

ДВОЙНЫЕ МЕТАЛЛОЦИАНИДНЫЕ (DMC) КАТАЛИЗАТОРЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ (ОБЗОР)

© 2023 г. Д. А. Пятаков^{1,*}, И. Э. Нифантьев^{1,2}

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, 119991 Россия

*E-mail: dinamitry06@gmail.com

Поступила в редакцию 27 октября 2023 г.

После доработки 8 декабря 2023 г.

Принята к публикации 10 декабря 2023 г.

Двойные металлоцианидные (double metal cyanide, DMC) катализаторы безальтернативны для использования в промышленном процессе полимеризации пропиленоксида (ПО) с целью получения полипропиленоксида (РРО) со свойствами, необходимыми для специализированных применений: низкой степенью ненасыщенности, высокими молекулярными массами и гидроксильными числами. Современные промышленные образцы демонстрируют высокую эффективность, давая возможность проводить процесс с экстремально низкими нагрузками – до 25 ppm, что не требует регенерации катализатора и не приводит к ухудшению свойств полимеров. Главными недостатками этих материалов являются относительно сложный синтез и чувствительность к влаге. Несмотря на то, что DMC-катализаторы известны еще с 1960-х гг., их гибридный характер и переменный состав до сих пор затрудняют исследование и выявление взаимосвязи между способом получения, составом и свойствами этих материалов. Данный литературный обзор призван систематизировать и проанализировать информацию по синтезу, строению и механизму действия DMC-катализаторов. Подробно рассмотрен как традиционный синтез, так и нетрадиционные методы получения DMC-катализаторов. Большое внимание уделено вопросам строения каталитического центра и механизма полимеризации, а также физико-химическим свойствам этих материалов, как гетерогенных катализаторов.

Ключевые слова: DMC-катализаторы, гибридные материалы, гетерогенный катализ, полимеризация с раскрытием цикла, полипропиленоксид

DOI: 10.31857/S0028242123060023, **EDN:** RSSHIA

Двойные металлоцианидные (double metal cyanide, DMC) катализаторы – уникальные материалы, используемые в качестве гетерогенных катализаторов в производстве полипропиленоксида (РРО) путем полимеризации пропиленоксида (ПО). РРО относится к простым полиэфирам и является крупнотоннажным продуктом, который находит применение в качестве неионогенного поверхностно-активного вещества и для получения других широко востребованных полимеров – полиуретанов (PU) [1–3]. РРО получают полимеризацией с раскрытием цикла (ring-opening polymerization, ROP) ПО в присутствии катализатора и инициатора, или «стартера» (схема 1). Чаще всего инициаторами

выступают многоатомные спирты и получаемые РРО представляют собой РРО-полиолы, которые в свою очередь служат мономерами в последующей поликонденсации с ди- и триизоцианатами для получения PU.

В промышленности широко распространена анионная полимеризация ПО в присутствии КОН, однако, она сопряжена с перегруппировкой мономера в аллиловый спирт, который выступает инициатором (схема 2).

Данная перегруппировка не только приводит к появлению ненасыщенных групп в полимере и снижает его гидроксильное число (ГЧ), но и огра-

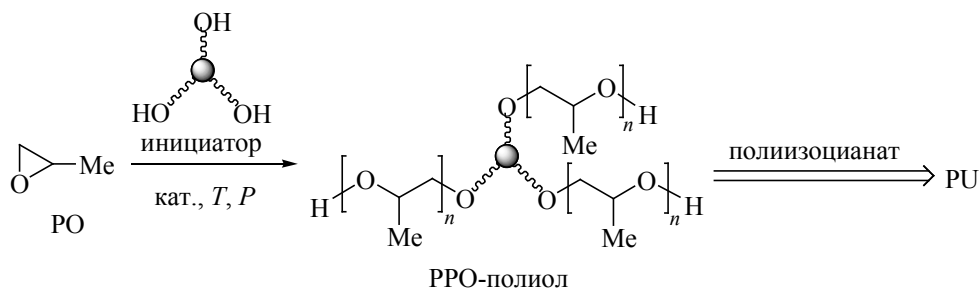


Схема 1. Получение полипропиленоксид-полиолов из пропиленоксида.

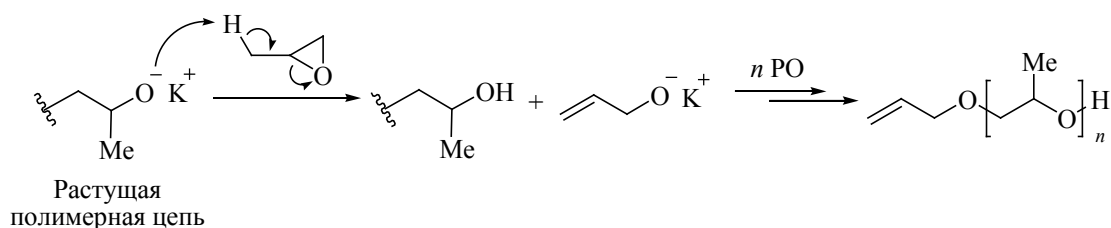
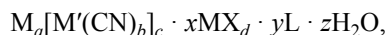


Схема 2. Побочная реакция изомеризации мономера при KOH-катализируемой полимеризации PO.

ничивает молекулярную массу, делая невозможным получение полимеров с M_n свыше 6 кДа [1]. Помимо этого, после проведения полимеризации требуется дополнительная стадия нейтрализации и отделения неорганических солей от полимера.

Недостатки такой анионной полимеризации позволяют преодолеть ДМС-катализаторы, которые представляют собой гибридные (органонеорганические) материалы, получаемые из водорастворимой соли металла и водорастворимой металлоцианидной соли другого металла в присутствии органического(их) лиганда(ов). Состав таких катализаторов можно выразить формулой [4]:



где $M = Zn, Fe(II), Ni(II)$ и др., $M' = Co(III), Fe(II), Fe(III)$ и др.; MX_d – соль металла M , используемая в синтезе; L – органический(ие) лиганд(ы); x, y и z зависят от способа получения катализатора.

Наиболее доступными и активными являются цинк-кобальтовые катализаторы ($M = Zn, M' = Co(III)$), получаемые из $ZnCl_2$ и $K_3[Co(CN)_6]$.

$Zn-Co$ ДМС-катализаторы высокоэффективны, они позволяют синтезировать полимеры со значительно более высокими молекулярными массами, которые при этом содержат на порядок меньшее число ненасыщенных групп и характеризуются более высоким ГЧ. Эти уникальные материалы эффективно катализируют полимеризацию PO при загрузках в десятки и сотни ppm, а современные промышленные образцы предполагают проведение полимеризации с экстремально низкими загрузками – до 25 ppm [1]. При столь низких загрузках отсутствует необходимость в пост-синтетической обработке реакционной массы для отделения катализатора от полимера, что является несомненным технологическим преимуществом, даже несмотря на отсутствие регенерации катализатора.

К недостаткам ДМС-катализаторов можно отнести достаточно сложную технологию синтеза и чувствительность к влаге. Также полимеризация PO в присутствии данных катализаторов сопровождается образованием очень малых количеств (60–400 ppm) так называемых «высокомолекуляр-

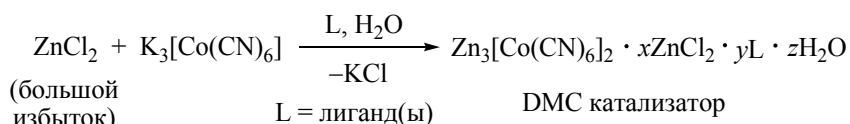


Схема 3. Общая схема синтеза DMC-катализаторов на примере Zn–Co-материалов.

ных хвостов» («high molecular weight tails») – высокомолекулярной фракции полимера (100–400 кДа), наличие которой негативно сказывается на эксплуатационных свойствах PU, получаемых из подобных PPO-полиолов [3].

DMC-комплексы $M_a[M'(\text{CN})_b]_c \cdot x\text{H}_2\text{O}$, составляющие неорганическую «основу» гибридных DMC-материалов, также известны как аналоги берлинской лазури $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ (Prussian blue analogs, PBA). Берлинская лазурь вошла в историю как ценный синтетический краситель синего цвета, широко используемый в 18 и 19 вв. Позднее в 20 в., с началом промышленного производства синтетического индиго, подобное применение берлинской лазури сошло на нет, а исследователи стали открывать новые грани этого соединения вместе с PBA. Например, интригует возможная роль берлинской лазури в химической эволюции на Земле [5, 6]. PBA интересны как катодные материалы [7, 8], адсорбенты для радиоактивного цезия [9] и газов [10, 11], а также своими магнитными свойствами [12]. Самым заметным приложением PBA стал синтез на их основе DMC-материалов – уникальных катализаторов, разработанных компанией General Tire в 1960-х гг. [13]. Однако, за уникальностью каталитических свойств скрывается сложность строения: переменный состав и аморфный характер затрудняют исследование этих материалов, в результате чего долгое время их описание можно было прочесть лишь в патентной литературе. Публикации в академической среде, посвященные DMC-катализаторам, стали появляться лишь в 2000-х гг., что совпало с интересом к процессу сополимеризации эпоксид/ CO_2 и развитием физико-химических методов анализа и квантово-химического моделирования. Следствие этого – недостаток фундаментальных данных о влиянии различных факторов (природа лигандов, реакционные условия, условия промывки, режим сушки и пр.) на строение и каталитическую активность по-

лучаемых материалов, а вопрос природы активных центров катализатора и механизм полимеризации РО еще до конца не прояснены.

Цель данного обзора – систематизация данных о синтезе, строении, механизме каталитического действия и физико-химических свойствах рассматриваемых материалов.

СИНТЕЗ DMC-КАТАЛИЗАТОРОВ

Традиционные методы синтеза DMC-катализаторов

Общая характеристика. Подавляющее количество статей и патентов посвящено Zn–Co DMC-катализаторам как наиболее активным представителям данного класса материалов. В основе их синтеза лежит обменная реакция в водном растворе между $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ и ZnCl_2 , взятом в большом избытке, в присутствии органического(их) лиганда(ов). В результате реакции образуется гексацианокобальтат(III) цинка, который вместе с избытком ZnCl_2 , лигандом(ами) и молекулами воды формируют гибридный материал (схема 3).

