

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации 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.

**Официальные**

**Аверин Алексей Дмитриевич**

**оппоненты:**

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры органической химии химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

**Васильев Андрей Александрович**

доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории тонкого органического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»

Защита диссертации состоится «24» октября 2024 в 11 часов на заседании диссертационного совета 24.1.161.01 по присуждению ученой степени кандидата химических наук при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН по адресу: 119334, г. Москва, ул. Вавилова, 28, стр. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, адрес сайта <http://ineos.ac.ru/>.

Автореферат разослан « » августа 2024 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.161.01

кандидат химических наук



Ольшевская В.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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  $\text{CO}_2$  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. Поэтому исследования по разработке эффективных каталитических систем для преодоления больших энергетических барьеров, связанных с реакционными возможностями  $\text{CO}_2$ , представляют актуальную задачу. Одной из популярных групп химических веществ, которые можно получить из  $\text{CO}_2$ , 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  $\text{CO}_2$  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.

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  $\text{CO}_2$  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 путем

взаимодействия  $\text{CO}_2$  с соответствующими замещенными 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 путем 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  $\alpha$ -аминокислотами были получены доступные катализаторы для реакции присоединения  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  к оксиранам с выходом на циклические органические карбонаты. Найдена новая группа доступных и эффективных катализаторов для реакции присоединения  $\text{CO}_2$  к оксиранам, формируемых путем смешения молекулярного иода с первичными, вторичными и третичными аминами,  $\alpha$ -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<sub>2</sub> 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.

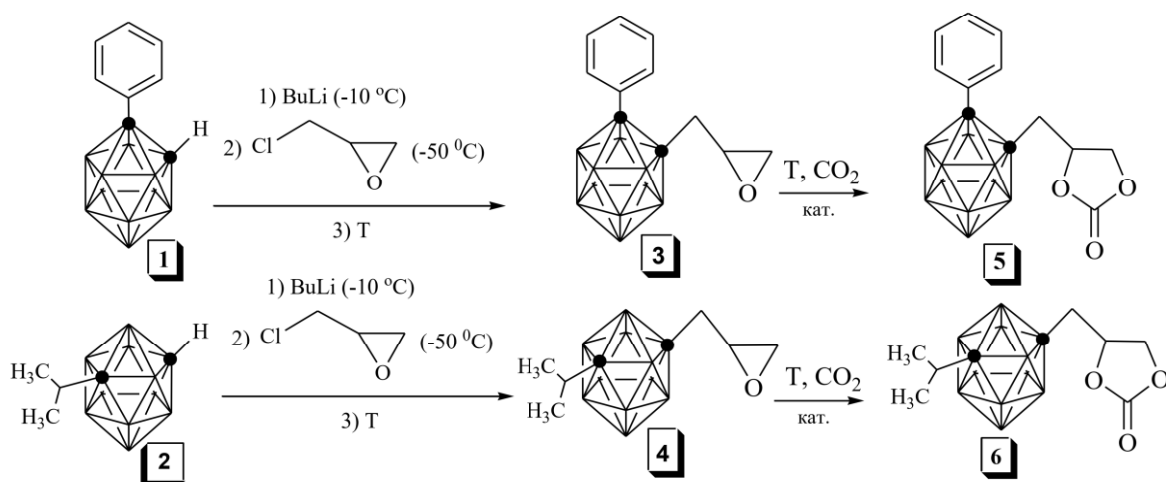
**Научные публикации и апробация работы.** По материалам диссертации опубликовано 10 статей в научных изданиях, рекомендованных ВАК (7 журналов, входящих в базу Web of Science, 3 – в журналах, включенных в РИНЦ). Апробация работы осуществлена на 2 научных конференциях.

**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.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

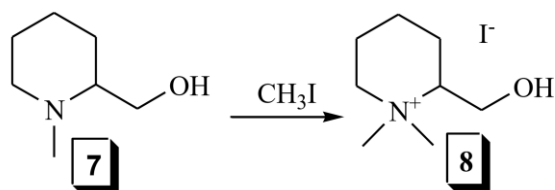
### **3.1. Получение карборансодержащих карбонатов путем добавления CO<sub>2</sub> к оксиранам с применением аммонийных катализаторов**

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



**Схема 1.** Синтез карборановых оксиранов и карбонатов.

Первоначально было исследовано образование карбонатов из карбораноксиранов с использованием галогенидов тетрабутиламмония (3 мол. %) в качестве катализаторов в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Наилучший результат (таблица 1, опыты 1-3) при 56 атм  $\text{CO}_2$  был получен с использованием  $\text{Bu}_4\text{NI}$ . Проведение реакции без растворителя привело к полному превращению в случае  $\text{Bu}_4\text{NI}$ , катализатор с хлорид ионом предоставил только следы продукта, а  $\text{Bu}_4\text{NBr}$  продемонстрировал промежуточный результат (таблица 1, опыты 4-6). Использование более низкого давления  $\text{CO}_2$  (10 атм) в случае  $\text{Bu}_4\text{NI}$  привело к значительному снижению конверсии (таблица 1, опыт 7). В случае оксирана **4**, содержащего электронодонорный *изо*-пропильный заместитель, полное превращение было получено с использованием всех галогенидов тетрабутиламмония (таблица 1, опыты 8-10). Мы также синтезировали иодид **8** взаимодействием  $\text{CH}_3\text{I}$  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).

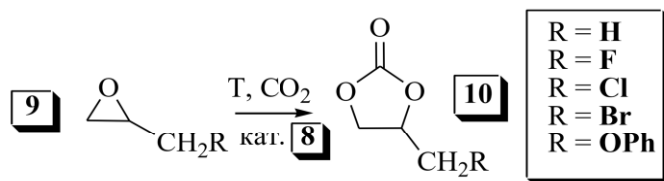
**Таблица 1.** Взаимодействие CO<sub>2</sub> с карбораноксиранами **3**, **4** (20 ч, 100 °С).

