی دارد. بطور کلی برای کاتالیز کردن واکنش اپوکسیدها و دی اکسید کربن به یک مرکز اسید لوئیس برای اتصال اپوکسید و یک نوکلئوفیل برای حمله به حلقه، باز کردن حلقه‌ی اپوکسید و پس از آن وارد شده دی‌اکسید کربن به حلقه نیاز است. پس از این مرحله، بسته شدن حلقه پنج ضلعی کربنات به تولید کربنات حلقوی منجر میشود و یا تداوم ورود اپوکسید و دی‌اکسید کربن باعث تولید پلی کربنات می‌شود (شکل ۱) [۱۴،۱۵].

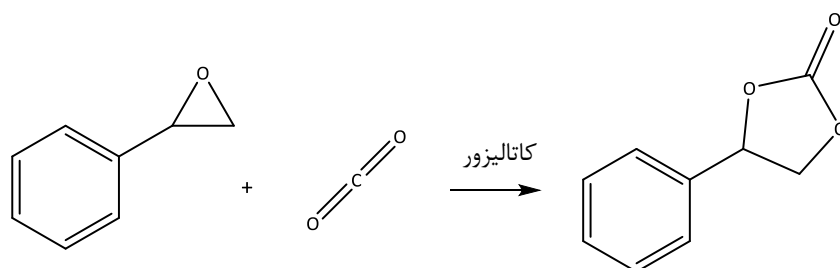


شکل ۱- مکانیسم چرخه‌ی کاتالیزوری تولید کربنات حلقوی از واکنش اپوکسید و دی اکسید کربن در حضور کاتالیزور کمپلکس فلزی و ترکیب نوکلئوفیل

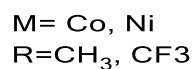
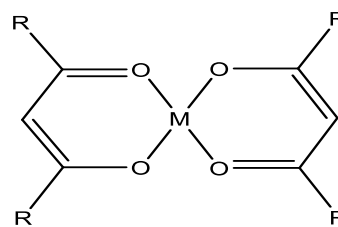
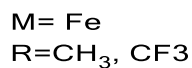
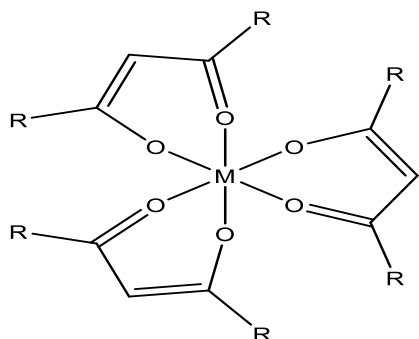
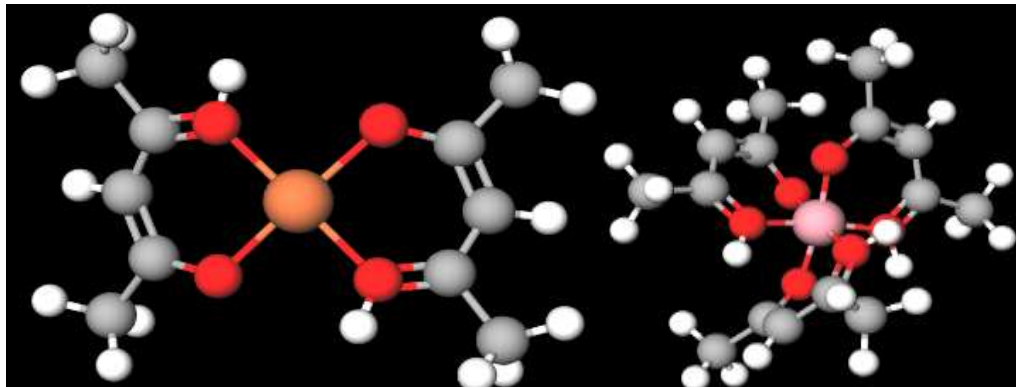
محصولات واکنش دی‌اکسید کربن و اپوکسیدها دارای کاربردهای صنعتی و آزمایشگاهی بالقوه و بالفعل بسیاری چون تولید پلی یورتان، تولید پلیمرهای زیست تخریب پذیر و استفاده به عنوان حلال سبز در واکنش‌ها هستند [۱۲]. کاتالیزورهای مختلفی شامل کاتالیزورهای همگن چون کمپلکس‌های فلزی، پورفرین‌ها و ترکیبات آلی و همچنین کاتالیزورهای ناهمگن چون شبکه‌های فلز-آلی، آلیاژهای فلزی، سیلیکات‌ها و زئولیت‌ها برای کاتالیز کردن این واکنش توسط شیمی‌دانان سنتز و بررسی شده است [۱۴،۱۶،۱۳-۲۲]. اکثر این کاتالیزورها گران قیمت بوده و یا فعالیت کاتالیزوری خوبی در دما و فشار پایین نشان نداده