Данные материалы имеют переменный состав, т.е. x , y и z в формуле DMC-катализатора на схеме 3 зависят от способа его получения. Следует отметить, что синтез предполагает варьирование множества параметров (соотношение реагентов, природа и количество лигандов, условия промывок, режим сушки и др.), которые влияют на состав, строение и микроструктуру материалов и которые, в конечном счете, определяют свойства катализатора (период индукции, активность) и продуктов полимеризации – PPO-полиолов.

Наряду с Zn–Co-катализаторами, к традиционным DMC-катализаторам можно отнести цинк-железные материалы, полученные из ZnCl_2 и $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Zn-Fe(III) материалы) или

$K_4[Fe(CN)_6]$ (Zn-Fe(II) материалы). Если не сказано иное, в данном обзоре под ДМС-катализаторами понимаются Zn–Co-материалы.

Типичный синтез ДМС-катализатора предполагает медленное (в течение 15–30 мин) добавление раствора $K_3[Co(CN)_6]$ к раствору $ZnCl_2$ при интенсивном перемешивании и небольшом нагреве (30–50°C). При этом лиганд и солиганды (при наличии) добавляются либо в виде раствора (смеси) сразу после смешения двух исходных растворов, либо добавляется в сами исходные растворы. Выпадающий осадок отделяют фильтрованием под давлением или центрифугированием, после чего диспергируют его в водном растворе лиганда и перемешивают в течение некоторого времени, а затем снова фильтруют или центрифугируют. Такую стадию промывки повторяют еще несколько раз, а затем катализатор подвергают сушке.

Большой избыток $ZnCl_2$ по сравнению со стехиометрическим количеством (1.5 моль на 1 моль $K_3[Co(CN)_6]$, 1 экв.) критически важен в синтезе ДМС-катализаторов, независимо от строения лигандов и остальных параметров синтеза. Так, в случае высокоэффективных катализаторов количество $ZnCl_2$ может составлять до ~16 экв. [14, 15], что соответствует 24 молям $ZnCl_2$. Совсем недавно опубликованные результаты *in situ* мониторинга процесса синтеза ДМС-катализаторов с помощью рамановской спектроскопии поясняют эту особенность [16]. Снижение количества $ZnCl_2$ с 23.6 до 7.6 моль ($\approx$ в 3 раза) на 1 моль $K_3[Co(CN)_6]$ и отсутствие *трет*-бутанола (*tert*-butyl alcohol, TBA) на стадии смешения неорганических прекурсоров (он добавляется сразу после этой стадии) приводит к существенному увеличению времени, необходимого для образования гибридного материала, с 0.5 до 10 ч. Таким образом, TBA необходимо добавлять к раствору одной из солей или в оба раствора солей. Кроме этого, на строение и свойства рассматриваемых материалов влияет способ смешения солей. Наиболее распространено добавление раствора $K_3[Co(CN)_6]$ к раствору $ZnCl_2$ (forward dropping method, FDM), что обеспечивает постоянный локальный избыток соли цинка, но возможны и другие варианты смешения реагентов: добавление $K_3[Co(CN)_6]$ к $ZnCl_2$ (reverse dropping method, RDM) и одновременное добавление растворов $ZnCl_2$ и $K_3[Co(CN)_6]$ к раствору лиганда

(parallel-flow dropping method, PFDM) [17]. В случае «RDM» [17–19] катализаторы имеют другую кристаллическую структуру, более низкую степень аморфности и содержат больше калия, что приводит к меньшей активности (см. ниже) в сравнении с образцами, полученными в режиме «FDM» [17, 19]. Напротив, «PFDM» продемонстрировал многообещающие результаты с точки зрения каталитической активности ДМС-материалов [17], но пока не получил должного внимания в академической или патентной литературе.

Неорганические прекурсоры. В отличие от органических лигандов (см. ниже), неорганические прекурсоры Zn–Co ДМС-катализаторов слабо подвержены варьированию. В качестве источника цинка применяли ацетат [20, 21], сульфат [20, 22, 23], трифлат [22, 23] и различные галогениды [24–26], но во всех случаях полученные на их основе материалы уступали по свойствам тем, что получены из $ZnCl_2$. Исключением являются материалы на основе TBA и PTMEG (poly(tetramethylene ether) glycol), описанные в статье [25], где было показано, что $ZnBr_2$ является наилучшим прекурсором с точки зрения активности катализатора и свойств полиэфиров. Chen и др. [27, 28] осуществили синтез ДМС-катализаторов из нерастворимых цинк-содержащих прекурсоров – ZnO , $Zn(OH)_2$ и $ZnCO_3$ по реакции с водорастворимой кислотой $H_3[Co(CN)_6]$ в присутствии TBA с последующим вымачиванием в HCl (aq) для удаления непрореагировавших прекурсоров. Несмотря на несколько более высокую активность полученных материалов, данный подход более трудоемок, чем традиционный синтез. В патенте [29] представлен способ получения материалов из смеси $ZnCl_2$ и $CaCl_2$. Также сообщалось [30], что допирование крайне малыми количествами $CaCl_2$ приводит к увеличению активности материалов, однако никаких объяснений роли соли кальция ни в патенте, ни в этой статье не приводится. В патенте [31] предложен способ получения катализаторов посредством добавления NaCN к смеси ацетата $Zn(OAc)_2$ и $CoCl_2$ при одновременной обработке ультразвуком. В качестве цианидной соли в нескольких китайских патентах [32–34] заявляется смесь достаточно редкого гексацианокобальтата(II) – феррата(II) калия $K_2[CoFe(CN)_6]$ и традиционного $K_3[Co(CN)_6]$, однако, вопросы вызывает плохая растворимость в воде такого пре-

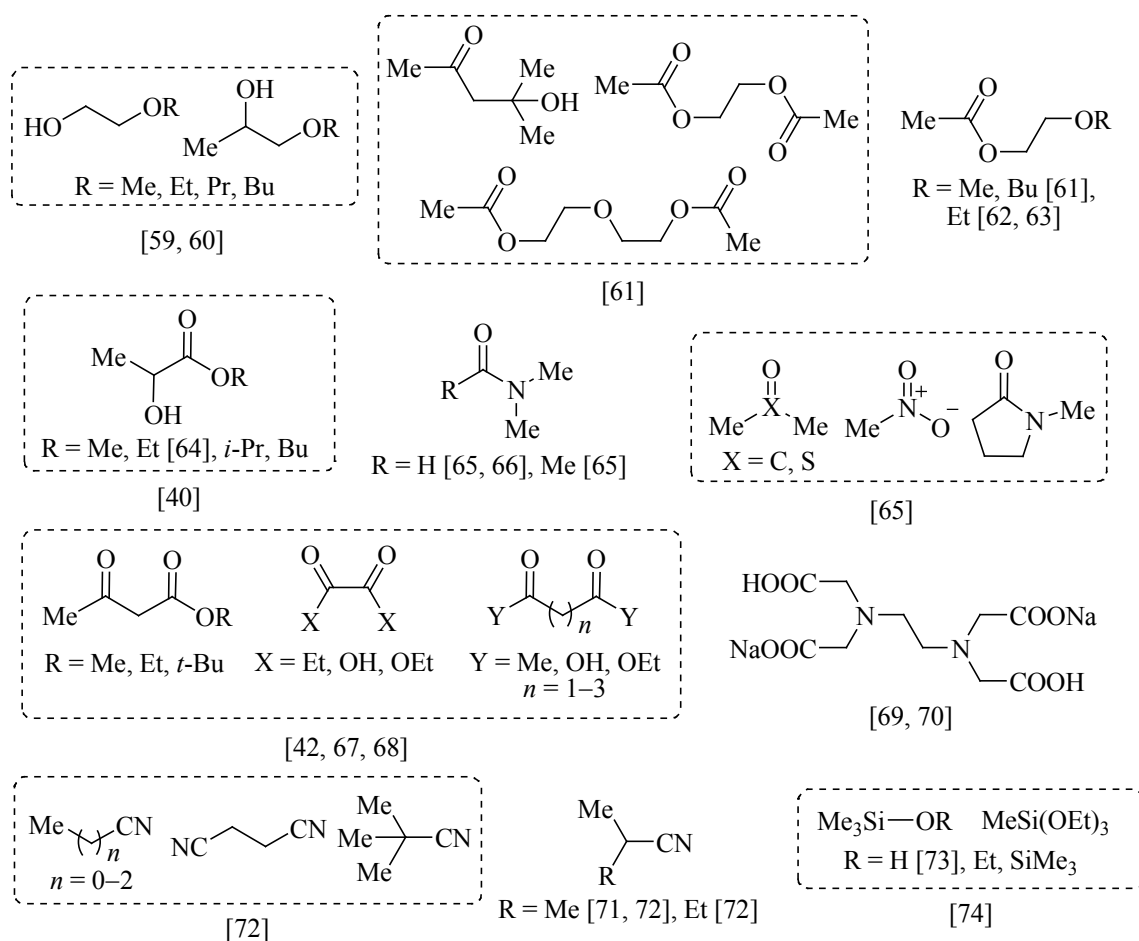


Рис. 1. Соединения, используемые в синтезе DMC-катализаторов как альтернатива ТВА.

курсора. Вместо гексацианокобальтата(III) калия применяли комплексы $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_5\text{X}]$, где $\text{X} = \text{Cl, Br, I, NO}_2$ или N_3 , но они демонстрировали лишь умеренную или низкую активность [28]. В целом, несмотря на возможность менять природу неорганических прекурсоров, существующие способы получения DMC-катализаторов ограничены доступностью реагентов.

