

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ИМ. И.Я. ПОСТОВСКОГО
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОС УРО РАН)

На правах рукописи

ГАБОВ Иван Сергеевич

**СИНТЕЗ КОМПОНЕНТОВ АДГЕЗИВНЫХ И КОНСТРУКЦИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСИРАНА**

2.6.10. Технология органических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2026

Работа выполнена в лаборатории органических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук.

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент,
ПЕСТОВ Александр Викторович

Рецензенты:

кандидат технических наук, Химико-технологический институт УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
АРТЕМЬЕВ Григорий Андреевич

кандидат технических наук, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
БАКЛЫКОВ Артём Васильевич

доктор технических наук, Уральский государственный лесотехнический университет, профессор,
БУРЫНДИН Виктор Гаврилович

Итоговая аттестация состоится «___» _____ 2026 г. в _____ часов на заседании ученого совета ИОС УРО РАН по адресу: 620066, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 22/20, ауд. 423 (конференц-зал ИОС).

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В бурно меняющихся условиях жизни человека растёт потребность в новых материалах, обладающих заданными свойствами. Исторически в качестве сырьевого источника первых органических материалов использовались вещества животного и растительного происхождения, что значительно ограничивало их развитие и масштабное производство. Однако интенсивное развитие органической химии и материаловедения в XX в. обеспечило фундаментальные и практические возможности создания широкого спектра искусственных и синтетических материалов, отвечающих современным потребностям их использования, в том числе в узкоспециализированных условиях.

Органические материалы на основе производных оксирана прочно вошли в производственную практику в качестве надежных адгезивных и конструкционных материалов. Они используются как компоненты клеев, лакокрасочных материалов, основы для наливных полов и столешниц, а также в качестве матрицы композитных материалов, применяемых в машиностроении, в том числе авиа-, ракето- и судостроении. Для формирования требуемых эксплуатационных характеристик у материалов на основе производных оксирана применяют различные методы их модифицирования, одним из которых является введение в оксирановую композицию разбавителя. В качестве одного из классов активных разбавителей производных оксирана используют органические карбонаты, в том числе и циклические. По своей природе они представляют собой сложные эфиры угольной кислоты, что придаёт им физические и химические свойства, ценные для улучшения известных и создания новых материалов. При использовании в качестве модификаторов производных оксирана циклические карбонаты позволяют добиться увеличения содержания гель-фракции в отверждённых композициях, а также улучшения их механических и адгезивных свойств. Циклические карбонаты находят применение не только в качестве модификаторов производных оксирана, но и как многофункциональные компоненты электротехнических устройств, растворители и реагенты в органическом синтезе, исходные соединения для получения полиуретанов неизоцианатным способом.

Примечателен тот факт, что продуктивным препаративным методом синтеза циклических карбонатов является взаимодействие производных оксирана с углекислым газом, что упрощает создание оксирановых композиций ввиду снижения потребности в широкой сырьевой базе. С каждым годом растёт число публикаций, посвящённых катализаторам взаимодействия производных оксирана и углекислого газа, однако большинство из них являются дорогостоящими и обладают высокой токсичностью, что делает их использование в промышленности затруднительным. Таким образом, поиск наиболее эффективных и дешёвых катализаторов и оптимальных условий проведения взаимодействия производных оксирана с углекислым газом в их присутствии для достижения максимального препаративного выхода циклокарбонатов, а также изучение их физико-химических свойств является актуальной задачей органической химии.

Данная работа посвящена разработке методов синтеза циклических карбонатов, изучению их реакционной способности, а также получению и характеристике свойств материалов на основе производных оксирана, модифицированных циклическими карбонатами.

Степень разработанности темы

В литературе описаны методы синтеза циклокарбонатов путём взаимодействия производных оксирана с углекислым газом в присутствии галогенидов алкиламмония (высокомолекулярных и низкомолекулярных) и металлов, координационных соединений. Катализ взаимодействия производных оксирана с углекислым газом анионитами российского производства в литературе не описан. Описан процесс гидроксипроцесса этиленкарбоната имидазолом этиленкарбонатом. Описан метод количественного определения этиленкарбоната методом обратного титрования избытка гидроксида бария соляной кислотой в воде. Количественное определение содержания циклокарбонатных групп в

неводной среде для широкого ряда циклокарбонатов в литературе не описано. Описано модифицирование эпоксидно-диановых смол циклокарбонатами на основе эпоксидированного соевого масла.

Цель работы: разработка методов синтеза циклокарбонатов на основе взаимодействия производных оксирана и углекислого газа, а также характеристика их реакционной способности при взаимодействии с *N*-нуклеофилами.

Для достижения заданной цели были поставлены следующие задачи:

1. Разработка метода синтеза циклокарбонатов путём взаимодействия производных оксирана с углекислым газом при атмосферном и повышенном давлении;
2. Характеристика реакционной способности циклокарбонатов в реакции с *N*-нуклеофилами;
3. Разработка методик количественного анализа циклокарбонатов;
4. Характеристика физико-химических свойств композиций циклокарбонатов с эпоксидно-диановыми смолами при отверждении аминами;
5. Выработка рекомендаций для создания технологии получения циклокарбонатов.

Научная новизна и теоретическая значимость исследования

Экспериментально показано, что конверсия эпихлоргидрина в хлорметилэтиленкарбонат нелинейно зависит от длины углеводородного радикала в катализаторе (RNH_2Cl). Максимальное значение конверсии достигается в случае применения хлорида пропиламмония.

Выявлено, что степень карбонизации глицидиловых эфиров возрастает при увеличении исходного значения эпоксидного числа субстрата и уменьшается при повышении остаточного эпоксидного числа продукта.

Впервые зафиксирована Мейнвальд-подобная перегруппировка производных оксирана в карбонильные соединения в присутствии углекислого газа и галогенид-анинов. Установлено, что наибольшая селективность образования карбонильного соединения в исследованных условиях достигается при использовании йодид-содержащих катализаторов.

Показано, что конверсия имидазола в *N*-(2-гидроксиэтил)имидазол практически не зависит от природы растворителя, однако в неполярных растворителях происходит расслоение реакционной массы, что сокращает количество стадий при выделении целевого продукта.

Обнаружено, что при отверждении карбонизованной эпоксидно-диановой смолы полиэтиленполиамином тепловой эффект отверждения нелинейно падает при увеличении степени карбонизации. Содержание гель-фракции эпоксидно-диановой смолы, модифицированной пропиленкарбонатом, линейно уменьшается при повышении его массовой доли, а также нелинейно возрастает при увеличении времени отверждения при постоянной температуре. В случае модифицирования циклокарбонатами на основе глицидиловых эфиров эпоксидно-диановой смолы содержание гель-фракции линейно возрастает с увеличением эпоксидного числа композиции при постоянном её карбонатном числе, и не изменяется при постоянном значении эпоксидного числа и переменного карбонатного.

Практическая значимость

Показано, что необходимость применения растворителя в синтезе циклокарбонатов путём взаимодействия производных оксирана с углекислым газом определяется строением исходного производного оксирана и образующегося циклокарбоната.

Предложены препаративные методы синтеза циклокарбонатов путём последовательного взаимодействия производных оксирана с углекислым газом при повышенном давлении в условиях гетерогенного и гомогенного катализа. При использовании гетерогенного катализа метод позволяет получать циклокарбонаты с выходами от 80 до 88 %, в случае гомогенного – от 85 до 97 %.

Разработан препаративный метод синтеза *N*-(2-гидроксиэтил)имидазолов путём взаимодействия имидазола и циклокарбоната в неполярном растворителе с выходами от 64 до 68 %.

Полученная в работе зависимость карбонатного числа карбонизованного производного оксирана от их остаточного эпоксидного числа может быть применена для выходного контроля циклокарбонатов при их крупнотоннажном производстве. Разработанные методики количественного определения карбонатного и эпоксидного числа с помощью спектроскопии ЯМР ¹H с внутренним стандартом и с использованием обратного титрования могут быть использованы при производстве циклокарбонатов и *N*-(2-гидроксипропил)имидазолов.

Экспериментально доказано, что при модифицировании эпоксидно-диановых смол циклокарбонатами они выступают в роли реакционноспособных разбавителей. Данные об использовании циклокарбонатов в качестве разбавителей эпоксидно-диановых смол могут быть применены в производстве циклокарбонат-содержащих эпоксидных композиций.

Методология и методы исследования

Для выполнения экспериментальных процедур были использованы современные методы органического синтеза, выделения и очистки органических соединений. Строение полученных соединений доказано с использованием комплексных методов физико-химического анализа (элементный анализ, ИК и ЯМР ¹H спектроскопия, ГХ-МС, термогравиметрические исследования с синхронным дифференциально термическим анализом). Для анализа полученных соединений было использовано оборудование Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

Степень достоверности результатов обеспечена применением современного высокоточного оборудования и методик обработки результатов, а также воспроизводимостью экспериментов. Анализ состава, структуры и чистоты полученных соединений осуществлялся на сертифицированных и поверенных приборах ЦКП САОС. Полученные результаты согласуются с литературными данными.

