

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ИНСТИТУТ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ
им. А.Н.НЕСМЕЯНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

ДОКЛАД ОБ ОСНОВНЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ ДОСТУПНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ
ДЛЯ ФИКСАЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ЦИКЛИЧЕСКИЕ
ОРГАНИЧЕСКИЕ КАРБОНАТЫ**

1.4.3. – Органическая химия

Автор:

Черкасова Полина Владимировна

Научный руководитель:

д.х.н. Любимов Сергей Евгеньевич

Москва 2024

Углекислый газ (CO_2) является одним из массовых не востребуемых побочных продуктов промышленного производства. Однако широкое использование диоксида углерода имеет ряд ограничений из-за его инертности. Одним из эффективных и удобных в синтетическом плане направлений использования диоксида углерода является его перевод в органические карбонаты. Органические карбонаты широко применяются в качестве присадок к топливу, электролитов для литий-ионных батарей, полярных растворителей, мономеров для получения поликарбонатов и неизоцианатных полиуретанов (рис. 1).

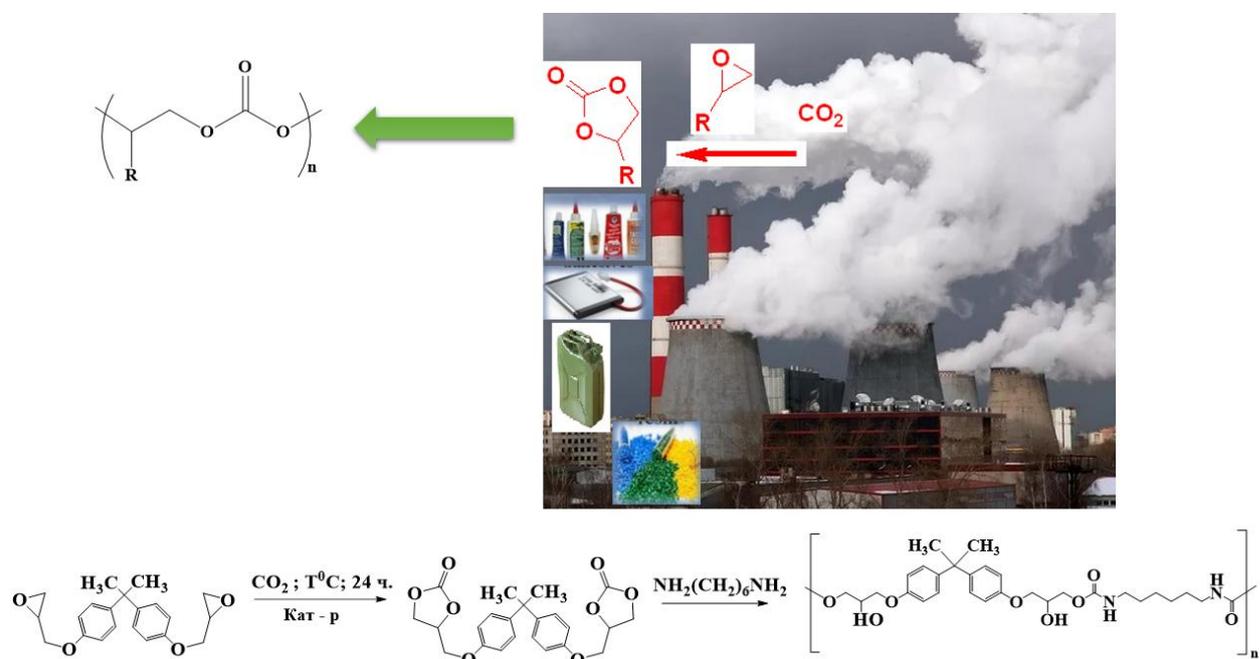
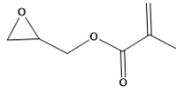
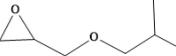
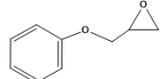
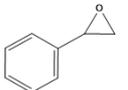
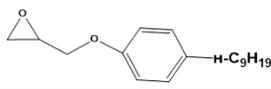
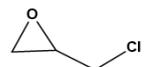
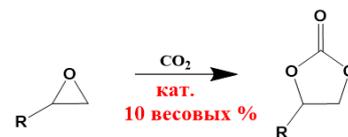


Рисунок 1.

Первые органокатализаторы для реакции присоединения CO_2 к оксиранам (тетрааммоний галогениды) были протестированы в 2002 г., при этом было использовано 10 весовых % катализатора (рис. 2). [Caló V., Nacci A., Monopoli A., Fanizzi A. Cyclic Carbonate Formation from Carbon Dioxide and Oxiranes in Tetrabutylammonium Halides as Solvents and Catalysts // Organic Letters. — 2002. — Vol. 4. — No. 15. — P. 2561-2563]

Опыт	Оксиран	Катализатор	Время, ч	Выход, %
1		$[N(n-Bu)_4]I$	7	91
2		$[N(n-Bu)_4]I$	8	87
3		$[N(n-Bu)_4]I$	4	87
4		$[N(n-Bu)_4]I$	22	80
5		$[N(n-Bu)_4]I$	9	83
6		$[N(n-Bu)_4]I$	22	78



30 г оксирана, 60 °С и CO₂ (1 атм)

Рисунок 2.

Перед нами были поставлены следующие цели и задачи:

- разработка новых доступных каталитических систем для реакции присоединения CO₂ к оксиранам;
- нахождение параметров каталитических систем, позволяющих провести дополнительную активацию субстрата;
- поиск универсальных каталитических систем, позволяющих эффективно работать на оксиранах с различными стерическими и электронными факторами.

Взаимодействием иодистого метила (CH₃I) с 2-(гидроксиметил)-*N*-метилпиперидином (**7**) была получена гидроксилсодержащая аммонийная соль **8** (рис. 3).

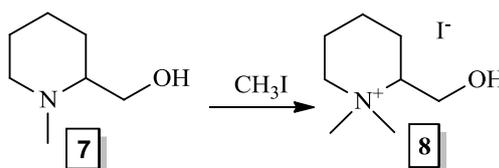


Рисунок 3.

Использование её в количестве 1 мол. % позволило получить первые представители карборансодержащих карбонатов (**5,6**) с количественной конверсией (рис. 4).

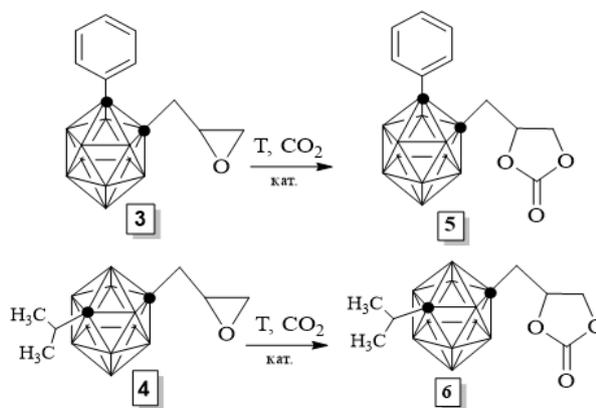


Рисунок 4.

Использование тетрааммоний галогенидов требует загрузки 3 мол. % катализатора и большего давления для получения количественной конверсии. В случае фенилсодержащего карборанного субстрата (**3**) отчётливо видно влияние природы уходящих групп на конверсию. Хлоридный анион представляет минимальный результат, иодиный максимальный, бромидный определяет промежуточный результат (таблица 1).

Таблица 1.

Оксипран	Катализатор	P, (CO ₂), атм	Конверсия, %
3	2^a	20	100
4	2^a	20	100
3	NBu ₄ Cl ^b	56	5
3	NBu ₄ Br ^b	56	63
3	NBu ₄ I ^b	56	100
4	NBu ₄ Cl ^b	56	100
4	NBu ₄ Br ^b	56	100
4	NBu ₄ I ^b	56	100

^a 1% моль

^b 3% моль

Катализатор **8** также был испытан на серии оксиранов **9** за 4 ч, где во всех случаях была получена полная конверсия (рис. 5).