Лиганды. В качестве лигандов (L) в синтезе первых DMC-катализаторов были использованы глимы (1,2-диметоксиэтан, диметилловый эфир этиленгликоля), 1,2-диэтоксиэтан и 1,4-диоксан, т.е. простые эфиры [13]. Однако позже была обнаружена высокая каталитическая активность материалов с

ТВА в качестве лиганда, который стал «атрибутом» высокоэффективных катализаторов. При этом, для достижения выдающейся активности в синтезе применяют солиганды, среди которых наиболее популярны олигомерные простые полиэфиры – полиэтиленгликоль (PEG) [15, 35], PPG [14, 36, 37], PTMEG [25, 38, 39], P123 (Pluronic® P123, коммерческий триблок-сополимер этиленоксида (EO) и PO) [22, 23, 40–42] и сверхразветвленный полиглицидол (HBP) [38] (рис. 1). В качестве солигандов предложены также краун-эфиры [43–45], фталаты [46], фосфиноксиды [15], циклодекстрины [47, 48], циклические карбонаты [49], алкилполигликозиды [50] и др. [51–54].

В синтезе ДМС-катализаторов также могут использоваться поверхностно-активные вещества (ПВА), которые представлены производными холевых кислот [55], полиакриламидом [56, 57], Tween® 80 и его аналогами [47, 58], и сложными эфирами глицерина [58]. ПВА оказывают двойственное влияние на свойства данных материалов. Во-первых, они способны препятствовать агрегации частиц в процессе синтеза, уменьшая их средний размер и влияя тем самым на удельную поверхность и пористость [38]. Во-вторых, они входят в состав катализаторов и выступают солигандами, т.к. содержат группы COO^- , COOR -, CONH_2 -, OH - и др., за счет которых осуществляется координация по атомам цинка.

Следует упомянуть, что изучаются и катализаторы без ТВА в составе. Среди соединений, применявшиеся в синтезе ДМС-материалов как альтернатива ТВА, например алкоксиспирты [59, 60], сложные эфиры алкоксиспиртов или гликолей [61–63], алкиллактаты [40, 64], базовые органические растворители типа амидов [65, 66], α -, β -, γ - и δ -дикарбонильные соединения [42, 67, 68], динариевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты [69, 70] и др. (рис. 1). Полученные с использованием таких лигандов материалы изучаются не только в синтезе РРО, но и других реакциях ROP. Например, материалы, полученные группой под руководством П. Kim с использованием 1,3-дикетонов или 1,3-кетозэфиров и добавок P123, превосходят по свойствам аналогичные материалы, полученные с применением ТВА [42] в полимеризации РО. Катализаторы, синтезированные с применением изобутиронитрила или N-метилпирролидона и добавок P123, показали высокую активность в полимеризации ϵ -капролактона (ϵ -CL) [65, 71, 72]. Этой же группой впервые в качестве основных лигандов предложены такие кремнийорганические соединения, как триметилсиланол, ди(триметилсилиловый)эфир и алкоксисиланы [73, 74].

Отдельно стоит упомянуть про модифицирование ДМС-катализаторов алифатическими аминами с длинным углеводородным радикалом, например, октадециламином [75]. При приготовлении таких катализаторов на стадии синтеза берется смесь этанола и воды, поэтому в качестве лиганда выступает не только амин, но и спирт. Последующее нагревание этих материалов в вакууме при 130°C приводит

к частичному удалению амина и дает активированные катализаторы, для которых индукционный период отсутствует или крайне мал (<1 мин).

Температура синтеза. Традиционно используемые температуры синтеза (30–50°C) обеспечивают необходимую растворимость исходных неорганических прекурсоров и побочного KCl (зачастую применяют достаточно концентрированные растворы). По всей видимости, более высокие температуры нежелательны с точки зрения гидролиза исходного ZnCl_2 и ДМС-катализатора, а также увеличения скорости образования твердой фазы (при увеличении скорости роста кристаллов увеличивается количество дефектов, связанных с окклюзией ионов калия).

Промывка катализатора. Промывка катализатора водными растворами ТВА необходима для удаления примесного KCl, потому что ионы калия снижают активность катализатора [13]. Причины такого влияния до конца не ясны, но само появление ионов калия в составе ДМС-катализатора связывают с окклюзией на стадии роста основной фазы и с образованием $\text{KZn}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ в качестве побочной фазы [76]. При этом содержащая в катализаторе влага также негативно влияет на активность, поэтому обычно используют не только растворы с постоянной концентрацией, но и растворы с постепенно увеличивающейся концентрацией, вплоть до чистого ТВА. В то же время, авторы работы [77] утверждают, что для получения высокоэффективных катализаторов не требуется тщательная промывка катализаторов до полного исчезновения ионов K^+ : хорошая активность наблюдалась ими при содержании K^+ до 1 мас. %. По мнению авторов, это наблюдение поможет снизить затраты на производство ДМС-материалов.

Сушка катализатора. От условий сушки зависит конечный состав и свойства катализатора. В подавляющем большинстве случаев сушку проводят при 50 или 60°C в вакууме (~30 торр) до постоянной массы [1]. В сравнении с такой традиционной сушкой, распылительная или лиофильная сушка позволяют получать катализатор со значительно меньшим размером частиц, но лишь с незначительно большей активностью [78].

Инициаторы полимеризации. Помимо вышерассмотренных характеристик традиционного синтеза ДМС-материалов, имеет смысл также остановить

ся на инициаторах, используемых в DMC-катализируемой (со)полимеризации РО. Применяющиеся инициаторы также характеризуют свойства DMC-катализаторов и процесса (со)полимеризации в целом.

Известным недостатком DMC-катализаторов является невозможность использования низкомолекулярных «стартеров», в качестве которых обычно выступают гликоли, например пропиленгликоль и глицерин. Считается, что гликоли образуют прочные хелаты с атомами цинка, препятствуя координации мономера и тем самым дезактивируя каталитические центры [79]. При возрастании расстояния между ОН-группами в диоле склонность к образованию хелатов сильно затрудняется из-за стерических препятствий, поэтому в качестве инициаторов используют олигомерные РРО-полиолы, предварительно полученные с помощью КОН-катализируемой конденсации РО и гликолей (полунепрерывный процесс). Сравнительно недавно компанией Bayer MaterialScience был разработан DMC-катализатор, толерантный к небольшим количествам низкомолекулярных «стартеров» [80]. Технология синтеза РРО с использованием такого катализатора получила название CAOS (Continuous Addition of Starter). В CAOS-процессе в качестве инициатора используется смесь олигомерного РРО-полиола и небольшого количества гликоля; при этом гликоль непрерывно добавляется в процессе синтеза. Такой процесс позволяет получать РРО с лишь незначительно большим молекулярно-массовым распределением (ММР) в сравнении с полунепрерывными технологиями. Сохранение узкого ММР реализуется благодаря эффекту «догоняющей кинетики» («catch-up kinetics»), способствующей преимущественной полимеризации с участием более коротких полимерных цепей и нарушающей принцип Флори [81, 82].

Помимо олигомеров на основе пропиленгликоля и глицерина, в качестве «стартеров» могут применяться, например, параформ [83], фенолы [84, 85] и полиолы на основе касторового масла [86–88]. Хорошо координирующиеся амины (например, диэтаноламин и диэтилентриамин, способные хелатировать ионы Zn^{2+}), мочевины и низкомолекулярные карбоновые кислоты (муравьиная, уксусная и масляная) выступают ингибиторами и их нельзя использовать в роли инициаторов [89]. Дезакти-

вирующий эффект аминов наблюдается и в гидроаминировании алкинов, где они выступают реагентами: в случае ароматических аминов (менее нуклеофильных) DMC-катализаторы демонстрируют более высокую активность, по сравнению с алифатическими аминами (более нуклеофильными) [22]. В то же время, некоторые алифатические дикарбоновые кислоты [90, 91] и ароматические многоосновные кислоты успешно применяются в сополимеризации эпоксидов и CO_2 [92–94], причем сила кислот влияла на каталитическую систему. Было обнаружено, что слабые кислоты (pK_{a1} 4.43–4.72) выступают инициаторами, а сильные кислоты (pK_{a1} 1.87–4.2) действуют как инициаторы-передатчики цепи («chain initiation-transfer agents»), т.е. иницируют катионную ROP эпоксида, а *in situ* образующийся РРО-полиол выступает инициатором сополимеризации. Используя в качестве «стартеров» полидиметилсилоксаны (PDMS) с концевыми группами Si–ОН [95], можно получать блок-сополимеры РРО-PDMS-РРО.

Нетрадиционные методы синтеза DMC-катализаторов

Синтез с помощью метода обратной эмульсии. В работах [22, 23, 96] описан способ получения наноразмерного катализатора с помощью метода обратной эмульсии («вода в масле»), при котором реакция протекает в каплях воды, диспергированных в неполярном растворителе (циклогексан). К раствору ТВА в циклогексане в присутствии эмульгатора, выступающего одновременно и солигандом [IGEPAL® CO-520, поли(оксиэтилен)₅-(4-изооктилфенил)эфир] прибавляли по каплям при интенсивном перемешивании водный раствор $ZnCl_2$, а затем – водный раствор $K_3[Co(CN)_6]$ (мольное соотношение $ZnCl_2 : K_3[Co(CN)_6] = 5 : 1$). Синтезированный таким образом катализатор показал большую активность в реакции гидроаминирования алкенов и алкинов в сравнении с образцами, полученными классическим способом (солиганды – PTMEG, PEG или P123), а также отличался от них по размеру частиц (см. ниже).

Механохимический синтез. Механохимический синтез привлекает внимание исследователей в различных областях неорганической и органической химии и имеет потенциал для применения в про-

мышленности [97]. В отличие от традиционного синтеза, этот подход является более экологически чистым («зеленым») и предполагает перемалывание смеси реагентов в отсутствие растворителя («solvent-free») или в очень малом его количестве. Механохимический синтез ДМС-катализаторов более распространен, чем метод обратной эмульсии, и представлен в целом ряде статей [21, 98–104]. На примере Zn–Co-материалов такой синтез заключался в перемалывании в шаровой мельнице смеси ZnCl_2 и $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ с небольшим количеством ТВА и, при наличии, солиганда и прочих добавок, после чего полученную смесь промывали смесью воды и ТВА для удаления побочных продуктов и непрореагировавших солей, а катализатор подвергали сушке.