Положения, выносимые на защиту:

- Подходы к получению циклокарбонатов путём взаимодействия производных оксирана с углекислым газом;
- Результаты *N*-гидроксиэтилирования имидазолов циклокарбонатами;
- Результаты количественного анализа циклокарбонатов и *N*-(2-гидроксиэтил)имидазолов методом спектроскопии ¹H ЯМР и методом обратного титрования;
- Данные об использовании циклокарбонатов в качестве модификаторов диановых эпоксидных смол.

Апробация результатов

Основные результаты диссертации представлены на Международной научно-конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», секция «Химия» (Москва, 10–27 апр. 2020), Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии» (Екатеринбург, 18–21 ноя. 2020), XII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev – 2021» (Saint Petersburg, 6-10 sept. 2021), XXXII Российской молодёжной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвящённой 110-летию со дня рождения профессора А. А. Тагер (Екатеринбург, 19-22 апр. 2022), VI Международной конференции «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 7-11 ноя. 2022), VIII Научно-практической конференции с международным участием «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (Екатеринбург, 9-13 июн. 2024), XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists «Mendeleev – 2024» (Saint Petersburg, 2-6 sept. 2024), XXXV Российской молодёжной научной конференции с международным участием «Проблемы

теоретической и экспериментальной химии» посвящённой 165-летию со дня рождения Н. С. Курнакова (Екатеринбург, 22-25 апр. 2025).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИОС УрО РАН (темы: 124020200072-0, 125021302074-7, 124020200024-9; проекты: 124020100137-7).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК РФ, 8 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях, получено 3 патента РФ.

Личный вклад автора состоит в поиске и систематизации публикаций, посвящённых синтезу циклокарбонатов путём взаимодействия производных оксирана с углекислым газом, взаимодействию циклокарбонатов с имидазолами, анализу циклокарбонатов и модификации ими эпоксидных смол, планировании и проведении экспериментов по подбору оптимальных условий для синтеза целевых соединений, их анализу и изучению оксирановых композиций, модифицированных циклокарбонатами, подготовке публикаций по материалу работы.

Структура и объем диссертации

Работа объемом 128 страниц состоит из четырёх основных глав: литературного обзора, обсуждения результатов, технологической части, экспериментальной части, а также оглавления, введения, заключения, списка литературы и условных сокращений. Работа содержит 119 ссылок на литературные источники, 43 таблиц, 34 схем, 37 рисунков и 26 математических выражений.

Благодарность

Автор выражает глубокую искреннюю благодарность и признательность научному руководителю работы – с.н.с., к.х.н., доценту Пестову Александру Викторовичу; а также всему коллективу ИОС УрО РАН, в частности сотрудникам лаборатории спектральных методов исследования (рук. ЦКП САОС, зав. лаб. к.х.н. Кодесс Михаил Исаакович), группе элементного анализа (рук. н.с. Щур Ирина Викторовна), группе хроматографии и масс-спектрометрии (рук. с.н.с., к.х.н. Первова Марина Геннадьевна), группе инфракрасной спектроскопии (рук. с.н.с., к.х.н. Корякова Ольга Васильевна), м.н.с. Мехяеву Александру Владимировичу и всем коллегам из Лаборатории органических материалов за ценные советы, постоянное внимание, помощь в работе и поддержку.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показаны актуальность, научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы ее цели и задачи исследования. **В литературном обзоре (глава 1)** представлены основные сведения о применении материалов на основе производных оксирана, о синтезе циклокарбонатов путём взаимодействия производных оксирана с углекислым газом, взаимодействию циклокарбонатов с имидазолами, количественному анализу циклокарбонатов, а также обсуждены данные об использовании циклокарбонатов в качестве модификаторов диановых эпоксидных смол. **Результаты и обсуждение** взаимодействия производных оксирана с углекислым газом, взаимодействия циклокарбонатов с имидазолами, количественного анализа циклокарбонатов и модифицирования эпоксидных смол циклокарбонатами приведены в **главе 2**. **В технологической части (глава 3)** описан синтез ряда циклокарбонатов с помощью взаимодействия производных оксирана с углекислым газом. **В экспериментальной части (глава 4)** описаны объекты исследования, оборудование, реактивы и материалы, методики синтеза.

Глава 2. Результаты и обсуждение

2.1 Взаимодействие производных оксирана с углекислым газом

В качестве модельного производного оксирана был использован эпихлоргидрин (схема 1). С целью определить зависимость конверсии производных оксирана в этиленкарбонаты от строения галогенида алкиламмония было проведено взаимодействие

эпихлоргидрина с углекислым газом в присутствии хлоридов алкиламмония с различными заместителями (таблица 1).

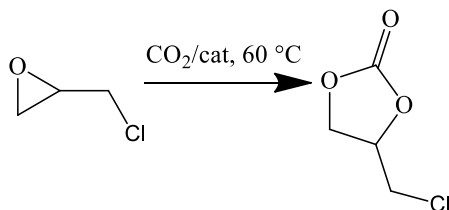


Схема 1 – Взаимодействие эпихлогидрина с углекислым газом.

Таблица 1. Влияние строения катализатора на конверсию эпихлоргидрина в хлорметилэтиленкарбонат при его взаимодействии с углекислым газом. Эксперимент проводили при 56 °С в колбе Шленка. В качестве растворителя использовали ацетон.

№	Катализатор	Конверсия эпихлоргидрина, %
1	NH ₄ Cl	0
2	Et ₂ NH ₂ Cl	13
3	Et ₃ NHCl	37
4	Et ₄ NCl	67
5	MeNH ₃ Cl	3
6	PrNH ₃ Cl	13
7	i-AmNH ₃ Cl	12
8	OctNH ₃ Cl	9
9	DecNH ₃ Cl	2
10	Bu ₄ NCl	55
11	BnEt ₃ NCl	69

Было показано, что при увеличении числа степени замещения азота в хлориде алкиламмония конверсия возрастает, что также можно связать с увеличением поверхностной активности катализатора. Конверсия эпихлоргидрина в хлорметилэтиленкарбонат нелинейно возрастает в ряду с числом этильных групп при атоме азота 0 < 2 < 3 < 4 (таблица 1, эксперименты 1-4). При этом, как следует из полученных данных, более замещённые хлориды алкиламмония показывают наиболее высокие конверсии эпихлоргидрина в хлорметилэтиленкарбонат. Так, хлорид бензилтриэтиламмония характеризуется конверсией 69 %, хлорид тетраэтиламмония – 67 %, а хлорид тетрабутиламмония – 65 % (таблица 1, эксперименты 11, 4 и 10 соответственно).

Исходя из полученных данных, конверсия эпихлоргидрина нелинейно зависит от длины углеводородного радикала в катионе алкиламмония. При переходе от хлорида аммония к хлориду пропиламмония наблюдается возрастание конверсии с максимумом при числе атомов углерода, равным 3, но с дальнейшим увеличением числа метиленовых групп в алкильном радикале алкиламмония, наблюдается постепенное снижение конверсии.

Выявлено, что в исследованных условиях наиболее продуктивными растворителями для проведения взаимодействия эпихлоргидрина с углекислым газом являются ацетон и ацетонитрил (таблица 2, эксперименты 6 и 5). Наименьшая конверсия эпихлоргидрина в

хлорметилэтиленкарбонат наблюдается в диметилсульфоксиде и диметилформамиде (таблица 2, эксперименты 3 и 4). В то же время использование так же сильнополярных растворителей, а именно этиленкарбоната и пропиленкарбоната (таблица 2, эксперименты 1 и 2), эквивалентно использованию этилацетата – неполярного растворителя (таблица 2, эксперимент 11). Отсутствие какой-либо математически аппроксимируемой закономерности между электрическими свойствами использованных растворителей (диэлектрическая проницаемость и дипольный момент) и конверсией эпихлоргидрина в хлорметилэтиленкарбонат, предположительно, объясняется специфическими взаимодействиями между углекислым газом, эпихлоргидрином и промежуточными продуктами реакции эпихлоргидрина и углекислого газа.

Таблица 2. Взаимодействие углекислого газа с эпихлоргидрином в различных растворителях. Опыт проводили при 60 °С в колбе Шленка, в качестве катализатора использовали 1 мол. % VnEt_3NI . а – опыт проводили при 56 °С; b – опыт проводили при 40 °С.