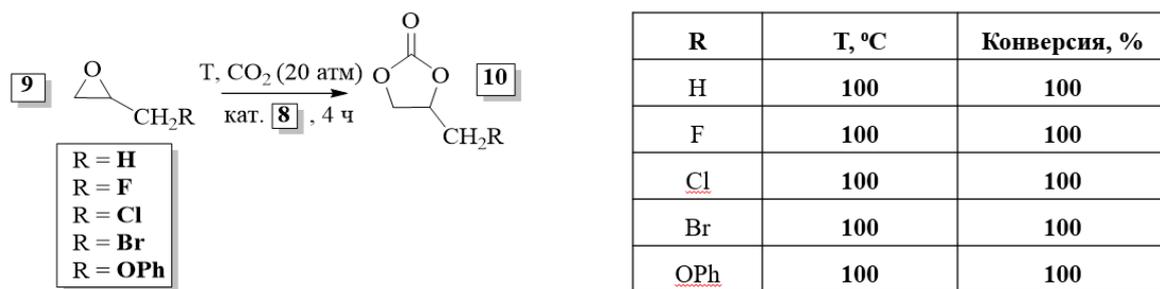


Рисунок 5.

Катализатор **8** также оказался эффективным в присоединении CO₂ к бисоксирану **11** с образованием карбоната **12** при 100 °C с количественной конверсией за 8 ч (рис. 6).

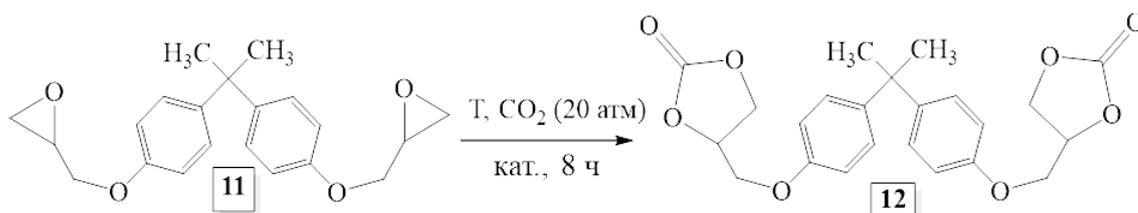


Рисунок 6.

Для объяснения эффективности катализатора нами был предложен следующий механизм. На первом этапе атом кислорода оксирана взаимодействует водородной связью с гидроксильной группой соли, что приводит к поляризации связи С–О оксирана. Нуклеофильная атака атома углерода оксирана ионом иодида приводит к раскрытию оксиранового кольца. Взаимодействие атома кислорода интермедиата с CO₂ приводит к образованию линейного карбонатсодержащего иона, который за счет вытеснения иодида превращается в циклический карбонат (рис. 7).

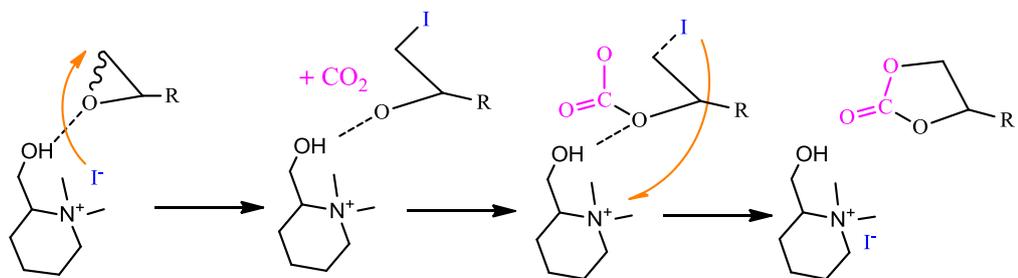


Рисунок 7.

Полигидроксидные аммонийные соли **13** и **14** были получены кватернизацией триэаноламина бис(хлорметил)-бифенилом и дибромпропаном (рис. 8).

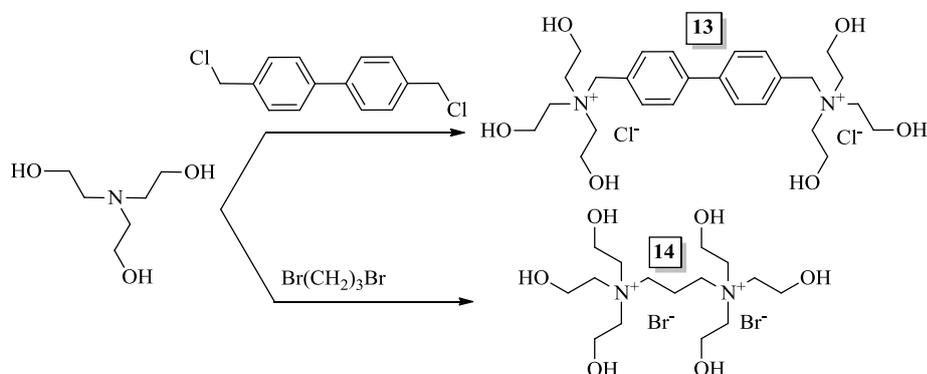
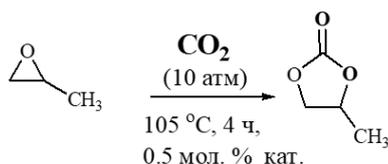


Рисунок 8.

Первичное тестирование солей **13** и **14** было проведено в реакции присоединения CO_2 к окиси пропилена при $105\text{ }^\circ\text{C}$ за 4 ч.

В случае бисфенольного производного **13** конверсия составила 37 %. В целях потенциальной оптимизации результатов к данной каталитической системе был добавлен молекулярный иод в количестве 0.5 мол. %. При этом конверсия возросла до 68 %. Увеличение количества иода до 1 мол. % привело к получению уже 83 % конверсии. Диаммонийная алифатическая соль **14** оказалась более эффективной. Так, она предоставила 63 % конверсии без добавления иода, а с 0.5 мол. % данного галогена была получена уже полная конверсия (рис. 9).



Опыт	Катализатор	Добавка, I ₂ мол. %	Конверсия, %
1	13	-	37
2	13	0.5	68
3	13	1	83
4	14	-	63
5	14	0.5	100

Рисунок 9.

Проверку данной интересной и важной находки, позволяющей значительно увеличивать конверсию, мы проверили на субстратах **9**. При этом она подтвердилась во всех случаях. Стоит отметить, что в ряде случаев добавление иода не потребовалось из-за 100 % конверсии (рис. 10).

Опыт	Катализатор	Заместитель R	Добавка, I ₂	Конверсия, %
1	13	F	-	37
2	13	F	0.5 мол. %	100
3	13	Cl	-	56
4	13	Cl	0.5 мол. %	100
5	13	Br	-	62
6	13	Br	0.5 мол. %	100
7	13	OPh	-	28
8	13	OPh	0.5 мол. %	64
9	14	F	-	100
10	14	Cl	-	80
11	14	Cl	0.5 мол. %	100
12	14	Br	-	100
13	14	OPh	-	53
14	14	OPh	0.5 мол. %	92
15	14	OPh	0.5 мол. %	100 (5 ч)

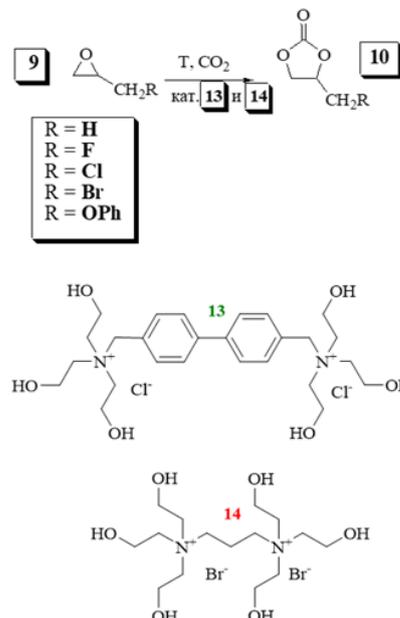


Рисунок 10.

Ионная жидкость **14** с добавлением 0.5 мол % иода также была испытана в реакции присоединения CO₂ к бисоксирану **11** с получением полной конверсии бискарбоната **12** за 8 ч (рис. 11).