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

<sup>a</sup> 3 мол. %;

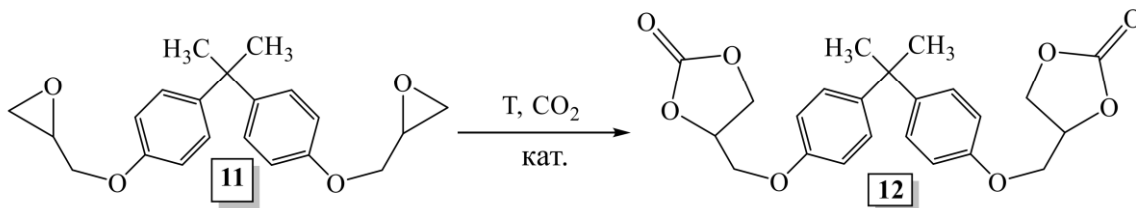
<sup>b</sup> 1 мол. %.

Катализатор **8** был также протестирован в реакции CO<sub>2</sub> (10 атм) с серией оксиранов за 4 ч (схема 3). Оксираны, содержащие электроноакцепторные заместители (R = F, Cl, Br, OPh), предоставили соответствующие карбонаты **10** с полной конверсией. Реакция с окисью пропилена **9** (R = H) при 100 °С привела к хорошей, но неполной конверсии. Повышение температуры реакции до 110 °С позволило достичь полной конверсии.



**Схема 3.** Соединение оксиранов **9** с CO<sub>2</sub>.

Гидроксилсодержащий катализатор также оказался эффективным в реакции бисоксирана **11** (схема 4) с CO<sub>2</sub> (10 атм, 100 °С, 8 ч – 100 % конверсия).



**Схема 4.** Получение бискарбоната **12**.

### 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 5).

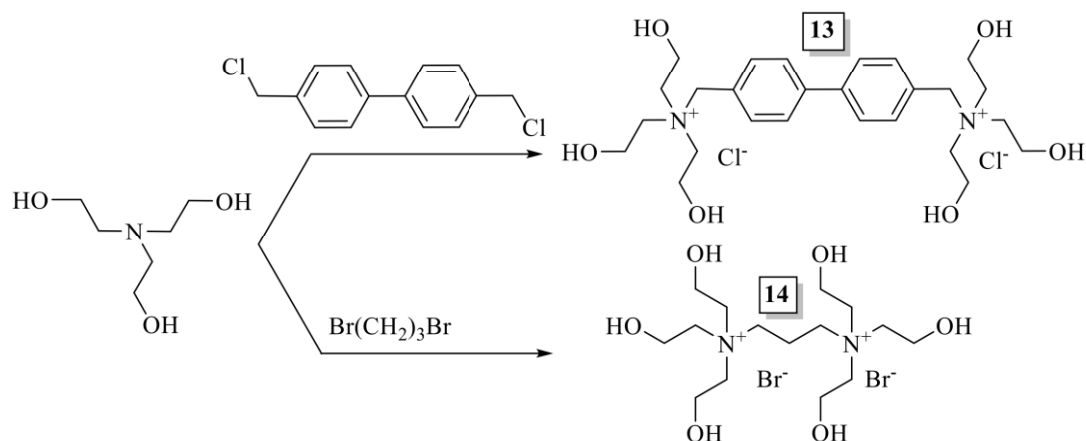


Схема 5. Получение аммонийных солей **13** и **14**.

Первичное тестирование солей **13** и **14** было проведено в реакции присоединения  $\text{CO}_2$  (10 атм) к окиси пропилена **9** ( $\text{R} = \text{H}$ , схема 6, 105 °С, 4 ч, 0.5 мол. % катализатора). В случае бисфенольного производного **13** конверсия составила 37 % (таблица 2, опыт 1).

Таблица 2. Присоединение  $\text{CO}_2$  к окиси пропилена (10 атм  $\text{CO}_2$ , 105 °С, 4 ч).

Опыт	Катализатор	Добавка, $\text{I}_2$ , мол. %	Конверсия, %
1	<b>13</b>	-	37
2	<b>13</b>	0.5	68
3	<b>13</b>	1	83
4	<b>14</b>	-	63
5	<b>14</b>	0.5	100

В целях потенциальной оптимизации результатов к данной каталитической системе был добавлен молекулярный иод (0.5 мол. %). При этом конверсия возросла до 68 % (таблица 2, опыт 2). Увеличение количества иода до 1 мол. % привело к получению уже 83 % конверсии. Диаммонийная алифатическая соль **14** предоставила 63 % конверсии без добавления иода, с 0.5 мол. % данного галогена была получена уже полная конверсия (таблица 2, 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<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup> ионами.

Проверку данной методики мы проверили на субстратах **9** (R = F, Cl, Br, OPh) (схема 6).

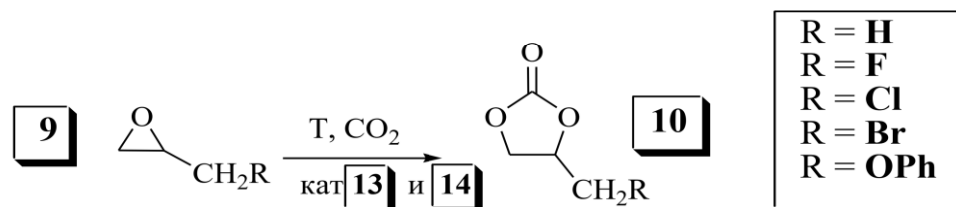


Схема 6. Получение карбонатов **10**.

Таблица 3. Присоединение CO<sub>2</sub> к оксиранам **9** (10 атм CO<sub>2</sub>, 105 °С, 4 ч).

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

<sup>a</sup> 5 ч

При использовании дифенильного производного **13** в качестве катализатора и фторсодержащего субстрата **9** (R = F) конверсия без иода составила 37 %, а с его добавлением – 100 % (таблица 3, опыты 1 и 2). Та же тенденция подтвердилась и в случае хлор- и бромсодержащих оксиранов **9** (R = Cl) и **9** (R = OPh) (таблица 3, опыты 3-6). Привлечение в качестве субстрата оксирана **9** (R = OPh) показало, что в данном случае конверсия значительно меньше, чем на субстратах **9** (R = F, Cl, Br), но положительный эффект добавки иода сохраняется (таблица 3, опыты 7 и 8). Применение в качестве катализатора

диаммонийной соли **14** показало, что полной конверсии в случае фторсодержащего субстрата **9** ( $R = F$ ) можно добиться без добавления иода (таблица 3, опыт 9). В случае оксирана **9** ( $R = Cl$ ) добавление иода необходимо для получения полной конверсии, а без его добавки конверсия составляет 80 % (таблица 3, опыты 10 и 11). Субстрат **9** ( $R = OPh$ ) переходит в требуемый карбонат **10** ( $R = OPh$ ) под действием **14** со 100 % конверсией без добавления иода (таблица 3, опыт 12). В случае **10** ( $R = OPh$ ) для достижения полной конверсии потребовалось добавление иода и увеличение длительности эксперимента до 5 ч (таблица 3, опыты 13-15).