№	Растворитель	Конверсия эпихлоргидрина, %
1	Этиленкарбонат	28
2	Пропиленкарбонат	25
3	Диметилсульфоксид	4
4	Диметилформамид	7
5	MeCN	52
6	Ацетон ^а	59
7	Дихлорметан ^b	50
8	Хлороформ	41
9	Диметилкарбонат	43
10	Диэтилкарбонат	16
11	Этилацетат	33
12	-	36

Результаты взаимодействия углекислого газа с эпоксидной смолой ЭД-20 (схема 2) представлены в таблице 3.

Как следует из полученных данных, на конверсию оксирановых групп в циклокарбонатные влияет тип галогенид-аниона, входящего в состав катализатора. Так, конверсия возрастает в ряду $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ (таблица 3, эксперименты 2, 4, 5 соответственно). При этом, переход от хлорида к бромиду характеризуется почти двукратным увеличением конверсии, в то время как от бромида к йодиду повышение конверсии незначительно, что можно связать с нелинейным ростом радиуса галогенид-аниона в данном ряду. При использовании хлорида тетрабутиламмония в качестве катализатора взаимодействия эпоксидной смолы с углекислым газом увеличение времени синтеза с 12 до 36 ч приводит к двукратному увеличению конверсии оксирановых групп в циклокарбонатные (таблица 3, эксперименты 1-3). Использование йодида бензилтриэтиламмония в количестве 5 мол. % в ацетоне в течение 12 ч позволило достичь степени карбонизации равной 53 %.

При исследовании свойств бициклокарбоната на основе эпоксидной смолы ЭД-20 было обнаружено, что данное соединение обладает низкой растворимостью в неполярных

растворителях. С целью исследовать возможность использования низкой растворимости бициклокарбоната на основе смолы ЭД-20 в неполярных растворителях был проведён ряд экспериментов, результаты которых представлены в таблице 4.

Таблица 3. Взаимодействие углекислого газа с эпоксидной смолой ЭД-20. Углекислый газ вводили в реакционную массу путём барботирования. Катализатор брали в количестве 1 мол. %. В качестве растворителя использовали ацетон.

№	Катализатор	Температура, °С	Время, ч	Конверсия, %
1	Bu ₄ NCl	56	12	12
2	Bu ₄ NCl	56	24	19
3	Bu ₄ NCl	56	36	27
4	Bu ₄ NBr	56	12	19
5	Bu ₄ NI	56	12	23

Таблица 4. Взаимодействие углекислого газа с эпоксидной смолой ЭД-20. Взаимодействие проводили в стальном автоклаве при давлении углекислого газа 30 бар в течение 24 ч. В качестве катализатора брали хлорид бензилтриэтиламмония в количестве 5 мол. %.

№	Растворитель	Температура, °С	Количество фаз, шт	Конверсия, %
1	CH ₂ Cl ₂	60	1	27
2	CH ₂ Cl ₂	90	1	95
3	CH ₂ Cl ₂	120	1	100
4	CHCl ₃	90	1	100
5	о-Ксилол	90	2	100
6	Толуол	90	2	100
7	Этилацетат	90	2	100
8	Диметилкарбонат	90	2	100

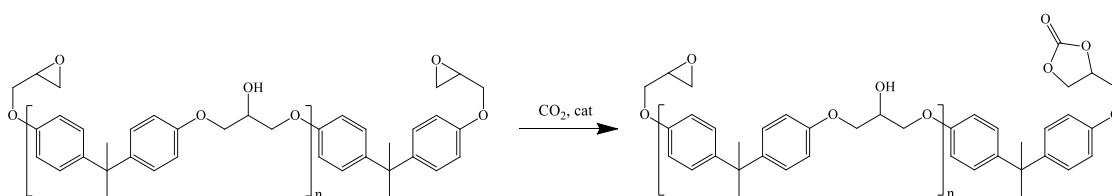


Схема 2 – Взаимодействие углекислого газа с эпоксидной смолой ЭД-20.

Как следует из полученных данных, при использовании дихлорметана и хлороформа в качестве растворителя для реакции между эпоксидной смолой ЭД-20 и углекислым газом образуется гомогенная реакционная масса, оптимальной температурой для достижения

количественной конверсии оксирановых групп в циклокарбонатные является 90 °С (таблица, эксперименты 2 и 4). В случае перехода к более неполярным растворителям, таким как ксилолы, толуол, этилацетат и диметилкарбонат, в результате проведения взаимодействия эпоксидной смолы ЭД-20 с углекислым газом образуется гетерогенная система, состоящая из растворителя и твёрдого продукта. При этом использование данных растворителей приводит к количественной конверсии оксирановых групп в циклокарбонатные, а также упрощает выделение бициклокарбоната на основе эпоксидной смолы ЭД-20.

С целью получить ряд циклокарбонатов, моно- (схема 3), ди- (схема 4) и триглицидиловые (схема 5) эфиры различных спиртов были подвергнуты взаимодействию с углекислым газом в условиях автоклава (таблица 5).

Таблица 5. Взаимодействие глицидиловых эфиров с углекислым газом. Взаимодействие проводили в стальном автоклаве в присутствии 5 мол. % VnEt_3NCl и давлении углекислого газа 30 бар. На 5 г глицидилового эфира брали 15 мл растворителя.

№	R	ЭЧ, %	Растворитель	t, ч	T, °С	СК, %
Моноглицидиловые эфиры						
1	трет- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Ph}$ -	18	CHCl_3	24	90	100
2	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{Ph}$ -	14	CHCl_3	24	90	63
3	$\text{H-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_2\text{CH}_2$ -	21	CHCl_3	24	90	50
4	$\text{H-C}_4\text{H}_9[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n$	12	CHCl_3	24	90	30
5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2$ -	19	CHCl_3	24	90	50
6	$\text{H-C}_4\text{H}_9$ -	25	CHCl_3	24	90	74
7	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$ -	15	CHCl_3	24	90	32
8	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$ -	15	CHCl_3	24	120	90
Диглицидиловые эфиры						
9	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	30	PhMe	24	90	100
10	$-\text{[OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})]_n-$	30	PhMe	24	90	100
11	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$	28	PhMe	24	90	100
12	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$	29	PhMe	24	90	90
13	$-\text{[OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n-$	9	CHCl_3	24	90	0
14	$-\text{[OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n-$	9	PhMe	24	90	0
15	$-\text{[OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_n-$	9	CHCl_3	24	150	66
Триглицидиловые эфиры						
16	$-\text{[OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_k-$	19	PhMe	24	90	70
17	$-\text{[OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_k-$	19	CHCl_3	36	90	79
18	$-\text{[OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_k-$	19	CHCl_3	24	150	100
19	$-\text{[OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_m-$	16	CHCl_3	36	90	50
20	$-\text{[OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_m-$	16	CHCl_3	24	90	38
21	$-\text{[OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)]_m-$	16	CHCl_3	24	150	54

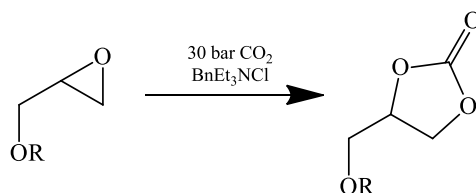


Схема 3 – Взаимодействие моноглицидиловых эфиров с углекислым газом.

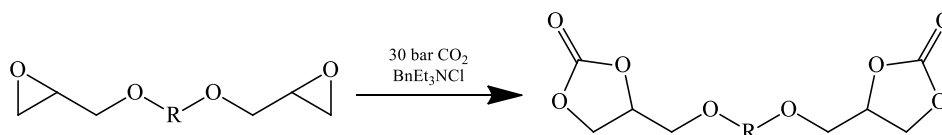


Схема 4 – Взаимодействие диглицидиловых эфиров с углекислым газом.

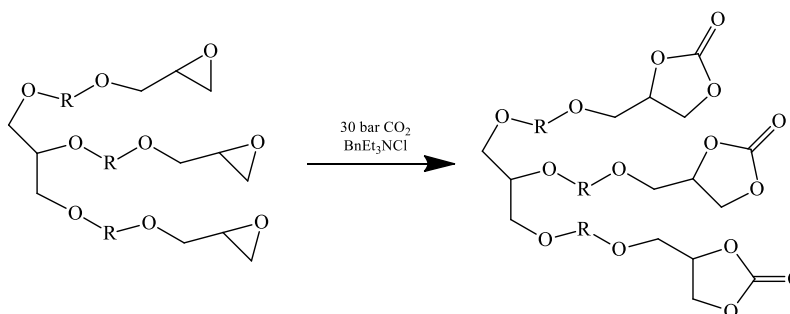


Схема 5 – Взаимодействие триглицидиловых эфиров с углекислым газом.