اند. بنابراین یک کاتالیزور مقرون به صرفه که رفتار کاتالیزوری خوبی در دما و فشارهای متعادل از خود نشان دهد همچنان مورد نیاز است.

کمپلکس‌های فلزی استیل استونات $M(acac)_n$ از لیگاند $acac$ لیگاند دو دندانه ای استیل استونات ($C_5H_7O_2^-$) که یک دی کتون است و یک مرکز فلزی تشکیل شده است (شکل ۲). این کمپلکسها و به صورت تجاری قابل دسترس و مقرون به صرفه هستند هستند و قادر به کاتالیز کردن طیف وسیعی از واکنشهای شیمیایی از جمله سنتز پلی یورتان ها، سنتز پروپیلن کرینات، سنتز پلی اسیدها، بنزیلاسیون الکلها هستند [۲۳-۲۵]. در این پژوهش نقش کاتالیزوری کمپلکس‌های فلزی استیل استونات با فلزات آهن، کبالت و نیکل و با استخلاف‌های متفاوت در واکنش دی‌اکسیدکربن و استایرن اپوکسید (شکل ۲) مورد مطالعه قرار میگیرد.



شکل ۲- واکنش افزایش حلقه ای استایرن اکسید و دی اکسید کربن برای تولید استایرن کرینات.



شکل ۳- ساختار کمپلکس های استیل استونات فلزی $M(acac)_n$.

۲-بخش تجربی

۲-۱-مواد شیمیایی مورد استفاده

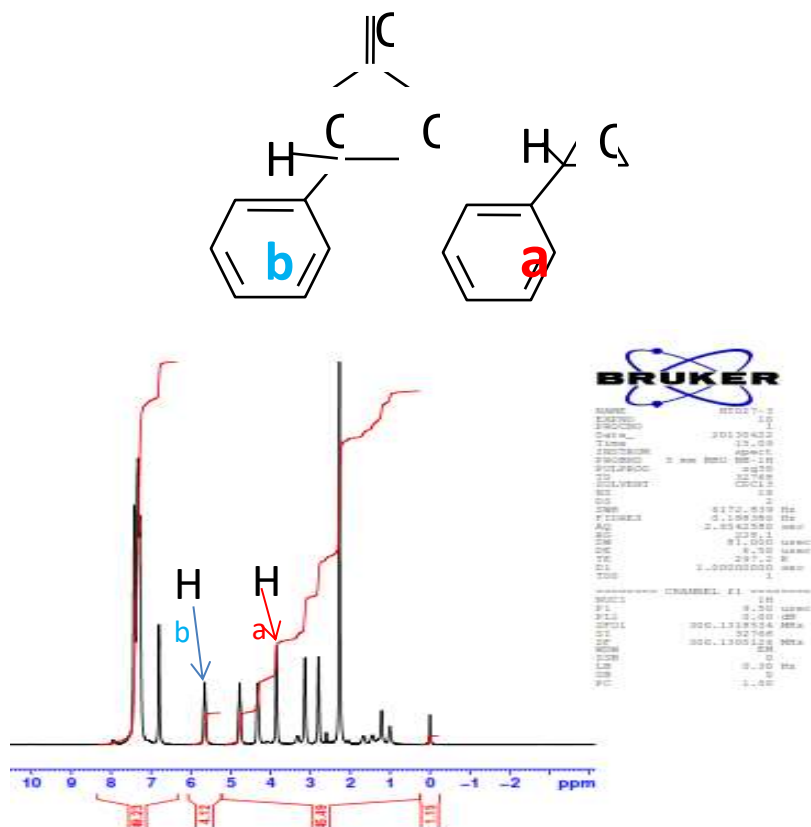
کمپلکس‌های $\text{Fe(III)(acac-F}_3\text{)}$ ، Fe(III)(acac)_3 ، Ni(II)(acac)_2 ، $\text{Ni(II)(acac-F}_6\text{)}_2$ ، Co(II)(acac) ، $\text{Co(II)(acac-F}_6\text{)}_2$ با خلوص ۹۷-۹۸٪ و همچنین استاین اکسید ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ ، ۹۷٪)، مزیتیلن (C_9H_{12} ، ۹۸٪)، تتراپوتیل آمونیوم یدید ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{IN}$ ، ۹۸٪)، تتراپوتیل آمونیوم برومید ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN}$ ، ۹۸٪) و تتراپوتیل آمونیوم برومید ($\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NBr}$ ، ۹۸٪) از شرکت Sigma-Aldrich تهیه و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲-تست کاتالیزوری

