

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

На правах рукописи

ЧЕРКАСОВА ПОЛИНА ВЛАДИМИРОВНА

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

1.4.3 – органическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2024

Работа выполнена в Лаборатории стереохимии сорбционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук (ИНЭОС РАН).

Научный руководитель:

Любимов Сергей Евгеньевич, доктор химических наук, заведующий Лабораторией стереохимии сорбционных процессов ИНЭОС РАН.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ	5
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
2.1. Ионные органокатализаторы для присоединения CO ₂ к оксиранам	9
3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	57
3.1. Получение карборансодержащих карбонатов путём добавления CO ₂ к оксиранам с применением аммонийных катализаторов	57
3.2. Применение аммонийных солей триэтанолamina в качестве катализаторов реакции присоединения диоксида углерода к оксиранам	63
3.3. Амино-иодные аддукты с пиридином, ди- или триэтиламиноm как катализаторы синтеза органических карбонатов из оксиранов и CO ₂	66
3.4. Доступная каталитическая система, формируемая смешением водного аммиака и иода, в реакции присоединения CO ₂ к оксиранам	71
3.5. Смесь триэтанолamina и иода в качестве доступного и эффективного катализатора для образования органических карбонатов из оксиранов и CO ₂ ...	74
3.6. Смеси ди- или триаминов и иода в качестве эффективных катализаторов образования органических карбонатов из оксиранов и CO ₂ : действие 2,2,2-трифторэтанола.....	77
3.7. Эффективная каталитическая система, формируемая смешением 1,1,3,3-тетраметилгуанидина и иода, для реакции присоединения CO ₂ к оксиранам.....	83
3.8. Присоединение диоксида углерода к оксиранам при катализе смесями α-аминокислот и иода.....	85
3.9. Смесь меламина и иода как эффективный катализатор формирования карбонатов исходя из оксиранов и CO ₂	90
3.10. Смеси гетероциклов и иода в качестве катализаторов образования органических карбонатов из оксиранов и CO ₂	92
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	96
4.1. Синтез карборансодержащих карбонатов путём добавления CO ₂ к оксиранам	96
4.2. Применение аммонийных солей триэтанолamina в качестве катализаторов реакции присоединения диоксида углерода к оксиранам.	97
4.3. Амино-иодные аддукты являются простыми, но эффективными	

катализаторами синтеза органических карбонатов из оксиранов и CO ₂	99
4.4. Доступная каталитическая система, формируемая смешением водного аммиака и иода, в реакции присоединения CO ₂ к оксиранам	99
4.5. Смесь триэтаноламина и иода в качестве доступного и эффективного катализатора для образования органических карбонатов из оксиранов и CO ₂ .	100
4.6. Смеси ди- или триаминов и иода в качестве эффективных катализаторов образования органических карбонатов из оксиранов и CO ₂ : действие 2,2,2-трифторэтанола.....	101
4.7. Эффективная каталитическая система, формируемая смешением 1,1,3,3-тетраметилгуанидина и иода, для реакции присоединения CO ₂ к оксиранам...	102
4.8. Присоединение диоксида углерода к оксиранам при катализе смесями α-аминокислот и иода.....	103
4.9. Смесь меламина и иода как эффективный катализатор формирования карбонатов исходя из оксиранов и CO ₂	104
4.10. Смеси гетероциклов и иода в качестве катализаторов образования органических карбонатов из оксиранов и CO ₂	104
5. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	105
6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	107

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Углекислый газ является основным антропогенным парниковым газом, вырабатываемым химической, термоэлектрической и сталелитейной промышленностью, а также транспортным сектором. Таким образом, углекислый газ можно рассматривать как распространенное, недорогое и относительно нетоксичное химическое сырье. Однако CO_2 также и термодинамически стабилен ($\Delta H_f = -393.5$ кДж/моль), имеет низкую растворяющую способность, связанную с нулевым дипольным моментом и диэлектрической проницаемостью от 1.1 до 1.5, зависящей от давления и температуры [1, 2]. Поэтому исследования по разработке эффективных каталитических систем для преодоления больших энергетических барьеров, связанных с реакционными возможностями CO_2 , представляют актуальную задачу. Одной из популярных групп химических веществ, которые можно получить из CO_2 , являются органические циклические карбонаты. Последние применяются в качестве присадок к топливу, электролитов для литий-ионных батарей, полярных растворителей, мономеров для получения поликарбонатов и неизоцианатных полиуретанов. В настоящее время в качестве катализаторов присоединения CO_2 к оксиранам применяются комплексы переходных металлов, неорганические соли, а также неметаллические катализаторы, такие как органические соли аммония, имидазолия, фосфония, в том числе ковалентно- или слабо связанные с твердыми носителями [3–9].

На сегодняшний день **значительную актуальность** для данного процесса представляет разработка каталитических систем, которые сочетают в себе максимальную доступность, способность работать при низких нагрузках и давлении углекислого газа.

Цели и задачи работы:

- разработка новых доступных каталитических систем для реакции присоединения CO_2 к оксиранам;
- нахождение параметров каталитических систем, позволяющих провести дополнительную активацию субстрата;
- поиск каталитических систем, позволяющих эффективно работать на оксиранах с различными стерическими и электронными факторами.

Практическая и теоретическая значимость: Разработан новый экологичный метод синтеза карборансодержащих карбонатов путём взаимодействия CO_2 с соответствующими замещёнными оксиранами. Получаемые продукты могут быть рассмотрены как новые субстраты для получения термостойких высокомолекулярных соединений и новых препаратов для бор-нейтронозахватной терапии рака в связи с наличием высокополярной карбонатной части, способствующей растворимости соединений. Найдено, что кватернизованные производные триэтаноламина могут быть эффективными катализаторами реакции присоединения углекислого газа к оксиранам. Простой добавкой молекулярного иода можно значительно повысить эффективность данных каталитических систем. Показано, что путём смешения иода и водного раствора аммиака может быть получен катализатор, пригодный для перевода оксиранов в органические карбонаты. Смешением молекулярного иода с первичными, вторичными и третичными аминами, а также азотсодержащими гетероциклами или α -аминокислотами были получены доступные катализаторы для реакции присоединения CO_2 к оксиранам. Данные каталитические системы способны работать при умеренных температурах (от 60 °C) и низкой каталитической загрузке (от 0.25 мол. %). Активность данных каталитических систем может быть увеличена добавлением 2,2,2-трифторэтанола или силикагеля. Показано, что смесь 1,1,3,3-тетраметилгуанидина может активно катализировать

переход монозамещенных оксиранов в органические циклические карбонаты, причем характер заместителя в оксиране не ограничивает эффективность катализа.

Научная новизна:

Получены новые аммонийные соли и аддукты азотсодержащих соединений и иода, которые были использованы в качестве доступных и эффективных катализаторов реакции присоединения CO_2 к оксиранам с выходом на циклические органические карбонаты. Найдена новая 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 в аммонийных солях (гидроксо- или аминогрупп), а также увеличение длин алифатических заместителей повышает эффективность катализаторов. Добавление силикагеля также способствует ускорению реакции.

Положения, выносимые на защиту:

- разработка новых доступных и эффективных каталитических систем для реакции присоединения CO_2 к оксиранам;
- нахождение характеристик «структура-свойства» каталитических систем, позволяющих увеличить их активность и универсальность по отношению к различным оксиранам.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: от постановки задач и разработки методов синтеза до выполнения синтетической работы, анализа и публикации результатов.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась за счет использования современного научного оборудования и применения комплекса физико-химических методов анализа, воспроизводимости и логическому переходу результатов в зависимости от изменений физико-химических условий проведения экспериментов, а также большой выборке близких по содержанию экспериментов с идентичными результатами.

Научные публикации и апробация работы. По материалам диссертации опубликовано 10 статей в научных изданиях, рекомендованных ВАК (7 журналов, входящих в базу Web of Science, 3 – в журналах, включенных в РИНЦ). Апробация работы осуществлена на 2 научных конференциях:

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.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 117 страницах машинописного текста; включает введение, литературный обзор, обсуждение результатов, экспериментальную часть, заключение, список используемой литературы (91 наименований) и список научных публикаций, содержит 29 рисунков, 47 схем и 58 таблиц.

2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

2.1. Ионные органокатализаторы для присоединения CO₂ к оксиранам

Как было сказано во введении, в настоящий момент в качестве катализаторов в реакции CO₂ к оксиранам применяются комплексы переходных металлов, ионные жидкости, а также неметаллические катализаторы, такие как органические соли аммония, имидазолия и фосфония, в том числе высокомолекулярные и ковалентно пришитые к твердым носителям. В литературном обзоре будут затронуты азотсодержащие гомогенные катализаторы, разработка которых проводилась в данной диссертационной работе.

В 2002 г. группой Кало сообщалось о тестировании тетрабутиламмоний иодида в реакции присоединения CO₂ к серии оксиранов с выходом на соответствующие карбонаты (схема 1, таблица 1). При использовании 10 весовых % [N(*n*-Bu)₄]I, 120 °С и 1 атм CO₂ большинство используемых оксиранов было превращено в соответствующие карбонаты с высокой конверсией за 4-9 ч, эпихлоргидрин потребовал 22 ч для получения 78 % конверсии. Применение в качестве катализатора 5-(2-гидроксиэтил)-3,4-диметилтиазол-3-ий иодида **1** и 3-бутил-1-метилимидазолий иодида **2** (рис. 1) показали заметно меньшие выходы продукта по сравнению с [N(*n*-Bu)₄]I. Так, **1** предоставил 10 % выход за 22 ч, **2** – 85 % за тоже время реакции (табл. 1, рис.1) [10].

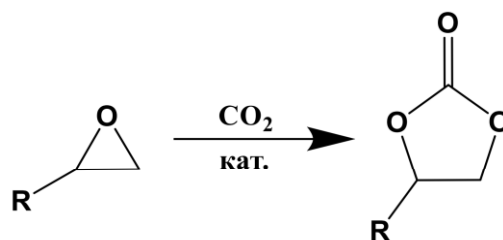
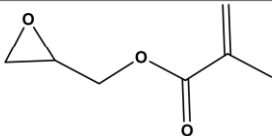
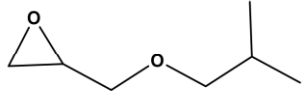
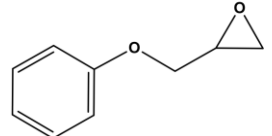
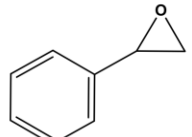
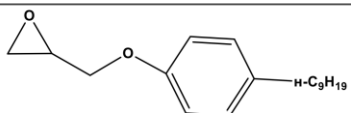
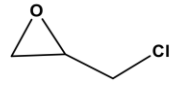
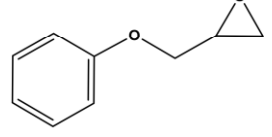
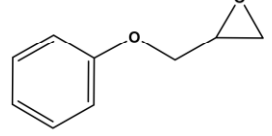
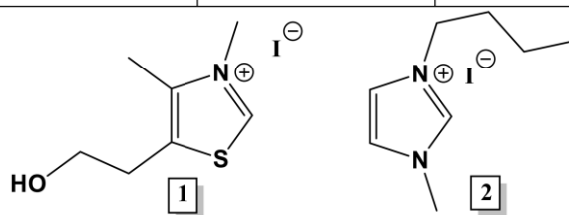


Схема 1.

Таблица 1. Применение **1** и **2** в реакции присоединения CO₂ к оксиранам.

Опыт	Оксиран	Катализатор	Время, ч	Выход, %
1		[N(<i>n</i> -Bu) ₄]I	7	91
2		[N(<i>n</i> -Bu) ₄]I	8	87
3		[N(<i>n</i> -Bu) ₄]I	4	87
4		[N(<i>n</i> -Bu) ₄]I	22	80
5		[N(<i>n</i> -Bu) ₄]I	9	83
6		[N(<i>n</i> -Bu) ₄]I	22	78
7		1	24	10
8		2	24	85

**Рисунок 1.** Катализаторы **1** и **2**.

В работе Ванга и соавторов [11] было проведено тестирование [N(*n*-Bu)₄]Cl, [N(*n*-Bu)₄]Br и [N(*n*-Bu)₄]I (1 мол. %) в реакции присоединения CO₂ (30 атм) к окиси этилена при 100 °С за 2 ч. Были получены близкие значения конверсии (76 – 81 %) при формировании этиленкарбоната. Использование [N(Et)₄]Br показало близкую конверсию по сравнению с [N(*n*-Bu)₄]Br (77 и

78 %). В реакции присоединения CO_2 к окиси пропилена $[\text{N}(\text{Et})_4]\text{Br}$ и $[\text{N}(\text{n-Bu})_4]\text{Br}$ были получены практически идентичные результаты (56 и 57 % конверсии). Несколько лучшие результаты были достигнуты с использованием $[\text{N}(\text{n-Bu})_4]\text{Cl}$ (72 %), $[\text{N}(\text{n-Bu})_4]\text{I}$ предоставил 54 % конверсии.

В данной работе был также предложен механизм реакции присоединения CO_2 к оксиранам (схема 2). На первом этапе оксирановое кольцо размыкается путём нуклеофильной атаки галогенид аниона на стерически менее затрудненный атом углерода. Образующийся анион атакует электрофильный атом углерода CO_2 , образуя карбонат с открытой цепью. После внутримолекулярной нуклеофильной атаки и удаления галогенид иона формируется циклический карбонат [11].

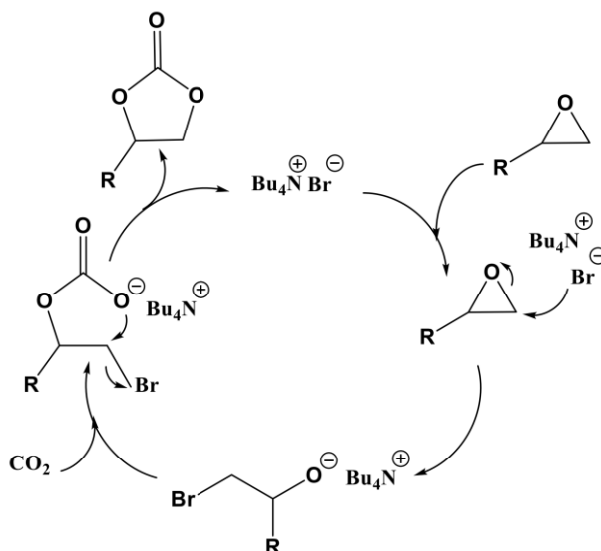


Схема 2.

Имидазолиевая соль **3** (рис. 2) была протестирована в реакции присоединения CO_2 (25 атм) к окиси пропилена при $110\text{ }^\circ\text{C}$ за 6 ч. В случае загрузки 2.5 мол. % катализатора достигнута полная конверсия, меньшие загрузки катализатора предоставили конверсию ниже 90% (табл. 2) [12].

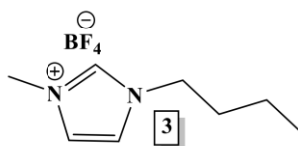
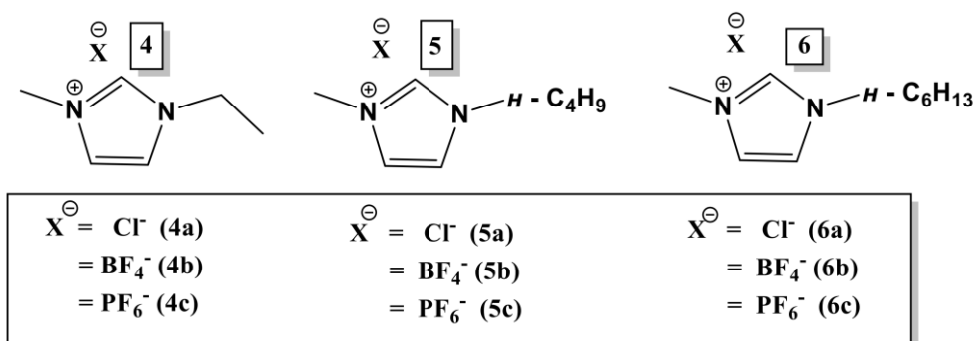


Рисунок 2. Ионная жидкость (**3**).

Таблица 2. Влияние количества катализатора **3** на реакцию присоединения.

Опыт	Катализатор (ммоль)	Конверсия, %
1	0.75	67.4
2	1.5	80.2
3	2.0	90.3
4	2.5	100

Серия имидазолиевых солей (1-этил-3-метилимидазолий (**4**), 1-бутил-3-метилимидазолий (**5**) и 1-гексил-3-метилимидазолий (**6**)) с различными анионами (рис. 3), такими как Cl^- , BF_4^- , PF_6^- (4.76 мол. %) была протестирована на реакции присоединения CO_2 (10 атм) к аллилглицидиловому эфиру (схема 1, $\text{R} = \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$) при $45\text{ }^\circ\text{C}$ за 48 ч (табл. 3) [13].

**Рисунок 3.** Строение ионных жидкостей **4-6**.**Таблица 3.** Влияние структуры ионной жидкости на конверсию.

Опыт	Ионная жидкость	Температура, $^\circ\text{C}$	Конверсия, %
1	4a	45	8.6
2	5a	45	54.5
3	6a	45	57.5
4	4a	100	30.5
5	4b	100	16.0
6	4c	100	4.4

При этом было показано, что увеличение длины алифатического заместителя благоприятно сказалось на конверсии. Так гексил- и бутилзамещенные катализаторы (**6** и **4**) показали большую конверсию (57.5 и 54.5 %) по сравнению имидазолиевой солью **4**. Конверсия аллилглицидилового эфира возрастала в порядке $\text{PF}_6^- < \text{BF}_4^- < \text{Cl}^-$. Катализатор

на основе гексил-производного (**6a**) протестировали в реакции присоединения CO_2 при различных условиях (табл. 4).

Таблица 4. Эффект температуры и давления на значение конверсии с использованием **6a**.

Опыт	Температура, °C	P(CO_2), атм	Конверсия, %
1	45	10	57.5
2	60	10	65.2
3	80	10	77.1
4	100	10	80.5
5	100	34	99.2
6	120	10	79.2

При увеличении температуры (100 °C) и давления CO_2 (34 атм) удалось получить количественную конверсию аллилглицидилового эфира [13].

Было изучено влияние заместителей в положении R_1 , R_2 и R_3 в имидазолиевом ядре на конверсию в реакции присоединения CO_2 к оксиранам (схема 3). Для этого была синтезирована коллекция имидазолий бромидов [14].

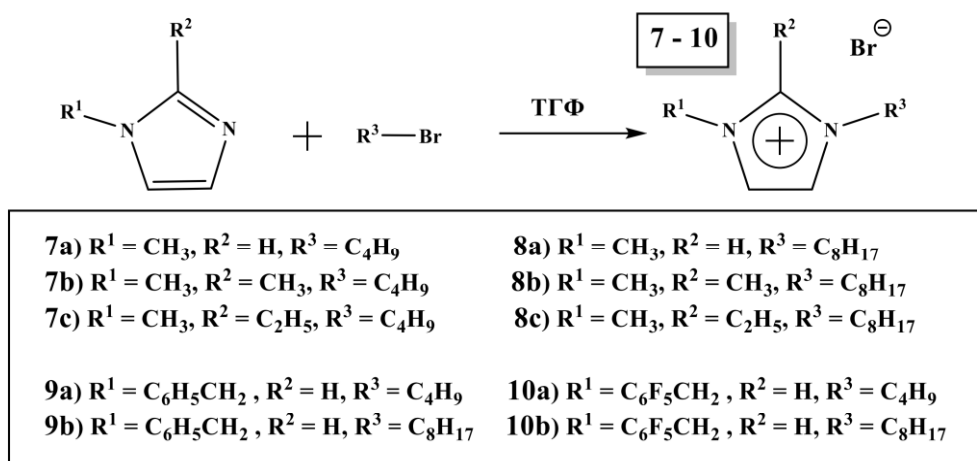


Схема 3.


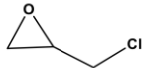
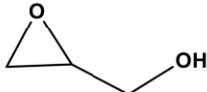
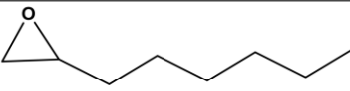
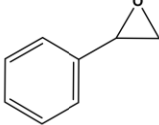
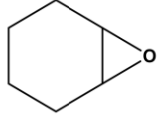
Катализаторы (9 мол. %) протестировали в реакции присоединения CO_2 (4 атм) к окиси пропилена при 70 °C за 22 ч (табл. 5).

Таблица 5. Синтез пропиленкарбоната с катализаторами **7-10**.

Катализатор	Конверсия, %
7a	85
7b	64
7c	69
8a	88
8b	80
8c	71
9a	77
9b	73
10a	86
10b	91

Наилучшие результаты были достигнуты с катализатором **10b**, который содержит октильную и пентафторбензильную группы. Катализатор **10b** протестировали на серии оксиранов в схожих условиях реакции, где были получены высокие или хорошие значения конверсии (табл. 6).

Таблица 6. Присоединение CO₂ к оксиранам с катализатором **10b** [14].

Опыт	Оксиран	Конверсия, %
1		91
2		99
3		98
4		72
5		96
6		78

Синтезирована серия гидроксилсодержащих солей морфолина с

различными анионами **11-16** (рис. 4), а также проведено сравнение с несодержащим гидроксильной группой аналогом **17** (10 мол. %) в реакции присоединения CO_2 (1 атм) к окиси стирола при $60\text{ }^\circ\text{C}$ за 24 ч (табл. 7). Катализаторы, содержащие гидроксильную группу, показали 13, 60 и 95 % конверсию при использовании хлоридного, бромидного и иодидного анионов, соответственно. Этилсодержащая соль с иодид ионом **17** продемонстрировала 90 % конверсию [15].

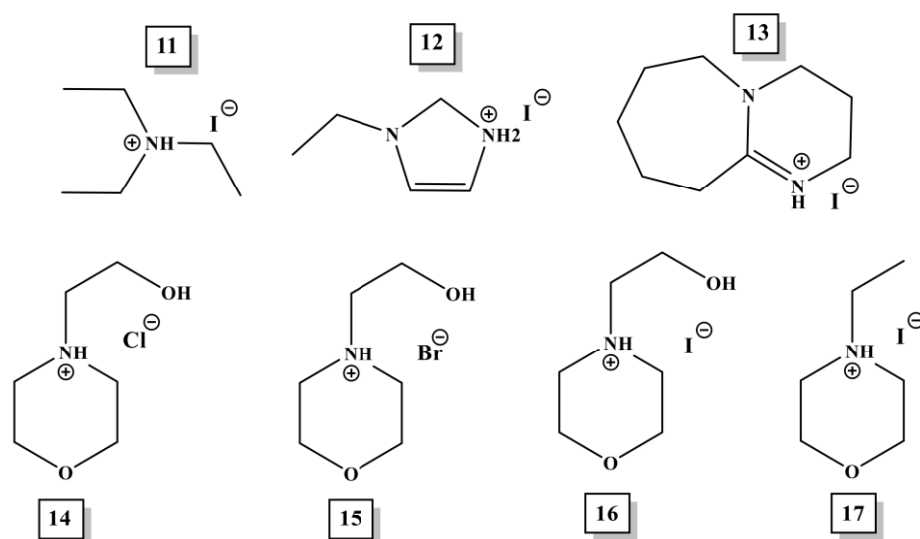


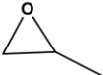
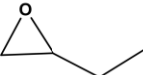
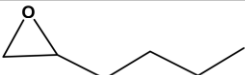
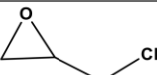
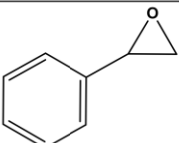
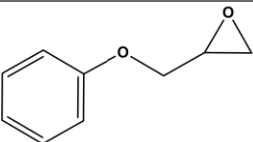
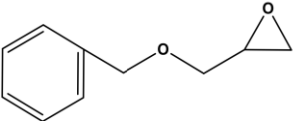
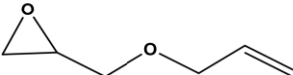
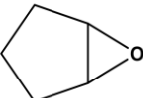

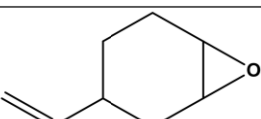
Рисунок 4. Структуры протонных ионных жидкостей **11-17**.

Таблица 7. Тестирование катализаторов **11-17** в реакции присоединения.

Опыт	Катализатор	Выход, %
1	11	92
2	12	87
3	13	83
4	14	13
5	15	60
6	16	95
7	17	90

Катализатор **16** был испытан в реакции присоединения CO_2 к серии оксиранов за 24 ч (табл. 8). В случае дизамещенных оксиранов конверсия не превысила 32 %.

Таблица 8. Присоединение CO₂ к серии оксиранов с катализатором 16.

Опыт	Оксиран	Конверсия, %
1		90
2		92
3		85
4		78
5		95
6		90
7		95
8		96
9		28
10		32
11		17

В 2006 г. [16] был показан активирующий эффект аммонийных солей (1 мол. %) в сочетании с силикагелем (SiO₂) в реакции присоединения CO₂ (80 атм) к окиси пропилена (150 °С, 10 ч). Так были получены следующие результаты по конверсии окиси пропилена: [N(*n*-Bu)₄]F/[N(*n*-Bu)₄]F+SiO₂ (66/84 %), [N(*n*-Bu)₄]Cl/[N(*n*-Bu)₄]Cl+SiO₂ (84/90 %), [N(*n*-Bu)₄]Br/[N(*n*-Bu)₄]Br+SiO₂ (95/97 %), [N(*n*-Bu)₄]I/[N(*n*-Bu)₄]I+SiO₂ (85/96 %).

Активирующий эффект силикагеля был также показан в работе [17], где

силикагель, модифицированный добавками галогенидов тетраалкиламмония, может эффективно и количественно преобразовывать различные оксираны в карбонаты. В качестве катализаторов использовались два типа силикагеля, различающихся размерами частиц (0.06—0.2 мм и 0.04—0.063 мм). Модифицированные силикагели первоначально испытывали при добавлении CO₂ (56 атм, 105 °С, 24 ч) к окиси циклогексена. Было показано, что более мелкодисперсный силикагель с нанесенным [N(*n*-Bu)₄]I предоставляет большую конверсию (89 %). В случае нанесенного [N(*n*-Bu)₄]Br на этот же носитель, конверсия составила 86 %, нанесенного [N(*n*-Bu)₄]Cl – 54 %. При увеличении температуры с 105 до 110 °С в случае [N(*n*-Bu)₄]Br, нанесенного на силикагель, была получена полная конверсия. С этой же каталитической системой была получена полная конверсия на серии оксиранов.

Был получен *N*¹,*N*¹,*N*¹,*N*⁵,*N*⁵,*N*⁵-гексаэтилпентан-1,5-диаммония бромид (схема 4) [18], который использовался в качестве катализатора в чистом виде и на подложках из силикагеля, оксида алюминия, оксида титана и поливинилового спирта в реакции присоединения CO₂ (56 атм) окиси циклогексена (110° С, 24 ч).

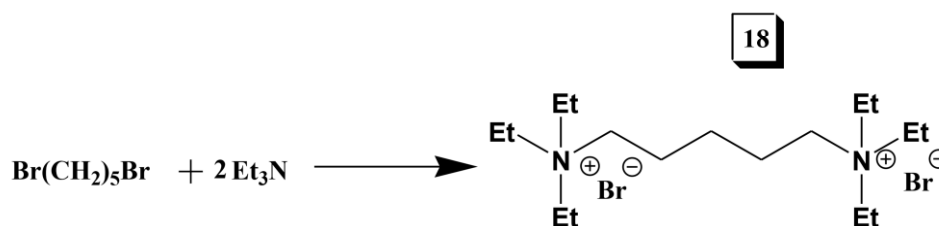


Схема 4.

В чистом виде катализатор **18** предоставил 65 % конверсии. Применение в качестве носителя оксида титана с нанесенной диаммонийной соли позволило увеличить конверсию до 95 %. Близкий результат проявил оксид алюминия (91 % конверсии). При использовании в качестве подложки поливинилового спирта (Mw = 80000) конверсия составила 83 %. Количественную конверсию удалось достигнуть с применением в качестве подложки силикагеля.

Авторами был предложен механизм, в котором остаточные гидроксигруппы силикагеля взаимодействуют с оксираном с «разрыхлением» связей, что способствует последующему присоединению иона брома, поступающему из аммонийной соли. Наличие частичного положительного заряда на атоме кислорода способствует активации CO_2 и его присоединению. Последующее формирование устойчивого пятичленного цикла карбоната приводит к высвобождению аниона брома и возвращению его к дикатионной соли (схема 5).

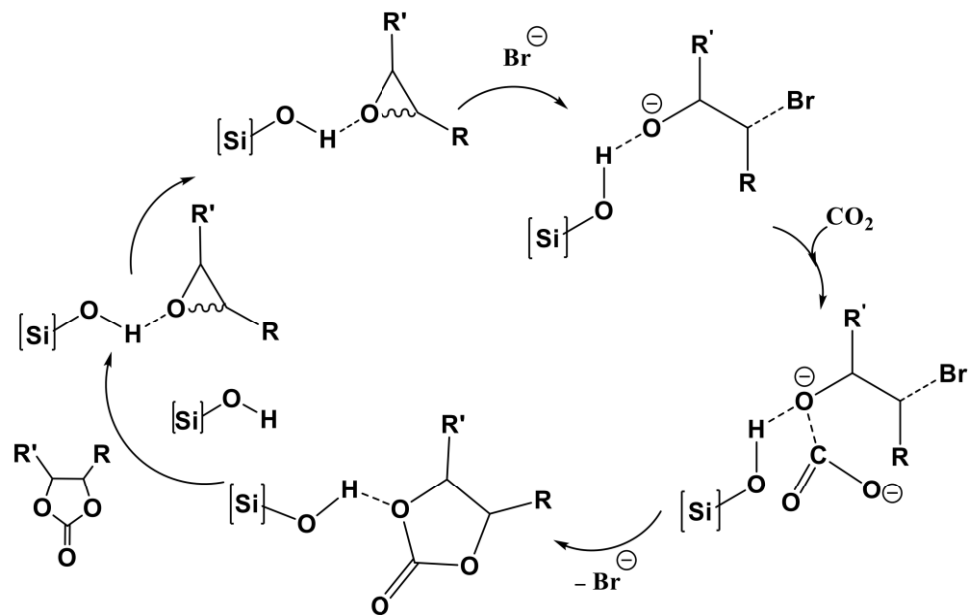


Схема 5.