Получение Zn–Co-материалов способом, представленным выше (в качестве лиганда был ТВА), представлено всего в двух работах [101, 104], тогда как цинк-железных материалов – большим количеством примеров [21, 98, 99, 101, 103], в том числе с использованием ионных жидкостей (ionic liquids, IL) или четвертичных солей аммония (quaternary ammonium salts, QAS) в качестве добавок на стадии синтеза. IL способствуют увеличению активности ДМС-катализаторов [105] и способны менять селективность в реакции эпоксидов и CO_2 [41, 98, 99, 106–110]. Авторами исследования [99] продемонстрирован синтез с применением бромид цетилтриметиламмония (cetyltrimethylammonium bromide, СТАВ) и показано, что СТАВ входит в состав полученных материалов, частицы которых имели наноразмерный характер (25–79 нм). Zhang и др. получили цинк-железные материалы, используя в качестве прекурсоров ZnCl_2 или $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ [21]. Материалы на основе $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ были менее активны в сополимеризации РО и CO_2 , но полученные полимеры имели меньшие коэффициенты полидисперсности (D). В работе [103] синтезированы цинк-железные материалы с добавками солей 1-бутил-3-метилимидазолия в качестве IL ($[\text{BMIM}]\text{X}$, $\text{X} = \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{Br}, \text{Cl}$), среди которых наиболее активными были материалы на основе $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$. Zhang и др. [101] исследовали влияние природы растворителя в механохимическом синтезе Zn–Co и цинк-железных материалов с ТВА в качестве единственного лиганда. Среди растворителей были 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-декафторпентан (DFP), диметил-

сульфоксид, ацетонитрил, метанол и хлороформ; при этом наилучшими свойствами характеризовался Zn–Co-катализатор, синтезированный с применением DFP. Следует отметить, что растворители могут не только опосредованно влиять на состав и свойства материалов, но и выступать солигандами, т.е. входить в состав материалов. В работе [98] изучили влияние строения полиэфирного солиганда (PEG, PPG или PTMEG) в цинк-железных материалах на каталитические свойства в реакциях циклоприсоединения и сополимеризации между РО и CO_2 . Наибольшую активность показал PTMEG-содержащий катализатор, но он существенно уступал в активности аналогичному катализатору, синтезированному традиционным способом, однако, несколько превосходил его в селективности.

Катализаторы, не являющиеся Zn–Co- или Zn–Fe-материалами. Помимо традиционных цинк-кобальтовых и цинк-железных материалов, в полимеризации РО были изучены цинк-никелевые материалы на основе $\text{Zn}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, полученные из $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ и NiCl_2 [111], и материалы на основе $\text{Co}[\text{M}(\text{CN})_4]$, где $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$ и Pt [100, 112–115], $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$ [114], а также ряд цинк-содержащих материалов $\text{Zn}_x[\text{M}(\text{CN})_4]_y$, где в качестве центрального атома в цианидном комплексе выступали $\text{Cr}(\text{III})$ [28, 102], $\text{Ni}(\text{II})$ [28, 100, 116], $\text{Mo}(\text{IV})$, $\text{Mn}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Cd}(\text{II})$ [28], а прекурсором был хлорид цинка. Во всех вышеописанных случаях единственным лигандом в составе материалов был ТВА, за исключением катализаторов на основе $\text{Zn}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [116], синтезированных с использованием и других лигандов (глим, 2-метоксиэтанол, 1-метоксипропанол-2 и пр.), и $\text{Co}[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ [115], синтезированного с применением ТВА и PTMEG.

СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ ДМС-КАТАЛИЗАТОРОВ

Состав. Формула на схеме 3 лишь упрощенно отражает состав ДМС-катализаторов. По данным рентгенофазового анализа, фазы свободных ZnCl_2 и $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ в них отсутствуют [117]. В исследовательских работах состав этих материалов зачастую выражается в более сложных формулах, которые точнее передают состав, например:

$\text{Zn}_{2.67}[\text{Co}(\text{CN})_6]_{1.0} \cdot 0.24\text{ME} \cdot 0.30\text{H}_2\text{O} \cdot 1.49\text{Cl}^-$
(ME = 2-метоксиэтанол) [59];

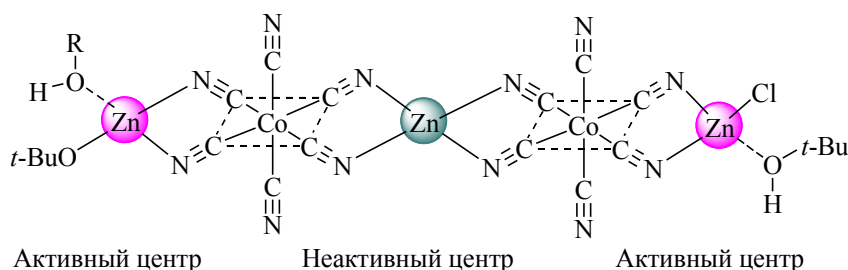


Рис. 2. Схематичное строение DMC-катализаторов с ТВА и ROH в качестве лиганда и солиганда соответственно.

$\text{Zn}_{1.94}\text{Co}(\text{CN})_{5.71} \cdot 0.62\text{HD} \cdot 0.03\text{P123} \cdot 0.26\text{H}_2\text{O} \cdot 0.41\text{Cl}^-$ (HD = 2,5-гександион, P123 – триблок-сополимер $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) [42].

Такой нестехиометрический состав, очевидно, является следствием комплексного характера химических процессов, протекающих при приготовлении DMC-катализаторов, являющихся гибридными материалами. Кроме обменной реакции между ZnCl_2 и $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, могут протекать побочные реакции гидролиза и сольволиза фрагментов ZnCl , в результате чего в составе образующейся фазы появляются фрагменты Zn-OR ($\text{R} = \text{H}$ от H_2O , *трет*-Bu от ТВА, алкил от солиганда). Протекание гидролиза и сольволиза косвенно подтверждается отсутствием зарядового баланса в приведенных выше брутто-формулах. Как минимум часть H_2O является скрытым анионом OH^- : наличие фрагментов Zn-OH в составе материалов подтверждают данные ИК-спектроскопии [42]. Помимо этого, причиной отсутствия зарядового баланса может быть неверная интерпретация результатов TGA (см. ниже).

Строение. DMC-катализаторы характеризуются высокой аморфностью, что затрудняет их фазовый анализ, основанный на порошковой рентгеновской дифракции. При этом ряд авторов полагает, что в основе материалов лежит кристаллическая структура $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$. Для $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ характерна кубическая кристаллическая решетка с октаэдрическим окружением ионов цинка, а для безводного $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ – ромбоэдрическая кристаллическая решетка с тетраэдрическим лигандным окружением [118]. В этих кристаллических упаковках соотношение катионов и анионов равно 1 : 1, вследствие чего отсутствует одна третья часть

анионов $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, являющихся координационными вакансиями. Такие вакансии образуют сеть «скрытых» микропор, характер которой сильно зависит от условий синтеза [119].

Известно, что чистая фаза $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ малоактивна в катализе, поэтому предполагают, что катионы цинка из ZnCl_2 координированы по атомам азота CN-групп на периферии, неся также лиганды в виде ионов хлора (или OH^-), молекул ТВА или воды [39]. Такие периферийные атомы цинка рассматриваются как активные центры (рис. 2). Эти выводы были сделаны на основе результатов работ [20, 120], в которых изучалось влияние способа получения DMC-катализаторов на их каталитическую активность. Например, импрегнирование ZnCl_2 (в присутствии или отсутствии ТВА) в предварительно полученный $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ не позволяет получить DMC-катализатор. Материалы, полученные из $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ по обменной реакции с избытком ZnCl_2 , но в отсутствие ТВА также демонстрируют низкую каталитическую активность. Таким образом, «свободный» ZnCl_2 и ТВА оказывают синергетический эффект на каталитическую активность. Этот эффект может быть связан с изменением морфологии: органический лиганд затрудняет образование кристаллической (упорядоченной) фазы [121] и способствует образованию аморфной фазы, которая характеризуется меньшим размером частиц и большей удельной поверхностью (в том числе за счет пористости). Подобным образом влияет и «свободный» ZnCl_2 : при увеличении его количества растет содержание аморфной фазы [20, 120]. По всей видимости, развитая поверхность DMC-катализаторов обеспечивает доступность большего количества каталитических

центров, в сравнении с $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$. В то же самое время, электронное состояние атомов цинка в ДМС-катализаторах должно отличаться от такового в $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$. Польскими учеными [117, 122, 123] были получены данные спектроскопии EXAFS (extended X-ray absorption fine structure, исследование дальней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения), согласно которым часть атомов цинка должна иметь координационное окружение как в ромбоэдрической форме $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ (лигандное окружение из четырех атомов азота), а часть – другое лигандное окружение (включающее в части случаев хлор, но ZnCl_2 при этом отсутствует). Эти данные подтверждают изображенное на рис. 2 схематичное строение ДМС-материалов. Характеризация с помощью твердотельной спектроскопии ЯМР ^{13}C [19, 69, 70, 124, 125] и рамановской спектроскопии [16, 126, 127] ограничивается единичными случаями не дает дополнительной информации о строении этих материалов.