Катализатор **14** (с добавлением 0.5 мол. % иода) также был испытан в присоединении  $CO_2$  (10 атм, 105 °С) к бисоксирану **11** (схема 4) с получением полной конверсии за 8 ч.

### 3.3. Амино-иодные аддукты с пиридином, ди- или триэтиламино как катализаторы синтеза органических карбонатов из оксиранов и $CO_2$

Молекулярные комплексы, содержащие  $I_2$  в качестве акцептора электронов и аминов в качестве доноров электронов, широко изучены. 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 7 - на основании наиболее изученной структуры пиридин-иод) ведет к образованию катиона  $PyI^+$  и аниона  $I^-$  (**16**). Дополнительная стабилизация этого довольно сложного равновесия достигается за счет образования полииодидных ионов  $I_3^-$  и  $I_5^-$ .

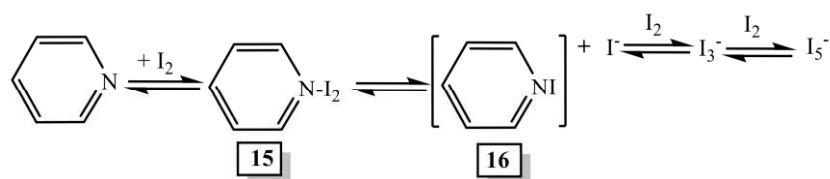


Схема 7. Образование и диссоциация в аддукте пиридин-иод.

Эффективность смесей иода и амина в качестве катализаторов была впервые протестирована в реакции присоединения диоксида углерода к окиси пропилена **9** ( $R = H$ ) при 60 °С (схема 8).

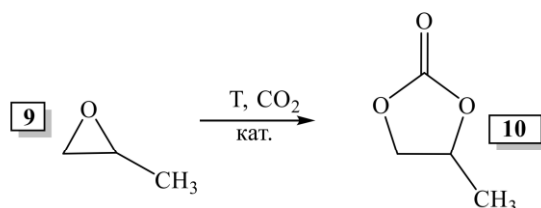


Схема 8. Присоединение  $CO_2$  к окиси пропилена **9**.

Катализаторы были получены простым смешением эквимольных количеств иода и соответствующего амина с последующим добавлением окиси пропилена **9** и CO<sub>2</sub>. Лучший результат был получен с использованием каталитической системы **NEt<sub>3</sub>-I<sub>2</sub>** при 56 атм CO<sub>2</sub> (таблица 4, опыты 1-3). Использование менее донорных аминов в качестве сокатализаторов оказалось менее эффективным (таблица 4, опыты 2 и 3). Следует отметить, что ни молекулярный иод, ни чистый **NEt<sub>3</sub>** не катализируют реакцию.

**Таблица 4.** Реакция окиси пропилена **9** с CO<sub>2</sub> в присутствии аминов и иода.

Опыт	Катализатор <sup>a</sup>	Загрузка катализатора, мол. %	T, °C	P, атм	Конверсия (20 ч), %
1	<b>Py-I<sub>2</sub></b>	0.5	60	56	13
2	<b>HNEt<sub>2</sub>-I<sub>2</sub></b>	0.5	60	56	29
3	<b>NEt<sub>3</sub>-I<sub>2</sub></b>	0.5	60	56	43
4	<b>I<sub>2</sub></b>	0.5	60	56	0
5	<b>NEt<sub>3</sub></b>	0.5	60	56	0
6	<b>NEt<sub>3</sub>-I<sub>2</sub></b>	0.5	90	56	100 <sup>b</sup>
7	<b>NEt<sub>3</sub>-I<sub>2</sub></b>	0.5	90	20	98
8	<b>NEt<sub>3</sub>-I<sub>2</sub></b>	0.5	90	10	88
9	<b>NEt<sub>3</sub>-I<sub>2</sub></b>	0.25	90	56	67
10	<b>NEt<sub>3</sub>-I<sub>2</sub></b> <sup>b</sup>	0.25	90	56	96

<sup>a</sup> 1:1 мольное соотношение;

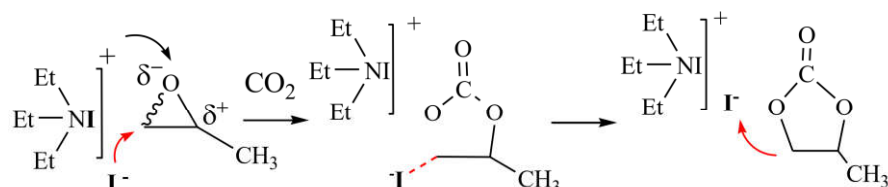
<sup>b</sup> 97 % выход;

<sup>b</sup> предварительно полученный аддукт.

Чтобы оценить влияние температуры на конверсию с использованием каталитической смеси **NEt<sub>3</sub>-I<sub>2</sub>**, мы исследовали процесс при более высокой температуре реакции (90 °C), но при том же давлении CO<sub>2</sub> (56 атм). В этом случае было достигнуто полное превращение в карбонат **10** (таблица 4, опыт 6). Близкий результат был получен при 20 атм CO<sub>2</sub> (таблица 4, опыт 7). Дальнейшее понижение давления CO<sub>2</sub> (10 атм) приводит к значительной потере конверсии (таблица 4, опыт 8). Мы также проверили реакцию при более низкой загрузке катализатора (0.25 мол. %). В этом случае наблюдалась 67 % конверсия (таблица 4, опыт 9). Следует отметить, что использование предварительно полученного аддукта **NEt<sub>3</sub>-I<sub>2</sub>** в качестве катализатора привело к почти полной конверсии (таблица 4, опыт 10).

