

ISSN 0044—4618

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 97

ВЫПУСК 7–8

ИЮЛЬ–АВГУСТ

2024



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Алентьев Д. А., Козлова М. А., Зайцев К. В.

- Каталитическое гидросилилирование циклоолефинов в присутствии комплексов переходных металлов (обзор) 504

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

Каблов В. Ф., Кочетков В. Г., Кейбал Н. А., Новопольцева О. М., Крюкова Д. А., Уржумов Д. А.

- Полифункциональный модификатор на основе конденсированных соединений азота, фосфора и бора для огнестойких эластомерных материалов 532

Тимофеева В. В., Лебедева О. Е.

- Твердые дисперсии фумаровой кислоты с поливинилпирролидоном К-12 540

Андреев Ф. А., Лунин А. О., Никифоров Р. Ю., Алентьев А. Ю., Бермешев М. В.

- Аддитивный полимер на основе 5-дифенилметилсиллил-замещенного норборнена: синтез и газотранспортные свойства 545

Лазнев К. В., Игнатович Я. С., Рогачев А. А., Агабеков В. Е.

- Модифицированные микросферы из шитого глутаральдегидом поливинилового спирта 554

Композиционные материалы

Николаева М. Н.

- Влияние размеров одностенных углеродных нанотрубок в составе композита с полистиролом на их электрическое сопротивление 559

Катализ

Горбунов Д. Н., Ненашева М. В., Теренина М. В., Синикова Н. А., Кардашева Ю. С.

- Гетерогенные родийсодержащие катализаторы гидроаминометилирования на основе гибридных органо-неорганических материалов 566

Мухтарова М., Голубева М. А.

- Влияние растворителя на гидропревращения терефталевой кислоты на оксидах молибдена и вольфрама . . . 575

Клоков С. В., Росляков С. И., Кустов А. Л., Московских Д. О., Савилов С. В.

- Метод золь-гель горения как способ получения железосодержащих катализаторов гидрирования углекислого газа 582

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ ЦИКЛООЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (обзор)

© Д. А. Алентьев, М. А. Козлова, К. В. Зайцев

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: d.alentiev@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 17 октября 2024 г.

После доработки 18 декабря 2024 г.

Принята к публикации 18 декабря 2024 г.

В обзоре рассмотрены известные на данный момент в литературе реакции каталитического гидросилилирования циклоолефинов в присутствии катализаторов на основе комплексов переходных металлов, таких как платина, родий, кобальт, палладий, никель и др., а также особенности этих реакций: влияние природы циклоолефина и катализатора на реакционную способность, селективность образования различных продуктов и выход реакции. Обсуждается возможность стерео- и энантиоселективного синтеза кремнийуглеводородов с применением этих реакций, а также другие способы проведения гидросилилирования циклоолефинов (под действием кислот Льюиса, термическое и фотокаталитическое гидросилилирование). Показано, что наилучшая стерео- и энантиоселективность гидросилилирования циклоолефинов достигается в присутствии катализаторов на основе Pd с хиральными лигандами (P,N-лиганды на основе ферроцена, бинафтильные лиганды). Тем не менее гидросилилирование под действием комплексов переходных металлов по-прежнему остается недостаточно универсальным способом синтеза силанов с циклическими заместителями из неактивированных (не содержащих хлор) силанов, в отличие от радикального гидросилилирования.

Ключевые слова: гидросилилирование; каталитическое гидросилилирование; кремнийорганические соединения; синтез; циклоолефины; асимметрический синтез; переходные металлы; катализаторы; хиральные лиганды; радикальное гидросилилирование; комплексы металлов

DOI: 10.31857/S0044461824070016; EDN: IVXWLD

Перечень сокращений и обозначений

асас — ацетилацетон;
Ad — адамантил;
Et — этил;
Hex — гексил;
Me — метил;
Piv — пивалоил (*трет*-бутилкарбонил);
Ph — фенил;
Vin — винил.
K1–K28 — катализаторы, используемые для гидросилилирования циклоолефинов:
K1 — PdCl₂(PhCN)₂ с дифенилметилфосфином;
K2 — PdCl₂(PhCN)₂ с дифенилнеоментилфосфином;

K3 — PdCl₂(PhCN)₂ с 1-ментил-2,2,3,3-тетраметил-4-бензилфосфациклобутаном;
K4 — PdCl₂ с двумя эквивалентами 1-ментил-2,2,3,3-тетраметил-4-бензилфосфациклобутана;
K5–K14 — комплексы палладия с ферроценовым P,N-лигандом (табл. 3);
K15 — димер хлорида аллилпалладия(II) с (*R*)-2-(дефинилфосфино)-2'-метокси-1,1'-бинафтилом;
K16 — димер хлорида аллилпалладия(II) с (*R*)-2-(дефинилфосфино)-2'-*трет*-бутилдиметилсилокси-1,1'-бинафтилом;
K17 — димер хлорида аллилпалладия(II) с (*S*)-2-(дефинилфосфино)-2'-этил-1,1'-бинафтилом;

K18 — димер хлорида аллилпалладия(II) с (*S*)-2-(дефинилфосфино)-1,1'-бинафтилом;

K19 — димер хлорида аллилпалладия(II) с (*R*)-2-(дефинилфосфино)-2'-*трет*-бутилдиметилсилокси-1,1'-бинантрилом;

K20 — $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ с 1-сульфамидо-2-дифенилфосфиноэтилбензолом;

K21 — $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ с 1-сульфамидо-2-дифениларсиноэтилбензолом;

K22 — $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$;

K23 — катализатор Брукхарта;

K24 — катионный комплекс дифенилфторфосфина с *N*-гетероциклическим карбеновым лигандом и тетраakis[пентафторфенил]боратом в качестве противоиона;

K25 — катионный комплекс фенилцинка(II) с *N*-гетероциклическим карбеновым лигандом и тетраakis[пентафторфенил]боратом в качестве противоиона;

K26 — катионный комплекс висмута(III) с гидридотрис-(3,5-диметилпиразолил)боратом и тетраakis[пентафторфенил]боратом в качестве противоиона;

K27 — катионный комплекс пентаметилциклопентадиенилкремния с тетраakis[пентафторфенил]боратом в качестве противоиона;

K28 — бис[2,4-ди(*трет*-бутил)пирокатехинил]фосфония тетраakis[пентафторфенил]борат.

Гидросилилирование — реакция присоединения силана, содержащего связь Si—H, к ненасыщенному органическому соединению (олефину, аллену или ацетилену), приводящая к образованию кремнийуглеводорода. Эту реакцию можно проводить как в присутствии катализаторов на основе комплексов переходных металлов, так и под действием температуры, радикальных инициаторов или ультрафиолетового излучения (по радикальному механизму). На данный момент наиболее обширное использование в химии элементоорганических соединений и полимеров имеет реакция гидросилилирования α -олефинов под действием катализатора Карstedта — комплекса Pt(0) с дивинилтетраметилдисилоксаном $[(\text{VinSiMe}_2)_2\text{O}]$ в качестве лиганда: $\text{Pt}_2[(\text{VinSiMe}_2)_2\text{O}]_3$. Такие преимущества катализатора Карstedта и аналогичных ему катализаторов на основе платины, как высокая химическая стабильность, каталитическая активность и универсальность по отношению к различным субстратам, содержащим двойную связь, сделали эту реакцию мощным инструментом для синтеза как новых кремнийорганических соединений, так и кремнийсодержащих дендримеров и полимеров [1–5]. В частности, реакция гидросилилирования стала универсальным подходом к модификации полимеров, содержащих в боковых цепях связи Si—H или двойные связи, позволяющим получать широкий круг функциональных полимерных материалов различного назначения [6–8].

Перспективным направлением кремнийорганической химии является исследование реакций гидросилилирования циклоолефинов. С использованием этой реакции возможно получение циклических соединений, в том числе напряженных циклических мономеров, содержащих кремнийорганические заместители, в одну стадию, из доступных реагентов, без использования высокотоксичных хлорсиланов [9]. В случае если реакция гидросилилирования используется, например, для модификации полимеров, ее регио- и стереоселективность не имеет решающего значения, поэтому целесообразно использовать для нее универсальный катализатор (например, катализатор Карstedта). В случае же циклоолефинов ключевую роль играет регио- и стереоселективность этой реакции. Поэтому использование универсальных катализаторов, которые хотя и являются очень активными, но не являются стереоселективными, целесообразно не во всех случаях, и важным вопросом является влияние природы катализатора гидросилилирования циклоолефинов на его активность и селективность. Помимо катализатора Карstedта в литературе описано множество комплексов переходных металлов, таких как родий, палладий, молибден, железо, кобальт, никель, проявляющих каталитическую активность в реакции гидросилилирования олефинов.

Цель обзора — обобщить имеющиеся литературные данные по гидросилилированию циклоолефинов с использованием этих комплексов и проанализировать их особенности, такие как активность, регио- и стереоселективность, в зависимости от природы катализатора.

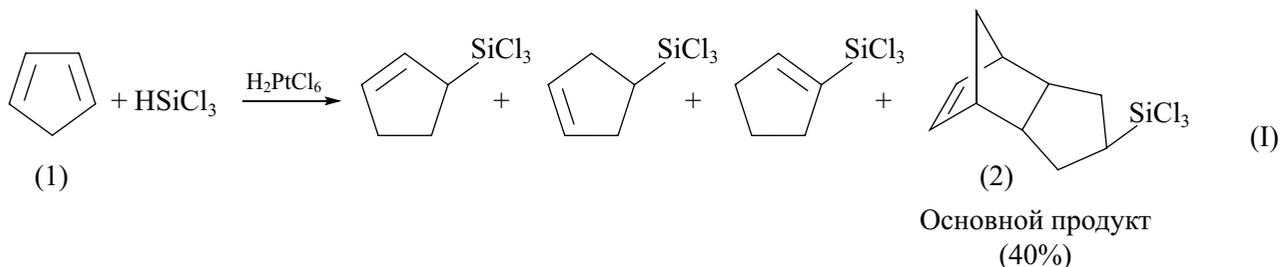
Поиск литературы был осуществлен в базах данных CAS SciFinder и Reaxys с использованием поиска реакций по структуре реагентов и продуктов (в качестве реагентов указывали циклоолефины с различным размером цикла — от 3 до 8 атомов углерода, в качестве продуктов — соответствующие кремнийзамещенные циклоалканы; использовали инструмент «substructure», позволяющий искать все соединения, содержащие указанный фрагмент в своей структуре), по литературным источникам 1960–2024 гг.

Гидросилилирование циклоолефинов на Pt-катализаторе

В литературе встречается несколько примеров гидросилилирования циклоолефинов на Pt-катализаторе. Например, при гидросилилировании циклопентадиена (1) трихлорсиланом в присутствии катализатора Спайера (H_2PtCl_6) (I) образуется слож-

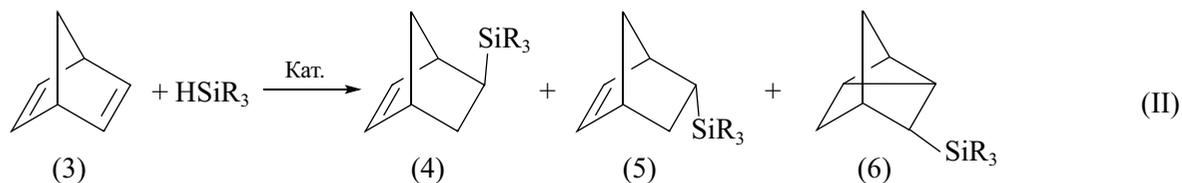
ная смесь изомеров, причем основным продуктом является моносилилированный [2+1]-димер (40%) —

продукт присоединения трихлорсилана к дициклопентадиену (2) [10].



Авторами работы [11] была предложена реакция гидросилилирования норборнадиена-2,5 различными силанами на Pt-катализаторах (II) (табл. 1). Температурный режим реакции, природа силана и катализатора определяют состав смеси продуктов. В зависимости от условий реакции в данном случае могут образовываться *экзо*-изомер, *эндо*-изомер и замещенный нортрициклан. Максимальный выход, 80%, достигается в реакции с HSiMeCl_2 при температуре 50–60°C, а минимальный выход, 25% — с HSiCl_3 при температуре 35–50°C. При этом силаны, содержащие

органические заместители, вступали в реакцию гидросилилирования только при высоких температурах, 170–200°C, в то время как с HSiCl_3 реакция активно протекала при 50–60°C. Если сравнить результаты реакции гидросилилирования норборнадиена-2,5 гидросиланами и синтез аналогичных соединений, например, по реакции Дильса–Альдера, то в случае реакции Дильса–Альдера наблюдается образование смеси *экзо*- и *эндо*-изомеров, преимущественно содержащей наименее активный в полимеризации *эндо*-изомер, а нортрициклан не образуется вовсе [13].



В работе [14] использовали H_2PtCl_6 и комплекс PtCl_2 с норборнадиеном-2,5 (3) для гидросилилирования ряда олефинов (норборнадиен-2,5, 5-винил-[2.2.1]-бицикло-гепт-2-ен, 4-винилциклогексен) под действием 1,4-бис(диметилсилил)бензола, приводящего к получению полимеров.

В последнее время особый интерес вызывает гидросилилирование олефинов силанами, не содержа-

щими атомы хлора, поскольку оно позволяет в одну стадию получать кремнийуглеводороды из гидросиланов без использования хлорсиланов. Так, действие гидросилоксанов $\text{HSiMe}_2\text{OSiMe}_3$ и $\text{HSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$ на норборнадиен-2,5 (3) в присутствии катализатора Карстедта, $\text{Pt}_2[(\text{VinSiMe}_2)_2\text{O}]_3$ (0.05 мол%, 25°C, 48 ч), приводит к образованию смеси соответствующих силилированных *экзо*- и *эндо*-норборненов

Таблица 1
Гидросилилирование норборнадиена-2,5 различными силанами

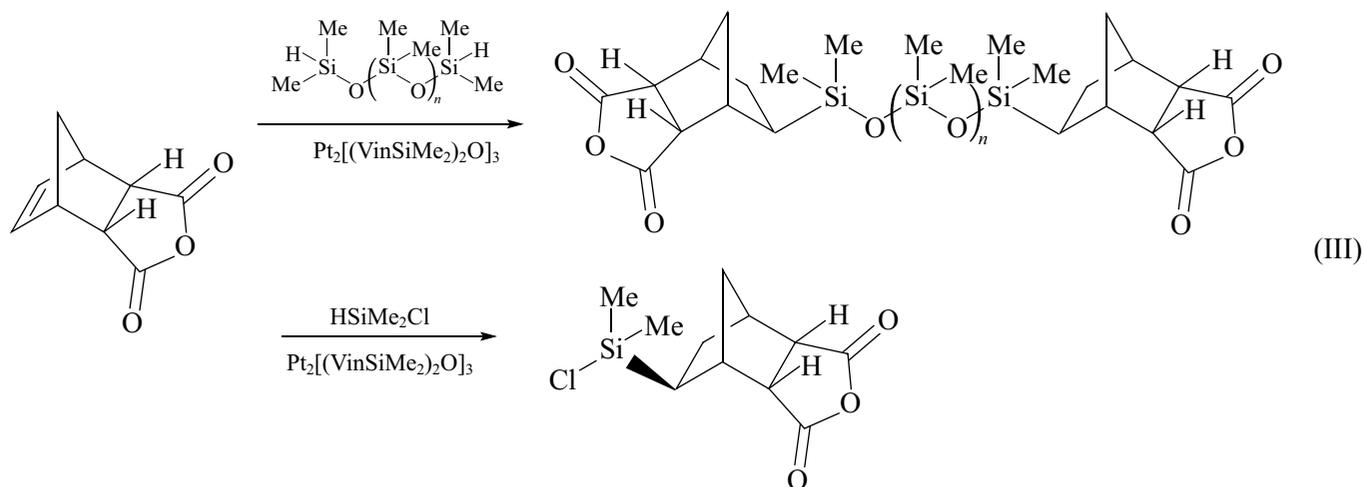
Силан	Температура, °C	Катализатор	Выход, %	Распределение продуктов, %			Литературный источник
				(4)	(5)	(6)	
HSiMeCl_2	50–60	H_2PtCl_6	80	6	64	30	[11]
HSiMeCl_2	50–60	Pt/C	77	0	6	94	[11]
HSiCl_3	35–50	Pt/C	25	0	0	100	[11]
HSiMe_3	175–200	H_2PtCl_6	45	23	56	21	[11]
HSiMe_3	175–200	Pt/C	55	35	53	12	[11]
$\text{HSiMe}_2\text{OSiMe}_3$	25	$\text{Pt}_2[(\text{VinSiMe}_2)_2\text{O}]_3$	—	55	37	8	[12]
$\text{HSiMe}(\text{OSiMe}_3)_2$	25	$\text{Pt}_2[(\text{VinSiMe}_2)_2\text{O}]_3$	—	75	24	1	[12]

Примечание. Me — метил, Vin — винил; «—» — данные отсутствуют.

и нортрициклана [(4)–(6); (II)], при этом процесс является стереоселективным; *экзо*-изомер образуется преимущественно [12].

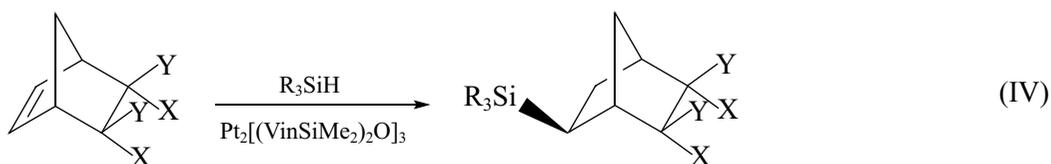
В работе [15] исследовали гидросилилирование ангидрида *эндо*-бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты под действием α,ω -бис(гидросилил)

олигосилоксанов в присутствии катализатора Карстедта (III); полная конверсия достигается при повышенной температуре (100°C, толуол). Использование диметилхлорсилана HSiMe_2Cl в этой реакции приводит к *экзо*-изомеру.



Гидросилилирование родственных *эндо*-, *экзо*- и *транс*-дизамещенных трициклических соединений (IV) (табл. 2) также приводит к селективному получению *экзо*-продуктов [16]. Установлено, что *экзо*-ангидрид реагирует быстрее, чем *эндо*-изомер; более того, *эндо*-*N*-фенилимид не вступает в реакцию в отличие от *экзо*-изомера. Такую реакционную способность авторы объясняют не столько стериче-

скими причинами, сколько «эффектом поля» (смещением электронной плотности за счет частичного положительного заряда на соседних атомах углерода), обусловленного электроноакцепторными свойствами ангидридной и имидной функциональных групп. В качестве катализатора вместо катализатора Карстедта возможно применение PtCl_4 .



Применение каталитической системы (карбоксилированный полиэтиленгликоль, $\text{HOOCCH}=\text{CHCOO} \times [\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_n \text{COCH}=\text{CHCOOH} / \text{H}_2\text{PtCl}_6$) при гидросилировании норборнена $\text{HSi}(\text{OMe})_3$ приводит селективно к образованию силилированного *эндо*-норборнена (соотношение *эндо*:-*экзо*- 99.6:0.4) [17].

[18, 19] (V). Оба процесса проводили при 20°C в течение 12 ч. Выходы реакций составили 88 и 65%.

Гидросилилирование циклоолефинов на Co- и Rh-катализаторах

Комплексы металлов 9 группы также зачастую используют как катализаторы гидросилилирования циклоолефинов. Так, для осуществления гидросилилирования циклогексадиена-1,3 (16) и циклооктадиена-1,3 (17) моногидросиланами [$\text{HSi}(\text{OEt})_3$ и HSiEt_3] был использован октакарбонилдикоальт [$\text{Co}_2(\text{CO})_8$]

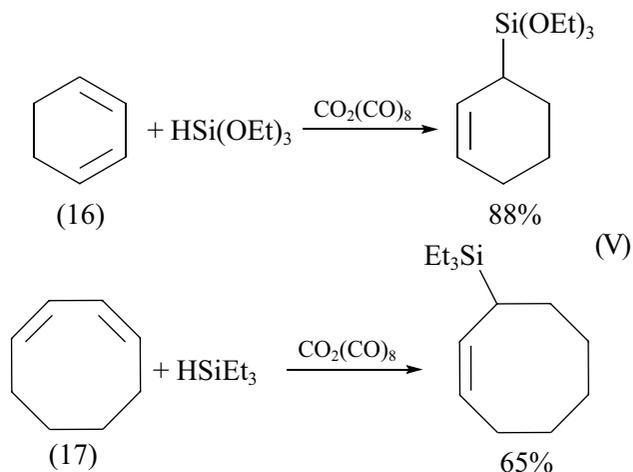


Таблица 2
Гидросилилирование замещенных бицикло[2.2.1]гепт-5-енов под действием силанов

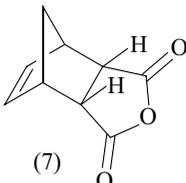
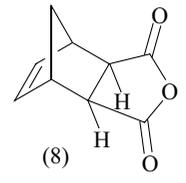
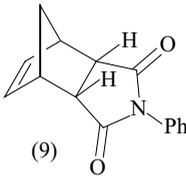
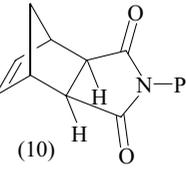
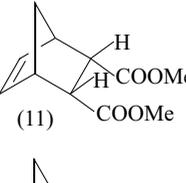
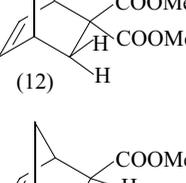
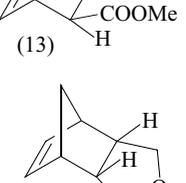
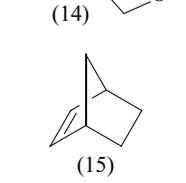
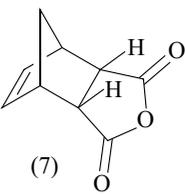
Силан, R ₃ SiH	Циклоолефин	Выход, %	Время, ч
HSiMe ₂ Cl	 (7)	95	48
HSiMe ₂ Cl	 (8)	99	<0.5
HSiMe ₂ Cl	 (9)	0	48
HSiMe ₂ Cl	 (10)	99	0.5
HSiMe ₂ Cl	 (11)	99	2
HSiMe ₂ Cl	 (12)	99*	0.5
HSiMe ₂ Cl	 (13)	99	1
HSiMe ₂ Cl	 (14)	99	<0.5
HSiMe ₂ Cl	 (15)	99	<0.5

Таблица 2 (продолжение)

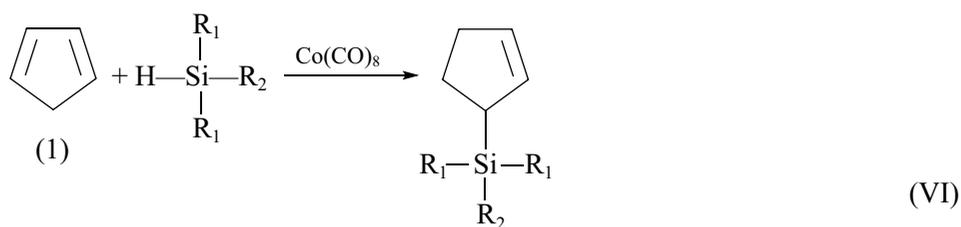
Силан, R ₃ SiH	Циклоолефин	Выход, %	Время, ч
Et ₃ SiH	 (7)	0	48
Me ₂ PhSiH		95	48
MeSiHCl ₂		62	48
HSiCl ₃		0	48

* Смесь четырех диастереомеров (1:1:1:1).

Примечание. Me — метил, Ph — фенил.

Гидросилилирование циклопентадиена (1) с участием HSi(OEt)₃ или HSiMe₂Cl в присутствии Co₂(CO)₈ [или Rh₄(CO)₁₂] протекает в мягких условиях, селективно и завершается за 1 ч [20] (VI).

Соотношение компонентов реакции циклопентадиен/силан/Co₂(CO)₈ [или Rh₄(CO)₁₂] составляло 150:150:1.

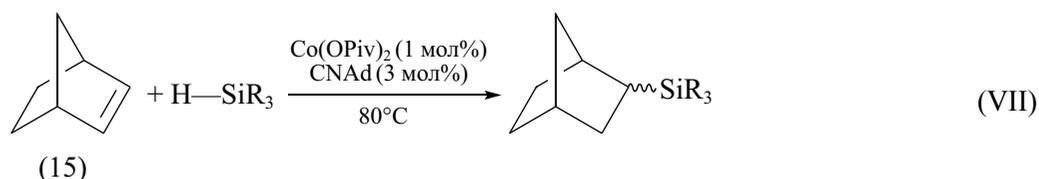


R₁ = R₂ = (OEt)₃; выход 93%

R₁ = Me, R₂ = Cl; выход 91%

В работе [21] описано гидросилилирование норборнена (15) моногидросилоксанами (пентаметилдисилоксаном и гептамилтрисилоксаном) в присут-

ствии каталитической системы Co(OPiv)₂ (1 мол%) и 1-адамантилизоцианид (CNAAd) (3 мол%) (VII).



Реакции приводили к образованию соответствующих Si-замещенных норборнанов в виде смеси *экзо*-/*эндо*-изомеров в соотношении, близком к 9:1. Обе реакции протекали при нагревании 80°C. Реакция с пентаметилдисилоксаном протекала до количественной конверсии норборнена в течение 3 ч, а с более пространственно затрудненным гидросилоксаном — гептамилтрисилоксаном — за 24 ч, что свидетельствует о влиянии объема гидросилана на активность: реакция с более стерически затрудненным гептамилтрисилоксаном протекает медленнее. Выходы реакций близки к количественным: 91 и 93% соответственно.

Гидросилилирование норборнадиена-2,5 гидросилоксанами HSiMe₂OSiMe₃ и HSiMe(OSiMe₃)₂ в присутствии (acac)Rh(CO)₂ (0.05 мол%, 25°C, 48 ч) приводит к смеси *экзо*- и *эндо*-норборненов и нортри-

циклана [(4)-(6); (II)], однако соотношение продуктов значительно меняется [применение катализатора на основе Rh дает образование 19–20% нортрициклана (6) по сравнению с платиновым катализатором, под действием которого образуется 1–8% нортрициклана] [12]. Преобладающим продуктом остается *эндо*-изомер силилированного норборнена (5).

В работе [22] установили, что норборнадиен-2,5 в присутствии (acac)Rh(CO)₂ гидросилилируется фенилзамещенными гидросилоксанами HSiMe₂Ph, HSiMePh₂, давая *экзо*- и *эндо*-силилзамещенные норборнены в соотношении 1:1, при этом доля соответствующих нортрицикланов не превышает 10%. Использование HSi(OSiMe₃)₃ в аналогичных условиях приводит в основном к гидросилилированному *экзо*-изомеру. Такая стереоселективность объясняется большим размером силилирующего реагента, препят-

ствующим образованию более стерически напряженного *эндо*-изомера.

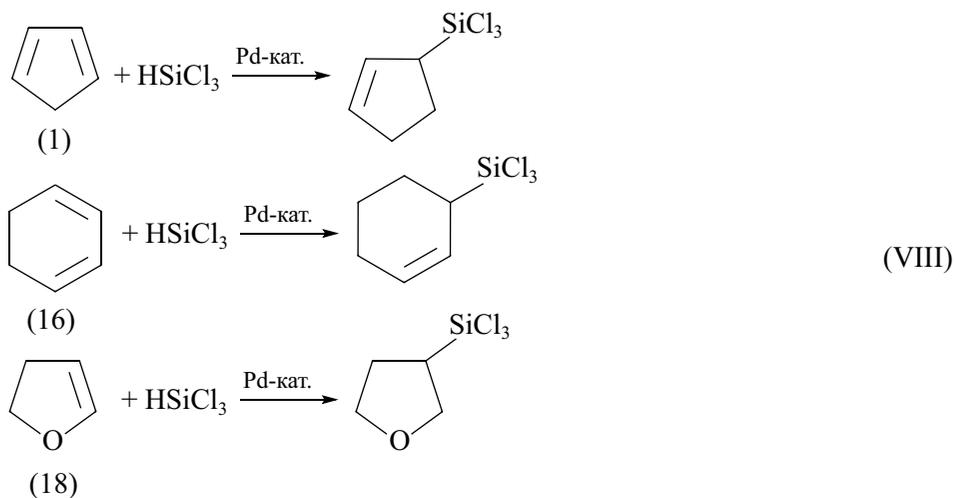
Таким образом, Co- и Rh-катализаторы активно используются в гидросилилировании циклоолефинов, соответствующие силилированные продукты получают с высокими выходами. Селективность реакций гидросилилирования циклических диенов в заметной степени зависит от природы катализатора и условий проведения реакций.

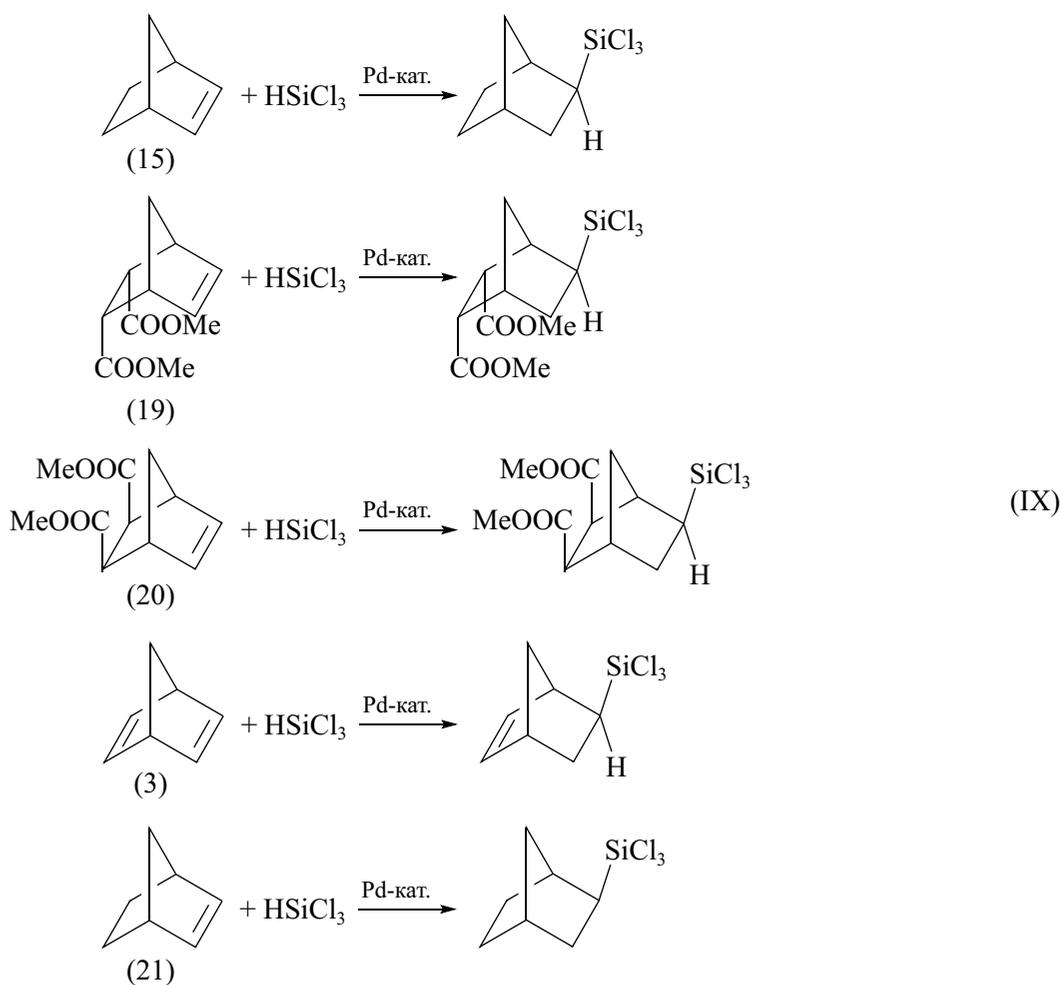
Гидросилилирование циклоолефинов на Pd-катализаторах

Катализаторы на основе Pd в реакции гидросилилирования ненасыщенных углеводородов, в том числе и циклоолефинов, могут проявлять высокую как регио- и стерео-, так и энантиоселективность в этой реакции. Гидросилилирование циклоолефинов так же, как и гидросилилирование линейных моно- и 1,2-дизамещенных диенов, может сопровождаться образованием хирального центра, поэтому продукты этой реакции могут использоваться в качестве прекурсоров хиральных спиртов, которые впоследствии также можно использовать для асимметрического синтеза. Триметилсилильная группа может быть превращена в гидроксильную путем окисления в присутствии KF, при этом конфигурация хирального центра сохраняется [23, 24]. Кроме того, стереоселективное гидросилилирование напряженных циклических диенов (например, норборнадиена-2,5) может давать именно те стереоизомеры кремнийзамещенных олефинов, которые активны в полимеризации [12, 25, 26].

Первые работы по использованию Pd-катализаторов для гидросилилирования циклоолефинов были опубликованы в 70–80-х годах прошлого ве-

ка [27–29]. Интересно отметить, что все эти работы были ориентированы на асимметрический синтез, и в них в качестве катализатора был использован комплекс Pd(II) с хиральным лигандом. В частности, было изучено гидросилилирование циклопентадиена и циклогексадиена-1,3 трихлорсиланом в присутствии Pd-катализаторов с хиральным ментильным или неоментильным заместителем [27] и гидросилилирование норборнена трихлорсиланом в присутствии катализатора на основе комплекса Pd(II) с производным ферроцена, содержащим фосфиновый и хиральный аминовый заместители [28]. В случае реакции с норборненом было показано, что продукт гидросилилирования является *экзо*-изомером, что свидетельствует о стереоспецифичности реакции. Кроме того, как в случае циклических диенов, так и в случае норборнена производные продуктов гидросилилирования имеют ненулевой угол оптического вращения, исходя из чего можно сделать вывод, что такая реакция гидросилилирования является также энантиоселективной. На данный момент известно большое число реакций катализируемого различными комплексами палладия (табл. 3) гидросилилирования трихлорсиланом, например, циклопентадиена, циклогексадиена-1,3 (VIII), а также бициклических олефинов и диенов: норборнена, норборнадиена-2,5, бицикло[2.2.2]октена-2 (IX) [27–36]. Трихлорсилан очень активен в этих реакциях, и они, как правило, протекают с высокими выходами, до 100% (табл. 3). Во всех случаях в качестве катализатора использован комплекс палладия с хиральным лигандом, и в большинстве случаев сообщается о том, что продукт реакции является оптически активным, и в нем преобладает определенный энантиомер. Выбор катализатора влияет на конфигурацию преобладающего энантиомера продукта: для одной и той же реакции, но в присут-





ствии разных катализаторов может быть получен как (*R*)-, так и (*S*)-изомер (табл. 3) [32, 33].

Наилучшую энантиоселективность проявили катализаторы с хиральными ферроценовыми лигандами, содержащие заместители с пиразольными фрагментами (**K9–K14**, табл. 3). Активность и селективность таких катализаторов имеет выраженную зависимость от объема заместителя при пиразольном фрагменте. Так, каталитическая система, содержащая лиганд с метильным заместителем (**K9**), активна при 70°C, и высокая конверсия достигается за 15 ч, однако энантиоселективность в этом случае оказывается низкой (энантиомерный избыток 10%). Катализаторы со стерически затрудненными 2,4,6-тризамещенными арильными заместителями (**K12–K14**) более активны и позволяют получать продукты с более высоким выходом, при этом процесс проводят при более низкой температуре (0°C) за то же время (15 ч). Эти катализаторы характеризуются также более высокой энантиоселективностью (энантиомерные избытки 82–91%). Кроме того, на энантиоселективность влияют акцепторные свойства заместителя при атоме фосфора, что подтверждается на примере лиганда,

содержащего электроноакцепторные 3,5-бис(трифторметил)фенильные группы (**K14**). В этом случае энантиомерный избыток продукта превысил 99.5%, что является наибольшим значением, которое удавалось достичь в данной реакции.

В общем и целом такие P,N-лиганды являются подходящими соединениями для селективного гидросилилирования циклоолефинов трихлорсиланом в присутствии Pd-катализатора. Однако они не являются коммерчески доступными соединениями, и для применения их необходимо дополнительно синтезировать. Альтернативой являются катализаторы с хиральными бинафтильными P,O-лигандами (**K15–K19**, табл. 3). По сравнению с ферроценовыми лигандами такие лиганды являются более доступными соединениями (т. е. их синтез требует проведения меньшего числа стадий, либо они являются коммерчески доступными), что в совокупности с высокой энантиоселективностью реакций с их участием дает возможность их более широко применять в асимметрическом синтезе [35, 37]. Следует также отметить стереоспецифичность реакции гидросилилирования в присутствии Pd-катализаторов с участием этих ли-

Таблица 3

Условия, выходы и конфигурации асимметрических атомов углерода основных продуктов реакций гидросилилирования циклоолефинов трихлорсиланом

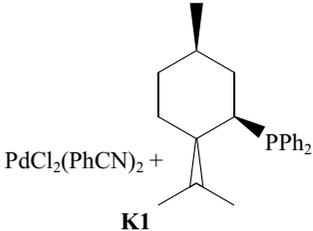
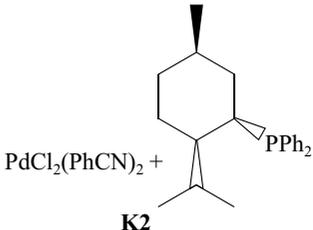
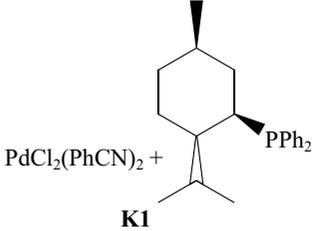
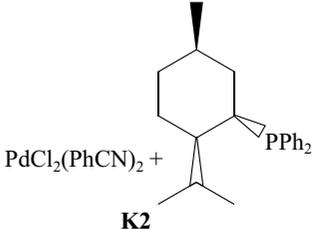
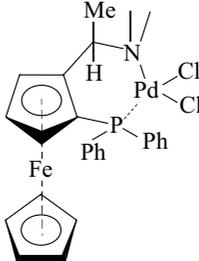
Циклоолефин	Катализатор	Выход, %	(R)-/(S)-конфигурация атома углерода при заместителе	Литературный источник
 (1)	 K1	69	S	[27]
	 K2	81	S	[27]
 (16)	 K1	64	S	[27]
	 K2	56	S	[27]
 (15)	 K5	53	—	[28]
		—	—	[29]
 (1)	K6	0	—	[30]
	K7	73	R	[30]
	K8	61	R	[30]

Таблица 3 (продолжение)

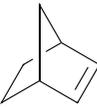
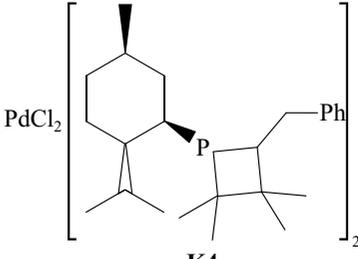
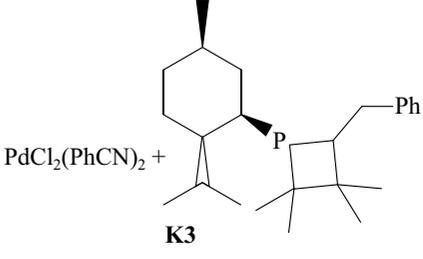
Циклоолефин	Катализатор	Выход, %	(R)-/(S)-конфигурация атома углерода при заместителе	Литературный источник
 (15)	K15	100	<i>S</i>	[31]
 (19)	K15	100	<i>S</i>	[31]
 (21)	K15	85	<i>S</i>	[31]
 (3)	K15	85	<i>S</i>	[31]
 (1)	 K4	26	<i>S</i>	[32]
	 K3	70	<i>S</i>	[32]
	K19	99	<i>R</i>	[33]
	K19	85	<i>R</i>	[33]
	K15	100	<i>R</i>	[33]
	K16	100	<i>R</i>	[33]
	K17	90	<i>R</i>	[33]
	K18	91	<i>R</i>	[33]

Таблица 3 (продолжение)

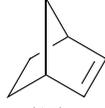
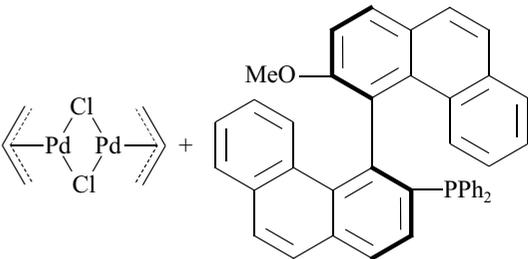
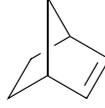
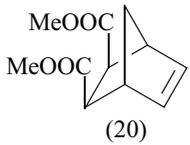
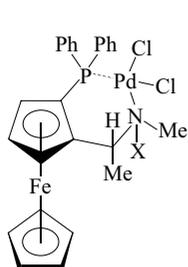
Циклоолефин	Катализатор	Выход, %	(R)-/(S)-конфигурация атома углерода при заместителе	Литературный источник	
 (16)	K19	99	<i>R</i>	[33]	
	K15	76	<i>R</i>	[33]	
	K18	77	<i>R</i>	[33]	
	K9	54	<i>R</i>	[34]	
 (15)	K10	47	<i>R</i>	[34]	
	K11	54	<i>R</i>	[34]	
	K12	30	<i>R</i>	[34]	
	K13	56	<i>R</i> (>95%)	[34]	
	K14	59	<i>R</i> (>99%)	[34]	
 (1)	 K19	—	<i>R</i>	[35]	
	K15	—	<i>R</i>	[35]	
	K17	—	<i>R</i>	[35]	
	K18	—	<i>R</i>	[35]	
	K15	—	<i>S</i>	[35]	
	 (15)	K15	—	<i>S</i>	[35]
		 (19)	K15	—	<i>S</i>
	 (21)		K15	—	<i>S</i>
		 (18)	K15	—	<i>S</i>

Таблица 3 (продолжение)

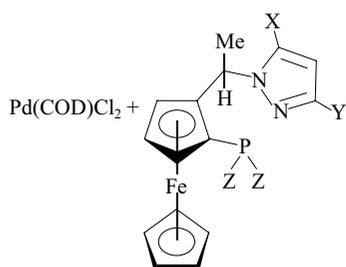
Циклоолефин	Катализатор	Выход, %	(R)-/(S)-конфигурация атома углерода при заместителе	Литературный источник
 (20)	K15	—	S	[35]
 (3)	K15	83	—	[36]

Примечание. «—» — данные отсутствуют.

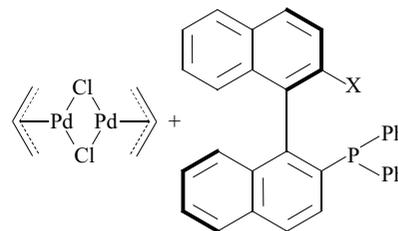
Структуры катализаторов **K6–K18**:



X = Me **K6**
X = CH₂C₃F₇ **K7**
X = CH₂C₃F₁₇ **K8**



X = Me, Y = Me, Z = Ph **K9**
X = Me, Y = Ph, Z = Ph **K10**
X = H, Y = 9-антрил, Z = Ph **K11**
X = H, Y = 2,4,6-(OMe)₃Ph, Z = Ph **K12**
X = H, Y = 2,4,6-(Me)₃Ph, Z = Ph **K13**
X = H, Y = 2,4,6-(Me)₃Ph, Z = 3,5-(F₃C)₂Ph **K14**



X = OMe **K15**
X = OSiMe₂Bu **K16**
X = Et **K17**
X = H **K18**

гандов: при их использовании в реакции с норборненом и норборнадиеном-2,5 образуются продукты, в которых заместитель ориентирован исключительно в экзо-положении [31, 35, 36]. Это может быть применено не только для синтеза хиральных спиртов, но также и для синтеза кремнийзамещенных мономеров норборненового ряда: экзо-изомер существенно более активен в аддитивной полимеризации, чем эндо-изомер, что позволяет синтезировать высокомолекулярные продукты с высокими выходами [36].