Исходя из полученных данных, с ростом эпоксидного числа возрастает степень карбонизации глицидиловых эфиров. Предположительно, данный факт можно объяснить законом действующих масс, так как с ростом эпоксидного числа увеличивается концентрация эпоксидных групп в реакционной массе.

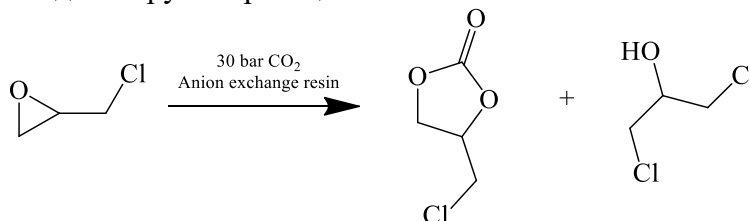


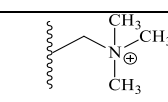
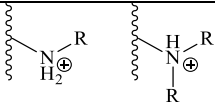
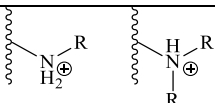
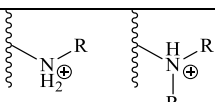
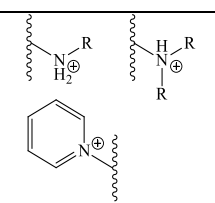
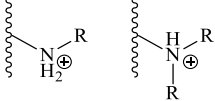
Схема 6 – Взаимодействие эпихлоргидрина с углекислым газом в присутствии анионитов.

Для того, чтобы оценить каталитическую активность различных анионитов, было проведено взаимодействие углекислого газа с эпихлоргидрином без растворителя в присутствии анионитов АВ-17-8, АН-1, АН-16ГС, АН-2Фн, АН-31 и ЭДЭ-10п, взятых одинаковом массовом соотношении с эпихлоргидрином. Исходя из полученных данных, наибольшая конверсия эпихлоргидрина в хлорметилэтиленкарбонат достигается при использовании анионита АВ-17-8 (таблица 6, эксперимент 1) и составляет 84 %. В тоже время анионит АН-31, содержащий в два раза большее число хлорид-анионов на единицу массы смолы, показал невысокую конверсию эпихлоргидрина в хлорметилэтиленкарбонат (таблица 6, эксперимент 4).

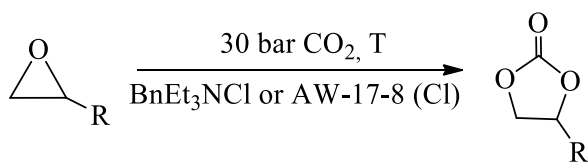
При исследовании влияния строения галогенида алкиламмония на результат взаимодействия углекислого газа с производными оксирана нами было показано, что при

увеличении степени замещения аммониевого катиона при гомогенном катализе возрастает его каталитическая активность, однако в этом случае было сделано предположение об увеличении его поверхностно-активных свойств, что не объясняет лучшую каталитическую активность гетерогенных катализаторов на основе анионитов с полностью замещёнными аммониевыми группами. Исходя из новых данных можно заключить, что, вероятно, имеет место быть образование водородных связей между катионами первичного, вторичного и третичного аммония и хлорид-анионом, что снижает нуклеофильность хлорид-аниона и, соответственно, каталитическую активность используемого катализатора.

Таблица 6. Сравнение каталитической эффективности анионитов в реакции углекислого газа с эпихлоргидрином. Эксперименты проводили в стальном автоклаве при 90 °С и 30 бар CO₂ в течение 3 ч, на 0.5 г анионита брали 3 мл эпихлоргидрина.

№	Анионит	Функциональные группы	Конверсия эпихлоргидрина, %	
			Карбонат, %	Изопропанол, %
1	АВ-17-8		84	1
2	ЭДЭ-10п		28	3
3	АН-1		4	2
4	АН-31		10	3
5	АВ-16гс		65	5
6	АН-2ФН		23	4

При исследовании влияния строения галогенида алкиламмония на результат взаимодействия углекислого газа с производными оксирана нами было показано, что при увеличении степени замещения аммониевого катиона при гомогенном катализе возрастает его каталитическая активность, однако в этом случае было сделано предположение об увеличении его поверхностно-активных свойств, что не объясняет лучшую каталитическую активность гетерогенных катализаторов на основе анионитов с полностью замещёнными аммониевыми группами. Исходя из новых данных можно заключить, что, вероятно, имеет место быть образование водородных связей между катионами первичного, вторичного и третичного аммония и хлорид-анионом, что снижает нуклеофильность хлорид-аниона и, соответственно, каталитическую активность используемого катализатора.



R = CH₂Cl, CH₂OH, CH₂OBu, CH₂OPh,
 CH₂O(CO)C(CH₃)=CH₂, Ph,
 CH₃, C₆H₁₃, C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅,
 BD, DEG-1

Схема 7 – Взаимодействие различных производных оксирана с углекислым газом в присутствии анионита АВ-17-8.

Таблица 6 – Сравнительная эффективность гомогенного и гетерогенного катализатора циклоприсоединения углекислого газа к производного оксирана. Эксперименты проводили в стальном автоклаве при 90 °С и 30 бар СО₂ в течение 3 ч, на 38 ммоль производного оксирана брали 0.5 г анионита либо 4 мол. % хлорида бензилтриэтиламмония

№	R	Время, ч	Температура, °С	Конверсия производного оксирана, %	
				BnEt ₃ NCl	AB-17-8
1	CH ₂ Cl	3	90	99	84
2	CH ₂ OH	3	90	смола	смола
3	CH ₂ OBu	24	150	99	99
4	CH ₂ OPh	24	120	99	99
5	CH ₂ O(CO)C(Me)CH ₂	24	90	99	8
6	Ph	24	90	99	33
7	CH ₃	3	90	99	99
8	C ₆ H ₁₃	24	150	99	99
9	C ₁₀ H ₂₁	24	150	99	смола
10	C ₁₂ H ₂₅	24	150	99	смола
11	БД	24	90	99	30
12	ДЭГ-1	24	90	99	20

С целью сравнить эффективность гомогенного катализа хлоридом бензилтриэтиламмония и гетерогенного катализа анионитом АВ-17-8 была исследована реакционная способность различных производных оксирана по отношению к углекислому

газу при использовании разного типа катализа с использованием одинакового содержания хлорид-анионов по отношению производному оксирана, температуры и давления (схема 7). Как следует из полученных данных, конверсия производного оксирана в циклокарбонат в большей степени зависит от строения исходного производного оксирана при использовании гетерогенного катализатора, чем гомогенного. Так, при использовании анионита АВ-17-8 окись додецена и тетрадецена в исследованных условиях олигомеризуются (таблица 6, эксперименты 9 и 10 соответственно), в то время как при использовании хлорида бензилтриэтиламмония оба производных оксирана переходят в циклокарбонаты количественно.

Глицидол в исследованных условиях образовывал неидентифицируемую смолу как при использовании хлорида бензилтриэтиламмония, так и при использовании анионита АВ-17-8 (таблица 6, эксперимент 2). Глицидиловый эфир бутанола, глицидиловый эфир фенола, эпихлоргидрин, окись пропилена и окись октена в исследованных условиях при взаимодействии с углекислым газом дают соответствующие карбонаты количественно, что ставит вопрос о выборе типа катализа не из вопроса его эффективности, а исходя из последующего метода выделения и очистки.

Циклогексенкарбонат было решено получить путём взаимодействия циклогексеноксида с углекислым газом при температуре 150 °С и давлении CO₂ 30 бар в присутствии 10 мол % йодида калия и 10 мол % триэтиламина. Как следует из полученных данных, помимо ожидаемого циклогексенкарбоната вторым продуктом реакции оказался циклогексанон (схема 8) с мольным соотношением циклогексанон : циклогексенкарбонат 27 : 73 и суммарной конверсией циклогексеноксида 99 %.

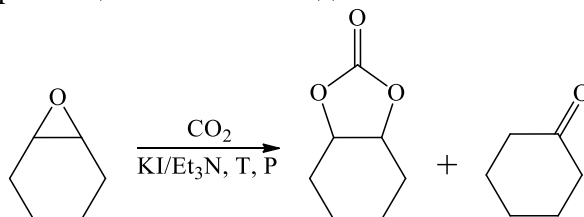


Схема 8 – Взаимодействие циклогексеноксида с углекислым газом в присутствии йодида калия и триэтиламина.