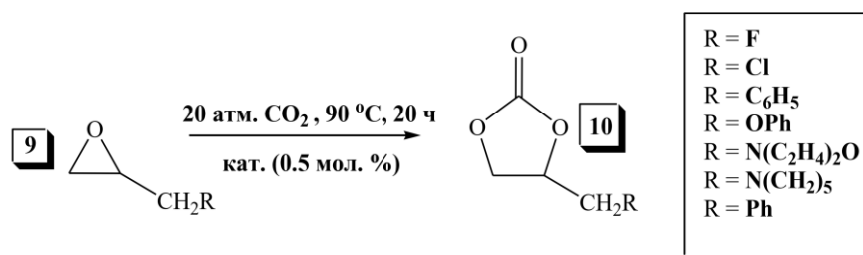
Нами был предложен возможный механизм присоединения CO<sub>2</sub> к окиси

пропилена (схема 9). На первом этапе положительно заряженный amino-иодный фрагмент активирует оксиран, что приводит к последующему взаимодействию с ионом иода. Наличие частичного отрицательного заряда на атоме кислорода оксирана способствует активации  $\text{CO}_2$  и его дальнейшему присоединению. Последующее образование стабильного пятичленного карбонатного цикла приводит к высвобождению слабосвязанного иодид-аниона и его возвращению его в исходный amino-иодистый комплекс.



**Схема 9.** Предполагаемый механизм реакции.

Предварительно полученные катализаторы **Ry-I<sub>2</sub>**, **HNEt<sub>2</sub>-I<sub>2</sub>** и **NEt<sub>3</sub>-I<sub>2</sub>** (0.5 мол. %) были испытаны в реакции **9** (R = F) (схема 10) с  $\text{CO}_2$  (20 атм, 90 °С, 20 ч). Все катализаторы обеспечили полное превращение оксирана **9** в соответствующий карбонат **10**.



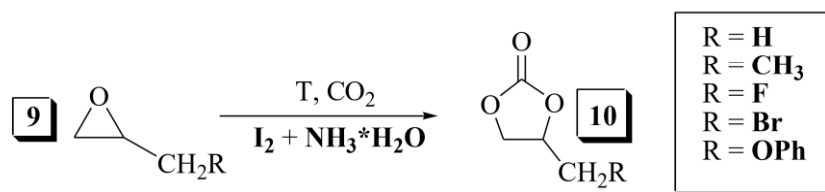
**Схема 10.** Присоединение  $\text{CO}_2$  к оксиранам **9**.

Предварительно полученный аддукт **NEt<sub>3</sub>-I<sub>2</sub>** также был протестирован в присоединении  $\text{CO}_2$  к различным оксиранам **9** (R = F, Cl,  $\text{C}_6\text{F}_5$ , OPh,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2)_5$ , Ph) (20 атм  $\text{CO}_2$ , 90 °С, 20 ч), где были получены 100 % конверсии в **10** (R = F, Cl,  $\text{C}_6\text{F}_5$ , OPh,  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{O}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_2)_5$ , Ph). Катализатор **NEt<sub>3</sub>-I<sub>2</sub>** также оказался эффективным и в реакции присоединения  $\text{CO}_2$  к бисоксирану **11** (схема 4, 20 атм  $\text{CO}_2$ , 90 °С, 20 ч, 100 % конверсия, 97 % выход).

### 3.4. Доступная каталитическая система, формируемая смешением водного аммиака и иода, в реакции присоединения $\text{CO}_2$ к оксиранам

Для дальнейшего упрощения катализаторов амин-иод логично было бы апробировать возможность использования аммиака в силу схожести структуры с аминами. Первичные каталитические эксперименты были проведены с использованием окиси пропилена **9** (R = H, схема 11) 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. %).



**Схема 11.** 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 5, опыты 1-3).

**Таблица 5.** Получение органических карбонатов из оксиранов и CO<sub>2</sub>.

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

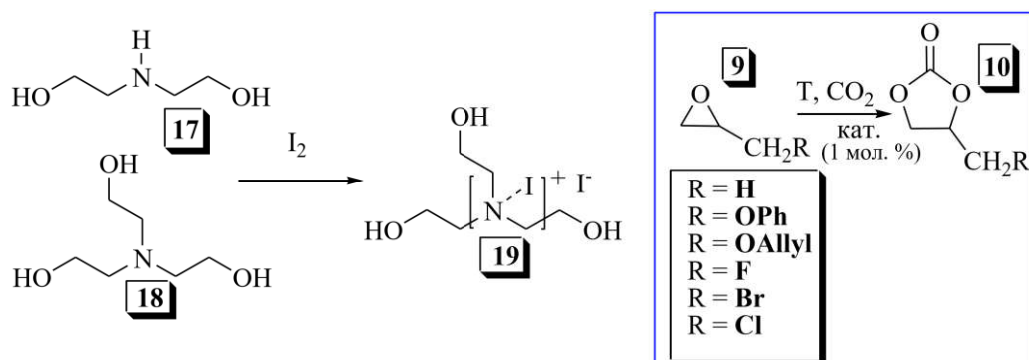
Выходы: <sup>a</sup> 95 %, <sup>b</sup> 96 %, <sup>c</sup> 95 %, <sup>d</sup> 94 %, <sup>e</sup> 94 %.

Добавление в систему Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> позволило дополнительно увеличить конверсию (таблица 5, опыт 4). Использование силикагеля в виде добавки определило повышение конверсии до 73 %. Увеличение продолжительности эксперимента с 3 до 5 ч позволило получить уже количественную конверсию.

Практически тот же результат был достигнут при увеличении температуры с 120 до 130 °С, но за меньшее время (таблица 5, опыты 6 и 7). Использование в качестве субстрата 1,2-эпоксибутана **9** (R = CH<sub>3</sub>, схема 11) по сравнению с окисью пропилена **9** (R = H) потребовало использования повышенного давления и большей длительности эксперимента для получения количественной конверсии (таблица 5, опыты 8-11). В случае субстратов, содержащих акцепторные заместители (R = F, Br, OPh, схема 11), конверсия достигается быстрее (таблица 5, опыты 12-17). При этом повышенное давление благоприятно влияет на скорость процесса.