В литературе также описаны реакции гидросилилирования циклоолефинов в присутствии Pd-катализатора и с другими галогенсодержащими силанами, такими как HSiMe₂Cl, HSiMeCl₂, HSiPhCl₂, HSiPhF₂. В работе [38] было показано, что в гидросилилировании циклических диенов в присутствии Pd-катализаторов с хиральным P,N-лигандом (**K20**, **K21**) HSiMeCl₂ не менее активен, чем HSiCl₃, за исключением реакции с наиболее объемным 1-бутилциклогексадиеном-1,3 (табл. 4), однако HSiMe₂Cl существенно менее активен: реакция с ним дает продукт с суще-

ственно меньшим выходом. При этом замена метильной группы в силане на фенильную способствует повышению активности. Энантиомерная чистота продукта также зависит от природы гидросилана: при реакции с HSiCl₃ образуется рацемическая смесь, а при реакции с силанами, содержащими меньшее число атомов хлора, — преимущественно (S)-изомеры продуктов. Наибольший энантиомерный избыток (84%) был достигнут в случае наименее активного силана: HSiMe₂Cl. Природа катализатора также оказывала влияние на энантиомерную чистоту продукта: при использовании более активного катализатора, содержащего арсиновый фрагмент, энантиомерный избыток продукта был ниже по сравнению с катализатором с фосфиновым фрагментом (табл. 4).

Гидросилилирование с HSiPhF₂ описано в работах [33, 39]. В целом применение хиральных катализаторов в данном случае также ведет к оптически активному продукту. При этом в работе [39] было изучено влияние природы лиганда на энантиоселективность. Так же как и в случае с HSiCl₃, ферроценсодержащие

лиганды, аналогичные **K5–K14** (табл. 3), проявили более высокую энантиоселективность, чем бинафтильные лиганды (**K15–K19**, табл. 3), что было показано на примере реакции с циклогексадиеном-1,3.

Еще одной характеристикой гидросилилирования циклоолефинов, определяющей возможность его применения для синтеза, является региоселективность. Авторы работы [40] показали, что гидро-

Таблица 4

Реакции гидросилилирования циклоолефинов галогенсодержащими гидросиланами (0°C, 40 ч) [38]

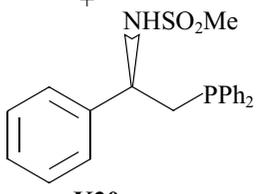
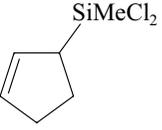
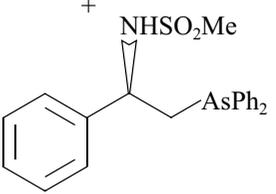
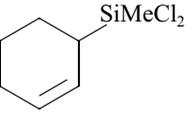
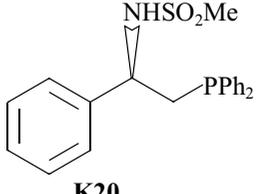
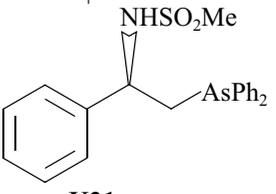
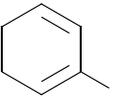
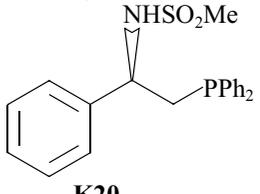
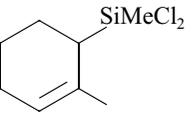
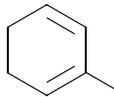
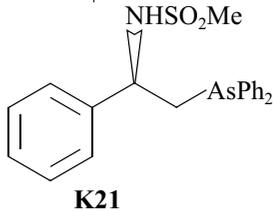
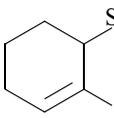
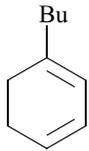
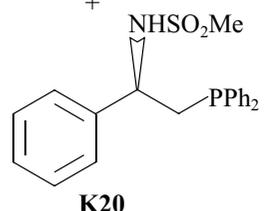
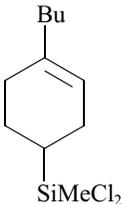
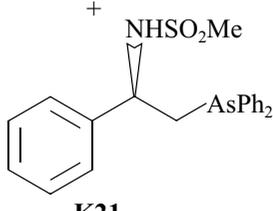
Циклоолефин	Силан	Катализатор	Продукт	Выход, %	Энантиомерный избыток (<i>S</i>)-изомера, %
	HSiMeCl ₂	PdCl ₂ (MeCN) ₂ +  K20		>85	37
	HSiMeCl ₂	PdCl ₂ (MeCN) ₂ +  K21		>85	28
	HSiCl ₃	PdCl ₂ (MeCN) ₂ +		>80	0
	HSiMeCl ₂	+  K20		>80	72
	HSiMe ₂ Cl			<25	84
	HSiPhCl ₂			60	34
	HSiMeCl ₂	PdCl ₂ (MeCN) ₂ +  K21		>80	40
	HSiMeCl ₂	PdCl ₂ (MeCN) ₂ +  K20		>85	37

Таблица 4 (продолжение)

Циклоолефин	Силан	Катализатор	Продукт	Выход, %	Энантиомерный избыток (<i>S</i>)-изомера, %
	HSiMeCl ₂	PdCl ₂ (MeCN) ₂ +  K21		>85	28
	HSiMeCl ₂	PdCl ₂ (MeCN) ₂ +  K20		0	—
	HSiMeCl ₂	PdCl ₂ (MeCN) ₂ +  K21		70	—

Примечание. Me – метил.

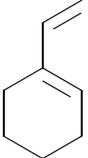
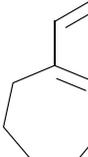
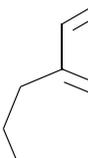
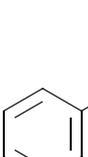
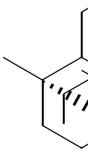
силилирование различных 1-винилциклоалкенов метилдихлорсиланом в присутствии Pd-катализатора [PdCl₂(PPh₃)₂, **K22**] осуществляется региоселективно: в этом процессе атом кремния присоединяется преимущественно к эндоциклической двойной связи (X), а не к винильной группе. Двойная связь при этом в процессе реакции изомеризуется, в результате чего продукт содержит этилиденный заместитель в отличие от реагента с винильным заместителем. Во всех случаях доля основного продукта превышала 90% (табл. 5). Кроме того, в случае субстратов с объемным *трет*-бутильным заместителем [(26), (X)] и мостиковым фрагментом [(27), (X)] реакция также протекала стереоселективно, с преимущественным образованием продукта, в котором эти структурные фрагменты ориентированы относительно кремнийсодержащего заместителя в противоположные стороны.

Стерео- и энантиоселективное гидросилилирование циклоолефинов неактивированными (не содержащими хлор) гидросиланами может значительно расширить возможности применения этой реакции и

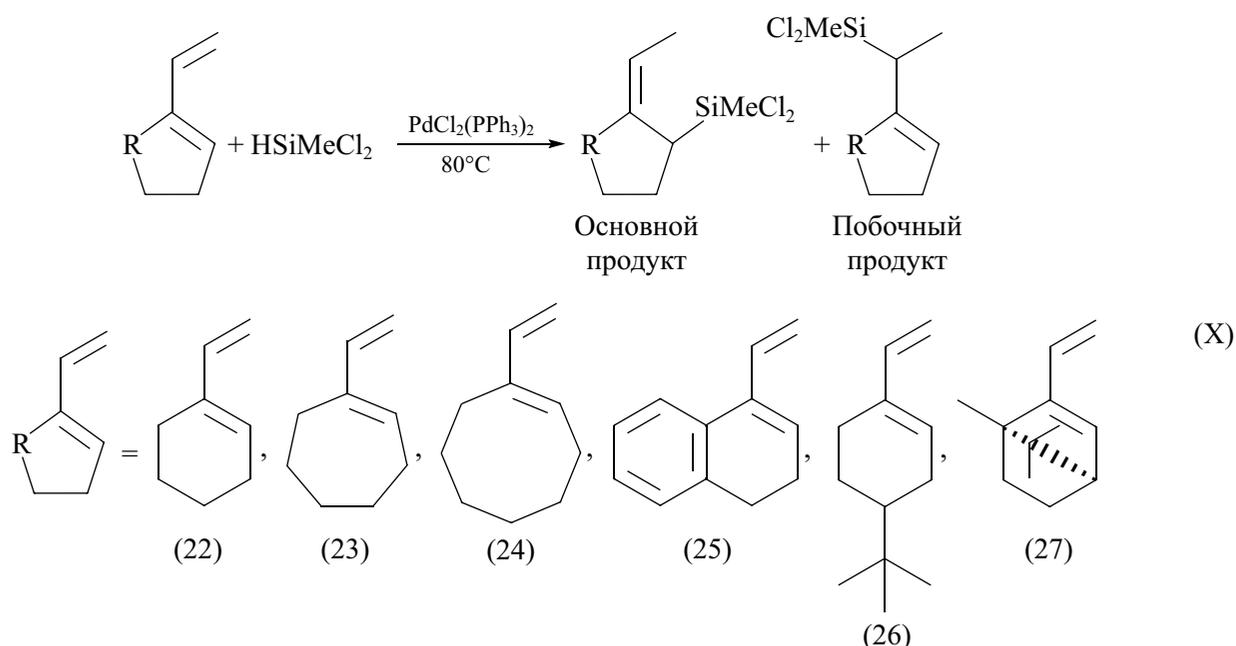
позволит использовать ее для синтеза кремнийорганических соединений непосредственно из силанов, минуя стадию алкилирования связи Si—Cl. В работе [41] такой процесс был успешно осуществлен с использованием циклических хиральных гидросиланов: реакция гидросилилирования этих силанов с норборненом протекает как стерео-, так и энантиоселективно (XI). В качестве катализатора в этой реакции был использован катализатор Брукхарта (**K23**) — катионный комплекс палладия со слабокоординирующим боратным противоионом. В результате реакции образовывались *экзо*- и *эндо*-изомеры продуктов в соотношении 99:1. Выходы продуктов гидросилилирования силанами (29) и (30) составили 20 и 58% соответственно. В обоих случаях наблюдается высокий энантиомерный избыток продукта (более 92%). Следует отметить, что силан (28) оказался малоактивным в реакции. Интересной особенностью данной реакции оказалось то, что при гидросилилировании норборнена силаном (30) энантиомерный избыток продукта (93%) превышал энантиомерный избыток

Таблица 5

Выходы и селективность реакций гидросилилирования 1-винилциклоалкенов метилдихлорсиланом в присутствии $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (катализатор K22) при 80°C

Реагент	Время реакции, ч	Выход, %	Региоселективность, %	Стереоселективность, %
 (22)	3	84	>99	—
 (23)	30*	38*	93*	—
 (24)	19	69	94	—
 (25)	4	81	>99	—
 (26)	20	48	>99	—
 (27)	19	69	—	55/45 (транс-/цис-)
	20	80	—	20/80 (экзо-/эндо-)

* В качестве гидросилана был использован HSiCl_3 .



реагента — силана (85%). Эта же особенность сохранялась при гидросилилировании норборнадиена-2,5 по двум двойным связям (двойная асимметричная индукция),* но отсутствовала при гидросилилировании 5,6-бензонорборнена (в этом случае как у реагента, так и у продукта энантиомерный избыток составляет 65%) [41].

Аналогично в работе [42] было изучено гидросилилирование 5,6-бензонорборнена хиральными циклическими гидросиланами с различным размером цикла, а также метил-*трет*-бутил-фенилсиланом (XII) в присутствии того же катализатора [K23, (XI)]. Выходы реакций составляли 70–95%, причем наибольшие — в случае силанов с шестичленными циклами. Во всех случаях реакций с энантиомерно чистыми гидросиланами [как в виде (*R*)-, так и в виде (*S*)-изомеров] наблюдалась высокая степень переноса хиральности от атома кремния к атому углерода. При этом реакции были более чем на 90% стереоселективны и характеризовались преимущественным образованием *экзо*-изомера. Аналогичным образом были изучены реакции гидросилилирования норборнадиена-2,5 этими же силанами по двум двойным связям. В этом случае также наблюдалась высокая степень переноса хиральности и присоединение силана только в положения 2 и 5 [(31), (XII)] при использовании реагентов в виде чистых энан-

тиомеров. Образование продукта присоединения по положениям 2 и 6 [(32), (XII)] наблюдалось только в случае, когда исходный силан представлял собой рацемическую смесь.

В работах [43, 44] был предложен механизм этих реакций, включающий в себя две стадии. Первая стадия — присоединение комплекса со связью Pd—Si по двойной связи с образованием связей Pd—C и Si—C, вторая стадия — перенос атома Pd на новую молекулу гидросилана (с образованием нового комплекса со связью Pd—Si) и одновременный перенос атома водорода с гидросилана на промежуточный продукт со связью Pd—C. Было доказано, что ключевой стадией, определяющей перенос хиральности, является термодинамически контролируемое внедрение двойной связи по связи Pd—Si, а не взаимный перенос атомов Pd и водорода.

Как правило, силаны, содержащие ароматические заместители, такие как Ph₃SiH, MePh₂SiH, Me₂PhSiH, в реакциях гидросилилирования при использовании Pd-катализаторов более реакционноспособны по сравнению с другими неактивированными силанами (не содержащими атомы галогенов) [45]. Триалкилсиланы и гидросилоксаны ранее не считались реакционноспособными в присутствии Pd-катализаторов. Тем не менее в недавних работах было успешно проведено гидросилилирование норборнадиена-2,5 пентаметилдисилоксаном (HSiMe₂OSiMe₃), гептаметилтрисилоксаном [(HSiMe(OSiMe₃)₂)] и триэтилсиланом (HSiEt₃) [12, 26]. Реакции осуществляли под действием катализатора на основе комплекса палладия с хиральным бинафтильным лигандом

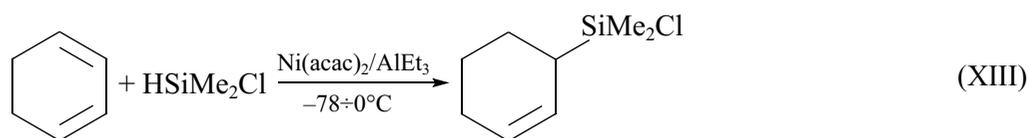
* Mewald M., Oestreich M. 1,2,3,4-Tetrahydro-1-(1,1-dimethylethyl)-1-silanaphthalene / Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis. 2012.
<https://doi.org/10.1002/047084289X.m01479>

(**K15**, табл. 3) при нагревании до 75°C. В результате были получены продукты в виде смеси *экзо*-изомера моно-кремнийзамещенного норборнена [(4), (II)] и замещенного нортрициклана [(6), (II)]. То, что *эндо*-изомер при гидросилилировании не образуется, сделало эту реакцию перспективным одностадийным подходом к синтезу из доступных реагентов кремнийзамещенных норборненов, проявляющих высокую реакционную способность в полимеризации. В работе [12] было изучено влияние условий реакции и природы лигандов на кинетику гидросилилирования и их селективность. Был опробован широкий круг лигандов, таких как фосфины, ароматические азот- и кислородсодержащие соединения, хиральные бинафтильные лиганды. Однако оказалось, что лиганд **K15** обеспечивает наилучшее сочетание скорости реакции

гидросилилирования и селективности образования *экзо*-кремнийзамещенных норборненов.

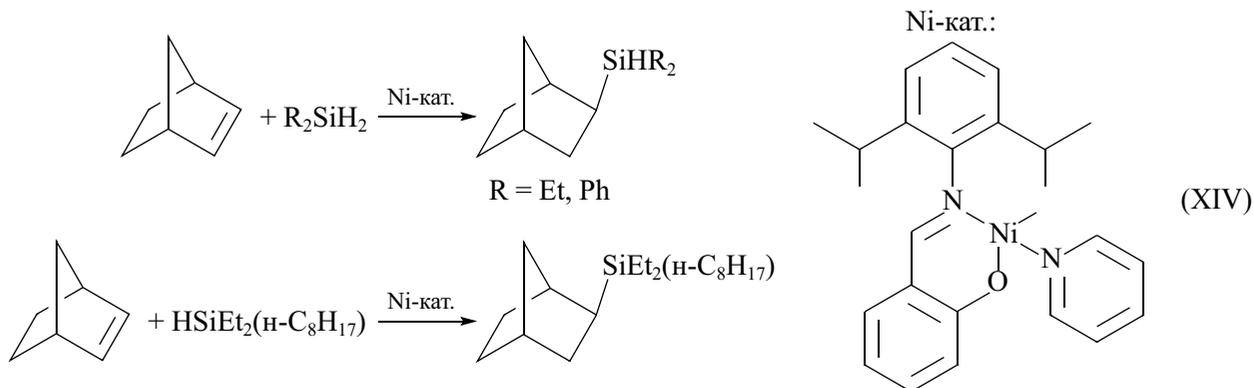
Гидросилилирование циклоолефинов с использованием катализаторов на основе других переходных металлов

Известны примеры гидросилилирования циклоолефинов с использованием Ni-катализаторов. Например, в работе [46] циклогексадиен-1,3 гидросилилировали диметилхлорсиланом в присутствии ацетилацетоната никеля, активированного триэтилалюминием (XIII). Для применения этого катализатора не требуется высоких температур в отличие от палладиевых катализаторов, примененных в этой работе. Продукт был получен с выходом 72%.



Авторами [47] была разработана серия высокоэффективных и селективных катализаторов гидросилилирования олефинов неактивированными гидросиланами на основе никеля, один из которых был опробован в реакции гидросилилирования норборне-

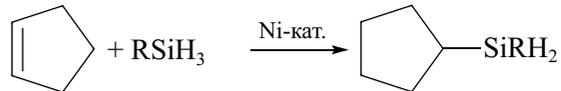
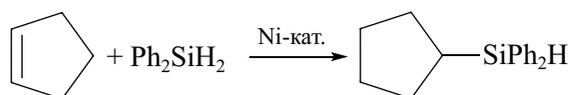
на моно- и дигидросиланами (XIV). Этот катализатор оказался достаточно активным и *экзо*-стереоселективным. Реакция в его присутствии может быть проведена при комнатной температуре, а селективность образования *экзо*-изомера превышает 90%.



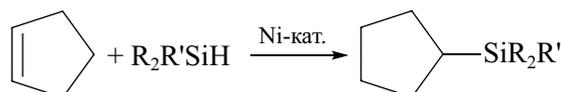
Еще один катализатор, эффективный для гидросилилирования циклоолефинов (XV) моно-, ди- и тригидросиланами, описан в работе [48]. Представлено много примеров использования его для получения различных силанов с циклопентильными заместителями. Все реакции протекают с высокими выходами (до 98%).

Авторами [49] было изучено гидросилилирование олефинов трифенилсиланами в присутствии рутений-силиленового комплекса рутения, по строению

подобного металлокарбеновым комплексам, используемым в реакциях метатезиса олефинов (XVI). В частности, описаны реакции гидросилилирования циклогексена и 1-метилциклогексена с его участием. Реакции протекали стереоселективно и с высокими выходами (70–72%). В работе был предложен механизм гидросилилирования, включающий внедрение олефина в рутений-силиленовый комплекс по связи Si—H с образованием связи Si—C.



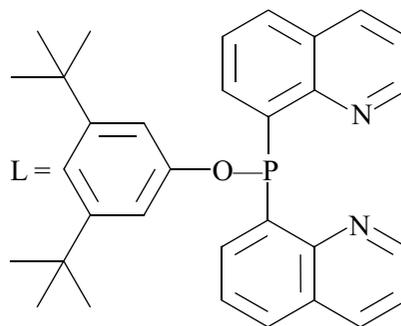
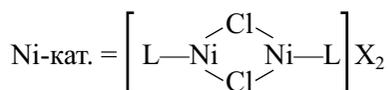
R = Ph, Mes, (2-Et)-Ph



1) R = OSiMe₃, R' = Me

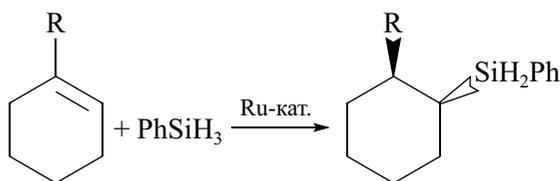
2) R = Ph, R' = Me

3) R = Ph, R' = Cl



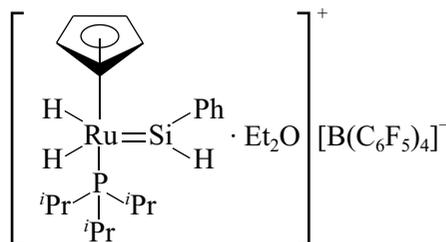
(XV)

X = B(C₆F₅)₄, SbF₆



R = H, Me

Ru-кат.:

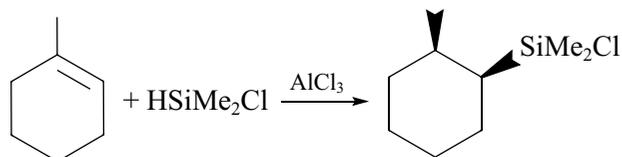


(XVI)

Гидросилилирование циклоолефинов под действием кислот Льюиса

Помимо гидросилилирования в присутствии комплексов переходных металлов также часто используется гидросилилирование, катализируемое кислотами Льюиса. В отличие от рассмотренных выше случаев такая реакция протекает по механизму электрофильного присоединения, причем в роли электрофила выступает атом кремния, а не атом Н. Поэтому, если атомы углерода при двойной связи имеют разное

число углеводородных заместителей, присоединение силана обычно осуществляется таким образом, что кремнийсодержащий заместитель оказывается на наименее замещенном атоме углерода. Такая ситуация часто встречается и в циклических олефинах. Например, гидросилилирование 1-метилциклогексена метилдихлорсиланом в присутствии AlCl₃ приводит к образованию *цис*-1-метил-2-силилциклогексана (XVII) [50]. Такую стереохимию можно объяснить присоединением атома водорода к карбокатиону с наименее стерически затрудненной стороны.



(XVII)

Наличие атомов хлора в гидросилане не является необходимым условием его высокой реакционной способности в гидросилилировании, катализируемом кислотами Льюиса. Так, циклоолефины легко вступают в реакцию гидросилилирования триэтилсиланом (XVIII, табл. 6). Первоначально в качестве кислот Льюиса использовали AlCl₃ и B(C₆F₅)₃. Но за последние годы было предложено большое количе-

ство кислот Льюиса, некоторые из которых способны осуществлять эту реакцию при комнатной температуре менее чем за 1 ч с выходами, близкими к количественным (табл. 6). Наибольшую активность проявили предложенный в работе [51] катионный комплекс висмута (**K26**), комплекс цинка(II) с карбораном [52] и сильная кислота Льюиса на основе фосфониевой соли (**K28**) [53] (табл. 6).

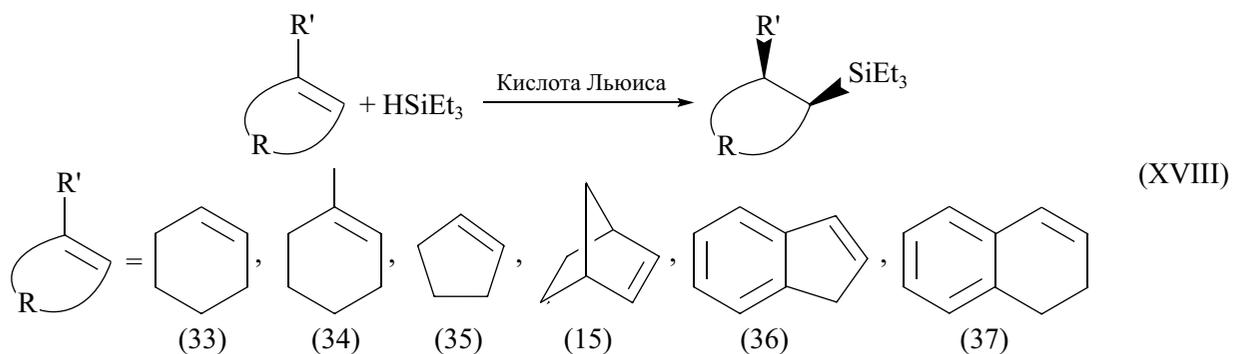


Таблица 6

Условия реакции гидросилилирования циклоолефинов триэтилсиланом (XVIII) и выходы продукта реакции

Циклоолефин	Кислота Льюиса	Температура, °С	Время, ч	Выход, %	Литературный источник
 (33)	AlCl ₃	0	3	74	[54]
 (34)	AlCl ₃	-20	1	82	[54]
 (35)	AlCl ₃	0	1.5	78	[54]
 (15)	AlCl ₃	0	4	65	[54]
 (36)	AlCl ₃	-20	1	25	[54]
 (33)	B(C ₆ F ₅) ₃	25	10–12	98	[55]
 (34)	B(C ₆ F ₅) ₃	25	10–12	92	[55]
 (36)	B(C ₆ F ₅) ₃	25	10–12	85	[55]

Таблица 6 (продолжение)

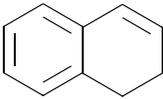
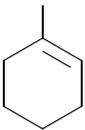
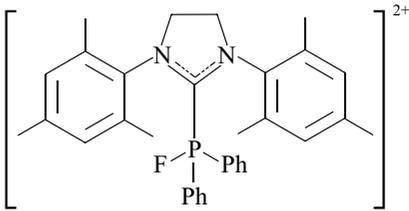
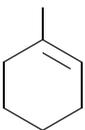
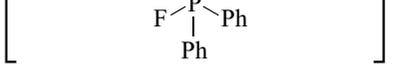
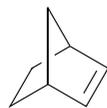
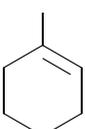
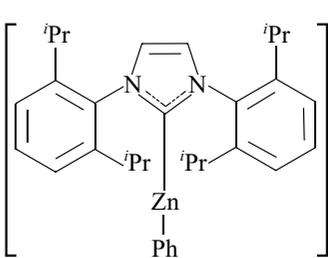
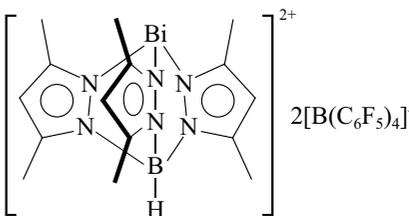
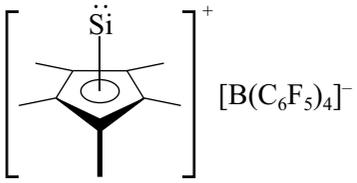
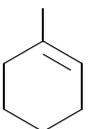
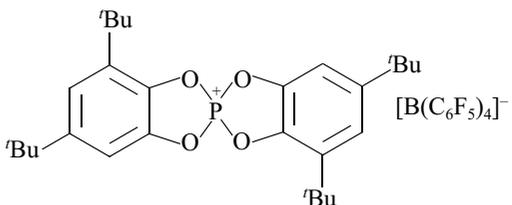
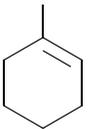
Циклоолефин	Кислота Льюиса	Температура, °С	Время, ч	Выход, %	Литературный источник
 (37)	$B(C_6F_5)_3$	25	10–12	88	[55]
 (33)	$[P(C_6F_5)_3F]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	25	1	89	[56]
 (34)	$[P(C_6F_5)_3F]^+[B(C_6F_5)_4]^-$	25	1	96	[56]
 (33)	 K24	45	22	89	[57]
 (34)	 K24	45	22	80	[57]
 (15)		45	22	88	[57]
 (34)	 K25	25	14	—	[58]
 (33)	 K26	20	0.5	>99	[51]

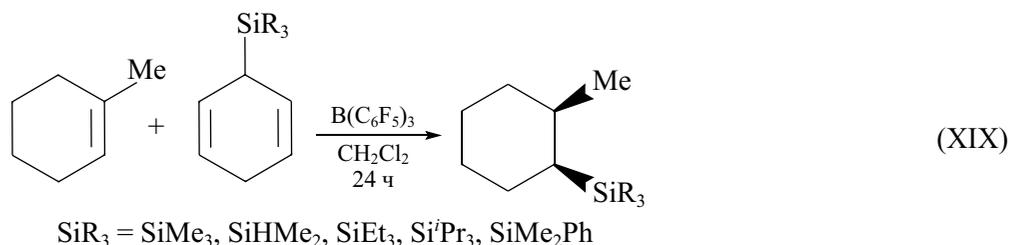
Таблица 6 (продолжение)

Циклоолефин	Кислота Льюиса	Температура, °C	Время, ч	Выход, %	Литературный источник
 (15)	 K27 [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	50	11	97	[59]
 (34)	[Zn(HexCB ₁₁ Cl ₁₁) ₂]	25	0.25	—	[52]
 (15)	 K28 [B(C ₆ F ₅) ₄] ⁻	25	<0.1	>97	[53]
 (33)	Ca[Al(OC(CF ₃) ₃) ₄] ₂	25	24	99	[60]
 (34)		25	24	89	[60]

Примечание. Hex — гексил, CB — карборан.

Один из способов гидросилилирования циклоолефинов — не прямое гидросилилирование. Этот процесс основан на использовании реакции циклоолефина с аддуктом гидросилана с бензолом — 3-силилгексадиеном-1,4, а не непосредственно с гидросиланом в присутствии кислоты Льюиса. Авторы работы [61] таким образом осуществили гидросилилирование серии циклоолефинов, что позволило им получить ряд циклоалканов, в том числе и SiMe₃-замещенных (XIX). В качестве кислоты Льюиса был использован B(C₆F₅)₃. Аддукт триалкилсилана с бен-

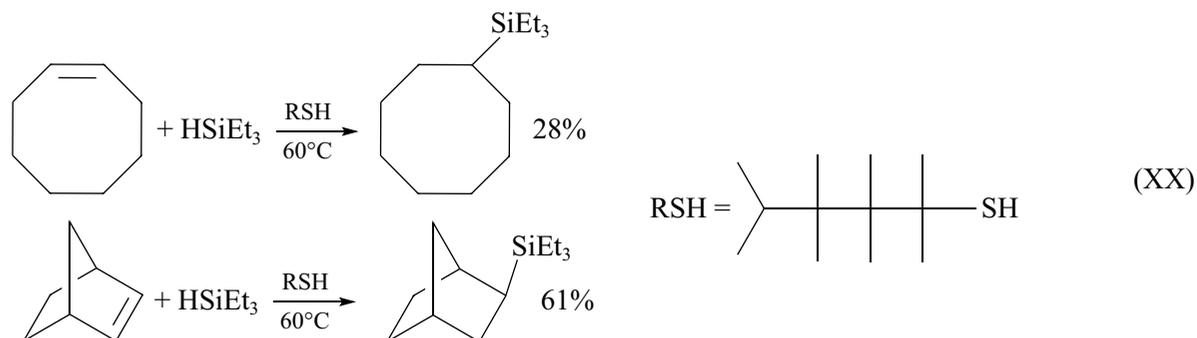
золом в свою очередь был получен по реакции соответствующего гидросилана с бензолом в присутствии той же кислоты Льюиса. В работе были оптимизированы условия реакции и найдено, что оптимальным растворителем является дихлорметан: выходы продуктов в этом случае достигали 95%. Разработанная методика гидросилилирования была использована для синтеза различных триметилсиллилзамещенных цикло- и бициклоалканов, в том числе индана, метилиндана, циклооктана, норборнана. В случае норборнана с высокой селективностью (95%) образовывался *экзо*-изомер.



Фотокатализируемое и термическое гидросилилирование циклоолефинов

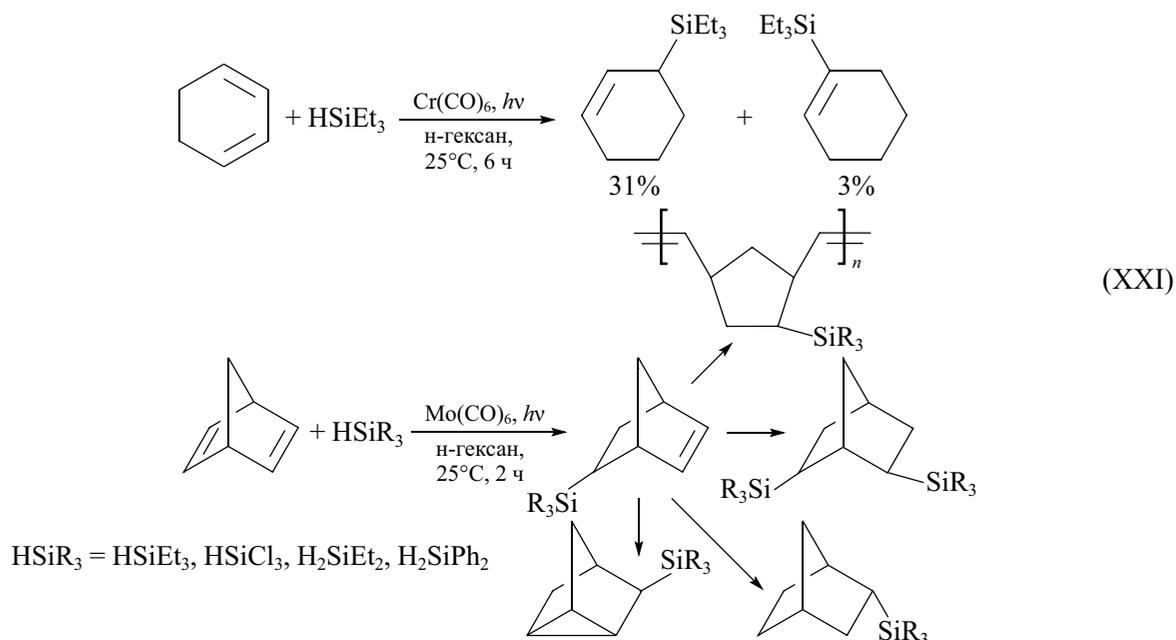
Реакция гидросилилирования олефинов также может протекать по радикальному механизму [7], в том числе в присутствии комплексов переходных металлов (чаще всего — карбонилы) [62]. При этом ключевой стадией является присоединение радикала SiR_3 , образующегося из гидросилана, по двойной связи. Такие процессы могут происходить под действием радикальных инициаторов, ультрафиолетового облучения либо при нагревании. Преимуществом радикального гидросилилирования перед каталитическим является возможность получать кремний-

углеводороды непосредственно из неактивированных гидросиланов (например, триэтилсилана). Однако, как правило, такие процессы не протекают стерео- и региоселективно. В литературе описано несколько примеров гидросилилирования циклоолефинов по радикальному механизму. Большая часть таких работ посвящена фото- и термически катализируемому гидросилилированию с использованием катализаторов переноса атома водорода. Так, в работе [63] нагревание циклооктена и норборнена с триэтилсиланом до 60°C в присутствии тиола в качестве катализатора переноса атома водорода дало продукты их гидросилилирования с относительно невысокими выходами (XX).



Также в качестве катализаторов переноса атома водорода можно использовать карбонилы металлов 6-й группы. Так, фотокатализируемое гидросилилирование циклогексадиена-1,3 в присутствии карбонила Cr(VI) приводит к образованию кремнийзамещенного циклогексена в виде смеси двух изомеров [64], а аналогичный процесс с участием норборнадиена-2,5 в

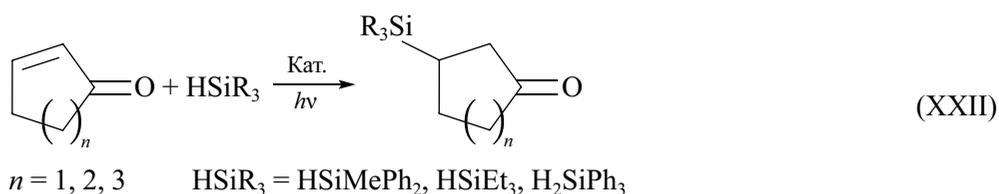
присутствии карбонила Mo(VI) — к сложной смеси продуктов, содержащей как продукт моно-гидросилилирования, так и его гидрированный аналог, продукт ди-гидросилилирования и полимер, образующийся по метатезисной полимеризации с раскрытием цикла [65] (XXI).



Тем не менее и фотокатализируемое гидросилилирование циклоолефинов может быть региоселективным. В ряде недавних работ были изучены реакции гидросилилирования ненасыщенных циклических кетонов в присутствии фотокатализаторов переноса атома водорода (XXII). Так, авторы [66] использовали катализатор на основе комплекса вольфрама для гидросилилирования циклопентенона метилдифенилсиланом, в результате чего с выходом 40% был региоселективно получен 3-кремнийзамещенный циклопентан. В работе [67] изучали гидросилилирование циклопентенона, циклогексенона и циклогептенона триэтилсиланом в присутствии 1,3,4,5-тетракис[N-карбазолил]-2,6-дицианобензо-

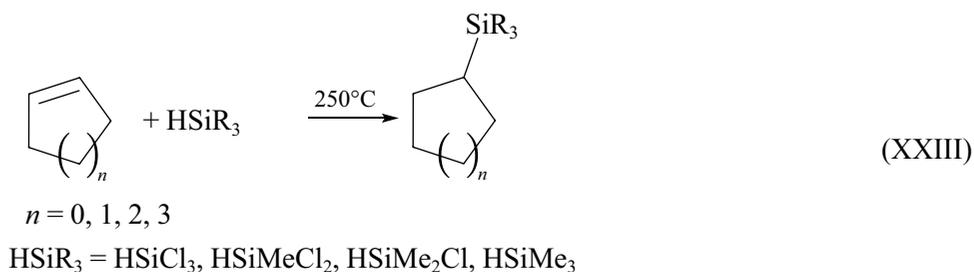
ла — катализатора переноса атома водорода, не содержащего металлов. В результате также региоселективно были получены продукты присоединения кремния в положение 3 с выходами 33–74%. В работе [68] природный эозин использовали как фотокатализатор для гидросилилирования циклогексенона триэтилсиланом, и также региоселективно был получен продукт 3-присоединения с выходом 45%.

Авторы работы [69] показали, что в присутствии фотокатализатора можно проводить не только гидросилилирование, но и гидрогермилирование. В частности, в реакции циклопентенона с трифенилгерманом в присутствии *n*-толуолсульфониламида получен 3-трифенилгермилциклопентанон с выходом 91%.



Радикальное гидросилилирование циклоолефинов может также осуществляться без добавления катализаторов, путем непосредственного нагревания циклоолефина и гидросилана в инертной атмосфере. Так, авторы работы [70] показали, что при 250°C циклобутен, циклопентен, циклогексен, циклогептен и циклооктен могут реагировать с гидросиланами с образованием соответствующих силилциклоалканов (XXIII). При этом решающее влияние имеет размер цикла и природа гидросилана. Более напряженные

циклооктен и циклопропен наиболее активны в этой реакции, а циклогексен — наименее активный; в то же время хлорсодержащие силаны более реакционноспособны по сравнению с триметилсиланом, причем чем больше число атомов хлора, тем больше реакционная способность. В ряде случаев (например, для реакции циклобутена с трихлорсиланом) конверсия циклоолефина, близкая к количественной, достигалась уже через 6 ч.