Существует и другой взгляд на строение ДМС-катализаторов. Неорганическую «основу» этих материалов может составлять смешанный гексацианокобальтат(III)-хлорид цинка $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{Cl}$ – его образованию способствует большой избыток ZnCl_2 в синтезе, когда замещению подвергается один атом хлора. Косвенно это подтверждается данными статьи [120], согласно которым, увеличение формального количества ZnCl_2 по отношению к $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ приводит к резкому росту каталитической активности до определенного предела – 1 : 1 по молям ($1\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 + 1\text{ZnCl}_2 \equiv 2\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{Cl}$), а при дальнейшем увеличении количества ZnCl_2 активность растет незначительно. Кроме этого, в статьях [128, 129] проведено моделирование кристаллической структуры ДМС-катализаторов на основании фазы $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{Cl}$. Авторы работы [129] также выполнили моделирование фаз $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{L}$, где $\text{L} = \text{Cl}, \text{OH}, \text{EtO}, \text{трет-BuO}$, и установили, что в случае $\text{L} = \text{трет-BuO}$ поверхностная энергия граней (001) и (100) должна быть минимальна. Эти данные говорят о том, что при использовании ТВА (*трет*-BuOH) в синтезе должны получаться частицы с развитой поверхностью и пористостью. Примечательно также, что по данным расчетов для $\text{L} = \text{Cl}$ самые короткие контакты Zn–Zn составляют 4.4 Å, тогда как в случае $\text{L} = \text{OH}, \text{EtO}, \text{трет-BuO}$ они сокращаются

до ~3.7 Å. Для сравнения, экспериментально найденные контакты Zn–Zn в $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ значительно больше – 7.3 Å [118]. Длина контактов Zn–Zn может играть важную роль, если в активный центр входят два атома цинка (см. ниже).

Интересным является также вопрос о термических превращения ДМС-катализаторов. Несмотря на почти полувековую историю успешного применения этих материалов в промышленности и многочисленные исследовательские работы, лишь в 2016 г. была опубликована статья [130], авторы которой попытались ответить на вопрос, что же происходит с ДМС-катализаторами при нагревании. Для этого на примере нескольких ТВА- или глим-содержащих образцов цинк-кобальтовых катализаторов был проведен анализ выделяемых газов (evolved gas analysis, EGA) с применением масс-спектрометрии (EGA-MS) и ИК- спектроскопии (EGA-FTIR). Примечательно, что потеря массы для ТВА-содержащих образцов наблюдалась в широком интервале температур 110–400°C, что существенно выше температуры кипения ТВА (82°C). Неожиданно оказалось, что потеря массы обусловлена не испарением лиганда, которое фиксировалось в очень малых количествах, а его разложением на изобутилен и воду:



Для чистого ТВА в некаталитических условиях подобная дегидратация протекает при температурах выше 400°C [131], поэтому представляется, что столь низкие температуры в случае ДМС-материалов обусловлены присутствием атомов цинка, способных выступать кислотами Льюиса и катализировать процесс. В то же время, термическое разложение глим-содержащих материалов не сопровождалось деструкцией лиганда. Помимо этого, по данным дифференциальной сканирующей калориметрии для ТВА-содержащих материалов наблюдается фазовый переход в интервале 90–180°C [130, 132]. Заметное разложение ТВА и изменение химической природы ДМС-материалов наблюдается в температурном интервале 80–150°C, тогда как полимеризация РО обычно проводится при 130–180°C. Зачастую также практикуется предактивация катализатора, заключающаяся в нагревании его вместе со «стартером» при 80–150°C в вакууме (<200 торр) перед добавлением мономера

[133]. Следует отметить, что вследствие вышеуказанной в данном разделе реакции DMC-материалы могут содержать фрагменты Zn-OH , наличие которых роднит их с цинк-содержащим ферментом карбоангидраза [134]. В карбоангидразе атом цинка связан с тремя атомами азота имидазольных циклов (в остатках гистидина) и молекулой воды. Под действием активных участков пептидной цепи происходит депротонирование $\text{L}_3\text{Zn-OH}_2^+$ до $\text{L}_3\text{Zn-OH}$ и взаимодействие с CO_2 (гидратация до HCO_3^-). Сходство карбоангидразы и DMC-катализаторов проявляется и в O/S-обменных реакциях, т.к. она превращает CS_2 в COS , а COS – в CO_2 [135]. При этом чистый гидроксид-гексацианокобальтат(III) цинка $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{OH}$ обладает низкой активностью в сравнении с DMC-материалами, содержащими в качестве лиганда 1,2-диметоксиэтан [136].

Таким образом, структурные превращения DMC-катализаторов возможны как в процессе, так и до полимеризации, что оставляет пробелы в нашем понимании природы этих материалов и заставляет с осторожностью относиться к общепринятому механизму ROP. Данные о химических превращениях при термической преактивации ТВА-содержащих катализаторов и тщательное исследование состава активированных катализаторов могут послужить ключом к разгадке механизма их действия. Также, насколько нам известно, подобное исследование состава продуктов термического разложения для DMC-катализаторов с другими лигандами не проводили, что поднимает вопрос об адекватности интерпретации результатов TGA в контексте установления состава материалов.

Строение каталитического центра и механизм действия. Каталитическое действие рассматриваемых материалов обеспечивается льюисовской кислотностью атомов цинка. Считается, что механизм полимеризации пропиленоксида на DMC-катализаторах является катионно-координационным, о чем свидетельствует региоселективность полимеризации по типу «голова к хвосту»; при этом полимеризация не является стереоспецифической и приводит к атактическим полимерам [89, 137, 138].

Принято считать, что в данных материалах активными центрами являются отдельные атомы цинка (см., например, [30, 39, 120]), хотя, к примеру, для глутарата цинка ZnGA (и других карбоксилатов), гетерогенного катализатора сополимеризации

РО и CO_2 , был установлен механизм, в котором активным центром служат два близкорасположенных атома цинка, один из которых активирует эпоксид, а другой является источником нуклеофильного алкоголята [139]. Ключевым моментом для этих катализаторов представляется молекулярная структура: на основе расчетных данных было предсказано, что «идеальная» длина контактов Zn-Zn для карбоксилатов должна составлять 4.3–5.0 Å, что объясняет низкую активность сукцината цинка в сравнении с высшими гомологами (ZnGA и др.) [140]. Расчетная длина контактов Zn-Zn для $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{Cl}$ (4.4 Å, см. выше) соответствует этому требованию, что позволяет предположить, что кооперативное действие двух атомов цинка реализуется и в DMC катализаторах [141]. Неясным остается вопрос с лигандным окружением атома(ов) цинка и как оно сочетается с различным качественным и количественным составом материалов. При этом в пользу одной природы активных центров DMC-катализаторов говорят низкие величины коэффициентов полидисперсности $\bar{D}$ получаемого PPO (менее 1.1).

С целью прояснения механизма полимеризации группой под руководством D. Darensbourg были получены растворимые аналоги DMC-материалов – биметаллические комплексы цинка и железа(II)/кобальта(III) [142–144], в которых лигандами при тетраэдрических катионах Zn^{2+} выступали циано-группы, ион I^- и тетрагидрофуран. *In situ*-мониторинг реакции полимеризации α -пиненоксида с помощью ИК-спектроскопии позволил доказать, что координация между атомами цинка и CN-группами не нарушается: никакого изменения положения и интенсивности сигнала этих групп не происходит, а также не появляется дополнительных подобных сигналов [143]. Координация CN-групп с кобальтом также не нарушается, о чем свидетельствует EXAFS-анализ лигандного окружения атомов кобальта [122]. Соответственно, цианокобальтат-анионы не лабильны и механизм катализа неразрывно связан с лабильностью Zn-O и Zn-Cl связей. Однако, лиганды $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ неизбежно «настраивают» льюисовскую кислотность Zn^{2+} , внося свой вклад в активность DMC-катализаторов.

Принципиальный механизм полимеризации РО с участием отдельного атома цинка изображен на схеме 4а. На стадии инициирования (реакции (1)–(3)) происходит превращение неактивных центров