جهت انجام واکنش‌های کاتالیزوری راکتور اتوکلاو سنتزی با پوشش تفلون داخلی و با ورودی و خروجی گاز ساخت شرکت HUANYU مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۴). ۱۵ میلی مول اپوکسی استاین، ۰٫۱۵ میلی مول کمپلکس استیل استونات و ۰٫۱۵ میلی مول باز آلی هالوژنه به همراه همزن مغناطیسی درون راکتور قرار داده شد. قبل از شروع واکنش با عبور گاز نیتروژن از عدم وجود اکسیژن در راکتور اطمینان حاصل شد. سپس گاز دی‌اکسید کربن درون ظرف در بسته تزریق شد و عقربه‌ی فشار سنج ۱ اتمسفر را نشان داد. دمای راکتور به ۸۰ درجه سلسیوس افزایش یافت. سرعت همزن ۷۰۰ دور در دقیقه انتخاب شد. پس از ۳ ساعت دمای راکتور به ۲۵ درجه کاهش یافته و گاز تخلیه شد. پس از انجام هر واکنش محصول واکنش و بازده واکنش‌ها توسط آنالیز رزونانس مغناطیسی هسته ($^1\text{H-NMR}$ 500MHz Varian INOVA) در حضور حلال CDCl_3 آنالیز شد. بازده محصول واکنش‌ها (استاین کربنات) با اندازه گیری سطح زیر پیک $^1\text{HNMR}$ در ۵٫۷ ppm و در ۳٫۸ ppm که به ترتیب مربوط به هیدروژن متصل به حلقه‌ی کربنات و هیدروژن متصل به حلقه‌ی اپوکسید است و با نرم افزار Mnova.12.0.2 محاسبه شد (شکل ۵).



شکل ۴- راکتور اتوکلاو سنتزی با پوشش تفلون داخلی و با ورودی و خروجی گاز ساخت شرکت HUANYU که در تست های کاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۵- آنالیز محلول واکنش استایرن اکسید و دی اکسید کربن توسط رزونانس مغناطیسی هسته ($^1\text{H NMR}$)