Заключение

Каталитическое гидросилилирование циклоолефинов в присутствии комплексов переходных металлов на основе Pt, Co, Rh, Pd, Ni и Ru — эффективный способ регио- и стереоселективного синтеза силанов с карбоциклическими заместителями. В зависимости от выбора катализатора можно получать продукты различной конфигурации. Наилучшая регио- и стереоселективность может быть достигнута с использованием катализаторов на основе палладия: в некоторых случа-

ях гидросилилирование протекает стереоспецифично, с образованием изомера только одной конфигурации. Если использовать хиральные лиганды, возможно также синтезировать оптически активные силаны с высоким энантиомерным избытком, в ряде случаев даже превышающим энантиомерный избыток исходных реагентов. Наилучшую энантиоселективность обеспечивают ферроценовые P,N-лиганды. Более доступные бинафтильные лиганды также позволяют достичь высокой энантиоселективности. В результате такие процессы можно использовать для асимметри-

ческого синтеза оптически активных органических соединений и стереоселективного синтеза мономеров для кремнийсодержащих полимеров. На данный момент недостаточно изучено каталитическое гидросилилирование циклоолефинов силанами, не содержащими атомов галогенов, и, несмотря на некоторые достижения в этом направлении, отсутствует универсальный подход к селективному синтезу кремнийзамещенных циклоалканов и циклоалкенов из триалкилсиланов. В ближайшем будущем можно ожидать развития этого направления, поскольку исключение хлорсиланов из синтеза является одной из главных тенденций современной кремнийорганической химии.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ИНХС РАН (тема № 2).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Алентьев Дмитрий Александрович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5010-6044>

Козлова (Гусева) Марина Алексеевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3943-0177>

Зайцев Кирилл Владимирович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3106-8692>

Список литературы

- [1] Milenin S. A., Drozdov F. V., Selezneva E. V., Ardabevskaia S. N., Buzin M. I., Muzafarov A. M. Undecenoic acid-based polydimethylsiloxanes obtained by hydrosilylation and hydrothiolation reactions // *J. Organomet. Chem.* 2020. V. 907. ID 121074. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.121074>
- [2] Ryzhkov A. I., Drozdov F. V., Cherkaev G. V., Muzafarov A. M. Synthesis of carbosilane and carbosilane-siloxane dendrons based on limonene // *Polymers*. 2022. V. 14. ID 3279. <https://doi.org/10.3390/polym14163279>
- [3] Krizhanovskiy I., Temnikov M., Drozdov F., Peregudov A., Anisimov A. Sequential hydrothiolation-hydrosilylation: A route to the creation of new organosilicon compounds with preset structures // *React. Chem. Eng.* 2023. V. 8. P. 1005–1014. <https://doi.org/10.1039/D2RE00420H>
- [4] Tereshchenko A. A., Goncharova I. K., Zagrebaev A. D., Chapek S. V., Nechitailova I. O., Molodtsov D. Yu., Soldatov A. V., Beletskaya I. P., Arzumanyan A. V., Guda A. A. Heterophase Pt/EG-catalyzed hydrosilylation in droplet microfluidics: Spectral monitoring and efficient 3D-printed reactors // *Chem. Eng. J.* 2024. V. 498. ID 155016. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.155016>
- [5] Platonov D. N., Kholodkov D. N., Goncharova I. K., Belaya M. A., Tkachev Ya. V., Dorovatovskii P. V., Volodin A. D., Korlyukov A. A., Tomilov Yu. V., Arzumanyan A. V., Novikov R. A. Ionic cyclopropenium-derived triplatinum cluster complex $[(\text{Ph}_3\text{C}_3)_2\text{Pt}_3(\text{MeCN})_4]^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$: Synthesis, structure, and perspectives for use as a catalyst for hydrosilylation reactions // *Organometallics*. 2021. V. 40. P. 3876–3885. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.1c00291>
- [6] Nakajima Y., Shimada S. Hydrosilylation reaction of olefins: Recent advances and perspectives // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 20603–20616. <https://doi.org/10.1039/c4ra17281g>
- [7] Marciniak B. Hydrosilylation of unsaturated carbon-heteroatom bonds // *Hydrosilylation* / Ed. B. Marciniak. Springer, 2009. P. 289–339. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8172-9_9
- [8] Grushevenko E. A., Sokolov S. E., Kholodkov D. N., Arzumanyan A. V., Kuznetsov N. Yu., Nikul'shin P. V., Bazhenov S. D., Volkov A. V., Borisov I. L., Maksimov A. L. Novel polyethylene glycol methyl ether substituted polysiloxane membrane materials with high CO₂ permeability and selectivity // *React. Funct. Polym.* 2025. V. 206. ID 106102. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2024.106102>
- [9] Темников М. Н., Крижановский И. Н., Анисимов А. А., Беденко С. П., Дементьев К. И., Крылова И. В., Миленин С. А., Максимов А. Л., Егоров М. П., Музафаров А. М. Прямой синтез алкоксисиланов: современное состояние, проблемы и перспективы // *Успехи химии*. 2023. Т. 92. № 7. ID RCR5081. <https://doi.org/10.59761/rcr5081> [Temnikov M. N., Krizhanovskiy I. N., Anisimov A. A., Bedenko S. P., Dementiev K. I., Krylova I. V., Milenin S. A., Maksimov A. L., Egorov M. P., Muzafarov A. M. Direct synthesis of alkoxy silanes: Current state, challenges and prospects // *Russ. Chem. Rev.* 2023. V. 92. ID RCR5081. <https://doi.org/10.59761/rcr5081>].
- [10] Миронов В. Ф., Максимова Н. Г., Непомнина В. В. Синтез кремнийорганических соединений, содержащих циклопентильный, циклопентенильный и циклопентадиенильный радикалы // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1967. № 2. С. 329–333.
- [11] Kuivila H. G., Warner C. R. Trimethylsilyl-substituted norbornenes, norbornanes, and nortricyclene // *J. Org. Chem.* 1964. V. 29. P. 2845–2851. <https://doi.org/10.1021/jo01033a008>
- [12] Guseva M. A., Alentiev D. A., Bermesheva E. V., Zamilatskov I. A., Bermeshev M. V. The selective

- hydrosilylation of norbornadiene-2,5 by monohydrosiloxanes // RSC Adv. 2019. V. 9. P. 33029–33037. <https://doi.org/10.1039/c9ra06784a>
- [13] *Cunico R. F.* The Diels-Alder reaction of α,β -unsaturated trihalosilanes with cyclopentadiene // J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 929–932. <https://doi.org/10.1021/jo00806a015>
- [14] *Friedmann G., Shreim Y., Brossas J.* Synthesis of organosilicon polymers-II. Norbornadiene/Pt^{II} complex: Catalyst in step-polymerization // Eur. Polym. J. 1992. V. 28. P. 271–273. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(92\)90188-8](https://doi.org/10.1016/0014-3057(92)90188-8)
- [15] *Andre S., Guida-Pietrasanta F., Rousseau A., Boutevin B., Caporiccio G.* Synthesis and thermal properties of telechelic α,ω -bis anhydride oligosiloxanes // Polymer. 2001. V. 42. P. 5505–5513. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00040-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00040-4)
- [16] *Eddy V. J., Hallgren J. E.* Effects of proximate polar groups on the rates of hydrosilylation // J. Org. Chem. 1987. V. 52. P. 1903–1906. <https://doi.org/10.1021/jo00386a003>
- [17] *Bai Y., Peng J., Li J., Lai G.* Use of carboxylated polyethylene glycol as promoter for platinum-catalyzed hydrosilylation of alkenes // Appl. Organomet. Chem. 2011. V. 25. P. 400–405. <https://doi.org/10.1002/aoc.1776>
- [18] *Cornish A. J., Lappert M. F., Terence A. N.* Homogeneous catalysis: IV. Hydrosilylation of cyclic or linear dienes using low-valent nickel complexes and related experiments // J. Organomet. Chem. 1977. V. 132. P. 133–148. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)92521-X](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)92521-X)
- [19] *Cornish A. J., Lappert M. F., Macquitty J. J., Maskell R. K.* Homogeneous catalysis: VII. The catalysis of isoprene hydrosilylation using metal atoms // J. Organomet. Chem. 1979. V. 177. P. 153–161. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)92340-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)92340-4)
- [20] *Magomedov G. K. I., Andrianov K. A., Shkolnik O. V., Izmailov B. A., Kalinin V. N.* Hydrosilylation of olefins in the presence of metal carbonyls // J. Organomet. Chem. 1978. V. 149. P. 29–36. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)90374-7](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)90374-7)
- [21] *Noda D., Tahara A., Sunada Y., Nagashima H.* Non-precious-metal catalytic systems involving iron or cobalt carboxylates and alkyl isocyanides for hydrosilylation of alkenes with hydrosiloxanes // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. P. 2480–2483. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b11311>
- [22] *Гусева М. А., Лежнин П. П., Алентьев Д. А., Зайцев К. В., Бермешев М. В.* Одностадийный синтез монокремнийзамещенных норборненов с силоксановыми и арильными фрагментами и их полимеризация // Высокомолекуляр. соединения. Сер. С. 2023. Т. 65. № 2. С. 210–219. <https://doi.org/10.31857/S230811472370036X>
- [23] *Guseva M. A., Lezhnin P. P., Alentiev D. A., Zaitsev K. V., Bermeshev M. V.* One-step synthesis of monosilicon-substituted norbornenes with siloxane and aryl fragments and their polymerization // Polym. Sci. Ser. C. 2023. V. 65. P. 196–205. <https://doi.org/10.1134/S1811238223700248>
- [24] *Tietze L. F., Ila H., Bell H. P.* Enantioselective palladium-catalyzed transformations // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 3453–3516. <https://doi.org/10.1021/cr030700x>
- [25] *Matsuoka K., Komami N., Kojima M., Mita T., Suzuki K., Maeda S., Yoshino T., Matsunaga S.* Chemoselective cleavage of Si–C(sp³) bonds in unactivated tetraalkylsilanes using iodine tris(trifluoroacetate) // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. P. 103–108. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c11645>
- [26] *Гусева М. А., Алентьев Д. А., Гарилов Д. И., Бермешева Е. В., Чапала П. П., Финкельштейн Е. Ш., Бермешев М. В.* Стереоселективный синтез и метатезисная полимеризация экзо-5-(пентаметилдисилоксанил)норборнена // Высокомолекуляр. соединения. Сер. С. 2019. Т. 61. № 1. С. 77–82. <https://doi.org/10.1134/S2308114719010084>
- [27] *Гусева М. А., Алентьев Д. А., Гаврилов Д. И., Бермешева Е. В., Чапала П. П., Финкельштейн Е. Ш., Бермешев М. В.* Stereoselective synthesis and metathesis polymerization of exo-5-(pentamethylidisiloxanyl) norbornene // Polym. Sci. Ser. C. 2019. V. 61. P. 102–106. <https://doi.org/10.1134/S1811238219010089>
- [28] *Guseva M. A., Alentiev D. A., Bakhtin D. S., Borisov I. L., Borisov R. S., Volkov A. V., Finkelshtein E. Sh., Bermeshev M. V.* Polymers based on exo-silicon-substituted norbornenes for membrane gas separation // J. Membr. Sci. 2021. V. 638. ID 119656. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119656>
- [29] *Kiso Y., Yamamoto K., Tamao K., Kumada M.* Asymmetric homogeneous hydrosilylation with chiral phosphine-palladium complexes // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 4373–4374. <https://doi.org/10.1021/ja00767a074>
- [30] *Hayashi T., Tamao K., Katsuro Y., Nakae I., Kumada M.* Asymmetric hydrosilylation of olefins catalyzed by a chiral ferrocenylphosphine-palladium complex. Asymmetric synthesis of optically active alcohols and bromides from olefins // Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. P. 1871–1874. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)92802-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)92802-8)
- [31] *Hayashi T., Kumada M.* Asymmetric synthesis catalyzed by transition-metal complexes with functionalized chiral ferrocenylphosphine ligands // Acc. Chem. Res. 1982. V. 15. N 12. P. 395–401. <https://doi.org/10.1021/ar00084a003>
- [32] *Hayashi T., Matsumoto Y., Morikawa I., Ito Y.* Catalytic asymmetric hydrosilylation of 1,3-dienes with new chiral ferrocenylphosphine-palladium complexes //

- Tetrahedron: Asymmetry. 1990. V. 1. P. 151–154. [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(00\)82367-8](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(00)82367-8)
- [31] Hayashi T., Uozumi Y. Catalytic asymmetric synthesis of optically active alcohols via hydrosilylation of olefins by a chiral monophosphine-palladium catalyst // Pure Appl. Chem. 1992. V. 64. P. 1911–1916. <https://doi.org/10.1351/pac199264121911>
- [32] Marinetti A. An investigation into a palladium catalyzed hydrosilylation of olefins // Tetrahedron Lett. 1994. V. 35. P. 5861–5864. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)78203-7](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)78203-7)
- [33] Kitayama K., Tsuji H., Uozumi Y., Hayashi T. Asymmetric hydrosilylation of cyclic 1,3-dienes catalyzed by an axially chiral monophosphine-palladium complex // Tetrahedron Lett. 1996. V. 37. P. 4169–4172. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(96\)00786-1](https://doi.org/10.1016/0040-4039(96)00786-1)
- [34] Pioda G., Togni A. Highly enantioselective palladium-catalyzed hydrosilylation of norbornene with trichlorosilane using ferrocenyl ligands // Tetrahedron: Asymmetry. 1998. V. 9. P. 3903–3910. [https://doi.org/10.1016/S0957-4166\(98\)00409-1](https://doi.org/10.1016/S0957-4166(98)00409-1)
- [35] Hayashi T. Chiral monodentate phosphine ligand MOP for asymmetric reactions // Acc. Chem. Res. 2000. V. 33. P. 354–362. <https://doi.org/10.1021/ar990080f>
- [36] Alentiev D. A., Bermeshev M. V., Starannikova L. E., Bermesheva E. V., Shantarovich V. P., Bekeshev V. G., Yampolskii Yu. P., Finkelshtein E. Sh. Stereoselective synthesis and polymerization of *exo*-5-trimethylsilylnorbornene // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2018. V. 56. P. 1234–1248. <https://doi.org/10.1002/pola.29003>
- [37] Hayashi T., Hirate S., Kitayama K., Tsuji H., Torii A., Uozumi Y. Modification of chiral monodentate phosphine (MOP) ligands for palladium-catalyzed asymmetric hydrosilylation of styrenes // Chem. Lett. 2000. P. 1272–1273. <https://doi.org/10.1246/cl.2000.1272>
- [38] Gustafsson M., Bergqvist KE., Frejd T. Coordination of (β -N-sulfonylaminoalkyl)phosphines and their analogous arsines to Pd^{II} and Pt^{II}. Application of the Pd-complexes as chiral catalysts in asymmetric hydrosilylation of 1,3-dienes // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 2001. P. 1452–1457. <https://doi.org/10.1039/b101464l>
- [39] Ohmura H., Matsushashi H., Tanaka M., Kuroboshi M., Hiyama T., Hatanaka Y., Goda K. Catalytic asymmetric hydrosilylation of 1,3-dienes with difluoro(phenyl)silane // J. Organomet. Chem. 1995. V. 499. P. 167–171. [https://doi.org/10.1016/0022-328X\(95\)00311-D](https://doi.org/10.1016/0022-328X(95)00311-D)
- [40] Hayashi T., Hengrasme S., Matsumoto Y. Selective synthesis of (*Z*)-1-ethylidene-2-silylcycloalkanes by palladium-catalyzed hydrosilylation of 1-vinylcycloalkenes // Chem. Lett. 1990. V. 19. P. 1377–1380. <https://doi.org/10.1246/cl.1990.1377>
- [41] Oestreich M., Rendler S. «True» chirality transfer from silicon to carbon: Asymmetric amplification in a reagent-controlled palladium-catalyzed hydrosilylation // Angew. Chem. Int. Ed. 2005. V. 44. P. 1661–1664. <https://doi.org/10.1002/anie.200462355>
- [42] Rendler S., Fröhlich R., Keller M., Oestreich M. Enantio- and diastereotopos differentiation in the palladium(II)-catalyzed hydrosilylation of bicyclo[2.2.1]alkene scaffolds with silicon-stereogenic silanes // Eur. J. Org. Chem. 2008. V. 2008. P. 2582–2591. <https://doi.org/10.1002/ejoc.200800107>
- [43] Rendler S., Oestreich M., Butts C. P., Lloyd-Jones G. C. Intermolecular chirality transfer from silicon to carbon: Interrogation of the two-silicon cycle for Pd-catalyzed hydrosilylation by stereoisotopochemical crossover // J. Am. Chem. Soc. 2007. V. 129. P. 502–503. <https://doi.org/10.1021/ja067780h>
- [44] Rendler S., Oestreich M. Conformational rigidity of silicon-stereogenic silanes in asymmetric catalysis: A comparative study // Beilstein J. Org. Chem. 2007. V. 3. N 9. <https://doi.org/10.1186/1860-5397-3-9>
- [45] Zaranek M., Pawluc P. Markovnikov hydrosilylation of alkenes: How an oddity becomes the goal // ACS Catal. 2018. V. 8. P. 9865–9876. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03104>
- [46] Bismara C., Di Fabio R., Donati D., Rossi T., Thomas R. J. The synthesis of a key intermediate of tricyclic beta-lactam antibiotics // Tetrahedron Lett. 1995. V. 36. P. 4283–4286. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(95\)00740-4](https://doi.org/10.1016/0040-4039(95)00740-4)
- [47] Srinivas V., Nakajima Y., Ando W., Sato K., Shimada S. (Salicylaldiminato)Ni(II)-catalysts for hydrosilylation of olefins // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 2081–2084. <https://doi.org/10.1039/c5cy00270b>
- [48] Pat. WO 2013/120057A1 (publ. 2013). First row metal-based catalysts for hydrosilylation.
- [49] Glaser P. B., Tilley T. D. Catalytic hydrosilylation of alkenes by a ruthenium silylene complex. Evidence for a new hydrosilylation mechanism // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 13640–13641. <https://doi.org/10.1021/ja037620v>
- [50] Yamamoto K., Takemae M. Stereochemistry of aluminum chloride catalyzed hydrosilylation of methylcyclohexenes // Synlett. 1990. V. 5. P. 259–260. <https://doi.org/10.1055/s-1990-21055>
- [51] Balasubramaniam S., Kumar S., Andrews A. P., Varghese B., Jemmis E. D., Venugopal A. A dicationic bismuth(III) Lewis acid: Catalytic hydrosilylation of olefins // Eur. J. Inorg. Chem. 2019. V. 2019. P. 3265–3269. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900459>
- [52] Adet N., Specklin D., Gourlaouen C., Damiens T., Jacques B., Wehmschulte R.J., Dagonne S. Towards naked zinc(II) in the condensed phase: A highly Lewis acidic Zn^{II} dication stabilized by weakly coordinating

- carborate anions // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. P. 2084–2088. <https://doi.org/10.1002/anie.202012287>
- [53] Roth D., Stirn J., Stephan D. W., Greb L. Lewis superacidic catecholato phosphonium ions: Phosphorus-ligand cooperative C-H bond activation // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. P. 15845–15851. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c07905>
- [54] Song Y. S., Yoo B. R., Lee G. H., Jung I. N. Lewis acid-catalyzed regio- and stereoselective hydrosilylation of alkenes with trialkylsilanes // *Organometallics.* 1999. V. 18. P. 3109–3115. <https://doi.org/10.1021/om990220p>
- [55] Rubin M., Schwier T., Gevorgyan V. Highly efficient B(C₆F₅)₃-catalyzed hydrosilylation of olefins // *J. Org. Chem.* 2002. V. 67. P. 1936–1940. <https://doi.org/10.1021/jo016279z>
- [56] Pérez M., Hounjet L. J., Caputo C. B., Dobrovetsky R., Stephan D. W. Olefin isomerization and hydrosilylation catalysis by Lewis acidic organofluorophosphonium salts // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 18308–18310. <https://doi.org/10.1021/ja410379x>
- [57] Holthausen M. H., Mehta M., Stephan D. W. The highly Lewis acidic dicationic phosphonium salt: [(SIMes)PFPh₂][B(C₆F₅)₄]₂ // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 6538–6541. <https://doi.org/10.1002/anie.201403693>
- [58] Specklin D., Hild F., Fliedel C., Gourlaouen C., Veiros L. F., Dagonne S. Accessing two-coordinate ZnII organocations by NHC coordination: Synthesis, structure, and use as π-Lewis acids in alkene, alkyne, and CO₂ hydrosilylation // *Chemistry — A Eur. J.* 2017. V. 23. P. 15908–15912. <https://doi.org/10.1002/chem.201704382>
- [59] Fritz-Langhals E. Silicon(II) cation Cp*Si⁺X⁻: A new class of efficient catalysts in organosilicon chemistry // *Org. Process Res. Dev.* 2019. V. 23. P. 2369–2377. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.9b00260>
- [60] Grochowska-Tatarczak M., Koterak K., Kazimierczuk K., Malinowski P. J. Hydrosilylation of olefins activated on highly Lewis-acidic calcium cation // *Chemistry — A Eur. J.* 2024. V. 30. N 45. <https://doi.org/10.1002/chem.202401322>
- [61] Simonneau A., Oestreich M. 3-Silylated cyclohexa-1,4-dienes as precursors for gaseous hydrosilanes: The B(C₆F₅)₃-catalyzed transfer hydrosilylation of alkenes // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 11905–11907. <https://doi.org/10.1002/anie.201305584>
- [62] Goncharova I. K., Filatov S. A., Drozdov A. P., Tereshchenko A. A., Knyazev P. A., Guda A. A., Beletskaya I. P., Arzumanyan A. V. White-light initiated Mn₂(CO)₁₀/HFIP-catalyzed anti-Markovnikov hydrosilylation of alkenes // *J. Catal.* 2024. V. 429. P. 115269. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.115269>
- [63] Dang H. S., Roberts B. P. Polarity-reversal catalysis by thiols of radical-chain hydrosilylation of alkenes // *Tetrahedron Lett.* 1995. V. 36. P. 2875–2878. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(95\)00372-J](https://doi.org/10.1016/0040-4039(95)00372-J)
- [64] Abdelqader W., Chmielewski D., Grevels F. W., Özkar S., Peynircioglu N. B. Photocatalytic hydrosilylation of conjugated dienes with triethylsilane in the presence of Cr(CO)₆ // *Organometallics.* 1996. V. 15. P. 604–614. <https://doi.org/10.1021/om950369a>
- [65] Stosur M., Szymańska-Buzar T. Facile hydrosilylation of norbornadiene by silanes R₃SiH and R₂SiH₂ with molybdenum catalysts // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2008. V. 286. P. 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.02.005>
- [66] Qrareya H., Dondi D., Ravelli D., Fagnoni M. Decatungstate-photocatalyzed Si–H/C–H activation in silyl hydrides: Hydrosilylation of electron-poor alkenes // *ChemCatChem.* 2015. V. 7. N 20. P. 3350–3357. <https://doi.org/10.1002/cctc.201500562>
- [67] Zhou R., Goh Y. Y., Liu H., Tao H., Li L., Wu J. Visible-light-mediated metal-free hydrosilylation of alkenes through selective hydrogen atom transfer for Si–H activation // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. P. 16621–16625. <https://doi.org/10.1002/anie.201711250>
- [68] Fan X., Zhang M., Gao Y., Zhou Q., Zhang Y., Yu J., Xu W., Yan J., Liu H., Lei Z., Ter Y. C., Chanmungkalakul S., Lum Y., Liu X., Cui G., Wu J. Stepwise on-demand functionalization of multihydrosilanes enabled by a hydrogen-atom-transfer photocatalyst based on eosin Y // *Nat. Chem.* 2023. V. 15. P. 666–676. <https://doi.org/10.1038/s41557-023-01155-8>
- [69] Ram Bajya K., Kumar M., Ansari A., Selvakumar S. Sulfonamide as photoinduced hydrogen atom transfer catalyst for organophotoredox hydrosilylation and hydrogermylation of activated alkenes // *Adv. Synth. Catal.* 2023. V. 365. P. 976–982. <https://doi.org/10.1002/adsc.202300040>
- [70] Jung D. E., Han J. S., Yoo B. R. Thermal hydrosilylation of olefin with hydrosilane. Preparative and mechanistic aspects // *J. Organomet. Chem.* 2011. V. 696. P. 3687–3692. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2011.08.019>

**ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МОДИФИКАТОР
НА ОСНОВЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ
АЗОТА, ФОСФОРА И БОРА
ДЛЯ ОГНЕТЕПЛОСТОЙКИХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**© В. Ф. Каблов, В. Г. Кочетков*, Н. А. Кейбал, О. М. Новопольцева,
Д. А. Крюкова, Д. А. Уржумов**

Волгоградский государственный технический университет,
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, д. 42а

* E-mail: vg.kochetkov@mail.ru

Поступила в Редакцию 29 мая 2024 г.

После доработки 26 ноября 2024 г.

Принята к публикации 26 ноября 2024 г.

Синтезировано элементоорганическое соединение на основе аминотриметиленфосфоновой кислоты, диэтиленгликоля и борной кислоты $N(P(O)(OC_2H_4OC_2H_4OB(O\sim)_2)_2)_3$. Полученный продукт за счет наличия атомов азота и фосфора проявляет адгезионную, термостабилизирующую и антипирлирующую активность. Исследована возможность применения полученного соединения в качестве модификатора, повышающего огнетеплозащитные характеристики эластомерных материалов, показано улучшение физико-механических показателей вулканизатов на основе СКЭПТ-40 (условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, относительная остаточная деформация) и их стойкость к высокотемпературным воздействиям.

Ключевые слова: аминотриметиленфосфоновая кислота; модификатор; эфиры борной кислоты; этиленпропилендиеновый каучук; резины

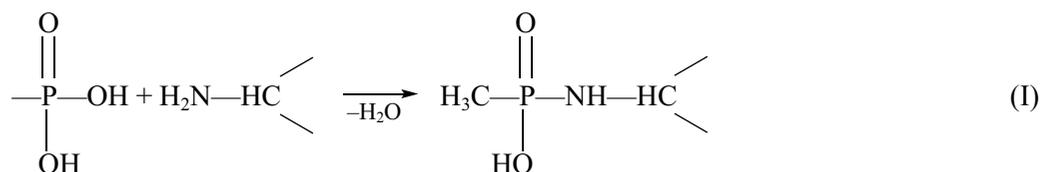
DOI: 10.31857/S0044461824070028; EDN: JNEEZV

Для уменьшения воспламеняемости полимерных материалов часто используют различные соединения, содержащие только галогены, либо фосфор (фосфаты, фосфонаты), либо азот (в основном амины), либо бор (чаще всего бораты), либо металлы в молекулах. В последнее время исследователи все больше обращают внимание на комбинации антипиренов или соединения, включающие эти элементы одновременно, для повышения эффективности снижения горючести материалов [1].

Одним из видов антипиренов являются вспенивающиеся фосфорсодержащие и азотсодержащие системы. Этот класс замедлителей горения способствует образованию на поверхности горящего полимера слоя пенококса, который обеспечивает термоизоляцию полимера и препятствует распространению пламени и образованию продуктов пиролиза [2]. Предполагаемый механизм защиты основан на действии коксового слоя как физического барьера, замедляющего передачу тепла от газовой фазы

к конденсированной. Образование коксового слоя при воздействии пламени приводит к уменьшению горючести материала [3].

Антипирены должны не только обладать высокой термостойкостью, но и разлагаться на активные продукты в диапазоне температур термодеструкции соответствующей полимерной матрицы. И наконец, они должны быть экологически безопасными продуктами, не приводящими к загрязнению окружающей среды при тепловом воздействии и в условиях эксплуатации [3].



При нагревании антипиренов, содержащих функциональные группы (I), происходят структурные изменения при 300°C, образование неидентифицируемой фазы при 400°C, что указывает на взаимодействие компонентов синергической системы и разложение этих продуктов с эндотермическим эффектом при 500°C.

Комбинация атомов азота, фосфора и бора в составе может значительно повысить термостойкость и огнестойкость материалов. Например, при нагревании фосфор может образовывать защитный углеродный слой, который замедляет процесс горения. При этом азот может способствовать образованию стабильных структур, которые не разлагаются при высоких температурах. Бор в свою очередь может улучшать механическую прочность и термическую стабильность материалов.

При выборе антипиренов предпочтение отдается веществам полифункционального действия, которые, помимо своей основной функции, должны обладать свойствами поверхностно-активных веществ, пластификаторов, вспенивающих агентов, отвердителей или структурообразователей [1].

Одним из перспективных в этом плане веществ является аминотриметиленфосфоновая кислота, применяемая для получения слоистых структур с интеркалированными соединениями,¹ в процессах термохимической очистки нефти и для ингибирования процессов коррозии и защиты оборудования [4]. Термолиз растворов аминотриметиленфосфоновой

Синергическое воздействие соединений фосфора и азота обусловлено следующим: азотсодержащие соединения в условиях высокотемпературного воздействия способствуют образованию полифосфорной кислоты, которая действует как дегидратирующий агент и катализатор процессов коксования; фосфор-азотсодержащие смеси или их деструкционные продукты разлагаются с выделением воды, углерода и азота, ингибирующих горение в газовой фазе, и образуют термоустойчивые пленки на поверхности материала:

кислоты при температуре более 200°C приводит к появлению соединений фосфора и азота, стимулирующих процессы коксообразования полимерных материалов. Выбор этого соединения обусловлен наличием в его составе азота и реакционноспособных фосфатных групп, позволяющих дополнительно ввести бор.

Цель работы — исследование влияния синтезированного модификатора на комплекс вулканизационных, физико-механических, теплофизических и огнетеплозащитных свойств резин на основе этиленпропилендиенового каучука.

Экспериментальная часть

Авторами был синтезирован новый модификатор, представляющий собой продукт взаимодействия аминотриметиленфосфоновой кислоты, диэтиленгликоля и борной кислоты.

Синтез элементоорганического соединения проводили в соответствии со схемой (II). На первой стадии аминотриметиленфосфоновая кислота (95%, кат. номер 72568, Sigma-Aldrich) взаимодействует с диэтиленгликолем (99.99%, кат. номер 8.03131, Sigma-Aldrich) в молярном соотношении 1:6 в течение 3 ч при 135°C. На второй стадии в реакционную массу при 135°C вводится расчетное количество борной кислоты (99.5%, кат. номер B0394, Sigma-Aldrich) в мольном соотношении 1:3, время взаимодействия 2.5 ч. О полноте реакций судили по прекращению изменения коэффициентов вязкости и преломления (рис. 1). При использовании данного мольного соотношения образуется маловязкая желто-оранжевая жидкость с содержанием гидроксильных групп 18%.

¹ Müller T. J. J., Bunz U. H. F. Functional Organic Materials: Syntheses, Strategies and Applications. Wiley, 2007. P. 387–410.

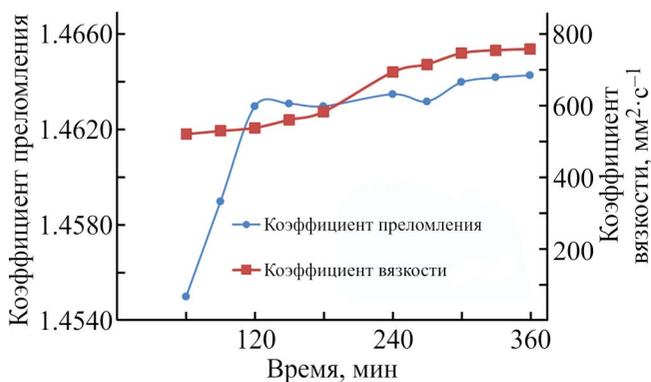
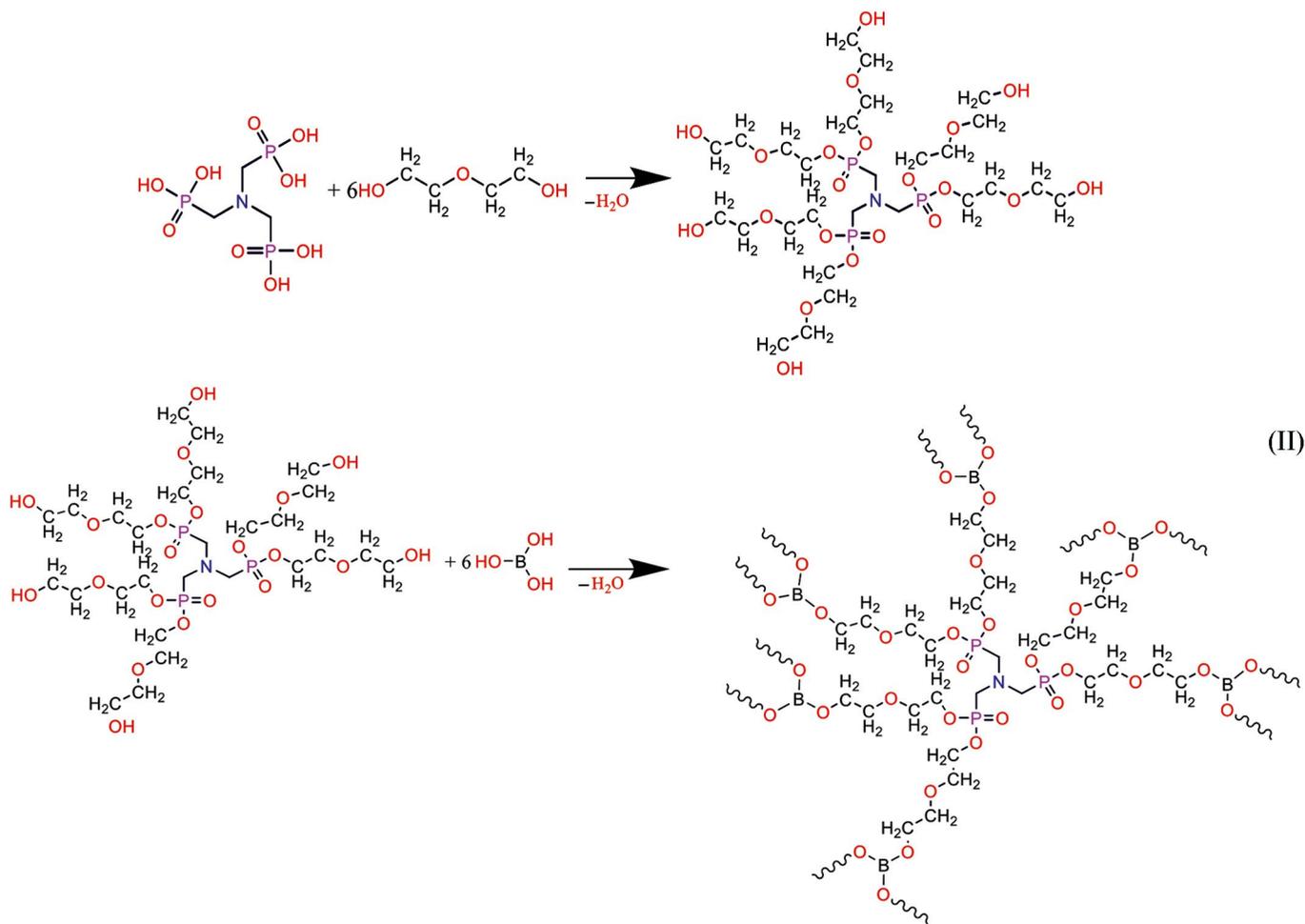


Рис. 1. Зависимость коэффициентов преломления и вязкости продукта взаимодействия аминотриметилфосфоновой кислоты, диэтиленгликоля и борной кислоты от длительности синтеза.

При растворении этого соединения в воде кристаллы борной кислоты не выпадают. Полученное вещество в ацетоне нерастворимо.

Состав и строение полученных соединений подтверждали с помощью ИК-спектров (ИК-Фурье-

спектрометр Nicolet-6700, Thermo Fisher Scientific). В ходе анализа установлено наличие групп $-(C-O)_2-P=O$ ($2570-2565\text{ см}^{-1}$), $-B(OR)_3$ ($1380-1375\text{ см}^{-1}$), $-C-N-$ ($1660-1645\text{ см}^{-1}$).¹

Полученный продукт вводили в эластомерную композицию на основе этиленпропилендиенового каучука с серной вулканизирующей группой, наполненной 30 мас. ч. белой сажи БС-120 (АО «Русхимсеть»). В качестве образца-сравнения была изготовлена эластомерная композиция, не содержащая модификатора (контрольный образец).

Изготовление в микрорезиносмесителе РС-0.2 (ООО «Полимермаш») и вулканизацию резиновых смесей осуществляли в вулканизационном прессе Carver (LTD Carver) при температуре 165°C в течение 40 мин по методике.²

¹ Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. С. 29, 45–46.

² ГОСТ 30263–96. Смесей резиновые для испытания. Приготовление, смешение и вулканизация. Оборудование и методы.

Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей проводили на реометре MDR 3000 Professional (LTD MonTech) по методике.¹ Когезионную прочность композиций определяли в соответствии с методикой,² определение упругопрочностных свойств резин — по методике.³ Для оценки сохранения работоспособности эластомерных огне-теплозащитных материалов при повышенных температурах (75–150°C) осуществлялось определение упругопрочностных свойств с помощью разрывной машины Shimadzu AG-X Plus (LTD Shimadzu), дополнительно оснащенной термокамерой. Испытания на стойкость к термическому старению резин выполняли согласно методике.⁴ Для оценки огне- и теплостойкости образцов определяли следующие параметры: зависимость температуры на необогреваемой поверхности образца от времени воздействия открытого пламени плазмотрона, стойкость к термоокислительной деструкции⁵ и скорость линейного горения.⁶ При кратковременном высокотемпературном прогреве на поверхности образца создавалась температура ~2000°C.

Степень диспергирования микроволокна в эластомерной матрице оценивали с помощью диспертестера Disper Tester 3000 Plus (LTD MonTech).

Исследование влияния содержания модификатора на адгезионные свойства композиции проводили по методике,⁷ образцы склеивали стандартным клеевым составом на основе полихлоропрена (88СА, АО «Новбытхим»).

Величину коксового остатка и тепловыделения определяли методами дифференциального термического и термогравиметрического анализа (дериватограф Q-1500 D, MOM).

¹ ASTM D 2084–79. Standard test method for rubber property — vulcanization using oscillating disk cure meter.

² ISO 9026:2007. Каучук или резиновые смеси. Определение когезионной прочности.

³ ГОСТ ISO 37–2020. Резина и термоэластопласты. Определение упругопрочностных свойств при растяжении.

⁴ ГОСТ 9.024–74. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению.

⁵ ОСТ 92-0903–78. Материалы неметаллические теплозащитного и конструкционного назначения. Методы определения технологических и физико-химических характеристик.

⁶ ГОСТ 12.1.044–2018. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.

⁷ ГОСТ Р 57834–2017. Композиты полимерные. Метод определения прочности при сдвиге клеевого соединения.

Обсуждение результатов

Введение синтезированного модификатора практически не влияет на реометрические характеристики материала (минимальный и максимальный крутящие моменты, индукционный период, показатель скорости вулканизации), однако при содержании более 10 мас. ч. происходит снижение максимального крутящего момента и уменьшение оптимального времени вулканизации (табл. 1). Также наблюдается увеличение эффекта Пейна, что может свидетельствовать о появлении структур типа «сетка в сетке». Влияние модификатора на условную прочность при растяжении носит экстремальный характер с максимумом при содержании 3–5 мас. ч. (увеличение по сравнению с контрольным образцом на 63–72%), что может быть связано с пластифицирующим действием модификатора (увеличение относительного удлинения при разрыве на 8–17%).

Увеличение содержания синтезированного модификатора положительно влияет на стойкость полимерной композиции к термоокислительному старению — происходит дополнительное структурирование. Это согласуется с уменьшением молекулярной массы между двумя поперечными сшивками (табл. 2). Как показали исследования, введение модификатора положительно влияет на физико-механические свойства материала в этих условиях (табл. 3).

Технология изготовления огнетеплозащитных материалов предусматривает многослойность готового изделия, обеспечение прочной связи между слоями достигается за счет использования соответствующего промотора адгезии. Наличие в составе соединения азота позволяет ожидать адгезионной активности продукта, который может вступать во взаимодействие с макромолекулами пленкообразующего полимера.

Введение модифицирующей добавки увеличивает адгезионную прочность. Наибольшая адгезионная прочность достигается при склеивании клеем 88 СА резин на основе этиленпропиленового каучука с добавлением в рецептуру модификатора в количестве 5–10 мас. ч. Дальнейшее увеличение содержания модификатора не оказывает существенного влияния на прочностные характеристики, что может быть связано с ослаблением диффузионного характера взаимодействия адгезива и субстрата.

Синтезированный модификатор в эластомерном материале также может играть роль соагента адгезии, способствующего усилению прочности связи в системе клей–эластомер. При этом его присут-

Таблица 1

Влияние содержания синтезированного продукта взаимодействия аминотриметиленфосфоновой кислоты, диэтиленгликоля и борной кислоты на вулканизационные, физико-механические показатели и огнетеплозащитные свойства композиции

Показатель	Шифр образца*				
	контрольный образец	АФБ-3	АФБ-5	АФБ-10	АФБ-15
Содержание модификатора, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	0	3	5	10	15
Характеристики резиновых смесей					
Разность максимального и минимального крутящих моментов, Н·м	1.63	1.67	1.57	1.46	1.10
Индукционный период, мин	1.90	1.82	1.57	1.92	1.74
Оптимальное время вулканизации, мин	28.52	23.48	22.40	21.62	17.61
Показатель скорости вулканизации, мин ⁻¹	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Эффект Пейна, кПа	85.87	72.91	94.21	104.57	114.38
Когезионная прочность композиции, кН·м ⁻¹	0.836	0.825	0.837	0.843	0.839
Свойства вулканизатов (вулканизация 165°C, 40 мин)					
Условная прочность при растяжении, МПа	10.3	17.74	16.79	12.47	10.56
Относительное удлинение при разрыве, %	643	603	640	650	705
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	20	13	15	15	18
Плотность, кг·м ⁻³	1060	1029	1035	1041	1049
Прочность при склеивании резин на основе СКЭПТ-40, МПа	0.63	0.74	0.85	0.88	0.82
Изменение показателей после теплового старения (125°C, 72 ч)					
Δf_p , %	-10.9	-44.64	-4.65	2.57	14.39
$\Delta \epsilon$, %	-49.55	-56.55	-43.44	-44.36	-43.64
Теплозащитные и теплофизические свойства вулканизатов					
Время прогрева необогреваемой поверхности образца до 100°C, с	140	160	185	220	225
Скорость линейного горения, мм·с ⁻¹	0.688	0.448	0.425	0.412	0.401
Коксовый остаток, %	19.68	22.22	22.99	29.17	20.00

* Контрольный образец — образец без модификатора; образцы, содержащие продукт взаимодействия аминотриметиленфосфоновой кислоты, диэтиленгликоля и борной кислоты в количестве: АФБ-3 — 3 мас. ч., АФБ-5 — 5 мас. ч., АФБ-10 — 10 мас. ч., АФБ-15 — 15 мас. ч.

ствие улучшает диффузионные процессы при склеивании.

Наличие в составе продукта атомов азота и фосфора определяет интумесцентные свойства [3, 5]. Равномерное распределение модификатора в эластомерной матрице позволяет создавать более плотный и мелкопористый слой в предпиролизной зоне, приводящий к увеличению общего количества пор (рис. 2) и повышению огнетеплозащитной эффективности материала.

Как показали результаты дифференциального термического и термогравиметрического анализа, происходит увеличение площади эндотермического пика, характеризующего количество энергии, пошедшее на физико-химические процессы в образце (реакции циклизации, процессы возгонки), замедляющие процесс деструкции полимерной матрицы [6–8], и уменьшение потери массы образца (рис. 3).

В отсутствие скоростного теплового потока за счет наличия модификатора происходит образование более плотной коксовой структуры, что препятствует

Таблица 2

Величина молекулярной массы между двумя поперечными шивками, $\cdot 10^5$, моль \cdot см $^{-3}$ в зависимости от содержания продукта взаимодействия аминотриметиленфосфоновой кислоты, диэтиленгликоля и борной кислоты и условий старения

Шифр образца*	Содержание продукта, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	Исходный образец	8 мин, 75°C	8 мин, 125°C	8 мин, 150°C	72 ч, 125°C
Контрольный образец	0	5.57	5.96	6.38	6.82	7.30
АФБ-3	3	6.09	6.07	5.57	5.40	6.28
АФБ-5	5	5.57	5.71	5.27	5.33	6.30
АФБ-10	10	5.40	4.91	5.19	5.09	6.19
АФБ-15	15	4.70	4.77	4.78	5.10	6.28

* Контрольный образец — образец без модификатора; образцы, содержащие продукт взаимодействия аминотриметиленфосфоновой кислоты, диэтиленгликоля и борной кислоты в количестве: АФБ-3 — 3 мас. ч., АФБ-5 — 5 мас. ч., АФБ-10 — 10 мас. ч., АФБ-15 — 15 мас. ч.

Таблица 3

Изменение условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве при различных температурах испытания

Шифр образца*	Условная прочность при растяжении, МПа			Относительное удлинение при разрыве, %		
	75°C	125°C	150°C	75°C	125°C	150°C
Контрольный образец	3.44	2.51	2.06	278	188	123
АФБ-3	3.87	2.87	3.00	203	138	146
АФБ-5	4.03	2.01	2.79	269	131	161
АФБ-10	3.85	3.08	2.18	245	179	130
АФБ-15	2.93	1.73	1.60	262	138	118

* Контрольный образец — образец без модификатора; образцы, содержащие продукт взаимодействия аминотриметиленфосфоновой кислоты, диэтиленгликоля и борной кислоты в количестве: АФБ-3 — 3 мас. ч., АФБ-5 — 5 мас. ч., АФБ-10 — 10 мас. ч., АФБ-15 — 15 мас. ч.

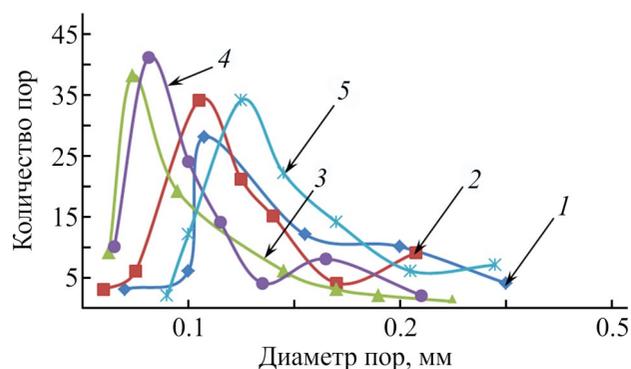


Рис. 2. Распределение пор по диаметрам в образцах. 1 — контрольный образец, без модификатора; образцы, содержащие продукт взаимодействия аминотриметиленфосфоновой кислоты, диэтиленгликоля и борной кислоты в количестве: 2 — 3 мас. ч., 3 — 5 мас. ч., 4 — 10 мас. ч., 5 — 15 мас. ч.

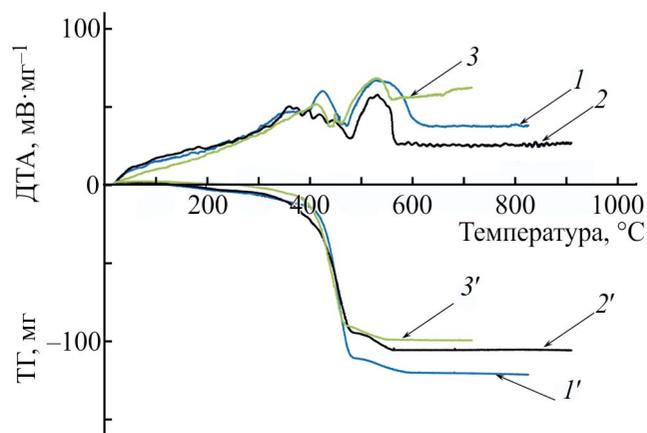


Рис. 3. Кривые дифференциального термического (1–3) и термогравиметрического (1'–3') анализа. 1 — контрольный образец, без модификатора; образцы, содержащие продукт взаимодействия аминотриметиленфосфоновой кислоты, диэтиленгликоля и борной кислоты в количестве: 2 — 5 мас. ч., 3 — 15 мас. ч.

уносу массы вещества (кривые термогравиметрического анализа образцов АФБ-5 и АФБ-15 лежат выше кривой контрольного образца).

Выводы

Синтезирован продукт взаимодействия аминотриметиленфосфоновой кислоты, диэтиленгликоля и борной кислоты, позволяющий улучшить огнетеплозащитные и адгезионные характеристики эластомерных огнетеплозащитных материалов. Показано, что его введение в композицию способствует увеличению коксового остатка на 13–48% и времени прогрева необогреваемой поверхности образца при высокотемпературном воздействии на 14–60%, уменьшению скорости линейного горения при сохранении физико-механических характеристик, в том числе в условиях повышенных температур.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (шифр проекта FZUS-2024-0013) и стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (СП-1507.2022.1).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

В. Ф. Каблов — выдвинул основные идеи, определял физико-механические характеристики исследуемых композиций; В. Г. Кочетков, Д. А. Уржумов — проведение синтеза исследуемого соединения; Д. А. Крюкова — определяла огнетеплозащитные характеристики исследуемых композиций; О. М. Новопольцева — проведение реометрических испытаний исследуемых композиций; Н. А. Кейбал — проведение синтеза исследуемого соединения и исследований влияния добавок синтезированного вещества на адгезионные свойства эластомерных композиций.