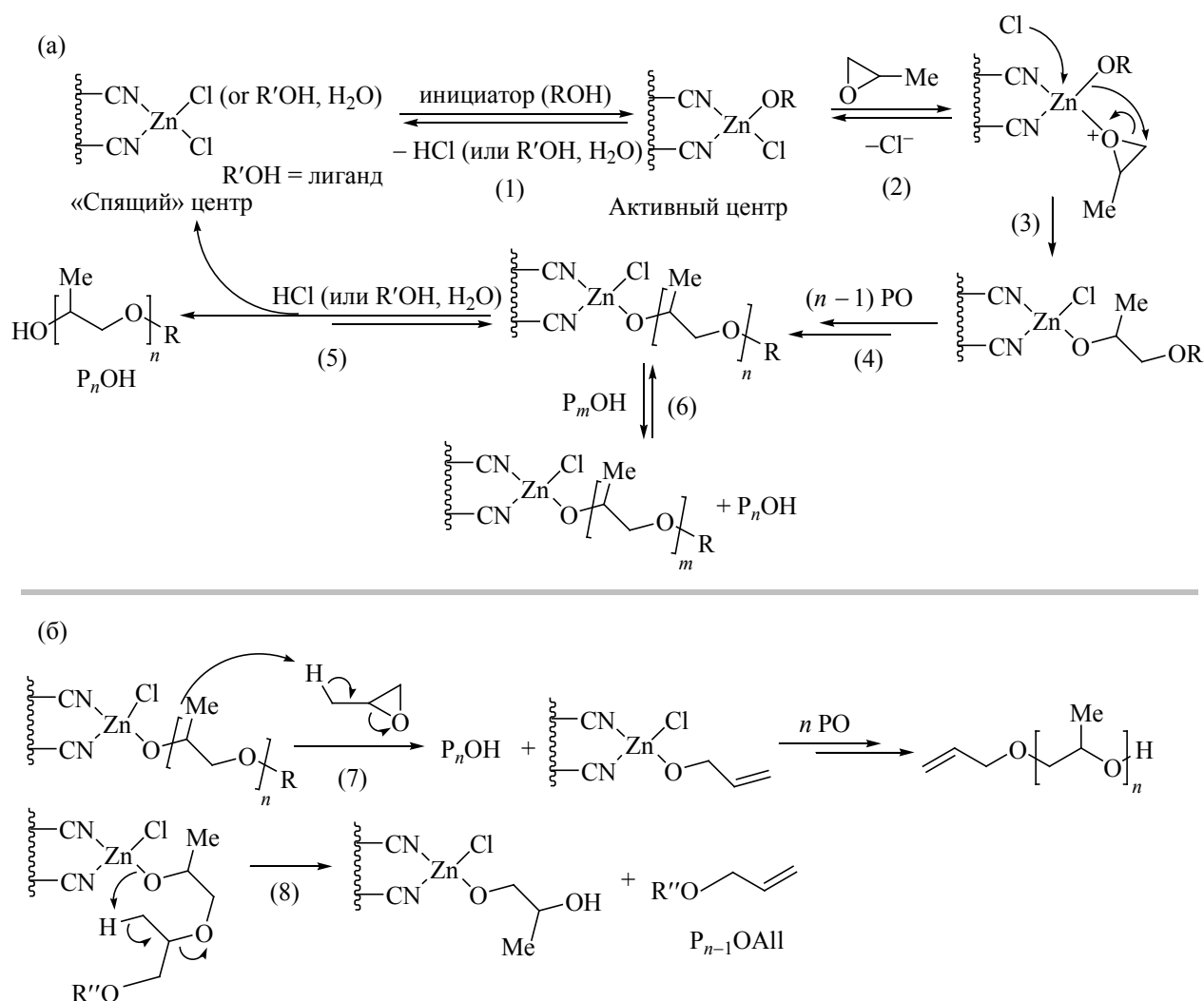


Схема 4. Механизмы DMC-катализируемой полимеризации: (а) – принципиальный механизм DMC-катализируемой полимеризации PO; (б) – возможные побочные реакции, приводящие к появлению ненасыщенных групп в РРО.

CN–Zn–Cl в активные под действием инициатора ROH и мономера. Сначала ROH замещает Cl^- в неактивных центрах (реакция (1)), затем происходит координация PO по атому цинка и его активация (реакция (2)) с последующей нуклеофильной атакой соседней группы OR с раскрытием цикла (реакция (3)). Стадия (4) представляет собой рост цепи: PO замещает Cl^- (или $\text{R}'\text{OH}$, H_2O и т.д.) и внедряется в полимерную цепь, т.е. повторяются реакции (2) и (3). Обрыв цепи возможен, когда растущая полимерная цепь взаимодействует с Cl^- (или $\text{R}'\text{OH}$, H_2O и т.д.), давая неактивный центр ката-

лизатора и полимер с концевой OH-группой P_nOH (реакция (5)). Однако эти полимерные цепи не являются «мертвыми» и участвуют в передаче цепи при взаимодействии с растущими полимерными цепями (реакция (6)). Авторы работы [120] высказали предположение, что иницирование включает перенос H^+ с лиганда ROH на мономер, однако это представляется маловероятным, поскольку при этом должна нарушаться координация с атомом цинка и региоселективность полимеризации (как при катализе протонными кислотами или кислотами Льюиса [145, 146]). Более разумным является

ся высказанное в статье [141] предположение, что акцептором протона выступает Cl^- . Замена Cl^- на более основный противоион NO_3^- в составе катализатора приводит к ускорению ROP, что косвенно подтверждает эту гипотезу.

Появление аллильных групп в РРО может происходить двумя путями (схема 4б). Первый (реакция (7)) предполагает перегруппировку РО в аллиловый спирт аналогично КОН-катализируемой анионной полимеризации (схема 2), а второй заключается в депротонировании CH_3 -группы предконцевого звена с образованием макромолекулы $\text{P}_{n-1}\text{OSCH}=\text{CH}_2$ (реакция (8)). Представляется, что вклад реакции 8 должен быть существенно меньше из-за стерических препятствий со стороны матрицы материала (вращение полимерных цепей в порах катализатора заторможено) и энергетического фактора (связь С–О в эпоксидах менее прочная, чем в простых эфирах). На порядок более низкое содержание непредельных групп в полимере в случае DMC-катализаторов, по-видимому, объясняется меньшей основностью алкоголята цинка по сравнению с алкоголятом калия из-за меньшей полярности связи $\text{Zn}-\text{O}$.

Полимеризация РО на DMC-катализаторах является примером «бессмертной» полимеризации [147]. Количество инициатора намного превышает количество активных центров катализатора, поэтому в «бессмертной» полимеризации, в отличие от «живой», количество растущих полимерных цепей намного меньше, чем количество инициатора. Иными словами, имеет место постоянная передача цепи между «мертвыми» полимерными цепями P_mOH и растущими макромолекулами (схема 4, реакция (6)), тогда как в «живой» полимеризации все макромолекулы являются растущими и их количество равно количеству инициатора. Величины коэффициента полидисперсности D , близкие к 1, также говорят о том, что передача цепи происходит значительно быстрее, чем рост цепи. При этом, молекулярная масса полимера находится в хорошем согласии с отношением $[\text{PO}]/[\text{RON}]$ (но не $[\text{PO}]/[\text{катализатор}]$, как в «живой» полимеризации) [20, 89]. Также полимеризация РО характеризуется индукционным периодом, что, по-видимому, связано с установлением равновесия в реакции (1) и (2). Замещение органических лигандов координирующимися молекулами моно-

мера на этой стадии подтверждается экспериментальными данными [42]. Вследствие индукционного периода стадию инициирования еще называют активацией DMC-катализатора.

Сотрудниками Dow Chemical Company предложена кинетическая модель с несколькими активными центрами, основанная на том, что константы скорости стадий полимеризации зависят от длины полимерной цепи [148]. Согласно этой модели, в процессе полимеризации могут существовать несколько типов каталитических центров, которые необратимо переходят друг в друга. На примере двух типов таких центров проведено моделирование, в соответствии с которым полимерные цепи от активных центров типа 1 составляют более низкомолекулярную фракцию и 70 мас. % всех макромолекул, а от активных центров типа 2 – более высокомолекулярную фракцию и 30 мас. % всех макромолекул. Эти фракции имеют узкое ММР, но различные коэффициенты полидисперсности D , и их смесь также дает узкое ММР, которое хорошо согласуется с экспериментальными данными. Впрочем, несмотря на интересный результат, эта работа никак не проясняет природу возможных активных центров.

При увеличении концентрации инициатора скорость полимеризации снижается [79, 89], т.е. инициатор оказывает депрессионный эффект. Вероятно, это связано с тем, что он влияет на равновесие (2), соперничая с мономером в координации по атому цинка и затрудняя ее. Учитывая такое влияние инициатора и возможность полимеризации в его отсутствие, Wu и др. [79] считают, что спирт RON правильно рассматривать не как инициатор или «стартер», а как регулятор молекулярной массы (агент передачи цепи). Эти авторы также детально изучили кинетику полимеризации РО и установили, что ее скорость подчиняется формуле

$$R_p = KM^2C/(1 + kTr), \quad (2)$$

где K и k – константы скорости полимеризации и передачи цепи; M , C и Tr – концентрации мономера, катализатора и регулятора, соответственно.

Вода, содержащаяся в мономере и «стартере» как примесь, также выступает регулятором, если ее количество невелико. Увеличение концентрации воды приводит к увеличению индукционного пери-

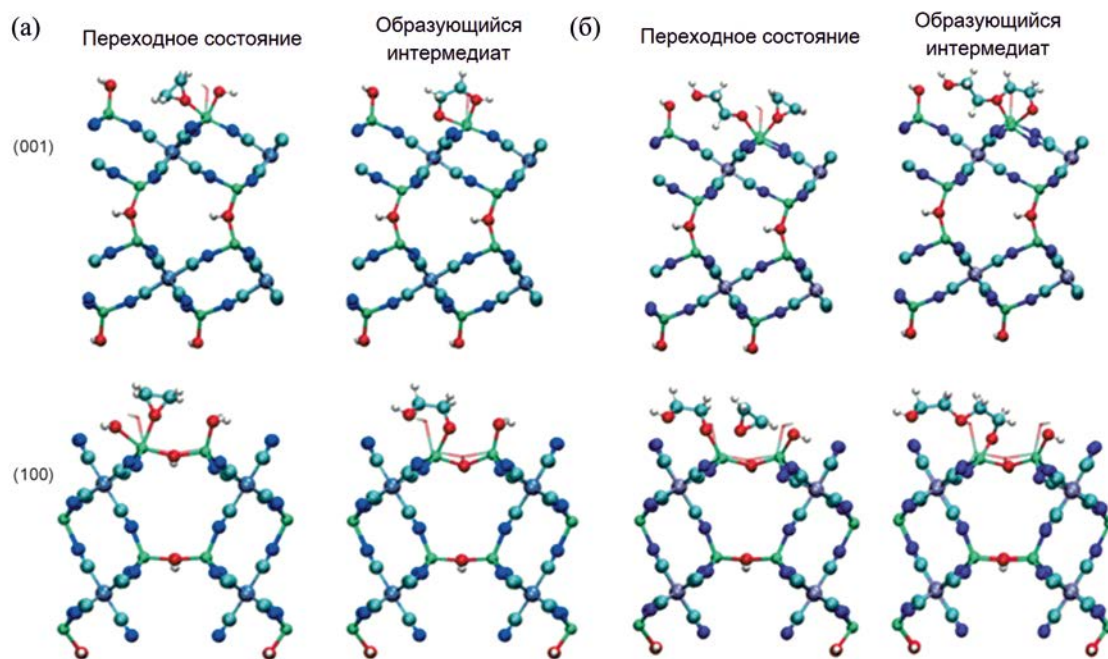


Рис. 3. Строение переходного состояния и образующегося интермедиата для стадий иницирования (а) и роста цепи (б) модельной реакции полимеризации ЕО на фазе $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{OH}$. Цветовое обозначение атомов: Co – большие серо-синие, Zn – зеленые, Cl – желтые, C – бирюзовые, N – синие, O – красные, H – белые.

ода, а слишком большое ее количество полностью дезактивирует катализатор (например, для применявшегося в статье [79] катализатора ~3500 ppm и более). Вследствие этого, все используемые в полимеризации реагенты должны быть тщательно осушены. Однако Wei и др. показали [41], что добавка небольших количеств QAS, например СТАВ, приводит к снижению чувствительности катализатора к количеству влаги до сотен ppm при сохранении высокой активности.