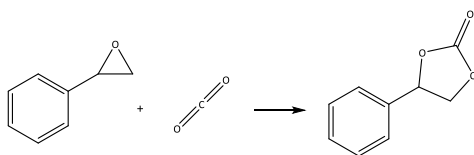
۳- بحث و نتیجه گیری

برای بررسی اولیه رفتار کاتالیزوری استیل استونات های فلزی در واکنش دی اکسید کربن و اپوکسیدها، اپوکسی استایرن انتخاب شد. اپوکسی استایرن به علت داشتن حلقه ی فنیل روی حلقه ی اپوکسید، در مرحله ی حمله ی نوکلئوفیلی با ممانعت فضایی روبرو می شود و به این علت سرعت واکنش آن با دی اکسید کربن نسبت به اپوکسید های آلیفاتیک کمتر است. برای ارزیابی تاثیر فلز مرکزی بر خصلت کاتالیزوری کاتالیزورهای استیل استونات، Fe(III)(acac)_3 و Co(II)(acac)_2 و Ni(II)(acac)_2 انتخاب شدند. همچنین تترا بوتیل آمونیوم یدید ($t\text{-Bu}_4\text{NI}$) به عنوان نوکلئوفیل انتخاب شد. برای انجام واکنش ها در شرایطی که از نظر زیست محیطی مطلوب باشد، دمای کم و فشار گاز پایین برای تست های کاتالیزوری انتخاب شد. واکنش با کاتالیزور Fe(III)(acac)_3 در فشار ۱ اتمسفر و دمای ۸۰ درجه در طی زمان ۳ ساعت بازده ۱۴ درصد را بدست داد. در حالیکه Ni(II)(acac)_2 و Co(II)(acac)_2 و به ترتیب ۲۵ و ۵۱ درصد بازده نشان دادند. دلیل تفاوت در میزان بازده را میتوان به خصلت اسید لوئیس فلزات نسبت داد. طبق مکانیسم در مرحله ی اول واکنش، اپوکسید از اتم اکسیژن خود به مرکز فلزی متصل شده و به این صورت برای حمله ی نوکلئوفیلی مطلوب می گردد. قدرت اسید لوئیس و در نتیجه قدرت پیوند اپوکسید و فلز در سرعت واکنش نقش اساسی دارد. برای داشتن بهترین عملکرد کاتالیزوری قدرت این پیوند باید حدوسط باشد که هم در ابتدای واکنش اتصال اپوکسید و فعال سازی آن و هم در مرحله نهایی جدا شدن محصول کربنات حلقوی بدون انرژی زیاد انجام شود.

بنابراین دلیل افزایش بازده واکنش به علت افزایش قدرت کاتالیزوری از Fe(III) به Ni(II) را میتوان به قدرت لوئیس اسیدی بیشتر Ni(II) نسبت به Fe(III) دانست [۱۲،۲۶،۲۷].

برای بررسی تاثیر ساختار ترکیب نوکلئوفیل و همچنین قدرت نوکلئوفیلی هالید در این واکنش ترکیبات آلکیل هالید t -Bu₄NI و t -Bu₄NBr و n -Et₄NBr مورد بررسی قرار گرفتند. شایان ذکر است که عامل موثر در تعیین بازده کاتالیزوری تعادل میان قدرت نوکلئوفیلی هالید و قدرت اسیدی مرکز فلزی است. قدرت نوکلئوفیلی بازهای آلی به دو عامل قدرت نوکلئوفیلی و سپس ترک کنندگی بستگی دارد. در واکنش دی اکسید کربن و اپوکسید پس از کووردینه شدن اپوکسید به فلز، نوکلئوفیل به اپوکسید حمله کرده و حلقه را باز می کند (شکل ۱). پس از جایگزینی دی اکسید کربن درون پیوند فلز-اپوکسید، با جدا شدن نوکلئوفیل حلقه ی ۵ ضلعی کربنات تشکیل شود. بنابراین میزان حد وسطی از انرژی پیوند (نه خیلی قوی و نه خیلی ضعیف) میان نوکلئوفیل و اپوکسید تضمین کننده ی رفتار بهینه ی نوکلئوفیلی است. از طرف دیگر در مرحله ی بسته شدن حلقه، قدرت پیوند اکسیژن اپوکسید با فلز نیز در سرعت واکنش نقش مهمی دارد. پس هماهنگی ترمودینامیکی نوکلئوفیل و فلز در ایجاد و سپس گسستن پیوند با اپوکسید و حدواسط تعیین کننده ی سرعت واکنش خواهد بود.