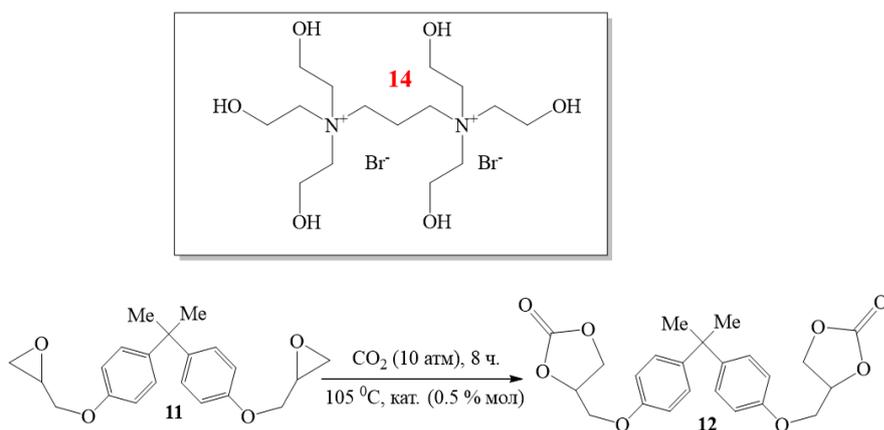
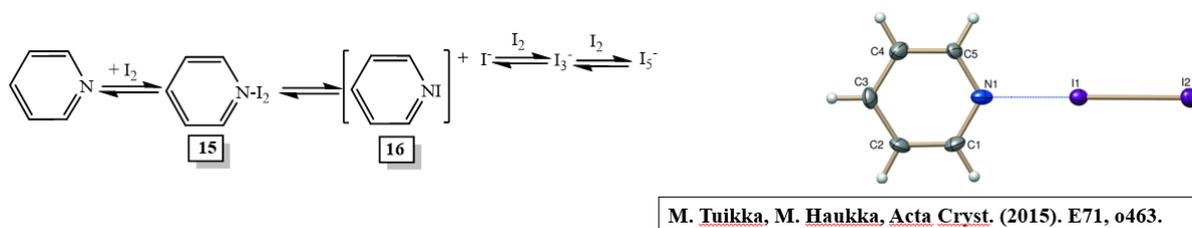


Рисунок 11.

Мы также попытались упростить каталитические системы. Так, молекулярные комплексы, содержащие I_2 в качестве акцептора электронов и амины в качестве доноров электронов, достаточно широко известны. Молекула иода способна действовать как донор при присоединении галогена, образуя стабильные связи с основаниями Льюиса. Наиболее известным соединением данного типа является молекулярный комплекс иода и пиридина, формируемый путем простого смешения данных реагентов (**15**). Для данного аддукта характерна ионизация с формированием ионов PuI^+ и I^- . Дополнительная стабилизация равновесной системы достигается за счет образования полииодидных ионов I_3^- и I_5^- (рис. 12).

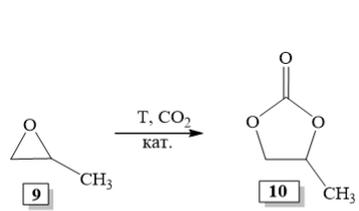


M. Tuikka, M. Haukka, *Acta Cryst.* (2015). E71, o463.

Рисунок 12.

Эффективность смесей иода с аминами в качестве катализаторов была протестирована на окиси пропилена при 60 °С. Лучший результат был получен при использовании системы из триэтиламина и иода. Который удалось довести до количественного увеличив температуру до 90 °С. Следует

отметить, что ни молекулярный иод, ни чистый триэтиламин не катализируют реакцию в этих условиях (рис. 13).



Катализатор	Катализатор, мол %	T, °C	P, атм	Конверсия (20 ч), %
Py-I ₂	0.5	60	56	13
HNEt ₂ -I ₂	0.5	60	56	29
NEt ₃ -I ₂	0.5	60	56	43
I ₂	0.5	60	56	0
NEt ₃	0.5	60	56	0
NEt ₃ -I ₂	0.5	90	56	100

Рисунок 13.

Молекулярный комплекс триэтиламин с иодом (NEt₃-I₂) был испытан на серии оксиранов **9** (R = F, Cl, C₆F₅, OPh, N(C₂H₄)₂O, N(CH₂)₅, Ph) с переводом их в карбонаты **10** (R = F, Cl, C₆F₅, OPh, N(C₂H₄)₂O, N(CH₂)₅, Ph) с количественной конверсией (рис. 14).

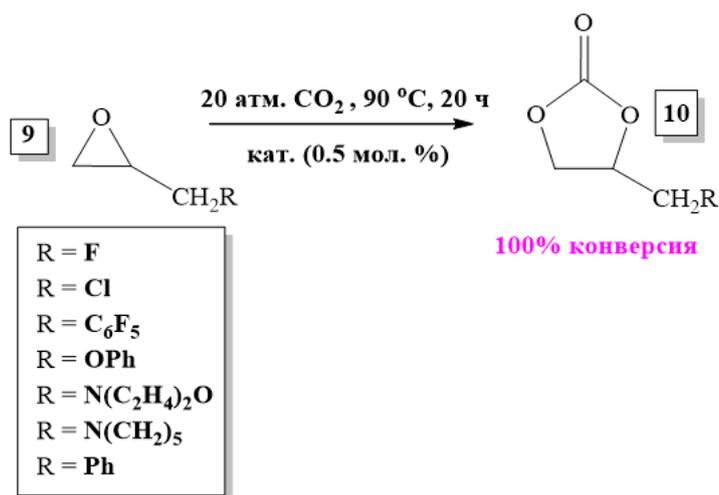


Рисунок 14.

Нами был предложен возможный механизм присоединения CO₂ к окиси пропилена. На первом этапе положительно заряженный амино-иодный фрагмент активирует оксиран, что приводит к последующему

взаимодействию с ионом иода. Наличие частичного отрицательного заряда на атоме кислорода способствует активации CO_2 и его присоединению. Последующее образование стабильного пятичленного карбонатного цикла приводит к высвобождению слабосвязанного иодид-аниона и его возвращению в исходный амин-иодный комплекс (рис. 15).

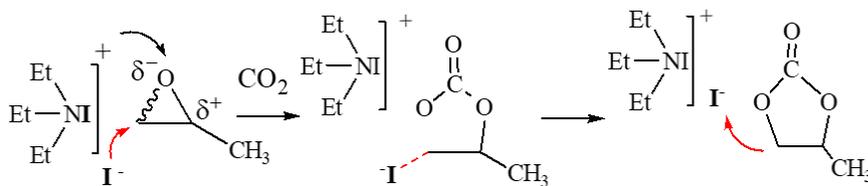


Рисунок 15.

Катализатор триэтиламин-иод ($\text{NEt}_3\text{-I}_2$) также оказался эффективным в реакции бисоксирана **11** с CO_2 для получения полной конверсии бискарбоната **12** (рис. 16).

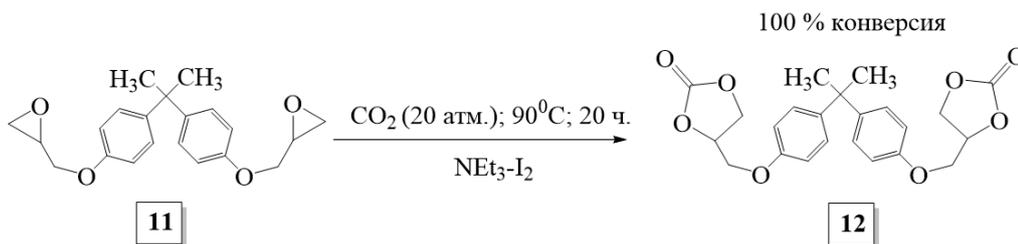


Рисунок 16.

Нами была получена простая каталитическая система, формируемой на основе водного аммиака и иода, способной конвертировать оксираны **9** в соответствующие карбонаты **10** под действием CO_2 (рис. 17).