К сожалению, механизм полимеризации на DMC-материалах страдает от недостатка моделирования, что характерно для многих гетерогенных катализаторов [149]. В статье [129] предпринята попытка смоделировать стадии иницирования и роста цепи (присоединение одной молекулы мономера) для ЕО (модельный мономер) на неорганической фазе $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{OH}$ (рис. 3). Расчеты предсказывают, что полимеризация с участием атомов цинка граней (100) должна быть более выгодна: энергии активации (E_a) стадий иницирования и роста цепи меньше на 60 и 50 кДж/моль, соответственно, нежели в случае атомов цинка граней

(001). Такое различие в активности может быть следствием различного лигандного окружения, влияющего на положительный заряд атомов цинка: на гранях (100) они связаны с тремя атомами кислорода, тогда как на гранях (001) – лишь с двумя.

Авторы работы [56] исследовали кинетику полимеризации, а также влияние концентрации катализатора на ГЧ, степень ненасыщенности и полидисперсность РРО. Было показано, что ГЧ и степень ненасыщенности практически не зависят от концентрации катализатора, в то время как коэффициент полидисперсности уменьшается при возрастании концентрации. Такое изменение ММР может быть объяснено на основании кинетической модели [150]. При более низкой концентрации (меньшем количестве активных центров) ниже вероятность эффективного столкновения молекул на ранних стадиях полимеризации, т.е. соответствующие k_i (константы скорости роста цепи на i -ой ступени присоединения) меньше, чем при более высокой концентрации катализатора. Далее k_i склонны увеличиваться с ростом конверсии мономера, т.е. $k_{i+1}/k_i > 1$ при более низкой концентрации

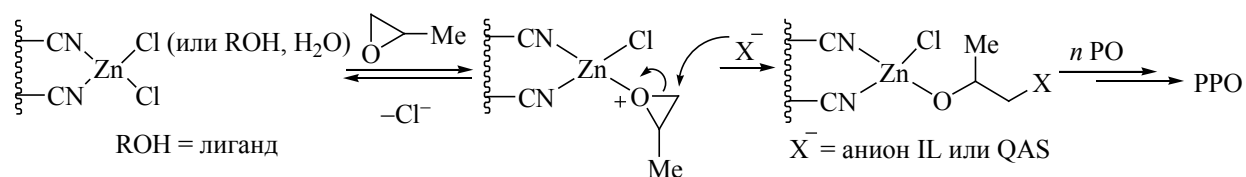


Схема 5. Предполагаемая роль IL и QAS в механизме DMC-катализируемой полимеризации PO в присутствии данных добавок [105].

катализатора, что и приводит к уширению ММР. Помимо этого, важную роль в достижении низкого коэффициента полидисперсности играет интенсивное перемешивание, которое определяет скорость диффузии макромолекул. Недостаточно интенсивное перемешивание приводит к уширению ММР и даже к бимодальному распределению [151].

Kim и др. [105] показали, что добавки IL положительно влияют на полимеризацию PO, приводя к существенному сокращению индукционного периода и увеличению скорости ROP, а также уменьшению количества аллильных групп в PPO. Аналогичным образом влияют и добавки QAS [152, 153]. Полагают, что IL и QAS могут влиять на стадию инициирования, способствуя раскрытию координированного эпоксида за счет нуклеофильной атаки аниона (схема 5). Авторы работы [105] также считают, что IL могут стабилизировать активные центры и препятствовать их гибели, хотя их рассуждения выглядят весьма умозрительными.

Механизм появления «высокомолекулярных хвостов» и деградация катализатора. Несмотря на низкую полидисперсность, получаемые на DMC-катализаторах полимеры содержат «высокомолекулярные хвосты», фракция которых может составлять до 2–3% [154]. Эта полимерная фракция проявляет нежелательные гидрофобные свойства, препятствуя образованию стабильных пен в синтезе PU из PPO-полиолов и изоцианатов [155]. Полагают [154], что образование этой фракции связано с наличием фрагментов Zn–OH в структуре материалов. Если рост цепи иницируется Zn–OH, то макромолекулы будут иметь две концевые OH-группы. Участвуя в переносе цепи (схема 4, реакция (6)), такие макромолекулы могут получить два растущих конца, что закономерно может кратно увеличить их молекулярные массы

[129]. Кроме этого, ключевую роль может играть деградация катализатора. Almoга-Barrios и колл. [129] выполнили моделирование альтернативной стадии инициирования с участием Zn–OH из линкерного фрагмента Zn–O(H)–Zn на поверхности (100) катализатора (рис. 4). Подобное инициирование должно сопровождаться разрушением матрицы материала. Закономерно, E_a такого процесса несколько выше, чем для инициирования с участием нелинкерного Zn–OH (рис. 3а), но он может иметь место благодаря высокой температуре (~130°C) и давлению (~4 бар) в условиях синтеза [129].

Деградация DMC материалов имеет экспериментальное подтверждение. С помощью метода динамического светорассеяния (dynamic light scattering, DLS) показано, что активация катализатора сопровождается существенным уменьшением среднего размера частиц катализатора и увеличением их неоднородности по размерам, т.е. фрагмента-

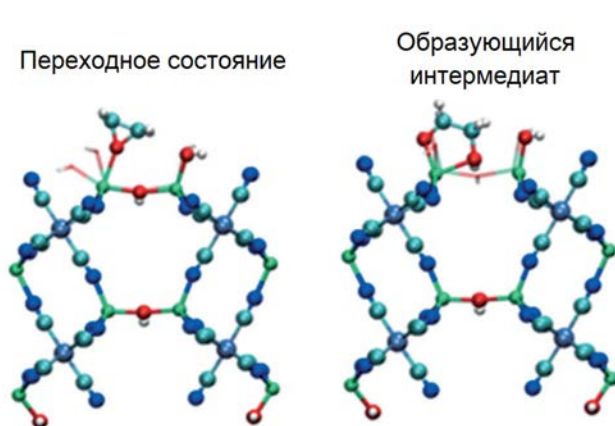


Рис. 4. Строение переходного состояния и образующегося интермедиата для альтернативного варианта инициирования модельной реакции полимеризации EO на поверхности (100) фазы $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{OH}$. Цветовое обозначение атомов такое, как на рис. 3.

цией [42]. Фрагментация приводит к разрушению матрицы материала (деградации) и «высвобождению» атомов цинка из объема на поверхность, превращая их в активные центры. В процессе полимеризации растущие полимерные цепи вызывают дальнейшую фрагментацию, и частицы катализатора образуют мелкую дисперсию в реакционной массе, что визуально выглядит как растворение. На примере сополимеризации РО и CO₂ продемонстрировано, что ультразвуковая обработка реакционной смеси способствует увеличению активности катализатора, как предполагается, за счет фрагментации частиц катализатора и их диспергирования [156]. «Высвобождение» каталитических центров из объема на поверхность материалов в результате фрагментации является одним из факторов, обуславливающих высокую активность ДМС-катализаторов. Вероятно, Zn–Co- и Zn–Fe-катализаторы должны иметь различную склонность к фрагментации вследствие разной энергии связей Zn–O (менее прочная) и Fe–O (более прочная). В то же время сообщалось, что в РОР ϵ -CL деградация Zn–Co-катализатора при загрузке ~10 ppm происходила только после пяти циклов регенерации, до этого заметной дезактивации катализатора не наблюдалось [71].

Обработка катализатора протонными кислотами, например, уксусной, может снизить количество «высокомолекулярных хвостов» за счет превращения фрагментов Zn–ОН в Zn–ОАс [154]. Положительный эффект в борьбе с образованием этой полимерной фракции имеет введение в ее состав ЕО, т.е. уменьшение количества РО в ней [157]. Предложены и другие решения [158, 159], в том числе снижающие содержание «высокомолекулярных хвостов» до менее чем 60 ppm [160].

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДМС-КАТАЛИЗАТОРОВ

ДМС-материалы являются гетерогенными катализаторами, поэтому помимо состава и строения на «молекулярном уровне», должны учитываться характеристики, относящиеся непосредственно к частицам материала. Это значительно расширяет перечень параметров, характеризующих катализаторы. Изменение одного из параметров синтеза приводит к изменению сразу нескольких физико-химических параметров этих материалов, что

затрудняет определение влияния отдельных факторов на каталитическую активность.

Элементный состав поверхности. Элементный анализ поверхности (слой толщиной ~10–100 Å) позволяет осуществлять рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS), которая используется наравне с элементным анализом в объеме материала («in bulk»): атомно-эмиссионной (AES), атомно-абсорбционной (AAS), рентгенофлуоресцентной (XRF) или энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX). Кроме этого, с помощью EDX-мэппинга можно получить информацию о возможных однородном или неоднородном распределении элементов по образцу [161].

Например, работа [24] позволяет сравнить ДМС-материалы, полученные на основе различных галогенидов цинка и солигандов при фиксированном соотношении Zn : Co = 10 на стадии синтеза. По данным XPS соотношение Zn : Co на поверхности синтезированных образцов варьировалось в пределах 1.9–56.2, в то время как по данным AES соотношение Zn : Co оказалось в пределах 1.58–1.64. В работе [117] поверхность материалов была, наоборот, обеднена цинком в сравнении с объемом, т.к. соотношение Zn : Co составило 2.40 по данным EDX-анализа, а по данным спектров XPS – 1.90. В то же время, EDX-анализ сам по себе порой дает нерелевантные данные вследствие известных ограничений метода [162]. К примеру, для полученных в статье [163] катализаторов соотношение Zn : Co = 1.34, что меньше теоретического значения 1.5 для Zn₃[Co(CN)₆]₂ и противоречит здравому смыслу. Столь различные данные элементных анализов на поверхности и в объеме материалов лишний раз подчеркивают важность всестороннего анализа ДМС-катализаторов, как гибридных материалов, с целью выявления закономерностей между их природой и каталитической активностью.