### 3.5. Смесь триэтанолamina и иода в качестве доступного и эффективного катализатора для образования органических карбонатов из оксиранов и CO<sub>2</sub>

Катализаторы, сформированные *in situ*, на основе эквимольных смесей ди- (**17**) и триэтанолamina (**18**) и иода (1 мол. %) были первично исследованы в реакции присоединения CO<sub>2</sub> к окиси пропилена **9** (R = H, схема 12).



**Схема 12.** Присоединение CO<sub>2</sub> 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 6, опыты 1 и 2). Использование предварительно полученного молекулярного комплекса **19** привело к большей конверсии (таблица 6, опыт 3). Изменение давления CO<sub>2</sub> в сторону повышения практически не отразилось на конверсии (таблица 6, опыт 4). В целях оптимизации результатов мы добавили два массовых эквивалента силикагеля, что позволило повысить конверсию (таблица 6, опыты 4 и 5). Активирующий эффект силикагеля также был подтвержден и при проведении реакции при более высокой температуре (130 °С), но меньшем времени реакции (таблица 6, опыты 6 и 7). Увеличение продолжительности реакции до 2 ч позволило получить количественную

конверсию (таблица 6, 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 %.

**Таблица 6.** Присоединение CO<sub>2</sub> к окиси пропилена **9** (R = H).

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

<sup>a</sup> использованы предварительно полученные катализаторы.

Иммобилизованная на силикагель каталитическая система на основе триэтанолamina и иода была также протестирована в реакции присоединения CO<sub>2</sub> к оксиранам **9** (R = OPh, OAllyl, F, Br, Cl, схема 12, таблица 7).

**Таблица 7.** Присоединение CO<sub>2</sub> к оксиранам **9** (105 °C, 10 атм CO<sub>2</sub>).

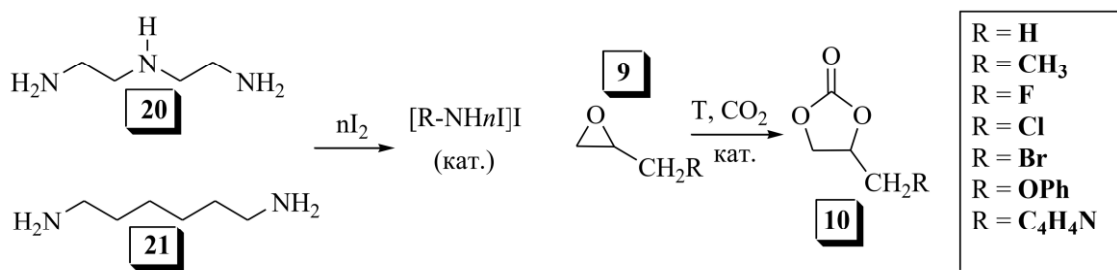
Опыт	Заместитель, R	T, ч	Конверсия, %	Выход, %
1	<b>OPh</b>	3	77	-
2	<b>OPh</b>	4	100	95
3	<b>OAllyl</b>	4	100	97
4	<b>F</b>	4	100	96
5	<b>Br</b>	4	100	97
6	<b>Cl</b>	4	100	97

В случае оксирана **9** (R = OPh), 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 = OPh, OAllyl, F, Br, Cl) также были переведены в соответствующие карбонаты с полной конверсией.

### **3.6. Смеси ди- или триаминов и иода в качестве эффективных катализаторов образования органических карбонатов из оксиранов и CO<sub>2</sub>: действие 2,2,2-трифторэтанола**

Катализаторы, сформированные *in situ*, на основе диэтилентриаминa (**20**, схема 13) (0.5 мол. %) и иода (0.5-1.5 мол. %, см. таб. 8) были первично

протестированы в реакции присоединения CO<sub>2</sub> к окиси пропилена **9** (R = H) за 1 ч.



**Схема 13.** Присоединение CO<sub>2</sub> к оксиранам **9**.

При этом было найдено, что увеличенное количество иода благоприятно сказывается на прохождении процесса, что, скорее всего, отражается в связывании эквивалента I<sub>2</sub> каждой аминогруппой (таблица 8, опыты 1-3). В целях оптимизации к реакционной массе был добавлен 2,2,2-трифторэтанол. При этом наблюдается значительное повышение конверсии (таблица 8, 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 CO<sub>2</sub>. Стоит отметить, что этанол или метанол не эффективны в виде добавок (таблица 8, опыты 5,6). Найденные закономерности по благоприятному влиянию увеличенного количества иода и добавке 2,2,2-трифторэтанола оказались справедливыми и в случае гексаметилендиамина (**21**) (таблица 8, опыты 7-9). С целью получения количественной конверсии в реакции окиси пропилена и CO<sub>2</sub> были проведены эксперименты при повышенном давлении и температуре (таблица 8, опыты 10-12) за 2 ч. При этом была получена количественная конверсия и показано ее увеличение при повышении давления CO<sub>2</sub> 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 8, опыты 13, 14). Нами также была проведена оценка влияния заместителя в оксиране на скорость прохождения процесса. Так, в случае 1,2-эпоксипропана для получения количественной конверсии требуется либо более продолжительное время реакции, либо добавка 2,2,2-трифторэтанола (таблица 8, опыты 15-17). Оксираны **9** (R = F, Cl, Br, OPh, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N) могут быть количественно конвертированы в целевые карбонаты за 2 ч без добавления фторированного спирта.



**Таблица 8.** Параметры реакции присоединения CO<sub>2</sub> к оксиранам.

Опыт	Амин	Заместитель R	I <sub>2</sub> 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 <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	10	110	1	75
5	20	H	1.5	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	10	110	1	56
6	20	H	1.5	CH <sub>3</sub> 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 <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> 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 <sup>a</sup>
13	21	H	1.0	-	56	120	2	87
14	21	H	1.0	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	56	120	2	100 <sup>a1</sup>
15	20	CH <sub>3</sub>	1.5	-	56	120	2	87
16	20	CH <sub>3</sub>	1.5	-	56	120	3	100 <sup>b</sup>
17	20	CH <sub>3</sub>	1.5	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	56	120	2	100 <sup>b1</sup>
18	20	F	1.5	-	56	120	2	100 <sup>c</sup>
19	20	Cl	1.5	-	56	120	2	100 <sup>d</sup>
20	20	Br	1.5	-	56	120	2	100 <sup>e</sup>
21	20	O <sup>t</sup> Ph	1.5	-	56	120	2	100 <sup>f</sup>
22	20	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N	1.5	-	56	120	2	100 <sup>g</sup>

Выходы: <sup>a</sup> 97 %, <sup>a1</sup> 94 %, <sup>b</sup> 96 %, <sup>b1</sup> 93 %, <sup>c</sup> 96 %, <sup>d</sup> 95 %, <sup>e</sup> 94 %, <sup>f</sup> 95 %, <sup>g</sup> 97 %.