Информация об авторах

Каблов Виктор Фёдорович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2970-6109>
РИНЦ AuthorID: 115782

Кочетков Владимир Григорьевич, к.т.н., доц.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9829-0135>
РИНЦ AuthorID: 717181

Кейбал Наталья Александровна, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7168-7087>
РИНЦ AuthorID: 178700

Новопольцева Оксана Михайловна, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0622-7073>
РИНЦ AuthorID: 115784

Крюкова Дарья Алексеевна, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3789-7002>
РИНЦ AuthorID: 1026108

Уржумов Даниил Александрович
ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-0461-9321>
РИНЦ AuthorID: 1246238

Список литературы

- [1] Hilado C. J. Flame retardants New York: Technomic Publ. Co., 1974. P. 11–15.
- [2] Шаталин С. С., Варламов А. В., Зыбина О. А., Мнацаканов С. С. О связующих в огнезащитных вспучивающихся композициях // Дизайн. Материалы. Технология. 2014. № 34. С. 52–54. <https://www.elibrary.ru/tcywfh>
- [3] Богданова В. В., Кобец О. И. Исследование влияния термических превращений компонентов вспениваемых композиций на их огнетермозащитные свойства // Горение и взрыв. 2020. Т. 13. № 4. С. 108–115. <https://doi.org/10.30826/CE20130411>
- [4] Жилин И. А., Чаусов Ф. Ф., Ломова Н. В., Казанцева И. С., Исупов Н. Ю., Аверкиев И. К. Влияние хелатного комплекса нитрило-трис-метиле-нофосфоновой кислоты с медью на коррозионно-электрохимическое поведение углеродистой стали в водной среде // ЖПХ. 2023. Т. 96. № 2. С. 184–199. <https://doi.org/10.31857/S004446182302007X> [Zhilin I. A., Chausov F. F., Lomova N. V., Kazantseva I. S., Isupov N. Yu., Averkiev I. K. Impact of the chelate complex of nitrilotris(methylenephosphonic acid) with copper on the corrosion-electrochemical behavior of carbon steel in an aqueous medium // Russ. J. Appl. Chem. 2023. V. 96. N 2. P. 176–189. <https://doi.org/10.1134/s1070427223020089>].
- [5] Kablov V. F., Novopoltseva O. M., Kryukova D. A., Keibal N. A., Burmistrov V. V., Kochetkov V. G. Functionally active microheterogeneous systems for elastomer fire- and heat-protective materials // Molecules. 2023. N 28 (13). <https://doi.org/10.3390/molecules28135267>
- [6] Zaikov G. E., Kalugina E. V., Gumargalieva K. Z. Fundamental regularities of thermal oxidation of heat-resistant heterochain polymers — thermal stability of

- engineering heterochain thermoresistant polymers. London: CRC Press, 2004. P. 165–180.
<https://doi.org/10.1201/b12192>
- [7] Wang Zh., Kong Q., Jiang P. Research progress of rubber expansive flame retardant // Polym. Mater. Sci. Technol. Eng. 2012. V. 28. N 4. P. 160–163.
- [8] Quagliano J., Ross P. G., Sanches N. B., Pinto J., Dutra J. Evaluation of elastomeric heat shielding materials as insulators for solid propellant rocket motors: A short review // Open Chem. 2020. V. 18. N 1. P. 1452–1467.
<https://doi.org/10.1515/chem-2020-0182>
-

ТВЕРДЫЕ ДИСПЕРСИИ ФУМАРОВОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОМ К-12

© В. В. Тимофеева, О. Е. Лебедева

Белгородский государственный национальный исследовательский университет,
308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85
E-mail: viktoriiia.timofieieva@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 сентября 2024 г.
После доработки 23 ноября 2024 г.
Принята к публикации 23 ноября 2024 г.

Предложено использовать для повышения растворимости fumarовой кислоты в воде подход, основанный на применении твердых дисперсий. Методом удаления растворителя получена твердая дисперсия fumarовой кислоты с поливинилпирролидоном К-12 и изучена ее растворимость. Применение данного технологического приема повысило растворимость fumarовой кислоты в 2.7 раза. Исследования, проведенные с помощью рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии и динамического светорассеяния, выявили предположительный механизм повышения растворимости, продемонстрировав возможность аморфизации fumarовой кислоты на стадии получения твердой дисперсии, солибилизацию fumarовой кислоты полимером, наличие агрегатов в водном растворе дисперсии, свидетельствующих об образовании коллоидного раствора.

Ключевые слова: fumarовая кислота; поливинилпирролидон; твердые дисперсии; растворимость; солибилизирующее действие; коллоидный раствор

DOI: 10.31857/S004446182407003X; EDN: EHSJME

Фумаровая кислота широко применяется в различных областях человеческой деятельности. Так, в пищевой и комбикормовой промышленности fumarовая кислота используется в качестве подкислителя. В последние годы появились новые направления применения этой кислоты: например, она служит сшивающим агентом для упаковочных материалов, обеспечивающим повышение прочности, в животноводстве в качестве пищевых добавок для скота, а также в фармации [1, 2].

Особенностью fumarовой кислоты является ее низкая растворимость в воде: $7.0 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ при 25°C . * Малая растворимость fumarовой кислоты существенно замедляет процессы с ее участием, и поиск способов увеличения ее растворимости является актуальным направлением работы.

Использование fumarовой кислоты в медицинских и фармацевтических приложениях обуславливает

актуальность поиска систем, содержащих fumarовую кислоту, с различными параметрами высвобождения действующего вещества. Одним из технологических приемов, увеличивающих растворимость гидрофобных веществ, является метод твердых дисперсий [3–6]. Твердые дисперсии являются двух- или многокомпонентными коллоидными системами, состоящими из дисперсной фазы и дисперсионной среды.

В качестве компонентов твердых дисперсий, способствующих увеличению растворимости малорастворимых веществ, широко используются гидрофильные полимеры, такие как полиэтиленгликоли и поливинилпирролидоны с различной степенью полимеризации [3, 5].

Обзор доступных литературных источников показал отсутствие данных о введении fumarовой кислоты в состав твердых дисперсий.

Цель работы — получение твердых дисперсий fumarовой кислоты с поливинилпирролидоном К-12, изучение их свойств и сравнение со свойствами механических смесей аналогичного состава.

* Краткий химический справочник / Под ред. В. А. Рабиновича, З. Я. Хавина. М.: Химия, 1978. С.1 93.

Экспериментальная часть

Исходными материалами для исследования являлись фумаровая кислота (ч., ООО «КурскХимПром»), поливинилпирролидон К-12 (Kollidon® 12 PF, BASF), этанол (95%, ООО «БиоФармКомбинат»).

Для исследования выбраны твердая дисперсия фумаровой кислоты в поливинилпирролидоне К-12 в массовом соотношении компонентов 1:9 и механическая смесь фумаровой кислоты и поливинилпирролидона К-12 аналогичного состава.

Твердую дисперсию фумаровой кислоты готовили по следующей методике. Рассчитанные количества фумаровой кислоты и поливинилпирролидона К-12 растворяли в этаноле 95% при перемешивании на магнитной мешалке MS7-H550-Pro (DLAB Scientific). Этанол брали в количестве, достаточном для полного растворения компонентов. Полученный продукт высушивали в сушильном шкафу MS-80-01-СПУ (АО «Смоленское СКТБ СПУ») при температуре не более 75°C до постоянной массы твердой дисперсии. Механическую смесь компонентов готовили в ступке путем смешения сухих порошков.

Для определения растворимости фумаровой кислоты в конические колбы с образцом фумаровой кислоты, ее твердой дисперсии и смеси компонентов в количестве, эквивалентном 2.5 г фумаровой кислоты, мерным цилиндром 1-100-2 (ООО «МиниМедПром») приливали по 100 мл дистиллированной воды, полученной посредством дистиллятора Liston A1210 (ООО «Листон»). Затем колбы помещали на магнитную мешалку с термостатированием MS7-H550-Pro (DLAB Scientific) и перемешивали при температуре 20°C при скорости оборотов мешалки 100 об·мин⁻¹. Через 24 ч дозатором ДПОП-1-100-1000 (АО «Термо Фишер Сайентифик») отбиралась проба раствора объемом 2 мл.

Содержимое проб центрифугировали при 5000 об·мин⁻¹ в течение 5 мин в центрифуге Armed CN 90-1S [Shanghai Medical Instruments (Group) Ltd. Corp. Surgical Instruments Factory] и определяли концентрацию исследуемого вещества в водной фазе методом капиллярного электрофореза посредством системы капиллярного электрофореза Капель-205 (ГК «Люмекс») со следующими параметрами: внутренний диаметр капилляра 75 мкм, эффективная длина капилляра 53 см, полная длина капилляра 60 см. Условия разделения: фоновый электролит содержал 80.45 ммоль·л⁻¹ Na₂HPO₄·12H₂O (NeoFroxx, кат. № LC-6084), 4.24 ммоль·л⁻¹ NaH₂PO₄·2H₂O (NeoFroxx, кат. № LC-4353), 0.09 ммоль·л⁻¹ цетилтриметиламмоний бромида (Fluka, кат. № 52369) и

13.5 об% изопропанола (х.ч., АО «ЭКОС.1»), детектирование производилось при 190 нм. Полученные результаты были проанализированы с помощью программного обеспечения Эльфоран версия 4.2.5.

Допустимое относительное стандартное отклонение аналитических параметров двух параллельных измерений (площадь пиков, время миграции) и результатов анализа составляло менее 3%.

Идентификацию фазового состава образцов осуществляли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku Ultima IV (Cu_{Kα}-излучение) (Rigaku Corporation) в диапазоне съемки 5°–60° 2θ с шагом сканирования по 0.02° со скоростью 3 град·мин⁻¹. Полученные результаты были проанализированы с помощью программного обеспечения Integral Intensity.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201 (ООО «Инфраспек»). Образцы готовили прессованием смеси КВг (ч.д.а., ООО «КурскХимПром») с изучаемым образцом в соотношении 1:0.04 соответственно. Прессование осуществляли в слабом вакууме при давлении 200 т·см⁻². Полученные результаты были проанализированы с помощью программного обеспечения FSpec 4.03.01.12 0.

Размер частиц в растворе твердой дисперсии бензойной кислоты определяли методом динамического светорассеяния с помощью анализатора размера частиц и дзета-потенциала серии Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd). Размер частиц определяли в 1.5 мл раствора, помещенного в одноразовую кювету, в трех повторах. Полученные результаты были проанализированы с помощью программного обеспечения Zetasizer версии 7.12.

Обсуждение результатов

Визуально твердая дисперсия фумаровой кислоты представляет собой прозрачную однородную аморфную массу желтоватого цвета. Смесь компонентов выглядит как неоднородный порошок, состоящий из частиц белого цвета различной морфологии. Очевидно, использованная методика приготовления твердой дисперсии позволяет добиться более однородного смешения компонентов.

Исследование растворимости фумаровой кислоты из ее твердой дисперсии показало увеличение высвобождения фумаровой кислоты в сравнении с чистым веществом в 2.72 раза. При растворении смеси компонентов аналогичного состава растворимость фумаровой кислоты увеличилась в 1.36 раза, однако это повышение не столь значительно, как в случае

твердой дисперсии. Данные, полученные в ходе изучения растворимости фумаровой кислоты, позволяют предположить, что фумаровая кислота в форме твердой дисперсии более растворима.

Механизмы растворения твердых дисперсий достаточно широко обсуждаются в литературе. Возможными причинами увеличения растворимости труднорастворимых в воде веществ из их твердых дисперсий считаются уменьшение размера частиц [7, 8], образование растворимого комплекса с носителем [9], солюбилизирующее действие носителя [10], а также переход кристаллической дисперсной фазы в аморфную форму [11]. На основании анализа литературных данных можно предположить, что механизм увеличения растворимости фумаровой кислоты из ее твердых дисперсий заключается в следующем: в процессе растворения полимера фумаровая кислота высвобождается в раствор в высокодисперсном виде, где солюбилизируется поливинилпирролидоном с образованием коллоидного раствора фумаровой кислоты в воде, который стабилизируется полимером [8, 12].

Для подтверждения возможных причин, определяющих увеличение растворимости фумаровой кислоты из ее твердой дисперсии, были проведены исследования полученных образцов методами рентгенофазового анализа, ИК-Фурье-спектроскопии и динамического светорассеяния.

Порошковая рентгеновская дифрактограмма исходной фумаровой кислоты (рис. 1, *а*) свидетельствует о том, что вещество находится в кристаллическом состоянии: на дифрактограмме присутствуют все рефлексы, характерные для данного вещества. Поливинилпирролидон рентгеноаморфен, на дифрактограмме рефлексы не наблюдаются (рис. 1, *б*).

На дифрактограмме твердой дисперсии наблюдается снижение интенсивности рефлексов, характерных для фумаровой кислоты, что может быть связано как с большой массовой долей полимера в твердой

дисперсии, так и с образованием гомогенной аморфной системы [4, 13]. Таким образом, на основании данных рентгенофазового анализа тип дисперсии строго определить не удастся. Твердая дисперсия фумаровой кислоты в поливинилпирролидоне может быть отнесена к типу «кристаллическое вещество, диспергированное в аморфном носителе», но не исключена и аморфизация фумаровой кислоты с образованием твердой дисперсии по типу «аморфное вещество, диспергированное в аморфном носителе».

При сравнении ИК-спектров твердой дисперсии со спектрами исходных компонентов (рис. 2) отмечается ожидаемое снижение интенсивности характеристических полос поглощения фумаровой кислоты, которое объясняется относительно небольшим содержанием фумаровой кислоты в твердой дисперсии, а также, возможно, экранирующим действием полимера [3, 4]. Поливинилпирролидон известен своей высокой способностью к комплексообразованию [14], поэтому можно было ожидать образования водородных связей и возникновения его комплексов с фумаровой кислотой, однако подтверждения этому в ИК-спектре твердой дисперсии не обнаружено. Как правило, наиболее чувствительны к образованию связей положения полос поглощения, отвечающие колебаниям во фрагменте N—C=O молекулы поливинилпирролидона. В спектре твердой дисперсии по отношению к ИК-спектру поливинилпирролидона не меняются частоты ни карбонильной группы (1660 см^{-1}), ни связи C—N (1290 см^{-1} (рис. 2). По всей вероятности, имеет место явление солюбилизации, т. е. проникновение фумаровой кислоты внутрь полимерных клубков, локализация в них, приводящая в итоге к стабилизации коллоидного раствора солюбилизированной фумаровой кислоты в воде.

В пользу высказанного предположения свидетельствуют данные анализа размеров частиц, которые подтверждают, что в растворе твердой дисперсии фумаровой кислоты с поливинилпирролидоном К-12

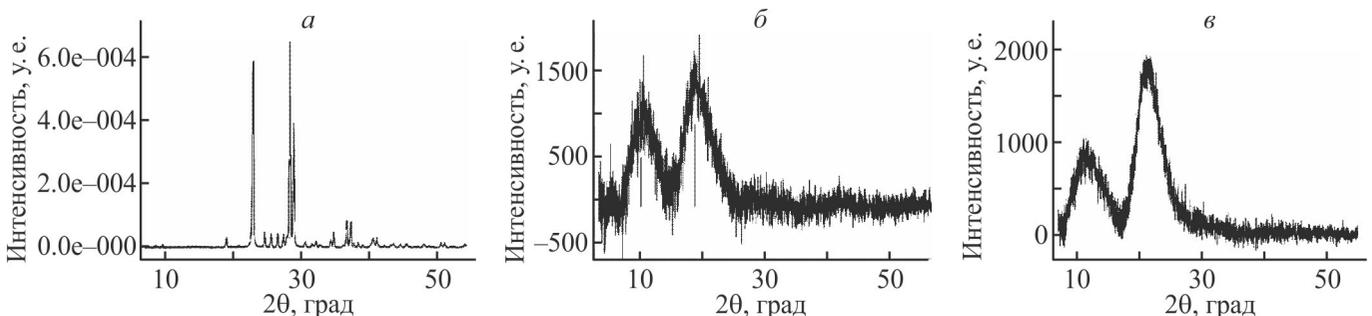


Рис. 1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы фумаровой кислоты (*а*), поливинилпирролидона К-12 (*б*), твердой дисперсии фумаровой кислоты с ПВП К-12 (*в*).

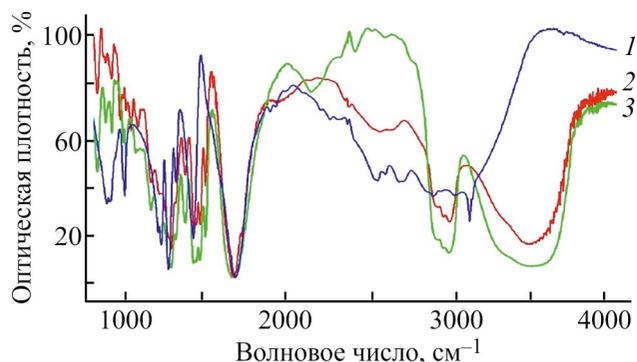


Рис. 2. ИК-спектры (800–4000 см⁻¹) fumarовой кислоты (1), твердой дисперсии fumarовой кислоты и поливинилпирролидона К-12 (2), поливинилпирролидона К-12 (3).

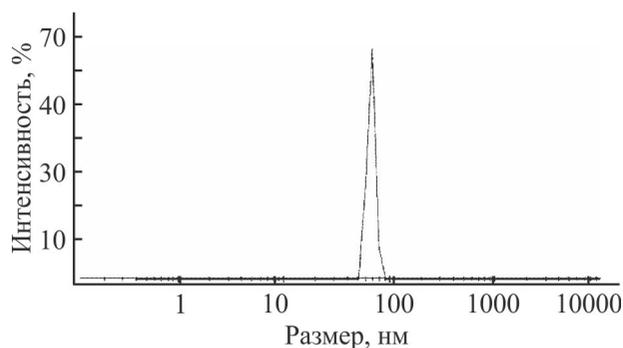


Рис. 3. Распределение частиц по размерам в растворе твердой дисперсии fumarовой кислоты с поливинилпирролидоном К-12.

образуются агрегаты с узким распределением частиц по размерам (рис. 3). Средний диаметр составляет 67 нм, что указывает на образование коллоидной системы при растворении [15].

Выводы

Показано, что fumarовая кислота образует с поливинилпирролидоном К-12 твердые дисперсии, растворение которых в воде обеспечивает более высокое содержание fumarовой кислоты в растворе по сравнению с растворением индивидуальной кислоты. По результатам проведенного комплекса исследований сделано предположение, что причинами увеличения растворимости fumarовой кислоты из ее твердой дисперсии с поливинилпирролидоном являются: формирование системы с высокодисперсной фазой fumarовой кислоты в полимере еще до стадии растворения в воде, солюбилизующее действие полимера и образование коллоидного раствора, содержащего агрегаты fumarовой кислоты и поливинилпирролидона, при растворении твердой дисперсии.

Полученные результаты могут быть использованы в разработке продуктов, содержащих fumarовую кислоту с повышенной биологической доступностью.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

О. Е. Лебедева — постановка задач, анализ и обработка полученных результатов, анализ литературных данных; В. В. Тимофеева — выбор объектов исследования, анализ литературных данных, проведение экспериментов по получению и исследованию твердых дисперсий.

Информация об авторах

Тимофеева Виктория Вячеславовна
ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-8279-2527>
Лебедева Ольга Евгеньевна, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5021-028X>

Список литературы

- [1] Das R. K., Brar S. K., Verma M. Fumaric acid: Production and application aspects // Platform Chemical Biorefinery, Elsevier, 2016. P. 133–157. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802980-0.00008-0>
- [2] Unver T. A preliminary study of fumaric acid, called allomaleic acid, as a pharmaceutical antimicrobial compound // Med. Sci. 2024. V. 13. N 2. P. 383–387. <https://doi.org/10.5455/medscience.2024.04.031>
- [3] Беляцкая А. В., Краснюк (мл.) И. И., Краснюк И. И., Степанова О. И., Абгарян Ж. А., Кудинова Т. П., Воробьев А. Н., Нестеренко И. С. Изучение растворимости кетопрофена из твердых дисперсий с поливинилпирролидоном // Вестн. Моск. ун-та. 2019. Т. 60. № 2. С. 124–131. <https://www.elibrary.ru/vtpmys> <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2018-52-12-39-44> [Beliatskaya A. V., Krasnyuk I. I., Stepanova O. I., Abgaryan Z. A., Kudinova T. P., Vorob'yov A. N., Nesterenko I. S. Study on the solubility of ketoprofen from solid dispersions with polyvinylpyrrolidone // Moscow Univ. Chem. Bull. 2019. V. 74. N 2. P. 93–99. <https://doi.org/10.3103/S0027131419020056>].
- [4] Ковальский И. В., Краснюк И. И., Краснюк (мл.) И. И., Никулина О. И., Беляцкая А. В., Харитонов Ю. Я., Фельдман Н. Б., Луценко С. В., Грих В. В. Изучение растворимости рутина из твердых дисперсий // Хим.-фарм. журн. 2013. Т. 47. № 11. С. 42–45. <https://www.elibrary.ru/rqbeoh>

- [Koval'skii I. V., Krasnyuk I. I., Krasnyuk I. I., Nikulina O. I., Belyatskaya A. V., Kharitonov Y. Y., Fel'dman N. B., Lutsenko S. V., Grikh V. V. Studies of the solubility of rutin from solid dispersions // *Pharm. Chem.* 2014. V. 47. N 11. P. 612–615.
<https://doi.org/10.1007/s11094-014-1020-z>].
- [5] *Malkawi R., Malkawi W. I., Al-Mahmoud Y., Tawalbeh J.* Current trends on solid dispersions: Past, present, and future // *Advances in Pharmacological and Pharmaceutical Sciences.* 2022. P. 1–17.
<https://doi.org/10.1155/2022/5916013>
- [6] *Силаева С. Ю., Беленова А. С., Сливкин А. И., Чупандина Е. Е., Нарышкин С. Р., Краснюк (мл.) И. И., Краснюк И. И.* Применение твердых дисперсных систем в фармации // *Конденс. среды и межфаз. границы.* 2020. Т. 22. № 2. С. 173–181.
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/28207>
- [7] *Kumari L., Choudhari Y., Patel P., Gupta G. D., Singh D., Rosenholm J. M., Bansal K. K., Kurmi B. D.* Advancement in solubilization approaches: A step towards bioavailability enhancement of poorly soluble drugs. // *Life.* 2023. V. 13. N 5. P. 1099.
<https://doi.org/10.3390/life13051099>
- [8] *Bikiaris D., Papageorgiou G. Z., Stergiou E., Pavlidou E., Karavas E., Kanaze F., Georgarakis M.* Physiological studies on solid dispersions of poorly water soluble drugs: Evaluation of capabilities and limitations of thermal analysis technique // *Thermochim. Acta.* 2005. V. 439. N 1–2. P. 58–67.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.09.011>
- [9] *Loftsson T., Duchene D.* Cyclodextrins and their pharmaceutical applications // *Int. J. Pharm.* 2007. V. 329. N 1–2. P. 1–11.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2006.10.044>
- [10] *Sancheti P. P., Karekar P., Vyas V. M., Shah M., Pore Y. V.* Preparation and physicochemical characterization of surfactant based solid dispersions of ezetimibe // *Pharmazie.* 2009. V. 64. N 4. P. 227–231. <https://doi.org/10.1691/ph.2009.8331>
- [11] *Edueng K., Mahlin D., Larsson P., Bergström C. A. S.* Mechanism-based selection of stabilization strategy for amorphous formulations: Insights into crystallization pathways // *J. Control. Release.* 2017. V. 256. P. 193–202.
<https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.04.015>
- [12] *Meng F., Gala U., Chauhan H.* Classification of solid dispersions: Correlation to (I) stability and solubility (II) preparation and characterization techniques // *Drug. Dev. Ind. Pharm.* 2015. V. 41. N 9. P. 1401–1415.
<https://doi.org/10.3109/03639045.2015.1018274>
- [13] *Chokshi R. J., Zia H., Sandhu H. K., Shah N. H., Malick W. A.* Improving the dissolution rate of poorly water soluble drug by solid dispersion and solid solution: Pros and cons // *Drug. Deliv.* 2007. V. 14. N 1. P. 33–45.
<https://doi.org/10.1080/10717540600640278>
- [14] *Курш Ю. Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998. С. 155–164.
- [15] *Abdellatif A. A. H., El-Telbany D. F. A., Zayed G., Al-Sawahli M. M.* Hydrogel containing PEG-coated fluconazole nanoparticles with enhanced solubility and antifungal activity // *J. Pharm. Innov.* 2019. V. 14. P. 112–122.
<https://doi.org/10.1007/s12247-018-9335-z>
-

АДДИТИВНЫЙ ПОЛИМЕР НА ОСНОВЕ 5-ДИФЕНИЛМЕТИЛСИЛИЛ-ЗАМЕЩЕННОГО НОРБОРНЕНА: СИНТЕЗ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА

© Ф. А. Андреянов, А. О. Лунин, Р. Ю. Никифоров, А. Ю. Алентьев, М. В. Бермешев

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119071, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: andreyanov@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 15 ноября 2024 г.
После доработки 25 ноября 2024 г.
Принята к публикации 25 ноября 2024 г.

Изучена аддитивная полимеризация нового производного норборнена, содержащего две фенильные группы при кремниевом заместителе. Найдены условия полимеризации, позволяющие синтезировать высокомолекулярные продукты (M_w более $3 \cdot 10^5$) с выходом 75–90%. Полученные полимеры охарактеризованы спектроскопией ядерного магнитного резонанса, рентгенофазовым анализом, динамомеханическим анализом, термогравиметрическим анализом. Исследованы газотранспортные свойства полимера на основе (5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилана, полученного путем аддитивной полимеризации. Показано, что данный полимер характеризуется высокой селективностью разделения по паре газов CO_2/CH_4 (18.8).

Ключевые слова: аддитивная полимеризация; полинорборнены; углекислый газ; газоразделение; мембраны

DOI: 10.31857/S0044461824070041; EDN: DFHFDX

Мембранное газоразделение — эффективный, безопасный, низкоэнергетичный процесс, который успешно конкурирует с традиционными способами, такими как абсорбционный, криогенный или адсорбционный методы газоразделения. Мембраны для газоразделения применяются в промышленности для отделения паров углеводородов, концентрирования водорода, получения кислорода и азота, очистки промышленных выбросов и природного газа от CO_2 [1].

Активное использование полимерных материалов для мембранного газоразделения способствует поиску и созданию новых полимерных мембран, характеризующихся более эффективными параметрами газоразделения, а также установлению новых взаимосвязей между структурой мономерного звена и свойствами получаемых полимеров с целью развития направленных подходов к получению материалов с требуемыми характеристиками. Важной характеристикой мембраны для применения в промышленности является ее высокая селективность газоразделения. Современные коммерческие мембраны характеризу-

ются в основном высокой проницаемостью и низкой селективностью, что сказывается на эффективности газоразделения [2]. Новый мембранный материал должен проявлять селективность газоразделения значительно выше, чем у существующих коммерческих образцов. Чтобы оценить потенциал для практического применения нового материала, требуется исследовать транспортные свойства для потоков не только чистого газа, но и смесей газов. Однако именно оценка проницаемости индивидуальных газов, а не смесей дает первичную основную информацию о влиянии структурных элементов на газопроницаемость. Кроме того, важным фактором является возможность производства нового материала в больших масштабах для мембранного модуля.

Одним из явных преимуществ использования норборненов для макромолекулярного дизайна полимерных материалов, в том числе для мембранного газоразделения, является широкая возможность их структурной модификации [3]. Варьирование структуры заместителей норборнена, а также полимериза-

ция данных мономеров по различным схемам делают полинорборнены уникальными объектами для макромолекулярного дизайна и упрощают установление взаимосвязей структура–свойство полимеров [4–6]. Определение взаимосвязей структура–свойство на примере полинорборненов позволяет рассматривать их в качестве модельных объектов и в дальнейшем экстраполировать полученные закономерности на другие типы полимеров, для которых модификация структуры не является такой простой задачей. Данный подход упрощает направленное введение различных групп в структуры полимеров для получения материалов с заданными свойствами.

Аддитивные полинорборнены — стеклообразные, жесткоцепные полимеры. Насыщенная и жесткая основная цепь обеспечивает высокую термо- и хемотабильность, а также более рыхлую упаковку полимерных цепей и более высокие температуры стеклования по сравнению с метатезисными изомерами.

Введение в структуру бокового заместителя норборненового мономерного звена фрагмента Si—O—C способствует высокой селективности разделения CO₂/N₂ и CO₂/CH₄, а также высоким значениям проницаемости CO₂ [7–9]. Высокие характеристики проницаемости полимеров, как правило, обусловлены высоким свободным объемом в таких структурах, что часто приводит к более быстрому старению получаемых из данных полимеров мембран [10]. Во многих случаях повышению свободного объема, а также более высоким коэффициентам проницаемости полимера способствует наличие объемных групп в боковых заместителях. Однако такой эффект может не наблюдаться для полимеров, содержащих в своей структуре арильные группы, способные к нековалентному взаимодействию π -орбиталей ароматических колец. Для данных полимеров, как правило, наблюдаются более низкие значения свободного объема, а также более низкие параметры газопроницаемости, сопровождающиеся высокими, а иногда и непропорционально высокими значениями селективности.

Цель работы — синтез и исследование физико-химических свойств аддитивного полинорборнена с дифенилметилсилильными заместителями — потенциального мембранного материала для выделения CO₂ и H₂ из газовых смесей.

Экспериментальная часть

Синтез мономера и аддитивную полимеризацию проводили в атмосфере аргона (99.998%, ООО «Аргон») с использованием перчаточного бокса LABstar (MBraun).

Ацетат палладия (>95%, Merck, кат. номер 8.18056), тетраakis[3,5-бис(трифторметил)фенил]борат натрия (NaBAr^F, >95%, Merck, кат. номер 692360), трициклогексилфосфин (PCu₃, >95%, Merck, кат. номер 261971) были использованы без дополнительной очистки. Метилдифенилсилан (>97.0%, absг, кат. номер AB111107) и 5-норборненил-2-метанол (NBCH₂OH, >98%, Merck, кат. номер 24854934) кипятили над CaH₂ (96%, кат. номер UN 1404) 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона.

Толуол (ос.ч., ООО ТД «Химмед») кипятили над Na (ч.д.а., ООО «Мосреактив») 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона. Хлороформ (х.ч., ООО ТД «Химмед») и дейтерохлороформ (CDCl₃, 99.9%, стабилизированный Ag, ООО «Сольвекс») кипятили над CaH₂ 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона. Метанол (х.ч., ООО ТД «Химмед») кипятили над магнием (х.ч., ООО «Мосреактив») в течение 3 ч и перегоняли в атмосфере аргона.

Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance™ DRX400 при 400.1 МГц для спектров ¹H, 100.6 МГц для спектров ¹³C и 79.5 МГц для спектров ²⁹Si с использованием абсолютного дейтерохлороформа в качестве растворителя. Сигналы в спектрах ¹H относили по остаточным протонам в CDCl₃ (7.24 м. д.), в спектрах ¹³C — по центральному пику CDCl₃ (77.00 м. д.), в спектрах ²⁹Si — по внутренним настройкам прибора. Молекулярную массу оценивали методом гель-проникающей хроматографии на хроматографе Agilent 1260 Infinity II (Agilent) с тройным детектированием (светорассеяние, рефрактометрия, вискозиметрия). Колонки: PLgel MiniMIX (фаза: MIXED-B, 250 × 4.6 мм, 10 мкм, Agilent) (3 шт. последовательно). Растворитель — тетрагидрофуран [для ВЭЖХ (>99.9%), Merck, кат. номер 270385], объем пробы 50 мкл, концентрация полимера в пробе 1 мг·мл⁻¹. Калибровку проводили по полистирольным стандартам ($M = 1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^6$, Merck, кат. номера 81402–81416). Расчет молекулярно-массовых характеристик проводили по калибровочной зависимости, которая была линейной в диапазоне $1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^6$. Калориметрические измерения выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре TA-4000 (Mettler Toledo) с ячейкой DSC-30 при скорости нагрева 20 град·мин⁻¹ в атмосфере аргона. Термогравиметрический анализ был выполнен на синхронном термоанализаторе TGA/DSC 1 (Mettler Toledo) в атмосфере аргона и на воздухе при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹ в диапазоне температур 30–1000°C. Рентгенофазовый анализ был выполнен с использованием детектора ASX (Bruker) и излучения CuK_α (длина волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Температуру

стеклования по данным динамического механического анализа определяли по положению максимума тангенса угла механических потерь, температурную зависимость которого получали на ротационном реометре Discovery HR-2 (TA Instruments) в режиме периодического растяжения пленки образца при частоте 1 Гц и скорости повышения температуры 5 град·мин⁻¹.

Газохроматографический анализ проводили на газовом хроматографе Кристалл 5000 (ЗАО СКБ «Хроматэк») с капиллярной колонкой (Trajan Scientific and Medical) [капиллярная колонка PDMS DB-5 (полидиметилсилоксан, содержащий 5% фенильных групп), 25 м × 0.32 мм, газ-носитель — азот] и пламенно-ионизационным детектором (температура на детекторе 200°C, расход водорода 25 мл·мин⁻¹, расход воздуха 250 мл·мин⁻¹, расход азота 25 мл·мин⁻¹). Параметры колонки: температура термостагирования колонки 40°C, давление газа-носителя 71.519 кПа, поток газа-носителя 2.5 мл·мин⁻¹, скорость газа-носителя 39.7 см·с⁻¹, сбросный расход 30 мл·мин⁻¹. Температура на испарителе 250°C.

Синтез (5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилана (NBCH₂OSiPh₂Me). В колбу последовательно добавляли 5-норборнен-2-илметанол (2.3·10⁻² моль, 1.0 эквивалента), метилдифенилсилан (5.1 г, 2.6·10⁻² моль, 1.1 эквивалента) и каталитические количества В(C₆F₅)₃ (1.2·10⁻⁴ моль, 0.005 эквивалента). В колбу помещали магнитную мешалку, закрывали, смесь выдерживали при температуре 65°C в течение 13 ч, затем открывали колбу для уменьшения давления, вызванного выделившимся в ходе реакции водородом. Неочищенный продукт представлял собой вязкую жидкость. Летучие фракции отгоняли от реакционной смеси в вакууме (1 мм рт. ст.) при комнатной температуре. Остаток переконденсировали в вакууме (0.04 мм рт. ст.) при температуре 90°C. Выход: 6.7 г (91%).

¹H ЯМР (CDCl₃; м. д.): 7.66–7.27 м (10.0H, —C₆H₅), 6.16–5.70 м (2.0H, CH=CH), 3.85–3.73 м (0.2H), 3.61–3.52 м (0.2H), 3.51–3.44 м (0.8H), 3.26–3.18 м (0.8H), 3.00–2.93 м (0.8H), 2.83–2.79 м (0.2H), 2.78–2.72 м (1.0H), 2.40–2.28 уш. с (0.8H), 1.79–1.70 м (0.8H), 1.70–1.64 м (0.2H), 1.44–1.38 м (0.8H), 1.29–1.19 м (1.3H), 1.19–1.13 м (0.2H), 1.08–1.00 м (0.2H), 0.67–0.60 м (3.0H), 0.45–0.35 м (0.8H).

¹³C ЯМР (CDCl₃; м. д.): 137.27, 136.88, 136.80, 136.56, 136.43, 134.51, 134.49, 134.14, 132.56, 129.90, 129.86, 129.71, 127.98, 127.94, 67.90, 66.92, 49.50, 44.87, 43.84, 43.49, 42.35, 41.66, 41.61, 41.57, 29.46, 28.88, –2.86, –2.92.

²⁹Si ЯМР (CDCl₃; м. д.): –4.08.

Масс-спектр, *m/z*: 320 [NBCH₂OSiPh₂Me (C₂₁H₂₄OSi⁺) — молекулярный ион, относительная интенсивность 4%], 305 [NBCH₂OSiPh₂⁺ (C₂₀H₂₁OSi⁺), относительная интенсивность 2%], 199 [OSiHPh₂⁺ (C₁₃H₁₃OSi⁺), относительная интенсивность 22%], 197 (SiMePh₂⁺ (C₁₃H₁₄Si⁺), относительная интенсивность 80%), 137 (OSiHMePh⁺ (C₇H₉OSi⁺), относительная интенсивность 92%), 66 [CPD⁺ (C₅H₆⁺), относительная интенсивность 100%].

Аддитивная полимеризация (5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилана (AP-NBCH₂OSiPh₂Me). Пример приведен для полимеризации при молярном соотношении мономер/Pd, равном 3000/1, и концентрации мономера, равной 0.5 М. Эксперименты при других условиях выполняли аналогично. Полимеризацию проводили в главбоксе, в атмосфере аргона. Раствор каталитической системы готовили в виале непосредственно перед полимеризацией. Для этого растворы Pd(OAc)₂ (1.6·10⁻¹ мл, 2.3·10⁻³ ммоль, 2.00·10⁻² М), NaBArF (8.1·10⁻¹ мл, 1.2·10⁻² ммоль, 2.0·10⁻² М) и РСu₃ (3.3·10⁻¹ мл, 4.7·10⁻³ ммоль, 2.0·10⁻² М) в абсолютном хлороформе смешивали в виале и перемешивали в течение 5 мин. Мономер (NBCH₂OSiPh₂Me, 1.50 г, 4.70 ммоль) и абсолютный хлороформ (0.69 мл) добавляли в виалу. Полимеризацию инициировали путем добавления 0.94 мл раствора каталитической системы в виалу с мономером и последующего перемешивания в течение 5 мин. Реакционную смесь нагревали до 45°C. Нагрев продолжали до прекращения изменения вязкости (в течение 72 ч). Затем реакционную смесь разбавляли абсолютным толуолом (2 мл) и осаждали полимер добавлением смеси к абсолютному метанолу. Образовавшийся полимер промывали несколькими порциями абсолютного метанола и высушивали в вакууме. Затем полимер дважды переосаждали из абсолютного толуола в абсолютный метанол по описанной выше методике и высушивали в вакууме при 80°C до постоянной массы. Выход полимера (AP-NBCH₂OSiPh₂Me): 1.13 г (75%). *M_w* = 6.8·10⁵, *M_w*/*M_n* = 3.1, *T_c* = 283°C.

¹H ЯМР (CDCl₃; м. д.): 7.96–6.66 м (10H), 4.60÷–0.47 м (14H).

¹³C ЯМР (CDCl₃; м. д.): 137.17–135.99 м, 134.96–133.67 м, 130.33–129.22 м, 128.36–127.21 м, 69.96–61.89 м, 56.94–30.19 м, –0.51÷–3.79 м.

²⁹Si ЯМР (CDCl₃; м. д.): –3.24÷–4.91 м.

Исследование газопроницаемости аддитивного полинорборнена на основе 5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилана (AP-NBCH₂OSiPh₂Me). 500 мг полимера растворяли в 10 мл абсолютного толуола, фильтровали и поливали на целлофановую пленку

толщиной 100 мкм (ООО «ЮККА»), натянутую на дно стального цилиндра диаметром 10 см. После испарения растворителя (4 сут) полученную полимерную пленку вакуумировали при комнатной температуре до постоянной массы. Проводили измерение проницаемости газов через пленку. Коэффициенты проницаемости газов определяли на хроматографической установке при 20–22°C и перепаде парциального давления пенетранта 1 атм. Использовали следующие газы: He (чистота 99.995%), H₂ (чистота 99.99%), N₂ (чистота 99.99%), O₂ (чистота 99.7%), CO₂ (чистота 99.5%), CH₄ (чистота 99.9%), C₂H₆ (чистота 99.5%), C₃H₈ (чистота 99.8%) и n-C₄H₁₀ (чистота 99.75%) (все ООО «Мониторинг»).

Газотранспортные свойства синтезированного полинорборнена с дифенилметилсилильными группами были исследованы методом Дайнеса–Баррера.

Измерение плотности полученного полимера проводили методом гидростатического взвешивания. Доля свободного объема (FFV) была рассчитана с помощью метода Бонди из данных плотности [11].

Обсуждение результатов

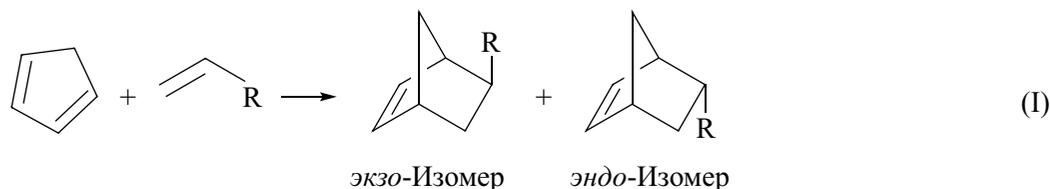
Самым широко используемым методом синтеза производных норборненов является реакция Дильса–Альдера [3]. В ходе реакции происходит сочетание диена (циклопентадиена) с соответствующим диенофильным фрагментом (I). Альтернативным подходом к синтезу замещенных норборненов является модификация норборненов, содержащих подходящую для этого функциональную группу. В литературе представлен способ синтеза производных норборнена, имеющих Si—O—C-фрагменты в боковых заместителях [12]. Данный метод основан на реакции Пирса–Рубинштейна — взаимодействии силанов и спиртов, катализируемом кислотой Льюиса [B(C₆F₅)₃] (II) [13].

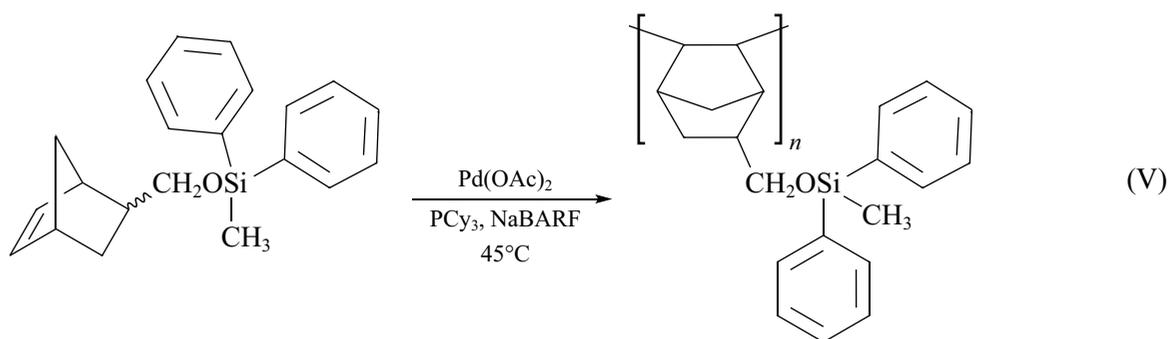
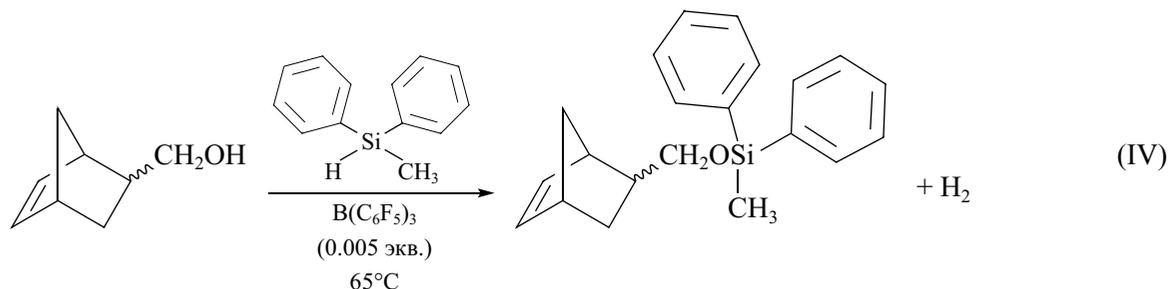
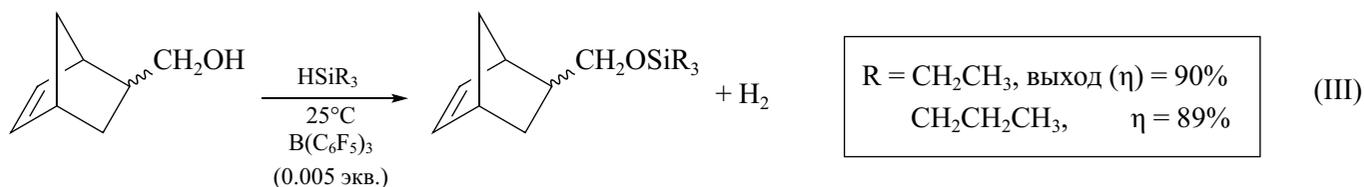
На основе данного литературного подхода к синтезу производных норборнена был получен ряд кремнийсодержащих мономеров модификацией 5-норборнен-2-илметанола (III) [12]. В данной работе показана возможность расширить представленный выше синтетический подход на стерически загруженные сила-

ны, а именно на дифенилметилсилан. В работе [12] реакцию с триалкилсиланами проводили при комнатной температуре. Однако в нашем случае при использовании арилсилана в аналогичных условиях реакция протекала медленнее. Конверсию мономера определяли на основе результатов газохроматографического анализа, она составила 5% за 24 ч. При варьировании условий реакции найдены условия, при которых за 13 ч достигалась полная конверсия исходного 5-норборнен-2-илметанола до соответствующего кремниевого производного. Так, повышением температуры до 65°C удается уменьшить время прохождения реакции, довести конверсию исходного соединения до 100% и получить целевой (5-норборнен-2-метилокси)-метилдифенилсилан с высоким выходом (91%) (IV). Контроль протекания реакции проводили с помощью газовой хроматографии и спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H до полного исчезновения сигналов исходного производного норборнена.