در اینجا دو آنیون برمید و یدید با دو کاتیون تترا بوتیل آمونیوم و تترا اتیل آمونیوم مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج در جدول ۱ نشان داده شده است. بهترین عملکرد با t -Bu₄NI بدست آمد. برم نسبت به ید قدرت نوکلئوفیلی قویتری دارد درحالیکه ید قدرت ترک کنندگی بیشتری دارد. روند مشاهده شده در حضور t -Bu₄NI با کمپلکسهای آهن و کبالت و نیکل به گونه ی متفاوتی در حضور t -Bu₄NBr اتفاق افتاد. t -Bu₄NI با $Ni(II)(acac)_2$ و t -Bu₄NBr با $Fe(III)(acac)_3$ بیشترین بازده را بدست دادند. بیشترین بازده ۶۱ درصد با t -Bu₄NI در کنار $Ni(II)(acac)_2$ دیده شد. همانطور که شرح داده شد بهترین تعادل میان قدرت نوکلئوفیلی، ترک کنندگی هالید و قدرت لوئیس اسیدی فلز تضمین کننده ی بازده بالا می باشد برای تولید کربنات حلقوی که در این آزمایش استایرن کربنات است.



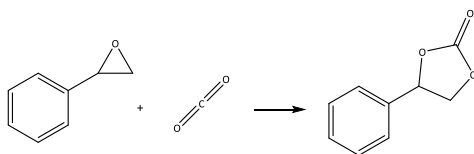
جدول ۱- واکنش استایرن اپوکسید و دی اکسید کربن در حضور کاتالیزور های استیل استونات فلزی.

شماره	کاتالیزور	نوکلئوفیل	درصد بازده	درصد پذیر	انتخاب
۱	Fe(III)(acac) ₃		۲۴	۱۰۰	
۲	Co(II)(acac) ₂	t-Bu ₄ NI	۳۵	۱۰۰	
۳	Ni(II)(acac) ₂		۶۱	۱۰۰	
۴	Fe(III)(acac-F ₆) ₃		۲۰	۱۰۰	
۵	Co(II)(acac-F ₆) ₂	t-Bu ₄ NI	۲۳	۱۰۰	
۶	Ni(II)(acac-F ₆) ₂		۲۱	۱۰۰	
۷	Fe(III)(acac) ₃		۲۲	۱۰۰	
۸	Co(II)(acac) ₂	t-Bu ₄ NBr	۱۹	۱۰۰	
۹	Ni(II)(acac) ₂		۱۶	۱۰۰	
۱۰	Fe(III)(acac-F ₆) ₃		۱۳	۱۰۰	
۱۱	Co(II)(acac-F ₆) ₂	t-Bu ₄ NBr	۱۲	۱۰۰	
۱۲	Ni(II)(acac-F ₆) ₂		۱۳	۱۰۰	
۱۳	Fe(III)(acac) ₃		۷	۱۰۰	
۱۴	Co(II)(acac) ₂	n-Et ₄ NBr	۵	۱۰۰	
۱۵	Ni(II)(acac) ₂		۱۵	۱۰۰	

شرایط واکنش: ۱۵ میلی مول اپوکسی استایرن، ۰٫۱۵ میلی مول کمپلکس استیل استونات و ۰٫۱۵ میلی مول باز آلی. دمای ۸۰ درجه سلسیوس، فشار گاز دی اکسید کربن ۱ اتمسفر و زمان واکنش ۳ ساعت.