С целью проверить возможность катализа перегруппировки циклогексеноксида в циклогексанон другими галогенид-содержащими соединениями, циклогексеноксид подвергли нагреванию в присутствии низкомолекулярных и высокомолекулярных солей алкиламмония (таблица 7). Как следует из полученных данных, селективность образования циклогексенкарбоната в реакционной массе падает в ряду высокомолекулярных катализаторов с хлорид- < бромид- < йодид-анионом в составе, в то время как циклогексанона - возрастает (таблица 7, эксперименты 1-3). Показано, что в отличие от йодида калия, хлорид и бромид калия не катализируют взаимодействие циклогексена с углекислым газом (таблица 7, эксперименты 9 и 10 соответственно). При использовании низкомолекулярных галогенидов алкиламмония в качестве катализаторов взаимодействия циклогексеноксида с углекислым газом наблюдается аналогичная картина, что и для высокомолекулярных катализаторов. Наиболее эффективными катализаторами перегруппировки циклогексеноксида в циклогексанон в исследованных условиях показали себя йодид бензилтриэтиламмония (таблица 7, эксперимент 6) и йодид тетрабутиламмония (таблица, эксперимент 8).

Таблица 7 - Взаимодействие углекислого газа с циклогексеноксидом в присутствии различных катализаторов. Взаимодействие проводили в стальном автоклаве при 150 °С и 30 бар CO₂.

№	Катализатор	Общая конверсия циклогексеноксида, %	Мольная доля, %	
			Карбонат, %	Кетон, %
1	AB-17-8(Cl)	91	88	3
2	AB-17-8(Br)	99	66	33
3	AB-17-8(I)	99	35	64
4	ЭДЭ-10п(Cl)	99	95	4
5	BnEt ₃ NCl	99	87	12
6	BnEt ₃ NI	99	7	92
7	ТВАС	99	90	9
8	ТВАИ	99	12	87
9	KCl	0	0	0
10	KBr	0	0	0
11	KI	99	77	22

2.2 Взаимодействие циклокарбонатов с имидазолами

С целью установить влияние условий проведения синтеза на процесс гидроксиэтилирования имидазола этиленкарбонатом было проведено гидроксиэтилирование имидазола этиленкарбонатом в различных растворителях при 90 °С (схема 9). Результаты данных экспериментов представлены в таблице 8.

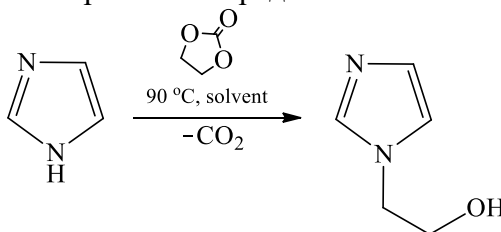


Схема 9 – Взаимодействие имидазола с этиленкарбонатом.

Как следует из полученных данных, физические характеристики растворителя (диэлектрическая проницаемость и дипольный момент) не оказывают значительного влияния на конверсию имидазола в гидроксиэтилимидазол, значение конверсии находится на уровне 30 %. При этом проведение реакции без растворителя приводит к осмолению реакционной массы (таблица 8, эксперимент 1). Показано, что при проведении реакции в

неполярных углеводородных растворителях приводит к расслоению реакционной массы на две фазы, что позволяет отделить продукт без стадии отгонки растворителя.

Таблица 8 - Гидроксиэтилирование имидазола этиленкарбонатом в различных растворителях. Взаимодействие проводили в герметично закрытом реакторе при 90 °С в течение 5 ч без катализатора.

№	Растворитель	Конверсия имидазола, %
1	-	смола
2	о-Ксилол	32
3	Толуол	29
4	Бензол	38
5	Ацетонитрил	22
6	Этанол	37
7	Хлороформ	26
8	Тetraгидрофуран	29
9	Диметилформамид	31
10	Диоксан	24

Взаимодействие этиленкарбоната с имидазолом и родственными ему соединениями проводили путём кипячения с обратным холодильником в толуоле в течение 5 ч с последующим разделением фаз и перегонки продукта при пониженном давлении (Схема 10). Показано, что в исследованных условиях можно получить гидроксиэтилимидазолы с выходом на уровне 70 % (таблица 9, эксперименты 1-4), а гидроксиэтилбензотриазол – 39 % (таблица 9, эксперимент 5). Соединения, содержащие обособленный пиразольный фрагмент, не подвергаются алкилированию этиленкарбонатом в исследованных условиях (таблица 9, эксперименты 6 и 7).

Таблица 9 - Выходы продуктов гидроксиэтилирования гетероциклических N-нуклеофилов. Взаимодействие проводили путём кипячения в толуоле в течение 5 ч.

№	N-нуклеофил	Выход, %
1	Имидазол	68
2	2-Метилимидазол	63
3	4-Метилимидазол	64
4	Бензимидазол	68
5	Бензотриазол	39
6	Пиразол	0
7	1,2,4-Триазол	0

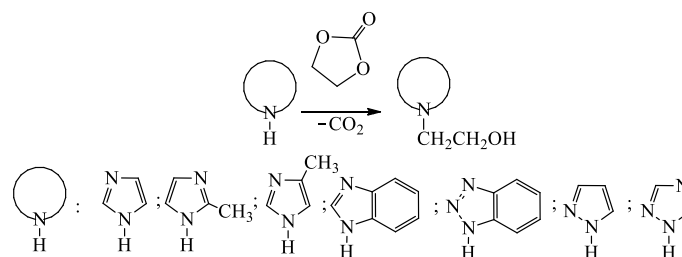


Схема 10 – Взаимодействие этиленкарбоната с *N*-нуклеофилами.

2.3 Количественный анализ полученных соединений

В качестве одного из методов определения карбонатного числа был использован метод ^1H ЯМР-спектроскопии с введением внутреннего стандарта. Исходя из литературных данных, в качестве внутреннего стандарта используют мезитилен. Однако, мезитилен не слишком удобен ввиду высокого значения давления паров и жидкого агрегатного состояния. В связи с данными обстоятельствами вместо мезитилена было решено использовать нафталин. Расчёт карбонатного числа циклокарбонатов методом спектроскопии ^1H ЯМР с внутренним стандартом проводили согласно выражению 1. Результаты определения карбонатного числа для различных циклокарбонатов методом спектроскопии ^1H ЯМР с внутренним стандартом представлены в таблице 10.

$$\text{КЧ} = \frac{\left(\frac{S_{\text{ЦК}}}{0,25 \cdot S_{\text{нафталин}}}\right) \cdot \left(\frac{m_{\text{нафталин}}}{M_{\text{нафталин}}}\right) \cdot M_{\text{ЦК}}}{m_{\text{ЦК}}} * 100\% \quad (1)$$

Таблица 10 - Определение карбонатного числа циклокарбонатом методом ^1H ЯМР с внутренним стандартом. 1 – исходное производное оксирана – смола ЭД-20, 2 – исходное производно оксирана – смола ЭД-22.

№	R	мцк, г	мсюнс, г	Sцк	Sсюнс	КЧ, %	$\overline{\text{КЧ}}$, %	$\Delta\text{КЧ}$, %
1	-C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄ - ¹	0.0285	0.0273	0.13	1.00	33.8	33.8	0.4
2		0.0347	0.0249	1.00	5.74	33.9		
3		0.0278	0.0315	1.00	9.16	33.6		
4	-C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄ - ²	0.0423	0.0596	1.00	10.36	36.9	36	2
5		0.0408	0.0421	0.13	1.00	36.4		
6		0.0324	0.0421	0.10	1.00	35.3		
7	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	0.0738	0.0392	0.31	1.00	44.7	45	1
8		0.0821	0.0278	1.00	2.04	45.1		
9		0.0730	0.0383	1.00	3,22	44.2		
10	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0.0536	0.0406	0.22	1.00	45.2	45	5
11		0.0494	0.0200	1.00	2.57	42.8		
12		0.0474	0.0366	1.00	4.49	46.7		
13	-C ₁₂₋₁₄ H ₂₅₋₂₇	0.0416	0.0679	1.00	16.92	26.7	27	2
14		0.0442	0.0234	1.00	5.16	27.9		
15		0.0500	0.0295	1.00	5.80	27.6		
16	-C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃	0.0396	0.0480	1.00	9.74	33.8	32	4
17		0.0575	0.0260	1.00	4.00	30.7		
18		0.0511	0.0430	1.00	7.09	32.2		
19	-CH ₂ CH(CH ₃)-	0.0227	0.0247	1.00	18.28	16.2	16.0	0.5
20		0.0548	0.0398	1.00	12.35	16.0		
21		0.0549	0.0546	1.00	17.17	15.7		

Для определения карбонатного числа без использования спектроскопических методов была выбрана их реакция с первичными и вторичными аминами, в результате которой образуются карбаматы (схема 11). Ввиду данного свойства циклокарбонатов, было сделано предположение о возможности количественного определения циклокарбонатов методом обратного титрования, заключающегося в обработке навески циклокарбоната амином с последующим оттитровыванием избытка амина сильной кислотой. В качестве амина было принято решение использовать моноэтаноламин ввиду его доступности и удобных физических свойств.