Была проведена серия экспериментов по изучению возможности повторного использования катализатора. Оказалось, что каталитическая система обеспечивает количественную конверсию на протяжении трех циклов. Начиная с четвертого цикла наблюдается снижение конверсии до 96 %, что можно связать либо с постепенным вымыванием катализатора полярным органическим карбонатом, либо с постепенным термическим разложением аммонийной соли.

В оптимизированных реакционных условиях было изучено присоединение CO_2 к различным оксиранам (схема 6). Во всех случаях были получены соответствующие карбонаты с количественной конверсией независимо от электронных и стерических эффектов (табл. 9).

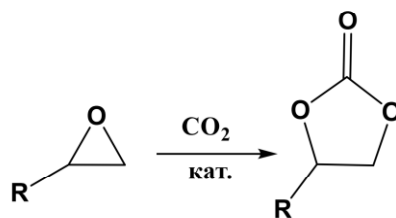


Схема 6.

Таблица 9. Присоединение CO_2 к оксиранам в оптимизированных условиях реакции с катализатором **18**.

Опыт	Оксиран	Конверсия, %
1		100
2		100
3		100
4		100
5		100
6		100
7		100
8		100

Диаммонийная соль была также использована для превращения промышленного бисоксирана (смола ЭД-22) в бискарбонат (схема 7). При температуре $110\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении CO_2 56 атм полная конверсия достигается всего

за 3 ч как с использованием силикагеля, так и без него.

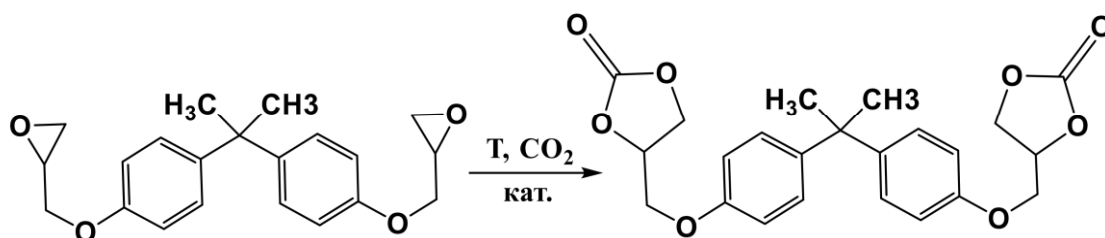


Схема 7.

Была синтезирована серия замещенных производных 1,2-бис(бензимидазолий)этана (схема 8) и протестирована в качестве катализаторов реакции присоединения CO_2 и различным оксиранам [19].

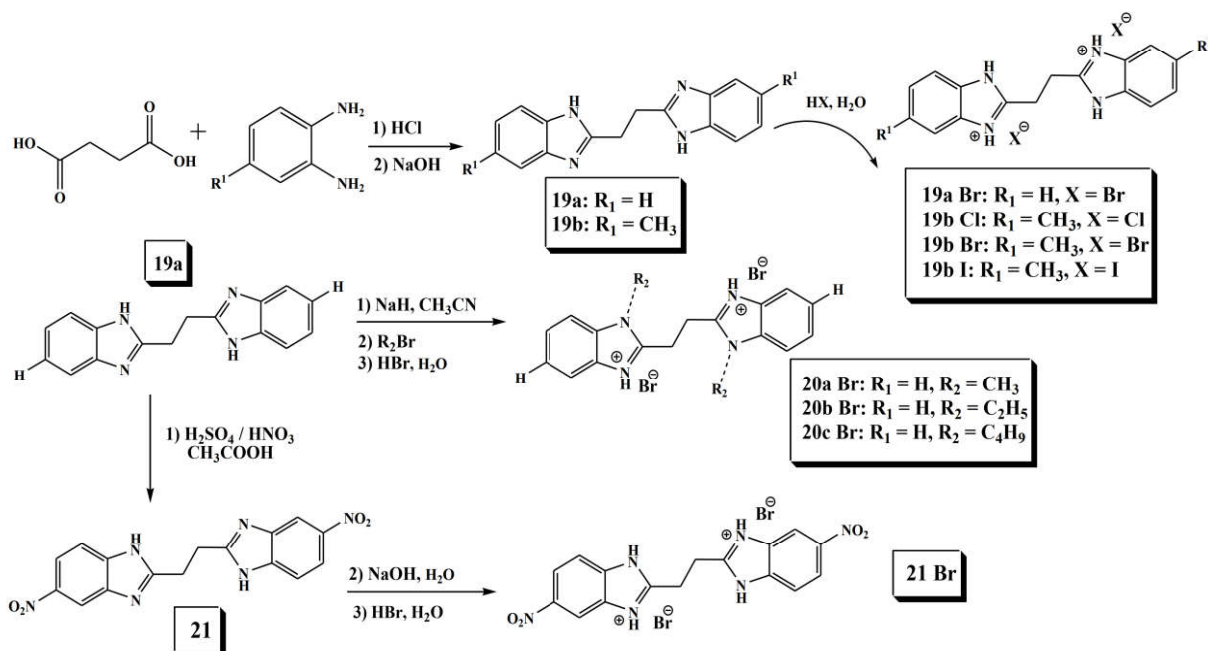


Схема 8.

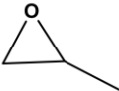
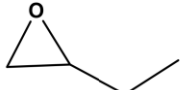
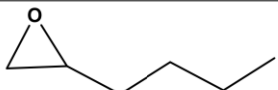
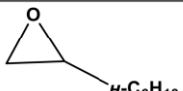
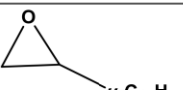
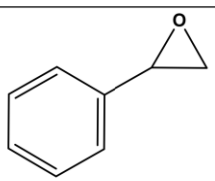
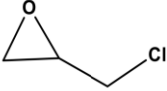
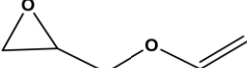
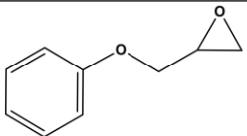
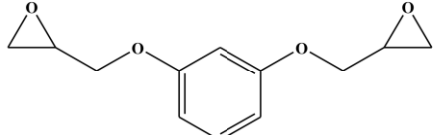
В реакции присоединения CO_2 (30 атм) к окиси пропилена при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч были получены низкие значения конверсии. Добавление ДМСО, в ряде случаев позволило несколько поднять результаты, что связали с низкой растворимостью катализаторов (табл. 10).

Таблица 10. Получение пропиленкарбоната с использованием протонных солей **19-21**.

Опыт	Катализатор	Растворитель	Конверсия, %
1	19a Br	-	0
2	19a Br	ДМСО	21
3	19b Br	-	50
4	19b Br	ДМСО	34
5	20a Br	-	0
6	20a Br	ДМСО	48
7	20b Br	-	0
8	20b Br	ДМСО	32
9	20c Br	-	15
10	20c Br	ДМСО	43
11	21 Br	-	0
12	21 Br	ДМСО	8
13	19b Br	-	12
14	19b Br	ДМСО	10
15	19b Br	-	83
16	19b Br	ДМСО	69

Катализатор **19b Br** (0.75 мол. %) был протестирован в реакции присоединения CO₂ (30 атм) к серии оксиранов при 120 °С за 2 ч, где были получены достаточно высокие значения конверсии (табл. 11).

Таблица 11. Получение циклических карбонатов с катализатором **19b** Br.

Опыт	Оксиран	Конверсия, %
1		92
2		93
3		94
4		80
5		72
6		98
7		91
8		93
9		>99
10		>99

Добавлением раствора 1,3-дибромэтана к раствору *N*-метилпиролидина с дальнейшим прибавлением 2,2'-дипиридиламина в *N,N*-диизопропилэтиламинe был получен эффективный катализатор **22**, содержащий четыре бромидных аниона (схема 9) [20].

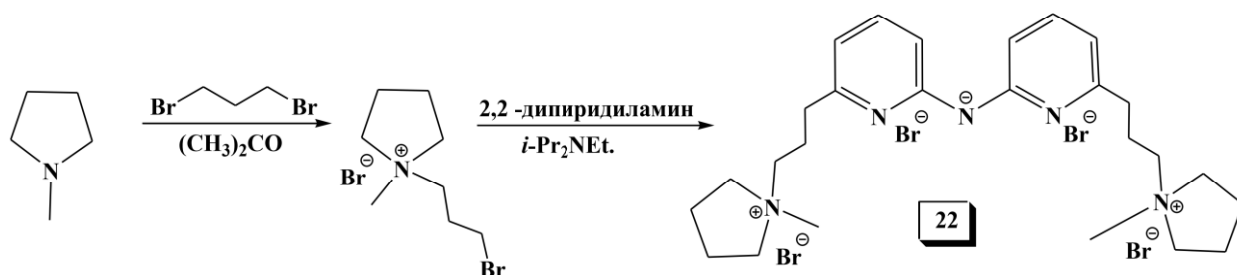


Схема 9. Получение **22**.

Катализатор **22** был испытан в реакции присоединения CO_2 (5 атм) к 2-(феноксиметил)оксирану. За 1 ч был получен 90 % выход (таблица 12). При увеличении давления CO_2 до 15 атм 98 % выход достигается за 0.5 ч (табл. 12). Высокие результаты были получены и на ряде других субстратов. Стоит отметить, что оксираны с более длинными алифатическими заместителями предоставляют меньшие выходы [20].

Таблица 12. Реакция присоединения CO_2 к оксиранам при помощи катализатора **22**.

Опыт	Оксиран	$P(\text{CO}_2)$, атм	t, ч	Выход, %
1		5	1	90
2		15	0.5	98
3		15	0.5	98
4		15	2	91
5		15	2	85
6		30	3	92
7		40	3	99
8		30	3	80
9		30	3	58

Серия дикатионных пиразолиевых солей **23-25** (схема 10) была исследована в реакции присоединения CO₂ (10 атм) к окиси пропилена при 80 °С за 15 ч. (табл. 13) [21].

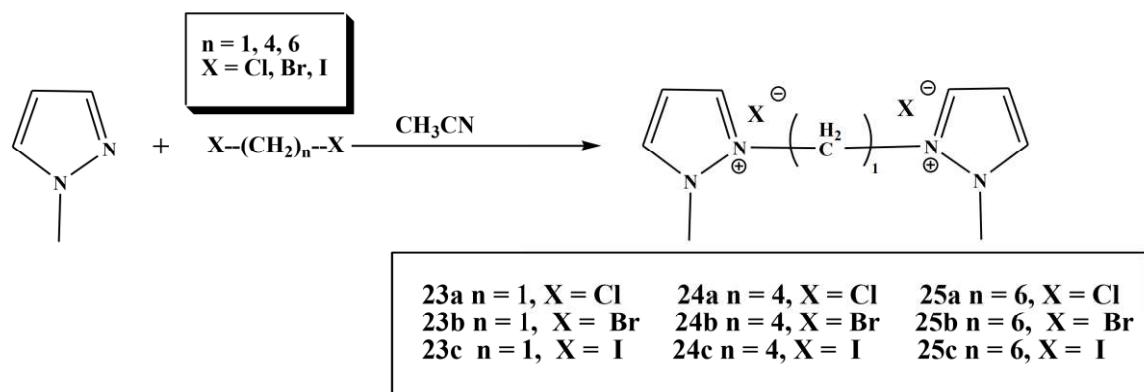


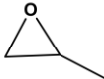
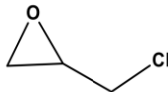
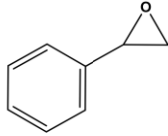
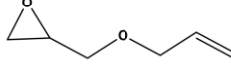
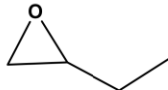
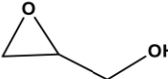
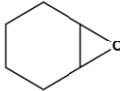
Схема 10.

Таблица 13. Дикатионные пиразолиевые ионные жидкости (**23-25**) в реакции присоединения CO₂ и окиси пропилена.

Опыт	Катализатор	Выход, %
1	23c	79.4
2	23b	80.8
3	24c	93.8
4	24b	95.0
5	24a	18.9
6	25c	97.9
7	25b	97.0
8	25a	45.8

Было показано, что конверсия возрастает с увеличением длины алкильного спейсера, также сильно проявляется эффект уходящих групп I⁻ > Br⁻ > Cl⁻. Ионная жидкость **25c** продемонстрировала высокую конверсию пропиленкарбоната (95.9 %) при достаточно мягких условиях реакции (70 °С, CO₂ - 5 атм). Катализатор **25c** был исследован в реакции присоединения CO₂ (10 атм) к серии оксиранов при 100 °С за 10 ч, где были получены высокие результаты на монозамещенных оксиранах, за исключением 1,2-эпоксибутана и глицидилового спирта. Окись циклогексена была переведена карбонат с конверсией 37.9 % (табл. 14).

Таблица 14. Присоединение CO₂ к оксиранам, катализируемое **25с**.

Опыт	Оксиран	Конверсия, %
1		97.7
2		96.7
3		93.7
4		93.6
5		66.2
6		79.3
7		37.9

Соли **26a-d** на основе скварамида (схема 11) исследовали в реакции присоединения CO₂ (15 атм) к окиси пропилена при 100 °С в течение 6 ч (табл. 15). Лучшие результаты были получены на катализаторах, содержащих гидроксильную **26с** и карбоксильную группы **26b**, 93 и 96 % конверсии. Катализатор, содержащий карбоксильную группу **26b**, может обеспечить высокую конверсию (97 %) пропиленкарбоната при достаточно низкой температуре 70°С за 6 ч [22].

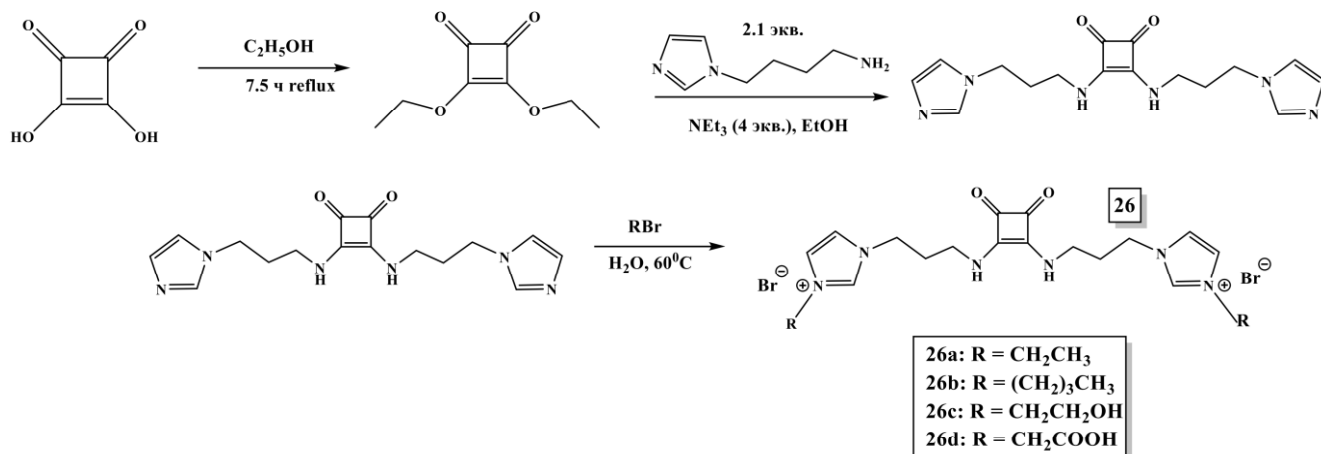



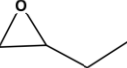
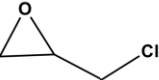
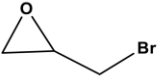
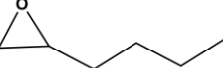
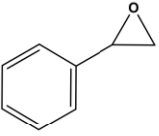
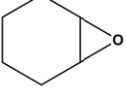
Схема 11.

Таблица 15. Исследование катализаторов на основе скварамида (**26a-d**).

Опыт	Катализатор	Температура, °С	Время, ч	Выход, %
1	26a	100	6	53
2	26b	100	6	80
3	26c	100	6	93
4	26d	100	3	96
5	26d	70	6	97
6	26d	130	2	95

Катализатор **26d** (3 мол. %) был также испытан в присоединении CO₂ (15 атм) к серии оксиранов при 100 °С за 3 ч (табл. 16). Высокие выходы (88-99 %) были получены на монозамещенных оксиранах, в случае окиси циклогексена была получена 54 % конверсия.

Таблица 16. Синтез циклических карбонатов на катализаторе **26d**.

Опыт	Оксиран	Выход, %
1		96
2		92
3		99
4		98
5		88
6		91
7		54

Серия трис(ариламино)- или трис(алкиламино)циклопропениевых галогенидов (рис. 5, **27-32**) были протестированы в реакции присоединения CO₂ (1 атм) к окиси стирола при 120 °С за 3 ч (табл. 17). Практически все трис(диалкиламино)циклопропановые катализаторы обеспечивали высокую

конверсию 91-99 %. Было показано, что катализатор **32a** показал низкую активность. Активность катализатора возрастает согласно эффекту уходящих групп ($I^- > Br^- > Cl^-$) [23].

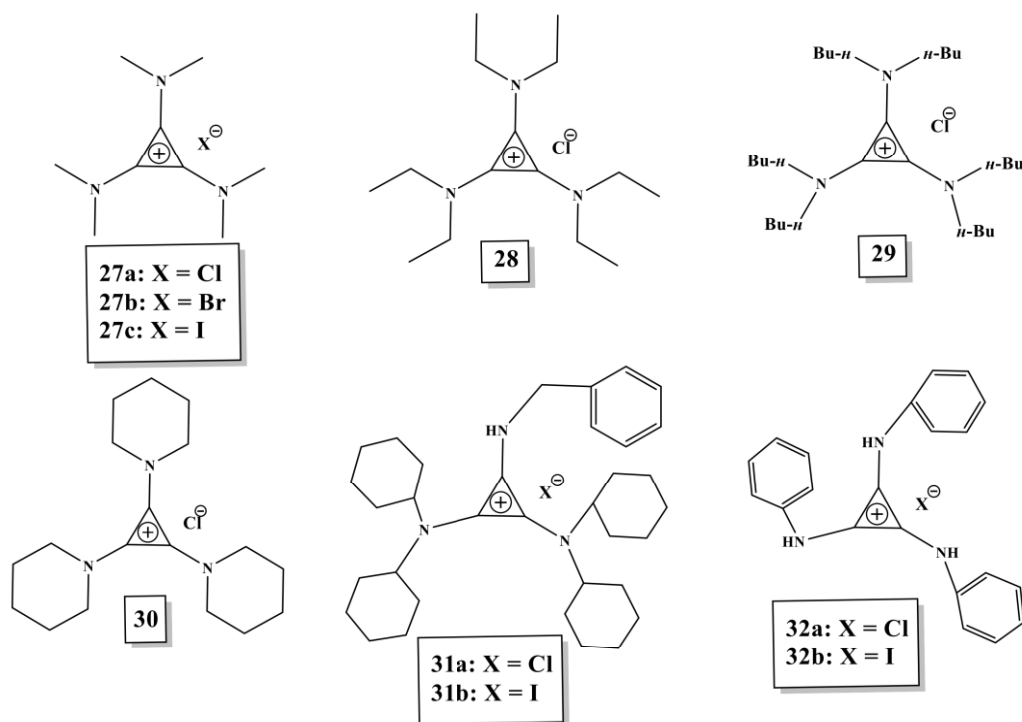


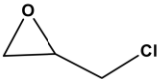
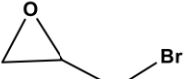
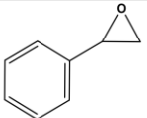
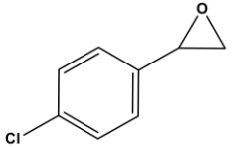

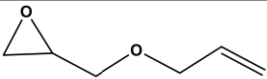
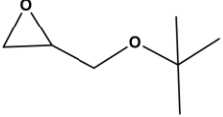
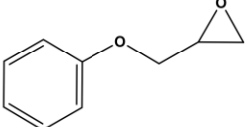
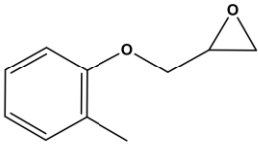
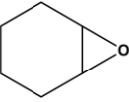
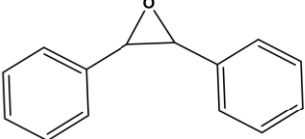
Рисунок 5. Трис (алкиламино)- или трис(ариламино)циклопропениевые галогениды **27-32**.

Таблица 17. Реакции присоединения окиси стирола с CO_2 с образованием карбоната стирола.

Опыт	Катализатор	Конверсия, %
1	27a	93
2	27b	96
3	27c	99
4	28	99
5	29	95
6	30	91
7	31a	65
8	31b	93
9	32a	17
10	32b (24 ч)	90

Хлорид трис(диметиламино)циклопропана **27a** был исследован на серии оксиранов, где были получены высокие значения конверсии в случае монозамещенных субстратов. При использовании дизамещенных оксиранов были получены невысокие результаты (табл. 18).

Таблица 18. Синтез карбонатов с использованием катализатора **27a** [23].

Опыт	Оксиран	Выход, %
1		97
2		98
3		93
4		99
5		99
6		93
7		94
8		99
9		52
10		13
11		5

Была рассмотрена возможность использования красителей родамина В (**33**) и родамина 6G (**34**), а также метиленового синего (**35**) (рис. 6) в качестве катализаторов присоединения CO₂ к оксиранам [24]. Для изучения влияния природы аниона был проведен обмен хлорид иона на бромид и иодид.

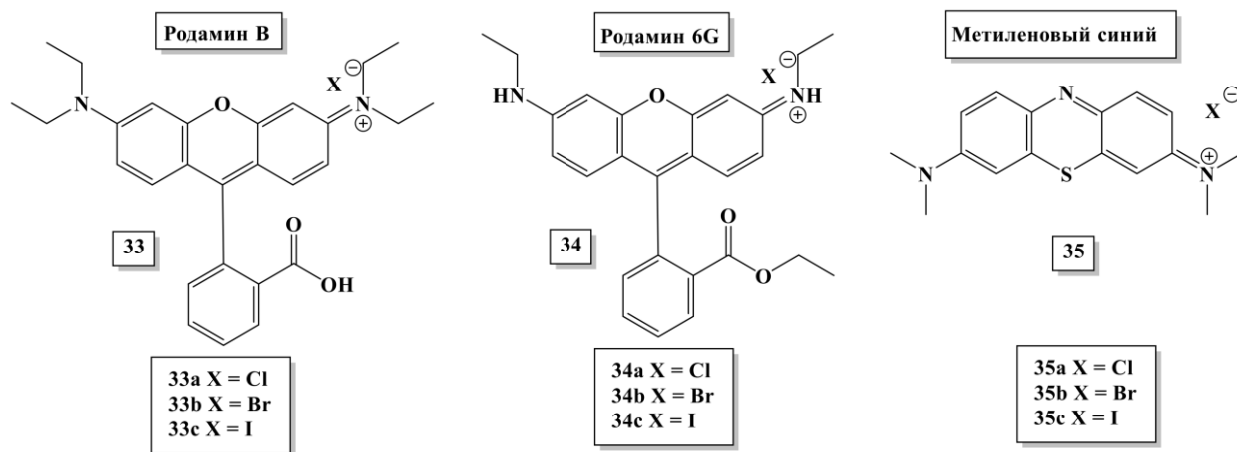


Рисунок 6. Красители, используемые в роли катализаторов.

Катализаторы **33-35** были протестированы в реакции присоединения CO₂ (10 атм) к окиси стирола при 80 °С за 24 ч (табл. 19).

Таблица 19. Отбор красителей (**33-35**) в качестве органокатализаторов.

Опыт	Катализатор	Выход, %
1	35a MB-Cl	5
2	33a RhB-Cl	4
3	34a Rh6G-Cl	6
4	35b MB-Br	33
5	33b RhB-Br	34
6	34b Rh6G-Br	4
7	35c MB-I	66
8	33c RhB-I	71
9	34c Rh6G-I	81

Катализаторы, содержащие Cl^- в качестве аниона, были неэффективны (конверсия не превысила 6 %). Бромиды родамина В (**33b**) и метиленового синего (**35b**) предоставили 33 и 34 % конверсии, а бромид родамина 6G (**34b**) – 4 %. Аналогичные иодиды (**33c** – **35c**) предоставили 66-81 % конверсии. При добавлении воды к иодидам конверсия составила 93-96 % [24].

Серия ионных катализаторов на основе 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (**36,37**), 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундек-7-ена (**38**), 1,3,5,7-тетраазаадамантиана (**39**) и 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дек-5-ена (**40**) (рис. 7), содержащих различные анионы (OH^- , Cl^- , Br^- или AcO^-), была протестирована в реакции присоединения CO_2 (10 атм) к окиси пропилена при 140 °C за 2 ч [25].

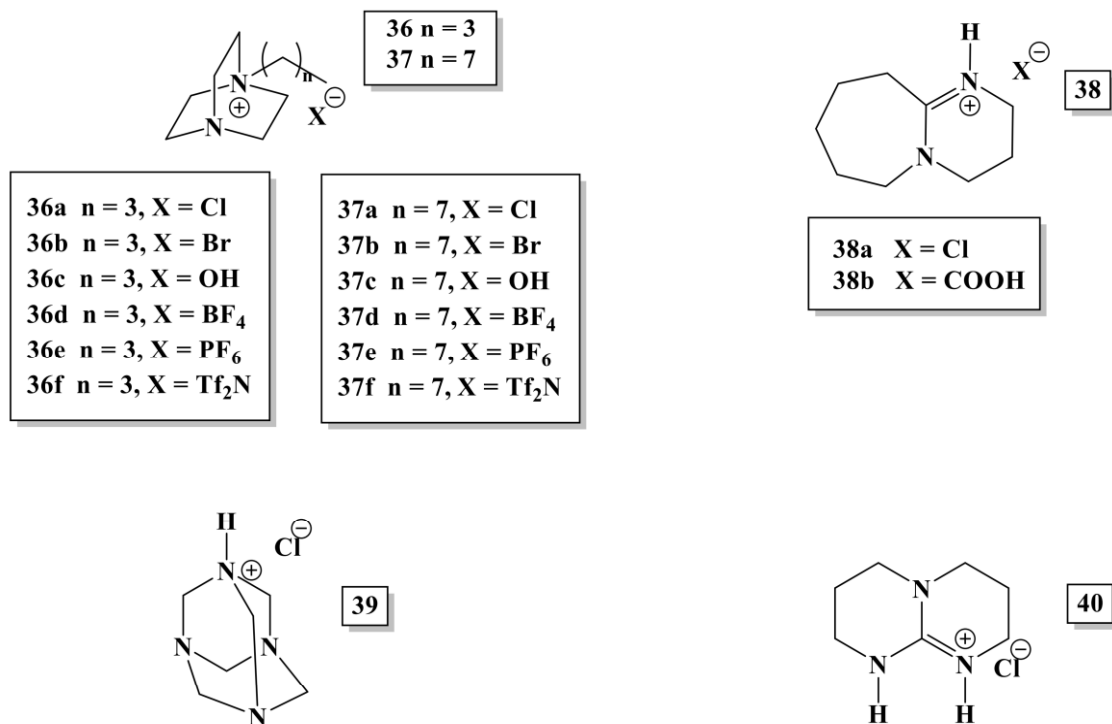
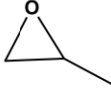
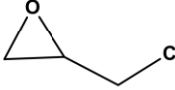
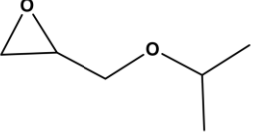
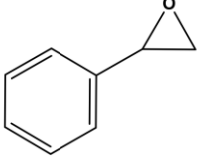
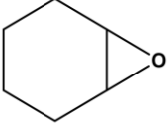


Рисунок 7. Серия ионных катализаторов **36-40**.

Количественную конверсию продемонстрировал катализатор **38a** за 2 ч. Остальные катализаторы оказались менее эффективными. Катализатор **38a** был протестирован на серии оксиранов (табл. 20). На всех субстратах была получена количественная конверсия за 2 ч, кроме окиси стирола и окиси циклогексена – 81 и 19 %, соответственно [25].

Таблица 20. Синтез различных карбонатов с использованием катализатора **38a**.

Опыт	Оксиран	Выход, %
1		97
2		>99
3		94
4		81
5		19

Была синтезирована серия замещенных гуанидиниевых ионных жидкостей **41-43** (рис. 8), которые (0.5 мол. %) были испытаны в реакции присоединения CO₂ (20 атм) к окиси пропилена (130 °С, 2 ч) [26].

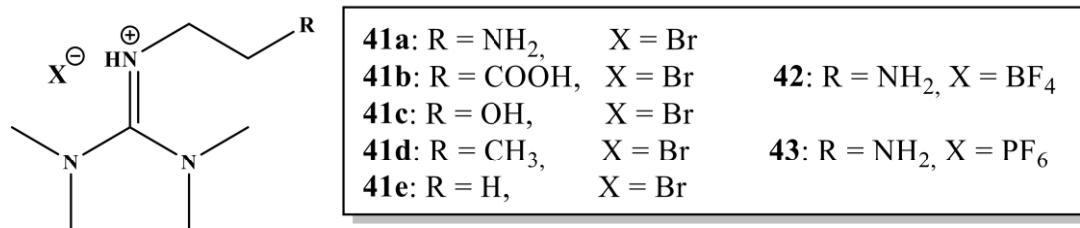

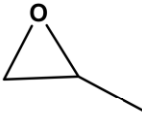
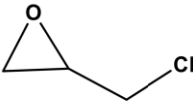
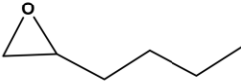
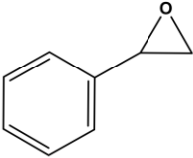
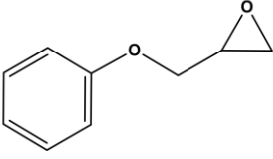
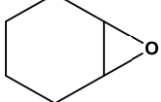


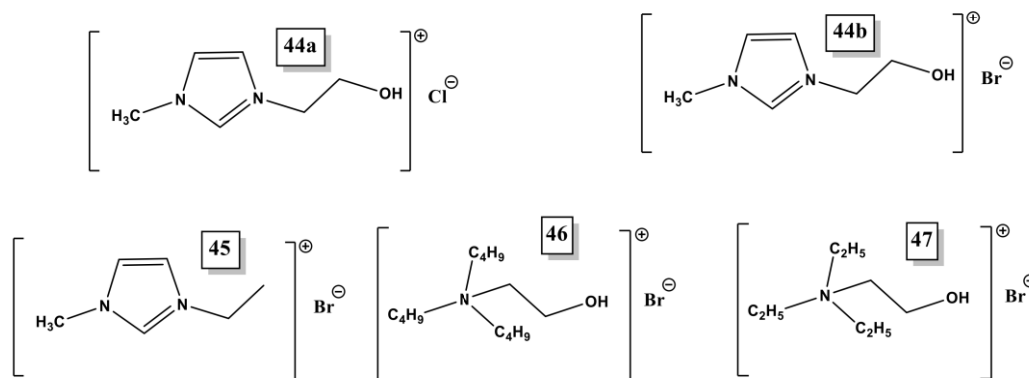
Рисунок 8. Гуанидиниевые ионные жидкости **41-43**.