### 3.7. Эффективная каталитическая система, формируемая смешением 1,1,3,3-тетраметилгуанидина и иода, для реакции присоединения CO<sub>2</sub> к оксиранам

Одним из доступных и сильных оснований (pKa 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<sub>2</sub> к оксиранам. Первичные каталитические эксперименты были проведены с использованием окиси пропилена **9** (R = H, схема 14) 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 CO<sub>2</sub> и 94 % при 56 атм (таблица 9, опыты 1 и 2). Использование в качестве добавки к **22** брома привело к получению близкого результата (таблица 9, 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). Каталитическая система также оказалась успешной в случае оксиранов **9** (R = CH<sub>3</sub>, Cl, Br, OPh, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N), а также карборансодержащего субстрата **9** (R = *изо-Pr-м-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub>*) (таблица 9, опыты 6-10).

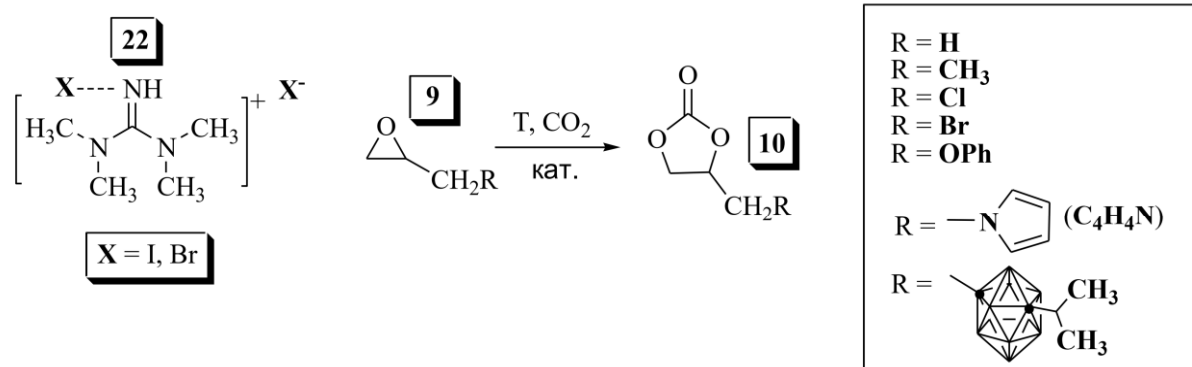


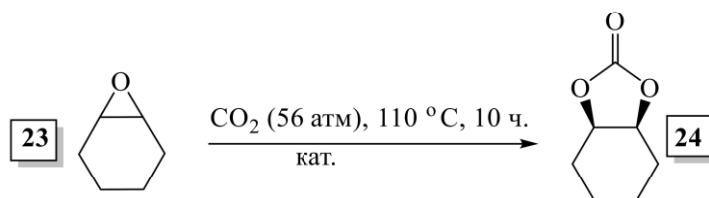
Схема 14. Получение органических карбонатов.

Таблица 9. Параметры реакции присоединения CO<sub>2</sub> к оксиранам.

Опыт	Добавка, 1 мол. %	Заместитель, R	P, атм	T, °C	t, ч	Конверсия, %
1	I <sub>2</sub>	H	10	110	2	90
2	I <sub>2</sub>	H	56	110	2	94
3	Br <sub>2</sub>	H	56	110	2	88
4	I <sub>2</sub>	H	56	110	3	100 <sup>a</sup>
5	I <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	56	110	3	100 <sup>b</sup>
6	I <sub>2</sub>	Cl	56	110	3	100 <sup>c</sup>
7	I <sub>2</sub>	Br	56	110	3	100 <sup>d</sup>
8	I <sub>2</sub>	OPh	56	110	3	100 <sup>e</sup>
9	I <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N	56	110	3	100 <sup>f</sup>
10	I <sub>2</sub>	<i>изо-Pr-м-C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>11</sub></i>	56	110	3	100 <sup>g</sup>

Выходы: <sup>a</sup> 97 %, <sup>b</sup> 96 %, <sup>c</sup> 96 %, <sup>d</sup> 97 %, <sup>e</sup> 97 %, <sup>f</sup> 95 %, <sup>g</sup> 97 %.

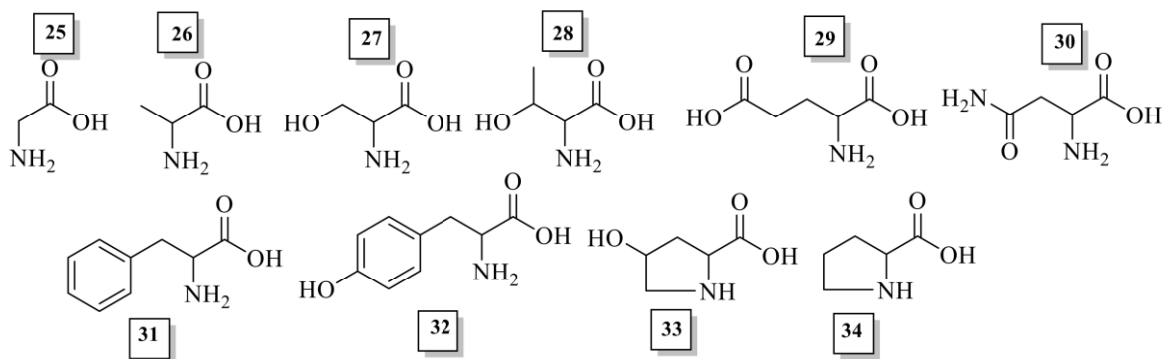
Катализатор (1 мол. %) также оказался эффективным в присоединении CO<sub>2</sub> к бисоксирану **11** (схема 4) с образованием карбоната **12** при 110 °C (56 атм CO<sub>2</sub>), а также окиси циклогексана **23**, являющейся трудноподдающимся субстратом за 10 ч (схема 15).