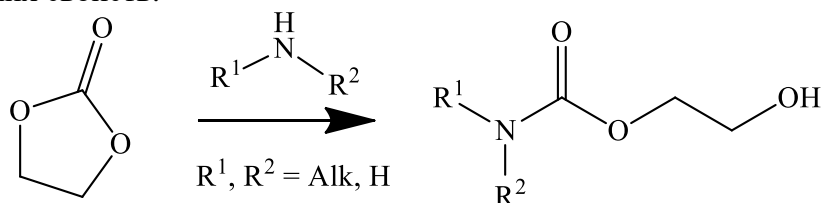


Схема 11 – Взаимодействие этиленкарбоната с аминами.

Ввиду данного свойства циклокарбонатов, было сделано предположение о возможности количественного определения циклокарбонатов методом обратного титрования, заключающегося в обработке навески циклокарбоната амином с последующим оттитровыванием избытка амина сильной кислотой. В качестве амина было принято решение использовать моноэтаноламин ввиду его доступности и удобных физических свойств.

Таблица 11 - Определение карбонатного числа методом обратного титрования.

Использовали раствор с концентрацией хлорной кислоты 0,13 М, объём титранта в холостом опыте V_1 равен 11.4 мл.

№	R	m, г	V_2 , мл	КЧ, %	$\overline{\text{КЧ}}$, %	$\Delta\text{КЧ}$, %
1	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ -	0.1450	6.1	41.5	42	3
2		0.1212	6,9	42.2		
3		0.1145	7.0	43.7		
4	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	0.1162	6.8	45.0	46	4
5		0.1080	6.9	47.3		
6		0.1843	4.2	44.4		
7	-C ₁₂₋₁₄ H ₂₅₋₂₇	0.1517	7.5	29.2	28	2
8		0.1398	8.0	27.6		
9		0.1964	6.6	27.8		
10	-C ₆ H ₄ C(CH ₃) ₃	0.1246	7.8	32.8	33	3
11		0.1050	8.2	34.6		
12		0.1767	6.4	32.2		

Для определения карбонатного числа ряда циклокарбонатов их точную навеску растворяли в 0.5 н растворе моноэтаноламина в ацетонитриле и выдерживали при 70 °С в течение 24 ч, а затем оттитровывали стандартизированным раствором хлорной кислоты в ацетонитриле. Карбонатное число определяли согласно выражению 2, где V_1 – объём титранта, ушедший на титрование холостого опыта, а V_2 – на титрование пробы.

$$\text{КЧ} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C_{\text{HClO}_4} \cdot M_{\text{ЦК}}}{m \cdot 1000} \cdot 100\% \quad (2)$$

Для того, чтобы оценить возможность определения карбонатного числа для различных циклокарбонатов, был проведён анализ вышеизложенным методом для циклокарбонатов, полученных из диглицидилового эфира диэтиленгликоля, диглицидилового эфира бутандиола, глицидилового эфира додеканола и глицидилового эфира п-(т-бутил)фенола. Результаты определения карбонатного числа для данных циклокарбонатов представлены в таблице 11.

С целью определить остаточное количество циклокарбоната было приготовлено три тестовых образца, содержащих 1*H*-имидазол, *N*-(2-гидроксипропил)имидазол и пропиленкарбонат в различных массовых соотношениях, а также ПЭГ-200 в качестве растворителя. Для получения референсных значений была определена массовая доля компонентов полученных смесей с помощью спектроскопии ¹H ЯМР.

Расчёт содержания пропиленкарбоната в смеси проводили согласно выражению 3, где V_1 – объём титранта, ушедший на титрование холостого опыта, K – поправочный коэффициент, m – масса навески смеси имидазолов с пропиленкарбонатом. Поправку на основные атомы азота учитывали с помощью коэффициента K , который равен среднему арифметическому двух определений объёма титранта, ушедшего на титрование навески смеси имидазола с пропиленкарбонатом, к массе титруемой навески.

$$\omega_{\text{ПК}} = \frac{(V_1 + K \cdot m - V_2) \cdot C_{\text{HClO}_4} \cdot M_{\text{ПК}}}{m \cdot 1000} \cdot 100\% \quad (3)$$

С целью определить содержание пропиленкарбоната в тестовых образцах смесей имидазолов с пропиленкарбонатом, навески тестовых образцов были подготовлены и оттитрованы согласно способу, описанному выше для циклокарбонатных смол. Результаты определения содержания пропиленкарбоната представлены в таблице 12.

Таблица 12 - Определение содержания пропиленкарбоната в смеси имидазолов с пропиленкарбонатом. Образцы были оттитрованы раствором хлорной кислоты в ацетонитриле концентрацией 0.13 М, объём титранта V_1 , ушедший на титрование холостого опыта, равен 11.4 мл.

Смесь	m , г	V_2 , мл	\bar{K} , мл/г	$\omega_{\text{ПК}}$, %	$\bar{\omega}_{\text{ПК}}$, %	$\Delta\omega_{\text{ПК}}$, %	$\bar{\omega}_{\text{ПК}}$ (ЯМР), %	$\Delta\omega_{\text{ПК}}$ (ЯМР), %
1	0.1976	10.8	20.5	31.4	31	2	29	2
	0.2224	11.0		29.8				
	0.1826	10.9		31.0				
2	0.2293	18.3	42.5	16.6	15	3	14.8	0.8
	0.1894	17.3		15.2				
	0.2119	18.1		14.5				
3	0.1899	15.5	32.7	14.8	14,8	0,4	14.9	0.5
	0.1842	15.4		14.7				
	0.3353	18.6		15.0				

Исходя из полученных данных можно заключить, что доверительные интервалы определения массовых долей пропиленкарбоната, определённые с помощью спектроскопии ¹H ЯМР, пересекаются с доверительными интервалами значений массовой доли пропиленкарбоната, определённых с помощью обратного титрования. При этом случайная погрешность измерения массовой доли пропиленкарбоната с помощью обратного титрования диапазоне от 3 до 17 % от среднего значения. Предположительно, это объясняется малым количеством измерений.

2.4 Модифицирование эпоксино-диановых смол циклокарбонатами

Ввиду широкого использования дифференциального термического анализа для исследования процесса отверждения эпоксидных смол, был проведён ряд экспериментов по отверждению карбонизованной смолы ЭД-20 с различной степенью карбонизации. Результаты проведённых экспериментов представлены в таблице 13. Показано, что

тепловой эффект отверждения карбонизованной смолы ЭД-20 нелинейно зависит от её степени карбонизации.

Таблица 13 - Отверждение эпоксидной смолы ЭД-20 с различной степенью карбонизации. Степень карбонизации определяли с помощью спектроскопии ¹H ЯМР. В качестве отвердителя использовали ПЭПА. Соотношение карбонизованной смолы ЭД-20 и ПЭПА брали 1 : 1 по массе.

№	Степень карбонизации, %	Q, Дж/г
1	0	188
2	12	107
3	19	101
4	27	76
5	53	39

Результативность отверждения эпоксидных композиций проводили с помощью определения их содержания гель-фракции. В качестве отвердителя использовали широко используемый и коммерчески доступный аминный отвердитель ПЭПА. Результаты отверждения эпоксидной смолы ЭД-22, модифицированной пропиленкарбонатом, при комнатной температуре, представлены на рисунке 2. Как следует из полученных данных, в исследованных условиях немодифицированная эпоксидная смола ЭД-22 не отверждается до конца отвердителем ПЭПА, а с введением пропиленкарбоната в композицию содержание гель-фракции линейно падает с увеличением доли пропиленкарбоната в композиции (рисунок 2, чёрная кривая) и с возрастанием карбонатного числа (рисунок 2, красная кривая), в то время как чем больше эпоксидное число композиции, тем содержание гель-фракции выше (рисунок 2, зелёная кривая).