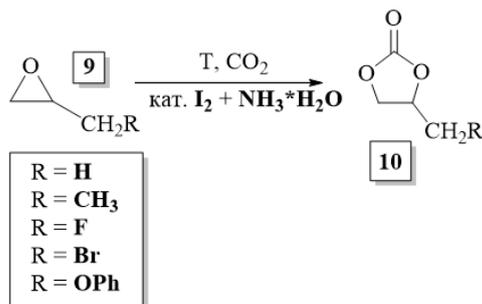


Рисунок 17.

Первичные каталитические эксперименты были проведены с использованием окиси пропилена **9** (R = H) в качестве субстрата при 120 °С с добавлением молекулярного иода в количестве 1 мол. % и 25 % водного аммиака в количестве 1.5 мол. % (таблица 2).

При этом конверсия за 3 ч составила 25 %. Увеличение количества аммиака до 12 мкл позволило увеличить конверсию до 43 %. Дальнейшее повышение количества аммиака практически не оказывает влияния на скорость процесса (опыты 1-3). Стоит отметить, что молекулярный иод или водный аммиак не катализируют процесс по отдельности. Добавление в систему осушителя (Na₂SO₄) позволило дополнительно увеличить конверсию (опыт 4). Использование силикагеля в виде добавки, определило повышение конверсии до 73 %. Увеличение продолжительности эксперимента с 3 до 5 ч позволило получить уже количественную конверсию. Практически тот же результат был достигнут при увеличении температуры с 120 до 130 °С, но за меньшее время (опыты 6 и 7). Использование в качестве субстрата 1,2-эпоксибутана **9** (R = Et), содержащего более электронодонорную этильную группу, по сравнению с окисью пропилена **9** (R = H), потребовало использования повышенного давления и большей длительности эксперимента для получения количественной конверсии (опыты 8-11). В случае субстратов, содержащих более акцепторные заместители **9** (R = F, Br, OPh), конверсия достигается быстрее (опыты 12-17). При этом повышенное давление благоприятно влияет на скорость процесса (таблица 2).

Таблица 2.

Опыт	Заместитель, R	NH ₃ *H ₂ O (мкл)	Добавка	t, ч	P, атм	T, °C	Конверсия, %
1	H	6	-	3	10	120	25
2	H	12	-	3	10	120	43
3	H	24	-	3	10	120	44
4	H	12	Na ₂ SO ₄	3	10	120	56
5	H	12	SiO ₂	3	10	120	73
6	H	12	SiO ₂	5	10	120	100 ^a
7	H	12	SiO ₂	3	10	130	96
8	CH ₃	12	SiO ₂	3	10	120	15
9	CH ₃	12	SiO ₂	3	56	120	35
10	CH ₃	12	SiO ₂	5	56	130	54
11	CH ₃	12	SiO ₂	12	56	130	100 ^b
12	F	12	SiO ₂	5	10	130	91
13	F	12	SiO ₂	5	56	130	100 ^c
14	Br	12	SiO ₂	5	10	130	96
15	Br	12	SiO ₂	5	56	130	100 ^d
16	OPh	12	SiO ₂	5	10	130	94
17	OPh	12	SiO ₂	5	56	130	100 ^e

Выходы: ^a 95 %, ^b 96 %, ^c 95 %, ^d 94 %, ^e 94 %.

Катализаторы, сформированные *in situ*, на основе эквимольных смесей ди- (**17**) и триэтанолamina (**18**) и иода в количестве 1 мол. % также были исследованы в реакции присоединения CO₂ к окиси пропилена **9** (R = H) (рис. 18).

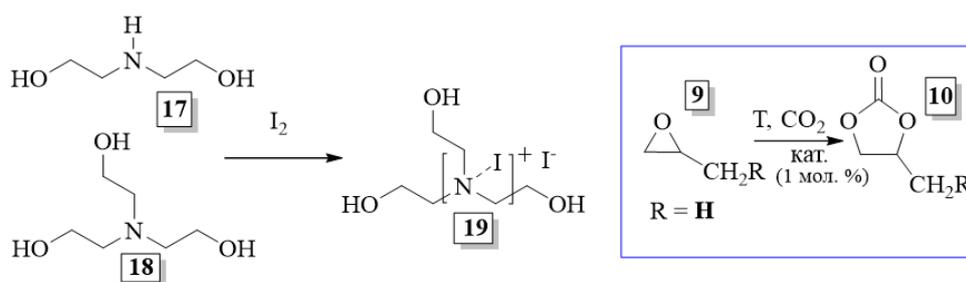


Рисунок 18.

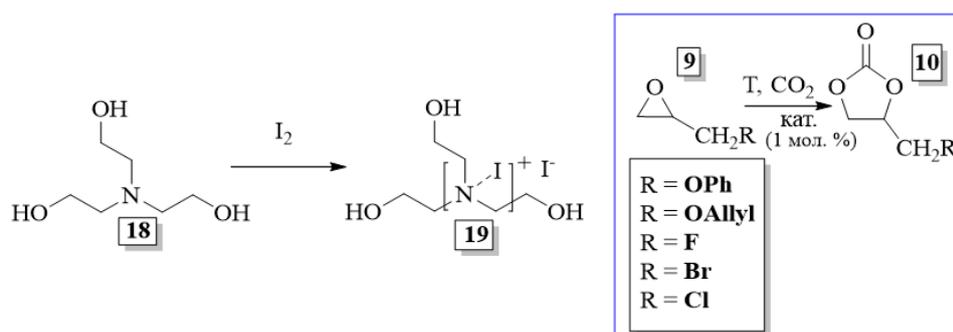
При этом было найдено, что каталитическая система на основе триэтанолamina (**18**), содержащего большее количество гидроксильных групп в молекуле по сравнению с диэтанолaminом (**17**), позволяет получать большую конверсию (опыты 1 и 2). При увеличении давления CO₂ практически не отразилось на конверсии (опыт 3). В целях оптимизации

результатов, мы обратили внимание на известный содействующий эффект силикагельной подложки на конверсию в данной реакции. Для этого было добавлено два массовых эквивалента силикагеля. Данный несложный прием позволил повысить конверсию. Активирующий эффект силикагеля также был подтвержден и при проведении реакции при более высокой температуре (130 °C), но меньшем времени реакции. Увеличение продолжительности реакции до двух часов позволило получить количественную конверсию, причем в данных условиях нанесенный катализатор может быть использован повторно с сохранением полной конверсии, однако на третьем цикле наблюдается снижение конверсии до 96 % (таблица 3).

Таблица 3.

Опыт	Амин	Добавка	T, ч	T, °C	P, атм	Конверсия, %
1	17	-	3	105	10	43
2	18	-	3	105	10	52
3	18	-	3	105	10	61
4	18	-	3	105	56	63
5	18	SiO ₂	3	105	10	76
6	18	-	1	130	10	77
7	18	SiO ₂	1	130	10	85
8	18	SiO ₂	2	130	10	100

Иммобилизованная на силикагель каталитическая система на основе триэаноламина (**18**) и иода была также протестирована в реакции присоединения CO₂ к оксиранам **9** (R = **O**Ph, **O**Allyl, **F**, **Br**, **Cl**), где везде была получена полная конверсия (рис. 19).



Опыт	Заместитель, R	T, ч	Конверсия, %	Выход, %
1	<u>OPh</u>	3	77	-
2	<u>OPh</u>	4	100	95
3	<u>OAllyl</u>	4	100	97
4	F	4	100	96
5	Br	4	100	97
6	Cl	4	100	97

Рисунок 19.

Аддукт **19** был также изучен спектроскопией комбинационного рассеяния. При мощности КР спектроскопии были выявлены линии, характерные для колебаний ионов I_3^- (110 см^{-1}) и I_5^- (164 см^{-1}) (рис. 20).

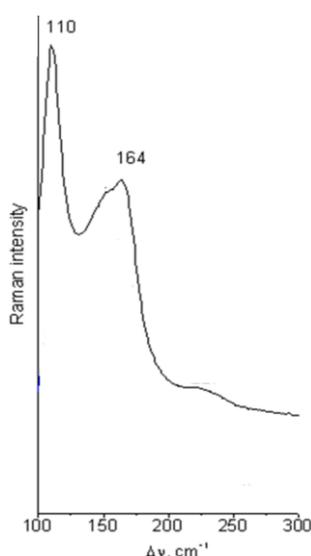


Рисунок 20.