**Схема 15.** Присоединение  $\text{CO}_2$  к оксирану **23**.

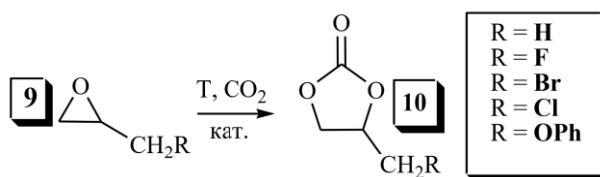
### 3.8. Присоединение диоксида углерода к оксиранам при катализе смесями $\alpha$ -аминокислот и иода

С целью оценки влияния карбоксильной группы на эффективность катализа нами было предложено апробировать эффективность сочетания иода с  $\alpha$ -аминокислотами для данной реакции. Для первичного тестирования нами была подобрана коллекция  $\alpha$ -аминокислот, отличающихся длиной алифатического заместителя и наличием дополнительных полярных функциональных групп (рис. 1, таблица 10).



**Рисунок 1.** Используемые в работе  $\alpha$ -аминокислоты.

В реакции присоединения  $\text{CO}_2$  (10 атм) к окиси пропилена **9** ( $\text{R} = \text{H}$ , схема 16) при  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  сами  $\alpha$ -аминокислоты показали следовое количество продукта (1-2%) за 3 ч.



**Схема 16.** Получение циклических карбонатов из оксиранов и  $\text{CO}_2$ .

Смешение  $\alpha$ -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  $\alpha$ -аминокислоте и резко падает с появлением дополнительных полярных заместителей – гидроксильных или амидных. Наибольшую активность (100 %

конверсия за 3 ч, таблица 10, опыт 10) удалось получить в случае использования смеси пролина **34** (1 мол. %) и иода (1 мол. %). Снижение температуры реакции с 105 до 90 °С или давления CO<sub>2</sub> с 10 до 5 атм понижает скорость прохождения реакции (таблица 10, опыты 10-12). Каталитическая система на основе пролина и иода была также протестирована в реакции присоединения CO<sub>2</sub> к оксиранам **9** (R = F, Br, Cl, OPh) (схема 16). В большинстве случаев полной или высокой конверсии удалось добиться за 3 ч при 105 °С и 10 атм CO<sub>2</sub>, оксираны **9** (R = Cl, OPh) потребовали применения немного более жестких условий проведения реакции для получения желаемого результата (115 °С).

**Таблица 10.** Эффективность смеси α-аминокислоты и иода (1 мол. %) в реакции присоединения CO<sub>2</sub> к окиси пропилена (3 ч).

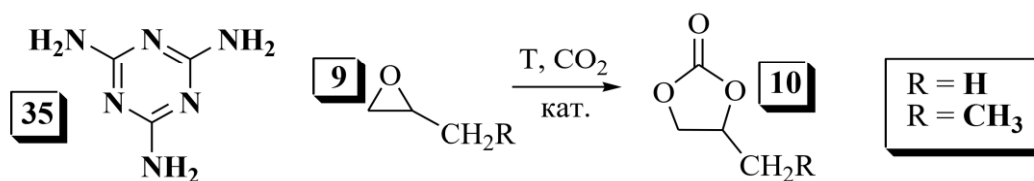
Опыт	Аминокислота, 1 мол. %	Заместитель, R	T, °С	P, атм	Конверсия, %
1	<b>25</b>	<b>H</b>	105	10	25
2	<b>26</b>	<b>H</b>	105	10	39
3	<b>27</b>	<b>H</b>	105	10	8
4	<b>28</b>	<b>H</b>	105	10	30
5	<b>29</b>	<b>H</b>	105	10	14
6	<b>30</b>	<b>H</b>	105	10	9
7	<b>31</b>	<b>H</b>	105	10	41
8	<b>32</b>	<b>H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

Выходы: <sup>a</sup> 95 %, <sup>b</sup> 95 %, <sup>c</sup> 96 %, <sup>d</sup> 97 %, <sup>e</sup> 96 %.

### 3.9. Смесь меламина и иода как эффективный катализатор формирования карбонатов исходя из оксиранов и CO<sub>2</sub>

Эквимольная смесь меламина **35** (1 мол. %) и иода первично была исследована в качестве катализатора реакции присоединения CO<sub>2</sub> (10 и 56 атм) к

окси пропилена **9** (R = H, схема 17) при 110 °С, при этом были получены близкие результаты (таблица 11, опыты 1 и 2).



**Схема 17.** Получение карбонатов **10**.

Увеличение мольного соотношения иода к меламину увеличило скорость реакции, а дополнительное увеличение давления с 10 до 56 атм позволило провести реакцию количественно за 2 ч (таблица 11, 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 11, опыты 6 и 7). Каталитическая система также оказалась эффективной в случае 1,2-эпоксибутана (схема 17, R = CH<sub>3</sub>), однако, потребовалось более продолжительное время реакции (таблица 11, опыты 8-10).

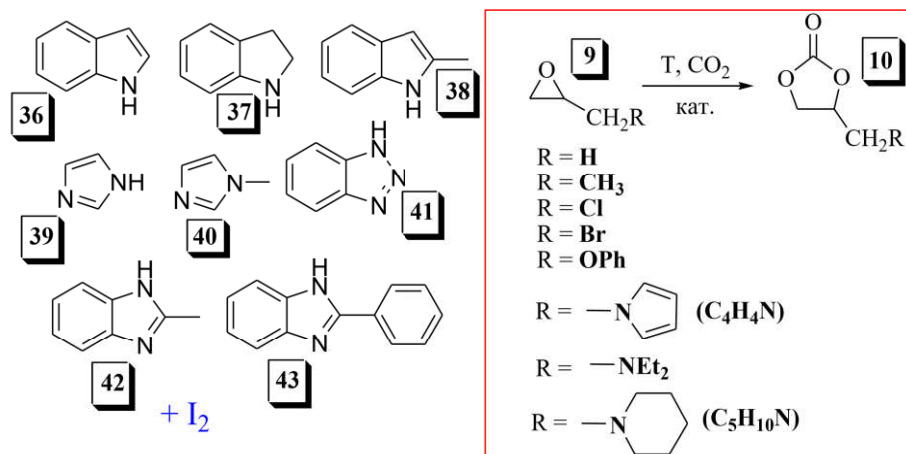
**Таблица 11.** Получение карбонатов **10** из оксиранов и CO<sub>2</sub>.