Показано, что ионная жидкость **41a** предоставляет 94.6 % конверсии. Катализаторы **41b** и **41c** показали близкие результаты 90.8 и 88.3 %, соответственно. Остальные катализаторы не показали существенных результатов. Катализатор **41a** продемонстрировал высокую активность на серии оксиранов (табл. 21).

Таблица 21. Присоединение CO₂ к оксиранам с катализатором **41a**.


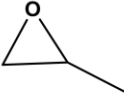
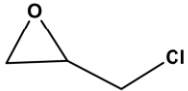
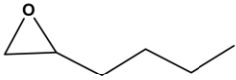
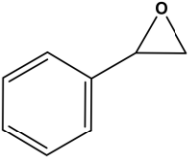
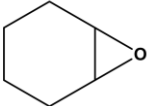
Опыт	Оксиран	Время, ч	Выход, %
1		1	99.8
2		3	94.6
3		2	99.2
4		5	99.0
5		3	99.4
6		4	98.9
7		20	83.3

Следующей стратегией к получению активных аммонийных катализаторов является введение групп, способных дополнительно активировать оксиран. Так были получены ОН-функционализованные соединения аммония **44-47** (рис. 9), которые способны к образованию водородных связей с оксираном во время каталитического цикла [27].

Рисунок 9. Гидроксилсодержащие ионные жидкости **44-47**.

Гидроксилфункционализованные ионные жидкости 1-(2-гидроксиэтил)-3-метилимидазолий хлорид (**44a**), 1-(2-гидроксиэтил)-3-метилимидазолий бромид (**44b**), 1-этил-3-метилимидазолий бромид (**45**) были протестированы в реакции присоединения CO₂ (20 атм) к окиси пропилена (125 °С, 1 ч) в чистом виде, а также с добавками воды или этилового спирта. При использовании чистых аммонийных солей значения конверсии составили: **44a** – 78 %, **44b** – 99 %, **45** – 83 %. Каталитическая система на основе 1-этил-3-метилимидазолий бромида (**45**) в присутствии воды и этилового спирта предоставила более высокую конверсию – 92 и 93 %, соответственно.

Таблица 22. Катализатор **44a** протестирован на серии оксиранов.

Опыт	Оксиран	Время, ч	Конверсия, %
1		0.7	99
2		1	99
3		0.33	92
4		1	99
5		1	99
6		5	99

Стоит отметить, что катализатор **44b** можно использовать повторно до четырех раз с небольшой потерей активности до 94.7 % в четвертом цикле. В этой же работе проводятся результаты сравнения аммонийных солей **46** (триэтил-2-гидроксиэтил)аммоний бромид) и **47** (трибутил-2-гидроксиэтил)аммоний бромид) в реакции присоединения CO₂ (20 атм) к окиси пропилена. Большая конверсия была достигнута с помощью

аммонийной соли **47** - 95.8 %, аммонийная соль **46** предоставила 87.8 % конверсии. Каталитическая система на основе **44a** была протестирована на серии монозамещённых оксиранов, конверсия составила до 99 % за 1 ч (табл. 22). Стоит отметить, что для окиси этилена и эпихлоргидрина потребовалось меньше часа для получения более 99 % конверсии. В случае более стерически затруднённого субстрата (окиси циклогексена) потребовалось 5 ч для получения 99 % конверсии.

В этой же публикации [27] был предложен механизм активации гидроксигруппой оксирана (схема 12). Гидроксигруппа атакует оксиран с формированием водородной связи, что приводит к поляризации связей С–О оксирана. Далее галогенид ион осуществляет нуклеофильную атаку на менее пространственно затруднённый атом углерода оксирана. В результате кольцо оксирана раскрывается. Затем происходит взаимодействие между анионом кислорода и CO_2 с образованием алкилкарбонатного аниона, который преобразуется в циклический карбонат путём внутримолекулярного замещения галогенида на следующей стадии.

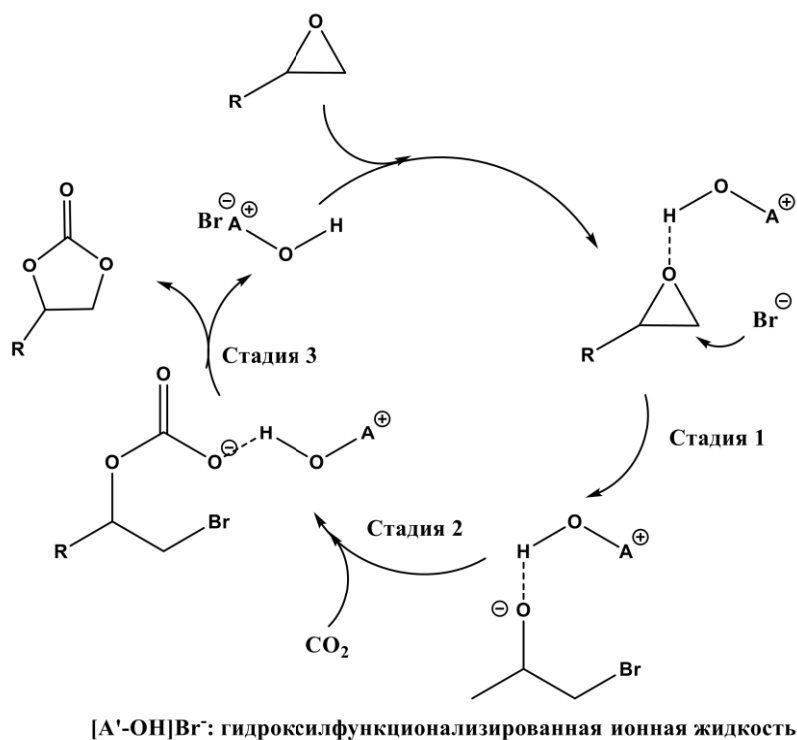


Схема 12.

Близкие по структуре гидроксилсодержащие катализаторы **48-50** (схема 13) были протестированы в присоединении диоксида углерода к оксиранам (схема 13) [28].

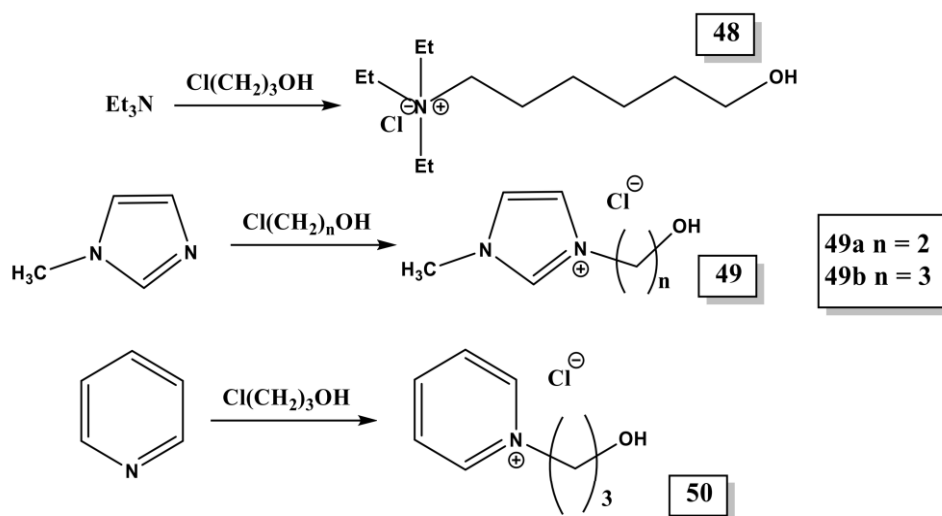


Схема 13.

Первоначальное тестирование каталитической активности соединений **48-50** (0.5 мол. %) проводили при добавлении CO_2 (56 атм) к окиси циклогексена с образованием бициклического карбоната при $130\text{ }^\circ\text{C}$ за 24 ч. Количественная конверсия окиси циклогексена была получена при использовании **48** и **49b**. В случае **50** конверсия субстрата составила 30 %, что может быть объяснено сильным электроноакцепторным эффектом пиридинового фрагмента. С использованием аммонийной соли **48** (0.5 мол. %) авторы изучили присоединение CO_2 к различным оксиранам при $130\text{ }^\circ\text{C}$ (схема 14, табл. 23). Во всех случаях соответствующие карбонаты были получены с количественной конверсией независимо от электронных и стерических особенностей субстрата.

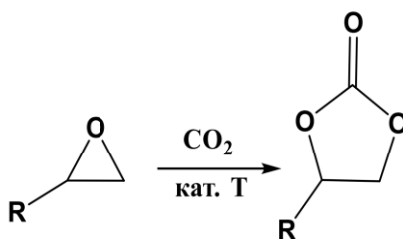
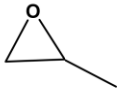
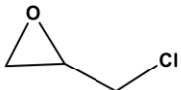
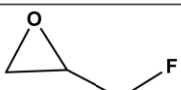

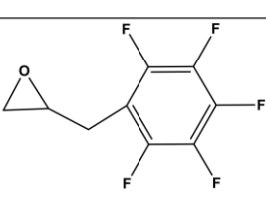
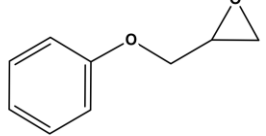
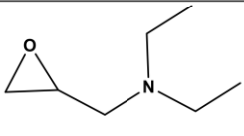
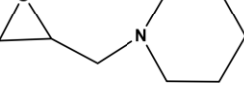
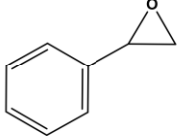


Схема 14.

Таблица 23. Аммонийная соль **48** в реакции присоединения CO_2 к оксиранам.

Опыт	Оксиран	Конверсия, %
1		100
2		100
3		100
4		100
5		100
6		100
7		100
8		100
9		100

Под действием CO_2 в присутствии соли **48** из бисоксирана также был получен соответствующий бискарбонат с количественной конверсией (схема 15).

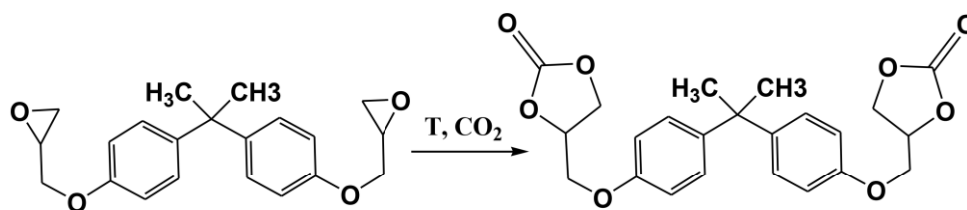


Схема 15.

Синтезирована серия гидроксилсодержащих ионных жидкостей **51-58** (рис. 10), которые были протестированы в реакции присоединения CO_2 (20 атм) к окиси пропилена при $110\text{ }^\circ\text{C}$ за 1 ч (табл. 24). [29]

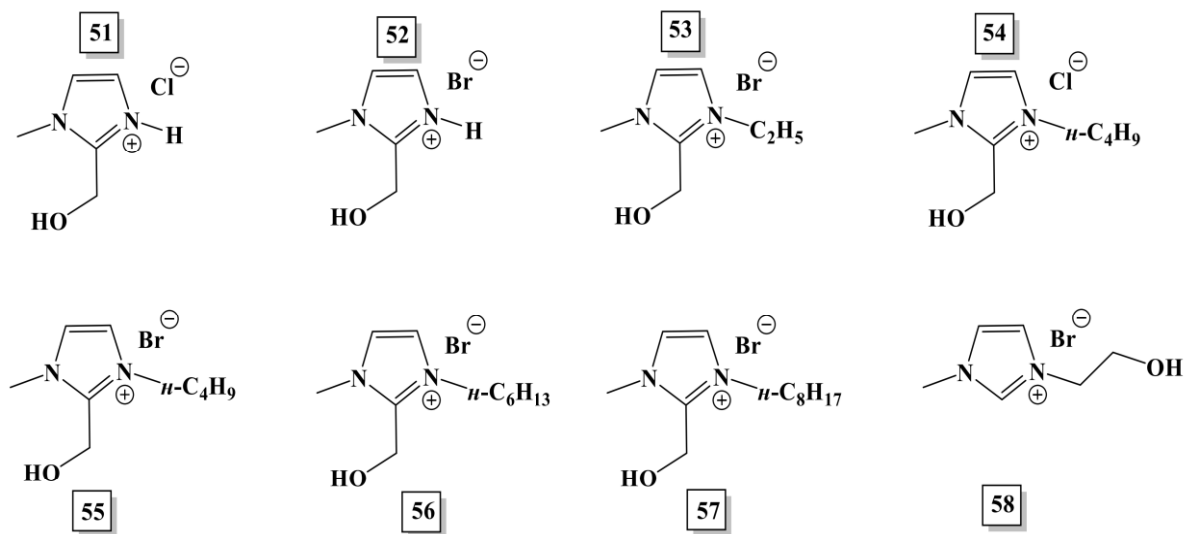


Рисунок 10. Серия гидроксилсодержащих ионных жидкостей **51-58**.


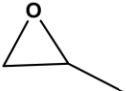
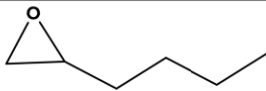
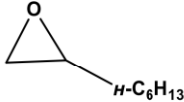
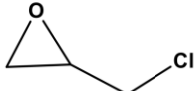
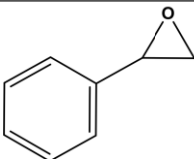
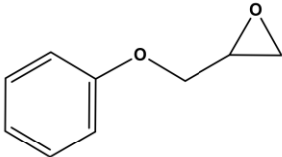
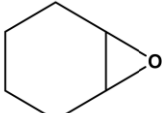
Наиболее эффективным катализатором оказался **55**, который предоставил 92 % конверсии за 1 ч. Близкие результаты продемонстрировали **53, 56, 57, 58**, - 90 % конверсии. Было отмечено, что каталитическая активность снижается в порядке $\text{Br}^- > \text{Cl}^-$ в случае одинакового катиона. При увеличении температуры ($140\text{ }^\circ\text{C}$) и времени реакции (1.5 ч) была получена количественная конверсия.

Таблица 24. 2-гидроксиметилфункционализированный ионные жидкости **51-58** для получения пропиленкарбоната.

Опыт	Катализатор	Конверсия, %
1	51	83
2	52	86
3	53	91
4	54	84
5	55	92
6	56	90
7	57	90
8	58	91

Катализатор **53** показал свою высокую эффективность на серии оксиранов (табл. 25).

Таблица 25. Применение катализатора **53** для получения карбонатов [30].

Опыт	Оксиран	Время, ч	Конверсия, %
1		1	99
2		1	98
3		1	92
4		1	90
5		1	98
6		2	90
7		1	96
8		6	90

Серия фторсодержащих ионных жидкостей (2.5 мол. %) с дополнительными гидроксильными группами **59-61** (схема 16) была испытана в реакции присоединения CO₂ (20 атм) к окиси пропилена при 80 °С за 3 ч. Катализаторы предоставили 92-96 % выход продукта реакции (табл. 26) [30].

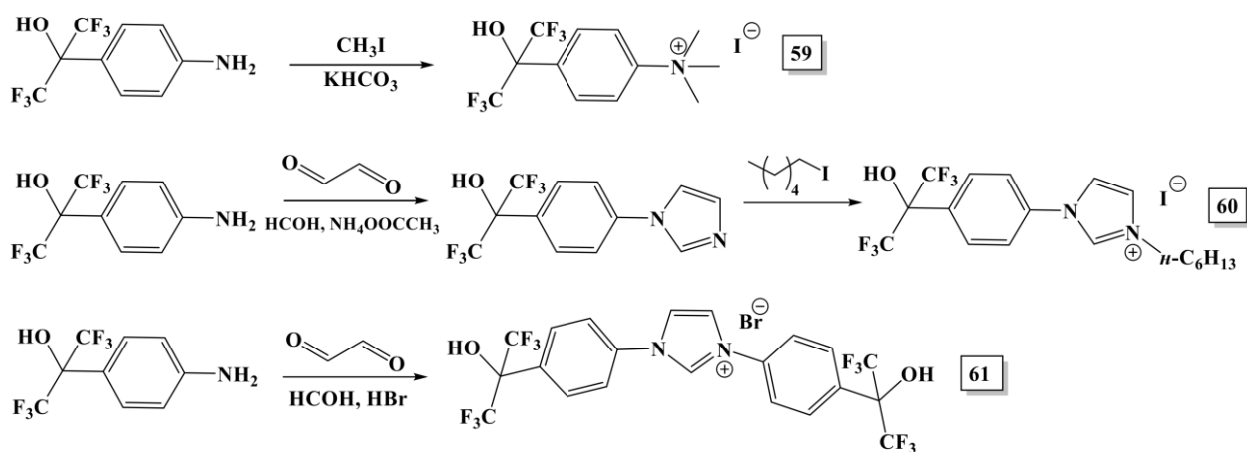


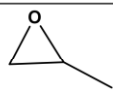
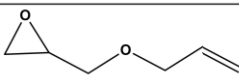

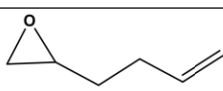
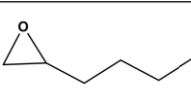
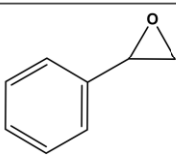
Схема 16.

Таблица 26. Соли **59-61** в реакции присоединения CO_2 к окиси пропилена.

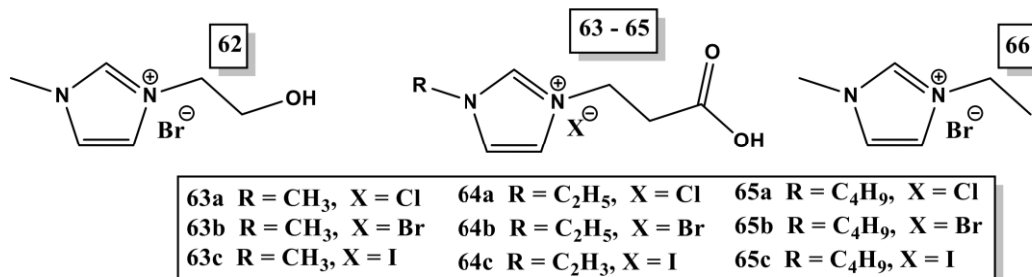
Опыт	Катализатор	Выход, %
1	59	96
2	60	92
3	61	94

Катализатор **59** (2.5 мол. %) также исследовали в реакции присоединения CO_2 (1 атм) к серии оксиранов при 90°C за 1 ч (табл. 27). Окись пропилена и 2-(аллилоксиметил)оксиран продемонстрировали высокую конверсию за 1 ч – 95 % и 94 %, соответственно. В подобных условиях конверсия эпихлоргидрина составила 86 %. 2-(Бут-3-ен-1-ил)оксиран был переведен в соответствующий циклический карбонат с более низкой конверсией – 73 %. В реакции присоединения 2-бутилоксирана к CO_2 за 1 ч конверсия составила 17 %, за 2 ч конверсия составила 28 %. При использовании окиси стирола количественная конверсия достигается за 5 ч.

Таблица 27. Синтез циклических карбонатов с помощью катализатора **59**.

Опыт	Оксиран	Время, ч	Выход, %
1		1	95
2		1	94
3		1	86
4		1	73
5		1	17
		2	28
6		1	49
		2	79
		5	>99


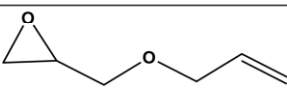
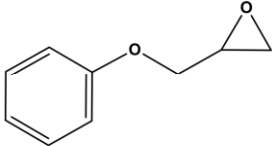

Функционализированные имидазолиевые соли **62-66** (рис. 11), содержащие гидроксо- или карбоксильную группу были протестированы в реакции присоединения CO₂ (13 атм) к окиси стирола при 120 °С за 2 ч (табл. 28). [31]

**Рисунок 11.** Имидазолиевые соли **62-66**.**Таблица 28.** Влияние катализаторов **62-66** на синтез карбоната стирола.

Опыт	Катализатор	Конверсия, %
1	63a	64
2	63b	92
3	63c	94
4	64b	93
5	65b	96
6	62	88
7	66	79

Наиболее эффективным катализатором оказался 1-карбоксивпропил-3-бутилимидазолий бромид (**65b**), который предоставил количественную конверсию. Близкую конверсию предоставил катализатор **64b** – 93 %. Катализатор **65b** был протестирован в реакции присоединения CO₂ (16.2 атм) к серии оксиранов при 115 °С за 2 ч. (табл. 29), где были получены высокие выходы.

Таблица 29. Получение циклических карбонатов с катализатором **65b**.

Опыт	Оксиран	Температура, °С	Время, ч	Выход, %
1		110	2	98
2		115	2	96
3		115	2	98
4		115	12	82

Была синтезирована серия катализаторов **67a-67c** (рис.12), содержащих два имидазолиевых центра и гидроксильную группу. Катализаторы **67a-67c** (10 мол. %) были протестированы в реакции присоединения CO₂ (4 атм) к окиси пропилена при 70 °С за 16 ч (табл. 30). Было найдено, что конверсия возрастает с увеличением длины заместителя при имидазолиевых центрах [32].

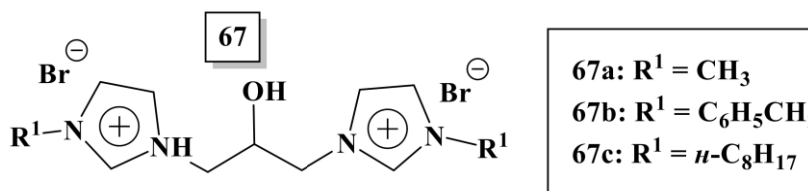


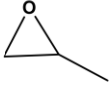
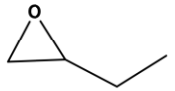
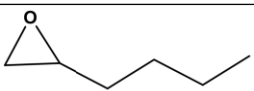


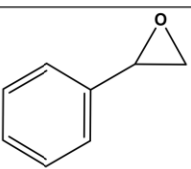
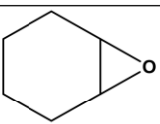
Рисунок 12. Исследованы катализаторы **67a-67c**.

Таблица 30. Синтез пропиленкарбоната с использованием катализаторов **67a-67c**.

Опыт	Катализатор	Конверсия, %
1	67a	31
2	67b	57
3	67c	95

Катализатор **67c** был протестирован на серии оксиранов в аналогичных условиях реакции (табл. 31).

Таблица 31. Присоединение оксиранов с CO₂ в присутствии катализатора **67c**.

Опыт	Оксиран	Конверсия, %
1		95
2		93
3		58
4		99
5		99
6		90
7		56

Для эпихлоргидрина и глицидола была получена практически количественная конверсия. Для окиси пропилена, 1,2-эпоксибутана и окиси стирола были получены близкие результаты 90-95 % конверсии. Окись циклогексена превращается в соответствующий циклический карбонат с 56 % конверсией [32].

Серия фенолов, тиолов и аминов **68-90** (рис. 13, табл. 32) в сочетании с

n-Bu₄Ni была использована в реакции присоединения CO₂ (10 атм) к 2-бутилоксирану при 45 °С за 18 ч [33].

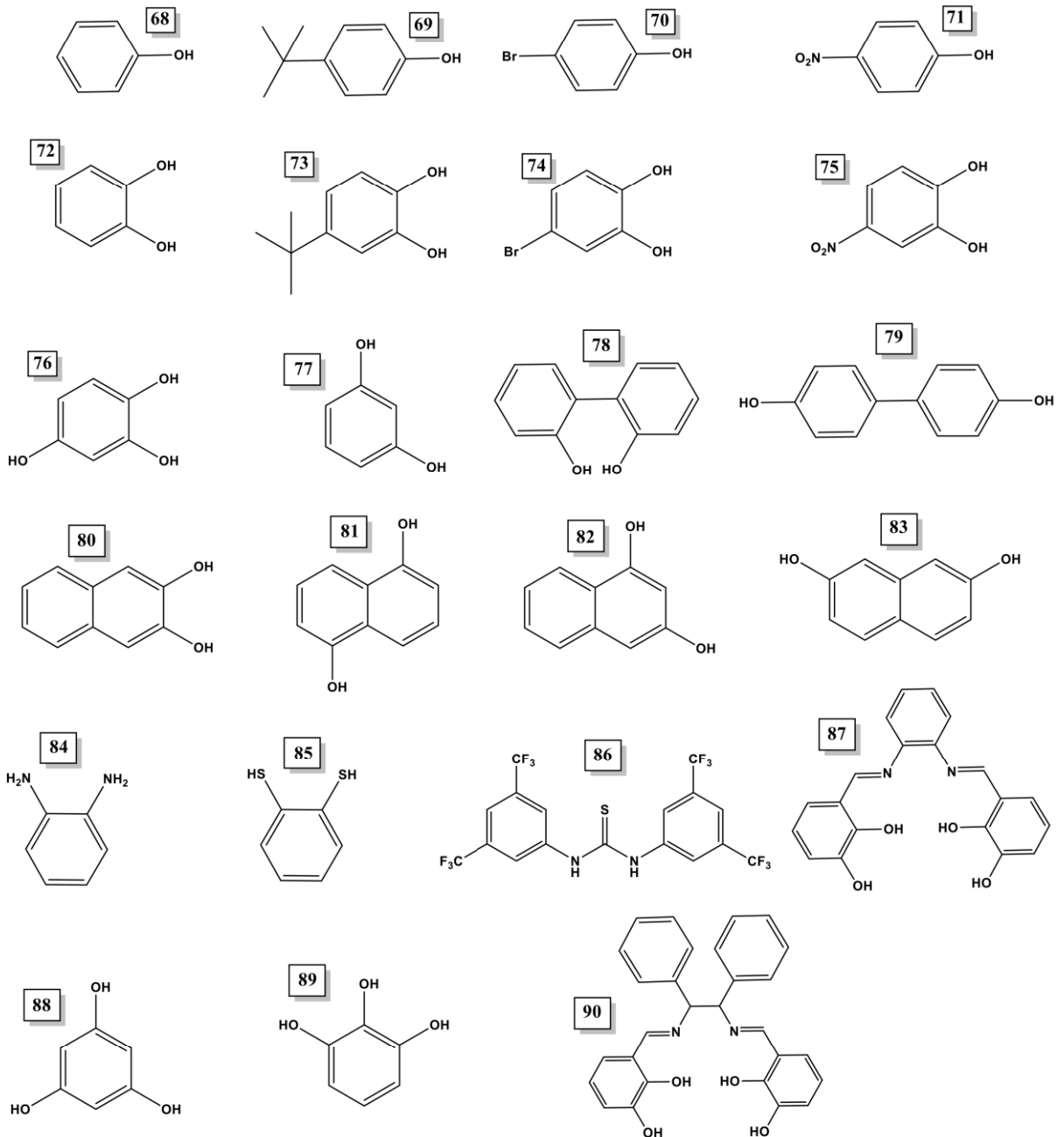


Рисунок 13. Структуры органокализаторов **68-90**.


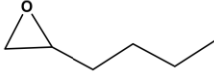
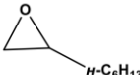
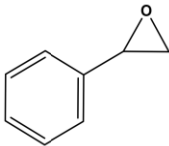
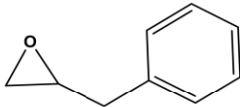
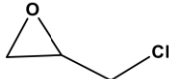
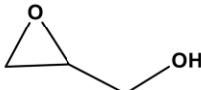
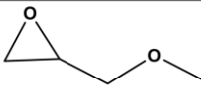
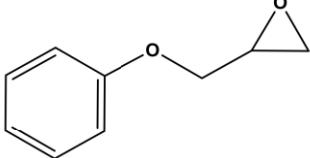
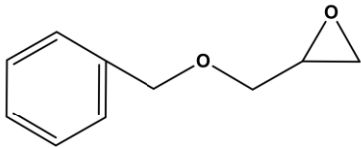
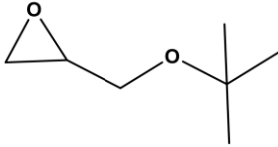
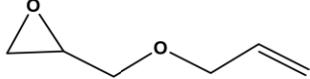
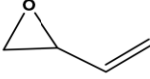
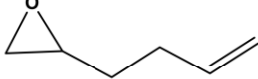
При данной температуре *n*-Bu₄Ni не проявляет активности. Количественная конверсия была получена с использованием добавки пирогаллола (**89**).

Таблица 32. Исследование катализаторов **68-90** с 1,2 - эпоксибутаном.

Опыт	Катализатор	Выход, %
1	68	15
2	89	12
3	70	27
4	71	75
5	72	75
6	73	91
7	74	73
8	75	60
9	76	74
10	77	14
11	78	65
12	79	23
13	80	70
14	81	24
15	82	36
16	83	23
17	84	9
18	85	0
19	86	12
20	87	8
21	88	30
22	89	100
23	90	74

Каталитическая система **89** была исследована на серии оксиранов в тех же условиях реакции (10 атм CO₂, 45 °С), где были получены хорошие, либо достаточно высокие значения конверсии (табл. 33).

Таблица 33. Синтез карбонатов при использовании 89.

Опыт	Оксиран	Выход, %
1		83
2		93
3		91
4		52
5		94
6		88
7		62
8		80
9		94
10		85
11		90
12		81
13		51
14		89

В работе [34] была проведена кватернизация триметиламина,

триэтиламина и трибутиламина 2-хлорэтанолом, 2-бромэтанолом и 2-йодэтанолом с формированием соответствующих аммонийных солей (схема 17).

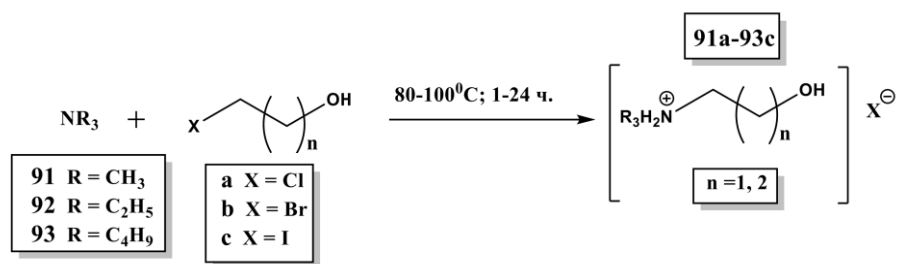


Схема 17.