С целью увеличения каталитической эффективности катализаторов, нами было решено апробировать в данном процессе диэтилентриамин (**20**) и

гексаметилендиамин (**21**), отличающиеся высоким содержанием аминогрупп, связывающих иод, что делает данный процесс более масс-эффективным. Стоит отметить и низкую стоимость данных промышленных аминов (рис. 21).

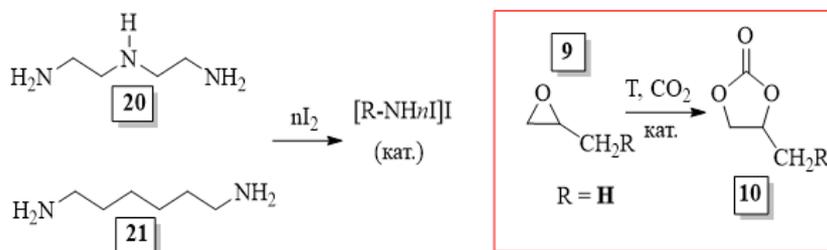


Рисунок 21.

Катализаторы на основе диэтилентриамин (**20**) в количестве 0.5 мол. % и иода были первично протестированы в реакции присоединения CO_2 к окиси пропилена **9** ($R = H$) (таблица 4).

Таблица 4.

Амин	I_2 , % моль	Спирт	P , атм	T , °C	t , ч	Конверсия, %
20	0.5	-	10	110	1	35
20	1.0	-	10	110	1	44
20	1.5	-	10	110	1	50
20	1.5	CF_3CH_2OH	10	110	1	75
20	1.5	CH_3CH_2OH	10	110	1	56
20	1.5	CH_3OH	10	110	1	58
21	0.5	-	10	110	1	42
21	1.0	-	10	110	1	50
21	1.0	CF_3CH_2OH	10	110	1	61
20	1.5	-	10	110	2	67
20	1.5	-	56	110	2	81
20	1.5	-	56	120	2	100
21	1.0	-	56	120	2	87
21	1.0	CF_3CH_2OH	56	120	2	100

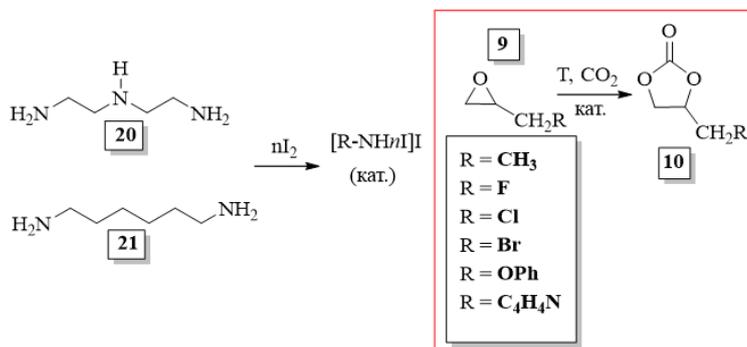
При этом было найдено, что увеличенное количество иода благоприятно сказывается на прохождении процесса, что, скорее всего, отражается в связывании эквивалента I_2 каждой аминогруппой (опыты 1-3). В целях оптимизации результата к реакционной массе был добавлен 2,2,2-

трифторэтанол. При этом наблюдается значительное повышение конверсии (опыты 3 и 4, таблица 4).

Стоит отметить, что этанол или метанол практически не эффективны в виде добавок (опыты 5,6). Последнее можно объяснить их меньшей кислотностью по сравнению с 2,2,2-трифторэтанолом. Найденные закономерности по благоприятному влиянию увеличенного количества иода и добавке 2,2,2-трифторэтанола оказались справедливыми и в случае гексаметилендиамина (**21**) (опыты 7-9, таблица 4).

С целью получения количественной конверсии в реакции окиси пропилена **9** ($R = H$) и CO_2 были проведены эксперименты при повышенном давлении и температуре (опыты 10-12) за 2 ч. При этом была получена количественная конверсия и показано ее закономерное увеличение при повышении давления CO_2 и температуры. В случае катализатора на основе гексаметилендиамина (**21**) и иода оптимизация потребовала не только повышения температуры и давления, но и добавки 2,2,2-трифторэтанола (опыты 13, 14, таблица 4).

Нами также была проведена оценка влияния заместителя в оксиране на скорость прохождения процесса. Так, в случае 1,2-эпоксибутана **9** ($R = Et$) для получения количественной конверсии требуется либо более продолжительное время реакции, либо добавка 2,2,2-трифторэтанола (опыты 15-17). Оксираны **9** ($R = F, Cl, Br, OPh, C_4H_4N$), содержащие полярные заместители, могут быть количественно конвертированы в целевые карбонаты за 2 ч без добавления фторированного спирта (рис. 22).



Радикал	I ₂ , % моль	Спирт	P, атм	T, °C	t, ч	Конверсия, %
Me	1.5	-	56	120	2	87
Me	1.5	-	56	120	3	100
Me	1.5	CF ₃ CH ₂ OH	56	120	2	100
F	1.5	-	56	120	2	100
Cl	1.5	-	56	120	2	100
Br	1.5	-	56	120	2	100
OPh	1.5	-	56	120	2	100
NC ₄ H ₄	1.5	-	56	120	2	100

Рисунок 22.

Наиболее вероятно, что в данном случае 2,2,2-трифторэтанол образует водородную связь с оксираном, что облегчает его последующее раскрытие с внедрением CO₂ (рис. 23).

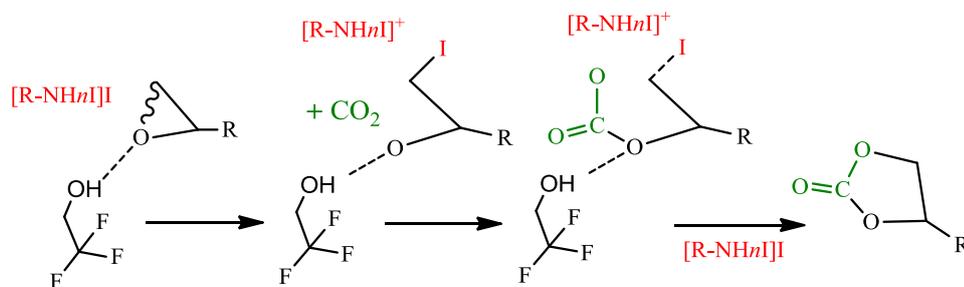
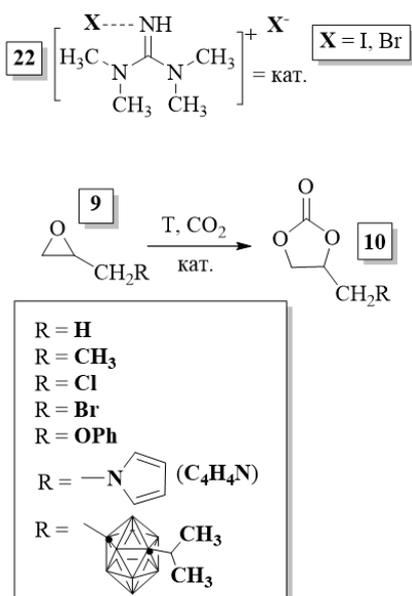


Рисунок 23.

Нами также изучена активность смеси тетраметилгуанидина (22) в количестве 1 мол. % и эквимольного количества иода к окиси пропилена 9 (R = H) при 110 °C. При этом конверсия за 2 ч составила 90 % при 10 атм CO₂ и 94 % при 56 атм (опыты 1 и 2). Использование в качестве добавки к тетраметилгуанидину 22 брома привело к получению близкого каталитического результата (опыт 3). Увеличение длительности

эксперимента до 3 ч с использованием иода в качестве добавки определило получение полной конверсии окиси пропилена **9** (R = H) в циклический карбонат **10** (R = H) (рис. 24) .