Дальнейшим этапом работы было вовлечение полученного мономера (5-норборнен-2-метилокси)-метилдифенилсилана в аддитивную полимеризацию. Для аддитивной полимеризации была выбрана каталитическая система, показавшая ранее высокую активность в полимеризации кремнийсодержащих норборненов [14], — ацетат палладия с борорганическим сокатализатором [тетракис[3,5-бис(трифторметил)фенил]боратом натрия (NaBARF)] и трициклогексилфосфином (PCu₃) в качестве лиганда в молярном соотношении 1/5/2. Дифенилсодержащий норборнен был активен в аддитивной полимеризации в присутствии трехкомпонентной каталитической системы (V). Данная каталитическая система позволила получить высокомолекулярные соединения с хорошими выходами, несмотря на наличие в заместителе мономера полярных и реакционноспособных Si—O—C-фрагментов, а также объемных фенильных заместителей (табл. 1).

При проведении полимеризации в хлороформе и последующем переосаждении полимера происходило его частичное или полное сшивание. По-видимому, это связано с тем, что образующиеся при хранении хлороформа на свету следовые количества HCl спо-





собствуют кислотному гидролизу Si—O—C-связей с последующим образованием межцепных силоксановых сшивок. Поскольку при использовании хлороформа не удастся избежать процесса частичного сшивания полимера, для дальнейшего растворения переосажденного полимера использовали толуол.

Сопоставление полученных данных по синтезу аддитивного поли((5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилана) с литературными данными по получению близкого аналога, содержащего вместо дифенилметильного заместителя триметилсилильный, позволяет сделать ряд выводов как по влиянию фенильной группы на активность мономера в реакции аддитивной полимеризации, так и по ряду

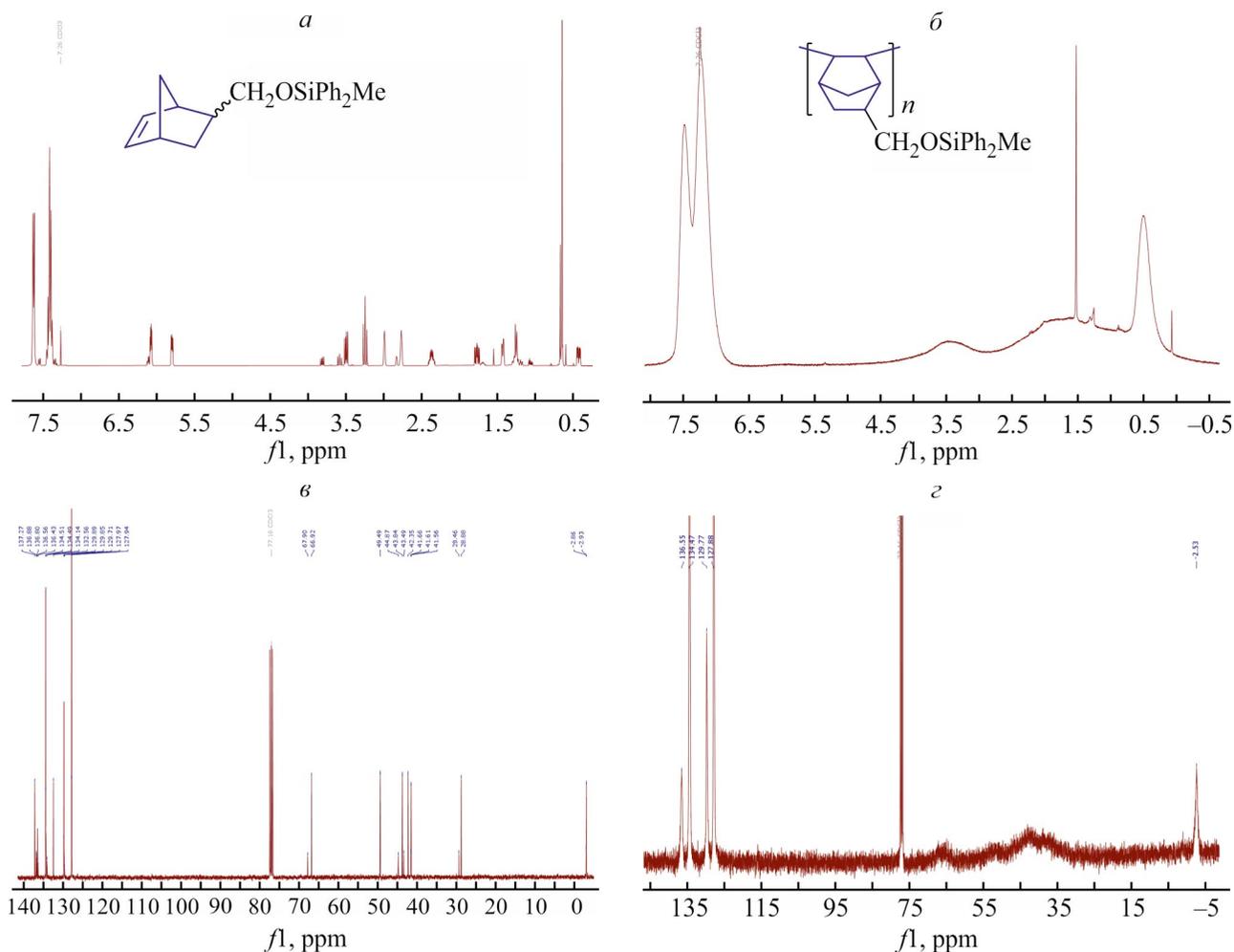
физико-химических свойств полимера. Сравним с полученным в работе [12] (5-норборнен-2-метилокси)триметилсиланом (NBCH₂OSiMe₃), который вовлекли в аддитивную полимеризацию и получили соответствующее производное полинорборнена (табл. 1).

В аддитивной полимеризации фенилсодержащий мономер (NBCH₂OSiPh₂Me) проявляет меньшую активность по сравнению с триметилсилильным аналогом (NBCH₂OSiMe₃) (табл. 1). Структура синтезированного полинорборнена была подтверждена методом спектроскопии ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ¹H и ¹³C (рис. 1). В спектрах аддитивного полимера отсутствуют сигналы протонов двойной связи (6.5–5.5 м. д. в спектре ¹H ЯМР мономера) и

Таблица 1
Условия аддитивной полимеризации NBCH₂OSiMe₃ и NBCH₂OSiPh₂Me

Мономер (M)	M/кат.	c(M), M	Время реакции, ч	Выход, %	M _w · 10 ⁻³	M _w /M _n
NBCH ₂ OSiMe ₃ [12]	2000	1.0	11	90	460	1.7
NBCH ₂ OSiPh ₂ Me	1000	2.0	17	86	350	2.3
	2000	1.0	72	61	—	—
	2000	0.5	72	75	680	3.1

Примечание. «—» — полимеризация приводила к образованию нерастворимого полимера; NBCH₂OSiMe₃ — (5-норборнен-2-метилокси)триметилсилан, NBCH₂OSiPh₂Me — (5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилан.



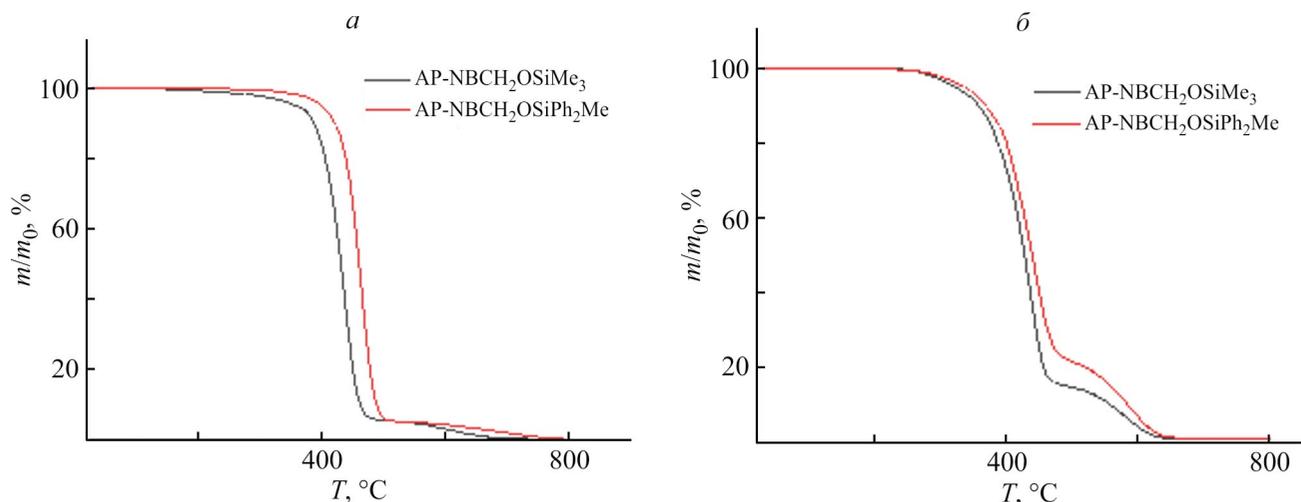


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа аддитивных полимеров на основе кремнийорганических производных NBCH₂OH с метильными [12] и фенильными группами в атмосфере аргона (а) и на воздухе (б). AP-NBCH₂OSiMe₃ — аддитивный поли((5-норборнен-2-метилокси)триметилсилан), AP-NBCH₂OSiPh₂Me — аддитивный поли((5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилан).

Таблица 2

Данные рентгенофазового анализа для аддитивных полимеров AP-NBCH₂OSiMe₃ [12] и AP-NBCH₂OSiPh₂Me

Полимер	(2θ) ₁ , град	d ₁ , Å	(2θ) ₂ , град	d ₂ , Å	(2θ) ₃ , град	d ₃ , Å
AP-NBCH ₂ OSiMe ₃	6.3	14.0	16.8	5.3	—	—
AP-NBCH ₂ OSiPh ₂ Me	6.1	14.5	13.9	6.4	19.5	4.6

Примечание. $d = \lambda/2\sin\theta$; AP-NBCH₂OSiMe₃ — аддитивный поли((5-норборнен-2-метилокси)триметилсилан), AP-NBCH₂OSiPh₂Me — аддитивный поли((5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилан).

< D(H₂). Коэффициенты растворимости газов (рассчитанные как $S = P/D$) изменялись следующим образом: $S(\text{H}_2) < S(\text{N}_2) < S(\text{O}_2) < S(\text{CH}_4) < S(\text{CO}_2)$.

Сопоставление полученных данных для аддитивного поли((5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилана) с газотранспортными свойствами близкого аналогового полимера аддитивного поли((5-норбор-

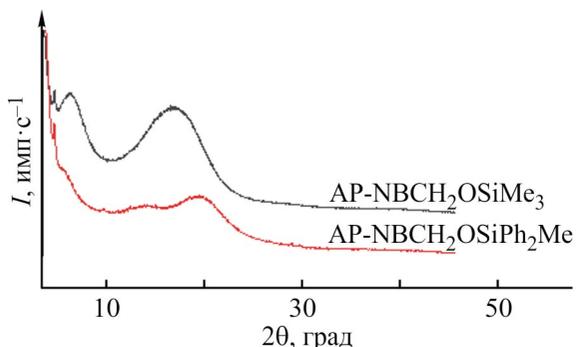


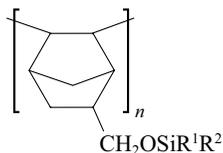
Рис. 3. Дифрактограммы аддитивного поли((5-норборнен-2-метилокси)триметилсилана) (AP-NBCH₂OSiMe₃) [12] и аддитивного поли((5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилана) (AP-NBCH₂OSiPh₂Me).

нен-2-метилокси)триметилсилана) позволяет сделать ряд интересных выводов. При замене двух метильных групп на фенильные заместители при атоме кремния наблюдаются следующие эффекты: заметное уменьшение коэффициентов проницаемости; заметное уменьшение коэффициентов диффузии; увеличение селективности разделения пар газов CO₂/N₂, H₂/CO₂, H₂/CH₄, CO₂/CH₄.

Предположительно, данные эффекты связаны с нековалентным взаимодействием ароматических колец, способствующим более плотной упаковке полимерных цепей. Это частично подтверждается значениями плотностей и долей свободного объема (FFV). Фенилсодержащий полимер характеризуется более высоким значением плотности (1.140 г·см⁻³) и меньшим значением FFV (11.6), чем триметилсиллилный аналог, для которого плотность составила 0.990 г·см⁻³ и FFV 20.3. Более плотная упаковка снижает коэффициенты диффузии газов и соответственно коэффициенты проницаемости, но наличие Si—O—C-звена, тем не менее, способствует повышенной растворимости CO₂ по сравнению с другими газами (табл. 3).

Таблица 3

Газотранспортные свойства аддитивного поли((5-норборнен-2-метилокси)триметилсилана) ($R^1R^2 = Me_3$) [12] и аддитивного поли((5-норборнен-2-метилокси)метилдифенилсилана) ($R^1R^2 = Ph_2Me$)



R^1R^2	He	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	Литературный источник
Коэффициент проницаемости P , Баррер							
Ph ₂ Me	7.1	8.2	0.19	1.1	6.0	0.32	—
Me ₃	160	248	29	85	500	67	[12]
Коэффициент диффузии $D \cdot 10^8$, см ² ·с ⁻¹							
Ph ₂ Me	—	720	2.6	8.8	3.9	1.0	—
Me ₃	—	1500	64	130	110	39	[12]
Коэффициент растворимости S , 10 ⁻³ см ³ (STP)·см ⁻³ ·см(Hg) ⁻¹							
Ph ₂ Me	—	0.11	0.73	1.2	15	3.2	—
Me ₃	—	1.7	4.5	6.5	45	17	[12]
	O ₂ /N ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	H ₂ /CH ₄	H ₂ /CO ₂	CO ₂ /O ₂	
Идеальная селективность газоразделения							
Ph ₂ Me	5.8	32	19	26	1.4	5.5	—
Me ₃	2.9	17	7.5	3.7	0.5	5.9	[12]
Идеальная селективность диффузии α_D							
Ph ₂ Me	3.4	1.5	3.9	720	180	0.4	—
Me ₃	2.0	1.7	2.8	39	14	0.8	[12]
Идеальная селективность растворимости α_S							
Ph ₂ Me	1.6	21	4.7	0.03	0.01	13	—
Me ₃	1.4	10	2.6	0.10	0.04	6.9	[12]

Таким образом, высокое значение идеальной селективности разделения пары газов CO₂/N₂, по всей видимости, связано с повышенной селективностью растворимости (табл. 3).

Выводы

Предложен способ синтеза норборненов с Si—O—С-звеном и объемными арильными группами из коммерчески доступного 5-норборнен-2-метанола с высоким выходом в одну стадию. По данной методике синтезирован (5-норборнен-2-метилокси)-метилдифенилсилан с выходом 91%. Полученный мономер активен в аддитивной полимеризации и был вовлечен в полимеризацию в присутствии Pd-содержащей каталитической системы с образованием высокомолекулярного, растворимого полимера. Аддитивный фенилсодержащий полимер является

аморфным и находится в стеклообразном состоянии при комнатной температуре. Исследования газотранспортных свойств данного полимера показали, что он характеризуется низкими параметрами газопроницаемости и высоким значением селективности разделения для пары газов CO₂/N₂, что позволяет рассматривать данный полимер как перспективный материал для газоразделительных мембран.

Финансирование работы

Исследования выполнены в рамках госзадания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. Ю. Алентьев — интерпретация полученных данных по газопроницаемости полимера; Ф. А. Андреев — разработка методов синтеза соединений, синтез мономера и полимера, интерпретация физико-химических свойств полимера; М. В. Бермешев — интерпретация физико-химических данных соединений; А. О. Лунин — синтез мономера и полимера; Р. Ю. Никифоров — измерение коэффициентов проницаемости и диффузии полимера.

Информация об авторах

Алентьев Александр Юрьевич, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8034-9146>
Андреев Федор Александрович
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2559-5277>
Бермешев Максим Владимирович, д.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3333-4384>;
Лунин Артём Олегович
ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-7788-9466>
Никифоров Роман Юрьевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2548-7279>.

Список литературы

- [1] Han Y., Winston Ho W. S. Recent developments on polymeric membranes for CO₂ capture from flue gas // *J. Polym. Eng.* 2020. V. 26. N 11. P. 2238–2254. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2019-0298>
- [2] Ding Y. Perspective on gas separation membrane materials from process economics point of view // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. N 2. P. 556–568. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05975>
- [3] Finkelshtein E., Gringolts M., Bermeshev M., Chapala P., Rogan Y. Polynorbornenes // *Membrane materials for gas and vapor separation*. Wiley, Chichester, UK 2017. P. 143–221. <https://doi.org/10.1002/9781119112747.ch6>
- [4] Bermeshev M. V., Chapala P. P. Addition polymerization of functionalized norbornenes as a powerful tool for assembling molecular moieties of new polymers with versatile properties // *Prog. Polym. Sci.* 2018. V. 84. P. 1–46. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.003>
- [5] Maroon C. R., Townsend J., Gmernicki K. R., Harrigan D. J., Sundell B. J., Lawrence J. A., Mahurin S. M., Vogiatzis K. D., Long B. K. Elimination of CO₂/N₂ Langmuir sorption and promotion of «N₂-phobicity» within high-T_g glassy membranes // *Macromolecules*. 2019. V. 52. N 4. P. 1589–1600. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b02497>
- [6] Lawrence J. A., Harrigan D. J., Maroon C. R., Sharber S. A., Long B. K., Sundell B. J. Promoting acid gas separations via strategic alkoxy-silyl substitution of vinyl-added poly(norbornenes) // *J. Membr. Sci.* 2020. V. 616. ID 118569. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118569>
- [7] Gmernicki K. R., Hong E., Maroon C. R., Mahurin S. M., Sokolov A. P., Saito T., Long B. K. Accessing siloxane functionalized polynorbornenes via vinyl-addition polymerization for CO₂ separation membranes // *ACS Macro Lett.* 2016. V. 5. N 7. P. 879–883. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00435>
- [8] Gmernicki K. R., Hong E., Maroon C. R., Mahurin S. M., Sokolov A. P., Saito T., Long B. K. Correction to accessing siloxane functionalized polynorbornenes via vinyl-addition polymerization for CO₂ separation membranes // *ACS Macro Lett.* 2017. V. 6. N 1. P. 41–41. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00435>
- [9] Wang X., Wilson T. J., Maroon C. R., Laub J. A., Rheingold S. E., Vogiatzis K. D., Long B. K. Vinyl-addition fluoroalkoxy-silyl-substituted polynorbornene membranes for CO₂/CH₄ separation // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2022. V. 4. N 11. P. 7976–7988. <https://doi.org/10.1021/acsapm.1c01833>
- [10] Alentiev D. A., Egorova E. S., Bermeshev M. V., Starannikova L. E., Topchiy M. A., Asachenko A. F., Gribovanov P. S., Nechaev M. S., Yampolskii Y. P., Finkelshtein E. S. Janus tricyclononene polymers bearing tri(n-alkoxy)silyl side groups for membrane gas separation // *J. Mater. Chem. A*. 2018. V. 6. N 40. P. 19393–19408. <https://doi.org/10.1039/C8TA06034G>
- [11] Matteucci S., Yampolskii Y., Freeman B. D., Pinnau I. Transport of gases and vapors in glassy and rubbery polymers // *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. Wiley, Chichester, UK, 2006. P. 1–47. <https://doi.org/10.1002/047002903X.ch1>
- [12] Andreyanov F. A., Alentiev D. A., Lunin A. O., Borisov I. L., Volkov A. V., Finkelshtein E. S., Ren X.-K., Bermeshev M. V. Polymers from organosilicon derivatives of 5-norbornene-2-methanol for membrane gas separation // *Polymer*. 2022. V. 256. ID 125169. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125169>
- [13] Blackwell J. M., Foster K. L., Beck V. H., Piers W. E. B(C₆F₅)₃-catalyzed silylation of alcohols: A mild, general method for synthesis of silyl ethers // *J. Org. Chem.* 1999. V. 64. N 13. P. 4887–4892. <https://doi.org/10.1021/jo9903003>
- [14] Alentiev D. A., Bermeshev M. V., Starannikova L. E., Bermesheva E. V., Shantarovich V. P., Bekeshev V. G., Yampolskii Y. P., Finkelshtein E. S. Stereoselective synthesis and polymerization of exo-5-trimethylsilylnorbornene // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2018. V. 56. N 12. P. 1234–1248. <https://doi.org/10.1002/pola.29003>

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МИКРОСФЕРЫ ИЗ СШИТОГО ГЛУТАРАЛЬДЕГИДОМ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© К. В. Лазнев, Я. С. Игнатович, А. А. Рогачев, В. Е. Агабеков

Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси,
220141, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ф. Скорины, д. 36
E-mail: kvlaznev@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 октября 2024 г.
После доработки 3 декабря 2024 г.
Принята к публикации 3 декабря 2024 г.

Микросферы диаметром 6.5 ± 2.5 мкм были получены путем смешивания эмульсий водных растворов поливинилового спирта и глутаральдегида в изооктане с добавками поверхностно-активных веществ и модифицированы путем обработки их в водной среде реагентами, взаимодействующими с альдегидными группами: гидроксидом аммония, пероксидом водорода и боргидридом натрия. Установлено, что боргидрид натрия инактивирует 83–90% альдегидных групп и придает микросферам отрицательный ζ -потенциал -59 мВ. Обработка пероксидом водорода приводит к увеличению количества карбоксильных групп на 25–29%, а гидроксидом аммония практически не изменяет инфракрасные спектры микросфер, но вызывает увеличение ζ -потенциала их поверхности на 24–29 мВ. При нагревании до 180°C количество альдегидных групп возрастает на сопоставимую величину у необработанных и обработанных боргидридом натрия микросфер, что свидетельствует о разрушении части шивок поливинилспиртовой матрицы.

Ключевые слова: микросферы; поливиниловый спирт; глутаральдегид
DOI: 10.31857/S0044461824070053; EDN: OGKPFС

Полимерные микросферы используются при производстве жидкокристаллических устройств как разделители (так называемые спейсеры), обеспечивающие требуемый зазор между стеклами [1]. Микросферы-разделители должны характеризоваться диаметром около 5 мкм, узким распределением по размеру (квазимонодисперсностью) и термостойкостью, позволяющей им выдерживать без существенной термодеградаци и потери упругости нагрев свыше 120°C (температура отверждения смол, используемых при формировании ячейки) [1, 2]. Свойства поливинилового спирта (ПВС), ковалентно сшитого глутаральдегидом, позволяют рассматривать его как перспективный материал для спейсеров. Известно, что пленки из данного материала термостабильны до 250°C [3]. Ранее нами эмульсионным способом на основе сшитого глутаральдегидом поливинилового спирта были получены магнитные микросферы, средний диаметр которых зависел от концентрации поливинилового спирта в эмульгированном растворе и составлял от 2.8 до 15.0 мкм, а рас-

пределение по размеру было достаточно узким: индекс полидисперсности 0.1–0.2 [4]. Присутствующие на поверхности таких микросфер альдегидные группы обеспечивают конъюгацию различных лигандов. Однако при этом требуется инактивация непрореагировавших альдегидных групп, препятствующих процессу диспергирования микросфер при нанесении их на подложку.

Цель работы — установить влияние реагентов, взаимодействующих с альдегидными группами, на свойства микросфер из сшитого глутаральдегидом поливинилового спирта, значимые для их применения в качестве спейсеров: стабильность суспензий, термостойкость и адгезию к стеклу.

Экспериментальная часть

В работе использовали коммерчески доступные реактивы: поливиниловый спирт с массовой долей ацетатных групп 1.1–1.9% (ООО «АстраХим», марка 11/2), глутаральдегид (50%-ный раствор в воде,

ООО «Меркурий»), уксусную кислоту ледяную (х.ч., АО «База № 1 Химреактивов»), изооктан эталонный (АО «База № 1 Химреактивов»), Span 85 (кат. номер 840124, Merck), Tween 85 (кат. номер P4634, Sigma), этанол (96% ректифицированный технический, ОАО «Белхим»), пероксид водорода (35%-ный раствор в воде, ОАО «Белреахим»), аммиак (25%-ный раствор в воде, ОАО «Белреахим»), боргидрид натрия (кат. номер 806373, Merck), CaCl_2 (х.ч., ООО «Меркурий»), NaCl (х.ч., ООО «Меркурий»), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ОАО «Белреахим»), $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ОАО «Белреахим»).

Для получения микросфер водный раствор, содержащий 10 об% уксусной кислоты и $50 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ поливинилового спирта, эмульгировали в количестве 5 мл в 10 мл изооктана с добавками 2.8% Span 85 и 1.5% Tween 85 (ИО/Span 85/Tween 85) с помощью лабораторного роторно-статорного гомогенизатора в течение 5 мин при частоте вращения $2500 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ и температуре 70°C . Водный раствор, содержащий $275 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ глутаральдегида и 1 М CaCl_2 , эмульгировали в количестве 2 мл в 30 мл ИО/Span 85/Tween 85, обрабатывая ультразвуком (22 кГц, 100 Вт) с помощью ультразвукового диспергатора УЗГ13-0,1/22 (ФГУП «ВНИИТВЧ») до получения прозрачной, без видимой опалесценции эмульсии. Из отстоявшейся в течение 5 мин эмульсии поливинилового спирта удаляли прозрачный супернатант, а остаток смешивали с эмульсией глутаральдегида и перемешивали роторно-статорным гомогенизатором при температуре 70°C и частоте вращения $2000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 45 мин. Микросферы осаждали на центрифуге D1008 (DLAB), 1 раз отмывали этанолом 96% и 2 раза — дистиллированной водой. Морфологию микросфер наблюдали в камере Горяева на оптическом микроскопе Микро МБ (ОАО «Планар»), оснащенной цветной цифровой камерой. Для анализа изображений использовали программное обеспечение ImageJ.¹

Обработку микросфер дополнительным количеством глутаральдегида проводили, выдерживая их в водном растворе, содержащем 10 об% уксусной кислоты и $50 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ глутаральдегида, при 70°C в течение 15 мин при перемешивании, после чего микросферы обрабатывали ультразвуковым диспергатором (22 кГц, 50 Вт) в течение 30 с для дезагрегации и дважды отмывали дистиллированной водой.

Обработку микросфер пероксидом водорода проводили для окисления части карбонильных групп в карбоксильные [5]. Осадок микросфер ресуспензи-

ровали в водном растворе, содержащем 10 об% уксусной кислоты и 4% H_2O_2 , и перемешивали 45 мин при 70°C .

Обработку микросфер аммиаком проводили для создания аминогрупп² на поверхности микросфер [6]. Осадок микросфер ресуспензировали в водном растворе, содержащем 10 об% уксусной кислоты и 2.5% аммиака, выдерживали в плотно закрытой пробирке при 70°C 45 мин с периодическим перемешиванием, после чего суспензию обрабатывали ультразвуком (22 кГц, 50 Вт), микросферы осаждали на центрифуге и дважды отмывали дистиллированной водой.

Обработку микросфер боргидридом натрия проводили для инактивации свободных альдегидных групп³ и дополнительной сшивки поливинилового спирта тетраборатанионами [7]. Осадок микросфер ресуспензировали в буфере, содержащем $13 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ NaBH_4 , 0.5 М NaCl и 0.2 М фосфатов натрия $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PO}_4$, pH 9, и выдерживали 20 мин при 60°C , периодически пипетируя, после чего суспензию обрабатывали ультразвуком (22 кГц, 50 Вт), микросферы осаждали на центрифуге и дважды отмывали дистиллированной водой.

Инфракрасные спектры микросфер получали на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье Tensor 27 (Bruker). Спектры разных образцов нормировали по оптической плотности в максимуме поглощения 2940 см^{-1} (валентные колебания связей C—H).⁴ Относительное изменение концентрации альдегидных групп оценивали как разность площади пиков с максимумом 1720 см^{-1} (валентные колебания связи C=O)⁵ над базисными линиями в нормированных спектрах поглощения.⁶

Определение ζ -потенциала микросфер проводили в дистиллированной воде методом динамического светорассеяния электрофорезом при напряжении 24 В на оборудовании ZetaSizer Nano-ZS (Malvern).

Термогравиметрию микросфер проводили на дериватографе STA 449 F3 (NETZSCH), нагревая образцы до 700°C со скоростью $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ в атмосфере азота.

Оценку адгезии микросфер к стеклу при нагревании проводили, нанося 20 мкл эмульсии ми-

² *Hermanson G. T.* Bioconjugate Techniques. 2nd Ed. Elsevier, 2008. P. 125.

³ *Ibid.* P. 174.

⁴ *Тарасевич Б. Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. С. 4.

⁵ Там же. С. 16.

⁶ *Тарутин Л. И., Позднякова Ф. О.* Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986. С. 21–28.

¹ <https://imagej.net/ij/> Программное обеспечение ImageJ, 2024 (дата обращения: 26.11.2024).

кросфер в этаноле ($2.5 \cdot 10^8$ мл⁻¹) на стекло 1 см², что при среднем размере микросферы ≈ 5 мкм дает практически сплошной слой. Высушивали, накрывали таким же стеклом, помещали под гнет 100 г и выдерживали в муфельной печи 30 мин при 180°C (технологическая температура отверждения смолы, используемой при формировании жидкокристаллической ячейки). После нагревания адгезию стекол исследовали на адгезиометре МТМ АТ101 (ОДО «Микротестмашины»), оснащенном подвижной и неподвижной площадками 1 × 1 см, на которые наклеивали двухсторонний скотч, после чего между ними помещали исследуемый пакет стекол. Пакет сжимали усилием 1 Н, после чего разрывали, регистрируя необходимое для этого усилие.

Обсуждение результатов

Полученные микросферы имели средний диаметр 6.5 ± 2.5 мкм (рис. 1). Немодифицированные микросферы содержат свободные альдегидные группы, поглощающие в области 1720 см⁻¹ (рис. 2, спектр 1). Дополнительная обработка глутаральдегидом в кислой среде не увеличивает их количества (рис. 2, спектр 2).

Обработка боргидридом натрия инактивирует 83–90% свободных альдегидных групп микросфер (рис. 2, спектры 3 и 4), при этом ζ -потенциал их поверхности становится более отрицательным (рис. 3, кривые 1 и 3), составляя у 75% микросфер до обработки от -47 до +8 мВ, а после — от -96 до -23 мВ, средние значения соответственно -19 и -59 мВ. Это сопровождается замедлением конгломерации микросфер в водных суспензиях: время выпадения 90 мас% микросфер в осадок в микропробирке увеличивается

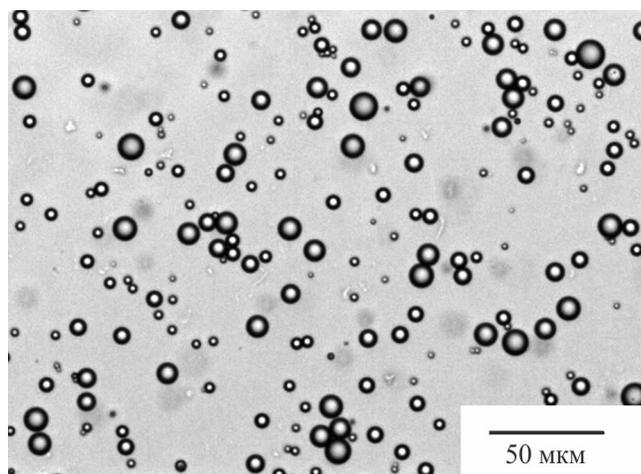


Рис. 1. Микрофотография микросфер из сшитого глутаральдегидом поливинилового спирта.

с 1 до 3–4 мин, что согласуется с литературными данными, согласно которым условным порогом стабильности суспензий считается положительный либо отрицательный ζ -потенциал абсолютной величины свыше 30 мВ [8].

Обработка пероксидом водорода вызывает увеличение оптической плотности микросфер в интервале 1650–1550 см⁻¹ (область антисимметричных валентных колебаний в карбоксильном анионе),¹ величина которого позволяет предполагать рост содержания карбоксильных групп в составе микросфер на 25–29% (рис. 2, спектр 4). В пользу формирования дополнительных карбоксильных групп свидетельствует также увеличение оптической плотности около

¹ Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. С. 19.

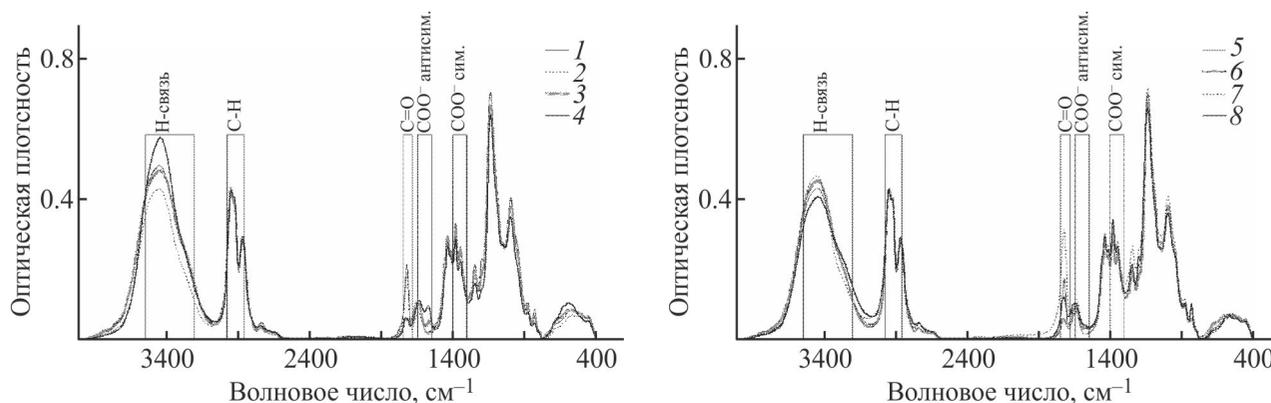


Рис. 2. ИК-спектры микросфер из сшитого глутаральдегидом поливинилового спирта: 1 — без дополнительной обработки, 2 — обработанных глутаральдегидом при pH 2, 3 — обработанных боргидридом натрия, 4 — обработанных пероксидом водорода 4% и боргидридом натрия, 5 — обработанных аммиаком, 6 — обработанных аммиаком и боргидридом натрия; 7 — образец 1 после нагревания до 180°C, 8 — образец 3 после нагревания до 180°C.

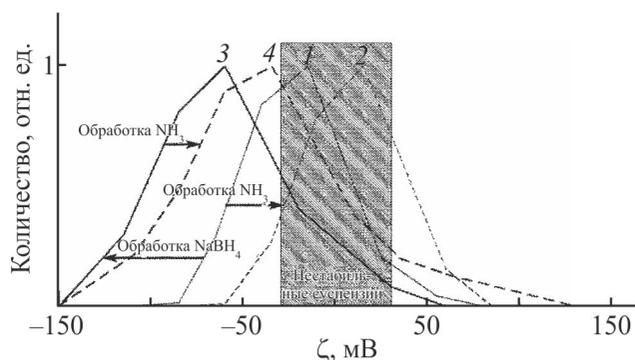


Рис. 3. Распределение микросфер по ζ -потенциалу: 1 — необработанных, 2 — обработанных аммиаком, 3 — обработанных боргидридом натрия, 4 — обработанных аммиаком и боргидридом натрия.

3400 см^{-1} (область валентных колебаний связей O—H в гидроксильных группах, участвующих во внутри- и межмолекулярных водородных связях).¹

Обработка аммиаком не вызывает существенных изменений ИК-спектров, в частности, в области поглощения связями C=O альдегидных групп (рис. 2, спектры 5 и 6 по сравнению с 1 и 3). В то же время она вызывает увеличение ζ -потенциала микросфер независимо от того, обработаны ли после нее микросферы боргидридом натрия (рис. 3, кривые 3 и 4) или не обработаны (рис. 3, кривые 1 и 2). Вероятно, такая обработка отражается на ζ -потенциале, но не на ИК-спектре микросфер, потому что затрагивает только поверхностный слой, составляющий незначительную долю их массы.

Согласно результатам термогравиметрии, все исследованные микросферы в бескислородной атмосфере стабильны до $\approx 250^\circ\text{C}$, что согласуется с литературными данными о стабильности пленок из сшитого глутаральдегидом поливинилового спирта [3]. Модификация микросфер не оказывает существенного влияния на их термостабильность. Потеря массы при нагревании от 100 до 180°C составляет менее 1%. При нагревании микросфер до 180°C в течение 30 мин количество альдегидных групп возрастает на сопоставимую величину у необработанных и обработанных боргидридом натрия микросфер, вероятно, за счет частичного разрушения ацетальных сшивок (рис. 2, спектры 7 и 8 по сравнению с 1 и 3). Между стеклами, покрытыми сплошным слоем микросфер, после нагревания до 180°C под давлением $1 \cdot 10^4$ кПа возникала незначительная адгезия, ее удельная сила была меньше 10 кПа. Модификации микросфер, в том

числе приводящие к ускорению их конгломерации в водной суспензии, практически не влияли на адгезию стекол.

Выводы

Количество альдегидных групп в микросферах, полученных эмульсионным методом из сшитого глутаральдегидом поливинилового спирта, не изменяется при дополнительной их обработке глутаральдегидом в кислой среде, что свидетельствует о насыщении поливинилспиртовой матрицы глутаральдегидом. Обработка боргидридом натрия инактивирует до 90% альдегидных групп и стабилизирует суспензию микросфер в воде за счет придания их поверхности отрицательного ζ -потенциала. Обработка пероксидом водорода приводит к увеличению количества карбоксильных групп в микросферах на 25–29%. Обработка микросфер аммиаком не изменяет их ИК-спектры, но вызывает увеличение ζ -потенциала, что свидетельствует о модификации только поверхностного слоя микросфер. Исследованные способы модификации не оказывают существенного влияния на термостабильность полученных микросфер и их адгезию к стеклу при нагревании до 180°C в течение 30 мин, хотя такое нагревание сопровождается увеличением количества альдегидных групп, вероятно, за счет разрушения части ацетальных сшивок. Термостабильность микросфер достаточна для их применения в качестве разделителей в жидкокристаллических устройствах.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (БРФФИ), проект № X23MЭ-002.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Лазнев Константин Владимирович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-1058-7421>
<https://www.researchgate.net/profile/Konstantin-Laznev>

Игнатович Яна Сергеевна
ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-2964-2248>

Рогачев Александр Александрович, д.т.н., проф.,
чл.-корр. НАН Беларуси
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4993-0519>

¹ Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. С. 19–20.

Агабеков Владимир Енокович, д.х.н., проф., академик НАН Беларуси
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7218-3649>

Список литературы

- [1] *Cho H. S., Kwon D., Lee M. H., Kang D. W., Kim B. C., Yu S. J.* Influence of ball spacer size and density on liquid crystal margin of in-plane switching panel fabricated by the inkjet process // *JJAP*. 2010. V. 49. P. 05EC05-1–05EC05-3.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.49.05EC05>
- [2] *Lee J. H.* Using dihydrazides as thermal latent curing agents in epoxy-based sealing materials for liquid crystal displays // *Polymers*. 2021. V. 13. ID 109.
<https://doi.org/10.3390/polym13010109>
- [3] *Figueiredo K. C. S., Alves T. L. M., Borges C. P.* Poly(vinyl alcohol) films crosslinked by glutaraldehyde under mild conditions // *J. Appl. Polym. Sci.* 2009. V. 111. P. 3074–3080.
<https://doi.org/2010.1002/app.29263>
- [4] *Лазнев К. В., Шумская Е. Е., Агабеков В. Е.* Получение и свойства магнитных микросфер на основе гидрофильных полимеров // *Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук*. 2020. Т. 56. № 2. С. 135–142.
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-2-135-142>
- [5] *Sato K., Hyodo M., Takagi J., Aoki M., Noyori R.* Hydrogen peroxide oxidation of aldehydes to carboxylic acids: An organic solvent-, halide- and metal-free procedure // *Tetrahedron Lett.* 2000. V. 41. N 9. P. 1439–1442.
[https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(99\)02310-2](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(99)02310-2)
- [6] Pat. AU689928B2 (publ. 1998). Glutaraldehyde neutralizer.
- [7] *Prosanov I. Yu., Abdulrahman S. T., Thomas S., Bulina N. V., Gerasimov K. B.* Complex of polyvinyl alcohol with boric acid: Structure and use // *Mater. Today Commun.* 2018. V. 14. P. 77–81.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2017.12.012>
- [8] *Larsson M., Hill A., Duffy J.* Suspension stability; Why particle size, zeta potential and rheology are important // *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*. 2012. V. 20. P. 209–214.
-

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В СОСТАВЕ КОМПОЗИТА С ПОЛИСТИРОЛОМ НА ИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ

© М. Н. Николаева

Институт высокомолекулярных соединений РАН,
199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В.О., д. 31
E-mail: Marianna_n@mail.ru

Поступила в Редакцию 28 июля 2022 г.
После доработки 10 декабря 2024 г.
Принята к публикации 10 декабря 2024 г.

Обнаружен эффект резкого уменьшения электрического сопротивления на отдельных участках поверхности одностенных углеродных нанотрубок (на 2–3 порядка величины) при уменьшении их линейных размеров в системах металл/полимерный композит/металл разной структуры. Углеродные нанотрубки были введены в композит в процессе сополимеризации со стиролом после предварительной модификации их поверхности кремнийсодержащим соединением 3-(триметоксисилил)пропилметакрилатом. Уменьшение сопротивления может объясняться переориентацией фрагментов углеродных нанотрубок относительно друг друга при изменении деформационных напряжений между ними и полимерной матрицей при измельчении материала, что приводит к изменению электронной структуры углеродных нанотрубок, введенных в полимерный композит в процессе синтеза.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; углеродные материалы; восстановленный оксид графена; полимерные композиты; электрическое сопротивление; сверхпроводимость; 3-(триметоксисилил)пропилметакрилат; кремнийорганические соединения

DOI: 10.31857/S0044461824070090; EDN: ADGHUZ

В настоящее время имеется значительное количество наблюдений, свидетельствующих о существовании сверхпроводящего состояния на некоторых участках структур высокоориентированного пиролитического графита и в других углеродных системах, в том числе допированных, вплоть до комнатной температуры (см., например, [1, 2]). Сверхпроводящее состояние было зафиксировано также в композитных полимерных материалах, содержащих углеродные элементы.