Полученные гидроксилсодержащие соли были первоначально испытаны в реакции присоединения CO₂ (10 атм) к 2-этилоксирану с образованием соответствующего карбоната при температуре 90 °С за 2 ч (схема 18).

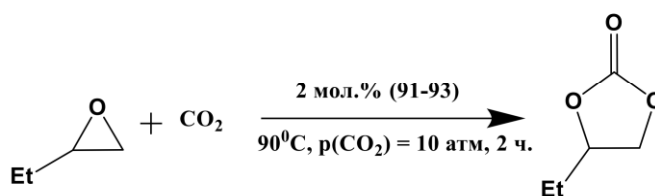


Схема 18.

Лучший выход показали аммонийные системы на основе бутиламина (93а-с). Причем, количественную конверсию предоставил иодид 93с (n = 2). Катализаторы с бромид и хлорид ионами оказались менее эффективными 80 и 53 %, соответственно.

В работе также было показано, что проведение реакции без растворителя определяет максимальную конверсию. Каталитическая система 93с (n = 2) оказалась эффективной на серии субстратов (схема 19), где была получена высокая (не менее 90 %, 2 ч) конверсия (табл. 34). Исключение составила система на основе окиси циклогексена (9 % конверсии, 4 ч).

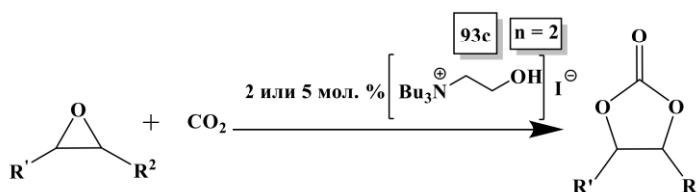
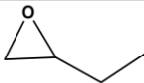
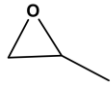
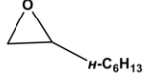
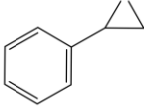
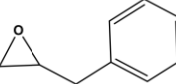
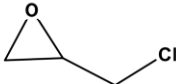
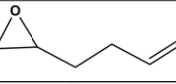

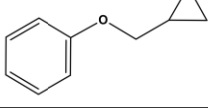
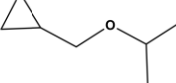
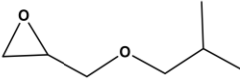
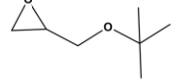
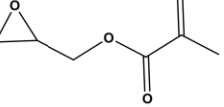
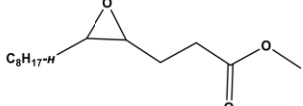


Схема 19.

Таблица 34. Эффективность катализатора **93с** ($n = 2$) на серии оксиранов.

Опыт	Оксиран	Выход, %
1		91
2		92
3		95
4		95
5		94
6		93
7		93
8		9
9		99
10		94
11		90
12		91
13		92
14		20

Каталитические системы на основе холина (**94**) и бетаина (**95**) (рис. 14), содержащие различные анионы (Cl^- , Br^- , I^- , BF_4^- и PF_6^-), были протестированы в реакции присоединения CO_2 (80 атм) к окиси пропилена при $140\text{ }^\circ\text{C}$ за 8 ч (схема 20) [35].

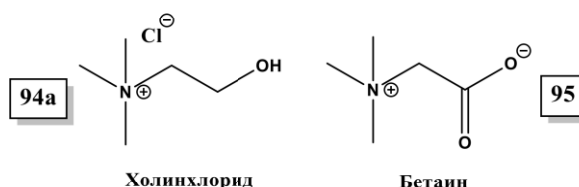


Рисунок 14. Структуры бетаина **94** и холина **95**.

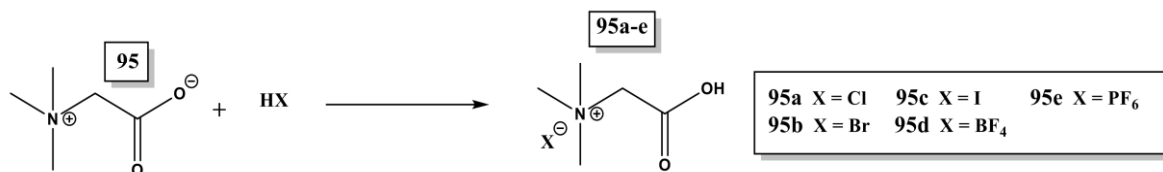


Схема 20.

Лучше всего показал себя катализатор на основе бетаина (**95c**), содержащего иодидный анион, продемонстрировав количественную конверсию, которая понизилась до 96 % на 3 цикле повторного использования катализатора. Близкие результаты показал бетаин с анионом Cl⁻ (94 %), Br⁻ и BF₄⁻ анионы предоставили 76 и 74 % конверсии, соответственно. Худший результат показала каталитическая система, содержащая в составе PF₆⁻ анион (**95e**) – 20 % конверсии. Активность катализатора на основе холинхлорида (**94a**) оказалась меньше (83 %), чем подобная система на основе бетаина (94 %) с тем же анионом.

Катализатор на основе бетаина, содержащий иодидный анион (**95c**) (2.5 мол. %), был протестирован в реакции присоединения CO₂ (80 атм) к серии оксиранов при 140 °C за 8 ч. На всех оксиранах была получена количественная конверсия, за исключением окиси циклогексена, на которой была получена 85 % конверсия за 24 ч (табл. 35).

Таблица 35. Реакции различных оксиранов с CO₂ в присутствии катализатора **95c**.

Опыт	Оксиран	Время, ч	Выход, %
1		8	98
2		8	34
		24	85
3		8	96
4		8	99

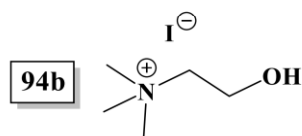


Рисунок 15. Катализатор иодид холина **94b**.

Катализатор на основе иодида холина **94b** (5.74 мол. %) был протестирован в реакции присоединения CO₂ (10 атм) на серии оксиранов в этиловом спирте при температуре 85 °С за 6 ч (рис. 15, табл. 36). Были получены 46-99 % выходы [36].

Таблица 36. Реакция присоединения CO₂ к оксиранам, катализируемая **94b** в этаноле.

Опыт	Оксиран	Выход, %
1		98
2		96
3		99
4		68
5		86
6		64
7		46

Карбокси-*N,N,N*-триметилметанаммоний иодид **95c** (рис. 16), полученный исходя из глицина путём кватернизации иодистым метилом в условиях микроволнового излучения, был протестирован в реакции присоединения CO₂ (12 атм) к аллилглицидиловому эфиру при температуре 120 °С за 2 ч с получением 94 % конверсии аллилглицидилкарбоната [37].

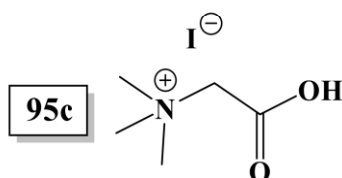


Рисунок 16 . Карбокси-*N,N,N*-триметилметанаммоний иодид (**95c**).

В аналогичных условиях были протестированы различные оксираны. Все субстраты продемонстрировали высокие значения конверсии (80-95 %). В случае окиси циклогексена была получена 59 % конверсии за 2 ч (табл. 37).

Таблица 37. Присоединение CO₂ к различным оксиранам с кватернизованным глицином **95c**.

Опыт	Оксиран	Конверсия, %
1		86
2		82
3		84
4		94
5		92
6		80
7		55

Была получена серия имидазолиевых (**96-97**) и пиридиновых (**98-99**) катализаторов (рис. 17), которые были протестированы (1 мол. %) в реакции присоединения CO₂ (20 атм) к окиси пропилена при 25 °С за 1 ч (табл. 38) [38].

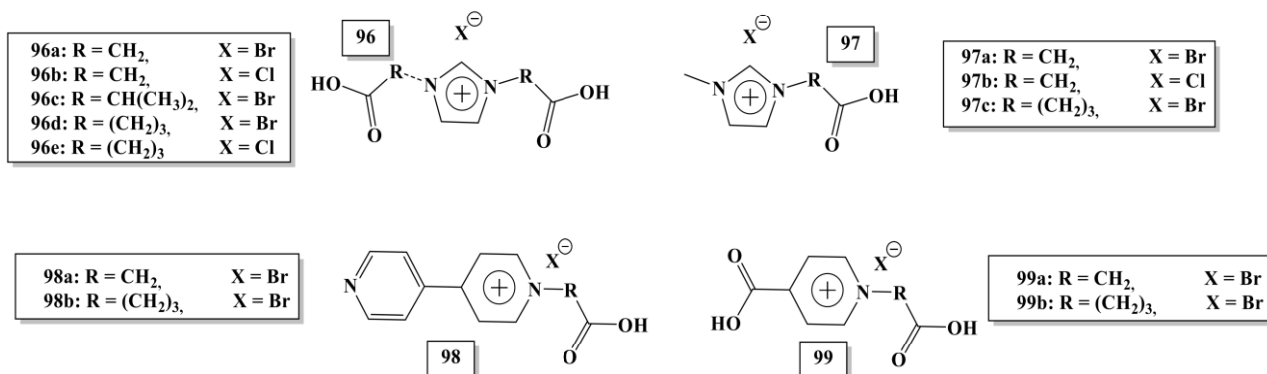




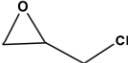
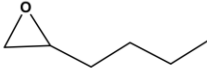
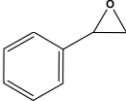
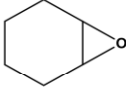
Рисунок 17. Катализаторы имидазолия (96-97) и пиридиния (98-99).

Катализатор **96d** показал количественную конверсию за 1 ч. Катализатор **97c** также продемонстрировал высокую активность – 92 % конверсии. Остальные катализаторы предоставили низкие результаты (табл. 38). При увеличении давления CO₂ (35 атм) была получена количественная конверсия. Катализатор **96d** протестировали в подобных условиях на серии оксиранов (табл. 39). На всех субстратах была предоставлена количественная конверсия, в случае окиси циклогептана потребовалось 15 ч для получения 85 % конверсии [38].

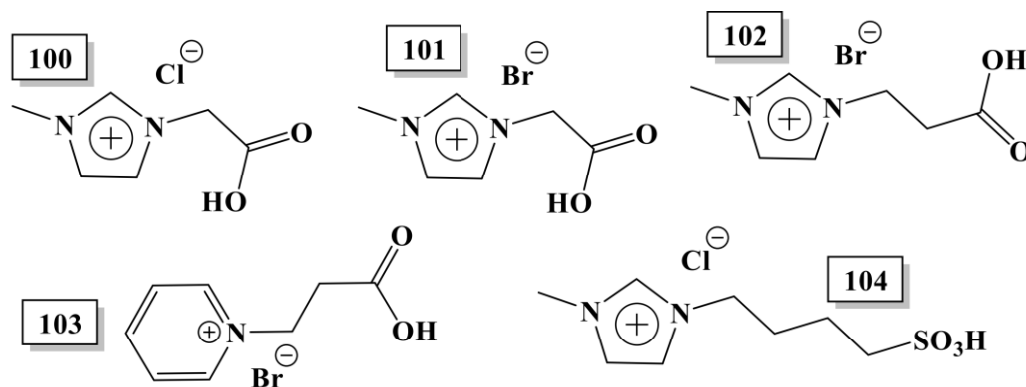
Таблица 38. Синтез пропиленкарбоната на катализаторах 96-99.

Опыт	Катализатор	Конверсия, %
1	96a	78
2	96b	12
3	96c	89
4	96d	99
5	96e	30
6	97a	66
7	97b	10
8	97c	92
9	98a	60
10	98b	84
11	99a	53
12	99b	73

Таблица 39. Синтез циклических карбонатов на катализаторе **96d**.

Опыт	Оксиран	Температура, °С	Время, ч	Выход, %
1		100	0.7	99
2		100	1	99
3		100	0.4	91
4		125	1	97
5		125	1	95
6		125	15	85

Серия ионных жидкостей **100-104** (рис. 18), содержащих карбоксильную или сульфогруппу (1.4 мол. %) были протестированы в реакции присоединения CO₂ (15 атм) к окиси пропилена при 110 °С за 2 ч (табл. 40) [39].

**Рисунок 18.** Структура ионных жидкостей **100-104**.

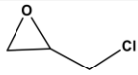
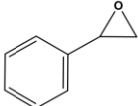
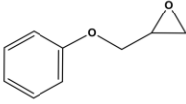
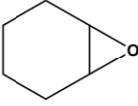
Был получен высокий выход пропиленкарбоната (до 96 %) при использовании **100-103**, содержащих карбоксильную группу. Ионная жидкость **104**, содержащая сульфогруппу, предоставила низкий выход (29.8 %).

Таблица 40. Исследование ионных жидкостей **100-104** для синтеза пропиленкарбоната.

Опыт	Катализатор	Выход, %
1	100	91.2
2	101	90.0
3	102	96.4
4	103	93.0
5	104	29.8

Самый эффективный катализатор **102** протестировали на серии оксиранов (табл. 41). Была продемонстрирована высокая конверсия в циклические карбонаты (95.8 – 81.4 %). На окиси циклогексена при тех же условиях был получен 38.8 % выход.

Таблица 41. Взаимодействие оксиранов с ионной жидкостью **102**.

Опыт	Оксиран	Выход, %
1		91.8
2		81.4
3		95.8
4		38.8

Гидроидиды α -аминокислот **105-115** были протестированы в реакции присоединения CO_2 (1 атм) к окиси стирола при 120 °С за 6 ч (рис. 19, табл. 42) [40].

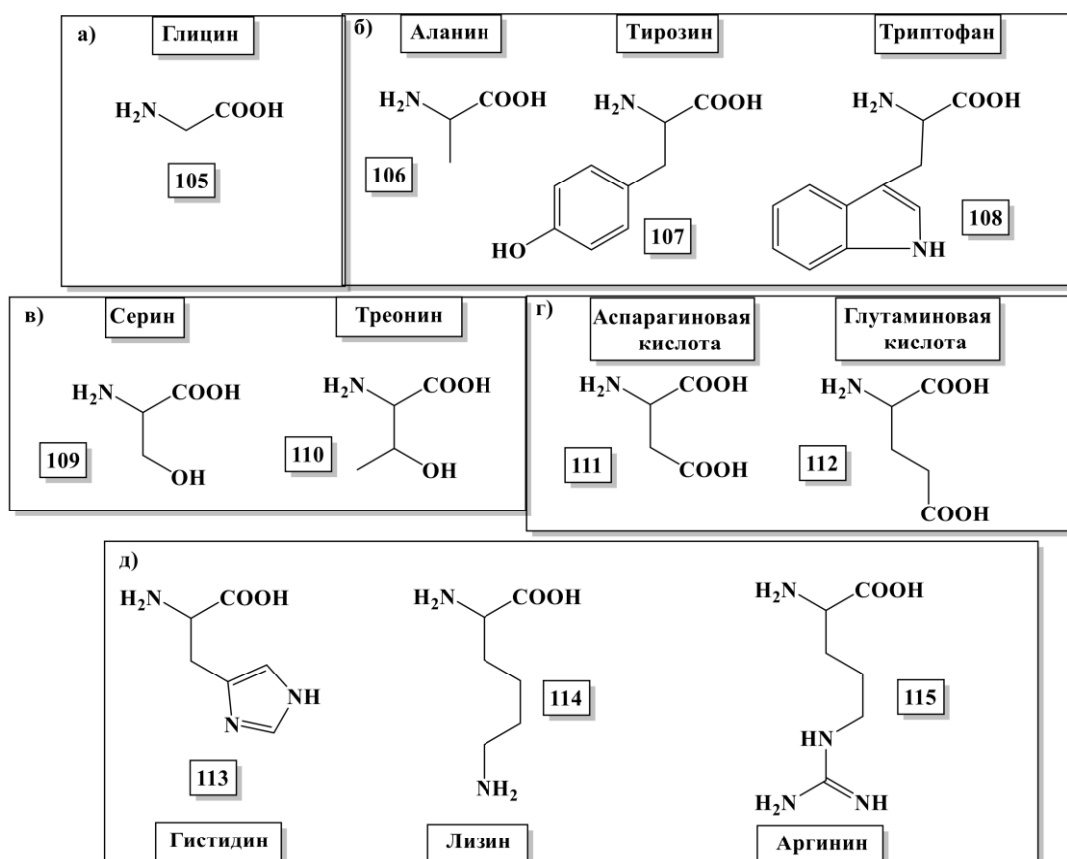
Рисунок 19. α -Аминокислоты 105-115.

Таблица 42. Синтез карбоната стирола с помощью катализаторов 105-115.

Опыт	Катализатор	Конверсия, %
1	Глицин-НІ (105)	34
2	Аланин-НІ (106)	29
3	Тирозин-НІ (107)	52
4	Триптофан-НІ (108)	73
5	Серин-НІ (109)	61
6	Треонин-НІ (110)	52
7	Аспарагиновая кислота-НІ (111)	42
8	Глутаминовая кислота-НІ (112)	49
9	Лизин-НІ (113)	79
10	Аргинин-НІ (114)	70
11	Гистидин-НІ (115)	92

Лучший результат продемонстрировал катализатор на основе гидроиодида гистидина **115** – 92 % конверсии. Каталитические системы на основе аргинина **114**, триптофана **108** и лизина **113** предоставили близкую

конверсию – 70, 73 и 79 %, соответственно. Остальные гидроидиды аминокислот показали заметно более низкие результаты.

Авторы также получили триметил- и триэтилзамещенный гистидин (**115a**), используя условия микроволнового синтеза (схема 21).

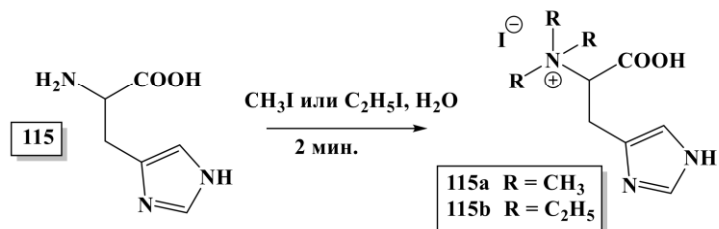


Схема 21.

Применение данных катализаторов (**115a** и **115b**) показало 95 % конверсию в случае триметильного производного (**115a**) и 92 % в случае триэтильного (**115b**) на окиси стирола.

Триметильное производное (**115a**) показало высокую конверсию на серии монозамещенных оксиранов. Однако в случае окиси циклогексена конверсия не превысила 29 % (табл. 43).

Таблица 43. Синтез карбонатов в зависимости давления с использованием катализатора **115a**.

Опыт	Оксиран	Выход, %
1		99
2		98
3		99
4		98
5		29

Таким образом, исходя из представленных данных, для разработки новых эффективных гомогенных азотсодержащих катализаторов принципиально увеличение длины алифатических заместителей при атоме азота, присутствие дополнительных заместителей (гидроксильных и карбоксильных групп), а также содержание иодидного аниона.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Получение карборансодержащих карбонатов путем добавления CO_2 к оксиранам с применением аммонийных катализаторов

Дикарба-кклозо-додекарбораны (карбораны) представляют собой объемные и симметричные структуры с тремя структурными изомерами (*орто*-, *мета*- и *пара*-карборан) в зависимости от положения двух атомов углерода в икосаэдре (рис. 1) [41, 42].

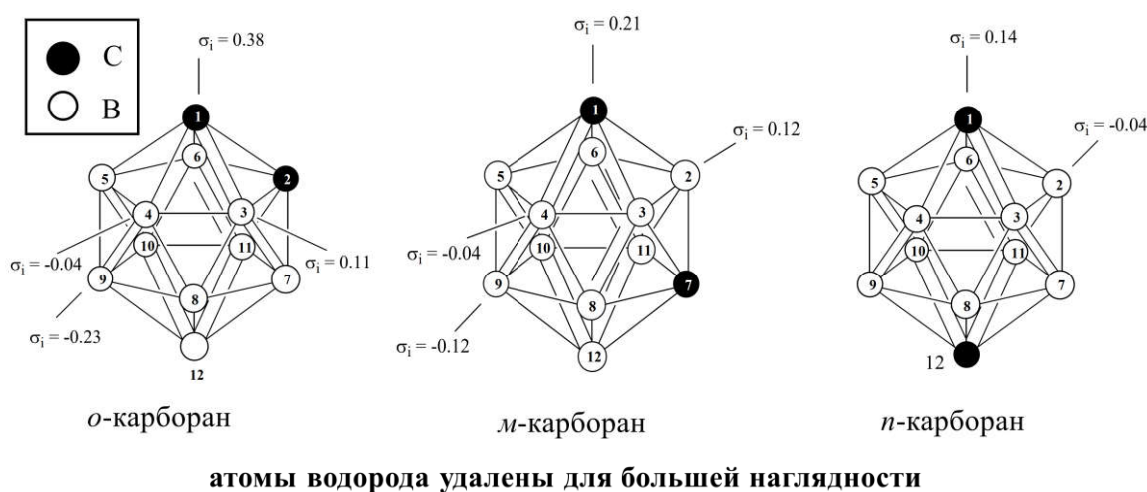


Рисунок 1. Орто-, мета- и паракарборан.

Высокая термическая и химическая стабильность карборанов привела к разработке термостойких полимерных материалов, в основном используемых в аэрокосмической технике [43–46]. Например, некоторые полимерные производные карборана демонстрируют очень хорошие эксплуатационные характеристики при температурах до 1000 °С на воздухе [47]. Другим многообещающим применением производных карборана является бор-нейтронозахватная терапия рака (БНЗТ). БНЗТ — это неинвазивный метод лечения местноинвазивных злокачественных опухолей, эффективно применяемый при первичных опухолях [41, 48–50]. Терапия основана на облучении раковых клеток-мишеней, содержащих предварительно доставленные соединения бора, нейтронами низкой энергии. Нерadioактивное соединение ^{10}B улавливает нейтроны низкой энергии,

образующие атомы ^{11}B в борсодержащем соединении, образуя альфа-частицы и ядра лития, что приводит к повреждению раковых клеток, не затрагивая здоровые. Тем не менее, у этого метода есть некоторые нерешенные проблемы – низкая растворимость карборансодержащих соединений в воде и распределение этих соединений в раковых и здоровых клетках. Одним из возможных способов решения проблемы растворимости является добавление высокополярной карбонатной группы к карборановому соединению [51]. Более того, этот метод дает многообещающий подход к новому типу мономеров для перспективных полимеров – карборансодержащим поликарбонатам. Последние сами по себе обладают практически важными характеристиками, такими как высокая ударопрочность и термостойкость, оптическая прозрачность и устойчивость к царапинам, а добавление карборанового компонента может обеспечить дополнительные перспективы. Одним из наиболее эффективных способов получения замещенных органических карбонатов является реакция CO_2 с оксиранами.

Депротонированием фенол-*o*-карборана (**1**) и *изо*-пропил-*m*-карборана (**2**) бутиллитием с последующим взаимодействием с эпихлоргидрином были получены карбораноксираны (**3**, **4**) (схема 1) [52].

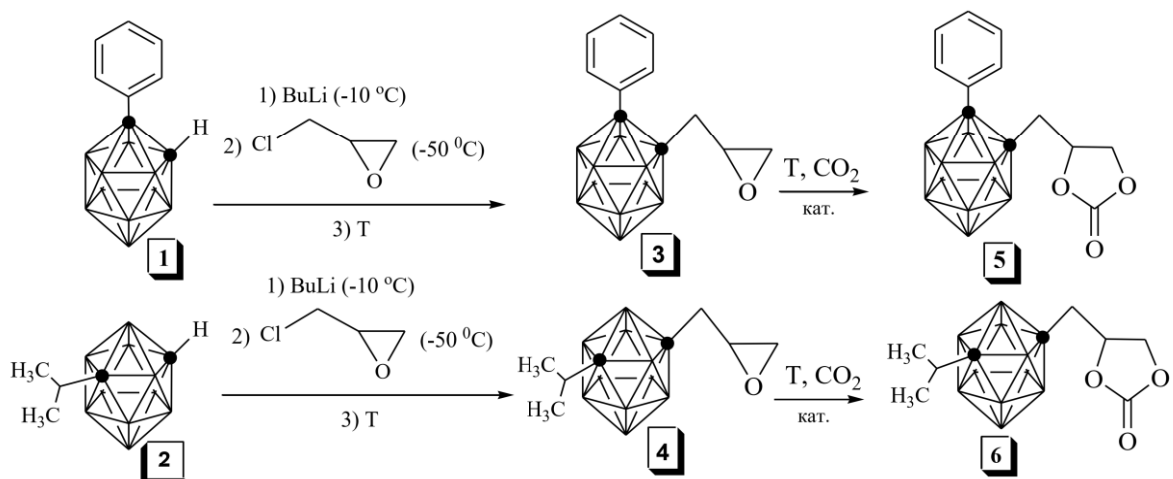


Схема 1. Синтез карборановых оксиранов и карбонатов.

Первоначально было исследовано образование карбонатов из объемных

карбораноксиранов с использованием доступных галогенидов тетрабутиламмония (3 мол. %) в качестве катализаторов в CH_2Cl_2 . Наилучший результат (таблица 1, опыты 1-3) при 56 атм CO_2 был получен с использованием Bu_4NI . Бромид тетрабутиламмония оказался менее эффективным, Bu_4NCl показал конверсию всего в 21 % (таблица 1, опыты 2 и 3). Проведение реакции без растворителя привело к полному превращению в случае Bu_4NI , катализатор с хлорид ионом предоставил только следы продукта, а Bu_4NBr продемонстрировал промежуточный результат (таблица 1, опыты 4-6). Результаты показывают, что активность галогенид анионов соответствует порядку уходящих групп ($\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$). Использование более низкого давления CO_2 (10 атм) в случае Bu_4NI привело к значительному снижению конверсии (таблица 1, опыт 7). В случае оксирана **4**, содержащего электронодонорный изопропильный заместитель, полное превращение было получено с использованием всех галогенидов тетрабутиламмония (таблица 1, опыты 8-10). Структура карбоната **5** была определена методом рентгеновской дифракции (рис. 2).

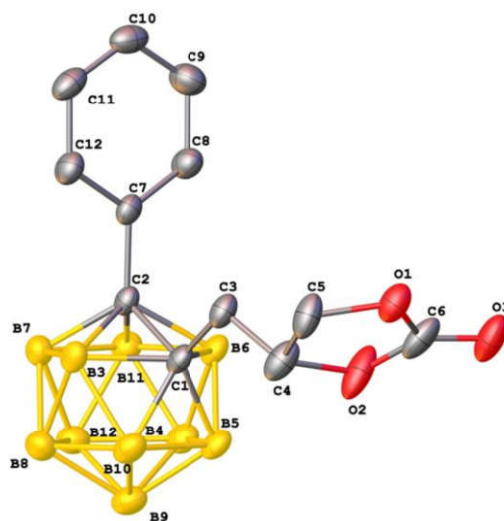


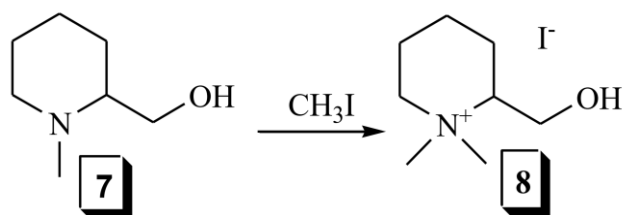
Рисунок 2. Молекулярная структура **5**. Длины связей (Å): O1-C5 1.450(3), O1-C6 1.334(3), O2-C4 1.455(3), O2-C6 1.345(4), O3-C6 1.195(3), C1-C2 1.694(3).

Таблица 1. Взаимодействие CO₂ с карбораноксиранами **3**, **4** (20 ч, 100 °С).

Опыт	Оксиран	Катализатор	Растворитель	P (CO ₂), атм	Конверсия, %
1	3	NBu ₄ Cl ^a	CH ₂ Cl ₂	56	21
2	3	NBu ₄ Br ^a	CH ₂ Cl ₂	56	38
3	3	NBu ₄ I ^a	CH ₂ Cl ₂	56	78
4	3	NBu ₄ Cl ^a	-	56	5
5	3	NBu ₄ Br ^a	-	56	63
6	3	NBu ₄ I ^a	-	56	100
7	3	NBu ₄ I ^a	-	10	50
8	4	NBu ₄ Cl ^a	-	56	100
9	4	NBu ₄ Br ^a	-	56	100
10	4	NBu ₄ I ^a	-	56	100
11	3	8 ^b	-	56	100
12	3	8 ^b	-	20	100
13	4	8 ^b	-	20	100

^a 3 мол. %;^b 1 мол. %.

В целях уменьшения количества катализатора и принимая во внимание известный активирующий эффект гидроксильной группы в катализаторе для данной реакции мы приготовили иодид **8** взаимодействием CH₃I с (1-метилпиперидин-2-ил)метанолом (**7**) (схема 2).

**Схема 2.** Синтез 2-(гидроксиметил)-1,1-диметилпиперидиний иодида (**8**).

Катализатор **8** определил не только получение карбонатов **5**, **6** с количественной конверсией с использованием 1 мол. % катализатора по сравнению с галогенидами тетрабутиламмония, но и позволил снизить давление углекислого газа (таблица 1, опыты 11-13).

Для полной оценки эффективности катализатора **8** мы протестировали его при добавлении CO₂ (10 атм) к ряду оксиранов за 4 ч (схема 3, таблица 2). Оксираны, содержащие электроноакцепторные заместители (R = F, Cl, Br, OPh), предоставили соответствующие карбонаты **10** с полной конверсией. Реакция с высоколетучей окисью пропилена **9** (R = H), содержащей электронодонорную группу CH₃, при 100 °С привела к хорошей, но неполной конверсии (таблица 2, опыт 1). Повышение температуры реакции до 110 °С позволило достичь полной конверсии (таблица 2, опыт 2).

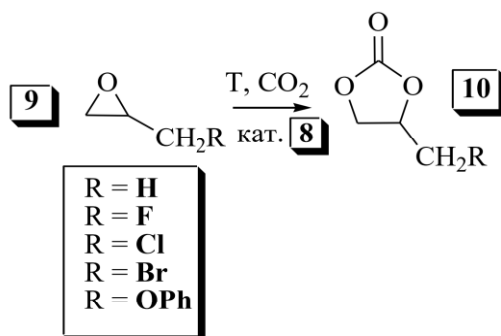


Схема 3. Соединение оксиранов **9** с CO₂.

Таблица 2. Соединение CO₂ с оксиранами **9** (4 ч, 10 атм CO₂).