Добавка, 1% мол.	Заместитель, R	P, атм	T, °C	t, ч	Конверсия, %
I ₂	H	10	110	2	90
I ₂	H	56	110	2	94
Br ₂	H	56	110	2	88
I ₂	H	56	110	3	100
I ₂	CH ₃	56	110	3	100
I ₂	Cl	56	110	3	100
I ₂	Br	56	110	3	100
I ₂	OPh	56	110	3	100
I ₂	C ₄ H ₄ N	56	110	3	100
I ₂	<i>изо-Pr-м-C₂B₁₀H₁₁</i>	56	110	3	100

Рисунок 24.

Использование 1,2-эпоксидбутана **9** (R = Et), содержащего более электронодонорную этильную группу, по сравнению с окисью пропилена **9** (R = H), и являющегося более трудноподдающимся субстратом в этих же условиях (3ч, 56 атм CO₂, 110 °C) также определило получение полной конверсии в целевой карбонат **10** (R = Et) (опыт 5). Каталитическая система также оказалась успешной в случае монозамещенных оксиранов **9** (R = CH₃, Cl, Br, OPh, C₄H₄N), а также карборансодержащего субстрата **9** (R = *изо-Pr-м-C₂B₁₀H₁₁*) (опыты 6-11).

Катализатор **22** в количестве 1 мол. % также оказался эффективным в присоединении CO₂ к бисоксирану **11** с образованием карбоната **12** при 110 °C (56 атм CO₂), а также окиси циклогексана **23**, являющейся трудноподдающимся субстратом за 10 ч (рис. 25).

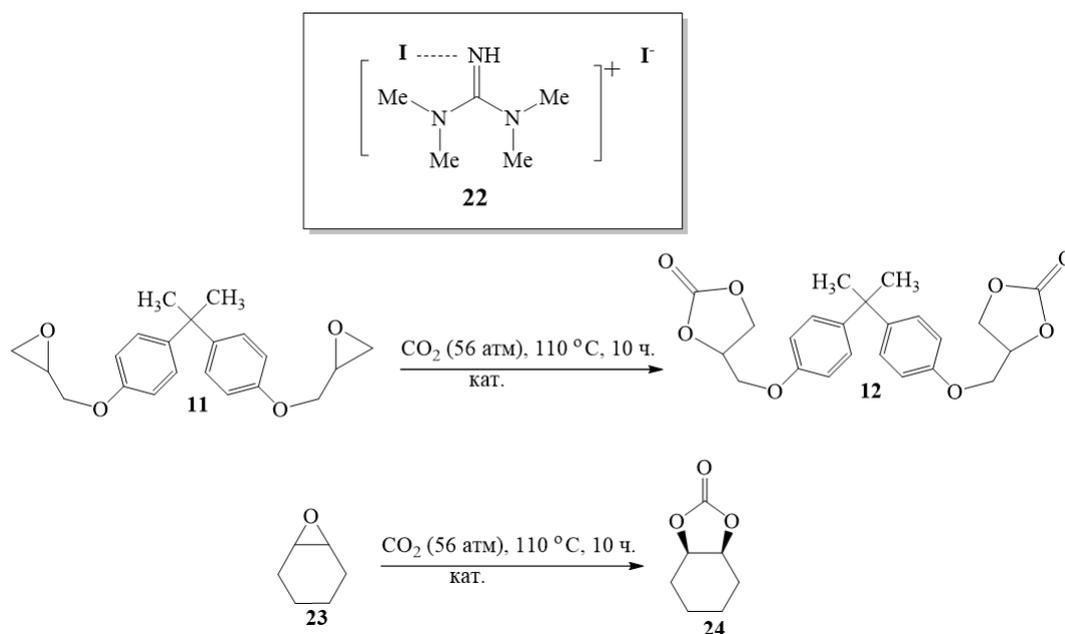


Рисунок 25.

С целью повышения эффективности каталитических систем на основе иода и уменьшения времени реакции сочетания CO_2 с оксиранами в качестве катализаторов решено было использовать смесь иода и α -аминокислот. Последние содержат карбоксильные группы и могут потенциально способствовать раскрытию эпоксидного цикла для последующего присоединения CO_2 (рис. 26).

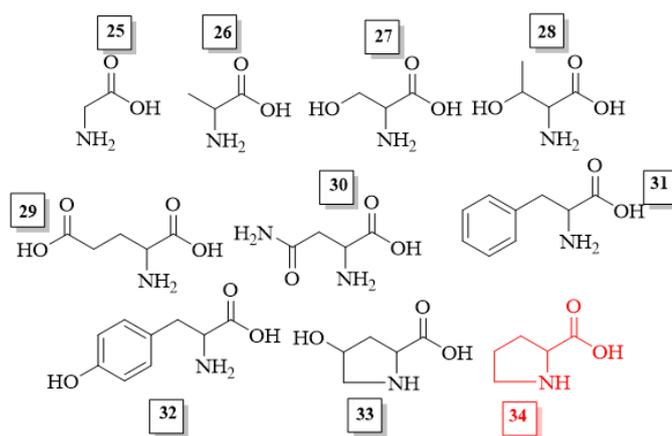
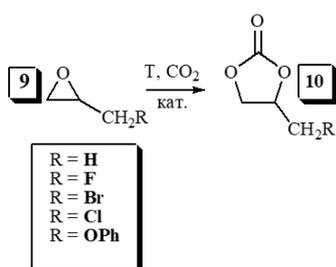


Рисунок 26.

Для первичного тестирования нами была подобрана небольшая коллекция α -аминокислот (23 - 34), различающихся длиной алифатического заместителя

и наличием дополнительных полярных функциональных групп. В реакции присоединения CO₂ (10 атм) к окиси пропилена **9** (R = H) сами аминокислоты показали следовое количество продукта (1-2 %) за 3 ч, иод полностью не катализирует процесс (рис. 27).

Смешение аминокислот и иода позволило сформировать системы, способные уже достаточно эффективно катализировать процесс. Наибольшую активность удалось получить в случае использования смеси в эквимольных количествах пролина **34** и иода 1 мол. % Каталитическая система на основе пролина **34** и иода была также протестирована в реакции присоединения CO₂ к оксиранам **9** (R = F, Br, Cl, OPh), где практически во всех случаях была получена полная конверсия. Оксираны **9** (R = Cl, OPh) потребовали применения немного более жестких условий проведения реакции для получения желаемого результата (рис. 27).



Аминокислота, 1 % мол.	Оксиран	T, C°	Конверсия (3 ч), %
25	H	105	25
26	H	105	39
27	H	105	8
28	H	105	30
29	H	105	14
30	H	105	9
31	H	105	41
32	H	105	13
33	H	105	8
34	H	105	100
34	F	105	100
34	Br	105	100
34	Cl	105	82
34	OPh	105	80
34	Cl	115	100
34	OPh	115	100

Рисунок 27.

Аддукт пролина **34** и иода был изучен спектроскопией комбинационного рассеяния, при этом были выявлены линии, характерные для колебаний ионов I₃⁻ (110 см⁻¹) и I₅⁻ (149 см⁻¹) (рис. 28).

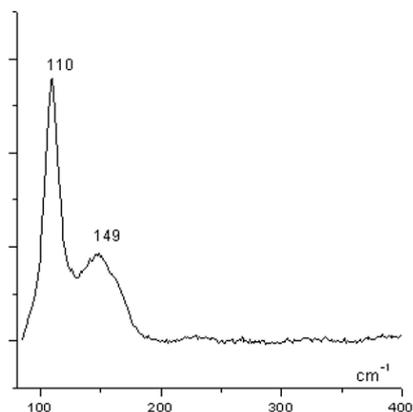
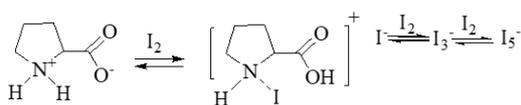


Рисунок 28.

Также проведена сравнительная характеристика ИК-спектров пролина и его аддукта с иодом. При добавлении I_2 спектр принципиальным образом меняется. Появляется полоса $\nu \text{C}=\text{O}$ 1732 cm^{-1} , характерная для карбоновых кислот, а также 3500 cm^{-1} , характерная для гидроксогруппы. Последние факты говорят о раскрытии цвиттерионной формы пролина **34** и присоединении иода (рис. 29).