В работе [3] обнаружено, что на некоторых участках восстановленного оксида графена, встроенного в полимерную матрицу, зарегистрированы значения

электрического сопротивления (R) на 2–3 порядка ниже сопротивления металлической меди. Причиной возникновения anomalно низкого сопротивления в многослойном восстановленном оксиде графена могут быть деформационные изменения между графеноподобными включениями и полистиролом, возникающие в процессе синтеза композита. Деформация графеновых слоев может вызывать смещение или вращение под разными углами одного слоя графена относительно другого, в результате чего в областях раздела между слоями графена могут возникнуть плоские энергетические зоны [4], характеризующиеся высокой электронной плотностью состояний [5], и,

как следствие, рост критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Также известно [6], что высокодисперсные частицы высокоориентированного пиролитического графита обладают свойством захватывать магнитный поток, в них возникают незатухающие токи, что может указывать на наличие сверхпроводящей компоненты в этих частицах. На наличие высокотемпературной сверхпроводимости в восстановленном оксиде графена, внедренном в полистирол, указывают вольт-амперные характеристики джозефсоновского вида — при облучении таких структур высокочастотным излучением регистрируются эффекты типа ступеней Шапиро [7], которые можно наблюдать при температуре 300 К и выше [8].

В [9] была разработана технология получения полимерных композитов, состоящих из многослойного восстановленного оксида графена, образующего химические связи с полистиролом, позволяющая получать образцы с увеличенной проводимостью. Технология включала предварительную обработку поверхности восстановленного оксида графена винилсодержащими кремнийорганическими соединениями [10]. Полученные композиты полистирола с восстановленным оксидом графена обладают металлическим типом проводимости при толщине пленок до нескольких микрометров, а также аномально низким сопротивлением [3, 9]. Увеличение магнитного момента восстановленного оксида графена при ослаблении внешнего магнитного поля (гистерезис намагниченности) в области температур 300 К и выше, зафиксированное при исследованиях на сверхпроводящем магнитометре, может быть объяснено именно эффектом сверхпроводимости [11, 12].

По всей видимости, наблюдение сверхпроводящих свойств возможно и в других, близких по химическому строению к графену частицах, таких как углеродные нанотрубки. Так, в работе [13] было определено, что одностенные углеродные нанотрубки диаметром 4 Å, допированные одноатомными углеродными цепочками, являются сверхпроводящими при температурах ниже 200 К. Эффект приписывается способности к деформации углеродных цепочек, влияющей на проводимость нанотрубок. Поскольку, по всей видимости, в полистирольных композитах с восстановленным оксидом графена создаются деформационные напряжения в углеродном наполнителе, возможно также, что и в полимерных композитах с углеродными нанотрубками также могут возникать деформационные напряжения, приводящие к сильному снижению сопротивления.

Цель работы — оценка влияния размеров углеродных включений в виде нанотрубок, входящих в состав полистирольного композита, на их проводящие свойства.

Экспериментальная часть

Одностенные углеродные нанотрубки (длина >5 мкм, внешний средний диаметр 1.4 ± 0.3 нм, внешняя удельная поверхность $\sim 400 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, ООО «Универсальные добавки») были обработаны кремнийсодержащим соединением 3-(триметоксисилил)-пропилметакрилатом (>98%, кат. номер 440159, Sigma-Aldrich) по методике [10] и введены в полимеризационную смесь стирола (>99%, кат. номер 22053-2500, Sigma-Aldrich), бензола (х.ч., АО «ЭКОС-1») и инициатора полимеризации азобисизобутилонитрила (>98%, Fluka). Синтез полистирольного композита проводили в стеклянных запаянных ампулах на водяной бане при температуре 700°C по методике [9], температуру реакционной смеси контролировали термометром ультразвуковой ванны. Полученный композит после осаждения в этаноле (>99.5%, кат. номер 3.06.0320, ООО «Экохим») и просушки разделили на 2 части. Одну часть оставили неизменной, другую часть механически измельчали с помощью стеклянной палочки в стеклянном стакане в течение 2 ч. Длина отдельных частиц углеродных нанотрубок после размельчения не превышала 0.5 мкм по данным, полученным визуально-оптическим методом с использованием сканирующего зондового микроскопа (SPM) Solver P47-Pro (NTMDT). Средняя молекулярная масса синтезированного полистирола 14 500 Да рассчитана из данных диффузии и седиментации по методике.*

Для получения образцов в сэндвич-структурах металл/композит/металл для дальнейшего их исследования методом вольтамперометрии композит наносили на медный электрод диаметром 1 см² (M00, АО «Московский электролитический завод») из 1%-ного по массе бензольного раствора по методике [9]. В результате была получена серия композитных пленок толщиной 2–50 мкм. Толщину образуемых на электродах пленок оценивали с помощью интерференционного микроскопа МИИ-9 (АО «ЛЮМО»).**

* Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Институт высокомолекулярных соединений АН СССР. Л.: Наука, 1986. 379 с.

** Кальянов А. Л., Лычагов В. В., Лякин Д. В., Перелицына О. А., Рябухо В. П. Оптическая низкокогерентная интерферометрия и томография. Учебное пособие / Под ред. В. П. Рябухо. Саратов, 2009. С. 28, 51–67.

Сверху на полимерную пленку прикладывали медный электрод диаметром 0.5 см². Вольт-амперные характеристики и температурные зависимости сопротивления в сэндвич-структурах и планарных структурах металлический электрод/композит/металлический электрод были получены четырехзондовым методом [3].

Пленки в планарных структурах получали путем нанесения на покровное стекло раствора композита в концентрации 30 мас% в смеси растворителей бензол (х.ч., АО «ЭКОС-1»):петролейный эфир 40–70 (х.ч., АО «Вектон») 1:1 об./об. Такой состав растворителей был выбран исходя из необходимости получения кластеров углеродных наполнителей максимального размера. Углеродные нанотрубки, нанесенные из бензольного раствора, не образуют больших кластеров на поверхности полистирола (рис. 1, *а, в*), тогда как при нанесении их из раствора со смесью растворителей бензол:петролейный эфир возможно получение кластеров в несколько раз большего размера диаметром 0.5 мм и выше (рис. 1, *б, г*).

Благодаря достаточно большому размеру образовавшихся кластеров углеродных частиц удалось подвести электроды к их поверхности и получить вольт-амперные характеристики проводящих участков. Радиус кривизны электродов, применяемых

для вольтамперметрических измерений, составил 15 мкм. Электроды располагались на расстоянии от 50 мкм друг от друга. Для получения более полной характеристики проводимости поверхностных слоев углеродных нанотрубок были выполнены вольтамперметрические измерения при расположении электродов на большем расстоянии друг от друга, насколько позволяли размеры углеродных кластеров, до 1 см при измерении неразмельченных нанотрубок и до 1 мм в случае размельченных.

Для электрических измерений использовались следующие приборы: вольтметр универсальный V7-78/1 (PICOTEST Corporation), комбинированный цифровой вольтметр Щ-300 (ОАО «Краснодарский ЗИП»), источник питания постоянного тока В5-90 (ООО «РИП-Импульс»). Для уменьшения погрешности измерения при определении вольт-амперных характеристик через планарные структуры пропускали минимально возможный ток, а также использовали вольтметр с высоким входным сопротивлением (10 ГОм).

Размеры образуемых углеродными наночастицами кластеров, а также расстояние между электродами в планарных структурах определяли с помощью оптического микроскопа МСП-2 (АО «ЛОМО»). Для получения изображений полученных пленок исполь-

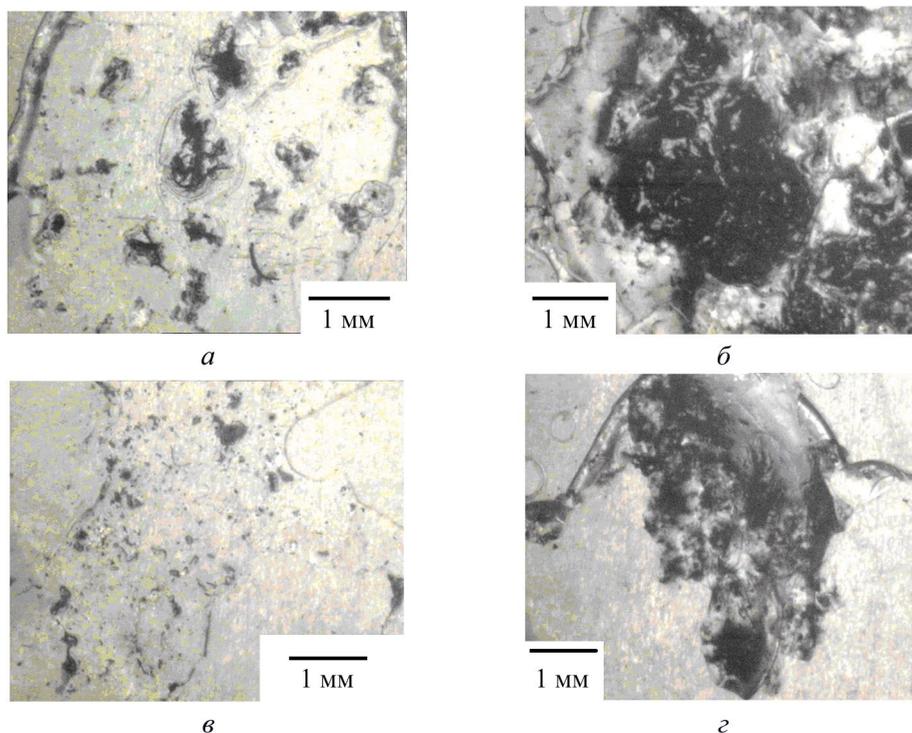


Рис. 1. Микрофотографии пленок композита полистирол/углеродные нанотрубки, нанесенные из: *а, в* — бензольного раствора; *б, г* — смеси бензол/петролейный эфир.
а, б — неразмельченные нанотрубки; *в, г* — размельченные нанотрубки.

зовали встроенный фотоаппарат сканирующего зондового микроскопа.

Температурные зависимости сопротивления были получены в сэндвич-структурах в температурном диапазоне 80–298 К по методике [9].

Обсуждение результатов

Композитные пленки как размельченных, так и неразмельченных одностенных углеродных нанотрубок являются неоднородными по проводящим свойствам. Низкое сопротивление наблюдается только на отдельных участках нанотрубок, в то время как большая часть поверхности имеет сопротивление, близкое к диэлектрическому или полупроводниковому состоянию.

Диэлектрик полистирол является идеальной матрицей для исследования проводимости более проводящего компонента, такого как углеродные нанотрубки. Вольт-амперные характеристики углеродных нанотрубок во всех исследованных структурах указывают на металлический тип проводимости этих включений (рис. 2). Минимальные величины сопротивления углеродных нанотрубок, как правило, выше на 1–2 порядка, чем сопротивление металлической меди. Электрическое сопротивление увеличивалось пропорционально расстоянию между электродами. На расстоянии более 1 см между электродами сопротивление углеродных нанотрубок возрастало до величин выше 30 Ом, т. е. на данном расстоянии образцы становились практически диэлектрически-

ми. Это, вероятно, связано с тем, что с увеличением расстояния между электродами количество дефектов на измеряемом участке нанотрубок может оказаться больше, что приведет к падению проводимости.

Следует отметить, что участки углеродных нанотрубок в некоторых фрагментах исследуемого материала, имеющие величины сопротивления, соответствующие сопротивлению чистых металлов, фиксировались редко, их суммарная площадь не превышала нескольких процентов поверхности углеродных кластеров, как и в исследованиях электропроводящих свойств восстановленного оксида графена [3]. Размеры таких проводящих включений на поверхности углеродных нанотрубок были сопоставимы с площадью контактов измерительных электродов, т. е. от единиц до нескольких десятков микрометров в диаметре. При этом такие проводящие участки располагались на пучках параллельно расположенных нанотрубок, как исходных, так и мелких, длина которых составляла до 100–150 мкм, диаметр — не менее 5 мкм. Поскольку такие крупные фрагменты в углеродных кластерах состоят из множества близкорасположенных отдельных углеродных нанотрубок, очевидно, что совокупность слоев нанотрубок определяет их низкое сопротивление. При этом на участках кластеров с хаотичным расположением нанотрубок относительно друг друга сопротивление оставалось высоким. Следовательно, можно предположить, что уменьшение сопротивления углеродных нанотрубок возможно зафиксировать именно при условии образования многослойных структур [3, 9].

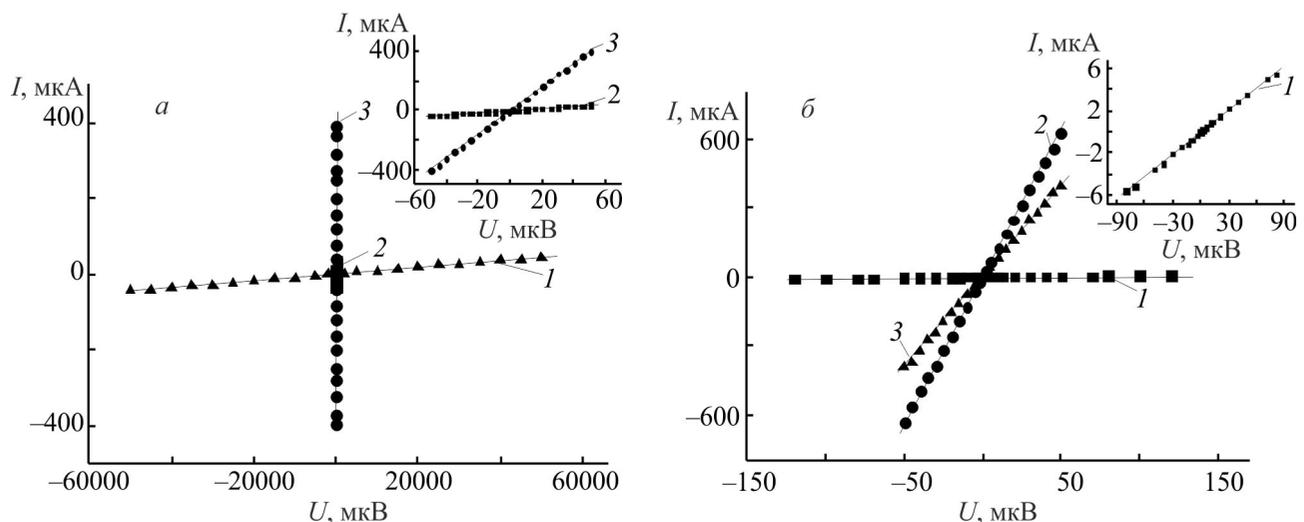


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики углеродных нанотрубок в композите с полистиролом: *a* — неразмельченных, *б* — размельченных.

1 — сэндвич-структуры, толщина пленок 2 мкм; *2* — планарные структуры, расстояние между электродами 50 мкм; *3* — медь.

На участках с беспорядочным взаимным расположением нанотрубок регистрировалось сопротивление более сотен кОм. При понижении температуры сопротивление на таких участках увеличивалось, что также говорит о полупроводниковом характере этих участков поверхности. Так, например, при 298 К на определенном участке сопротивление одностенных углеродных нанотрубок составило 220 кОм, при 280 К — 650 кОм, при 273 К — 1 МОм. Очевидно, структурные особенности и взаимное расположение нанотрубок, формирующихся после нанесения композита из смеси бензол/петролейный эфир на стеклянные подложки, определяют величины сопротивления углеродных нанотрубок, что ранее также отмечалось в работах, в которых изучались композиты с восстановленным оксидом графена [3, 9].

Композитные пленки с исходными углеродными нанотрубками, нанесенные из бензола и исследованные в сэндвич-структурах, имели более высокое сопротивление, чем в планарных структурах. При температуре 298 К сопротивление в сэндвич-структурах композитных пленок толщиной 2–50 мкм составило более 1 кОм, в то время как в планарных структурах сопротивление на расстоянии 50 мкм между электродами — несколько Ом (рис. 2, а).

Абсолютные величины сопротивления в планарных структурах, включающих более дисперсные нанотрубки, как правило, также были ниже примерно на 3 порядка, чем их сопротивление в сэндвич-структурах, сопротивление составляло ~15 Ом для сэндвич-структур и сотые доли Ом для планарных структур соответственно (рис. 2, б). Такой результат для обоих вариантов нанотрубок получен, несмотря на большее расстояние между электродами в планарных структурах, чем в сэндвич-структурах. Расстояние между электродами в сэндвич-структурах соответствует толщине композитных пленок. По всей видимости, на значения сопротивления в планарных и сэндвич-структурах значительное влияние оказывают растворители, применяемые при синтезе пленок. При растворении композита в бензоле частицы одностенных углеродных нанотрубок, будучи связанными с полистиролом, оказываются разрозненными и не образуют крупных кластеров в полимерной матрице, на которых можно зарегистрировать высокопроводящее состояние. В то же время при ухудшении растворимости полистирола в смеси бензол/петролейный эфир макроструктура полистирола меняется, вызывая перестроение частиц углеродных нанотрубок, которые частично высвобождаются из полистирольной матрицы и образуют углеродные кластеры на поверхности полистирола. На таких кластерах были обнаружены

участки поверхности, имеющие значительно более низкое сопротивление, чем в сэндвич-структурах. Подобные наблюдения были сделаны и при исследовании композитов с восстановленным оксидом графена [3].

Сопротивление размельченных нанотрубок заметно ниже (до 2–3 порядков величины) сопротивления неразмельченных (рис. 2). При этом в случае размельченных нанотрубок низкое сопротивление наблюдалось только для пленок в несколько микрометров, а пленки толще 5 мкм проявляли диэлектрические свойства. Наблюдаемое явление может быть объяснено уменьшением размеров отдельных частиц углеродных включений при размельчении материала композита. Поскольку проводимость объясняется наличием проводящих углеродных элементов, она резко падает при увеличении толщины пленки до размеров, превосходящих размеры углеродных частиц.

В то же время в планарных структурах аномально низкое сопротивление нанотрубок малого размера регистрировалось на большем расстоянии (50 мкм) между электродами (рис. 2). Значения сопротивления на некоторых участках кластеров, образуемых мелкими нанотрубками, в частности, в планарных структурах были ниже сопротивления меди. Так, сопротивление меди в исследуемой сэндвич-структуре при температуре 298 К составило 0.13 Ом, а в случае дисперсных нанотрубок можно было зафиксировать значения сопротивления до 0.08 Ом.

Уменьшение сопротивления при уменьшении размеров углеродных включений нельзя связать только с увеличением площади их поверхности в результате размельчения, поскольку низкое сопротивление, как было отмечено выше, наблюдается не только для сэндвич-структур, но и для планарных структур. На поверхности полистирольной пленки частицы углеродных нанотрубок способны к агрегации и образуют кластеры значительной протяженности. Логично ожидать более низкого сопротивления в случае мелких углеродных нанотрубок, когда их структура остается целостной и в ней меньше дефектов на границах фрагментов нанотрубок, которые образуются при дроблении композита. Однако в случае мелких углеродных нанотрубок сопротивление в планарных структурах оказалось ниже на 2 порядка величины по сравнению с образцами, содержащими исходные, неразмельченные нанотрубки. По всей видимости, при механическом дроблении углеродных нанотрубок возможно появление новых деформаций и сдвигов графеновых плоскостей относительно друг друга. Последующее объединение отдельных фрагментов мелких углеродных нанотрубок в кластеры под воз-

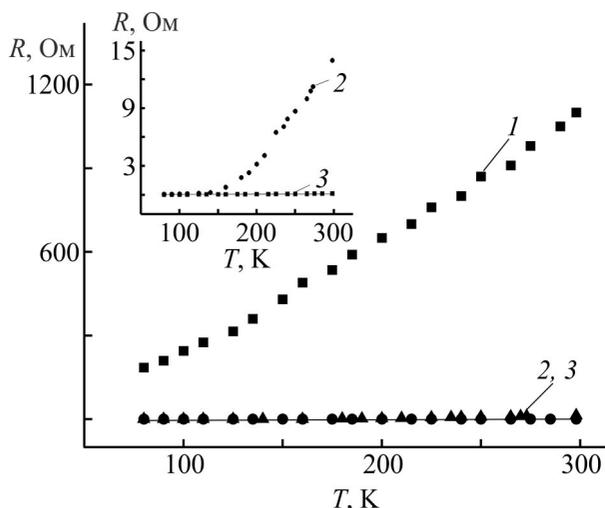


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления в сэндвич-структурах.

1 — композит полистирол/неразмельченные углеродные нанотрубки, 2 — композит/размельченные углеродные нанотрубки, 3 — медь.

действием растворителей также способствует уменьшению их сопротивления.

Металлический характер проводимости одностенных углеродных нанотрубок, как размельченных, так и неразмельченных, подтверждается и температурными зависимостями сопротивления (рис. 3). Сопротивление при понижении температуры от 298 К до температуры жидкого азота в случае дисперсных нанотрубок снижается в ~ 100 раз ($c \sim 15$ до ~ 0.06 Ом), при этом сопротивление меди в этом температурном диапазоне уменьшается только в ~ 4 раза ($c \sim 0.14$ до 0.04 Ом), примерно так же, как и в случае исходных нанотрубок. Таким образом, температурные зависимости сопротивления могут также указывать на наличие структурных изменений в одностенных углеродных нанотрубках при уменьшении их размеров.

Выводы

Размельчение одностенных углеродных нанотрубок в составе полистирольного композита приводит к уменьшению сопротивления на отдельных участках поверхности нанотрубок. Величины измеренного сопротивления уменьшаются на 2–3 порядка как в сэндвич-, так и в планарных структурах. Поскольку данный результат получен при уменьшении размеров углеродных частиц в результате механического размельчения, можно заключить, что причиной такого заметного падения сопротивления может быть изменение взаимного расположения углеродных структур, приводящего к деформационным изменениям между

углеродными нанотрубками и полистиролом. Таким образом, благодаря изменившимся деформационным напряжениям между полистиролом и углеродным наполнителем в композите и структурным перестройкам в углеродных нанотрубках появляются участки со значительно более низкими значениями сопротивления. Вероятно, наблюдаемый эффект может быть схож с эффектом возникновения anomalously low сопротивления на отдельных участках поверхности восстановленного оксида графена, химически связанного с полистирольной матрицей и полученного в аналогичных условиях синтеза.

Благодарности

Автор благодарит сотрудников Института высокомолекулярных соединений РАН В. Е. Юдина за предоставленные одностенные углеродные нанотрубки, а также М. А. Безрукову за определение молекулярной массы полистирола.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Николаева Марианна Николаевна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5034-7665>

Список литературы

- [1] Ballestar A., Barzola-Quiquia J., Scheike T., Esquinazi P. Josephson-coupled superconducting regions embedded at the interfaces of highly oriented pyrolytic graphite // *New J. Phys.* 2013. V. 15 (023024). <https://doi.org/10.1088/1367-2630/15/2/023024>
- [2] Larkins G., Vlasov Y., Holland K. Evidence of superconductivity in doped graphite and graphene // *Supercond. Sci. Technol.* 2016. V. 29. N 1 (015015). <https://doi.org/10.1088/0953-2048/29/1/015015>
- [3] Nikolaeva M. N., Bugrov A. N., Anan'eva T. D., Gushchina E. V., Dunaevskii M. S., Dideikin A. T. Resistance of reduced graphene oxide on polystyrene surface // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2018. V. 9. N 4. P. 496–499. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-4-496-499>
- [4] Воловик Г. Е. Графит, графен и сверхпроводимость плоских зон // *Письма в ЖЭТФ.* 2018. Т. 107. Вып. 8. С. 537–538 [Volovik G. E. Graphite, graphene and the flat band superconductivity // *JETP Lett.* 2018. V. 107. N 8. P. 516–517. <https://doi.org/10.7868/S0370274X18080131>].

- [5] *Kopnin N. B., Heikkila T. T., Volovik G. E.* High-temperature surface superconductivity in topological flat-band systems // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 83 (220503(R)).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.220503>
- [6] *Саад М., Гильмутдинов И. Ф., Киямов А. Г., Таюрский Д. А., Никитин С. И., Юсупов Р. В.* Наблюдение незатухающих токов в тонкодисперсном пиро-литическом графите // *Письма в ЖЭТФ.* 2018. Т. 107. Вып. 1. С. 42–46 [*Saad M., Gilmutdinov I. F., Kiiamov A. G., Tayurskii D. A., Nikitin S. I., Yusupov R. V.* Observation of persistent currents in finely dispersed pyrolytic graphite // *JETP Lett.* 2018. V. 107. N 1. P. 37–41.
<https://doi.org/10.7868/S0370274X18010083>].
- [7] *Ионов А. Н.* Josephson-like behaviour of the current-voltage characteristics of multi-graphene flakes embedded in polystyrene // *J. Low Temp. Phys.* 2016. V. 185. N 5–6. P. 515–521.
<https://doi.org/10.1007/s10909-015-1459-7>
- [8] *Ионов А. Н.* Джозефсоновская вольт-амперная характеристика композита на основе полистирола и оксида графена // *Письма в ЖТФ.* 2015. Т. 41. Вып. 13. С. 79–85 [*Ионов А. Н.* Josephson current-voltage characteristic of a composite based on polystyrene and graphene oxide // *Tech. Phys. Lett.* 2015. V. 41. N 7. P. 651–657.
<https://doi.org/10.1134/S1063785015070093>].
- [9] *Николаева М. Н., Бугров А. Н., Ананьева Т. Д., Дидейкин А. Т.* Проводящие свойства пленок композита оксида графена на основе полистирола в структурах металл–полимер–металл // *ЖПХ.* 2014. Т. 87. № 8. С. 1172–1177 [*Nikolaeva M. N., Bugrov A. N., Anan'eva T. D., Dideikin A. T.* Conductive properties of the composite films of graphene oxide based on polystyrene in a metal-polymer-metal structure // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. N 8. P. 1151–1155.
<https://doi.org/10.1134/S1070427214080230>].
- [10] *Бугров А. Н., Власова Е. Н., Мокеев М. В., Попова Е. Н., Иванькова Е. М., Альмяшева О. В., Светличный В. М.* Распределение наночастиц диоксида циркония в матрице поли(4,4'-оксидифенилен)пиромеллитимида // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.* 2012. Т. 54. № 10. С. 1566–1575 [*Bugrov A. N., Vlasova E. N., Mokeev M. V., Popova E. N., Ivan'kova E. M., Al'myasheva O. V., Svetlichnyi V. M.* Distribution of zirconia nanoparticles in the matrix of poly(4,4'-oxydiphenylenepyromellitimide) // *Polym. Sci. Ser. B.* 2012. V. 54. N 9–10. P. 486–495.
<https://doi.org/10.1134/S1560090412100041>].
- [11] *Ионов А. Н., Волков М. П., Николаева М. Н., Смыслов Р. Я., Бугров А. Н.* The magnetization of a composite based on reduced graphene oxide and polystyrene // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. N 2 (403).
<https://doi.org/10.3390/nano11020403>
- [12] *Kheirabadi N., Shafiekhani A., Fathipour M.* Review on graphene spintronic, new land for discovery // *Superlattices and Microstructures.* 2014. V. 74. P. 123–145. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2014.06.020>
- [13] *Wong C. H., Buntov E. A., Guseva M. B., Kasimova R. E., Rychkov V. N., Zatsepin A. F.* Superconductivity in ultra-thin carbon nanotubes and carbyne-nanotube composites: An ab-initio approach // *Carbon.* 2017. V. 125. P. 509–515.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.077>
-

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РОДИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОАМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© Д. Н. Горбунов, М. В. Ненашева, М. В. Теренина, Н. А. Синикова, Ю. С. Кардашева

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: gorbunovdn@petrol.chem.msu.ru

Поступила в Редакцию 17 октября 2024 г.
После доработки 4 декабря 2024 г.
Принята к публикации 4 декабря 2024 г.

Синтезированы гетерогенные катализаторы гидроаминаметилирования на основе гибридного органо-неорганического материала, представляющего собой силикагель с привитыми полиаллиламинными группами. Носители получены путем модификации исходных материалов дифенилфосфином и 4-дифенилфосфинбензойной кислотой. Закрепление родиевых комплексов на поверхности модифицированных носителей осуществлено путем лигандного обмена. Активность катализаторов изучена на примере реакции гидроаминаметилирования октена-1 в присутствии диметиламина. Установлено влияние типа растворителя, температуры в диапазоне 80–180°C, общего давления и состава синтез-газа, мольного соотношения олефин:диметиламин на выход целевых продуктов реакции. Продемонстрирована возможность многократного использования синтезированных катализаторов в реакции гидроаминаметилирования линейных алкенов.

Ключевые слова: гидроаминаметилирование; гибридные органо-неорганические носители; силикагель с привитым полиаллиламином; модификация поверхности; комплексы родия; амины; синтез-газ

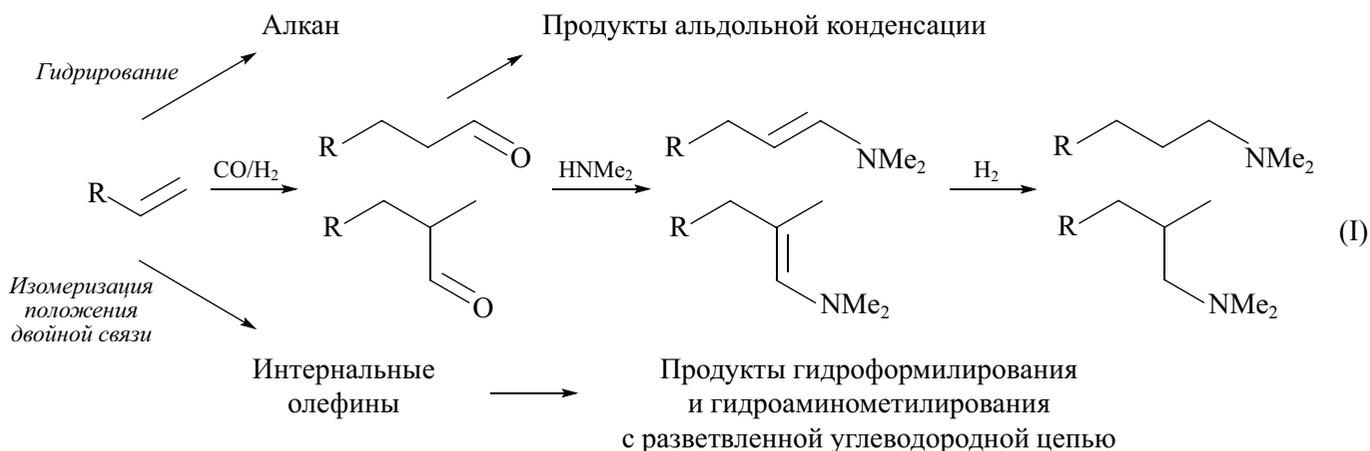
DOI: 10.31857/S0044461824070065; EDN: GLSRSX

Тандемные процессы на основе реакции гидроформилирования открывают путь к одностадийному получению продуктов сложного строения на основе олефинов, синтез-газа и сорреагента, выбираемого в зависимости от типа проводимой реакции. Так, в настоящее время активно исследуются реакции восстановительного гидроформилирования, гидроформилирования–ацетализации, гидроаминаметилирования, гидроформилирования–альдольной конденсации и ряда других тандемных реакций на основе гидроформилирования, поскольку они привлекательны с точки зрения высокой атомной эффективности и возможности проведения нескольких последовательных

реакций без стадий дополнительного разделения и очистки [1]. Наиболее высокой каталитической активностью в гидроформилировании характеризуются гомогенные комплексы родия [2]. При проведении процессов в условиях гомогенного катализа основная проблема заключается в отделении катализатора от продуктов реакции. Универсальное решение проблемы — разработка гетерогенных катализаторов как для гидроформилирования, так и для тандемных реакций на его основе. На настоящий момент описаны гетерогенные каталитические системы для гидроаминаметилирования, например, наночастицы рутения, нанесенные на TiO₂ [3], закрепленные ком-

плексы родия на фосфинсодержащем полимерном носителе [4], а также циклооктадиенильный комплекс родия $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$, закрепленный в гидрофобном поверхностном слое модифицированного оксида кремния [5].

Данная работа посвящена синтезу и исследованию твердых родиевых катализаторов тандемной реакции гидроаминотетирования олефинов [схема (I)] — способа получения третичных аминов, соединений, имеющих высокую практическую значимость.



В настоящей работе для синтеза гетерогенных родиевых катализаторов в качестве предшественника фосфорсодержащего носителя предложено использовать гибридный материал ВР-1, представляющий собой один из коммерчески доступных мезопористых неструктурированных силикагелей с привитыми на поверхность полиаминными фрагментами. Высокая плотность и подвижность функциональных аминогрупп на поверхности материалов такого типа позволяет эффективно стабилизировать наночастицы и атомы металлов, выступающих в качестве предшественников активных центров катализатора [6, 7]. ВР-1, в частности, содержит привитые полиаллиламиноновые фрагменты.

Цель работы — синтез и исследование новых родиевых катализаторов гидроаминотетирования на основе модифицированного фосфиновыми фрагментами мезопористого неструктурированного силикагеля с привитыми на поверхность полиаллиламиновыми фрагментами.

Экспериментальная часть

Для использованных в работе реагентов, материалов и их структурных фрагментов введены следующие обозначения: ВР-1 — гибридный органо-неорганический материал для синтеза катализаторов; ВР-1-Br, ВР-1-PPH₂ и ВР-1-DPBA — материалы ВР-1, модифицированные введением брома, фрагментов дифенилфосфина и 4-дифенилбензойной кислоты.

В работе использованы ацетилацетон (для синтеза, кат. номер 8.00023, Sigma-Aldrich), диизокар-

бодиимид (для пептидного синтеза, 99%, кат. номер D125407, Sigma-Aldrich), дифенилфосфинхлорид (96%, кат. номер C39601, Sigma-Aldrich), 4-дифенилфосфинбензойная кислота (97%, кат. номер 401595, Sigma-Aldrich), литий гранулированный (97%, кат. номер 499811, Sigma-Aldrich), гексен-1 (98%, кат. номер 240761, Sigma-Aldrich), октен-1 (98%, кат. номер O4806, Sigma-Aldrich), децен-1 ($\geq 97.0\%$, кат. номер 30650, Sigma-Aldrich), $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ОАО «Аурат»), триэтиламин (для синтеза, кат. номер 8.08352, Sigma-Aldrich), 1,2-дибромэтан (98%, кат. номер D40752, Sigma-Aldrich), диметиламин (для синтеза, 40%-ный водный раствор, АО «Ленреактив»), толуол (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), дихлорметан (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), метанол (х.ч., ООО ТД «Химмед»), тетрагидрофуран (ч.д.а., ООО «Компонент-Реактив»), диметилформамид (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), гидроксид натрия (х.ч., ООО «Экос-1»), аргон (газообразный высокой чистоты, марка 5.5, ООО «НИИ КМ») и синтез-газ $\text{CO}:\text{H}_2$ 1:1, об. (ООО «ПГС-Сервис»). Растворители диметилформамид, дихлорметан, толуол, тетрагидрофуран, этанол были подготовлены согласно стандартным методикам.* Дистиллированную воду получали путем очистки водопроводной воды с использованием аквадистиллятора ДЭ-25М (АО «ЛЮИП»). Материал

* Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Пер. с англ. под ред. Е. Л. Розенберга и С. И. Коппель. М.: Мир, 1976. С. 438–443 [Gordon A., Ford R. The chemist's companion. New York; London; Sydney; Toronto: A Wiley-Intersci. Publ., Wiley and Sons, 1972].

BP-1 — мезопористый неупорядоченный силикагель с привитым на поверхность полиаллиламином, был синтезирован, охарактеризован [8, 9] и предоставлен E. Rosenberg, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Montana, USA.

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили с использованием электронного прибора LAS-3000 (ISA-Riber), оснащенного фотоэлектронным анализатором с задерживающим потенциалом OPX-150. Для возбуждения фотоэлектронов использовано рентгеновское излучение алюминиевого анода ($Al_{K\alpha} = 1486.6$ эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C1s с энергией связи 285 эВ. Анализ методом твердотельной спектроскопии ядерного магнитного резонанса (CPMAS, твердотельный ЯМР) на ядрах 1H , ^{13}C и ^{31}P проводили на приборе Varian NMR Systems (Bruker) при рабочей частоте 125 МГц в импульсном режиме с частотой вращения 10 кГц. Количественное определение родия в образцах было выполнено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП) с помощью прибора IRIS Interpid II XPL (Thermo Electron Corp.) с радиальным и аксиальным наблюдением при длинах волн 343.49 нм. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Agilent-8453 (Agilent), рабочий диапазон 190–100 нм. Управление спектрофотометром, сбор данных и простейшую математическую обработку данных проводили с помощью программы UV-Visible Chem. Station Rev. A.10.01. Анализ реакционных смесей методом газожидкостной хроматографии проводили на хроматографе Хромос GX-1000 (ООО «Хромос-Инжиниринг») с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой 50 м, заполненной фазой DB-5, при программировании температуры от 60 до 230°C со скоростью нагрева 30 град·мин⁻¹, газ-носитель — гелий.

Синтез ацетилацетонатодикарбонила родия (I) $Rh(acac)(CO)_2$ проводили согласно [10]. Комплекс получен в виде кристаллов с характерным красно-зеленым дихроизмом; в ИК-спектре комплекса присутствуют интенсивные полосы поглощения 2085, 1987 см⁻¹.

Синтез модифицированного носителя BP-1-PPh₂ проводили в круглодонной колбе, снабженной магнитной мешалкой и обратным холодильником, в которую помещали материал BP-1 (1 г), 1,2-дибромэтан (6 мл), триэтиламин (5 мл) и толуол (7 мл). Полученную реакционную массу перемешивали в течение 6 ч при кипячении, затем дважды промывали

этанолом (по 2.0 мл) и дихлорметаном (по 2.0 мл). Полученный порошок серого цвета сушили в вакууме. Выход модифицированного носителя BP-1-Br составил 800 мг. Содержание брома, по данным АЭС ИСП, составило 7.5 мас%. Дальнейшую модификацию поверхности BP-1-Br проводили в токе аргона. К суспензии 0.25 г лития в 12.5 мл свежеперегнанного тетрагидрофурана по каплям добавляли раствор 1.25 мл дифенилхлорфосфина в 5 мл тетрагидрофурана с такой скоростью, чтобы раствор равномерно кипел. По окончании экзотермической реакции холодный раствор фильтровали от лития в токе аргона и в течение 40 мин добавляли по каплям к суспензии 1.5 г BP-1-Br в 25 мл абсолютированного толуола. Перемешивали при кипячении 3 ч. Осадок помещали на фильтр, дважды промывали этанолом (по 2.0 мл), тетрагидрофураном (по 2.0 мл) и дихлорметаном (по 2.0 мл). Содержание фосфора составило 1.88 мас% по данным АЭС ИСП.

Синтез катализатора BP-1-PPh₂-Rh проводили в инертной атмосфере. В круглодонную колбу, снабженную якорем магнитной мешалки, помещали BP-1-PPh₂ (1.0 г), комплекс $Rh(acac)(CO)_2$ (0.3 г) и дихлорметана (4 мл). Содержимое колбы перемешивали 12 ч, затем трижды промывали дихлорметаном (по 2 мл) и полученный порошок сушили в вакууме. Выход катализатора BP-1-PPh₂-Rh составил 0.85 г. Согласно данным атомно-эмиссионной спектроскопии, содержание родия и фосфора составило 0.61 и 0.15% по массе соответственно. В спектре ЯМР 1H твердого тела присутствовали сигналы при 7.1–9.6 (—CH₂—), 12.6 м. д. (C₆H₅—); ЯМР ^{13}C : 35 (—CH₂—), 110–155 м. д. (C₆H₅—); ЯМР ^{31}P : 4.0 м. д. (Rh—P—).

Для приготовления насыщенного раствора диметиламина в диметилформамиде в трехгорлую колбу, снабженную капельной воронкой и газоотводной трубкой, помещали твердый NaOH и прикапывали 40%-ный водный раствор диметиламина. Выделяющийся газообразный диметиламин пропускали в охлаждаемый льдом сосуд с диметилформамидом. Пропускание продолжали до прекращения прироста объема жидкости в приемнике. Массовую долю накопленного диметиламина в растворе определяли по изменению массы приемника и контролировали с использованием газожидкостной хроматографии. В итоге получен раствор, содержащий 49 мас% диметиламина.

Реакцию гидроаминометилирования проводили в стальном автоклаве емкостью 50 мл, снабженном магнитной мешалкой и устройством для термостатирования, в диапазоне температур 80–180°C. В типичной реакции в автоклав загружали 30 мг катали-

затора, 7.6 ммоль ненасыщенного субстрата, 1.0 мл толуола и 1.0 мл 49%-ного раствора диметиламина в диметилформамиде. В автоклав подавали аргон для вытеснения воздуха и создания инертной атмосферы, затем компримировали в автоклав синтез-газ и водород до требуемого давления и нагревали автоклав до заданной температуры. Реакцию вели при постоянном перемешивании в течение 5 ч. Анализ продуктов проводили методом газожидкостной хроматографии с применением *n*-додекана в качестве внутреннего стандарта. Полученный катализатор отделяли от реакционной смеси центрифугированием, промывали дихлорметаном, полученный порошок высушивали в вакууме и повторно использовали в реакции.

Обсуждение результатов

Катализатор BP-1-DPBA-Rh был синтезирован согласно методике, описанной в [11]. Схема (II) описывает последовательность синтеза катализатора BP-1-PPh₂-Rh.

Первую стадию — алкилирование аминогрупп 1,2-дибромэтаном — проводили в толуоле и триэтиламине с использованием избытка реагента с целью подавления побочной реакции вторичного алкилирования аминогрупп фрагментами BP-1-(CH₂)₂-Br. В спектре ЯМР ¹H (рис. 1, а) BP-1-PPh₂ сигнал в

области 13.0 м. д. соответствует ароматическим протонам дифенилфосфиновых фрагментов, а сигналы в области 6.8 м. д. — алифатическим протонам, входящих в состав —CH₂— подложки BP-1-PPh₂.

В спектре ЯМР ¹³C (рис. 1, б) сигналы при 138.0 м. д. соответствуют ароматическим атомам углерода, входящим в состав трифенилфосфиновых групп. Сигналы в области 30–40 м. д. соответствуют алифатическим атомам углерода. Сигнал с химическим сдвигом при 1.6 м. д. обусловлен наличием метилсиланов, используемых в синтезе BP-1. В ЯМР ³¹P спектре (рис. 1, в) сигнал в области –5 м. д. свидетельствует о наличии трехвалентных атомов фосфора в образце BP-1-PPh₂, а сигнал более низкой интенсивности в районе 29 м. д. — о присутствии атомов P(V). Катализатор BP-1-PPh₂-Rh был получен при обработке фосфинированного материала BP-1-PPh₂ раствором Rh(acac)(CO)₂ в дихлорметане.