Опыт	Заместитель R	T, °C	Конверсия, %
1	H	100	83
2	H	110	100
3	F	100	100
4	Cl	100	100
5	Br	100	100
6	OPh	100	100

Гидроксилсодержащий катализатор также оказался эффективным в реакции бисоксирана **11** (схема 4) с CO₂ (10 атм, 100 °С, 8 ч). Бискарбонат **12**, который используется в синтезе полимеров с улучшенными термическими и механическими свойствами, высокостойких адгезивных материалов и гидрофилизирующих агентов, был получен с количественным выходом [53, 54].

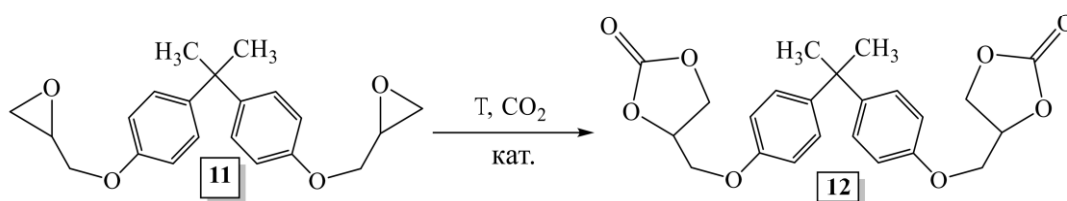


Схема 4. Получение бискарбоната **12**.

Основываясь на результатах, приведенных в литературном обзоре, мы предложили механизм присоединения CO_2 к оксиранам, катализируемого гидроксилсодержащей солью аммония **8** (схема 5). На первом этапе атом кислорода оксирана соединяется водородной связью с гидроксильной группой **8**, что приводит к поляризации связи C-O. Нуклеофильная атака атома углерода оксирана иодид ионом приводит к размыканию оксиранового кольца. Взаимодействие между атомом кислорода промежуточного алкилиодидного соединения и CO_2 приводит к образованию линейного карбонатсодержащего иона, который превращается в циклический карбонат посредством внутримолекулярного замещения иодида.

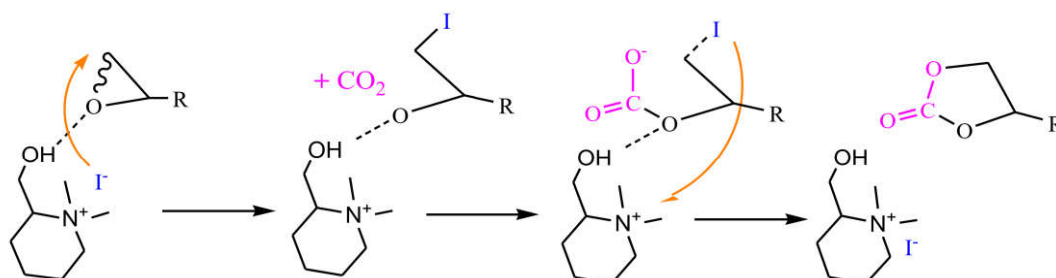


Схема 5. Механизм активации оксираном для катализатора **8**.

Таким образом, была показана возможность синтеза карборансодержащих карбонатов путём взаимодействия CO_2 с соответствующими замещенными оксиранами. Реакции CO_2 с карборансодержащими оксиранами может ускоряться введением гидроксильной группы в катализаторе.

3.2. Применение аммонийных солей триэтанолamina в качестве катализаторов реакции присоединения диоксида углерода к оксиранам

Полигидроксидные аммонийные соли **13** и **14** были получены кватернизацией триэтанолamina 4,4'-бис(хлорметил)-1,1'-бифенилом и 1,3-дибромпропаном (схема 6). Аммонийное производное бисфенола **13** представляет собой порошкообразный продукт, а полностью алифатическая соль **14** находится в жидком состоянии уже при комнатной температуре [55].

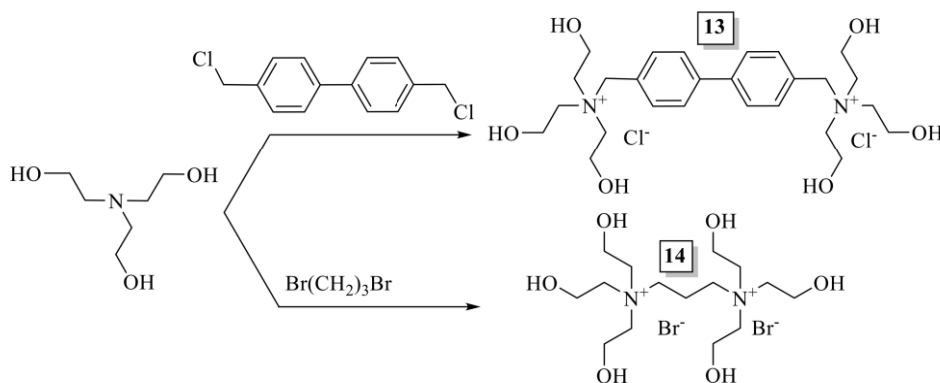


Схема 6. Получение аммонийных солей **13** и **14**.

Первичное тестирование солей **13** и **14** было проведено в реакции присоединения CO_2 (10 атм) к окиси пропилена **9** ($\text{R} = \text{H}$, схема 7) при $105\text{ }^\circ\text{C}$ за 4 ч с использованием 0.5 мол. % катализатора. В случае бисфенольного производного **13** конверсия за 4 ч составила 37 % (таблица 3, опыт 1). В целях потенциальной оптимизации результатов к данной каталитической системе был добавлен молекулярный иод (0.5 мол. %). При этом конверсия возросла до 68 % (таблица 3, опыт 2). 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 (таблица 3, опыты 4 и 5). Положительный эффект иода в качестве добавки можно связать с известными обменными процессами, происходящими при взаимодействии свободного галогена и галогенид иона,

что в нашем случае должно приводить к частичному формированию аммонийных солей с иодидными анионами, которые отличаются большей конверсионной активностью в данной реакции по сравнению с Cl^- и Br^- ионами. Косвенным подтверждением данного факта является получение бесцветного продукта из первоначально сильно окрашенной иодом реакционной системы.

Таблица 3. Присоединение CO_2 к окиси пропилена (10 атм CO_2 , 105 °С, 4 ч).

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

Проверку данной интересной и важной находки, позволяющей значительно увеличивать конверсию достаточно простой и недорогой манипуляцией с каталитической системой, мы проверили на субстратах **9** ($\text{R} = \text{F}$, Cl , Br , OPh) (схема 7). При использовании дифенильного производного **13** в качестве катализатора и фторсодержащего субстрата **9** ($\text{R} = \text{F}$) конверсия без иода составила 37 %, а с его добавлением – 100 % (таблица 4, опыты 1 и 2). Та же яркая тенденция подтвердилась и в случае хлор- и бромсодержащих оксиранов **9** ($\text{R} = \text{Cl}$) и **9** ($\text{R} = \text{OPh}$) (таблица 4, опыты 3-6). Привлечение в качестве субстрата оксирана **9** ($\text{R} = \text{OPh}$), обладающего стерически объемным фенильным заместителем, показало, что в данном случае конверсия значительно меньше, чем на субстратах **9** ($\text{R} = \text{F}$, Cl , Br), но положительный эффект добавки иода сохраняется (таблица 4, опыты 7 и 8). Применение в качестве катализатора диаммонийной соли **14**, обладающей повышенной растворимостью в органических средах и бромидным анионом, показало, что полной конверсии в случае фторсодержащего субстрата **9** ($\text{R} = \text{F}$) можно добиться без добавления иода (таблица 4, опыт 9). В случае хлорсодержащего оксирана **9** ($\text{R} = \text{Cl}$) добавление иода необходимо для

получения полной конверсии, а без его добавки конверсия составляет 80 % (таблица 4, опыты 10 и 11). Субстрат **9** (R = **OPh**) переходит в требуемый карбонат **10** (R = **OPh**) под действием ионной жидкости **14** со 100 % конверсией без добавления иода (таблица 4, опыт 12). Оксиран **10** (R = **OPh**), содержащий фенильный заместитель, оказался более сложноподдающимся субстратом. Для достижения полной конверсии потребовалось добавление иода и увеличение длительности эксперимента до 5 ч (таблица 4, опыты 13-15).

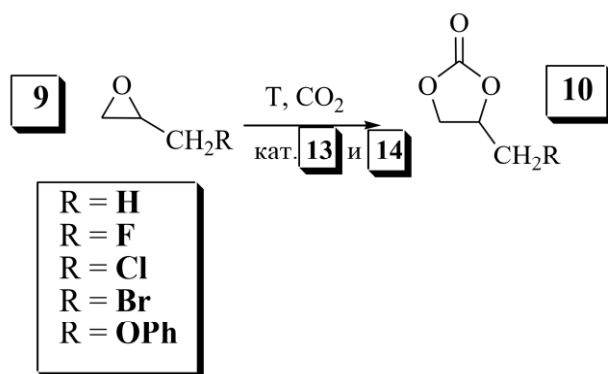


Схема 7. Получение карбонатов **10**.

Таблица 4. Присоединение CO₂ к оксиранам **9** (10 атм CO₂, 105 °С, 4 ч).

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 ^a	14	OPh	0.5 мол. %	100

^a 5 ч

Ионная жидкость **14** (с добавлением 0.5 мол. % иода) также была испытана в присоединении CO₂ (10 атм, 105 °С, 8 ч) к бисоксирану **11** (схема 4) с получением полной конверсии за 8 ч.

Таким образом, было показано, что кватернизованные производные триэтанолamina могут быть эффективными катализаторами реакции присоединения углекислого газа к оксиранам. Данные ионные соли способны проводить процесс при относительно невысоком давлении (10 атм) и за короткий промежуток времени (4-8 ч). Простой добавкой молекулярного иода можно значительно повысить эффективность каталитических систем.

3.3. Амино-иодные аддукты с пиридином, ди- или триэтиламиноном как катализаторы синтеза органических карбонатов из оксиранов и CO₂

Молекулярные комплексы, содержащие I₂ в качестве акцептора электронов и аминов в качестве доноров электронов, широко изучены [56–65]. Молекула иода способна выступать в качестве донора с основаниями Льюиса, такими как пиридин и алифатические амины, благодаря сильному переносу заряда. Образование таких структур (**15**, схема 8 - на основании наиболее изученной структуры пиридин-иод) ведет к образованию катиона **PyI**⁺ и аниона I⁻ (**16**). Процесс ионизации подтверждается относительно высокой электропроводностью, наблюдаемой в растворах системы пиридин-иод в полярных растворителях [63]. Дополнительная стабилизация этого довольно сложного равновесия достигается за счет образования полииодидных ионов I₃⁻ и I₅⁻ [66].

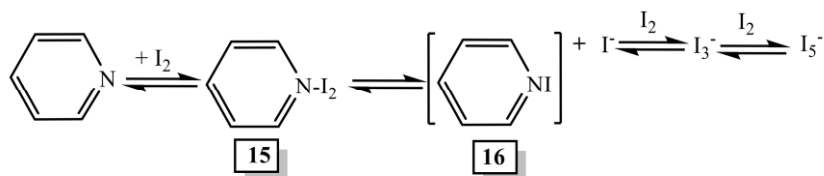


Схема 8. Образование и диссоциация в аддукте пиридин-иод.

Исходя из близости данных структур $[R_3NI]^+I^-$ с галогенидами аммония $[R_4N]^+I^-$ нами было предложено испытать подобные структуры в качестве катализаторов реакции получения циклических карбонатов из диоксида углерода и оксиранов.

Эффективность смесей иода и амина в качестве катализаторов была протестирована в реакции присоединения диоксида углерода к окиси пропилена **9** при 60 °С (схема 9). Катализаторы были получены простым смешением эквимольных количеств иода и соответствующего амина с последующим добавлением окиси пропилена **9** и CO_2 . Наилучший результат был получен с использованием каталитической системы NEt_3-I_2 при 56 атм CO_2 (таблица 5, опыты 1-3). Использование менее донорных аминов в качестве сокатализаторов оказалось менее эффективным (таблица 5, опыты 2 и 3). Следует отметить, что ни молекулярный иод, ни чистый NEt_3 не катализируют реакцию в данных условиях. Чтобы оценить влияние температуры на конверсию с использованием каталитической смеси NEt_3-I_2 мы исследовали процесс при более высокой температуре реакции (90 °С), но при том же давлении CO_2 (56 атм). В этом случае было достигнуто полное превращение в карбонат **10** (таблица 5, опыт 6). Близкий результат был получен при 20 атм CO_2 (таблица 5, опыт 7). Дальнейшее понижение давления CO_2 (10 атм) приводит к значительной потере конверсии (таблица 5, опыт 8). Мы также проверили реакцию при более низкой загрузке катализатора (0.25 мол. %). В этом случае наблюдалась 67 % конверсия (таблица 5, опыт 9). Следует отметить, что использование предварительно полученного аддукта NEt_3-I_2 в качестве катализатора привело к почти полной конверсии (таблица 5, опыт 10).

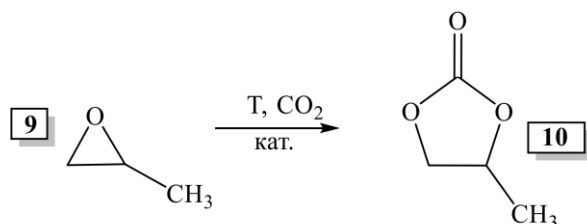


Схема 9. Присоединение CO_2 к окиси пропилена **9**.

Таблица 5. Реакция окиси пропилена **9** с CO₂ в присутствии аминов и иода.

Опыт	Катализатор ^a	Загрузка катализатора, мол. %	T, °C	P, атм	Конверсия (20 ч), %
1	Py-I₂	0.5	60	56	13
2	HNEt₂-I₂	0.5	60	56	29
3	NEt₃-I₂	0.5	60	56	43
4	I₂	0.5	60	56	0
5	NEt₃	0.5	60	56	0
6	NEt₃-I₂	0.5	90	56	100 ^b
7	NEt₃-I₂	0.5	90	20	98
8	NEt₃-I₂	0.5	90	10	88
9	NEt₃-I₂	0.25	90	56	67
10	NEt₃-I₂ ^b	0.25	90	56	96

^a 1:1 мольное соотношение;

^b 97 % выход;

^b предварительно полученный аддукт.

Аддукты **Py-I₂**, **HNEt₂-I₂** и **NEt₃-I₂**, полученные простым смешением эквимольных количеств иода и соответствующего амина, были исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния в условиях отсутствия растворителя (рис. 3). Были выявлены характерные полосы для полиидных ионов I₃⁻ и I₅⁻ с различной интенсивностью во всех исследованных аддуктах [67, 68]. Следует отметить, что максимальное количество ионов I₅⁻ было обнаружено в аддукте пиридин-иод, содержащем менее электродонорную ароматическую структуру. Более того, во всех аддуктах отсутствует характерная интенсивная полоса поглощения при 203-211 см⁻¹ и соответствующие обертоны для молекул свободного иода [69].

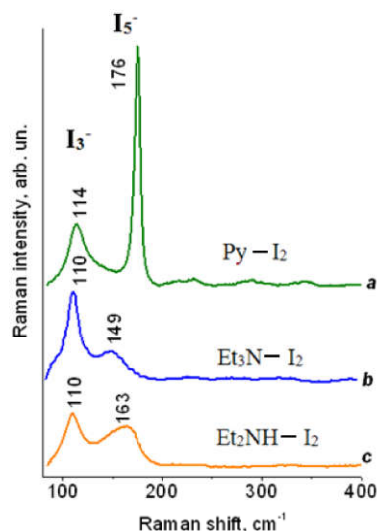


Рисунок 3. Спектры КР-спектроскопии аддуктов а) **Py-I₂**, б) **Et₃N-I₂**, в) **Et₂NH-I₂**.

Аддукт **NEt₃-I₂** также анализировали методом ¹H ЯМР в CDCl₃. Для этиловых протонов был обнаружен сильный сдвиг в слабое поле ($\delta = 1.52$ (CH₃) и 3.31 м.д.(CH₂)) для основного продукта, при этом не наблюдалось заметного количества свободного NEt₃ ($\delta = 0.88$ (CH₃) и 2.37 м.д. (CH₂)). Более того, в ЯМР ¹H и ¹³C наблюдалось небольшое количество промежуточной формы, которая имеет различные химические сдвиги по сравнению со свободным NEt₃ и основным аддуктом иода.

На основании каталитических и спектральных данных был предложен возможный механизм присоединения CO₂ к окиси пропилена (схема 10). На первом этапе положительно заряженный амино-иодный фрагмент активирует оксиран, что приводит к последующему взаимодействию с ионом иода. Этот факт был подтвержден спектром ЯМР ¹H смеси оксиран/**NEt₃-I₂**, где наблюдалось значительное расширение и щепление пиков обоих компонентов. Наличие частичного отрицательного заряда на атоме кислорода оксирана способствует активации CO₂ и его дальнейшему присоединению. Последующее образование стабильного пятичленного карбонатного цикла приводит к высвобождению слабосвязанного иодид-аниона и его возвращению его в исходный амино-иодистый комплекс.

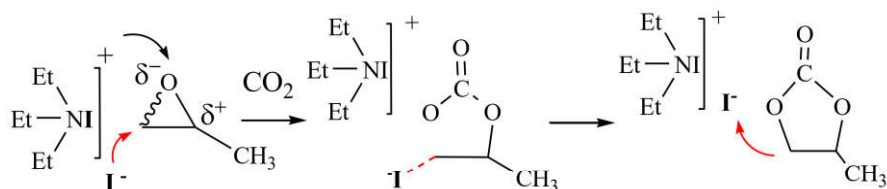


Схема 10. Возможный механизм реакции в присутствии комплекса триэтиламин-иод.

Предварительно полученные катализаторы **Py-I₂**, **HNEt₂-I₂** и **NEt₃-I₂** (0.5 мол. %) были испытаны в реакции эпифторгирина **9** (R = F) (схема 11, таблица 6) с CO₂ (20 атм, 90 °С, 20 ч). Все катализаторы обеспечили полное превращение оксирана **9** в соответствующие карбонат **10**.

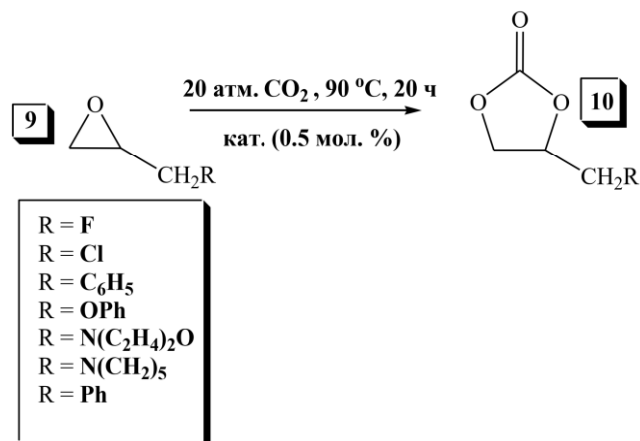


Схема 11. Присоединение CO₂ к оксиранам **9**, катализируемое аминами и иодом.

Таблица 6. Получение карбонатов **10** с использованием амина с иодом.

Опыт	Заместитель, R	Конверсия, %
1	F	100 ^a
2	Cl	100 ^b
3	C₆F₅	100 ^c
4	OPh	100 ^d
5	N(C₂H₄)₂O	100 ^e
6	N(CH₂)₅	100 ^f
7	Ph	100 ^g

Выходы: ^a 98 %, ^b 98 %, ^c 96 %, ^d 95 %, ^e 96 %, ^f 97 %, ^g 96 %.

Предварительно полученный аддукт $\text{NEt}_3\text{-I}_2$ также был протестирован в присоединении CO_2 к различным оксиранам **9** ($\text{R} = \text{F}, \text{Cl}, \text{C}_6\text{F}_5, \text{OPh}, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}, \text{N}(\text{CH}_2)_5, \text{Ph}$) (таблица 6) в тех же условиях реакции (20 атм CO_2 , 90 °С, 20 ч). Катализатор обеспечивал полное превращение всех оксиранов **9** в соответствующие карбонаты **10** ($\text{R} = \text{F}, \text{Cl}, \text{C}_6\text{F}_5, \text{OPh}, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}, \text{N}(\text{CH}_2)_5, \text{Ph}$) (выход 95-98 %) независимо от их электронных и стерических свойств. Катализатор $\text{NEt}_3\text{-I}_2$ также оказался эффективным и в реакции присоединения CO_2 (20 атм, 90°С, 20 ч) к бисоксирану **11** (схема 4, 100 % конверсия, 97 % выход), который нашел широкое применение [53, 54, 70].

Таким образом, было обнаружено, что смесь молекулярного иода и алифатического или ароматического амина может эффективно катализировать присоединение CO_2 к различным оксиранам. Данные молекулярные комплексы аминов с иодом катализируют реакцию при умеренных температурах (60-90 °С) и низкой каталитической загрузке (0.25-0.5 мол. %). Молекулярные системы можно рассматривать как самый простой и недорогой катализатор для данной реакции.

3.4. Доступная каталитическая система, формируемая смешением водного аммиака и иода, в реакции присоединения CO_2 к оксиранам

В предыдущем разделе (3.3) сообщалось, что простым смешением аминов с молекулярным иодом могут быть получены эффективные катализаторы состава $[\text{NR}_3\text{I}]^+\text{I}^-$ для присоединения CO_2 к оксиранам. Для дальнейшего упрощения катализаторов данного типа логично было бы апробировать возможность использования аммиака в силу схожести структуры с аминами. Стоит отметить, что состав смесей водного или жидкого аммиака с иодом изучался ранее, при этом предполагалось прохождение процессов, отраженных в следующих уравнениях (схема 12) [71, 72].

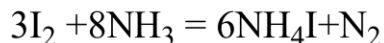
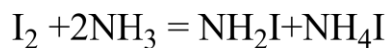


Схема 12.

Первичные каталитические эксперименты были проведены с использованием окиси пропилена **9** (R = H, схема 13) в качестве субстрата при 120 °С с добавлением молекулярного иода (1 мол. %, 0.06 ммоль) и 25 % водного аммиака (6 мкл, 0.09 ммоль, 1.5 мол. %) [73].

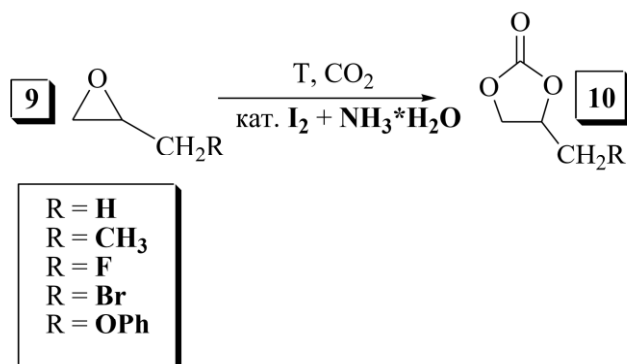


Схема 13. Получение органических карбонатов.

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 (таблица 7, 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 (таблица 7, опыт 4). Использование силикагеля в виде добавки, которая, как было показано в литературном обзоре, способна повышать конверсию в данном процессе при использовании аммонийных солей, 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 (таблица 7, опыты 6 и 7). Использование в качестве субстрата 1,2-эпоксибутана **9** (R = CH₃, схема 13), 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 (таблица 7, опыты 8-11). В случае субстратов, содержащих более акцепторные заместители ($R = F, Br, OPh$, схема 13), конверсия достигается быстрее (таблица 7, опыты 12-17). При этом повышенное давление благоприятно влияет на скорость процесса.

Таблица 7. Получение органических карбонатов из оксиранов и CO_2 .

Опыт	Заместитель, R	$NH_3 \cdot H_2O$ (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_2SO_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	CH₃	12	SiO_2	3	10	120	15
9	CH₃	12	SiO_2	3	56	120	35
10	CH₃	12	SiO_2	5	56	130	54
11	CH₃	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 %.

Таким образом, путём смешения иода и водного раствора аммиака может быть получен катализатор, пригодный для перевода оксиранов в органические карбонаты. Каталитическая система показывает большую активность в случае субстратов, содержащих акцепторные заместители. Добавление силикагеля и повышение давления CO_2 к реакционной смеси способствуют ускорению реакции.

3.5. Смесь триэтанолamina и иода в качестве доступного и эффективного катализатора для образования органических карбонатов из оксиранов и CO₂

Принимая во внимание сокаталитический эффект гидроксильных групп в процессе присоединения CO₂ к оксиранам, который был показан в литературном обзоре, нами было решено сформировать молекулярные комплексы иода и ди- и триэтаноламинов и апробировать их данной реакции. Стоит отметить и низкую стоимость этаноламинов, производимых многотоннажно, а также их низкую токсичность, что определило их использование и в косметической продукции.

Катализаторы, сформированные *in situ*, на основе эквимольных смесей ди- (17) и триэтанолamina (18) и иода (1 мол. %) были первично исследованы в реакции присоединения CO₂ к окиси пропилена 9 (R = H, схема 14) [74].

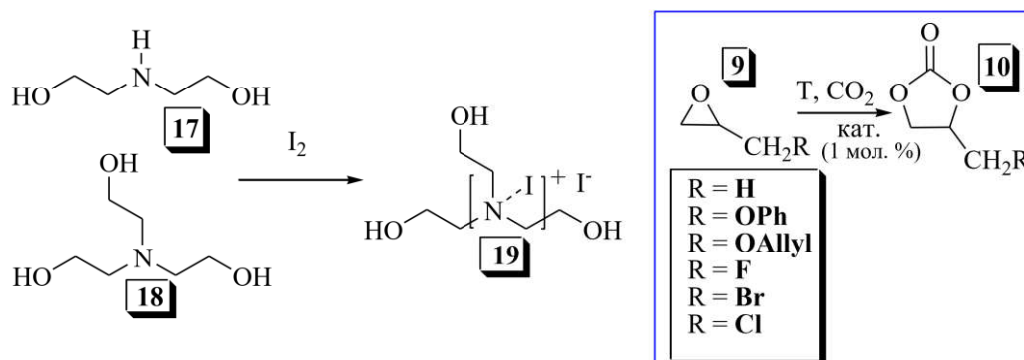


Схема 14. Присоединение CO₂ к оксиранам.

При этом было найдено, что каталитическая система на основе триэтанолamina, содержащего большее количество гидроксильных групп в молекуле по сравнению с диэтанолamiном, позволяет получать большую конверсию (таблица 8, опыты 1 и 2). Использование предварительно полученного молекулярного комплекса 19 привело к большей конверсии (таблица 8, опыт 3). Изменение давления CO₂ в сторону повышения практически не отразилось на конверсии (таблица 8, опыт 4). В целях оптимизации результатов мы обратили внимание на известный

содействующий эффект силикагельной подложки на конверсию в данной реакции, который был показан ранее при использовании аммонийных солей. Для этого при формировании комплекса было добавлено два массовых эквивалента силикагеля. Данный несложный прием позволил не только повысить конверсию (таблица 8, опыты 4 и 5), но и сделать катализатор сыпучим и, следовательно, более удобным в обращении по сравнению с маслоподобным комплексом без подложки. Активирующий эффект силикагеля также был подтвержден и при проведении реакции при более высокой температуре (130 °С), но меньшем времени реакции (таблица 8, опыты 6 и 7). Увеличение продолжительности реакции до 2 ч позволило получить количественную конверсию (таблица 8, опыт 8), причем в данных условиях нанесенный катализатор может быть использован повторно с сохранением полной конверсии. Однако на третьем цикле наблюдается снижение конверсии до 96 %. Скорее всего, это связано с частичным смыванием катализатора с подложки. Стоит отметить, что ни молекулярный иод, ни силикагель, ни их смесь не катализируют процесс.

Таблица 8. Присоединение CO₂ к окиси пропилена **9** (R = H).

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

^a использованы предварительно полученные катализаторы;

^b 97 % выход.

Иммобилизованная на силикагель каталитическая система на основе триэтанолamina и иода была также протестирована в реакции присоединения CO₂ к оксиранам **9** (R = OPh, OAllyl, F, Br, Cl, схема 15, таблица 9).

Таблица 9. Присоединение CO₂ к оксиранам **9** (105 °С, 10 атм CO₂).

Опыт	Заместитель, R	T, ч	Конверсия, %	Выход, %
1	O_{Ph}	3	77	-
2	O_{Ph}	4	100	95
3	O_{Allyl}	4	100	97
4	F	4	100	96
5	Br	4	100	97
6	Cl	4	100	97

В случае оксирана **9** (R = **O_{Ph}**), содержащего объемный фенильный заместитель, конверсия за 3 ч составила 77 %. Увеличение времени реакции до 4 ч позволило добиться полной конверсии. В данных условиях субстраты **9** (R = **O_{Ph}**, **O_{Allyl}**, **F**, **Br**, **Cl**) также были переведены в соответствующие карбонаты с полной конверсией.

Молекулярный комплекс **19** был исследован ЯМР спектроскопией, где были выявлены сдвиги сигналов CH₂ групп как в протонном, так и углеродном спектрах относительно исходного триэтанолamina **18** (таблица 10), что говорит о формировании связи галогена с амином.

Таблица 10. Данные ЯМР спектроскопии **18** и его молекулярного комплекса с иодом **19**.

¹ H ЯМР (D ₆ -DMCO, δ)	CH ₂ N, м.д.	CH ₂ O, м.д.
18	2.54 (т, J = 4.0 Гц)	3.40 (т, J = 4.0 Гц)
19	3.30 (т, J = 4.0 Гц)	3.75 (т, J = 4.0 Гц)
¹³ C ЯМР (D ₆ -DMCO, δ)	CH ₂ N, м.д.	CH ₂ O, м.д.
18	57.60	58.72
19	55.51	55.55

Аддукт **19** был также изучен спектроскопией комбинационного рассеяния (рис. 4). При мощности возбуждающего лазера 0.01 мВт были выявлены линии, характерные для колебаний ионов I₃⁻ и I₅⁻ [67, 68]. При повышении мощности излучения до 1 мВт интенсивность линии при 165 см⁻¹, характерной для полииодида I₅⁻, уменьшается и появляется линия при 227 см⁻¹, что характерно для высвобождающегося молекулярного иода.

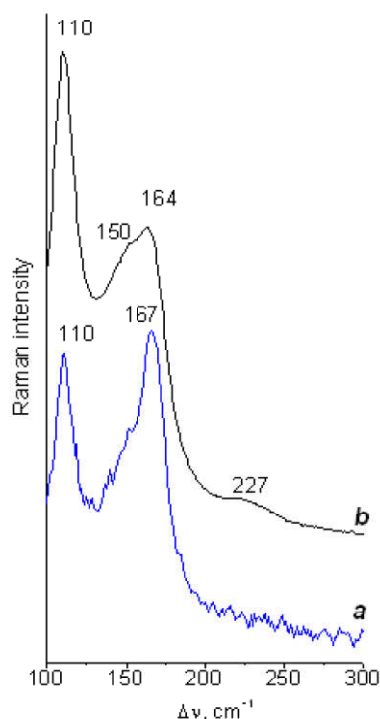


Рисунок 4. Спектр КР при мощности 0,01 мВт (а) и 1 мВт (b).