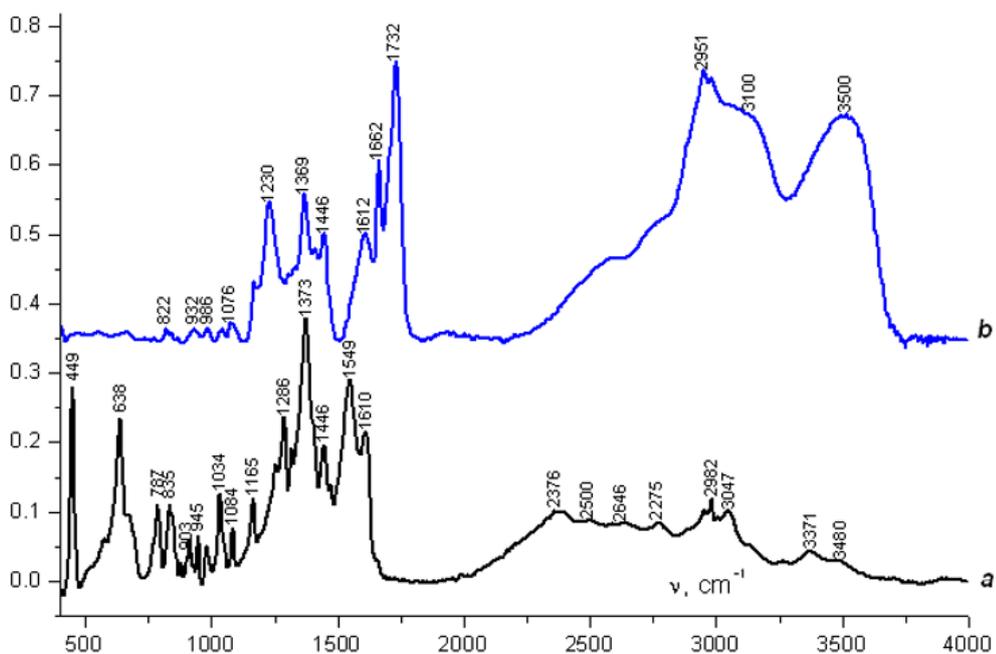
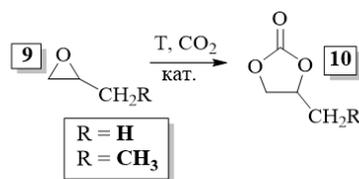


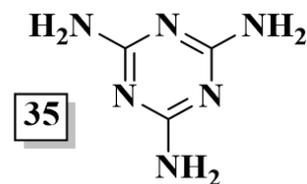
Рисунок 29. ИК спектры пролина **34** (a) и его смеси с I_2 (b).

Нами было обращено внимание на меламина **35**. Данное недорогое соединение выпускается миллионами тонн ежегодно и нашло применение в различных областях хозяйства. Эквимольная смесь меламина в количестве 1 мол. % и иода первично было исследована в качестве катализатора реакции присоединения CO₂ к окиси пропилена **9** (R = H) при 110 °С, при этом были получены умеренные результаты. Увеличение мольного соотношения иода к меланину увеличило скорость реакции, а дополнительное увеличение температуры до 130 °С позволило получить количественную конверсию всего за 1 ч. Каталитическая система также оказалась эффективной в случае 1,2-эпоксибутана **9** (R = Et), однако для этого более стерически загруженного субстрата потребовалось более продолжительное время реакции (рис. 30).



R	Добавка I ₂ , (ммоль)	t, ч	T, °C	P, атм	Конверсия, %
Me	0.06	2	110	56	34
Me	0.12	2	110	56	100
Me	0.12	1	130	56	100
Et	0.06	2	110	56	11
Et	0.12	2	110	56	60
Et	0.12	4	110	56	100

оксиран – 6 ммоль, меламина - 0.06 ммоль

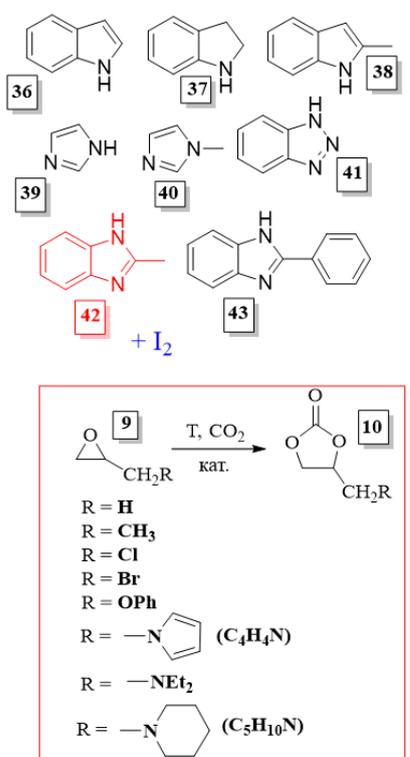


Меламин

Рисунок 30.

Серия гетерциклических аминов (**36** - **43**) в сочетании с иодом в количестве 1 мол. % также была протестирована в реакции присоединения CO₂ к окиси пропилена **9** (R = H) за 2 ч. При этом было найдено, что индол (**36**) обеспечивает низкую конверсию, в случае индолина (**37**) и 2-метилиндола (**38**), содержащих в структуре алифатические заместители, конверсия немного возрастает (опыты 1-3). Применение имидазола (**39**) демонстрирует гораздо большую конверсию по сравнению с производными

индола (**36 - 38**) (опыт 4). Стоит отметить, что 1-метилимидазол (**40**), предоставляет более низкий результат (опыт 5). Скорее всего, кислотная N-H группа имидазола оказывает сокаталитический эффект, помогая раскрытию оксиранового цикла путем водородного связывания (рис. 31).



The figure shows chemical structures of heterocycles 36-43. Structures 36-38 are indoles, 39 is imidazole, 40 is 1-methylimidazole, 41 is 1-phenyl-1H-benzotriazole, 42 is 2-methyl-1H-benzotriazole, and 43 is 2-phenyl-1H-benzotriazole. A reaction scheme shows the conversion of epoxide 9 to lactone 10 using CO₂ and a catalyst (кат.) at temperature T. The R groups are defined as: R = H, CH₃, Cl, Br, OPh, -N(C₄H₄N), -NEt₂, and -N(C₅H₁₀N).

Гетероцикл	Оксиран	P, атм	T, °C	t, ч	Конверсия, %
36	H	56	105	2	19
37	H	56	105	2	21
38	H	56	105	2	29
39	H	56	105	2	72
40	H	56	105	2	47
41	H	56	105	2	73
42	H	56	105	2	81
43	H	56	105	2	38
42	H	56	115	2	100
42	H	10	115	2	95
42	CH ₃	56	115	2	78
42	CH ₃	56	115	4	100
42	Cl	56	115	2	100
42	Br	56	115	2	100
42	OPh	56	115	2	100
42	C ₄ H ₄ N	56	115	2	100
42	NEt ₂	56	115	2	100
42	C ₅ H ₁₀ N	56	115	2	100

Рисунок 31.

Близкий к имидазолу результат обеспечивает 1H-бензо[d][1,2,3]триазол (**41**), что можно объяснить схожестью структур (опыт 6). Наибольшую конверсию (опыт 7) среди данной серии гетероциклов обеспечил 2-метил-1H-бензо[d]имидазол (**42**). Однако в случае 2-фенил-1H-бензо[d]имидазола (**43**) конверсия резко снижается, что, скорее всего, связано с худшей растворимостью каталитической системы в оксиране (опыт 8). Стоит отметить, что сами гетероциклы или иод не катализируют процесс (рис. 31).

С целью получения количественной конверсии в реакции окиси пропилена **9** (R = H) и CO₂ температура была повышена до 115 °C. При этом каталитическая система на основе 2-метил-1H-бензо[d]имидазола **42** и иода предоставила желаемый результат (опыт 9, рис. 31).