Опыт	Заместитель, R	Добавка I <sub>2</sub> , (ммоль)	t, ч	T, °С	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 <sup>a</sup>
8	CH <sub>3</sub>	0.06	2	110	56	11
9	CH <sub>3</sub>	0.12	2	110	56	60
10	CH <sub>3</sub>	0.12	4	110	56	100 <sup>b</sup>

Выходы: <sup>a</sup> 97 %, <sup>b</sup> 98 %.

### 3.10. Смеси гетероциклов и иода в качестве катализаторов образования органических карбонатов из оксиранов и CO<sub>2</sub>

Серия гетероциклических аминов (схема 18) в сочетании с иодом (1 мол. %) была протестирована в реакции присоединения CO<sub>2</sub> к окиси пропилена **9** (R = H) за 2 ч.



**Схема 18.** Присоединение CO<sub>2</sub> 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 12, опыты 1-3). Применение имидазола (**39**) демонстрирует гораздо большую конверсию по сравнению с производными индола (таблица 12, опыт 4). Стоит отметить, что 1-метилимидазол (**40**), предоставляет более низкий результат (таблица 12, опыт 5). Скорее всего, кислотная N-H группа имидазола оказывает сокаталитический эффект, помогая раскрытию оксиранового цикла путем водородного связывания. Близкий к имидазолу результат обеспечивает 1*H*-бензо[*d*][1,2,3]триазол (**41**), что можно объяснить схожестью структур (таблица 12, опыт 6). Наибольшую конверсию (таблица 12, 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 (таблица 12, опыт 8). С целью получения количественной конверсии в реакции окиси пропилена и CO<sub>2</sub> температура была повышена до 115 °С. (таблица 12, опыт 9). Реакция при 10 атм CO<sub>2</sub> и той же температуре определило получение меньшей конверсии (таблица 12, опыт 10). Использование оксирана **9** (R = CH<sub>3</sub>) (схема 18) потребовало большей длительности реакции (таблица 12, опыты 11-12). В случае оксиранов **9** (R = Cl, Br, OPh, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N, NEt<sub>2</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N) полной конверсии удастся добиться за 2 ч (таблица 12, опыты 13-18).

**Таблица 12.** Реакция присоединения CO<sub>2</sub> к оксиранам.

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

Выходы: <sup>a</sup> 95 %, <sup>b</sup> 96 %, <sup>c</sup> 96 %, <sup>d</sup> 95 %, <sup>e</sup> 91 %, <sup>f</sup> 92 %, <sup>g</sup> 95 %, <sup>h</sup> 94 %.

Катализатор на основе **42** и иода также оказался эффективным в присоединении CO<sub>2</sub> к бисоксирану **11**, где была получена полная конверсия за 20 ч (56 атм CO<sub>2</sub>, 115 °C, схема 4).

## 5. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

- Предложены новые аммонийные соли и аддукты азотсодержащих соединений и иода, которые были использованы в качестве доступных и эффективных катализаторов реакции присоединения CO<sub>2</sub> к оксиранам с выходом на циклические органические карбонаты.

- Новые гидроксилсодержащие аммонийные соли показали высокую эффективность в реакции присоединения CO<sub>2</sub> к оксиранам, включая карборансодержащие. Найдено, что добавление к ним молекулярного иода может положительно влиять на каталитическую активность данных солей в реакции присоединения CO<sub>2</sub> к оксиранам.

- Найдена группа доступных и эффективных катализаторов для реакции присоединения CO<sub>2</sub> к оксиранам, формируемых путем 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 длины алифатических заместителей повышает эффективность катализаторов. Добавление силикагеля также способствует ускорению реакции.

### **Перспективы дальнейшей разработки темы.**

Можно предложить использование полученных катализаторов на оксирановых производных природных терпеноидов, а также фосфор- и кремнийсодержащих оксиранах 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. 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.

### **Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:**

#### **Статьи в журналах:**

1. **Cherkasova P. V.** Synthesis of carborane-containing carbonates via CO<sub>2</sub> addition to epoxides / Lyubimov S.E., Ol'shevskaya V.A., Zaitsev A.V., Korlyukov A.A., Zvinchuk A.A., **Cherkasova P.V.**, Chowdhury B. // Polyhedron. 2021. Vol. 208. P. 115418.

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

3. **Cherkasova P.V.** Amine-iodine adducts as simple but effective catalysts for the synthesis of organic carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub> / 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 CO<sub>2</sub>. Catal. Surv. Asia. 2021. Vol. 25. P. 419-423.

4. **Черкасова П.В.** Доступная каталитическая система, формируемая смешением водного аммиака и иода, в реакции присоединения CO<sub>2</sub> к оксиранам / Любимов С.Е., **Черкасова П.В.** // Доступная каталитическая система, формируемая смешением водного аммиака и иода, в реакции присоединения CO<sub>2</sub> к оксиранам. Изв. АН. Сер. хим. 2023. Т. 72. № 5. С. 1259-1261.

5. **Cherkasova P.V.** A Mixture of Triethanolamine and Iodine as an Accessible and Effective Catalyst for the Formation of Organic Carbonates from Epoxides and CO<sub>2</sub> / 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 CO<sub>2</sub>. INEOS OPEN. 2022. Vol. 5. P. 5-7.

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

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

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

9. **Черкасова П.В.** Смесь меламина и иода как эффективный катализатор формирования пропилен- и бутиленкарбоната исходя из эпоксидов и CO<sub>2</sub> / Любимов С.Е., **Черкасова П.В.**, Айсин Р.Р. // Смесь меламина и иода как эффективный катализатор формирования пропилен- и бутиленкарбоната исходя из эпоксидов и CO<sub>2</sub>. Изв. АН. Сер. хим. 2022. Т. 71. № 3. С. 577-579.

10. **Cherkasova P.V.** Mixtures of heterocycles and iodine as catalysts for formation of organic carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub> / Lyubimov S.E., **Cherkasova P.V.** // Mixtures of heterocycles and iodine as catalysts for formation of

organic carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub>. INEOS OPEN. 2022. Vol. 5. P. 158-160.

**Тезисы докладов:**

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

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