در گام بعد برای بررسی اثر ساختار لیگاند استیل استونات و تاثیر استخلاف فلئور بر خصلت کاتالیزوری کمپلکس های استیل استونات، کمپلکس های هگزا فلورواستیل استونات آهن و کبالت و نیکل $Fe(III)(C_5HF_6O_2)_3$ و $Co(II)(C_5HF_6O_2)_2$ و $Ni(II)(C_5HF_6O_2)_2$ انتخاب شدند. استخلاف های فلئور باعث ایجاد خصلت اسیدی لویس بیشتر در فلز مرکزی میشوند و انتظار میرود که بازده بالاتری بدست دهند. با این حال در این مرحله بازده استایرن کربنات به ترتیب ۲۰ و ۲۳ و ۳۰ درصد مشاهده شد که نسبت به کمپلکس های بدون استخلاف فلئور کمتر و تقریباً مساوی با یکدیگر را نشان می دهد. کاهش بازده را میتوان به انحلال پذیری پایین کمپلکس های هگزا فلورواستیل استونات در مخلوط واکنش نسبت داد. با علم بر اینکه کمپلکس های هگزا فلورواستیل استونات در دی اکسید کربن فوق بحرانی ($scCO_2$) به خوبی قابل انحلال هستند فشار بالاتر ۸۰ bar برای واکنش در نظر گرفته شد [۲۸]. افزایش فشار دی اکسید کربن به فشار بحرانی (۷۴ اتمسفر) میتواند باعث افزایش انحلال کاتالیزورها و افزایش برهمکنش بین کاتالیزور و مواد اولیه و در نتیجه افزایش بازده واکنش گردد. با این فرضیه دمای ۸۰ درجه و فشار ۸۰ اتمسفر برای انجام تست های کاتالیزوری انتخاب شد. نوکلئوفیل تترابوتیل آمونیوم پدید که بهترین بازده

را در واکنش های قبلی نشان داده بود برای این سری آزمایشات انتخاب شد. برای همه ی کاتالیزورها افزایش بازده مشاهده گردید (جدول ۲).



جدول ۲- واکنش استایرن اپوکسید و دی اکسید کربن در حضور کاتالیزور های استیل استونات فلزی.

شماره	کاتالیزور	نوکلئوفیل	درصد بازده	درصد انتخاب پذیری
۱	Fe(III)(acac) ₃		۴۵	۱۰۰
۲	Co(II)(acac) ₂	t-Bu ₄ NI	۵۷	۱۰۰
۳	Ni(II)(acac) ₂		۸۸	۱۰۰
۴	Fe(III)(acac-F ₆) ₃		۶۳	۱۰۰
۵	Co(II)(acac-F ₆) ₂	t-Bu ₄ NI	۷۶	۱۰۰
۶	Ni(II)(acac-F ₆) ₂		۹۲	۱۰۰

شرایط واکنش: ۱۵ میلی مول اپوکسی استایرن، ۰٫۱۵ میلی مول کمپلکس استیل استونات و ۰٫۱۵ میلی مول باز آلی، دمای ۸۰ درجه سلسیوس، فشار گاز دی اکسید کربن ۸۰ اتمسفر و زمان واکنش ۳ ساعت.

نتایج آزمایش ها نشان داد که روند افزایش بازده مشاهده شده از روند قدرت لوپس اسیدی فلز مرکزی تبعیت می کند. همچنین کمپلکس های هگزا فلورواستیل استونات بازده بالاتری نسبت به کمپلکس های استیل استونات نشان دادند. بیشترین بازده با کاتالیزور نیکل (II) هگزا فلورواستیل استونات مشاهده شد.

در پایان خصلت کاتالیزوری کمپلکس های استیل استونات بررسی شده در این مطالعه با چند کاتالیزورهای هموزن که بالاترین بازده را در این واکنش نشان داده اند مقایسه شده است (جدول ۳). کمپلکس های سالن و سالفن با یک یا دو هسته ی فلزی کبالت، کروم، آهن، روی و آلومینیوم بهترین عملکرد کاتالیزوری را نشان داده اند. حضور ترکیب باز آلی هالوژندار بغیر از در حالتی که کمپلکس در ساختار خود دارای هالید است در تمام این کمپلکس ها لازم است. اگرچه بازده کاتالیزوری این ترکیبات با کاتالیزور پیشنهادی ما قابل مقایسه است، خصوصیتی چون ارزان و در دسترس بودن کمپلکس های استیل استونات فلزی این ترکیبات را به عنوان کاندید بسیار مناسبی برای استفاده در صنعت برای تبدیل دی اکسید کربن به کربنات های حلقوی مورد توجه قرار خواهد داد.