Содержание родия и фосфора, по данным элементного анализа, составило 0.61 и 0.15 мас% соответственно, что близко к мольному отношению P:Rh = 1. Строение катализатора BP-1-PPh₂-Rh определялось с использованием методов твердотельной спектроскопии ЯМР и РФЭС. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C образцов BP-1-PPh₂ и BP-1-PPh₂-Rh существенных различий не имеют, тогда как в спектре ³¹P катализатора BP-1-PPh₂-Rh появляется сигнал при δ 48.5 м. д.,

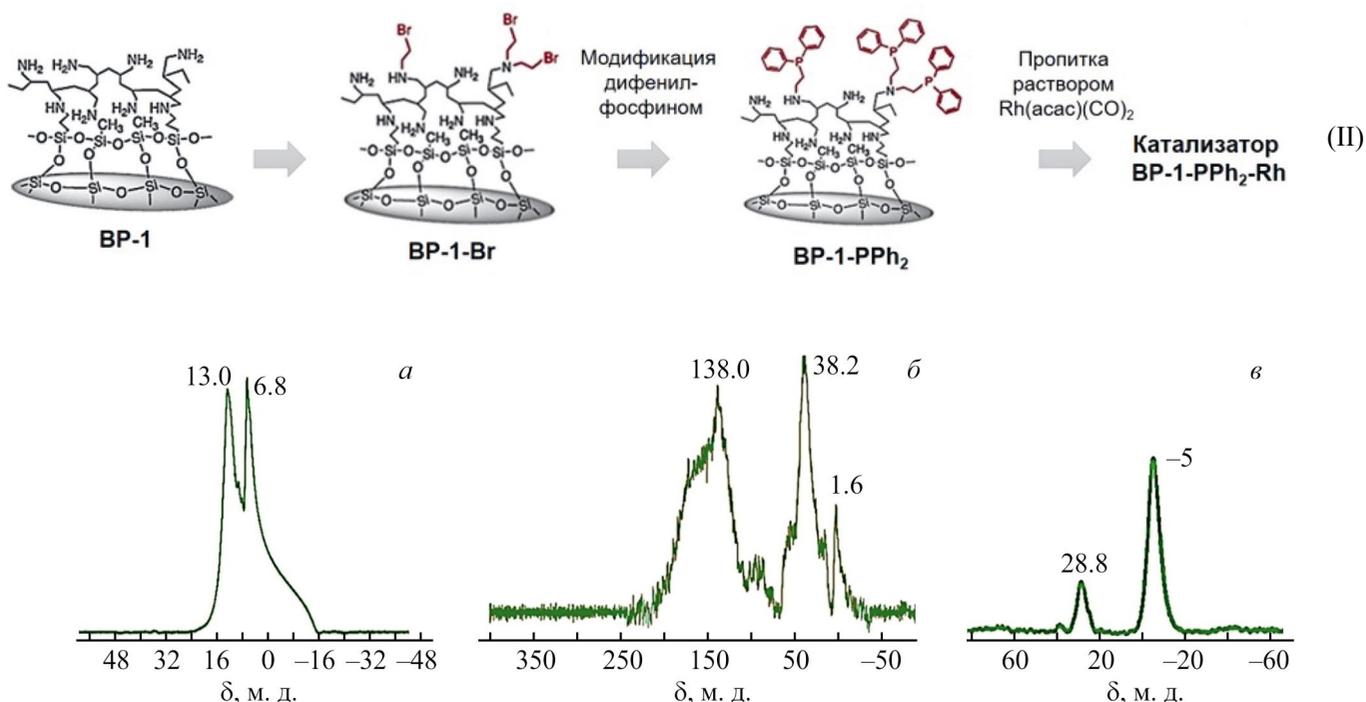


Рис. 1. Спектры твердотельного ЯМР ¹H (а), ¹³C (б) и ³¹P (в) образца BP-1-PPh₂ — гибридного материала на основе силикагеля с привитым полиаллиламином, модифицированного дифенилфосфиновыми фрагментами.

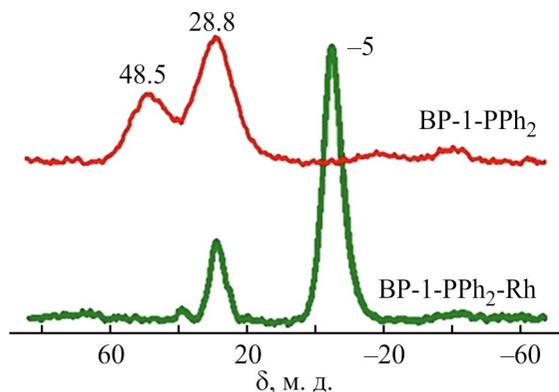


Рис. 2. Спектры твердотельного ЯМР ^{31}P образцов BP-1-PPh₂ — гибридного материала на основе силикагеля с привитым полиаллиламином, модифицированного дифенилфосфиновыми фрагментами, и катализатора, полученного на его основе пропиткой из раствора Rh(acac)(CO)₂, — BP-1-PPh₂-Rh.

соответствующий атомам фосфора, связанным с родием, и свидетельствующий об образовании металлокомплекса; сигнал при -5.0 м. д., соответствующий некоординированным атомам P(III), в спектре отсутствует (рис. 2).

Данные РФЭС свидетельствуют о том, что родий в составе катализатора BP-1-PPh₂-Rh в основном находится в одной степени окисления; значение энергии связи 308.4 для Rh_{3d}^{5/2} находится в области, характерной для комплексов родия +1 с фосфиновыми лигандами (рис. 3) [12–14].

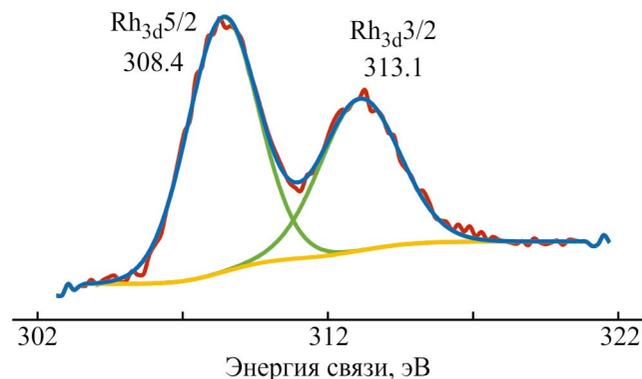


Рис. 3. Фрагмент рентгеновского фотоэлектронного спектра образца катализатора BP-1-PPh₂-Rh, синтезированного из гибридного материала на основе силикагеля с привитым полиаллиламином, модифицированного дифенилфосфиновыми фрагментами пропиткой из раствора Rh(acac)(CO)₂.

Таким образом, установлено, что гетерогенный катализатор BP-1-PPh₂-Rh, как и катализатор BP-1-DPBA-Rh, содержит ковалентно закрепленные на поверхности фосфиновые фрагменты, входящие в лигандное окружение Rh(I).

Активность синтезированных гетерогенных катализаторов BP-1-PPh₂-Rh и BP-1-DPBA-Rh в реакции тандемного гидроаминотетирования была изучена на примере модельного субстрата октена-1 с использованием раствора диметиламина в диметилформамиде. Оптимальным интервалом температур

Таблица 1

Гидроаминотетирование октена-1 в среде диметиламин–диметилформамид при различных температурах на катализаторах, полученных на основе материала BP-1 — силикагеля с привитым полиаллиламином, модифицированных дифенилфосфиновыми фрагментами (BP-1-PPh₂-Rh) и 4-дифенилфосфиновой кислотой (BP-1-DPBA-Rh)

Катализатор	Температура, °С	Конверсия октена-1, %	Выход, %					2-гептил-2-ундеценаль
			интернальные октены	изо-альдегиды C ₉	изо-амины	н-амин	енамин	
BP-1-PPh ₂ -Rh	80	36	7	1	15	12	1	0
	120	92	12	22	20	22	16	0
	150	95	17	13	31	25	5	4
	180	95	44	0	15	21	0	15
BP-1-DPBA-Rh	80	37	2	3	17	13	2	0
	120	92	11	22	21	21	17	0
	150	97	16	12	30	32	2	5
	180	94	31	0	18	34	0	11

Примечание. Условия реакции: октен-1 7.6 ммоль, субстрат: родий 2000, субстрат: амин 1:1, диметилформамид 1.5 мл, p CO = 2.0 МПа, p H₂ = 2.0 МПа, время реакции 5 ч.

для проведения реакции является 120–150°C, при более низкой температуре замедляется стадия гидроформилирования, а при более высокой заметно увеличивается доля побочных продуктов (табл. 1).

С ростом концентрации диметиламина (табл. 2) не происходит существенных изменений в составе продуктов, в то время как увеличение парциального давления водорода положительно сказывается на протекании заключительной стадии tandemного процесса — гидрировании енаминов в амины.

При добавлении в реакционную среду соразвителя — толуола наблюдается увеличение выхода аминов (табл. 3).

Изучение зависимости состава реакционной смеси от времени при гидроаминотилировании октена-1 на катализаторе ВР-1-PPh₂-Rh показало, что уже через 1.5 ч после начала реакции исходного алкена в смеси практически не остается, выход нормального амина достигает своего максимального значения, и дальнейшее накопление аминов происходит за счет аминотилирования *изо*-нониловых альдегидов (рис. 4). В ходе данных экспериментов в смеси не

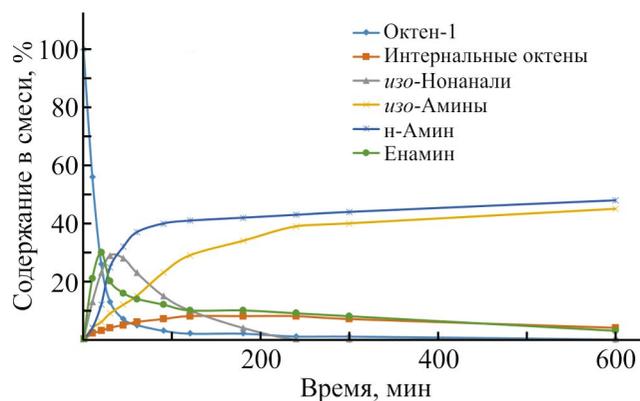


Рис. 4. Зависимость накопления продуктов реакции гидроаминотилирования октена-1 на катализаторе ВР-1-PPh₂-Rh, полученном на основе материала ВР-1 — силикагеля с привитым полиаллиламином, модифицированным дифенилфосфиновыми фрагментами, от времени.

Условия реакции: октен-1 7.6 ммоль, субстрат:родий 2000, субстрат:амин 1:1, диметилформамид 0.5 мл, толуол 1 мл, $p_{CO} = 2.0$ МПа, $p_{H_2} = 2.0$ МПа, $T = 120^\circ\text{C}$.

Таблица 2

Гидроаминотилирование октена-1 в среде диметиламин–диметилформамид при различных давлениях и соотношениях субстрат:амин на катализаторе ВР-1-PPh₂-Rh, полученном на основе материала ВР-1 — силикагеля с привитым полиаллиламином, модифицированного дифенилфосфиновыми фрагментами

Субстрат:амин	Давление, МПа (CO:H ₂)	Конверсия октена-1, %	Выход, %				
			интернальные алкены	<i>изо</i> -альдегиды C ₉	нонаналь	амины	енамин
1:1	4.0 (1:1)	92	12	22	0	42	16
	6.0 (1:2)	92	11	19	6	56	0
1:2	4.0 (1:1)	96	11	25	2	40	18
	6.0 (1:2)	94	9	30	3	52	0

Примечание. Условия реакции: октен-1 7.6 ммоль, субстрат:родий 2000, субстрат:амин 1:1, диметилформамид 1.5 мл, $T = 120^\circ\text{C}$, время реакции 5 ч.

Таблица 3

Гидроаминотилирование октена-1 в среде диметиламин–диметилформамид–толуол на катализаторах, полученных на основе материала ВР-1 — силикагеля с привитым полиаллиламином, модифицированных дифенилфосфиновыми фрагментами (ВР-1-PPh₂-Rh) и 4-дифенилфосфиновой кислотой (ВР-1-DPBA-Rh)

Катализатор	Конверсия октена-1, %	Выход, %				<i>н/изо</i>
		интернальные октены	<i>изо</i> -альдегиды C ₉	амины	енамин	
ВР-1-PPh ₂ -Rh	99	7	0	84	8	1.2
ВР-1-DPBA-Rh	96	4	8	76	8	1.5

Примечание. Условия реакции: октен-1 7.6 ммоль, субстрат:родий 2000, субстрат:амин 1:1, диметилформамид 0.5 мл, толуол 1 мл, $p_{CO} = 2.0$ МПа, $p_{H_2} = 2.0$ МПа, $T = 120^\circ\text{C}$, время реакции 5 ч.

зафиксировано наличия нонанала, который, по-видимому, быстро, не накапливаясь, вступает в реакцию аминометилирования, в то время как с *изо*-альдегидами этот процесс происходит значительно медленнее. Вероятно, это связано со стерическими затруднениями в случае разветвленных альдегидов. При увеличении продолжительности реакции до 10 ч выход аминов становится практически количественным.

Одной из важнейших характеристик гетерогенного катализатора является его устойчивость в условиях реакции и возможность многократного ис-

пользования без дополнительной регенерации. Для оценки стабильности катализаторы ВР-1-PPh₂-Rh и ВР-1-DPBA-Rh были испытаны в четырех последовательных процессах гидроаминаметилирования (табл. 4). Оба катализатора оказались активны при многократном использовании, однако выходы целевых аминов постепенно снижались. Вероятно, это связано с вымыванием родия в органическую фазу — согласно данным элементного анализа, растворы, полученные после четвертого цикла, содержали 0.1 и 0.15% Rh по массе для ВР-1-PPh₂-Rh и ВР-1-DPBA-Rh соответственно.

Таблица 4

Гидроаминаметилирование октена-1 в среде диметиламин–диметилформамид–толуол на катализаторах, полученных на основе материала ВР-1 — силикагеля с привитым полиаллиламином, модифицированных дифенилфосфиновыми фрагментами (ВР-1-PPh₂-Rh) и 4-дифенилфосфиновой кислотой (ВР-1-DPBA-Rh)

Рецикл	Катализатор	Конверсия октена-1, %	Выход, %				н/изо
			интернальные октены	<i>изо</i> -альдегиды C ₉	амины	енамин	
1	ВР-1-PPh ₂ -Rh	99	7	0	84	8	1.2
2		98	15	14	64	5	1.8
3		99	37	17	43	2	2.0
4		96	42	15	37	2	2.1
1	ВР-1-DPBA-Rh	96	4	8	76	8	1.5
2		97	5	12	74	6	1.9
3		97	2	18	71	6	2.2
4		92	15	14	54	9	2.6

Примечание. Условия реакции: октен-1 7.6 ммоль, субстрат:родий 2000, субстрат:амин 1:1, диметилформамид 0.5 мл, толуол 1 мл, $p_{CO} = 2.0$ МПа, $p_{H_2} = 2.0$ МПа, $T = 120^\circ\text{C}$, время реакции 5 ч.

Таблица 5

Гидроаминаметилирование различных субстратов в среде диметиламин–диметилформамид–толуол на катализаторах, полученных на основе материала ВР-1 — силикагеля с привитым полиаллиламином, модифицированного дифенилфосфиновыми фрагментами (ВР-1-PPh₂-Rh) и 4-дифенилфосфиновой кислотой (ВР-1-DPBA-Rh)

Субстрат	Катализатор	Конверсия октена-1, %	Выход, %			н/изо
			интернальные октены	амины	енамины	
Гексен-1	ВР-1-PPh ₂ -Rh	98	15	83	0	1.7
	ВР-1-DPBA-Rh	97	25	72	0	1.8
Октен-1	ВР-1-PPh ₂ -Rh	99	7	84	8	1.2
	ВР-1-DPBA-Rh	96	4	76	8	1.5
Децен-1	ВР-1-PPh ₂ -Rh	96	6	86	4	1.4
	ВР-1-DPBA-Rh	99	4	89	6	1.9

Примечание. Условия реакции: алкен 7.6 ммоль, субстрат:родий 2000, субстрат:амин 1:1, диметилформамид 0.5 мл, толуол 1 мл, $p_{CO} = 2.0$ МПа, $p_{H_2} = 2.0$ МПа, $T = 120^\circ\text{C}$, время реакции 5 ч.

Также была изучена активность обоих гетерогенных катализаторов в tandemном гидроаминометилировании ряда терминальных алкенов C₆–C₁₀ (табл. 5). Оба катализатора были активны в гидроаминометилировании всех испытанных субстратов с выходами целевых аминов 72–89%.

Выводы

На примере использования материала ВР-1 — мезопористого неупорядоченного силикагеля, поверхность которого модифицирована полиаллиламином, представителя класса коммерчески доступных силикагелей с привитыми полиаминовыми фрагментами — продемонстрирована возможность получения гетерогенных родийсодержащих катализаторов гидроаминометилирования. Катализаторы ВР-1-PPH₂-Rh и ВР-1-DPBA-Rh, полученные на основе материала ВР-1, модифицированного дифенилфосфиновыми фрагментами и 4-дифенилфосфиновой кислотой соответственно, обладают достаточно высокой активностью в целевой реакции. Данные катализаторы могут быть легко отделены от продуктов реакции и использованы повторно без дополнительной регенерации. Тем не менее активность катализаторов постепенно снижается за счет вымывания металла, в связи с чем дальнейшие исследования, направленные на разработку катализаторов такого типа, должны быть сконцентрированы на создании более стабильного лигандного окружения родия на поверхности гибридной подложки.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 121031300092-6 «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Д. Н. Горбунов — выполнение синтеза катализаторов, интерпретация данных каталитических экспериментов; М. В. Ненашева — интерпретация данных физико-химического анализа катализаторов; М. В. Теренина — выполнение синтеза катализаторов и проведение каталитических экспериментов по гидроформилированию; Н. А. Синикова — проведение

модификации носителей; Ю. С. Кардашева — выполнение синтеза катализаторов, интерпретация данных каталитических экспериментов.

Информация об авторах

Горбунов Дмитрий Николаевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1603-8957>
Ненашева Мария Владимировна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0770-8277>
Теренина Мария Владимировна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4336-9786>
Синикова Наталья Александровна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7196-0082>
Кардашева Юлия Сергеевна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6580-1082>

Список литературы

- [1] Petricci E., Cini E. Domino reactions triggered by hydroformylation. / Hydroformylation for organic synthesis / Eds M. Taddei, A. Mann. Berlin; Heidelberg: Springer, 2013. P. 117–149. https://doi.org/10.1007/128_2013_463
- [2] Franke R., Selent D., Börner A. Applied hydroformylation // Chem. Rev. 2012. V. 112. N 11. P. 5675–5732. <https://doi.org/10.1021/cr3001803>
- [3] An J., Gao Z., Wang Y., Zhang Z., Zhang J., Li L., Tang B., Wang F. Heterogeneous Ru/TiO₂ for hydroaminomethylation of olefins: Multicomponent synthesis of amines // Green Chem. 2021. V. 23. N 7. P. 2722–2728. <https://doi.org/10.1039/D1GC00113B>
- [4] Zhao K., Wang H., Wang X., Cui X., Shi F. A biphosphine copolymer encapsulated single-site Rh catalyst for heterogeneous regioselective hydroaminomethylation of alkenes // Chem. Commun. 2022. V. 58. N 58. P. 8093–8096. <https://doi.org/10.1039/D2CC02469A>
- [5] Nairoukh Z., Blum J. Regioselective hydroaminomethylation of vinylarenes by a sol-gel immobilized rhodium catalyst // J. Org. Chem. 2014. V. 79. N 6. P. 2397–2403. <https://doi.org/10.1021/jo402632s>
- [6] Gorbunov D., Nenasheva M., Naranov E., Maximov A., Rosenberg E., Karakhanov E. Tandem hydroformylation/hydrogenation over novel immobilized Rh-containing catalysts based on tertiary amine-functionalized hybrid inorganic-organic materials // Appl. Catal. A: General. 2021. V. 623. P. 118266. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118266>
- [7] Allen J., Rosenberg E., Karakhanov E., Kardashev S. V., Maximov A., Zolotukhina A. Catalytic properties of transition metal salts immobilized on nanoporous silica polyamine composites II: Hydrogenation // Appl. Organomet. Chem. 2011. V. 25. N 4. P. 245–254. <https://doi.org/10.1002/aoc.1749>

- [8] *Rosenberg E.* Silica polyamine composites: Advanced materials for metal ion recovery and remediation / Macromolecules containing metal and metal-like elements / Eds A. S. Abd-El-Aziz, C. E. Carraher, C. U. Pittman, M. Zeldin. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2005. P. 51–78.
<https://doi.org/10.1002/0471712566.ch4>
- [9] *Allen J. J., Rosenberg E., Johnston E., Hart C.* Sol-gel synthesis and characterization of silica polyamine composites: Applications to metal ion capture // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. V. 4. N 3. P. 1573–1584.
<https://doi.org/10.1021/am201761m>
- [10] *Варшавский Ю. С., Черкасова Т. Г.* Простой способ получения ацетилацетонатодикарбонила родия // *ЖНХ*. 1967. Т. 1. С. 1709–1711.
- [11] *Gorbunov D., Safronova D., Kardasheva Y., Maximov A., Rosenberg E., Karakhanov E.* New heterogeneous Rh-containing catalysts immobilized on a hybrid organic-inorganic surface for hydroformylation of unsaturated compounds // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. V. 10. N 31. P. 26566–26575. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b02797>
- [12] *Carvalho M., Wieserman L. F., Hercules D. M.* Spectroscopic characterization of wilkinson's catalyst using X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA) // *Appl. Spectrosc.* 1982. V. 36. N 3. P. 290–296.
<https://doi.org/10.1366/0003702824638476>
- [13] *Standfest-Hauser C. M., Lummerstorfer T., Schmid R., Hoffmann H., Kirchner K., Puchberger M., Trzeciak A. M., Mieczynska E., Tylus W., Ziolkowski J. J.* Rhodium phosphine complexes immobilized on silica as active catalysts for 1-hexene hydroformylation and arene hydrogenation // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2004. V. 210. N 1–2. P. 179–187.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.09.012>
- [14] *Gassman P. G., Macomber D. W., Willging S. M.* Isolation and characterization of reactive intermediates and active catalysts in homogeneous catalysis // *J. Am. Chem. Soc.* 1985. V. 107. N 8. P. 2380–2388.
<https://doi.org/10.1021/ja00294a031>
-

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ НА ОКСИДАХ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

© М. Мухтарова, М. А. Голубева*

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

* E-mail: vinnikova@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 17 октября 2024 г.

После доработки 13 декабря 2024 г.

Принята к публикации 13 декабря 2024 г.

Катализаторы на основе оксидов молибдена и вольфрама получены in situ из карбониллов соответствующих металлов в процессе гидропревращений терефталевой кислоты и исследованы методами рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для проведения гидропревращений выбраны различные растворители, присутствие которых по-разному влияет на формирование катализатора и его активных центров, а также на превращения терефталевой кислоты. Среди неполярных растворителей выбран додекан, как один из наиболее часто используемых растворителей для деоксигенации, и тетралин — растворитель, обладающий Н-донорными свойствами. Среди полярных растворителей выбран Н-донорный растворитель этиленгликоль и вода — растворитель, наиболее соответствующий принципам «зеленой химии». Конверсия терефталевой кислоты при 350°C, начальном давлении водорода 5 МПа при использовании обоих катализаторов и проведении реакции в течение 6 ч превышает 85% во всех растворителях. Наибольшая селективность по ароматическим углеводородам достигается при использовании тетралина в качестве растворителя и WO_x в качестве катализатора и составляет 97% при конверсии терефталевой кислоты 99%. При использовании воды в качестве растворителя наблюдается наименьшая селективность по ароматическим углеводородам (45–48%) как в присутствии MoO_x, так и в присутствии WO_x при конверсии терефталевой кислоты 85%.

Ключевые слова: оксид молибдена; оксид вольфрама; гидродеоксигенация; терефталевая кислота; ароматические углеводороды; додекан; тетралин; этиленгликоль; вода; гетерогенный катализ

DOI: 10.31857/S0044461824070077; EDN: QDJOUV

Терефталевая кислота является сырьем для производства полиэтилентерефталата и других полиэфиров [1]. Полиэтилентерефталат — третий в мире по распространенности полимер, используемый для изготовления упаковки [2]. Он является основным сырьем для производства пластиковых бутылок. Увеличение потребления пластика и отсутствие его централизованной переработки приводит к глобальному загрязнению окружающей среды пластиком. Одним из существующих способов переработки пластика является химическая и, в частности, каталитическая переработка, которая позволяет осуществлять превращения пластика в различные ценные химиче-

ские вещества с высокой добавленной стоимостью продукта.

Среди гетерогенных катализаторов, используемых для переработки кислородсодержащих полимеров, наиболее часто применяют такие, где активным компонентом является металл платиновой группы [3]. К недостаткам этих катализаторов можно отнести высокую стоимость, а также низкую селективность в отношении ароматических соединений вследствие высокой гидрирующей активности. В качестве альтернативных катализаторов рассматриваются соединения таких переходных металлов, как никель, кобальт, молибден и вольфрам, характеризу-

ющиеся низкой стоимостью, бифункциональностью и активностью в деоксигенации [4]. В настоящей работе предлагается использовать катализаторы на основе оксидов молибдена и вольфрама, которые по сравнению с другими соединениями переходных металлов являются более устойчивыми в условиях деоксигенации. Эти катализаторы обладают кислотными свойствами за счет образования кислотных центров Льюиса и Бренстеда [5, 6]. Также в среде водорода на их поверхности образуются кислородные вакансии, на которых протекают реакции не только гидрогенолиза, но и гидрирования [6, 7].

Ранее нами была показана возможность получения оксидов молибдена и вольфрама *in situ* из соответствующих карбониллов в среде перерабатываемых модельных кислородсодержащих соединений биомассы при использовании додекана в качестве растворителя [8, 9]. Образующиеся катализаторы проявляли активность в гидродеоксигенации ароматических кислородсодержащих субстратов и были селективны в отношении ароматических углеводов. В настоящей работе данный подход к *in situ* формированию оксидов был применен при использовании терефталевой кислоты в качестве субстрата. В качестве растворителей помимо додекана использовали тетралин и этиленгликоль, которые являются Н-донорными растворителями, что может оказывать дополнительное влияние на восстановление катализатора и формирование кислородных вакансий, а также на деоксигенацию субстрата. Также в качестве растворителя использовали воду, которая является наиболее экологичным растворителем из представленных. Использование этиленгликоля и воды также должно облегчить отделение ароматических углеводов из реакционной среды ввиду различной полярности продуктов и растворителя.

Цель работы — оценка возможности гидропревращения терефталевой кислоты с использованием каталитических систем, содержащих оксиды молибдена и вольфрама, сформированные *in situ*, в среде различных растворителей.

Экспериментальная часть

В работе были использованы карбонил молибдена [$\omega(\text{Mo})$ 36.5–37.5%, ОАО «Редкинский опытный завод»], карбонил вольфрама [$\omega(\text{W})$ 51–52%, ОАО «Редкинский опытный завод»], терефталевая кислота (>98%, «Полиэф»), додекан (99%, кат. номер 117592500, Acros Organics), тетралин (>98%, кат. номер TE02401000, Scharlau), этиленгликоль (>99%,

ООО «Компонент-Реактив»), вода дистиллированная, изопропиловый спирт (> 99.8%, ООО «Компонент-Реактив»), диметилсульфоксид (> 99.8%, ООО «Компонент-Реактив»), петролейный эфир (техн., ООО «Компонент-Реактив»), ацетон (техн., ООО «Компонент-Реактив»), H_2 ($\geq 98\%$, Air Liquide), Ar ($\geq 98\%$, Air Liquide), He (99.999%, Air Liquide).

Для проведения каталитических экспериментов в автоклав из нержавеющей стали загружали смесь 109.2 мг терефталевой кислоты, 1.5 г растворителя (додекан, тетралин, вода, этиленгликоль) и карбонила металла [$\text{Mo}(\text{CO})_6$ или $\text{W}(\text{CO})_6$]. Оксиды MoO_x и WO_x формировались *in situ* из карбониллов. Гидропревращения терефталевой кислоты изучали при 350°C, начальном давлении H_2 5 МПа, в течение 6 ч при постоянном перемешивании (7000 об·мин⁻¹) и мольном отношении субстрат:металл = 5. После реакции катализатор отделяли от жидких продуктов центрифугированием. Терефталевую кислоту, которая оставалась в осадке, отделяли от катализатора растворением в диметилсульфоксиде. Катализатор промывали петролейным эфиром и ацетоном, сушили и хранили в атмосфере аргона. Жидкие продукты анализировали методами газожидкостной хроматографии и хроматомасс-спектрометрии. К продуктам реакции, где в качестве растворителя был использован этиленгликоль, добавляли изопропиловый спирт для гомогенизации раствора. Продукты реакции, где в качестве растворителя была использована вода, перед проведением анализа экстрагировали этилацетатом. Качественный анализ продуктов проводили с помощью хроматомасс-спектрометра Thermo Scientific ISQ 7000 (Thermo Fisher Scientific), оснащенного капиллярной колонкой Restek 5X1-17SIL MS CAP (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Гелий был использован в качестве газа-носителя. Режим работы хроматографа: температура инжектора 300°C, начальная температура термостата хроматографа 50°C (выдержка — 5 мин), нагрев со скоростью 15 град·мин⁻¹ до 220°C (выдержка — 0 мин), нагрев со скоростью 20 град·мин⁻¹ до 270°C (выдержка — 10 мин). Режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации электронами 70 эВ, температура источника ионов 200°C, температура трансферной линии 250°C, сканирование в диапазоне 10–700 Да. С целью идентификации компонентов использовали базы данных NIST/EPA/NIH. Количественный анализ проводили с использованием газожидкостного хроматографа Кристаллюкс 4000М (ООО «Научно-производственная фирма «Мета-хром») с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной ко-

лонкой Optima-1 (25 м × 0.32 мм × 0.35 мкм). Гелий был использован в качестве газа-носителя. Конверсия

терефталевой кислоты (%) и селективность (%) по продуктам реакции были определены по формулам

$$\text{Конверсия (\%)} = \frac{\text{Потребленное количество терефталевой кислоты, моль}}{\text{Исходное количество терефталевой кислоты, моль}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$\text{Селективность (\%)} = \frac{\text{Образовавшийся продукт, моль}}{\sum \text{все продукты, моль}} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Катализаторы исследовали методами рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Данные о фазовом составе катализаторов были получены методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Rigaku Rotaflex RU-200 (Rigaku Corp.) с излучением CuK_α . 2θ варьировали в диапазоне 20° – 100° с шагом сканирования 0.04° и скоростью сканирования $1 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$. Качественный фазовый состав определяли с помощью справочной базы данных ICDD PDF-2 по дифракционным картинкам порошков. Поверхностный состав катализаторов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с использованием электронного спектрометра PREVAC EA15 (Prevac; излучение AlK_α , $h\nu = 1486.74 \text{ эВ}$, 150 Вт). Деконволюцию спектров проводили с помощью программы PeakFit.

Обсуждение результатов

Оксидные катализаторы, полученные в неполярном и полярном растворителях (тетралине и этиленгликоле), были исследованы физико-химическими методами анализа. Методом рентгенофазового анализа (рис. 1) в MoO_x катализаторе, сформированном в этиленгликоле, установлено наличие как MoO_2 (PDF № 50-739), так и MoO_3 (PDF № 47-1081) кристаллических фаз, в то время как в тетралине подтверждено образование только кристаллической фазы MoO_3 . В обоих катализаторах выявлено наличие аморфной составляющей. В катализаторе WO_x , полученном в этиленгликоле, установлено образование кристаллической фазы $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (PDF № 71-2450). В катализаторе, полученном в тетралине, подтверждено образование фазы WO_3 (PDF № 76-1734). Аморфная составляющая также присутствует в обоих катализаторах. Образование в этиленгликоле фаз MoO_2 и $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ со степенями окисления металла +4 и +5 соответственно свидетельствует о том, что восстановление катализатора происходит в большей степени в этиленгликоле, чем в тетралине.

Электронные состояния атомов на поверхности катализаторов были изучены методом рентгенов-

ской фотоэлектронной спектроскопии (см. таблицу). В спектре MoO_x в области $\text{Mo}3d$ идентифицированы состояния, относящиеся к Mo^{6+} , Mo^{5+} и Mo^{4+} в оксидах молибдена.* На поверхности катализатора преобладает фаза оксида молибдена MoO_3 , что соотносится с результатами, полученными с помощью рентгенофазового анализа. В спектре WO_x в области $\text{W}4f$ идентифицированы состояния, относящиеся к W^{6+} , W^{5+} и W^{4+} в оксидах вольфрама. Преобладание на поверхности катализатора оксида WO_3 также соотносится с результатами рентгенофазового анализа. Деконволюцией спектров MoO_x и WO_x в области $\text{O}1s$ идентифицированы состояния, соответствующие энергиям связи кислорода с металлом M—O , M—OH ($\text{M} = \text{Mo}$ или W), а также кислородным вакансиям (см. таблицу) [10]. Связь кислорода с металлом M—OH образуется за счет адсорбции OH -групп из кислородсодержащего субстрата, растворителя или воды, получающейся в результате деоксигенации субстрата [11]. Показано, что количество кислородных вакансий, оцененное методом РФЭС, больше в катализаторе MoO_x , чем в WO_x .

В спектрах обоих катализаторов идентифицированы такие же электронные состояния, что и в спектрах катализаторов, сформированных в тетралине. Как и для образцов, полученных в тетралине, содержание кислородных вакансий в спектре MoO_x , оцененное методом РФЭС, больше, чем в случае WO_x . Также установлено, что содержание кислородных вакансий в спектрах катализаторов, сформированных в тетралине, превышает содержание кислородных вакансий в спектрах катализаторов, сформированных в этиленгликоле. Содержание OH -групп на поверхности катализаторов, сформированных в этиленгликоле, превышает содержание OH -групп на поверхности катализаторов, сформированных в тетралине, что обусловлено наличием в этиленгликоле гидроксильных групп.

* Naumkin A. V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S. W., Powell C. J. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database, version 5.0 // National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, 2023. <http://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>

Электронные состояния на поверхности молибден- и вольфрамсодержащих катализаторов,
полученных в различных растворителях

Состояние	Область	Энергия связи, эВ	Содержание, %	Общее содержание, %
Растворитель — тетралин				
Mo ⁴⁺	3d _{5/2}	231.9	12	17
	3d _{3/2}	235.1	5	
Mo ⁵⁺	3d _{5/2}	232.1	10	18
	3d _{3/2}	235.3	8	
Mo ⁶⁺	3d _{5/2}	233.0	42	65
	3d _{3/2}	236.1	23	
Mo—O	O1s	529.7	22	
Кислородные вакансии	O1s	530.9	27	
Mo—OH	O1s	532.1	51	
W ⁴⁺	4f _{7/2}	33.7	7	13
	4f _{5/2}	35.9	6	
W ⁵⁺	4f _{7/2}	34.4	6	11
	4f _{5/2}	36.6	5	
W ⁶⁺	4f _{7/2}	34.8	39	76
	4f _{5/2}	36.9	37	
W—O	O1s	530.0	39	
Кислородные вакансии	O1s	530.6	16	
W—OH	O1s	531.3	45	
Растворитель — этиленгликоль				
Mo ⁴⁺	3d _{5/2}	232.4	8	15
	3d _{3/2}	235.6	7	
Mo ⁵⁺	3d _{5/2}	234.0	6	9
	3d _{3/2}	237.1	3	
Mo ⁶⁺	3d _{5/2}	233.1	47	76
	3d _{3/2}	236.1	29	
Mo—O	O1s	530.8	21	
Кислородные вакансии	O1s	531.8	8	
Mo—OH	O1s	532.2	71	
W ⁴⁺	4f _{7/2}	33.5	7	13
	4f _{5/2}	35.7	6	
W ⁵⁺	4f _{7/2}	34.4	6	11
	4f _{5/2}	36.6	5	
W ⁶⁺	4f _{7/2}	34.6	41	76
	4f _{5/2}	36.7	35	
W—O	O1s	530.9	17	
Кислородные вакансии	O1s	531.4	5	
W—OH	O1s	532.1	78	

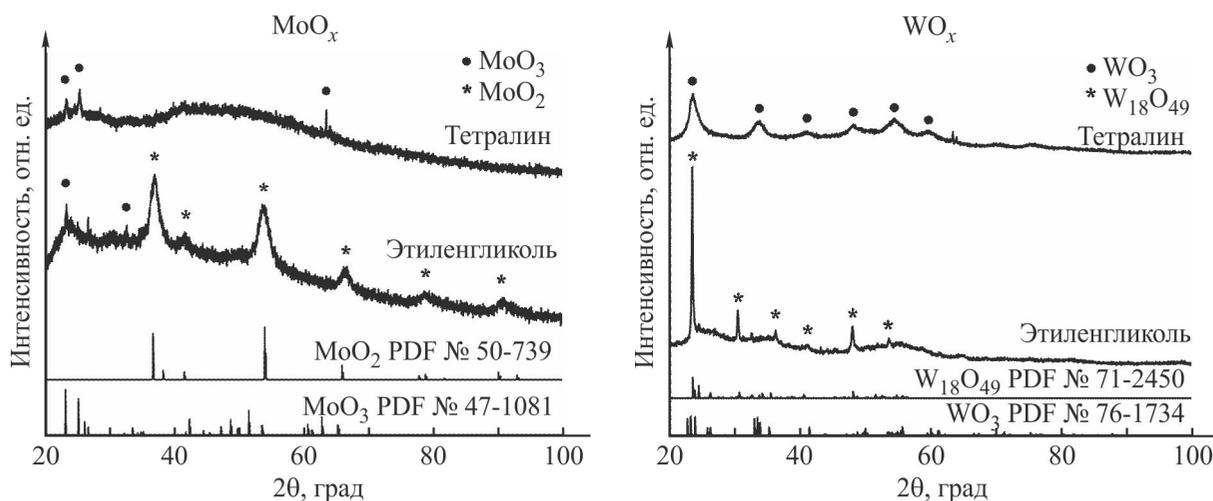


Рис. 1. Дифрактограммы MoO_x и WO_x , полученных *in situ* в тетралине и этиленгликоле.

Каталитическая активность *in situ* сформированных оксидов молибдена и вольфрама была исследована в гидропревращениях терефталевой кислоты. В своей структуре терефталевая кислота содержит ароматическое кольцо, благодаря чему может быть преобразована в ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол и ксилолы, которые могут быть использованы в качестве растворителей, компонентов бензина, сырья для нефтехимии, органического синтеза и производства полимеров [12]. Образование ароматических углеводородов происходит в результате прямой деоксигенации или декарбоксилирования. В случае протекания реакции по второму пути происходит промежуточное образование *n*-метилбензойной и бензойной кислот.

Исследовано влияние катализатора и растворителей на конверсию терефталевой кислоты и селективность по продуктам полной и неполной деоксигенации (рис. 2). При использовании обеих

каталитических систем конверсия терефталевой кислоты превышает 85%. Наибольшая конверсия (99%) терефталевой кислоты достигнута с использованием WO_x в качестве катализатора и тетралина в качестве растворителя. Селективность по ароматическим углеводородам снижается при использовании растворителей в ряду додекан \approx тетралин > этиленгликоль > вода. Такая зависимость может быть обусловлена тем, что присутствие в реакционной среде избытка кислородсодержащих соединений, в данном случае растворителей, способствует образованию кислородных вакансий в меньшей степени, так как для удаления с поверхности большего количества адсорбированных кислородсодержащих соединений требуется большее количество водорода.

Этиленгликоль является Н-донорным растворителем, а тетралин может быть как Н-донорным, так и Н-акцепторным растворителем, что также может влиять на протекание реакции. Методом хромато-

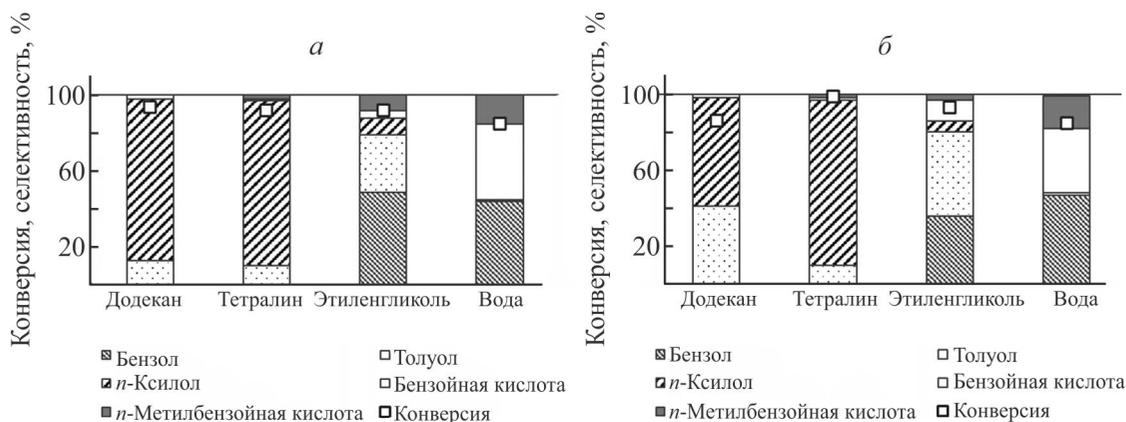


Рис. 2. Конверсия терефталевой кислоты и селективность по продуктам реакции в различных растворителях в присутствии: а — MoO_x , б — WO_x .

масс-спектрометрии подтверждено образование ацетальдегида из этиленгликоля, а также нафталина из тетралина в процессе гидропревращений терефталевой кислоты, что свидетельствует об образовании дополнительного количества водорода при использовании данных растворителей. Помимо нафталина из тетралина также образуется декалин, но в значительно меньших количествах, из чего можно сделать вывод, что в условиях гидропревращений терефталевой кислоты тетралин выступает в качестве Н-донорного растворителя. Конверсии и селективности по продуктам в додекане и тетралине при использовании MoO_x в качестве катализатора сопоставимы. Сравнение продуктов реакции в системах, содержащих WO_x , показывает, что в тетралине преобладающим продуктом реакции является *n*-ксилол, в то время как в додекане продуктами, образующимися с наибольшими селективностями, являются как *n*-ксилол, так и толуол. Таким образом, в присутствии меньшего количества водорода протекает не только прямая деоксигенация, но и декарбоксилирование. Потребление водорода в реакциях гидропревращений карбоновых кислот увеличивается в следующем порядке: декарбоксилирование > декарбонилирование > прямая деоксигенация [13]. Сравнение селективности по продуктам декарбоксилирования в этиленгликоле и воде также показывает более высокую селективность в этиленгликоле при использовании обоих катализаторов. Кроме того, в воде наблюдается наименьшая конверсия терефталевой кислоты, наименьшая селективность по ароматическим углеводородам и наибольшая селективность по таким кислородсодержащим соединениям, как бензойная и *n*-метилбензойная кислоты. Это может быть связано с дезактивацией катализатора в водной среде за счет образования кокса на его поверхности [14].

Использование MoO_x в неполярных растворителях в большей степени способствует протеканию прямой деоксигенации с образованием *n*-ксилола, в то время как в системах, содержащих WO_x , протекает как прямая деоксигенация, так и декарбоксилирование. Более высокое содержание кислородных вакансий на поверхности MoO_x катализатора свидетельствует о доступности активных центров деоксигенации, благодаря чему *n*-ксилол является основным продуктом гидропревращений терефталевой кислоты в присутствии MoO_x и образуется в значительных количествах. Использование полярных растворителей приводит к тому, что число образующихся кислородных вакансий на поверхности катализаторов снижается по сравнению с использованием неполярных растворителей, в результате чего декарбоксилирование явля-

ется преобладающим маршрутом гидропревращений терефталевой кислоты.