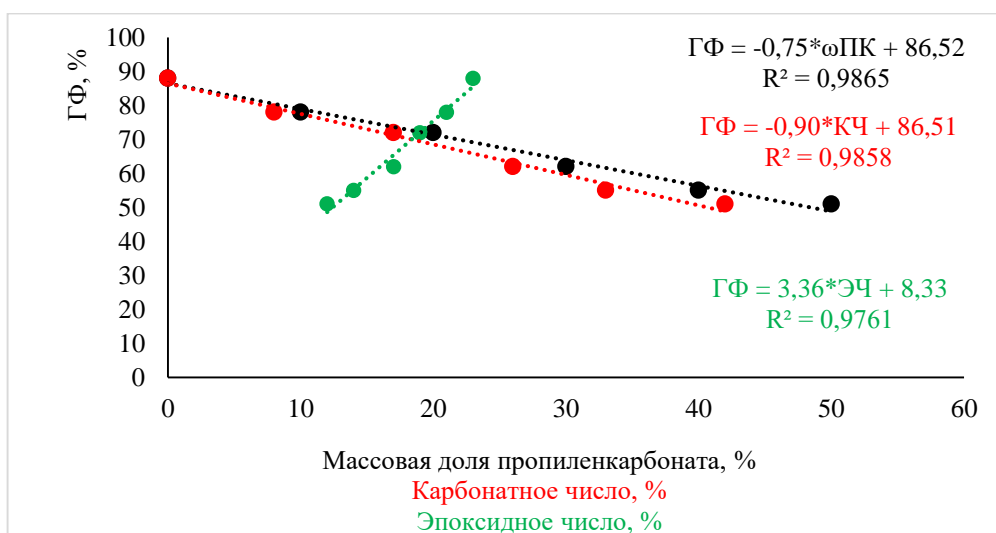


Рисунок 2 – Зависимость гель-фракции эпоксидной смолы ЭД-22, модифицированной пропиленкарбонатом, от массовой доли пропиленкарбоната, карбонатного числа и эпоксидного числа.

При исследовании эпоксидной смолы, модифицированной пропиленкарбонатом, с помощью ИК-спектроскопии, было показано, что основная масса пропиленкарбоната выступает в роли нереакционноспособного разбавителя, однако помимо характеристической полосы карбонильной группы пропиленкарбоната с волновым числом 1790 см⁻¹, наблюдается также низкоинтенсивная полоса с волновым числом 1709 см⁻¹, соответствующая карбаматной группе, что говорит об участии пропиленкарбоната в формировании трёхмерной полимерной сетки.

Было проведено отверждение композиции, содержащей 50 % смолы ЭД-22 и 50 % пропиленкарбоната с помощью отвердителя ПЭПА, взятого в количестве 10 % от массы композиции при 100 °С в течение различного времени. Результаты проведённых экспериментов приведены на рисунке 3. При отверждении этой же композиции при 100 °С наблюдается рост содержания гель-фракции с 63 до 77 % с увеличением времени отверждения с 1 до 18 ч (рисунок 3, чёрная кривая). Как следует из полученных данных, содержание гель-фракции меняется незначительно при переходе от отверждения в течение 8 ч к 18 ч, основная масса гель-фракции образуется в первый час отверждения.

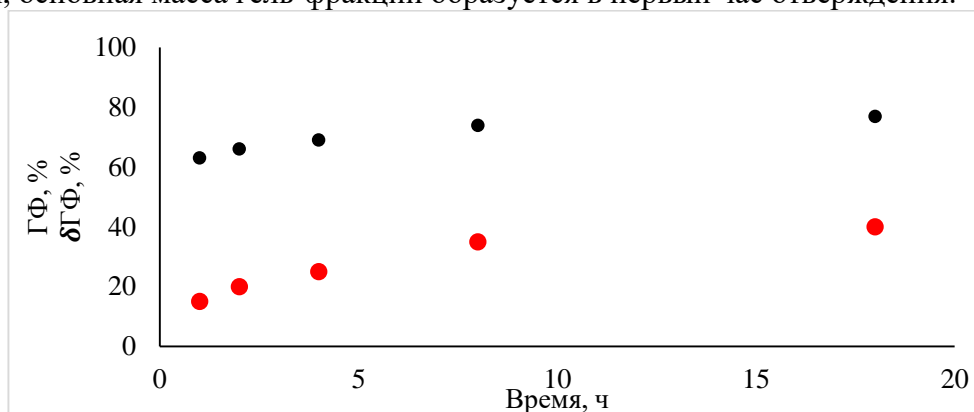


Рисунок 3 – Зависимость содержания гель-фракции и отклонения содержания гель-фракции эпоксидной смолы ЭД-22, модифицированной пропиленкарбонатом, от времени при 100 °С.

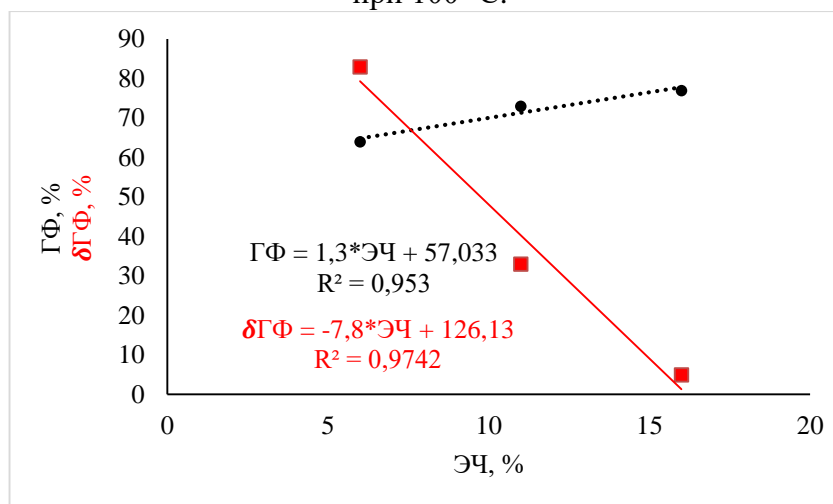


Рисунок 4 – Зависимость содержания гель-фракции эпоксидной смолы ЭД-22, модифицированной циклокарбонатами, от эпоксидного числа при постоянном карбонатном числе и постоянном количестве отвердителя.

С целью изучить зависимость содержания гель-фракции от карбонатного числа и эпоксидного числа, были приготовлены смеси эпоксидной смолы ЭД-22 с циклокарбонатами на основе диглицидиловых эфиров полигликолей. Каждая смесь была отверждена с помощью отвердителя ПЭПА, взятого в количестве 10 % от массы эпоксидной композиции, либо в эквивалентном на эпоксидные и карбонатные группы.

Как следует из полученных данных, содержание гель-фракции в отверждённых 10 % ПЭПА эпоксидных смолах, модифицированных циклокарбонатами, практически не зависит от карбонатного числа при постоянном эпоксидном числе (рисунок 4, чёрная кривая). В то же время при постоянном карбонатном числе при возрастании эпоксидного числа содержание гель-фракции возрастает линейно (рисунок 4), а отклонение среднего значения содержания гель-фракции от теоретического значения линейно падает (рисунок 4, красная кривая).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных можно сформулировать следующие выводы:

1. Наибольшую активность в реакции производных оксирана с углекислым газом проявляют в условиях гомогенного катализа проявляют галогениды алкиламмония. Наиболее эффективными катализаторами в исследованных условиях являются хлориды бензилтриэтиламмония и тетраэтиламмония. Конверсия эпихлоргидрина в хлорметилэтиленкарбонат нелинейно зависит от длины углеводородного радикала в катализаторе (RNH_3Cl), её значение максимально в случае хлорида пропиламмония. Конверсия эпихлоргидрина в хлорметилэтиленкарбонат нелинейно возрастает при увеличении степени замещения азота этильными радикалами в хлориде алкиламмония.

2. Показано, что лучшим из исследованных растворителей для проведения взаимодействия производных оксирана с углекислым газом является ацетон. Выявлено, что необходимость применения растворителя в синтезе циклокарбонатов путём взаимодействия производных оксирана с углекислым газом определяется свойствами производного оксирана и образующегося циклокарбоната: проведение взаимодействия производных оксирана с углекислым газом в случае низкой растворимости галогенида алкиламмония в исходной окиси, либо при её полимеризации в условиях проведения синтеза требует использования растворителя.

3. Выявлено, что наибольшую активность в реакции углекислого газа с эпоксидно-диановой смолой при проведении взаимодействия в ацетоне путём барботирования углекислого газа через реакционную массу проявляют йодиды алкиламмония. В то же время наилучшей системой катализатор-растворитель для аналогичного процесса, проводимого в автоклаве, является хлорид бензилтриэтиламмония в толуоле. Степень карбонизации глицидиловых эфиров возрастает при увеличении исходного значения эпоксидного числа субстрата и уменьшается при повышении остаточного эпоксидного числа продукта.

4. Показано, что взаимодействие производных оксирана с углекислым газом может эффективно осуществляться в условиях гетерогенного катализа с использованием промышленных анионитов российского производства. Наилучшей маркой анионита в исследованных условиях является АВ-17-8. Выявлено, что предпочтительный тип катализа – гомогенный или гетерогенный – определяется строением производного оксирана.

5. Впервые установлено протекание Мейнвальд-подобной перегруппировки производных оксирана в карбонильные соединения в присутствии углекислого газа и галогенид-анионов. Показано, что в исследованных условиях наибольшая селективность образования карбонильного соединения достигается при использовании йодид-содержащих катализаторов.