Таким образом, нами найден новый доступный катализатор для реакции присоединения CO_2 к оксиранам, формируемый путём простого смешения триэтанолamina и иода. Эффективность данной каталитической системы возрастает с добавлением силикагеля. Этот же прием позволяет предать катализатору гетерогенность и возможность многократного использования.

3.6. Смеси ди- или триаминов и иода в качестве эффективных катализаторов образования органических карбонатов из оксиранов и CO_2 : действие 2,2,2-трифторэтанола

С целью потенциального увеличения каталитической эффективности катализаторов нами было решено апробировать в данном процессе диэтилентриамин **20** и гексаметилендиамин **21** (схема 16) (0.5 мол. %), отличающиеся высоким содержанием аминогрупп, связывающих иод, что может сделать данный процесс более экологичным и масс-эффективным [75].

Катализаторы, сформированные *in situ*, на основе диэтилентриамина (0.5 мол. %) и иода (0.5-1.5 мол. %, см. таб. 11) были первично протестированы в реакции присоединения CO₂ к окиси пропилена **9** (R = H) за 1 ч.

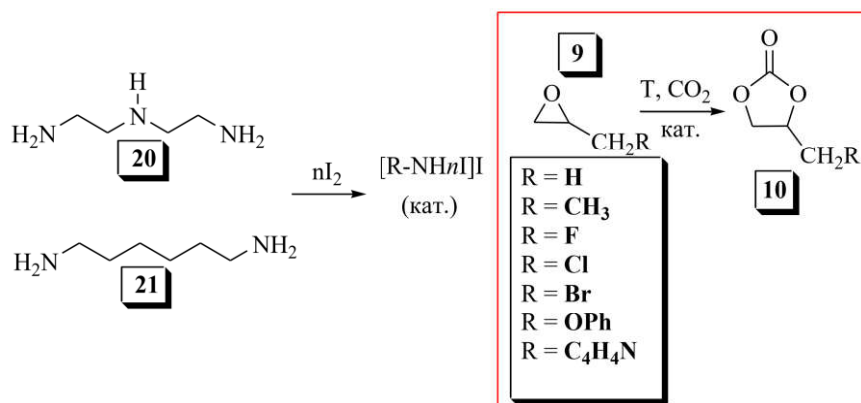


Схема 16. Присоединение CO₂ к оксиранам **9**.

При этом было найдено, что увеличенное количество иода благоприятно сказывается на прохождении процесса, что, скорее всего, отражается в связывании эквивалента I₂ каждой аминогруппой (таблица 11, опыты 1-3). В целях оптимизации результата и принимая во внимание сокаталитический эффект фторированных спиртов на прохождение ряда каталитических процессов [76] к реакционной массе был добавлен 2,2,2-трифторэтанол. При этом наблюдается значительное повышение конверсии (таблица 11, опыты 3,4). Наиболее вероятно, что в данном случае 2,2,2-трифторэтанол образует водородную связь с оксираном, что облегчает его последующее раскрытие с внедрением CO₂ (схема 17).

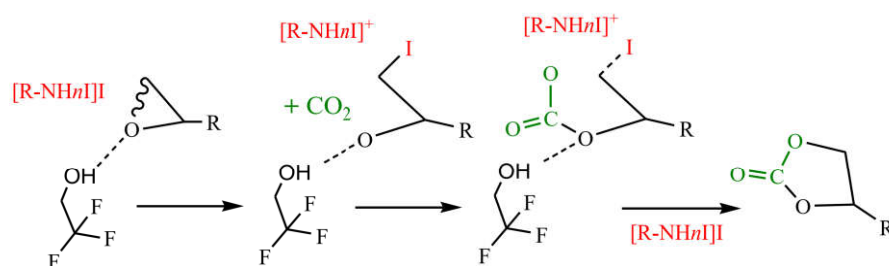


Схема 17. Предполагаемая схема процесса.

Стоит отметить, что этанол или метанол практически не эффективны в виде добавок (таблица 11, 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 (таблица 11, опыты 7-9).

Таблица 11. Параметры реакции присоединения CO₂ к оксиранам

Опыт	Амин	Замести- тель R	I ₂ мол. %	Спирт	P, атм	T, °C	t, ч	Конверсия, %
1	20	H	0.5	-	10	110	1	35
2	20	H	1.0	-	10	110	1	44
3	20	H	1.5	-	10	110	1	50
4	20	H	1.5	CF ₃ CH ₂ OH	10	110	1	75
5	20	H	1.5	CH ₃ CH ₂ OH	10	110	1	56
6	20	H	1.5	CH ₃ OH	10	110	1	58
7	21	H	0.5	-	10	110	1	42
8	21	H	1.0	-	10	110	1	50
9	21	H	1.0	CF ₃ CH ₂ OH	10	110	1	61
10	20	H	1.5	-	10	110	2	67
11	20	H	1.5	-	56	110	2	81
12	20	H	1.5	-	56	120	2	100 ^a
13	21	H	1.0	-	56	120	2	87
14	21	H	1.0	CF ₃ CH ₂ OH	56	120	2	100 ^{a1}
15	20	CH ₃	1.5	-	56	120	2	87
16	20	CH ₃	1.5	-	56	120	3	100 ^b
17	20	CH ₃	1.5	CF ₃ CH ₂ OH	56	120	2	100 ^{b1}
18	20	F	1.5	-	56	120	2	100 ^c
19	20	Cl	1.5	-	56	120	2	100 ^d
20	20	Br	1.5	-	56	120	2	100 ^e
21	20	O ^o Ph	1.5	-	56	120	2	100 ^f
22	20	C ₄ H ₄ N	1.5	-	56	120	2	100 ^g

Выходы: ^a 97 %, ^{a1} 94 %, ^b 96 %, ^{b1} 93 %, ^c 96 %, ^d 95 %, ^e 94 %, ^f 95 %, ^g 97 %.

С целью получения количественной конверсии в реакции окиси пропилена и CO₂ были проведены эксперименты при повышенном давлении и температуре (таблица 11, опыты 10-12) за 2 ч. При этом была получена количественная конверсия и показано ее закономерное увеличение при повышении давления CO₂ и температуры. В случае катализатора на основе гексаметилендиамина и иода оптимизация потребовала не только повышения температуры и давления, но и добавки 2,2,2-трифторэтанола (таблица 11, опыты 13, 14).

Нами также была проведена оценка влияния заместителя в оксиране на скорость прохождения процесса. Так в случае 1,2-эпоксибутана для получения количественной конверсии требуется либо более продолжительное время реакции, либо добавка 2,2,2-трифторэтанола (таблица 11, 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.

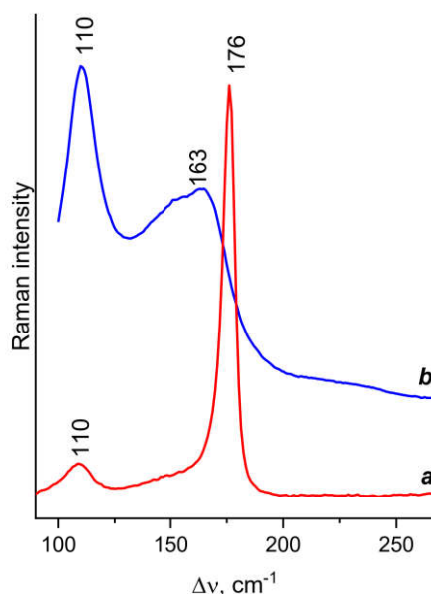


Рисунок 5. Спектры КР аддуктов **21** с I_2 (*a*) и **20** с I_2 (*b*).

Аддукты аминов с иодом были изучены с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). В спектре гексаметилендиамина **21** и иода (рис. 5, *a*) наблюдается узкая интенсивная линия при 176 cm^{-1} , соответствующая валентным колебаниям $\nu I-I$ аниона I_5^- , и слабая линия 110 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям $I-I$ анионе I_3^- . В спектре КР смеси I_2 и диэтилентриамина **20** (рис. 6, *b*) наблюдается две интенсивные линии КР 110 и 163 cm^{-1} с другим распределением интенсивностей [67, 68]. Отсутствие полосы ~ 220 cm^{-1} указывает на отсутствие молекулярного I_2 в обоих случаях.

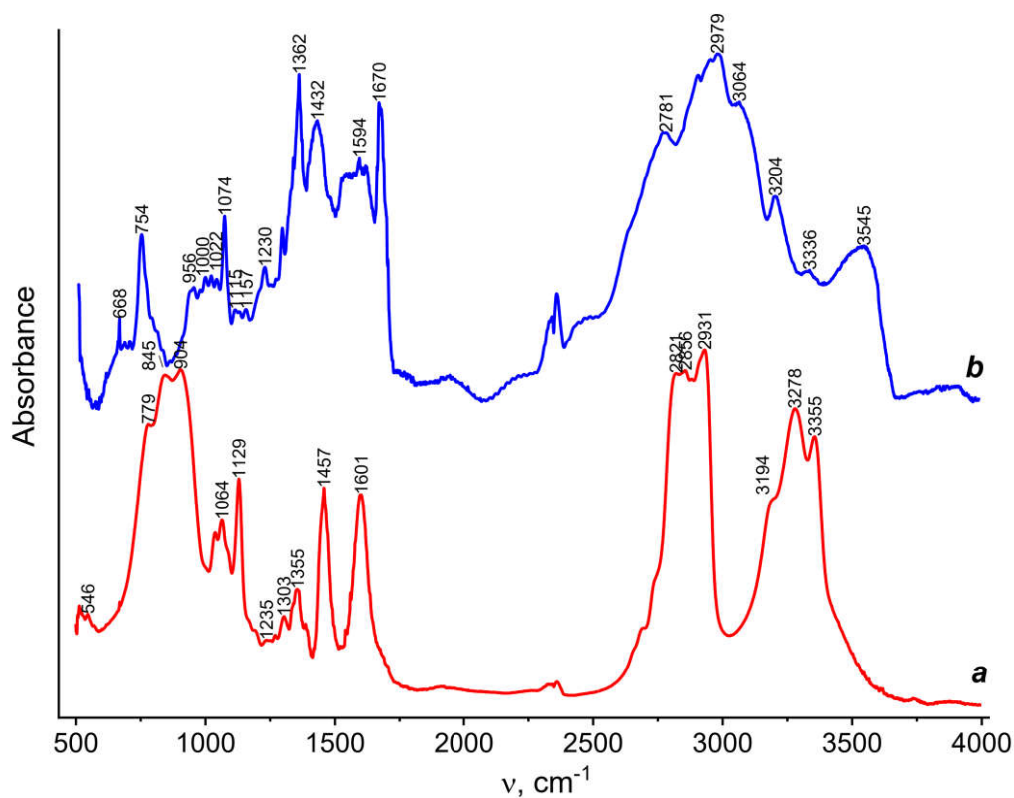


Рисунок 6. ИК спектры амина **20** (*a*) и его аддукта с I_2 (*b*).

Взаимодействие иода и аминов также было изучено с применением ИК спектроскопии. Так в ИК спектре исходного амина **20** наблюдаются три линии 3194, 3278 и 3355 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям NH и NH_2 групп. Линия 1601 cm^{-1} относится к деформационному колебанию δNH . Немного уширенный контур этих полос имеет типичный вид для слабых водородных связей типа $\text{NH}\dots\text{N}$, образуемые аминами в жидком состоянии.

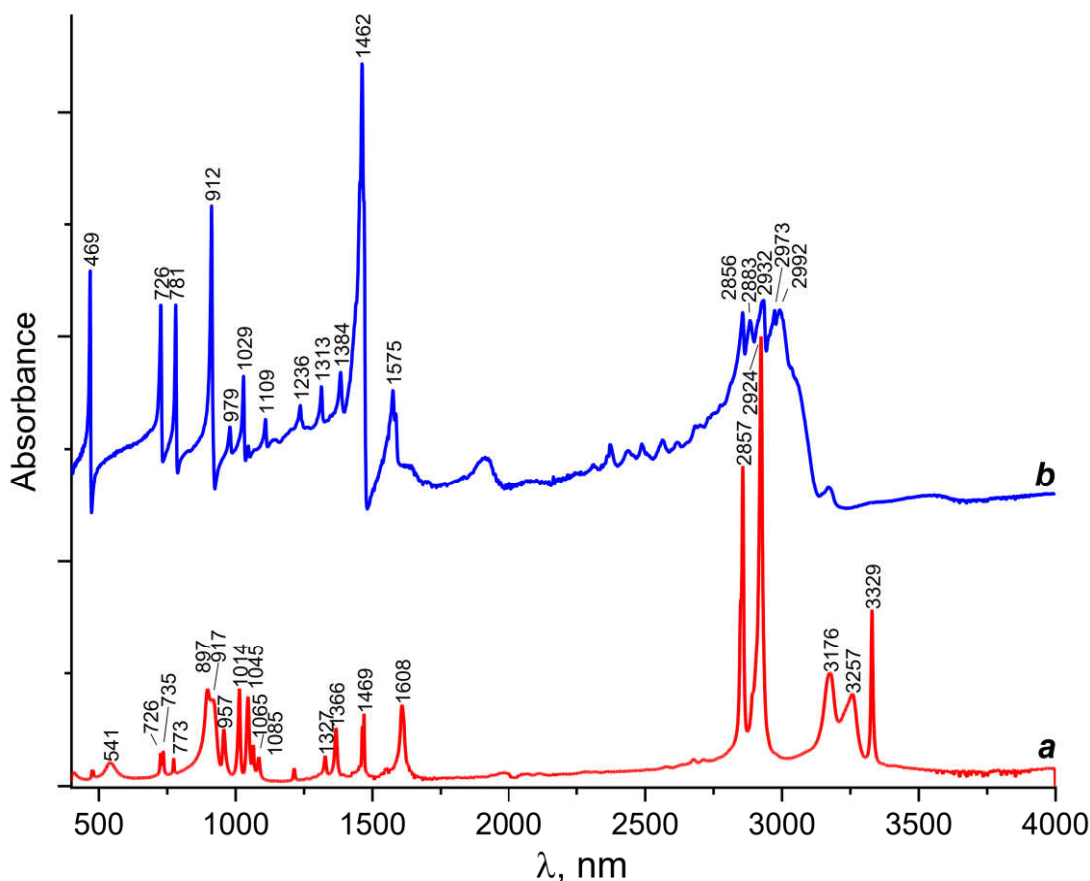


Рисунок 7. ИК спектры амина **21** (a) и его аддукта с I_2 (b).

Аналогичная картина наблюдается в спектре **21** (рис. 7), но в нем полосы νNH немного уже, что указывает на более слабые водородные связи. При добавлении I_2 к аминам полосы значительно сужаются, что связано, в том числе, с образованием сильных водородных связей. К колебанию водородно-связанной NH группы относится широкая полоса разветвленной формы в области $2500\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ для обоих аминов (рис. 6, **b** и рис. 7, **b**), ее общий вид сходен, а положение и вид характерны для водородной связи типа $\text{N}^+\text{-H}\dots\text{I}$. Формирование водородной связи также меняет вид спектра в области $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ (δNH). В области $800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ **21** и иода, где расположены колебания ρCH_2 и $\nu\text{C-C}$, полос меньше, чем в чистом аmine **21** (рис. 7, **a**), что указывает на линейную конформацию углеродного линкера $(\text{CH}_2)_6$ в аддукте.

Таким образом, нами показано, что смешение ди- и триаминов с иодом может приводить к формированию дешевых и эффективных катализаторов

для получения циклических карбонатов из оксиранов и CO_2 . Активность данных каталитических систем может быть увеличена с добавлением 2,2,2-трифторэтанола.

3.7. Эффективная каталитическая система, формируемая смешением 1,1,3,3-тетраметилгуанидина и иода, для реакции присоединения CO_2 к оксиранам

Как было показано выше эффективность катализаторов амин-иод увеличивается при содержании донорных алифатических заместителей у амина. Наличие дополнительных гидроксид- или аминогрупп, которые потенциально содействуют раскрытию оксирана и последующем включении CO_2 в молекулу, оказывает дополнительный сокаталитический эффект. Одним из доступных и сильных оснований (pK_a 13.6), содержащих несколько алифатических заместителей, способных обеспечить легкость диффузии в растворе, а также NH группу, обеспечивающую дополнительную активацию оксирана через водородную связь, является 1,1,3,3-тетраметилгуанидин (**22**), что делает его потенциальным кандидатом для получения высокоэффективных катализаторов для присоединений CO_2 к оксиранам (схема 18) [77].

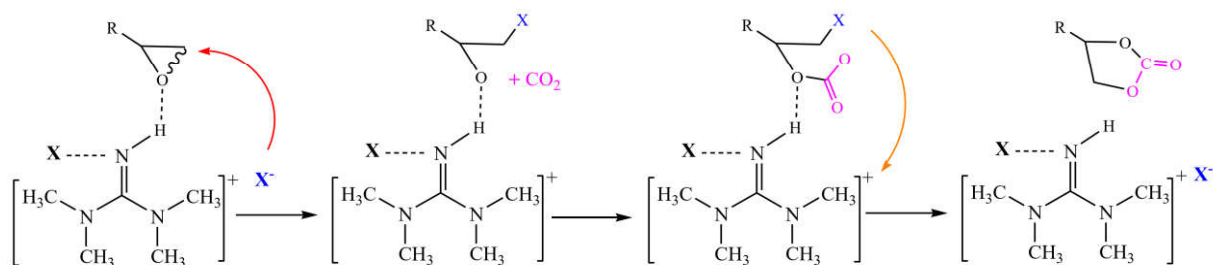


Схема 18. Предполагаемый механизм реакции присоединения CO_2 к оксиранам, катализируемый смесью 1,1,3,3-тетраметилгуанидина и иода.

Первичные каталитические эксперименты были проведены с использованием окиси пропилена **9** ($\text{R} = \text{H}$, схема 19) в качестве субстрата при 110°C с добавлением **22** (1 мол. %) и эквимольного количества иода. При этом

конверсия за 2 ч составила 90 % при 10 атм CO₂ и 94 % при 56 атм (таблица 12, опыты 1 и 2). Стоит отметить, что иод или **22** по отдельности не катализируют процесс, а при смешении эквимольного количества **22** и иода в CDCl₃ наблюдается слабopольный сдвиг метильных протонов с 2.74 м.д. у свободного основания до 3.00 м.д. у аддукта. Использование в качестве добавки к **22** брома привело к получению близкого каталитического результата (таблица 12, опыт 3). Увеличение длительности эксперимента до 3 ч с использованием иода в качестве добавки определило получение полной конверсии окиси пропилена в циклический карбонат **10** (R = H).

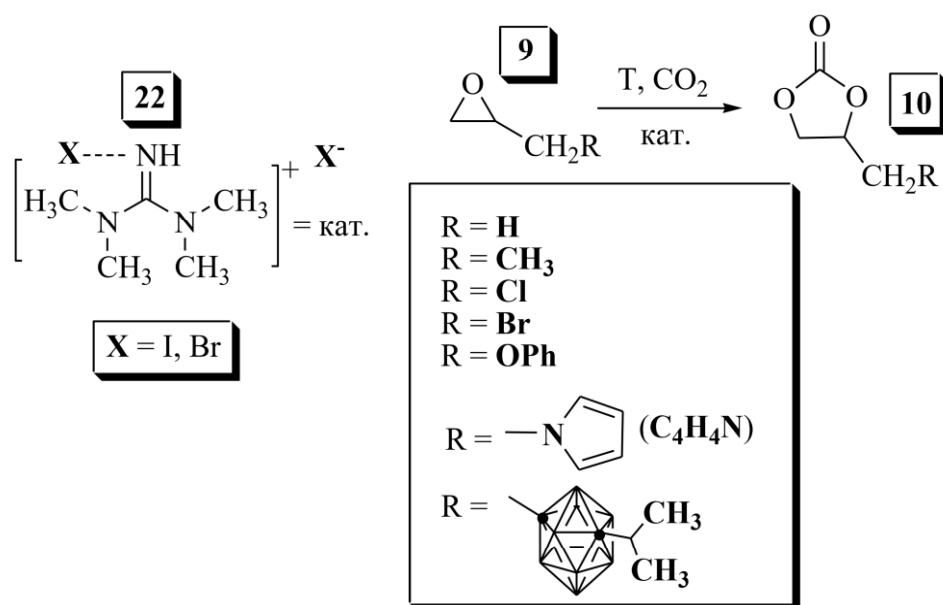


Схема 19. Получение органических карбонатов.

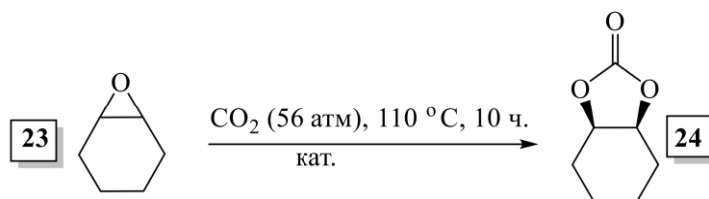
Использование оксирана **9** (R = CH₃) (схема 19), содержащего более электронодонорную этильную группу по сравнению с **9** (R = H), и являющегося более трудноподдающимся субстратом в этих же условиях (3 ч, 56 атм CO₂, 110 °C), также определило получение полной конверсии в целевой карбонат **10** (R = CH₃) (таблица 12, опыт 5). Каталитическая система также оказалась успешной в случае монозамещенных оксиранов **9** (R = CH₃, Cl, Br, OPh, C₄H₄N), а также объемного карборансодержащего субстрата **9** (R = *изо-Pr-м-C₂B₁₀H₁₁*) (таблица 12, опыты 6-10).

Таблица 12. Параметры реакции присоединения CO₂ к оксиранам.

Опыт	Добавка, 1 мол. %	Заместитель, R	P, атм	T, °C	t, ч	Конверсия, %
1	I ₂	H	10	110	2	90
2	I ₂	H	56	110	2	94
3	Br ₂	H	56	110	2	88
4	I ₂	H	56	110	3	100 ^a
5	I ₂	CH ₃	56	110	3	100 ^b
6	I ₂	Cl	56	110	3	100 ^c
7	I ₂	Br	56	110	3	100 ^d
8	I ₂	OPh	56	110	3	100 ^e
9	I ₂	C ₄ H ₄ N	56	110	3	100 ^f
10	I ₂	<i>изо-Pr-м-C₂B₁₀H₁₁</i>	56	110	3	100 ^g

Выходы: ^a 97 %, ^b 96 %, ^c 96 %, ^d 97 %, ^e 97 %, ^f 95 %, ^g 97 %.

Катализатор (1 мол. %) также оказался эффективным в присоединении CO₂ к бисоксирану **11** (схема 4) с образованием карбоната **12** при 110 °C (56 атм CO₂), а также окиси циклогексана **23**, являющейся трудноподдающимся субстратом за 10 ч (схема 20).

**Схема 20.** Присоединение CO₂ к оксиранам **23**.

Таким образом, путём смешения 1,1,3,3-тетраметилгуанидина и иода может быть получен эффективный катализатор для перевода монозамещенных оксиранов в органические циклические карбонаты, причем характер заместителя в оксиране не ограничивает эффективность катализа. Катализатор также эффективен в случае бис- и дизамещенных оксиранов.

3.8. Присоединение диоксида углерода к оксиранам при катализе смесями α-аминокислот и иода

Одними из наиболее доступных органических соединений являются α-аминокислоты. С целью оценки влияния карбоксильной группы на эффективность катализа системами амин-иод в реакции присоединения CO₂ к

оксиранам нами было предложено апробировать эффективность сочетания иода с α -аминокислотами для данной реакции [78].

Для первичного тестирования нами была подобрана коллекция α -аминокислот, отличающихся длиной алифатического заместителя и наличием дополнительных полярных функциональных групп (рис. 8, таблица 13).

Таблица 13. Эффективность смеси аминокислоты и иода (1 мол. %) в реакции присоединения CO_2 к оксиранам (3 ч).

Опыт	Аминокислота, 1 мол. %	Заместитель, R	T, °C	P, атм	Конверсия, %
1	25	H	105	10	25
2	26	H	105	10	39
3	27	H	105	10	8
4	28	H	105	10	30
5	29	H	105	10	14
6	30	H	105	10	9
7	31	H	105	10	41
8	32	H	105	10	13
9	33	H	105	10	8
10	34	H	105	10	100 ^a
11	34	H	90	10	79
12	34	H	105	5	68
13	34	F	105	10	100 ^b
14	34	Br	105	10	100 ^c
15	34	Cl	105	10	82
16	34	OPh	105	10	80
17	34	Cl	115	10	100 ^d
18	34	OPh	115	10	100 ^e

Выходы: ^a 95 %, ^b 95 %, ^c 96 %, ^d 97 %, ^e 96 %.

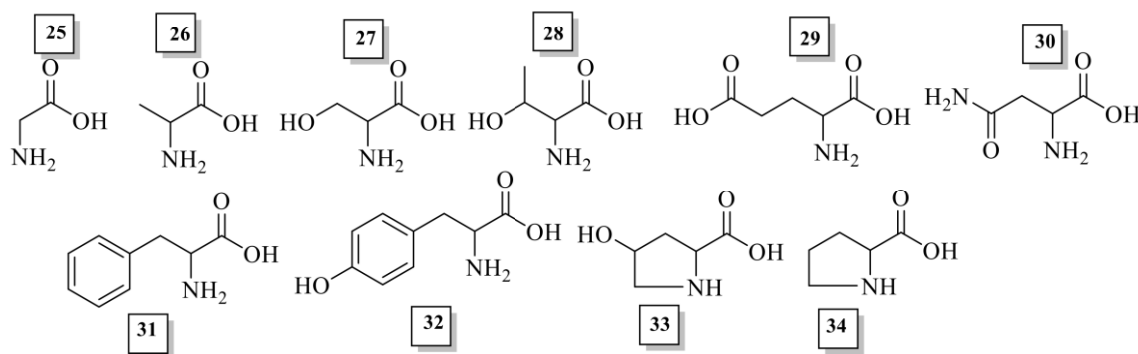


Рисунок 8. Используемые в работе α -аминокислоты.

В реакции присоединения CO_2 (10 атм) к окиси пропилена **9** ($\text{R} = \text{H}$, схема 21) при $105\text{ }^\circ\text{C}$ сами α -аминокислоты показали следовые количества продукта (1-2 %) за 3 ч, иод полностью не катализирует процесс.

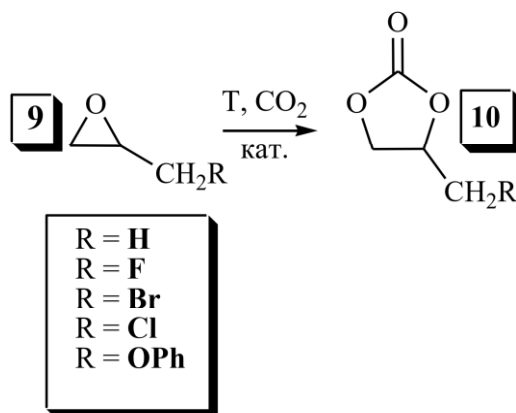


Схема 21. Получение циклических карбонатов из оксиранов и CO_2 .

Смешение аминокислот и иода позволило сформировать системы, способные уже достаточно эффективно катализировать процесс. Что касается результатов, то можно достаточно отчетливо видеть, что для данных систем эффективность возрастает с увеличением количества алифатических групп в α -аминокислоте и резко падает с появлением дополнительных полярных заместителей – гидроксильных или амидных. Скорее всего это связано с растворимостью формируемой каталитической системы в исходных оксиранах. Наибольшую активность (100 % конверсия за 3 ч, таблица 13, опыт 10) удалось получить в случае использования смеси пролина **34** (1 мол. %) и иода (1 мол. %). Снижение температуры реакции с 105 до $90\text{ }^\circ\text{C}$ или давления CO_2 с 10 до 5 атм понижает скорость прохождения реакции (таблица 13, опыты 10-12).

Каталитическая система на основе пролина и иода была также протестирована в реакции присоединения CO_2 к оксиранам **9** ($\text{R} = \text{F}$, **Br**, **Cl**, **OPh**) (схема 21). В большинстве случаев полной или высокой конверсии удалось добиться за 3 ч при $105\text{ }^\circ\text{C}$ и 10 атм CO_2 , оксираны **9** ($\text{R} = \text{Cl}$, **OPh**) потребовали применения немного более жестких условий проведения реакции для получения желаемого результата (таблица 13, опыты 17 и 18).

Для установления структуры каталитической системы на основе пролина и иода было проведено смешение данных веществ в метаноле с последующим удалением растворителя в вакууме. Продукт представляет собой вязкое ярко-красное масло со значительной растворимостью в метаноле, ацетоне, ДМСО, но в отличие от исходного пролина полностью нерастворим в воде. В спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C в D_6 -ДМСО наблюдаются все необходимые сигналы для пролина (см. экспериментальную часть), однако соотнесение сигналов с чистой аминокислотой провести оказалось невозможным вследствие её полной нерастворимости в D_6 -ДМСО.

Аддукт пролина и иода был изучен спектроскопией комбинационного рассеяния (рис. 9), при этом были выявлены линии, характерные для колебаний ионов I_3^- и I_5^- [67, 68]. Стоит отметить, что на спектре отсутствует высокоинтенсивная полоса поглощения при $203\text{-}211\text{ см}^{-1}$, а также соответствующие обертоны, характерные для молекулярного иода, что говорит о его полном переходе в аддукт и полииодид-ионы [69].

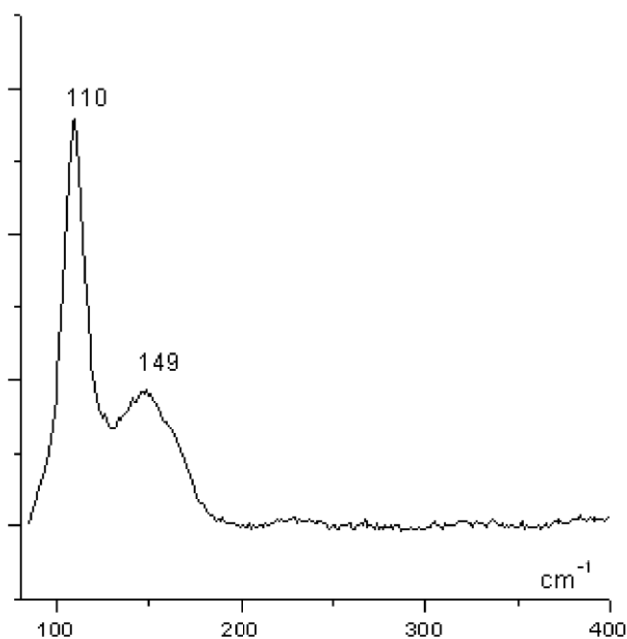


Рисунок 9. Спектр комбинационного рассеяния аддукта пролина и иода.