جدول ۳- مقایسه بازده واکنش با کاتالیزورهای مختلف.

شماره	کاتالیزور	نوکلئوفیل	درصد بازده	درصد انتخاب پذیری	مرجع
۱	SalenCoIII	Bis(triphenylphosphine)iminium chloride	۸۰	۱۰۰	[۲۹]
۲	diCoIIComplex	Bis(triphenylphosphine)iminium chloride	۹۵	۱۰۰	[۳۰]
۳	CoIII salen (with functionalised side arms)	-	۸۶	۱۰۰	[۳۱]
۴	iron(III) pyridylamino-bis(phenolate)	t-Bu ₄ NBr	۵۰	۶۰	[۲۷]
۵	Zn(salphen)	t-Bu ₄ NI	۳۷	۱۰۰	[۱۵]
۶	Ni(II)(acac-F ₆) ₂	t-Bu ₄ NI	۹۲	۱۰۰	این مطالعه

۴- نتیجه گیری

به طور خلاصه در این پژوهش استیل استونات فلزی آهن(III)، کبالت(II) و نیکل(II) به عنوان کاتالیزور ارزان قیمت و در دسترس، بازده بالایی در سنتز انتخابی استایرن کربنات از واکنش استایرن اکسید و دی اکسید کربن و در حضور بازهای آلی هالوژن دار در شرایط واکنش ملایم و در زمان کوتاه نشان دادند. نقش مکمل هالید و کمپلکس فلزی با بکاربردن ساختارهای مختلف از کمپلکس و باز آلی در فشار اتمسفری و همچنین در فشار فوق بحرانی دی اکسید کربن مورد بررسی قرار گرفت. در فشار کم دی اکسید کربن کمپلکس های استیل استونات، Fe(III)(acac)₃ و Co(II)(acac)₂ و Ni(II)(acac)₂ از راست به چپ بازده بالاتری نشان دادند که میتوان آنرا به افزایش قدرت اسیدی لوئیس از آهن به نیکل نسبت داد. همچنین آنها بازده بالاتری نسبت به Fe(III)(C₅HF₆O₂)₃ و Co(II)(C₅HF₆O₂)₂ و Ni(II)(C₅HF₆O₂)₂ نشان دادند که به علت انحلال پایین استیل استونات فلزی هالوژنه در مخلوط واکنش بود. افزایش فشار دی اکسید کربن به فشار فوق بحرانی علاوه بر انحلال کامل استیل استونات فلزی هالوژنه باعث افزایش برهمکنش موثر مواد واکنش دهنده و در نتیجه افزایش بازده تولید استایرن کربنات به ۹۲ درصد شد. نتیجهی این تحقیق کمپلکس های استیل استونات، Fe(III)(acac)₃ و Co(II)(acac)₂ و Ni(II)(acac)₂ را به عنوان کاتالیزورهای مناسب برای تبدیل CO₂ به کربنات های حلقوی در دما و فشار گاز پایین پیشنهاد می دهد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسنده مقاله بر خود لازم میداند از حمایت های مالی صورت گرفته از طرف دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل در طی انجام این طرح تحقیقاتی تقدیر نماید.