Выводы

Использование карбониллов молибдена и вольфрама *in situ* в ходе гидропревращений терефталевой кислоты способствует образованию кристаллических оксидов молибдена и вольфрама при 350°C и начальном давлении водорода 5 МПа. Сформированные катализаторы позволяют селективно получать смесь ароматических углеводородов (бензол, толуол, *n*-ксилол). Использование неполярных растворителей способствует преимущественному протеканию прямой деоксигенации с образованием *n*-ксилола. Использование полярных растворителей — протеканию декарбоксилирования или протеканию как прямой деоксигенации, так и декарбоксилирования. Варьируя растворитель, можно получать селективно те или иные ароматические углеводороды. Несмотря на то что вода является более желательным с точки зрения экологии растворителем, достичь высокой селективности по ароматическим углеводородам не удастся. В случае использования воды из терефталевой кислоты образуется бензойная кислота с селективностью до 40% в каталитической системе, содержащей MoO_x , поэтому данную систему можно рассмотреть в дальнейшем для селективного получения бензойной кислоты (промежуточного соединения для органического и нефтехимического синтеза), используя более мягкие условия реакции.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии ИХС РАН». Авторы выражают благодарность к.х.н. в.н.с. ИХС РАН А. В. Чистякову за предоставление тетралина и м.н.с. ИХС РАН П. А. Михайлову за предоставление терефталевой кислоты.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (тема 5).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Мухтарова Мариям

ORCID <https://orcid.org/0000-0003-1215-6136>

Голубева Мария Андреевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3741-7833>

Список литературы

- [1] *Luttrell W. E., Hester R. L.* Terephthalic acid // *J. Chem. Health Saf.* 2016. V. 23. P. 49–52. <https://doi.org/10.1016/j.jchas.2016.09.005>
- [2] *Nisticò R.* Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry // *Polym. Test.* 2020. V. 90. ID 106707. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>
- [3] *Wang N., Liu J., Liu S., Liu G.* Hydrodeoxygenation of oxygen-containing aromatic plastic wastes into cycloalkanes and aromatics // *ChemPlusChem.* 2024. V. 89. ID e202400190. <https://doi.org/10.1002/cplu.202400190>
- [4] *Golubeva M. A., Maximov A. L.* Transition metal compounds in the hydrodeoxygenation of biomass derivatives // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2025. V. 210. ID 115153. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.115153>
- [5] *Yan Z., Fan J., Zuo Z., Li Z., Zhang J.* NH₃ adsorption on the Lewis and Bronsted acid sites of MoO₃ (010) surface: A cluster DFT study // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 288. P. 690–694. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.105>
- [6] *Jiang S., Ji N., Diao X., Li H., Rong Y., Lei Y., Yu Z.* Vacancy engineering in transition metal sulfide and oxide catalysts for hydrodeoxygenation of lignin-derived oxygenates // *ChemSusChem.* 2021. V. 14. P. 4377–4396. <https://doi.org/10.1002/cssc.202101362>
- [7] *Zhang X., Tang J., Zhang Q., Liu Q., Li Y., Chen L., Wang C., Ma L.* Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressure using molybdenum oxide as catalyst // *Catal. Today.* 2019. V. 319. P. 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.068>
- [8] *Mukhtarova M., Golubeva M., Sadovnikov A., Maximov A.* Guaiacol to aromatics: Efficient transformation over in situ-generated molybdenum and tungsten oxides // *Catalysts.* 2023. V. 13. ID 263. <https://doi.org/10.3390/catal13020263>
- [9] *Mukhtarova M., Golubeva M. A., Sadovnikov A. A., Maximov A. L.* Selective hydroprocessing of diphenyl ether into benzene over in situ generated MoO_x and WO_x // *Appl. Catal. B.* 2024. V. 351. ID 123999. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.123999>
- [10] *Choi J. G., Thompson L. T.* XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides // *Appl. Surf. Sci.* 1996. V. 93. P. 143–149. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00317-7](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00317-7)
- [11] *Zhang X., Tang J., Zhang Q., Liu Q., Li Y., Chen L., Wang C., Ma L.* Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressure using molybdenum oxide as catalyst // *Catal. Today.* 2019. V. 319. P. 41–47. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.068>
- [12] *Tan T., Wang W., Zhang K., Zhan Z., Deng W., Zhang Q., Wang Y.* Upcycling plastic wastes into value-added products by heterogeneous catalysis // *ChemSusChem.* 2022. V. 15. ID e202200522. <https://doi.org/10.1002/cssc.202200522>
- [13] *Xin H., Guo K., Yang H., Hu C.* Production of high-grade diesel from palmitic acid over activated carbon-supported nickel phosphide catalysts // *Appl. Catal. B.* 2016. V. 187. P. 375–385. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.051>
- [14] *Moodley D. J., Van Schalkwyk C., Spamer A., Botha J. M., Datye A. K.* Coke formation on WO₃/SiO₂ metathesis catalysts // *Appl. Catal. A.* 2007. V. 318. P. 155–159. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.10.053>

МЕТОД ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ГОРЕНИЯ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

© С. В. Клоков^{1,2}, С. И. Росляков², А. Л. Кустов^{1,2}, Д. О. Московских², С. В. Савилов¹

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

² Национальный исследовательский технологический университет МИСИС, 119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4, стр. 1
E-mail: servadklokov@gmail.com

Поступила в Редакцию 17 октября 2024 г.

После доработки 18 декабря 2024 г.

Принята к публикации 18 декабря 2024 г.

Методом золь-гель горения получены железосодержащие катализаторы из смеси раствора нитрата железа и гексаметилентетрамина без и с добавлением сополимера акрилата натрия и акриламида. В синтезированных катализаторах присутствуют наночастицы размером 10–20 нм различного состава (железо, его оксиды, карбиды и нитрид). В катализаторе, полученном с добавлением сополимера, степень покрытия железосодержащих частиц углеродом выше, чем в катализаторе, полученном без добавления сополимера, что связано с расположением частиц в углеродной матрице катализатора и более плотной углеродной оболочкой вокруг железосодержащих частиц. Показано, что катализаторы проявляют активность в гидрировании CO₂ при 30 атм при температуре 280–360°С.

Ключевые слова: метод золь-гель горения; метод сжигания геля; железосодержащий катализатор; сополимер акрилата натрия и акриламида; гидрирование; углекислый газ; CO₂

DOI: 10.31857/S0044461824070089; EDN: SUWXWI

Ежегодный рост выбросов CO₂ является одной из причин серьезных экологических проблем, результатом которых в том числе является глобальное потепление. Это делает поиск эффективных способов утилизации CO₂ достаточно актуальным, выходящим за рамки исключительно технологических задач. Одним из путей уменьшения выделяемого количества свободного CO₂ может быть использование этого газа в качестве сырья для производства продуктов с высокой добавленной стоимостью, таких как углеводороды, метанол, оксигенаты и т. д. [1, 2]. Железосодержащие катализаторы часто используют в гидрировании CO₂ [3], поскольку на их поверхности содержатся активные центры (в том числе Fe₃C₂ и Fe₂C), являющиеся активными фазами в процессе гидрирования CO₂ [4, 5].

Процессы горения реакционных растворов или гелей успешно применяют для получения порошков оксидов, чистых металлов, сплавов [6, 7], состоящих из

частиц нанометрового размера, которые могут быть эффективны в катализе [8, 9]. Процесс горения может быть осуществлен в режиме объемного горения или самораспространяющегося горения. В режиме объемного горения объем реакционной смеси нагревают равномерно до температуры инициации экзотермической реакции, при которой температура реакционной смеси резко возрастает до максимального значения, затем смесь резко охлаждают до температуры окружающей среды. Режим самораспространяющегося горения характеризуется локальным нагревом минимального объема реакционной смеси, необходимым для начала реакции, который затем распространяется вдоль всего объема в форме волны горения. В таком режиме могут образовываться метастабильные фазы, которые могут изменяться при протекании каталитических реакций [10]. При проведении процесса в этом режиме в реакционную смесь можно вводить добавки, которые позволяют получать каталитиче-

ские системы, в том числе с частицами со структурой ядро–оболочка.

Цель работы — оценка возможности использования железосодержащих катализаторов, полученных методом золь-гель горения, в процессе гидрирования CO_2 .

Экспериментальная часть

Синтез сшитого сополимера акрилата натрия и акриламида (SAP) проводили следующим методом. На водяной бане со льдом в колбу с акриловой кислотой (99.8%, ООО «Акрил Салават») приливали 20%-ный раствор NaOH (ч.д.а., АО «ЭКОС-1») до pH 6.0–6.5, при этом температура раствора при добавлении NaOH составляла не выше 35°C. Затем к полученной смеси добавляли акриламид (98%, Shandong Ruihai Mishan Chemical Co. Ltd) в массовом соотношении 1:1 и N,N'-метиленабисакриламид (99%, ООО «Акрипол») в качестве сшивки (0.1% от массы мономеров). Реакционную массу тщательно перемешивали и вводили твердый $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (99%, Xiamen Sinchem Imp. & Exp. Co.) в количестве 0.05% от массы мономеров в качестве термоинициатора. Затем смесь нагревали до ~70°C, после чего начиналась реакция полимеризации и происходил разогрев до ~100°C. Полученную желеобразную смесь оставляли на воздухе в течение 12 ч, после чего размельчали и сушили при 100°C до постоянной массы.

Катализаторы Fe–OCN и Fe–OCN/SAP готовили следующим образом. К 0.3 М раствору $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%, ООО ТД «ХИММЕД») добавляли гексаметиленetetрамин (99%, ООО ТД «ХИММЕД») в качестве топлива-восстановителя до образования геля в мольном соотношении 1:2.5 и 1:5 соответственно для приготовления Fe–OCN и Fe–OCN/SAP. В процессе смешивания образуется комплекс, в процессе нагревания и разложения которого происходит восстановление до металлического железа [11]. Для синтеза Fe–OCN/SAP полученный гель смешивали с сополимером акрилата натрия и акриламида до образования однородной гелеобразной массы. Количество добавляемого сополимера соответствовало получению катализатора с концентрацией железа, равной 50 мас%. Полученные прекурсоры для синтеза Fe–OCN и Fe–OCN/SAP далее сушили на воздухе при 100°C до образования ксерогеля [11]. Ксерогель помещали в кварцевую трубку и направляли в заранее нагретую до температуры 600°C трубчатую печь, где между компонентами ксерогеля протекала экзотермическая реакция в атмосфере аргона (99.998%, ООО «Новые Технологии»). После окончания бурной стадии реакции (прекращение выделения

газовых продуктов) и последующей изотермической выдержки продуктов при температуре 600°C в течение 30 мин полученные катализаторы помещали в эксикатор, где их охлаждали под вакуумом.

Фазовый состав порошков изучали с помощью рентгеновской дифракции (РФА). РФА проводили при комнатной температуре с использованием дифрактометра Дифрей-401к (ЗАО «Научные приборы»), работающего при 25 кВ и 40 мА, источник излучения CrK_α с геометрией фокусировки Брэгга–Брентано.

Морфологию образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JEOL JSM 7600F (JEOL Ltd), оснащенный приставкой для локального элементного анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Электронные микрофотографии катализаторов получали методом просвечивающей электронной микроскопии при ускоряющем напряжении 200 кВ на приборе JEM 2100 (JEOL Ltd), оснащенный приставкой для локального элементного анализа методом ЭДС.

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) регистрировали на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical) с использованием источника монохроматического излучения $\text{AlK}^*(h^* = 1486.6 \text{ эВ}, 150 \text{ Вт})$. Энергия пропускания анализатора составляла 160 эВ в случае обзорных спектров и 40 эВ в случае получения спектров высокого разрешения. Спектры калибровали по энергии связи низкоэнергетической компоненты спектра C1s -электронов, которую принимали равной 284.5 эВ. Спектры высокого разрешения были разложены на компоненты с использованием программного обеспечения CasaXPS.

Исследование намагниченности проводили на вибрационном магнитометре.* Образец помещали в проточный микрореактор и нагревали до 600°C в потоке смеси 5% H_2 + 95% Ar (техническая газовая смесь, ООО «ПГС-сервис») со скоростью 10 град·мин⁻¹, при этом непрерывно с частотой 1 Гц регистрировали изменение намагниченности в поле 3 кЭ.

Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ- H_2) проводили на приборе УСГА-101 (ООО «Унисит»), пропуская через кварцевый реактор с образцом смесь 5% H_2 + 95% Ar со скоростью 30 мл·мин⁻¹ (техническая газовая смесь,

* Чернавский П. А., Панкина Г. В., Лунин В. В. Методические разработки к практическим работам по спецкурсу «Методы магнитометрии в гетерогенном катализе». М.: Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 2017. С. 4–5.

ООО «ПГС-сервис»). Перед анализом образец предварительно выдерживали при 300°C в течение 60 мин в атмосфере Ar (99.99%, ООО «ПГС-сервис»), затем охлаждали до 30°C. Анализ проводили при нагревании от 30 до 600°C со скоростью 10 град·мин⁻¹. Изменение состава газовой смеси во время анализа фиксировали с помощью детектора по теплопроводности (температура 60°C).

ИК-спектры диффузного отражения регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Equinox 55/S (Bruker). В качестве молекулы-зонда использовали CO₂. Предварительно образец подвергали термовакuumной обработке при 400°C на воздухе в течение 20 мин, а затем в вакууме не выше 5·10⁻⁵ Торр в течение 3 ч. Адсорбцию CO₂ осуществляли в вакуумно-адсорбционной установке при комнатной температуре. Равновесное давление CO₂ над поверхностью образцов контролировали с точностью ±3 Торр. Интенсивность полосы поглощения обсчитывали с применением теории Кубелки–Мунка.

Катализаторы тестировали в реакции гидрирования CO₂ при давлении 30 атм в диапазоне температур 280–360°C в установке, оснащенной реактором из нержавеющей стали диаметром 4 мм с неподвижным слоем катализатора. Загрузка катализатора составляла 500 мг. Катализатор смешивали с кварцем, полученным дроблением кварцевых трубок (ООО «Доминик»), фракции 0.25–0.5 мм в массовом соотношении 1:3. Перед проведением каталитических испытаний образцы активировали в токе H₂ 30 мл·мин⁻¹ (99.99%, АО «Московский газоперерабатывающий завод») при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹ до температуры 400°C и выдерживали 8 ч при этой температуре. Соотношение H₂:CO₂ составляло 3:1. Расход CO₂ (99.99%, АО «Московский газоперерабатывающий завод») составлял 8 мл·мин⁻¹, расход H₂ — 24 мл·мин⁻¹. Продукты реакции анализировали в режиме онлайн-отбора проб на хроматографе Кристалл 5000 (ЗАО СКБ «Хроматэк»), оснащенный тремя детекторами по теплопроводности для определения газов и пламенно-ионизационным детектором для определения углеводородов, колонками M NaX 80/100 2 м, 2 мм, HayeSep R 80/100 1 м, 2 мм, HayeSep Q 80/100 1 м, 2 мм (все три — ЗАО СКБ «Хроматэк») и MXT-Alumina BOND/MAPD 30 м, 0.53 мм (Restek).

Конверсию CO₂ и селективность образования продуктов, без учета образующейся воды, рассчитывали по формулам (1), (2) соответственно.

$$K_{\text{CO}_2} = 100\% \frac{(G_{\text{нач}} X_{\text{CO}_2}^0 - G_{\text{кон}} X_{\text{CO}_2})}{G_{\text{нач}} X_{\text{CO}_2}^0}, \quad (1)$$

$$S_i = \frac{Y_i}{\sum Y_i}, \quad (2)$$

где $G_{\text{нач}}$ — поток смеси (л·ч⁻¹) до входа в реактор, $G_{\text{кон}}$ — поток смеси (л·ч⁻¹) после реактора, $X_{\text{CO}_2}^0$ — доля CO₂ в потоке до проведения процесса, X_{CO_2} — доля CO₂ в потоке после проведения процесса, Y_i — доля i -того продукта реакции в конечном потоке после проведения процесса.

Обсуждение результатов

В настоящей работе предложено в процессе синтеза катализатора Fe–OCN/SAP методом золь-гель горения добавить полимер. Добавка полимера может позволить получить железосодержащие наночастицы, частично инкапсулированные в углеродную матрицу, при этом он служит дополнительным источником углерода и азота для получения карбидов и нитрида железа. Предположительно, введение полимера может приводить к образованию носителя с нанесенными частицами активного компонента, т. е. получению нанесенного катализатора в одну стадию. В качестве полимера выбран сополимер акрилата натрия и акриламида, отличающийся высокой степенью водопоглощения и солепоглощения по сравнению с полимером, полученным из акрилата натрия, что позволяет получить гель и ксерогель с оптимальным распределением железосодержащих частиц по объему. Кроме того, в составе полимера присутствует натрий, который в конечном составе катализатора играет роль промотора активной фазы [12].

На дифрактограмме катализатора Fe–OCN присутствуют рефлексы, соответствующие фазам Fe, цемента Fe₃C и оксидов железа FeO и Fe₃O₄ (рис. 1). По расчетам, выполненным методом Ритвельда, определен количественный состав железосодержащих фаз катализатора Fe–OCN: 41.8% Fe, 32.2% Fe₃C, 6.9% Fe₃O₄ и 19.0% FeO. В составе Fe–OCN/SAP присутствуют фазы метастабильного нитрида Fe₃N, оксидов Fe₃O₄ и FeO, χ -карбида Fe₅C₂, ϵ -карбида Fe₂C и цемента Fe₃C. Ввиду существенной погрешности из-за большего количества пересекающихся рефлексов, относящихся к фазам карбидов железа и характеризующихся схожими структурными параметрами, количественный фазовый расчет для Fe–OCN/SAP не представлен. Одной из особенностей фазообразования, протекающего в таких условиях синтеза, является наличие не окисленного в процессе синтеза углерода, который во время изотермической выдержки участвует в процессах восстановления и частичной карбидизации железа. В результате процесса образу-

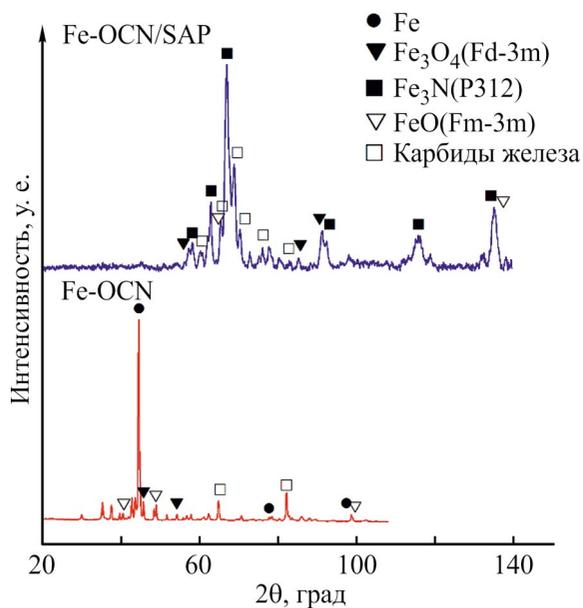


Рис. 1. Дифрактограммы катализаторов Fe-OCN и Fe-OCN/SAP; SAP — сополимер акрилата натрия и акриламида.

ются Fe_5C_2 и Fe_2C , являющиеся активными фазами в реакции гидрирования CO_2 в длинноцепочечные олефины [4, 5].

Структура частиц полученных катализаторов (рис. 2, а–в) напоминает пористый каркас, похожий на губки, что характерно для материалов, полученных методом золь-гель горения [11]. В образце Fe-OCN/SAP железосодержащие наночастицы покрыты углеродной оболочкой из нескольких графеновых слоев (рис. 2, д–е) и распределены равномерно по углеродной матрице (рис. 2, з).

Согласно результатам анализов, проведенных методами СЭМ–ЭДС и РФЭС, в катализаторе Fe-OCN железа на поверхности больше, чем в Fe-OCN/SAP, а углерода меньше (табл. 1). По-видимому, в катализаторе Fe-OCN/SAP железосодержащие частицы закрыты углеродом или могут находиться в объеме углеродной матрицы катализатора. Различия в значениях содержания железа, рассчитанных с использованием методов РФЭС и СЭМ–ЭДС, можно объяснить меньшей глубиной анализа (толщиной слоя) материала, подвергнутого анализу методом РФЭС (до 5 нм), по сравнению глубиной анализа методом СЭМ–ЭДС (до 5 мкм), а также присутствием плотной

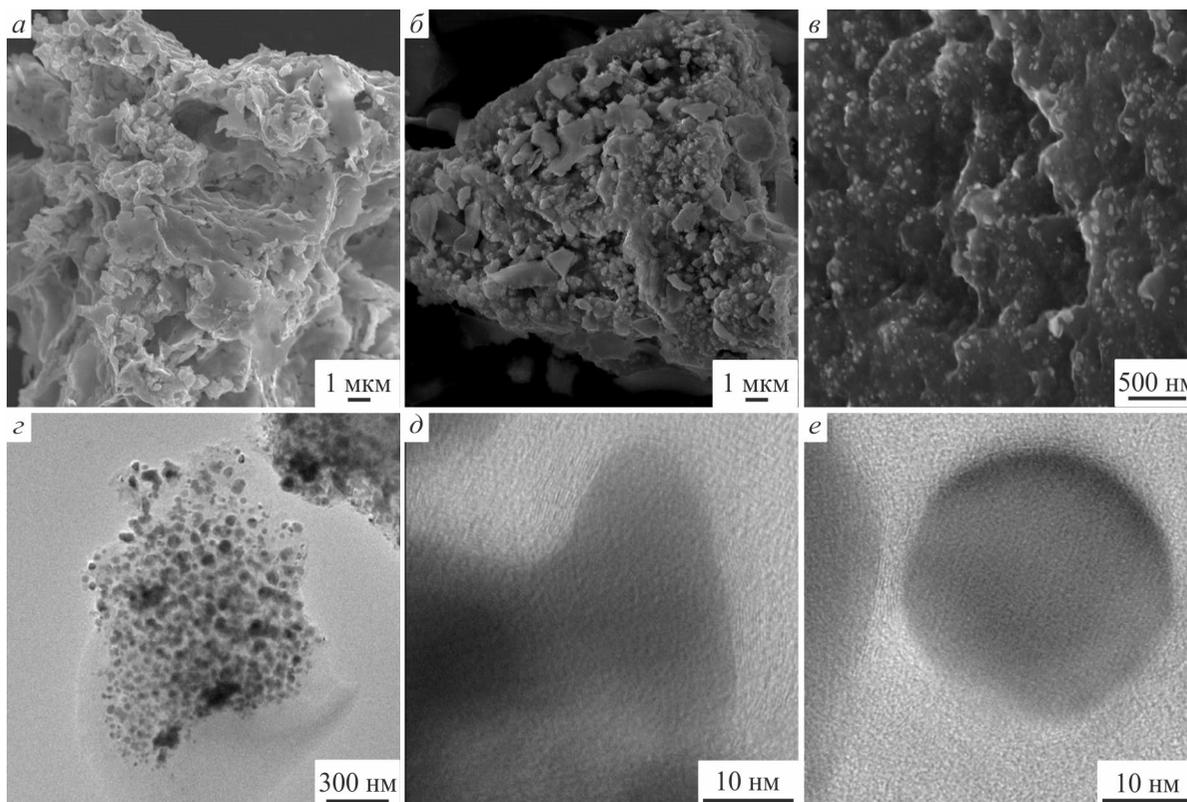


Рис. 2. Изображения катализаторов, полученные методами: сканирующей электронной микроскопии Fe-OCN (а), Fe-OCN/SAP (б, в); просвечивающей электронной микроскопии Fe-OCN/SAP (з–е); SAP — сополимер акрилата натрия и акриламида.

Таблица 1
Состав железосодержащих катализаторов

Катализатор	Метод исследования	Содержание элементов, ат%				
		C	N	O	Fe	Na
Fe–OCN	Сканирующая электронная микроскопия–энергодисперсионная спектроскопия	37.5	Не обнаружено	8.7	53.8	Не обнаружено
	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	30.7	44.1	2.3	22.9	Не обнаружено
Fe–OCN/SAP	Сканирующая электронная микроскопия–энергодисперсионная спектроскопия	57.6	17.8	10.2	10.0	4.4
	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	64.3	18.1	10.4	1.0	6.2

Примечание. SAP — сополимер акрилата натрия и акриламида.

углеродной оболочки (до 5 нм) вокруг железосодержащих частиц в составе катализатора Fe–OCN/SAP и нахождением их в объеме углеродной матрицы. Оценка содержания с использованием метода РФЭС показывает поверхностный состав катализаторов, а с использованием метода СЭМ–ЭДС — объемный состав. По-видимому, азот в образце Fe–OCN присутствует только на поверхности, что согласуется с отсутствием Fe₃N среди железосодержащих фаз по результатам РФА. Кроме того, в составе Fe–OCN/SAP присутствует натрий, который может быть промотором.

В спектрах Fe2*p*-электронов катализаторов Fe–OCN и Fe–OCN/SAP (рис. 3) регистрируется дублет линий с максимумами при 711.0 и 724.5 эВ, что соот-

ветствует Fe₃O₄. В спектре Fe–OCN/SAP присутствует небольшое плечо в области 707.5 эВ. В литературе есть упоминания, что линии с максимумами при 707.5–709.6 эВ могут соответствовать Fe₃N [13–15]. Таким образом, по данным РФА и РФЭС можно заключить, что в составе катализатора Fe–OCN/SAP присутствует Fe₃N. Железо в обоих катализаторах присутствует преимущественно в степени окисления +3, что подтверждает разложение спектров Fe2*p*-электронов, выполненное в соответствии с методикой [16], на синтетические компоненты, соответствующие атомам железа в степенях окисления 0, +2 и +3.

Так как железо и его соединения проявляют свойства ферромагнетиков, то качественную и ко-

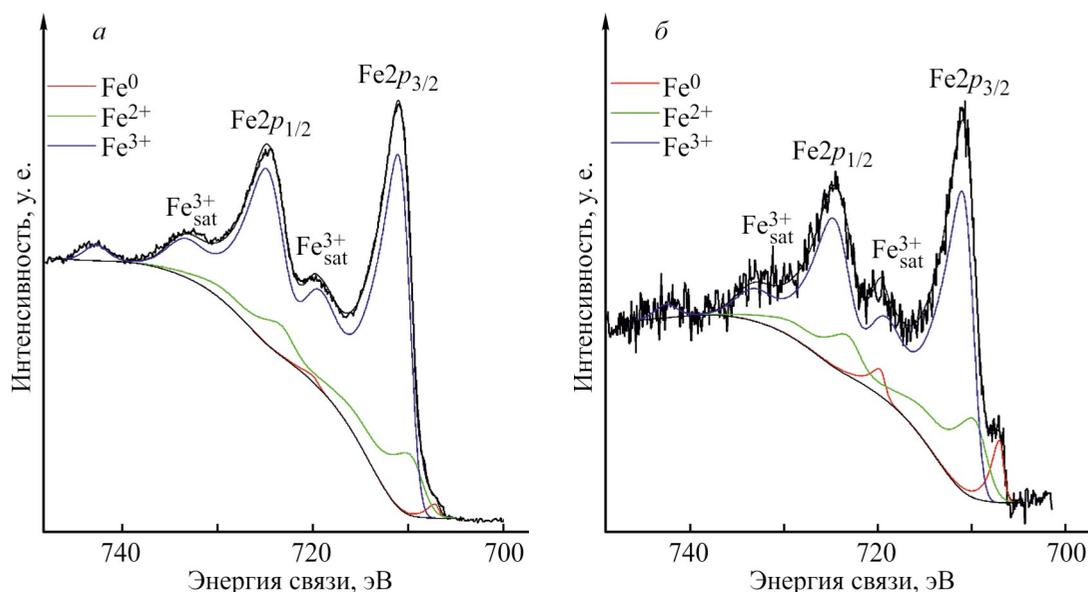


Рис. 3. Спектры Fe2*p*-электронов катализаторов: *a* — Fe–OCN, *б* — Fe–OCN/SAP; SAP — сополимер акрилата натрия и акриламида.

личественную характеристику железосодержащих фаз можно выполнить методом магнитометрии. Температура Кюри для соединений железа составляет ($^{\circ}\text{C}$): 210 для цементита Fe_3C , 250 для χ -карбида Fe_5C_2 , 300 для нитрида Fe_3N , 380 для ε -карбида Fe_2C , 570 для оксида Fe_3O_4 и 770 для Fe [17].* Отметим, что намагниченность насыщения при 25°C падает в ряду Fe ($218 \text{ эм}\cdot\text{г}^{-1}$) > Fe_2C ($160 \text{ эм}\cdot\text{г}^{-1}$) > Fe_3C ($147 \text{ эм}\cdot\text{г}^{-1}$) > Fe_5C_2 ($142 \text{ эм}\cdot\text{г}^{-1}$) > Fe_3N ($135 \text{ эм}\cdot\text{г}^{-1}$) > Fe_3O_4 ($90 \text{ эм}\cdot\text{г}^{-1}$). Таким образом, перегибы на кривой намагниченности образца Fe-OCN/SAP кроме естественного снижения намагниченности при повышении температуры могут быть связаны с переходом ферромагнетик \rightarrow парамагнетик при температуре Кюри или восстановлением/разложением Fe_3N до Fe .

Перегибы кривой зависимости намагниченности от температуры наблюдаются при температурах 180, 230 и 390°C в процессе нагревания (рис. 4). Температуры 230 и 380°C соответствуют температурам Кюри карбидов железа (210°C для цементита Fe_3C , 250°C для χ -карбида Fe_5C_2 и 380°C для ε -карбида Fe_2C). При этом перегиб, соответствующий температуре Кюри Fe_3N при 300°C , отсутствует или незаметен на фоне других изменений в многокомпонентной системе. Перегиб при 180°C на кривой зависимости намагниченности при нагревании и охлаждении не может быть объяснен разложением или восстановлением Fe_3N , так как намагниченность, во-первых, увеличилась бы в некотором температурном диапазоне, пока происходит процесс разложения или восстановления Fe_3N , а, во-вторых, этот перегиб бы не фиксировали в процессе охлаждения. Остаточная намагниченность обусловлена присутствием Fe или Fe_3O_4 в образце Fe-OCN/SAP .

Для изучения способности к восстановлению железосодержащих частиц в составе Fe-OCN/SAP проведены эксперименты по ТПВ- H_2 . В процессе ТПВ- H_2 происходят реакции восстановления оксидов железа в виде цепочки $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$, что может соответствовать трем пикам восстановления, регистрируемым на профиле ТПВ- H_2 .

На профиле ТПВ- H_2 образца Fe-OCN/SAP (рис. 5) присутствуют два пика восстановления с максимумами при 445 и 530°C , что может соответствовать переходам $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$ и $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ соответственно.

* Чернавский П. А., Панкина Г. В., Лунин В. В. Методические разработки к практическим работам по спецкурсу «Методы магнитометрии в гетерогенном катализе». М.: Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 2017. С. 5.

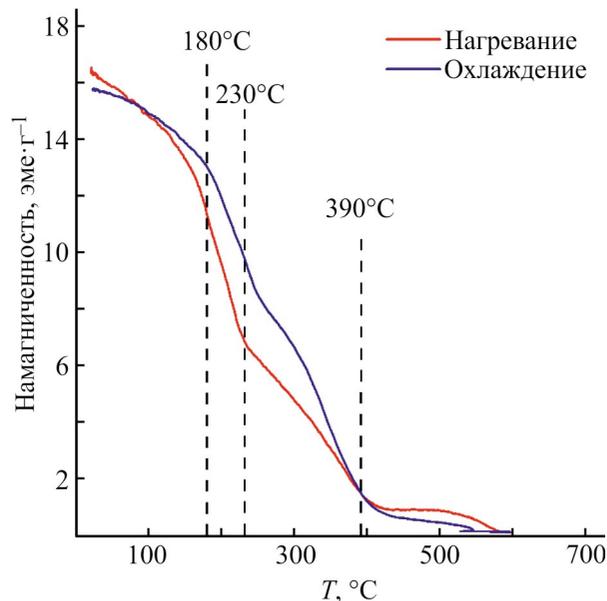


Рис. 4. Зависимость намагниченности катализатора Fe-OCN/SAP от температуры; SAP — сополимер акрилата натрия и акриламида.

Кроме того, в составе Fe-OCN/SAP присутствует Fe_3N , который, вероятно, тоже может восстанавливаться при температурах, меньших его температуры разложения 450°C . Пик, относящийся к процессу восстановления Fe_3N , на профиле ТПВ- H_2 образца Fe-OCN/SAP не заметен или входит в состав широкого пика с максимумом при 445°C . Предположительно, с карбидами железа в восстановительных условиях

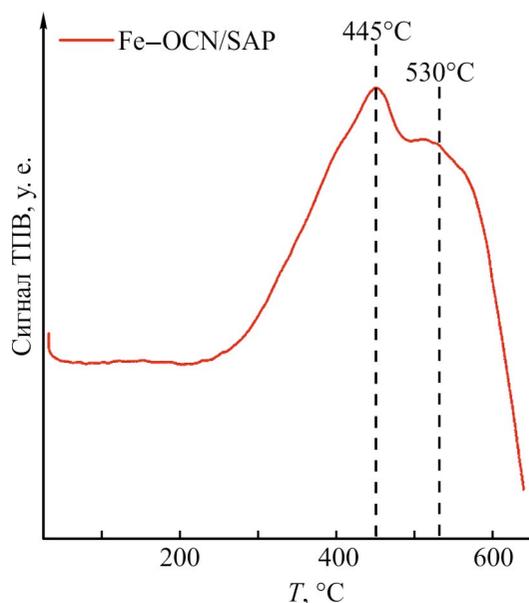


Рис. 5. Профиль температурно-программированного восстановления водородом катализатора Fe-OCN/SAP ; SAP — сополимер акрилата натрия и акриламида.

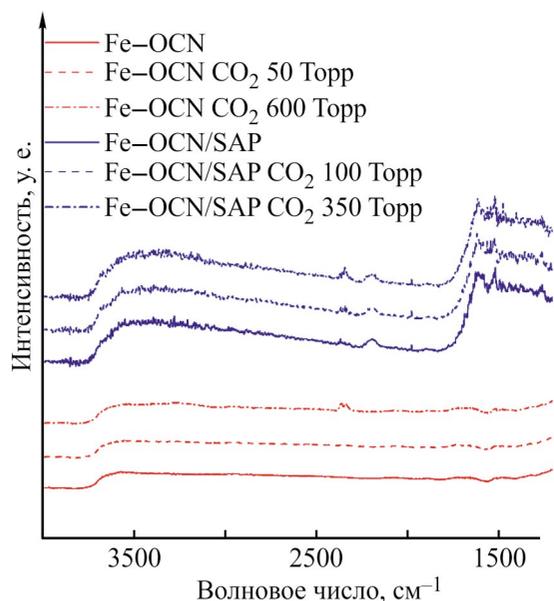


Рис. 6. ИК-спектры катализаторов Fe-OCN и Fe-OCN/SAP; SAP — сополимер акрилата натрия и акриламида; CO₂ *N* Torr — давление CO₂ над поверхностью катализаторов, где *N* — значение давления (если давление не указано, то вакуум).

ничего не происходит, поэтому дополнительных пиков на профиле ТПВ-Н₂ не наблюдается.

На всех кривых (рис. 6) зарегистрированы полосы поглощения в областях 3500–2500 см⁻¹, характерные для колебаний связей —COOH, —OH или карбонатов. В спектрах катализатора Fe-OCN/SAP выявлены полосы в области 2200 см⁻¹, которые относятся к связям C≡C или C≡N, полоса в области 2000 см⁻¹ и полосы в области 1600–1000 см⁻¹, соответствующие колебаниям различных связей C—C. При увеличении давления CO₂ над поверхностью катализато-

ров увеличивается интенсивность и площадь пика при 2350 см⁻¹, что может свидетельствовать о присутствии в катализаторах Fe-OCN и Fe-OCN/SAP активных частиц, способных адсорбировать CO₂ и участвовать в его гидрировании [18].

В каталитических экспериментах в присутствии Fe-OCN и Fe-OCN/SAP образование метанола и других спиртов не обнаружено (табл. 2). Основным продуктом процесса гидрирования CO₂ является CO (50% в присутствии Fe-OCN и 40% в присутствии Fe-OCN/SAP при температуре 360°C). При повышении температуры от 280 до 360°C конверсия CO₂ возрастает от 5 до 14% в присутствии Fe-OCN и от 8 до 23% в присутствии Fe-OCN/SAP. Таким образом, катализатор Fe-OCN/SAP более активен по сравнению с Fe-OCN в процессе гидрирования CO₂. Однако в присутствии Fe-OCN доля метана среди углеводородов в диапазоне температур 280–360°C ниже по сравнению с Fe-OCN/SAP, при этом доля ключевых продуктов — алкенов выше. Таким образом, катализатор Fe-OCN оказался более селективным по отношению к алкенам по сравнению с Fe-OCN/SAP. Такое различие в селективности можно объяснить различием в составе активных компонентов в катализаторах. В катализаторе Fe-OCN/SAP частицы покрыты плотным слоем углерода и присутствует высокая доля Fe₃N. В катализаторе Fe-OCN степень покрытия частиц углеродом меньше, при этом фазовый состав представлен железом Fe и цементитом Fe₃C. По-видимому, на поверхности частиц, покрытых углеродом, достаточно активно протекает восстановление CO₂ до CO по механизму обратной реакции водяного газа, но при этом хуже протекает образование —CH₂— и дальнейший рост цепи по механизму процесса Фишера-Тропша.

Таблица 2

Каталитические характеристики гидрирования CO₂ в присутствии железосодержащих катализаторов

Катализатор	<i>T</i> , °C	Конверсия CO ₂ , %	Селективность, %		Распределение по углеводородам, %						Олефины/Парафины			
			CO	HC	C1	C2	C3	C4	C5	C6+	C2=/C2	C3=/C3	C4=/C4	C5=/C5
Fe-OCN	280	4.9	77.0	23.0	42.0	18.3	16.1	12.3	7.4	3.9	0.6	2.0	3.2	10.5
	320	11.2	48.2	51.8	34.6	18.9	19.0	13.1	10.5	3.9	2.4	6.4	6.8	13.0
	360	13.6	49.1	50.9	43.6	16.9	16.5	11.0	9.1	2.9	2.6	7.2	7.9	10.8
Fe-OCN/SAP	280	8.1	55.8	44.2	95.5	2.8	0.6	0.9	0.1	0.1	0.01	0.06	0.6	23.5
	320	14.9	60.1	39.9	79.8	12.9	2.4	3.7	0.8	0.4	0.1	0.3	0.9	9.8
	360	22.7	40.5	59.5	76.8	14.5	2.8	4.1	1.3	0.5	0.2	0.6	1.3	6.7

Примечание. SAP — сополимер акрилата натрия и акриламида.

Выводы

Метод золь-гель горения может быть применен для создания катализаторов Fe–OCN и Fe–OCN/SAP, при этом добавка сополимера приводит к преимущественному образованию фаз карбидов и нитрида железа помимо оксидов железа и металлического железа, получению новых активных центров и частиц структуры ядро–оболочка, которые могут быть активны в реакции гидрирования CO₂. Оптимизация условий синтеза подобных систем с целью получения нанесенных катализаторов, эффективных в гидрировании CO₂, в одну стадию является дальнейшим развитием темы этого исследования.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития МГУ. Авторы выражают благодарность сотрудникам химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова к.ф.-м.н. К. И. Маслакову, д.х.н. П. А. Чернавскому и к.х.н. А. Н. Харланову за помощь в проведении исследований методами РФЭС, магнитометрии и ИК-спектроскопии.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 20-79-10257.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

С. В. Клоков провел анализ методом ТПВ-H₂; С. И. Росляков синтезировал катализаторы и провел анализ методом РФА; А. Л. Кустов провел каталитические эксперименты; Д. О. Московских и С. В. Савилов предложили концепцию исследования.

Информация об авторах

Клоков Сергей Вадимович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9913-8496>

Росляков Сергей Игоревич, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2898-1117>

Кустов Александр Леонидович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0869-8784>

Московских Дмитрий Олегович, к.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5168-4885>

Савилов Сергей Вячеславович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5827-3912>

Список литературы

- [1] Свидерский С. А., Дементьева О. С., Иванцов М. И., Грабчак А. А., Куликова М. В., Максимов А. Л. Реакция гидрирования CO₂ на катализаторах на основе биоугля // Нефтехимия. 2023. Т. 63. № 2. С. 239–249. <https://doi.org/10.31857/S0028242123020089> [Svidersky S. A., Dement'eva O. S., Ivantsov M. I., Grabchak A. A., Kulikova M. V., Maximov A. L. Hydrogenation of CO₂ over biochar-supported catalysts // Petrol. Chem. 2023. V. 63. N 4. P. 443–452. <https://doi.org/10.1134/S0965544123030234>].
- [2] Макарян И. А., Седов И. В., Савченко В. И. Каталитическое гидрирование CO₂ как способ получения ценных химических продуктов // Катализ в пром-сти. 2023. Т. 23. № 4. С. 6–32. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2023-4-6-32> [Makaryan I. A., Sedov I. V., Savchenko V. I. Catalytic hydrogenation of carbon dioxide as a method to produce valuable chemicals // Catal. Ind. 2024. V. 16. P. 14–38. <https://doi.org/10.1134/S2070050424010045>].
- [3] Chen W., Jian-li Z., Xin-hua G., Tian-sheng Z. Research progress on iron-based catalysts for CO₂ hydrogenation to long-chain linear α -olefins // J. Fuel Chem. Technol. 2023. V. 51. P. 67–84. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(22\)60058-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(22)60058-6)
- [4] Hong S. Y., Chun D. H., Yang J.-H., Jung H., Lee H.-T., Hong S., Jang S., Lim J. T., Kim C. S., Park J. C. A new synthesis of carbon encapsulated Fe₅C₂ nanoparticles for high-temperature Fischer–Tropsch synthesis // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 16616–16620. <https://doi.org/10.1039/C5NR04546K>
- [5] Liu Y., Liu X., Yang Z., Li H., Ding X., Xu M., Li X., Tu W.-F., Zhu M., Han Y.-F. Unravelling the metal-support interactions in χ -Fe₅C₂/MgO catalysts for olefin synthesis directly from syngas // Catal. Sci. Technol. 2022. V. 12. P. 762–772. <https://doi.org/10.1039/D1CY02022F>
- [6] Deganello F., Tyagi A. K. Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials // Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 2018. V. 64 (2). P. 23–61. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2018.03.001>
- [7] Roslyakov S., Yermekova Z., Trusov G., Khort A., Evdokimenko N., Bindiug D., Karpenkov D., Zhukovskiy M., Degtyarenko A., Mukasyan A. One-step solution combustion synthesis of nanostructured transition metal antiperovskite nitride and alloy // Nano-Struct. Nano-Objects. 2021. V. 28. ID 100796. <https://doi.org/10.1016/j.nanos.2021.100796>

- [8] Shi L., Tao K., Yang R., Meng F., Xing C., Tsubaki N. Study on the preparation of Cu/ZnO catalyst by sol-gel auto-combustion method and its application for low-temperature methanol synthesis // *Appl. Catal., A*. 2011. V. 401. N 1–2. P. 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.04.043>
- [9] Mahmoud H. R., El-Molla S. A., Ibrahim M. M. Biodiesel production via stearic acid esterification over mesoporous ZrO₂/SiO₂ catalysts synthesized by surfactant-assisted sol-gel auto-combustion route // *Renew. Energy*. 2020. V. 41. N 6. P. 3870–3876. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.06.005>
- [10] Varma A., Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Manukyan K. V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials // *Chem. Rev*. 2016. V. 116. N 23. P. 14493–14586. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
- [11] Mukasyan A. S., Roslyakov S., Pauls J. M., Gallington L. C., Orlova T., Liu X., Dobrowolska M., Furdyna J. K., Manukyan K. V. Nanoscale metastable ϵ -Fe₃N ferromagnetic materials by self-sustained reactions // *Inorg. Chem*. 2019. V. 58. N 9. P. 5583–5592. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03553>
- [12] Wei C., Tu W., Jia L., Liu Y., Lian H., Wang P., Zhang Z. The evolutions of carbon and iron species modified by Na and their tuning effect on the hydrogenation of CO₂ to olefins // *Appl. Surf. Sci*. 2020. V. 525. ID 146622. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146622>
- [13] Li T., Li M., Zhang M., Li X., Liu K., Zhang M., Liu X., Sun D., Xu L., Zhang Y., Tang Y. Immobilization of Fe₃N nanoparticles within N-doped carbon nanosheet frameworks as a high-efficiency electrocatalyst for oxygen reduction reaction in Zn-air batteries // *Carbon*. 2019. V. 153. P. 364–371. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.07.044>
- [14] Zhao Y., Liu D., Tian Y., Zhai Y., Tian C., Li S., Xing T., Li Z., Dai P. Fe₃N nanoparticle-encapsulated N-doped carbon nanotubes on biomass-derived carbon cloth as self-standing electrocatalyst for oxygen reduction reaction // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. N 17. ID 2439. <https://doi.org/10.3390/nano13172439>
- [15] Zhao N., Lei X., Ye Z., Yang X., Shi Z., Yang H. Structure and magnetic properties of (Fe_{1-x}Nd_x)₃N nanoparticles // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*. 2018. V. 29. P. 13852–13857. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9516-z>
- [16] Lokteva E. S., Shishova V. V., Maslakov K. I., Golubina E. V., Kharlanov A. N., Rodin I. A., Vokuev M. F., Filimonov D. S., Tolkachev N. N. Bimetallic PdFe catalysts in hydrodechlorination of diclofenac: Influence of support nature, metal deposition sequence and reduction condition // *Appl. Surf. Sci*. 2023. V. 613. ID 156022. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.156022>
- [17] Yu Z. Q., Zhang J. R., Du Y. W. Magnetic properties and preparation of Fe₃N compound // *J. Magn. Magn. Mater*. 1996. V. 159. P. L8–L10.
- [18] Evdokimenko N., Yermekova Z., Roslyakov S., Tkachenko O., Kapustin G., Bindiug D., Kustov A., Mukasyan A. S. Sponge-like CoNi catalysts synthesized by combustion of reactive solutions: Stability and performance for CO₂ hydrogenation // *Materials*. 2022. V. 15. N 15. P. 5129–5144. <https://doi.org/10.3390/ma15155129>
-