Нами также проведена сравнительная характеристика ИК-спектров пролина и его аддукта с иодом. В спектре исходной аминокислоты (рис. 10, **a**) её цвиттер-ионная структура наблюдается в виде интенсивных полос валентных колебаний карбоксилат аниона (COO^-): 1373 cm^{-1} (симметричное) и 1549 cm^{-1} (антисимметричное). Полоса 1610 cm^{-1} соответствует деформационным колебаниям $\delta \text{ NH}$. Широкая разветвленная полоса от 2000 до 3200 cm^{-1} является типичным проявлением водородной связи типа $\text{NH}^+ \dots \text{O}$. При добавлении I_2 спектр принципиальным образом меняется (рис. 10, **b**). Появляется полоса $\nu \text{ C=O}$ 1732 cm^{-1} , характерная для карбоновых кислот. Очень широкие полосы в границах от 2500 до 3200 cm^{-1} и широкая полоса 3500 cm^{-1} указывают на наличие системы водородных связей с участием и NH и OH -групп, соответственно. Наличие интенсивной полосы 1369 cm^{-1} не исключает возможности существования карбоксилатной (COO^-) формы вследствие возможных обратимых взаимодействий аминокислоты и иода.

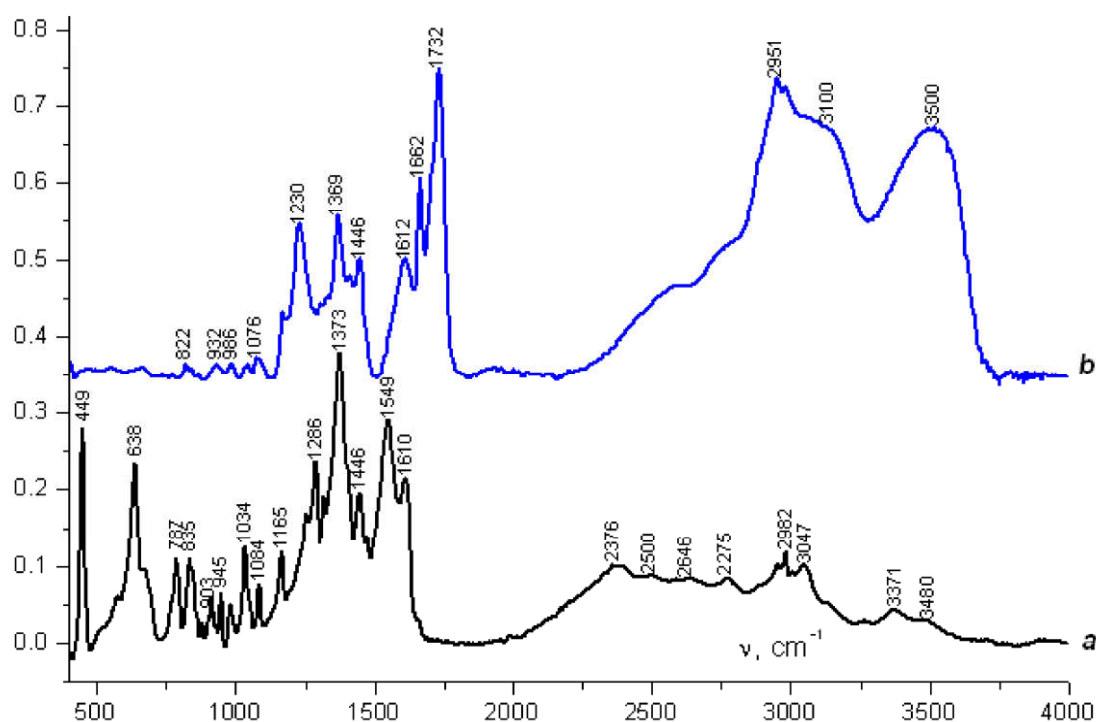


Рисунок 10. ИК спектры пролина **34** (**a**) и его смеси с I_2 (**b**).

Исходя из приведенных данных, в особенности принимая во внимание “высвобождение” карбоксильной группы из цвиттер-ионной формы, можно сделать предположение, что молекулярный иод взаимодействует с аминогруппой пролина, формируя равновесный молекулярный комплекс, содержащий I_2 в качестве акцептора электронов (схема 22).

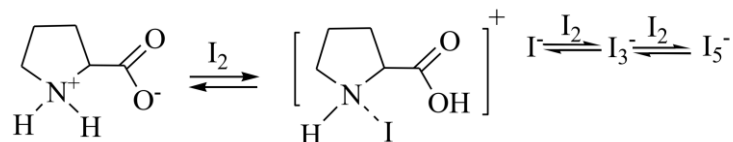


Схема 22. Структуры аддуктов пролина и иода.

Таким образом, нами найдена новая группа катализаторов, формируемых путём простого смешения аминокислот и иода, для реакции присоединения CO_2 к оксиранам. Большая эффективность данных систем определяется наличием в составе аминокислоты увеличенного количества алкильных заместителей и падает при появлении дополнительных полярных заместителей.

3.9. Смесь меламина и иода как эффективный катализатор формирования карбонатов исходя из оксиранов и CO_2

В целях создания доступного катализатора, способного к быстрому переводу окиси пропилена в соответствующий карбонат под действием CO_2 , нами было обращено внимание на меламина **35** (1,3,5-триазин-2,4,6-триамин). Данное недорогое соединение выпускается миллионами тонн ежегодно и нашло применение в различных областях хозяйства, в том числе в разработке материалов для сорбции углекислого газа [79, 80].

Эквимольная смесь меламина **35** (1 мол. %) и иода первично было исследована в качестве катализатора реакции присоединения CO_2 (10 и 56 атм) к окиси пропилена **9** ($R = H$, схема 23) при 110 °С, при этом были получены близкие результаты (таблица 14, опыты 1 и 2) [81].

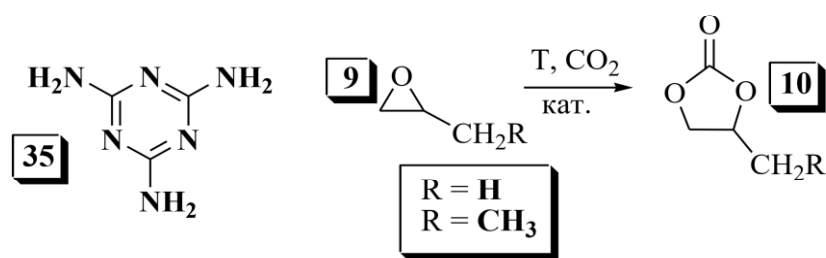


Схема 23. Получение карбонатов **10**.

Увеличение мольного соотношения иода к меламинау увеличило скорость реакции, а дополнительное увеличение давления с 10 до 56 атм позволило провести реакцию количественно за 2 ч (таблица 14, опыты 3-5). Увеличение температуры реакции до 130 °С позволило получить количественную конверсию всего за 1 ч, при этом повышенное давление благоприятно сказывается на скорости прохождения процесса (таблица 14, опыты 6 и 7). Каталитическая система также оказалась эффективной в случае 1,2-эпоксибутана (схема 23, R = CH₃), однако для этого более стерически загруженного субстрата потребовалось более продолжительное время реакции (таблица 14, опыты 8-10). Стоит отметить, что иод и меламина по отдельности не катализируют реакцию.

Таблица 14. Получение карбонатов **10** из CO₂ и оксиранов.

Опыт	Заместитель, R	Добавка I ₂ , (ммоль)	t, ч	T, °C	P, атм	Конверсия, %
1	H	0.06	2	110	10	32
2	H	0.06	2	110	56	34
3	H	0.09	2	110	10	59
4	H	0.12	2	110	10	85
5	H	0.12	2	110	56	100
6	H	0.12	1	130	10	85
7	H	0.12	1	130	56	100 ^a
8	CH ₃	0.06	2	110	56	11
9	CH ₃	0.12	2	110	56	60
10	CH ₃	0.12	4	110	56	100 ^b

Выходы: ^a 97 %, ^b 98 %.

Аддукт меламина и иода (получен смешением компонентов в мольном соотношении 1:2 в метаноле с последующим упариванием растворителя) был

изучен спектроскопией комбинационного рассеяния, при этом были выявлены линии, характерные для колебаний ионов I_3^- (самая интенсивная линия 157 см^{-1}), широкая линия 217 см^{-1} и обертоны, характерные для молекулярного иода, а также узкие линии (наиболее интенсивные $378, 582, 676$ и 984 см^{-1}) несвязанного с иодом меламина [67, 69]. Последнее может говорить о равновесной структуре каталитической системы, аналогичной выявленной нами ранее с моноаминами, а наличие ионов иода, образующихся при формировании молекулярного комплекса (схема 24), обеспечивает прохождение реакции.

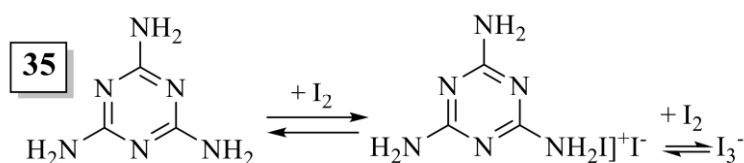


Схема 24. Предполагаемая структура равновесного аддукта меламина и иода.

Таким образом, путём смешения меламина и иода найден один из самых доступных и эффективных катализаторов (100 % конверсия за 1-4 ч) получения карбонатов из соответствующих оксиранов и CO_2 .

3.10. Смеси гетероциклов и иода в качестве катализаторов образования органических карбонатов из оксиранов и CO_2

Как было показано выше, эффективность катализаторов амин-иод увеличивается при содержании донорных алифатических заместителей у амина. Наличие дополнительных гидрокси- или аминогрупп, которые потенциально содействуют раскрытию оксирана и последующему включению CO_2 в молекулу, оказывает дополнительный сокаталитический эффект. Одними из потенциальных кандидатов для получения высокоэффективных катализаторов для присоединений CO_2 к оксиранам являются гетероциклические амины.

Серия гетероциклических аминов (схема 25) в сочетании с иодом (1 мол. %) была протестирована в реакции присоединения CO_2 к окиси пропилена **9** ($\text{R} = \text{H}$) за 2 ч [82].

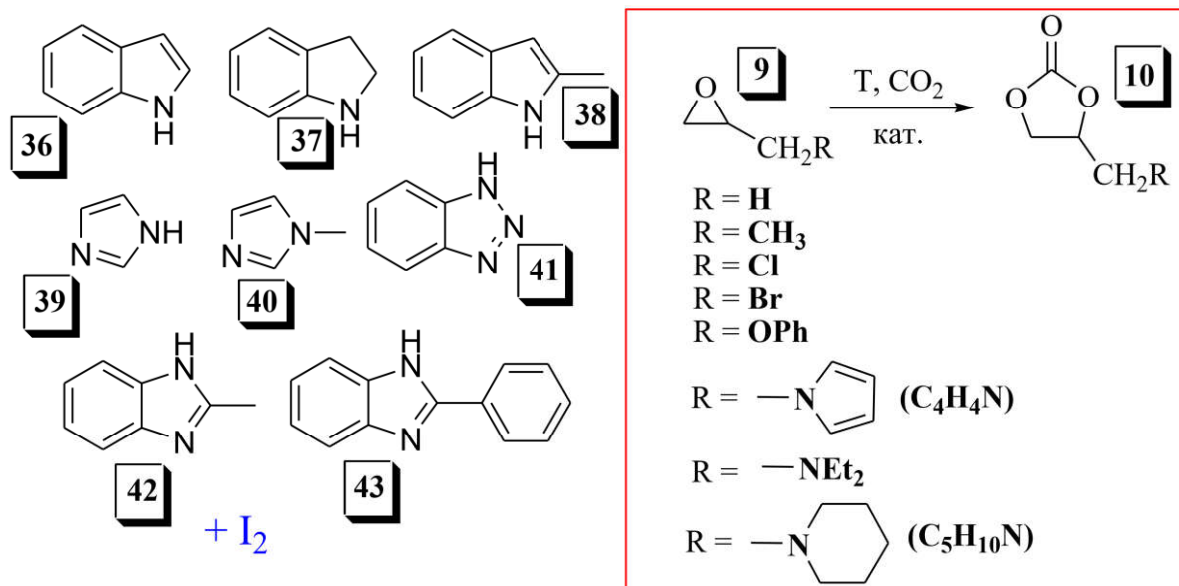


Схема 25. Присоединение CO_2 к оксиранам.

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 (таблица 15, опыты 1-3). Применение имидазола (**39**) демонстрирует гораздо большую конверсию по сравнению с производными индола (таблица 15, опыт 4). Стоит отметить, что 1-метилимидазол (**40**) предоставляет более низкий результат (таблица 15, опыт 5). Скорее всего, кислотная N-H группа имидазола оказывает сокаталитический эффект, помогая раскрытию оксиранового цикла путём водородного связывания (схема 26).

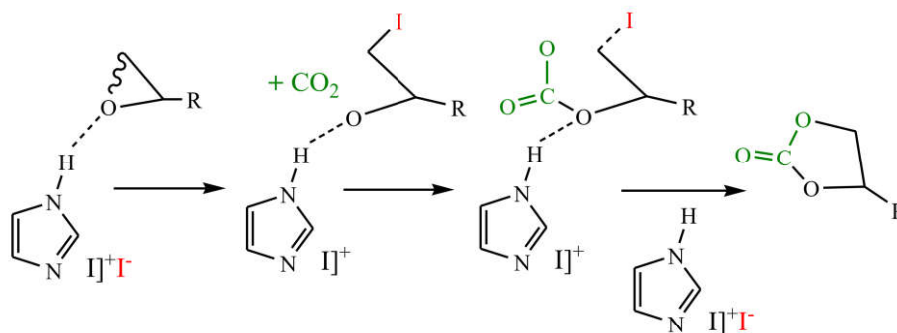


Схема 26. Предполагаемая схема процесса.

Таблица 15. Реакция присоединения CO₂ к оксиранам.

Опыт	Гетероцикл	Заместитель, R	P, атм	T, °C	t, ч	Конверсия, %
1	36	H	56	105	2	19
2	37	H	56	105	2	21
3	38	H	56	105	2	29
4	39	H	56	105	2	72
5	40	H	56	105	2	47
6	41	H	56	105	2	73
7	42	H	56	105	2	81
8	43	H	56	105	2	38
9	42	H	56	115	2	100 ^a
10	42	H	10	115	2	95
11	42	CH₃	56	115	2	78
12	42	CH₃	56	115	4	100 ^b
13	42	Cl	56	115	2	100 ^c
14	42	Br	56	115	2	100 ^d
15	42	OPh	56	115	2	100 ^e
16	42	C₄H₄N	56	115	2	100 ^f
17	42	NEt₂	56	115	2	100 ^g
18	42	C₅H₁₀N	56	115	2	100 ^h

Выходы: ^a 95 %, ^b 96 %, ^c 96 %, ^d 95 %, ^e 91 %, ^f 92 %, ^g 95 %, ^h 94 %.

Близкий к имидазолу результат обеспечивает 1*H*-бензо[*d*][1,2,3]триазол (**41**), что можно объяснить схожестью структур (таблица 15, опыт 6). Наибольшую конверсию (таблица 15, опыт 7) среди данной серии гетероциклов обеспечил 2-метил-1*H*-бензо[*d*]имидазол (**42**). Однако в случае 2-фенил-1*H*-бензо[*d*]имидазола (**43**) конверсия резко снижается, что, скорее всего, связано с худшей растворимостью каталитической системы в оксиране (таблица 15, опыт 8). Стоит отметить, что сами гетероциклы или иод не катализируют процесс.

С целью получения количественной конверсии в реакции окиси пропилена и CO₂ температура была повышена до 115 °C. При этом каталитическая система на основе **42** и иода предоставила желаемый результат (таблица 15, опыт 9). Реакция при 10 атм CO₂ и той же температуре определило получение чуть меньшей конверсии (таблица 15, опыт 10).

Использование оксирана **9** (R = CH₃) (схема 25), содержащего более электронодонорную этильную группу по сравнению с **9** (R = H), потребовало

большей длительности реакции (таблица 15, опыты 11-12). В случае оксиранов **9** (R = Cl, Br OPh, C₄H₄N, NEt₂, C₅H₁₀N) полной конверсии удается добиться за 2 ч (таблица 15, опыты 13-18).

Катализатор на основе **42** и иода также оказался эффективным в присоединении CO₂ (56 атм, 115 °С) к бисоксирану **11**, где была получена полная конверсия за 20 ч (схема 4).

Таким образом, нами проведено тестирование серии гетероциклических аминов в сочетании с иодом в реакции получения циклических карбонатов из оксиранов и CO₂. Было найдено, что более эффективны системы, содержащие алифатические заместители, наличие свободной N-H группы благотворно сказывается на конверсии, и более эффективны системы с двумя и более атомами азота.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры оксиранов и катализаторов ЯМР ^1H , ^{11}B и ^{13}C в CDCl_3 были зарегистрированы с помощью спектрометра Bruker AV 400 (400.13 МГц, 128.38 МГц и 100.0 МГц). Спектры комбинационного рассеяния в области 80-4000 cm^{-1} были зарегистрированы с помощью лазерного рамановского спектрометра LabRam 300 Jobin–Yvon, оснащенного возбуждающей линией He-Ne лазера длиной волны 632.8 нм и мощностью 2 МВт. В работе использованы CO_2 99.99 % чистоты и оборудование фирмы НР для обращения с ним. ИК-спектры в диапазоне 400-4000 cm^{-1} регистрировали на FTIR-спектрометре Bruker Vector 70v с алмазной приставкой НПВО. 2-Метилоксиран, 2-этилоксиран 2-(фторметил)оксиран, 2-(хлорметил)оксиран, 2-(бромметил)оксиран, 2-(феноксиметил)оксиран, 2'-[4,4'-(пропан-2,2-диил)бис(4,1-фенилен)]бис(окси)бис(метилен)диоксиран являются коммерчески доступными реагентами (Sigma-Aldrich). 2-(Пентафторфенилметил)оксиран, 4-(оксиран-2-ил-метил)морфолин и 1-(оксиран-2-илметил)пиперидин были получены в соответствии с литературными методиками [17, 83–85]. Спектральные характеристики для карбонатов **10**, **12** соответствуют литературным данным [52, 66, 70, 83–90].

4.1. Синтез карборансодержащих карбонатов путём добавления CO_2 к оксиранам

Синтез оксиранов 3, 4 (общая методика)

Раствор бутиллития (0.03 моль, 15 мл, 2М) добавляли по каплям к раствору соответствующего карборана (0.027 моль) в 100 мл абсолютного диэтилового эфира в атмосфере аргона при $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Реакционную смесь перемешивали при $-10\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 мин, затем охлаждали до $-50\text{ }^\circ\text{C}$ и по каплям добавляли раствор эпихлоргидрина (0.04 моль) в 50 мл эфира. Смесь перемешивали в течение 1 ч при температуре $-50\text{ }^\circ\text{C}$, затем температуру постепенно повышали до комнатной и смесь выдерживали с обратным

холодильником в течение 3 ч. Реакционную массу охлаждали, заливали 5 %-ной HCl, отделяли эфир-гексановый слой, промывали водой, сушили над сульфатом натрия. Растворители удаляли под вакуумом, полученные соединения очищали на колонке с SiO₂ с элюирующей системой хлороформ - гексан (2:1) для соединения **3**, системой хлороформ – гексан (2:3) для соединения **4**.

Синтез 2-(гидроксиметил)-1,1-диметилпиперидиния иодида (8)

К раствору (1-метилпиперидин-2-ил)метанола (**7**) 0.6 г (4.6 ммоль) в 3 мл CH₂Cl₂ добавляли 0.29 мл (4.6 ммоль) CH₃I в 3 мл CH₂Cl₂. Реакционную смесь перемешивали в течение 25 мин с образованием белого нерастворимого продукта. Твердое вещество отфильтровывали, промывали CH₂Cl₂ (3 мл) и сушили в вакууме.

Белое твердое вещество, температура 130 °С (с разл.), выход 78 %. ЯМР ¹H (D₂O, δ): 1.40-1.59 м.д. (м, 1H), 1.59-1.67 м.д. (м, 5H), 2.96 м.д. (с, 3H), 3.15 м.д. (с, 3H), 3.24-3.44 м.д. (м, 3H), 3.85 м.д. (с, 2H). ¹³C (D₂O, δ): 19.9 м.д. (CH₂), 21.1 м.д. (CH₂), 22.8 (CH₂), 43.9 м.д. (CH₃), 54.7 м.д. (CH₃), 59.7 м.д. (CH₂N⁺), 66.6 м.д. (CH₂O), 72.4 м.д. (CH). Рассчитано для C₈H₁₈INO (%): C, 35.44; H, 6.69; N, 5.17. Найдено (%): C, 35.49; H, 6.75; N, 5.09.

Каталитические эксперименты

Соответствующий катализатор (0.18 или 0.06 ммоль) помещали в автоклав объемом 10 мл с последующим добавлением оксирана (6 ммоль). Автоклав заполняли CO₂ и нагревали в термостате. После завершения процесса автоклав охлаждали на водяной бане со льдом (15 мин), сбрасывали давление и остаток анализировали методом ЯМР-спектроскопии.

4.2. Применение аммонийных солей триэаноламина в качестве катализаторов реакции присоединения диоксида углерода к оксиранам.

Химические вещества и их характеристика

4,4'-Бис(хлорметил)-1,1'-бифенил, 1,3-дибромпропан, триэаноламин

— коммерчески доступные соединения (Sigma-Aldrich).

Приготовление катализаторов

В 10 мл автоклав из нержавеющей стали добавляли 0.6 г (4.02 ммоль) триэтанолamina, 4 мл CH_2Cl_2 и 2.01 ммоль соответствующего дигалогенида. Закрытый автоклав прогревали в течение 10 ч при 80 °С и охлаждали до комнатной температуры. В случае **13** растворитель декантировали, белые кристаллы промывали ацетоном (3 мл) и досушивали в вакууме (30 Торр) при 60 °С в течение 20 мин. В случае **14** растворитель упаривали, смолу промывали гексаном (2×4 мл) и досушивали в вакууме (30 Торр) при 60 °С в течение 20 мин.

$N^1, N^1, N^1, N^3, N^3, N^3$ -гексакис(2-гидроксиэтил)(бифенил-4,4'-диилбис(метилен)) диаммоний дихлорид (13)

Белый порошок, 78 % выход. ^1H ЯМР (D_2O , δ): 3.47 м.д. (т, $J = 4.0$ Гц, 12H, 6 CH_2O), 4.03 м.д. (т, $J = 4.0$ Гц, 12H, 6 CH_2N), 4.70 м.д. (с, 4H, 2 NCH_2Ar), 7.52 м.д. (д, $J = 8.0$ Гц, 4H, Ar), 7.67 м.д. (д, $J = 8.0$ Гц, 4H, Ar). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ): 55.08 м.д. (CH_2O), 60.63 м.д. (CH_2N), 64.63 м.д. (NCH_2Ar), 126.58 м.д. (C, Ar), 127.67 м.д. (CH, Ar), 133.75 м.д. (CH, Ar), 141.34 м.д. (C, Ar). Найдено (%): C, 56.78; H, 7.79; N, 5.03. $\text{C}_{26}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено (%): C, 56.83; H, 7.70; N, 5.10.

$N^1, N^1, N^1, N^3, N^3, N^3$ -гексакис(2-гидроксиэтил)пропан-1,3-диаммоний дибромид (14)

Вязкое масло, 72 % выход. ^1H ЯМР (CDCl_3 , δ): 2.33 м.д. (кв, $J = 8.0$ Гц, 2H, CH_2), 2.54 м.д. (т, $J = 4.0$ Гц, 12H, 6 CH_2O), 3.54 м.д. (т, $J = 4.0$ Гц, 4H, 2 CH_2N), 3.60 м.д. (т, $J = 4.0$ Гц, 12H, 6 CH_2N), 5.11 (OH). ^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ): 31.15 м.д. (CH_2), 34.80 м.д. (CH_2N), 56.93 м.д. (CH_2O), 59.35 м.д. (CH_2N). Найдено (%): C, 35.96; H, 7.32; N, 5.54. $\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_6$. Вычислено (%): C, 36.01; H, 7.25; N, 5.60.

Получение карбонатов из оксиранов

В автоклав объемом 10 мл помещали соответствующую аммонийную соль (0.01 ммоль) и добавляли 2 ммоль оксирана. В автоклав запускали CO₂ (10 атм) и нагревали до 105 °С в термостате. После реакции автоклав охлаждали до 5 °С, выпускали CO₂, к реакционной массе добавляли 1 мл CDCl₃, смесь фильтровывали через тонкий слой силикагеля от остатков катализатора, раствор анализировали ЯМР.

4.3. Амино-иодные аддукты являются простыми, но эффективными катализаторами синтеза органических карбонатов из оксиранов и CO₂

Каталитические эксперименты

Иод (0.015 или 0.03 ммоль) и соответствующий амин (0.015 или 0.03 ммоль) или предварительно отформованный аддукт NR₃-I₂ (0.015 или 0.03 ммоль) помещали в автоклав емкостью 10 мл с последующим добавлением оксирана (6 ммоль). Автоклав заполняли CO₂ (10 или 56 атм) и нагревали в термостате при температуре 60 или 90 °С в течение 20 ч. После завершения процесса автоклав охлаждали на водяной бане со льдом (15 мин), давление сбрасывали. Реакционную смесь разбавляли D-хлороформом (1 мл) и фильтровали через тонкую прокладку из силикагеля. Полученную смесь проанализировали методом ЯМР-спектроскопии. Конверсию рассчитывали путём интегрирования сопоставимых сигналов исходного оксирана и целевого продукта. В случае полного превращения в желаемый карбонат силикагелевую подложку дополнительно промывали хлороформом (2 мл), растворы объединяли, растворители удаляли в вакууме и взвешивали желаемый карбонат. Согласно данным ЯМР, чистота составила более 99 %.

4.4. Доступная каталитическая система, формируемая смешением водного аммиака и иода, в реакции присоединения CO₂ к оксиранам

Химические вещества и их характеристика

25 % Водный аммиак, Na₂SO₄, силикагель (0.06-0.2 мм, 60 Å) (Acros Organics).

Получение карбонатов 10

В автоклав объемом 10 мл помещали иод (0.06 ммоль), оксиран (6 ммоль), Na_2SO_4 или силикагель (15 мг), водный аммиак (6, 12 или 24 мкл, см. в табл. 7). В автоклав запускали CO_2 и нагревали до необходимой температуры в термостате (10 мин). После реакции автоклав охлаждали до 5 °С, выпускали CO_2 , к реакционной массе добавляли 1 мл CDCl_3 , смесь отфильтровывали через тонкий слой силикагеля от остатков катализатора, раствор анализировали ЯМР.

4.5. Смесь триэтанолamina и иода в качестве доступного и эффективного катализатора для образования органических карбонатов из оксиранов и CO_2

Химические вещества и их характеристика

Силикагель 0.06-200 мкм, 60 Å — коммерчески доступные соединения (Acros).

Аддукт триэтанолamina с иодом

Триэтаноламин 149 мг (1 ммоль) и молекулярный иод 254 мг (1 ммоль) были растворены в 5 мл метанола при перемешивании в течение 5 мин, растворитель удален в вакууме (30 Торр). Аналогично был получен комплекс на силикагеле путём добавления к метанольному раствору комплекса 806 мг носителя с последующим удалением растворителя.

Получение карбонатов 10 из оксиранов

В автоклав объемом 10 мл помещали соответствующий амин (0.06 ммоль), иод 15 мг (0.06 ммоль) или предварительно подготовленный молекулярный комплекс в чистом (0.06 ммоль) или иммобилизованном виде и добавляли 6 ммоль оксирана. В автоклав запускали CO_2 и нагревали до необходимой температуры в термостате. После реакции автоклав охлаждали до 5 °С, выпускали CO_2 , к реакционной массе добавляли 1 мл CDCl_3 , смесь

отфильтровывали через тонкий слой силикагеля от остатков катализатора, раствор анализировали ЯМР.

4.6. Смеси ди- или триаминов и иода в качестве эффективных катализаторов образования органических карбонатов из оксиранов и CO₂: действие 2,2,2-трифторэтанола

Химические вещества и их характеристика

Амины **20** и **21** — коммерчески доступные соединения (Sigma-Aldrich и Acros).

1-(оксиран-2-илметил)-1-пиррол

К 1.78 г (0.045 моль) 60 % суспензии гидрида натрия в минеральном масле было добавлено 20 мл толуола в атмосфере аргона. К полученной массе было добавлено 3 г (0.045 моль) пиррола в 5 мл толуола. Масса была перемешана в течение 10 минут и нагрета до кипения, затем охлаждена до комнатной температуры. К данной смеси было прибавлено 4.137 г (0.045 моль) эпихлоргидрина, раствор перемешан в течение часа, нагрет до кипения и дополнительно перемешан в течение 1.5 ч. К реакционной массе было добавлено 20 мл воды, органический слой отделен с помощью делительной воронки и дополнительно промыт 10 мл воды, органическая фаза высушена Na₂SO₄, растворитель упарен в вакууме. Продукт разогнан в вакууме. Бесцветное вязкое масло, T_{кип} = 100 °C (1 Торр), выход 2.0 г (36 %). ¹H ЯМР (CDCl₃, σ): 2.49-2.50 м.д. (м, 1H), 2.85 м.д. (т, J = 4 Гц, 1H), 3.25-3.29 м.д. (м, 1H), 3.99 м.д. (дд, J = 8 Гц, 16 Гц, 1H), 4.20 м.д. (дд, J = 4 Гц, 12 Гц, 1H), 6.22 м.д. (т, J = 4 Гц, 2H), 6.75 м.д. (т, J = 4 Гц, 2H). ¹³C ЯМР (CDCl₃, σ): 42.62 м.д. (CH₂), 48.66 м.д. (CH₂), 48.89 м.д. (CH), 106.25 м.д. (CH), 118.58 м.д. (CH). Вычислено для C₇H₉NO (%): C, 68.27; H, 7.37; N, 11.37. Найдено (%): C, 68.34; H, 7.45; N, 11.31.