Использование оксирана 1,2-эпоксибутана **9** (R = Et), содержащего более электронодонорную этильную группу по сравнению с окисью пропилена **9** (R = H), потребовало большей длительности реакции (опыты 11-12). В случае оксиранов **9** (R = Cl, Br OPh, C₄H₄N,NEt₂, C₅H₁₀N) полной конверсии удается добиться за 2 ч (опыты 13-18, рис. 31).

Катализатор на основе 2-метил-1H-бензо[d]имидазола **42** и иода также оказался эффективным в присоединении CO₂ к бисоксирану **11**, где была получена полная конверсия бискарбоната **12** за 20 ч (рис. 32).

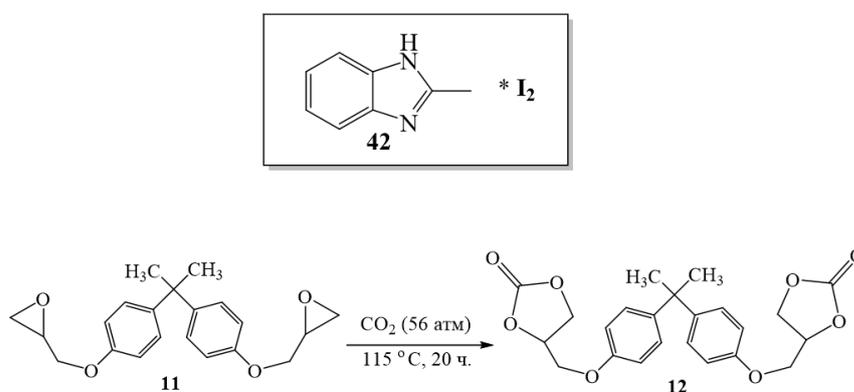


Рисунок 32.

Основные результаты и выводы:

- Предложены новые аммонийные соли и аддукты азотосодержащих соединений и иода, которые были использованы в качестве доступных и эффективных катализаторов реакции присоединения CO₂ к оксиранам с выходом на циклические органические карбонаты.
- Новые гидроксилсодержащие аммонийные соли показали высокую эффективность в реакции присоединения CO₂ к оксиранам, включая карборансодержащие. Найдено, что добавление к ним молекулярного иода может положительно влиять на каталитическую активность данных солей в реакции присоединения CO₂ к оксиранам.

- Найдена группа доступных и эффективных катализаторов для реакции присоединения CO_2 к оксиранам, формируемых путём смешения молекулярного иода с первичными, вторичными и третичными аминами, α -аминокислотами, гетероциклическими аминами, а также водного раствора аммиака.
- Показано, что наличие дополнительных заместителей в аминах и аммонийных солях (гидроксо- или аминогрупп), а также увеличение длины алифатических заместителей повышает эффективность катализаторов. Добавление силикагеля также способствует ускорению реакции.

**Публикации аспиранта Черкасовой Полины Владимировны по тематике
выпускной квалификационной работы**

1. **Cherkasova P. V.** Synthesis of carborane-containing carbonates via CO₂ addition to epoxides / Lyubimov S.E., Ol'shevskaya V.A., Zaitsev A.V., Korlyukov A.A., Zvinchuk A.A., **Cherkasova P.V.**, Chowdhury B. // Polyhedron. 2021. Vol. 208. P. 115418.

2. **Черкасова П.В.** Применение аммонийных солей триэтаноламина в качестве катализаторов реакции присоединения диоксида углерода к эпоксидам / Любимов С.Е., **Черкасова П.В.**, Чоудхури Б. // Применение аммонийных солей триэтаноламина в качестве катализаторов реакции присоединения диоксида углерода к эпоксидам. Изв. АН. Сер. хим. 2022. Т. 71. № 2. С. 404-407.

3. **Cherkasova P.V.** Amine-iodine adducts as simple but effective catalysts for the synthesis of organic carbonates from epoxides and CO₂ / Chowdhury B., Zvinchuk A. A., Aysin R.R., Khakina E.A., **Cherkasova P.V.**, Lyubimov S.E. // Amine-iodine adducts as simple but effective catalysts for the synthesis of organic carbonates from epoxides and CO₂. Catal. Surv. Asia. 2021. Vol. 25. P. 419-423.

4. **Черкасова П.В.** Доступная каталитическая система, формируемая смешением водного аммиака и иода, в реакции присоединения CO₂ к оксиранам / Любимов С.Е., **Черкасова П.В.** // Доступная каталитическая система, формируемая смешением водного аммиака и иода, в реакции присоединения CO₂ к оксиранам. Изв. АН. Сер. хим. 2023. Т. 72. № 5. С. 1259-1261.

5. **Cherkasova P.V.** A Mixture of Triethanolamine and Iodine as an Accessible and Effective Catalyst for the Formation of Organic Carbonates from Epoxides and CO₂ / Lyubimov S.E., **Cherkasova P.V.**, Aysin R.R. // A Mixture of Triethanolamine and Iodine as an Accessible and Effective Catalyst for the

Formation of Organic Carbonates from Epoxides and CO₂. INEOS OPEN. 2022. Vol. 5. P. 5-7.

6. **Cherkasova P.V.** Mixtures of Di- or Triamines and Iodine as Effective Catalysts for the Formation of Organic Carbonates from Epoxides and CO₂: Effect of 2,2,2-Trifluoroethanol / Lyubimov S.E., **Cherkasova P.V.**, Aysin R.R. // Mixtures of Di- or Triamines and Iodine as Effective Catalysts for the Formation of Organic Carbonates from Epoxides and CO₂: Effect of 2,2,2-Trifluoroethanol. INEOS OPEN. 2022. Vol. 5. P. 38-41.

7. **Черкасова П.В.** Эффективная каталитическая система 1,1,3,3-тетраметилгуанидин—иод для присоединения диоксида углерода к оксиранам / Любимов С.Е., **Черкасова П.В.** // Эффективная каталитическая система 1,1,3,3-тетраметилгуанидин—иод для присоединения диоксида углерода к оксиранам. Изв. АН. Сер. хим. 2023. Т. 72. № 8. С. 1933-1935.

8. **Черкасова П.В.** Присоединение диоксида углерода к эпоксидам при катализе смесями α-аминокислот и иода / Любимов С.Е., **Черкасова П.В.**, Айсин Р.Р., Чоудхури Б. // Присоединение диоксида углерода к эпоксидам при катализе смесями α-аминокислот и иода. Изв. АН. Сер. хим. 2022. Т. 71. № 2. С. 408-411.

9. **Черкасова П.В.** Смесь меламина и иода как эффективный катализатор формирования пропилен- и бутиленкарбоната исходя из эпоксидов и CO₂ / Любимов С.Е., **Черкасова П.В.**, Айсин Р.Р. // Смесь меламина и иода как эффективный катализатор формирования пропилен- и бутиленкарбоната исходя из эпоксидов и CO₂. Изв. АН. Сер. хим. 2022. Т. 71. № 3. С. 577-579.

10. **Cherkasova P.V.** Mixtures of heterocycles and iodine as catalysts for formation of organic carbonates from epoxides and CO₂ / Lyubimov S.E., **Cherkasova P.V.** // Mixtures of heterocycles and iodine as catalysts for

formation of organic carbonates from epoxides and CO₂. INEOS OPEN. 2022. Vol. 5. P. 158-160.

Тезисы докладов:

П.В. Черкасова, С.Е. Любимов. Разработка доступных катализаторов реакции присоединения диоксида углерода к эпоксидам на основе смеси α-аминокислот и иода. // «IX Молодежная конференция ИОХ РАН» -11-12 ноября 2021. – Россия, Москва. Тезисы докладов. – С. 264.

П.В. Черкасова, С.Е. Любимов. Смеси аминов и иода как катализаторы фиксации углекислого газа в циклические органические карбонаты. // «XXVII Всероссийская конференция молодых ученых химиков (с международным участием)» - 16-18 апреля 2024. – Россия, Нижний Новгород. Тезисы докладов. – С. 242.

Достоверность подтверждаю:

Доктор химических наук,
Зав.лаб. №314 (ЛССП) ИНЭОС РАН

Любимов С.Е.

Аспирант,
м.н.с. лаб. №314 (ЛССП) ИНЭОС РАН

Черкасова П.В.