6. Разработаны препаративные методы синтеза циклокарбонатов путём последовательного масштабирования взаимодействия производных оксирана с углекислым газом при повышенном давлении в условиях гомогенного и гетерогенного катализа. При использовании гомогенного катализа метод позволяет получать циклокарбонаты с выходами от 85 до 97 %, в случае гетерогенного – от 80 до 88 %.

7. Предложен препаративный метод синтеза *N*-(2-гидроксиэтил)имидазолов путём взаимодействия имидазола и циклокарбоната в неполярном растворителе с выходами от 64 до 68 %. Показано, что конверсия имидазола в *N*-(2-гидроксиэтил)имидазол мало зависит от природы растворителя, однако в неполярных растворителях происходит расслоение реакционной массы, что облегчает выделение целевого продукта.

8. Разработаны методики количественного определения карбонатного и эпоксидного числа с помощью спектроскопии ЯМР 1H с нафталином в качестве внутреннего стандарта и с использованием обратного титрования после обработки циклокарбоната избытком моноэтаноламина. Показано, что данные методики также могут

быть успешно использованы для анализа смесей, содержащих имидазол, *N*-(2-гидроксипропил)имидазол и пропиленкарбонат.

9. Показано, что при модифицировании эпоксидно-диановых смол циклокарбонатами они выступают в роли реакционноспособных разбавителей. Методом дифференциального термического анализа установлено, что при отверждении эпоксидно-диановой смолы, модифицированной циклокарбонатами, полиамином тепловой эффект отверждения нелинейно падает при увеличении содержания циклокарбонатов в композиции. Содержание гель-фракции модифицированной пропиленкарбонатом эпоксидно-диановой смолы линейно уменьшается при повышении его массовой доли, а также нелинейно возрастает при увеличении времени отверждения. В случае модифицирования циклокарбонатами эпоксидно-диановой смолы содержание гель-фракции линейно возрастает с увеличением эпоксидного числа при постоянном карбонатном числе, и не изменяется при постоянном значении эпоксидного числа и изменяющемся карбонатного.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Предложенные в работе методы синтеза циклокарбонатов имеют большой потенциал для применения их в масштабном производстве. Поэтому следующим этапом исследования будет последовательное масштабирование синтеза циклокарбонатов до пределов, отвечающих коммерческим потребностям российского рынка.

Разработанный в работе метод синтеза гидроксиэтилирования имидазолов создаёт возможность получения новых отвердителей эпоксидных смол, поэтому в дальнейшем будут синтезированные новые *N*-(2-гидроксиэтил)имидазолы, содержащие два имидазольных кольца, а также исследовано отверждение ими эпоксидно-диановых смол.

Анализ карбонатного числа был исследован на небольшом ряде циклокарбонатов, не содержащих других функциональных групп. В последующей работе будет проведён анализ карбонатного числа в присутствии соединений, используемых в качестве модификаторов эпоксидно-диановых смол, например, диоктилфталата и эпоксидированного соевого масла.

Модифицирование эпоксидно-диановых смол циклокарбонатами позволяет получить новые материалы, поэтому при дальнейшем исследовании данной темы будет подобран качественный и количественный состав циклокарбонат-содержащих эпоксидных композиций, обладающих целевыми эксплуатационными характеристиками.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ

1. **Габов, И. С.** Диалкил- и алкиленкарбонаты в реакции *N*-алкилирования имидазолов / И. С. Габов, Л. А. Хамидуллина, И. С. Пузырёв, М. А. Ежикова, М. И. Кодесс, А. В. Пестов // Журнал органической химии. – 2020. – Т. 2.- №12 – С. 1852–1861. (1.16 п.л. / 0.19 п.л.)

2. **Габов, И. С.** Реакция присоединения производных оксирана к CO₂ в мягких условиях, катализируемая основаниями Льюиса / И. С. Габов, В. А. Кузнецов, И. С. Пузырёв, А. В. Пестов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2021. – № 6. – С. 1118–1123. (0.69 п.л. / 0.17 п.л.)

3. **Габов, И. С. В.** Влияние строения галогенидов алкиламмония на результат циклоприсоединения диоксида углерода к оксиранам / И. С. Габов, М. А. Ежикова, М. И. Кодесс, А. В. Пестов // Известия Академии наук. Серия химическая – 2023 – Т. 72 – №12 – С. 2809-2814. (0.69 п.л. / 0.17 п.л.)

4. **Габов, И. С.** Особенности протекания реакции углекислого газа с циклогексеноксидом / И. С. Габов, А. В. Пестов // Известия Академии наук. Серия химическая – 2025 – Т. 74 – № 2 – С. 547–550. (0.46 п.л. / 0.23 п.л.)

Патенты

5. Пат. 2820715 РФ. МПК⁵ C07C 68/04, C07C 317/36, C07C 31/02. Способ получения хлорметилэтиленкарбоната/ А.В. Пестов, **И. С. Габов**: Федеральное

государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН) (RU), заявл. 24.11.2023, опубл. 07.06.2024, бюлл. № 16. (0.58 п.л. / 0.29 п.л.)

6. Пат. 2834052 РФ. МПК⁵ C07C 317/46. Способ получения циклогексенкарбоната / А.В. Пестов, **И. С. Габов**: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН) (RU), заявл. 27.08.2024, опубл. 03.02.2025, бюлл. № 16. (0.58 п.л. / 0.29 п.л.)

7. Пат. 2838317 РФ. МПК⁵ C07C 45/60, C07C 49/03. Способ получения циклогексанона / А.В. Пестов, **И. С. Габов**: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук (ИОС УрО РАН) (RU), заявл. 16.09.2024, опубл. 14.04.2025, бюлл. № 11. (0.58 п.л. / 0.29 п.л.)

Тезисы докладов конференций

8. **Габов, И. С.** Реакция циклоприсоединения углекислого газа к эпихлоргидрину / И. С. Габов, А. В. Пестов // Материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», секция «Химия» (Москва, 10–27 апр. 2020). – Москва, 2020. – С. 728. (0.06 п.л. / 0.03 п.л.)

9. **Габов, И. С.** Взаимодействие углекислого газа с глицидиловыми эфирами / И. С. Габов, А. В. Пестов // Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии: материалы очных докладов Международной научной конференции (Екатеринбург, 18–21 ноя. 2020). – Екатеринбург, 2020. – С. 328–329. (0.12 п.л. / 0.06 п.л.)

10. **Gabov, I. S.**, The reactivity of ethylene carbonate derivatives to imidazoles / I. S. Gabov, A. V. Pestov // Mendeleev – 2021: Book of abstracts XII International Conference on Chemistry for Young Scientists (Saint Petersburg, 6-10 sept. 2021). – Saint Petersburg, 2021. – С. 547. (0.06 п.л. / 0.03 п.л.)

11. **Габов, И. С.** Присоединение углекислого газа к эпихлоргидрину: влияние растворителя / И. С. Габов, А. В. Пестов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXX Рос. молодеж. науч. конф. с международным участием, посвящ. 110-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер (Екатеринбург, 19–22 апр. 2022). – Екатеринбург, 2022. – С. 306. (0.06 п.л. / 0.03 п.л.)

12. **Габов, И. С.** Взаимодействие углекислого газа с эпихлоргидрином: влияние строения катализатора / И. С. Габов, А. В. Пестов // VI Международная конференция «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2022): Сборник тезисов (Екатеринбург, 7–11 ноя. 2022). – Екатеринбург, 2022. – С. 356. (0.06 п.л. / 0.03 п.л.)

13. **Gabov, I. S.** The reactivity of epichlorohydrin toward carbon dioxide in presence of anion exchange resins / I. S. Gabov, A. V. Pestov // XIII International Conference on Chemistry for Young Scientists “MENDELEEV 2024”. St Petersburg. September 2–6, 2024. Book of abstracts. — St Petersburg.: VVM Publishing LLC, 2024. — 822 p. (0.06 п.л. / 0.03 п.л.)

14. **Габов, И. С.** Взаимодействие углекислого газа с эпихлоргидрином в присутствии ионообменной смолы АВ-17-8 / И. С. Габов, А. В. Пестов // VIII научно-практическая конференция с международным участием «Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов» (MOSM 2024): Сборник тезисов (Екатеринбург, 9–13 ноя. 2024). – Екатеринбург, 2024. – С. 97. (0.06 п.л. / 0.03 п.л.)

15. **Габов, И. С.** Взаимодействие углекислого газа с циклогексеноксидом / И. С. Габов, А. В. Пестов // Тезисы докладов XXXV Российской молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 165-летию со дня рождения Н.С. Курнакова (Екатеринбург, 22–25 апреля 2025 года) – Екатеринбург, 2025. – С. 528. (0.06 п.л. / 0.03 п.л.)