Получение карбонатов 10 из оксиранов

В автоклав объемом 10 мл помещали соответствующий амин (0.03 ммоль), иод (0.03, 0.06 или 0.09 ммоль) и добавляли 6 ммоль оксирана и, в ряде случаев, спирт (1.2 ммоль). В автоклав запускали CO₂ и нагревали до необходимой температуры в термостате. После реакции автоклав охлаждали до 5 °С, выпускали CO₂, к реакционной массе добавляли 2 мл CDCl₃, смесь отфильтровывали через тонкий слой силикагеля от остатков катализатора, раствор анализировали с помощью ЯМР. В случае использования 2,2,2-трифторэтанола, спирт дополнительно упаривался в вакууме после определения конверсии.

4-((1H-пиррол-1-ил)метил)-1,3-диоксолан-2-он

Желтоватое вязкое масло. ¹H ЯМР (CDCl₃, σ): 4.09-4.13 м.д. (м, 1H), 4.15 м.д. (дд, *J* = 8 Гц, 16 Гц, 1H), 4.27 м.д. (дд, *J* = 4 Гц, 16 Гц, 1H), 4.49 м.д. (т, *J* = 8 Гц, 1H), 4.91-4.97 м.д. (м, 1H), 6.23 м.д. (т, *J* = 1 Гц, 2H), 6.71 м.д. (т, *J* = 1 Гц, 2H). ¹³C ЯМР (CDCl₃, σ): 50.65 м.д. (CH₂), 66.34 м.д. (CH₂), 75.69 м.д. (CH), 109.67 м.д. (CH), 121.45 м.д. (CH), 154.33 м.д. (CO). Вычислено для C₈H₉NO₃ (%): С, 57.48; Н, 5.43; N, 8.38. Найдено (%): С, 57.56; Н, 5.49; N, 8.31.

4.7. Эффективная каталитическая система, формируемая смешением 1,1,3,3-тетраметилгуанидина и иода, для реакции присоединения CO₂ к оксиранам

Химические вещества и их характеристика

1,1,3,3,-Тетраметилгуанидин (**22**) - коммерчески доступное соединение (Sigma-Aldrich и Acros Organics).

Получение карбонатов 10

В автоклав объемом 10 мл помещали **22** (0.06 ммоль), иод или бром (0.06 ммоль) и добавляли 6 ммоль оксирана. В автоклав запускали CO₂ до необходимого давления при комнатной температуре и далее нагревали в термостате. После реакции автоклав охлаждали до 5 °С, выпускали CO₂, к

реакционной массе добавляли 2 мл CDCl_3 , смесь отфильтровывали через тонкий слой силикагеля от остатков катализатора, раствор анализировали ЯМР.

4.8. Присоединение диоксида углерода к оксиранам при катализе смесями α -аминокислот и иода

Химические вещества и их характеристика

α -Аминокислоты коммерчески доступные соединения (Sigma-Aldrich).

Аддукт пролина 34 с иодом.

Пролин 115 мг (1 ммоль) и молекулярный иод 254 мг (1 ммоль) были растворены в 5 мл метанола при перемешивании в течение 5 мин, растворитель удален в вакууме (30 Торр).

^1H ЯМР (D_6 -ДМСО, δ): 1.76-2.04 м.д. (м, 3H), 2.13-2.32 м.д. (м, 1H), 3.06-3.34 м.д. (м, 2H), 4.24 м.д. (т, $J = 8.0$ Гц, 1H), 5.42 м.д. (уш. с., 1H), 9.09 м.д. (уш. с., 1H). ^{13}C ЯМР (D_6 -ДМСО, δ): 23.64 м.д. (CH_2), 28.31 м.д. (CH_2), 45.69 м.д. (CH_2), 59.30 м.д. (CH), 170.6 м.д. (CO).

Получение карбонатов из оксиранов

В автоклав объемом 10 мл помещали соответствующую аминокислоту (0.06 ммоль), иод 15 мг (0.06 ммоль) и добавляли 6 ммоль оксирана. В автоклав запускали CO_2 и нагревали до необходимой температуры в термостате. После реакции автоклав охлаждали до 5 °С, выпускали CO_2 , к реакционной массе добавляли 1 мл CDCl_3 , смесь отфильтровывали через тонкий слой силикагеля от остатков катализатора, раствор анализировали ЯМР. Конверсию определяли путём интегрирования сопоставимых сигналов исходного оксирана и продукта реакции. В случае полного превращения оксирана в желаемый карбонат слой силикагеля дополнительно промывали хлороформом (2 мл), растворы объединяли, растворитель удаляли в вакууме, карбонат взвешивали.

4.9. Смесь меламина и иода как эффективный катализатор формирования карбонатов исходя из оксиранов и CO₂

Химические вещества и их характеристика

Меламин **35** — коммерчески доступное соединение (Sigma-Aldrich).

Получение карбонатов 10

В автоклав объемом 10 мл помещали меламин (0.06 ммоль), иод (0.06, 0.09 или 0.12 ммоль) и добавляли 6 ммоль оксирана. В автоклав запускали CO₂ и нагревали до необходимой температуры в термостате. После реакции автоклав охлаждали до 5 °С, выпускали CO₂, к реакционной массе добавляли 1 мл CDCl₃, смесь отфильтровывали через тонкий слой силикагеля от остатков катализатора, раствор анализировали ЯМР.

4.10. Смеси гетероциклов и иода в качестве катализаторов образования органических карбонатов из оксиранов и CO₂

Химические вещества и их характеристика

Гетероциклы **36-43** — коммерчески доступные соединения.

Получение карбонатов 10 из оксиранов

В автоклав объемом 10 мл помещали соответствующий гетероцикл (0.06 ммоль), иод (0.06 ммоль) и добавляли 6 ммоль оксирана. В автоклав запускали CO₂ при комнатной температуре и нагревали до необходимой температуры в термостате. После реакции автоклав охлаждали до 5 °С, выпускали CO₂, к реакционной массе добавляли 2 мл CDCl₃, смесь отфильтровывали через тонкий слой силикагеля от остатков катализатора, раствор анализировали ЯМР.

5. 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 CO_2 к оксиранам с выходом на циклические органические карбонаты.
- Новые гидроксилсодержащие аммонийные соли показали высокую эффективность в реакции присоединения CO_2 к оксиранам, включая карборансодержащие. Найдено, что добавление к ним молекулярного иода может положительно влиять на каталитическую активность данных солей в реакции присоединения CO_2 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.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Можно предложить применение полученных в работе катализаторов на оксирановых производных природных терпеноидов, а также фосфор- и кремнийсодержащие оксираны с выходом на огнезащитные покрытия. Стоит отметить высокую активность производных пролина в процессах органокатализа, применение аддукта иода и пролина может оказаться уместным в данных процессах [91]. Кроме того, взаимодействие

аминокислоты и иода может быть рассмотрено как постановка очень доступной защиты на аминогруппу для последующей модификации уже свободной карбоксильной группы в аминокислотах.

6. СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van Itterbeek A., De Clippeleir K. Measurements on the dielectric constant of carbon dioxide as a function of pressure and temperature // *Physica*. — 1947. — Vol. 13. — No. 8. — P. 459-464.
2. Beckman E.J. Supercritical and near-critical CO₂ in green chemical synthesis and processing // *The Journal of Supercritical Fluids*. — 2004. — Vol. 28. — No. 2-3. — P. 121-191.
3. Calabrese C., Giacalone F., Aprile C. Hybrid Catalysts for CO₂ Conversion into Cyclic Carbonates // *Catalysts*. — 2019. — Vol. 9. — No. 4. — P. 325.
4. Kamphuis A.J., Picchioni F., Pescarmona P.P. CO₂ - fixation into cyclic and polymeric carbonates: principles and applications // *Green Chemistry*. — 2019. — Vol. 21. — No. 3. — P. 406-448.
5. Guo L., Lamb K.J., North M. Recent developments in organocatalysed transformations of epoxides and carbon dioxide into cyclic carbonates // *Green Chemistry*. — 2021. — Vol. 23. — No. 1. — P. 77-118.
6. Fan Y., Tiffner M., Schörghener J., Robiette R., Waser M., Kass S.R. Synthesis of Cyclic Organic Carbonates Using Atmospheric Pressure CO₂ and Charge-Containing Thiourea Catalysts // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2018. — Vol. 83. — No. 17. — P. 9991-10000.
7. Weidlich T., Kamenická B. Utilization of CO₂-Available Organocatalysts for Reactions with Industrially Important Epoxides // *Catalysts*. — 2022. — Vol. 12. — No. 3. — P. 298.
8. Lyubimov S.E., Zvinchuk A.A., Chowdhury B. Iodine as an efficient and available activator of sodium and potassium halides in carbon dioxide addition to epoxides // *Russian Chemical Bulletin*. — 2021. — Vol. 70. — No. 7. — P. 1324-1327.
9. Kuznetsov N.Yu., Beletskaya I.P. Application of CO₂ as a C₁-Synthon in Organic Chemistry: II. Catalytic Synthesis of Cyclic Carbonates (Carbamates) from CO₂ and Epoxides (Aziridines) // *Russian Journal of Organic Chemistry*. — 2023.

— Vol. 59. — No. 8. — P. 1261-1297.

10. 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.

11. Wang J.-Q., Dong K., Cheng W.-G., Sun J., Zhang S.-J. Insights into quaternary ammonium salts-catalyzed fixation carbon dioxide with epoxides. — 2012. — T. 2. — C. 1480-1484.

12. Peng J., Deng Y. Cycloaddition of carbon dioxide to propylene oxide catalyzed by ionic liquids // *New Journal of Chemistry*. — 2001. — T. 25. — № 4. — C. 639-641.

13. Park D.-W., Mun N.-Y., Kim K.-H., Kim I., Park S.-W. Addition of carbon dioxide to allyl glycidyl ether using ionic liquids catalysts // *Catalysis Today*. — 2006. — Vol. 115. — No. 1-4. — P. 130-133.

14. Anthofer M.H., Wilhelm M.E., Cokoja M., Markovits I.I.E., Pöthig A., Mink J., Herrmann W.A., Kühn F.E. Cycloaddition of CO₂ and epoxides catalyzed by imidazolium bromides under mild conditions: influence of the cation on catalyst activity // *Catalysis Science & Technology*. — 2014. — Vol. 4. — No. 6. — P. 1749.

15. Li C., Liu F., Zhao T., Gu J., Chen P., Chen T. Highly efficient CO₂ fixation into cyclic carbonate by hydroxyl-functionalized protic ionic liquids at atmospheric pressure // *Molecular Catalysis*. — 2021. — Vol. 511. — P. 111756.

16. Wang J.-Q., Kong D.-L., Chen J.-Y., Cai F., He L.-N. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide over silica-supported quaternary ammonium salts under supercritical conditions // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. — 2006. — Vol. 249. — No. 1-2. — P. 143-148.

17. Lyubimov S.E., Sokolovskaya M.V., Chowdhury B., Arzumanyan A.V., Tukhvatshin R.S., Ibragimova L.F., Tyutyunov A.A., Davankov V.A., Muzafarov A.M. Silica gel modified with tetraalkylammonium halides as an available and efficient catalyst for the synthesis of cyclic organic carbonates from epoxides and CO₂ // *Russian Chemical Bulletin*. — 2019. — Vol. 68. — No. 10. — P. 1866-1868.

18. Любимов С.Е., Звинчук А.А., Даванков В.А., Чоудхури Б., Арзуманян А.В., Музафаров А.М. Применение диаммонийной соли в синтезе органических карбонатов из эпоксидов и CO₂: содействующий эффект подложки // Изв. АН. Сер. хим. — 2020. — Т. 69. — № 6. — С. 1076-1079.

19. Bezerra W.D.A., Milani J.L.S., Franco C.H.D.J., Martins F.T., De Fátima Â., Da Mata Á.F.A., Das Chagas R.P. Bis-benzimidazolium salts as bifunctional organocatalysts for the cycloaddition of CO₂ with epoxides // *Molecular Catalysis*. — 2022. — Vol. 530. — P. 112632.

20. Wong W., Chan P., Zhou Z., Lee K., Cheung K., Wong K. A Robust Ionic Liquid as Reaction Medium and Efficient Organocatalyst for Carbon Dioxide Fixation // *ChemSusChem*. — 2008. — Vol. 1. — No. 1-2. — P. 67-70.

21. Ndayambaje J.D., Shabbir I., Zhao Q., Dong L., Su Q., Cheng W. Controlling dual-positively charged pyrazolium ionic liquids for efficient catalytic conversion of CO₂ into carbonates under mild conditions // *Catalysis Science & Technology*. — 2024. — Vol. 14. — No. 2. — P. 293-305.

22. Liu M., Zhao P., Gu Y., Ping R., Gao J., Liu F. Squaramide functionalized ionic liquids with well-designed structures: Highly-active and recyclable catalyst platform for promoting cycloaddition of CO₂ to epoxides // *Journal of CO₂ Utilization*. — 2020. — Vol. 37. — P. 39-44.

23. Xu J., Xian A., Li Z., Liu J., Zhang Z., Yan R., Gao L., Liu B., Zhao L., Guo K. A Strained Ion Pair Permits Carbon Dioxide Fixation at Atmospheric Pressure by C–H H-Bonding Organocatalysis // *The Journal of Organic Chemistry*. — 2021. — Vol. 86. — No. 4. — P. 3422-3432.

24. Chen J., Chiarioni G., W. Euverink G.-J., P. Pescarmonaa P. Dyes as efficient and reusable organocatalysts for the synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂ // *Green Chem*. — 2023. — Т. 25. — № 23. — С. 9744-9759.

25. Yang Z., He L., Miao C., Chanfreau S. Lewis Basic Ionic Liquids-Catalyzed Conversion of Carbon Dioxide to Cyclic Carbonates // *Advanced Synthesis & Catalysis*. — 2010. — Vol. 352. — No. 13. — P. 2233-2240.

26. Wei-Li D., Bi J., Sheng-Lian L., Xu-Biao L., Xin-Man T., Chak-Tong A.

Novel functionalized guanidinium ionic liquids: Efficient acid–base bifunctional catalysts for CO₂ fixation with epoxides // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. — 2013. — Vol. 378. — P. 326-332.

27. Sun J., Zhang S., Cheng W., Ren J. Hydroxyl-functionalized ionic liquid: a novel efficient catalyst for chemical fixation of CO₂ to cyclic carbonate // *Tetrahedron Lett.* — 2008. — T. 49. — № 22. — C. 3588-3591.

28. Lyubimov S.E., Zvinchuk A.A., Chowdhury B., Davankov V.A. Hydroxy-containing ionic liquids as catalysts in the synthesis of organic carbonates from epoxides and CO₂ // *Russian Chemical Bulletin*. — 2020. — Vol. 69. — No. 8. — P. 1598-1600.

29. Wang J.-Q., Cheng W.-G., Sun J., Shi T.-Y., Zhang X.-P., Zhang S.-J. Efficient fixation of CO₂ into organic carbonates catalyzed by 2-hydroxymethyl-functionalized ionic liquids // *RSC Advances*. — 2014. — Vol. 4. — No. 5. — P. 2360-2367.

30. Xu M., Zhao G., Ullah L., Liu H., Hu Q., Jia L., Liu Y., Liu Z., Liu H. Fast and sustainable CO₂ conversion to propylene carbonate using fluoroalcohol-based bifunctional ionic liquids: Insights from experiments and theoretical simulations // *Journal of CO₂ Utilization*. — 2024. — Vol. 82. — P. 102739.

31. Han L., Choi S.-J., Park M.-S., Lee S.-M., Kim Y.-J., Kim M.-I., Liu B., Park D.-W. Carboxylic acid functionalized imidazolium-based ionic liquids: efficient catalysts for cycloaddition of CO₂ and epoxides // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. — 2012. — Vol. 106. — No. 1. — P. 25-35.

32. Anthofer M.H., Wilhelm M.E., Cokoja M., Drees M., Herrmann W.A., Kühn F.E. Hydroxy-Functionalized Imidazolium Bromides as Catalysts for the Cycloaddition of CO₂ and Epoxides to Cyclic Carbonates // *ChemCatChem*. — 2015. — Vol. 7. — No. 1. — P. 94-98.

33. Whiteoak C.J., Nova A., Maseras F., Kleij A.W. Merging Sustainability with Organocatalysis in the Formation of Organic Carbonates by Using CO₂ as a Feedstock // *ChemSusChem*. — 2012. — Vol. 5. — No. 10. — P. 2032-2038.

34. Büttner H., Lau K., Spannenberg A., Werner T. Bifunctional One-

Component Catalysts for the Addition of Carbon Dioxide to Epoxides // *ChemCatChem*. — 2015. — Vol. 7. — No. 3. — P. 459-467.

35. Zhou Y., Hu S., Ma X., Liang S., Jiang T., Han B. Synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides over betaine-based catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. — 2008. — Vol. 284. — No. 1-2. — P. 52-57.

36. Amaral A.J.R., Coelho J.F.J., Serra A.C. Synthesis of bifunctional cyclic carbonates from CO₂ catalysed by choline-based systems // *Tetrahedron Letters*. — 2013. — Vol. 54. — No. 40. — P. 5518-5522.

37. Tharun J., Mathai G., Roshan R., Kathalikkattil A.C., Bomi K., Park D.-W. Simple and efficient synthesis of cyclic carbonates using quaternized glycine as a green catalyst // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2013. — Vol. 15. — No. 23. — P. 9029.

38. Sun J., Han L., Cheng W., Wang J., Zhang X., Zhang S. Efficient Acid-Base Bifunctional Catalysts for the Fixation of CO₂ with Epoxides under Metal- and Solvent-Free Conditions // *ChemSusChem*. — 2011. — Vol. 4. — No. 4. — P. 502-507.

39. Xiao L.-F., Lv D.-W., Su D., Wu W., Li H.-F. Influence of acidic strength on the catalytic activity of Brønsted acidic ionic liquids on synthesizing cyclic carbonate from carbon dioxide and epoxide // *Journal of Cleaner Production*. — 2014. — Vol. 67. — P. 285-290.

40. Roshan K.R., Jose T., Kim D., Cherian K.A., Park D.W. Microwave-assisted one pot-synthesis of amino acid ionic liquids in water: simple catalysts for styrene carbonate synthesis under atmospheric pressure of CO₂ // *Catal. Sci. Technol.* — 2014. — Vol. 4. — No. 4. — P. 963-970.

41. Emilia O Z., Christian A M., Mark W Lee J. The Use of Carboranes in Cancer Drug Development // *International Journal of Cancer and Clinical Research*. — 2019. — T. 6. — № 2.

42. Núñez R., Tarrés M., Ferrer-Ugalde A., De Biani F.F., Teixidor F. Electrochemistry and Photoluminescence of Icosahedral Carboranes, Boranes, Metallocarboranes, and Their Derivatives // *Chemical Reviews*. — 2016. —

Vol. 116. — No. 23. — P. 14307-14378.

43. Papetti S., Schaeffer B.B., Gray A.P., Heying T.L. A new series of organoboranes. VII. The preparation of poly- *m* -carboranylenesiloxanes // Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry. — 1966. — Vol. 4. — No. 6. — P. 1623-1636.

44. Wen X., Cao K., Wu J., Zhang C., Li X., Jiang L., Yang J. Free Radical Polymerization of *o*-Carborane Functionalized Styrene: Effect of Substitution Position at Carbon and Boron // ChemistrySelect. — 2021. — Vol. 6. — No. 18. — P. 4491-4494.

45. Cheng S., Weng Z., Wang X., Pan Y., Jian X., Wang J. Oxidative protection of carbon fibers with carborane-containing polymer // Corrosion Science. — 2017. — Vol. 127. — P. 59-69.

46. Qi S., Wang H., Han G., Yang Z., Zhang X.A., Jiang S., Lu Y. Synthesis, characterization, and curing behavior of carborane-containing benzoxazine resins with excellent thermal and thermo-oxidative stability // Journal of Applied Polymer Science. — 2016. — Vol. 133. — No. 23. — P. app.43488.

47. Son D.Y., Keller T.M. Oxidatively stable carborane-siloxane-diacetylene copolymers // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. — 1995. — Vol. 33. — No. 17. — P. 2969-2972.

48. Pitto-Barry A. Polymers and boron neutron capture therapy (BNCT): a potent combination // Polymer Chemistry. — 2021. — Vol. 12. — No. 14. — P. 2035-2044.

49. Alberti D., Michelotti A., Lanfranco A., Protti N., Altieri S., Deagostino A., Geninatti Crich S. In vitro and in vivo BNCT investigations using a carborane containing sulfonamide targeting CAIX epitopes on malignant pleural mesothelioma and breast cancer cells // Scientific Reports. — 2020. — Vol. 10. — No. 1. — P. 19274.

50. Stockmann P., Gozzi M., Kuhnert R., Sárosi M.B., Hey-Hawkins E. Hey-Hawkins, New keys for old locks: carborane-containing drugs as platforms for mechanism-based therapies // Chem. Soc. Rev. — 2019. — T. 48. — № 13. —

C. 3497-3512.

51. Williamson A.G., Catherall N.F. Mutual solubilities of propylene carbonate and water // *Journal of Chemical & Engineering Data*. — 1971. — Vol. 16. — No. 3. — P. 335-336.

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

53. Sukumaran Nair A., Cherian S., Balachandran N., Panicker U.G., Kalamblayil Sankaranarayanan S.K. Hybrid Poly(hydroxy urethane)s: Folded-Sheet Morphology and Thermoreversible Adhesion // *ACS Omega*. — 2019. — Vol. 4. — No. 8. — P. 13042-13051.

54. Nanclares J., Petrović Z.S., Javni I., Ionescu M., Jaramillo F. Segmented polyurethane elastomers by nonisocyanate route // *Journal of Applied Polymer Science*. — 2015. — Vol. 132. — No. 36. — P. app.42492.

55. Lyubimov S.E., Cherkasova P.V., Chowdhury B. The use of triethanolamine ammonium salts as catalysts for the addition of carbon dioxide to epoxides // *Russian Chemical Bulletin*. — 2022. — Vol. 71. — No. 2. — P. 404-407.

56. Bist H.D., Person W.B. Spectroscopic studies of the triethylamine-iodine system in n-heptane and in p-dioxane // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1969. — Vol. 73. — No. 3. — P. 482-489.

57. Boule P. Dielectric measurements on triethylamine-iodine complex // *Journal of the American Chemical Society*. — 1968. — Vol. 90. — No. 2. — P. 517-518.

58. Kobinata S., Nagakura S. Dipole Moments of Charge-Transfer Complexes between Iodine and Some Aliphatic Amines // *Journal of the American Chemical Society*. — 1966. — Vol. 88. — No. 17. — P. 3905-3909.

59. Mulliken R.S. Charge-transfer band of the pyridine-iodine complex //

Journal of the American Chemical Society. — 1969. — Vol. 91. — No. 5. — P. 1237-1237.

60. Tsubomura H., Nagakura S. Dipole Moment of the Molecular Complex between Triethylamine and Iodine // The Journal of Chemical Physics. — 1957. — Vol. 27. — No. 3. — P. 819-820.

61. Reid C., Mulliken R.S. Molecular Compounds and Their Spectra. IV. The Pyridine-Iodine System¹ // Journal of the American Chemical Society. — 1954. — Vol. 76. — No. 15. — P. 3869-3874.

62. Sabin J.R. A theoretical study of the bis(pyridine)iodine(I) cation // Journal of Molecular Structure. — 1971. — Vol. 7. — No. 3-4. — P. 407-419.

63. Aronson S., Wilensky S.B., Yeh T.-I., Degraff D., Wieder G.M. Ionic dissociation in pyridine–iodine solutions // Canadian Journal of Chemistry. — 1986. — Vol. 64. — No. 10. — P. 2060-2063.

64. Tuikka M., Haukka M. Crystal structure of the pyridine–diiodine (1/1) adduct // Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications. — 2015. — T. 71. — № 7. — C. o463-o463.

65. Karlsen E.M., Spanget-Larsen J. FTIR investigation of the reaction between pyridine and iodine in a polyethylene host. Formation of N-iodopyridinium polyiodide // Chemical Physics Letters. — 2009. — Vol. 473. — No. 4-6. — P. 227-232.

66. 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 // Catalysis Surveys from Asia. — 2021. — Vol. 25. — No. 4. — P. 419-423.

67. Comins J.D., Nguyen T.P., Pariselle M.-A., Lefrant S., Allen A.M.T. Identification of I₃⁻ and I₅⁻ clusters in irradiated ki by X-ray photoelectron, Raman and optical absorption spectroscopies // Radiation Effects and Defects in Solids. — 1995. — Vol. 134. — No. 1-4. — P. 437-441.

68. Nour E.M., Chen L.H., Laane J. Far-infrared and Raman spectroscopic

studies of polyiodides // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1986. — Vol. 90. — No. 13. — P. 2841-2846.

69. Kiefer W., Bernstein H.J. Resonance Raman spectroscopic study on iodine in various organic solvents: Spectroscopic constants and halfband widths of the I₂ vibration // *Journal of Raman Spectroscopy*. — 1973. — Vol. 1. — No. 5. — P. 417-431.

70. Hwang J.-Z., Wang S.-C., Chen P.-C., Huang C.-Y., Yeh J.-T., Chen K.-N. A new UV-curable PU resin obtained through a nonisocyanate process and used as a hydrophilic textile treatment // *Journal of Polymer Research*. — 2012. — Vol. 19. — No. 8. — P. 9900.

71. McAlpine R.K. The Reaction of Dilute Iodine and Ammonia Solutions // *Journal of the American Chemical Society*. — 1952. — Vol. 74. — No. 3. — P. 725-727.

72. Watt G.W., Foerster D.R. Reactions of iodine in liquid ammonia // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. — 1960. — Vol. 13. — No. 3-4. — P. 313-317.

73. Lyubimov S.E., Cherkasova P.V. An accessible catalytic system generated by mixing aqueous ammonia and iodine in CO₂ addition to oxiranes // *Russian Chemical Bulletin*. — 2023. — Vol. 72. — No. 5. — P. 1259-1261.

74. 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. — T. 5.

75. 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. — T. 5.

76. Shuklov I., Dubrovina N., Börner A. Fluorinated Alcohols as Solvents, Cosolvents and Additives in Homogeneous Catalysis // *Synthesis*. — 2007. — Vol. 2007. — No. 19. — P. 2925-2943.

77. Lyubimov S.E., Cherkasova P.V. 1,1,3,3-Tetramethylguanidine-iodine system as an efficient catalyst for CO₂ addition to oxiranes // Russian Chemical Bulletin. — 2023. — Vol. 72. — No. 8. — P. 1933-1935.

78. Lyubimov S.E., Cherkasova P.V., Aysin R.R., Chowdhury B. Addition of carbon dioxide to epoxides catalyzed by the mixtures of α -amino acids and iodine // Russian Chemical Bulletin. — 2022. — Vol. 71. — No. 2. — P. 408-411.

79. Krupadam R.J., Rayalu S.S. Melamine-based resins and their carbons for CO₂ capture: a review // Emergent Materials. — 2021. — Vol. 4. — No. 2. — P. 545-563.

80. Bui T.Q., Konwar L.J., Samikannu A., Nikjoo D., Mikkola J.-P. Mesoporous Melamine-Formaldehyde Resins as Efficient Heterogeneous Catalysts for Continuous Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and Gaseous CO₂ // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. — 2020. — Vol. 8. — No. 34. — P. 12852-12869.

81. Lyubimov S.E., Cherkasova P.V., Aysin R.R. A mixture of melamine and iodine as an effective catalyst for the formation of propylene and butylene carbonate from epoxides and CO₂ // Russian Chemical Bulletin. — 2022. — Vol. 71. — No. 3. — P. 577-579.

82. Lyubimov S.E., Cherkasova P.V. Mixtures of Heterocycles and Iodine as the Catalysts for the Formation of Organic Carbonates from Epoxides and CO₂ // INEOS OPEN. — 2023.

83. Zhou H., Wang G.-X., Zhang W.-Z., Lu X.-B. CO₂ Adducts of Phosphorus Ylides: Highly Active Organocatalysts for Carbon Dioxide Transformation // ACS Catalysis. — 2015. — Vol. 5. — No. 11. — P. 6773-6779.

84. Carvalho P.A., Comerford J.W., Lamb K.J., North M., Reiss P.S. Influence of Mesoporous Silica Properties on Cyclic Carbonate Synthesis Catalysed by Supported Aluminium(Salen) Complexes // Advanced Synthesis & Catalysis. — 2019. — Vol. 361. — No. 2. — P. 345-354.

85. Tsuda T., Kondo K., Tomioka T., Takahashi Y., Matsumoto H., Kuwabata S., Hussey C.L. Design, Synthesis, and Electrochemistry of Room-Temperature

Ionic Liquids Functionalized with Propylene Carbonate // *Angewandte Chemie International Edition*. — 2011. — Vol. 50. — No. 6. — P. 1310-1313.

86. Kozak J.A., Wu J., Su X., Simeon F., Hatton T.A., Jamison T.F. Bromine-Catalyzed Conversion of CO₂ and Epoxides to Cyclic Carbonates under Continuous Flow Conditions // *Journal of the American Chemical Society*. — 2013. — Vol. 135. — No. 49. — P. 18497-18501.

87. Chang H., Li Q., Cui X., Wang H., Qiao C., Bu Z., Lin T. Polyvinyl alcohol-potassium iodide: An efficient binary catalyst for cycloaddition of epoxides with CO₂ // *Molecular Catalysis*. — 2018. — Vol. 449. — P. 25-30.

88. Chen H., Zhang Z., Hu T., Zhang X. Nanochannel {InZn}-Organic Framework with a High Catalytic Performance on CO₂ Chemical Fixation and Deacetalization-Knoevenagel Condensation // *Inorganic Chemistry*. — 2021. — Vol. 60. — No. 21. — P. 16429-16438.

89. Chen F., Dong T., Xu T., Li X., Hu C. Direct synthesis of cyclic carbonates from olefins and CO₂ catalyzed by a MoO₂(acac)₂-quaternary ammonium salt system // *Green Chemistry*. — 2011. — Vol. 13. — No. 9. — P. 2518.

90. Legros V., Taing G., Buisson P., Schuler M., Bostyn S., Rousseau J., Sinturel C., Tatibouët A. Activated Glycerol Carbonates, Versatile Reagents with Aliphatic Amines: Formation and Reactivity of Glycidyl Carbamates and Trialkylamines // *European Journal of Organic Chemistry*. — 2017. — Vol. 2017. — No. 34. — P. 5032-5043.

91. Vachan B.S., Karuppasamy M., Vinoth P., Vivek Kumar S., Perumal S., Sridharan V., Menéndez J.C. Proline and its Derivatives as Organocatalysts for Multi-Component Reactions in Aqueous Media: Synergic Pathways to the Green Synthesis of Heterocycles // *Advanced Synthesis & Catalysis*. — 2020. — Vol. 362. — No. 1. — P. 87-110.