

# Использование $\text{CO}_2$ для синтеза полимерных и нефтехимических продуктов

Чуканова О.М., Шеверденкина О.Г., Баженова Т.А., Манакин Ю.В., Якушев И.А.,  
Корнев А.Б., Капашаров А.Т., Черняк А.В., Седов Игорь Владимирович

Использование диоксида углерода в органическом синтезе представляет большой интерес для современной химии, так как позволяет уменьшить зависимость химической промышленности от нефтяного сырья. Реакция  $\text{CO}_2$  с эпоксидами, протекающая в присутствии катализаторов, дает возможность получать алифатические поликарбонаты, содержащие в полимерной цепи одинаковое количество молекул эпоксида и диоксида углерода. Природа эпоксида оказывает влияние на физико-химические или механические свойства полимерного продукта. Так, сополимер  $\text{CO}_2$  с пропиленоксидом имеет довольно низкую температуру стеклования ( $25\text{--}45^\circ\text{C}$ ), что не позволяет применять этот материал как конструкционный пластик. Один из подходов, позволяющих в широких пределах изменять свойства алифатических поликарбонатов, заключается в проведении реакции  $\text{CO}_2$  одновременно с двумя разными эпоксидами (терполимеризация). Используя смеси эпоксидов различного состава, можно получать сополимеры как с низкой температурой стеклования (менее  $0^\circ\text{C}$ ), так и с высокой (более  $150^\circ\text{C}$ ), регулируя одновременно их физико-механические свойства.

В присутствии двухкомпонентной каталитической системы salenCoDNP/PPNC1 в мягких условиях реакции ( $45^\circ\text{C}$ , 0.6 МПа) процесс терполимеризации  $\text{CO}_2/\text{PO}/\text{HO}$  протекает длительное время с постоянной скоростью при различном составе эпоксидов в реакционной среде. Повышение содержания HO в смеси сопровождается снижением скорости процесса и постепенным увеличением содержания звеньев  $-(\text{CO}_2-\text{HO})-$  в терполимере. Анализ констант сополимеризации при внедрении эпоксидов в полимерную цепь в различной последовательности показал, что небольшое увеличение длины углеводородной цепи в эпоксидах приводит к довольно значительному падению скорости внедрения эпоксида в терполимер. Синтезированные тройные сополимеры  $\text{CO}_2/\text{PO}/\text{HO}$  характеризуются низкой температурой стеклования, которая снижается от  $26.3$  до  $-0.9^\circ\text{C}$  с возрастанием относительного мольного содержания звеньев  $-(\text{CO}_2-\text{HO})-$  в терполимере от  $0.16$  до  $0.59$ .

Ещё одним продуктом, который может быть получен по реакции  $\text{CO}_2$  с эпоксидами являются циклические карбонаты, которые представляют интерес как в качестве самостоятельных товарных продуктов (растворителей, компонентов электролитов), так и в качестве полупродуктов при синтезе полимеров других типов. В последние 10 лет интенсивно изучаются пути синтеза полигидроксиуретанов из циклических карбонатов и аминов. Комплексы хрома, кобальта, алюминия, цинка, и др. металлов применяют в качестве катализаторов в реакции  $\text{CO}_2$  с эпоксидами. Наиболее широко используются комплексы с тетрадентантными лигандами саленового ( $\text{N}_2\text{O}_2$ ) типа, например, с лигандом  $(1\text{R},2\text{R})\text{-N,N}'\text{-бис}(3,5\text{-дигидроциклогексан-1,2-диаминоциклогексан}$ ). Возможность применения комплексов металлов с пентадентантными ( $\text{N}_3\text{O}_2$ ) лигандами в реакции  $\text{CO}_2$  с эпоксидами до настоящего времени не исследовалась.

Нами исследована реакция  $\text{CO}_2$  с пропиленоксидом в присутствии нового пентадентантного ( $\text{N}_3\text{O}_2$ ) комплекса хрома. Скорость процесса в единицах TOF,  $\text{ч}^{-1}$  достигает  $1439$  при температуре  $85^\circ\text{C}$ , давлении  $0.7$  МПа. Эффективная энергия активации составляет  $101.2 \pm 7.1$  кДж / моль. Это значение выше, чем энергия активации того же процесса, протекающего в присутствии известного саленового комплекса хрома.

В широком диапазоне концентраций  $(3 - 9) \times 10^{-3}$  моль/л скорость процесса в единицах TOF, ч<sup>-1</sup> не изменяется. Сохранение первого порядка по концентрации катализатора свидетельствует о моноцентровом механизме активации реакции, в отличие от известного саленового комплекса, когда был отмечен би-центровый механизм активации процесса. В присутствии сокатализатора PPNCI реакция протекает селективно в сторону образования циклического карбоната при соотношении [PPNCI] / [L1CrCl<sub>2</sub>], равном 2 и выше.

Значительное влияние на активность нового пентадентантного комплекса оказывает природа заместителей в лиганде. Показано, что наиболее эффективен комплекс с трет-бутильным заместителем при фенильных кольцах лиганда. Таким образом, изменяя природу заместителей и их количество, можно формировать новые активные катализитические системы. Изучение кинетики поглощения CO<sub>2</sub> в ходе реакции позволило выявить оптимальные условия синтеза циклических бис-карбонатов, полная конверсия диэпоксидов была получена за 8 ч проведения процесса. Скорость реакции на начальном участке процесса определяется строением диэпоксида, она выше при использовании BADE.

Реакция синтезированных циклических бис-карбонатов с диаминами в присутствии той же катализитической системы приводит к формированию полигидроксиуретанов в мягких условиях, при комнатной температуре за 4 ч. Полноту превращения циклических бис-карбонатов контролировали по ИК-спектрам продуктов. В образцах синтезированных полигидроксиуретанов наблюдалась полоса поглощения C = O групп в полимерной цепи в области 1700 см<sup>-1</sup>. ЯМР-спектры PHU подтверждают предполагаемое строение продуктов и свидетельствуют о наличии в полимере первичных и вторичных OH-групп, соотношение которых варьируется при изменении строения эпоксида.

Проведен синтез полигидроксиуретанов с использованием ряда аминов с целью определения влияния строения эпоксидов или аминов на свойства PHU. Молекулярная масса PHU растет с увеличением длины углеводородной цепи в диаминах. Термические характеристики полигидроксиуретанов определяются в основном строением диэпоксида. При применении BDE получены образцы с низкой температурой стеклования, с диэпоксидом BADE были синтезированы термостойкие PHU с температурами стеклования в диапазоне 53-57°C, начало термораспада наблюдалось при температурах 206 – 310°C. Использование триамина TAEA позволяет синтезировать сшитые PHU, характеризующиеся наибольшей термостойкостью. Количество сшивок в полимерной структуре и термические характеристики образцов регулируются путем изменения состава применяемых аминов.