۶- مراجع

- [1] S. Klemme and J. C. van Miltenburg, *J. Appl. Chem.* **68** (2004) 515.
- [2] A. Jalali, M. Vaezi, N. Naderi, F. Tajabadi, and A. Eftekhari, *J. Appl. Chem.* **55** (2020) 343.
- [3] D. Brock, A. Koder, H.-P. Rabl, D. Touraud, and W. Kunz, *Green Chem.* **20** (2018) 3308.
- [4] J. Zhang, Q. Qian, M. Cui, C. Chen, S. Liu, and B. Han, *Green Chem.* **19** (2017) 4396.
- [5] M. Reza, A. Amiri, F. Fadaei, and K. Schenk-, *J. Appl. Chem.* **14** (2020) 135.
- [6] Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, and M. Beller, *Nat. Commun.* **6** (2015) 5933.
- [7] M. Taherimehr, J. P. C. C. Sertã, A. W. Kleij, C. J. Whiteoak, and P. P. Pescarmona, *ChemSusChem* **8** (2015) 1034.
- [8] C. Martín, G. Fiorani, and A. W. Kleij, *ACS Catal.* **5** (2015) 1353.
- [9] A. J. Kamphuis, F. Picchioni, and P. P. Pescarmona, *Green Chem.* **21** (2019) 406.
- [10] M. S. Shaharun, M. A. Alotaibi, and A. I. Alharthi, *J. CO2 Util.* **34** (2019) 20.
- [11] M. Nikje and H. Zarghami, *J. Appl. Chem.* **55** (2020) 221.
- [12] P. P. Pescarmona and M. Taherimehr, *Catal. Sci. Technol.* **2** (2012) 2169.
- [13] M. Taherimehr and P. P. Pescarmona, *J. Appl. Polym. Sci.* **131** (2014).
- [14] M. Taherimehr, S. M. Al-Amsyar, C. J. Whiteoak, A. W. Kleij, and P. P. Pescarmona, *Green Chem* **15** (2013) 3083.
- [15] M. Taherimehr, A. Decortes, S. M. Al-Amsyar, W. Lueangchaichaweng, C. J. Whiteoak, E. C. Escudero-Adán, A. W. Kleij, and P. P. Pescarmona, *Catal. Sci. Technol.* **2** (2012) 2231.
- [16] M. Taherimehr, J. Paulo, C. Costa, A. W. Kleij, C. J. Whiteoak, and P. P. Pescarmona, *Green Chem* **15** (2015) 3083.
- [17] S. H. Kim, D. Ahn, M. J. Go, M. H. Park, M. Kim, J. Lee, and Y. Kim, *Organometallics* **33** (2014) 2770.
- [18] P. Li and Z. Cao, *Organometallics* **37** (2018) 406.
- [19] J. Chen, Y. Xu, Z. Gan, X. Peng, and X. Yi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **13** (2019) 1733.
- [20] Y. Chen, R. Luo, Q. Xu, W. Zhang, X. Zhou, and H. Ji, *ChemCatChem* **9** (2017) 767.
- [21] Y. Chen, R. Luo, Q. Xu, J. Jiang, X. Zhou, and H. Ji, *ChemSusChem* **10** (2017) 2534.
- [22] K. Nakano, K. Kobayashi, T. Ohkawara, H. Imoto, and K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 8456.
- [23] S. Wang, X. Yang, Q. Bai, and T. Li, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **18** (2013) 163.
- [24] A. C. B. Burtoloso, *Synlett* **2005** (2005) 2859.
- [25] S. Kumar, S. Jain, and B. Sain, *Catal. Letters* **142** (2012) 615.
- [26] D. J. Darensbourg and A. D. Yeung, *Polym. Chem.* **5** (2014) 3949.
- [27] M. Taherimehr, J. P. C. C. Sertã, A. W. Kleij, C. J. Whiteoak, and P. P. Pescarmona, *ChemSusChem* **8** (2015) 1034.
- [28] P. G. Jessop, M. M. Olmstead, C. D. Ablan, M. Grabenauer, D. Sheppard, C. A. Eckert, and C. L.

- Liotta, *Inorg. Chem.* **41** (2002) 3463.
- [29] X.-B. Lu, L. Shi, Y.-M. Wang, R. Zhang, Y.-J. Zhang, X.-J. Peng, Z.-C. Zhang, and B. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 1664.
- [30] M. R. Kemper, A. J. P. White, and C. K. Williams, *Macromolecules* **43** (2010) 2291.
- [31] K. Nakano, T. Kamada, and K. Nozaki, *Angew. Chemie Int. Ed.* **45** (2006) 7274.