В статье [117] проведена деконволюция экспериментальных спектров XPS и оценен вклад различных электронных состояний в наблюдаемый сигнал атомов цинка. Содержание фрагментов Zn–NC, Zn–Cl и Zn–O на поверхности составляет 69, 20 и 11% соответственно, что противоречит особенной роли кислород-содержащих лигандов [39]. Данные XPS помогли установить природу

лигандов в DMC-катализаторах, синтезированных в работе [42]. В этой статье были получены материалы с использованием α -, β - и γ -дикетонов или β -кетоефиров, как лигандов, и добавок солиганда – P123. Характер фотоэлектронных спектров, содержащих по два сигнала электронов $Zn2p^{1/2}$ и $Zn2p^{3/2}$, свидетельствовал о том, что в случае 1,3-дикетонов или 1,3-кетоефиров лиганды входят в структуру материала как в кетонной, так и енольной таутомерных формах. Эти результаты также подтверждались данными ИК-спектроскопии. Интересные результаты дала деконволюция спектров XPS для марганец-железных материалов, синтезированных из $K_4[Fe(CN)_6]$, $MnCl_2$, ТВА и P123 [161]. Помимо ожидаемого аниона $[Fe(CN)_6]^{4-}$, железо присутствует в малых количествах в виде $[Fe(CN)_6H_2O]^{3-}$, марганец – в виде $[Mn(CN)_6]^{4-}$, MnO и MnO_2 , а кислород – в виде MnO_2 , $C=O$ и $C-OH$. Таким образом, природа металлов в DMC-материалах влияет на их качественный состав: в отличие от цинк-кобальтовых, в марганец-железных материалах нет хлора.

Льюисовская кислотность. Для DMC-катализаторов характерна только льюисовская кислотность [124, 126]. Льюисовская кислотность характеризуется суммарным количеством кислотных центров на поверхности материала и определяется на основании данных по адсорбции/десорбции аммиака с помощью метода термопрограммируемой десорбции. Обычно такая кислотность выражается в ммоль/г или ммоль/м² (количество NH_3 , адсорбируемое 1 г или 1 м² поверхности катализатора соответственно). Среди представленных в литературе данных в подавляющем большинстве случаев кислотность определялась для цинк-железных DMC-катализаторов [124, 164–170] и лишь в нескольких случаях – для цинк-кобальтовых [19, 161, 167, 171] или нетрадиционных катализаторов [161, 171].

Кислотность не учитывает фрагментацию катализатора и «высвобождение» каталитических центров в процессе синтеза (см. раздел выше). Вследствие этого каталитическая активность может коррелировать как с кислотностью, отнесенной к массе материала (общая кислотность), так и с кислотностью, отнесенной к поверхности материала (плотность кислотных центров). Так, Zn–Co DMC-материалы имеют меньшую кислотность, чем цинк-железные [167], но большую, чем чистый

$Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot xH_2O$ [19], что не коррелирует с их эффективностью в (со)полимеризации с участием эпоксидов. Zn–Co-материалы обладают наибольшей кислотностью среди катализаторов, полученных из $K_3[Co(CN)_6]$ и MCl_2 ($M = Zn, Fe, Co, Ni, Cu$), но наиболее эффективными в обменной реакции между карбоновыми кислотами и нитрилом оказались кобальт-кобальтовые материалы [171].

Зависимость кислотности материала от способа получения была изучена на примере цинк-кобальтовых DMC-катализаторов с ТВА и PEG-4000 в качестве лигандов [19]. При использовании солиганда в дополнение к ТВА кислотность существенно повышается, с 1.34 до 2.29 ммоль/г, если PEG-4000 добавляется после стадии смешения неорганических реагентов и ТВА. В то же время, катализатор содержащий только ТВА, проявлял наибольшую активность в сополимеризации циклогексеноксида (CHO) и CO_2 , что коррелировало с общей кислотностью. В случае цинк-кобальтовых материалов, полученных с использованием ТВА и P123 в качестве лигандов [167], способ добавления P123 также влияет на кислотность: этот показатель составляет 1.79 или 1.51 ммоль/г, если P123 присутствует или отсутствует на стадии смешения неорганических прекурсоров и ТВА, соответственно, что практически не отражается на каталитической активности в сополимеризации CHO и CO_2 .

Аналогичная картина наблюдается и для цинк-железных материалов. Наличие солиганда (P123 [124, 165, 169, 170] или PEG-5800 [166]) в дополнение к ТВА обуславливает наибольшую общую кислотность и наибольшую эффективность в переэтерификации триглицеридов. Также было показано, что способ добавления солиганда (PEG-4000) в процессе синтеза цинк-железных DMC-катализаторов, практически не влияет на их эффективность в поликонденсации с образованием сверхразветвленных полиэфиров, а их кислотность при этом изменяется в пределах 3.14–8.23 ммоль/г [168].

Satyarthi и др. [172–174] сравнили цинк-железные материалы и широко используемые образцы кислотных катализаторов, сульфатированный диоксид циркония и цеолит Al-MCM-41. Среди этих катализаторов DMC-материалы имели наибольшую «суммарную» кислотность (0.84 ммоль/г) и плотность кислотных центров, что подтверждалось

их высокой активностью в процессе этерификации и в обратной реакции гидролиза. При этом, марганец-железные материалы характеризуются еще большей кислотностью, чем цинк-железные [170], и проявляют более высокую активность в метанолизе пропиленкарбоната [161].

Удельная поверхность и пористость. ДМС-материалы отличаются от $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ не только различным составом, влияющим на электронные свойства атомов цинка, но и на уровне морфологии. Чистый гексацианокобальтат(III) цинка высококристаллический и характеризуется микропористостью с размером пор $\sim 5 \text{ \AA}$ [22], что слишком мало для диффузии реагентов к каталитическим центрам и поэтому процесс может протекать лишь на внешней поверхности частиц. Напротив, ДМС-материалы в значительной степени аморфны и обладают мезопористостью, что позволяет им иметь высокую удельную поверхность, желанную для любого гетерогенного катализатора. Для лучших образцов величины $S_{\text{ВЕТ}}$, определяемые на основе изотерм адсорбции жидкого азота по методу ВЕТ, превосходят $500 \text{ м}^2/\text{г}$ и сопоставимы с таковыми для некоторых видов цеолитов и силикагеля [175]. Значительно реже для ДМС-материалов определяется внешняя удельная поверхность S_{EXT} , не учитывающая поверхность пор.

Наибольшую удельную поверхность среди цинк-кобальтовых катализаторов, $730 \text{ м}^2/\text{г}$, имеет ТВА-содержащий образец, синтез которого представлен в статье [163]. Природа лиганда оказывает влияние на удельную поверхность и пористость. Например, при использовании ТВА, тетрагидрофурана или 2-метоксиэтанола в качестве лигандов $S_{\text{ВЕТ}}$ составила 653, 561 и $614 \text{ м}^2/\text{г}$, а средний размер пор – 2.9, 10.1 и 12.0 нм соответственно [176, 177]. Кроме этого, данный ТВА-содержащий катализатор демонстрирует и большую S_{EXT} – $290 \text{ м}^2/\text{г}$ [176].

Наличие солиганда и способ его добавления (порядок смешения реагентов) влияют на удельную поверхность и пористость. Так, использование солиганда (PEG-10000) приводит к уменьшению $S_{\text{ВЕТ}}$ с 730 до $448 \text{ м}^2/\text{г}$ и увеличению объема пор, если солиганд добавляет вместе с $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ и ТВА к раствору ZnCl_2 и ТВА [163]. Присутствие солиганда (PEG-4000) на стадии смешения неорганических прекурсоров приводит к получению ма-

териала с $S_{\text{ВЕТ}}$ $486 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним диаметром пор 2.1 нм, а если солиганд добавляется после стадии смешения неорганических прекурсоров, $S_{\text{ВЕТ}}$ полученного материала снижается на порядок – до $\sim 48 \text{ м}^2/\text{г}$, но средний диаметр пор возрастает до $\sim 10 \text{ нм}$ [19].

По сравнению с Zn–Co-материалами, Zn–Fe(III) или Zn–Fe(II) материалы имеют значительно меньшую удельную поверхность – до $165 \text{ м}^2/\text{г}$ [164], и для них наблюдается другой характер зависимости $S_{\text{ВЕТ}}$ от условий синтеза. ТВА- и ТВА/P123-содержащие материалы характеризуются большей удельной поверхностью по сравнению с чистым гексацианоферратом(II) цинка; при этом наибольшей $S_{\text{ВЕТ}}$ обладал ТВА/P123-содержащий катализатор [124]. В другой работе [178] показано, что удельная поверхность и пористость уменьшаются при увеличении молекулярной массы солиганда (PEG). Влияние порядка добавления ТВА и PEG-4000 на удельную поверхность Zn–Fe(II) катализаторов изучено в статье [168]. Наибольшая $S_{\text{ВЕТ}}$ ($160 \text{ м}^2/\text{г}$) наблюдается, если раствор ZnCl_2 , ТВА и PEG-4000 добавляется к раствору $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а наименьшая ($37 \text{ м}^2/\text{г}$) – при добавлении раствора ZnCl_2 и ТВА к раствору $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, ТВА и PEG-4000.

Для увеличения удельной поверхности предложены нанесение ДМС-материалов на силикагель [179–182], $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в сочетании с механохимическим синтезом [183] или PU-пену [184–186]. Получение композитов ДМС/ SiO_2 возможно как с помощью золь-гель метода, заключающегося в соосаждении ДМС-материала и SiO_2 [180, 182], так и путем осаждения ДМС-материала на уже существующий SiO_2 [179, 181]. Полученные в работе [180] с помощью золь-гель метода композиты имели высокую удельную поверхность ($S_{\text{ВЕТ}}$ составила от 648 до $736 \text{ м}^2/\text{г}$), но были композиционно неоднородны: кроме частиц ДМС/ SiO_2 , присутствовали частицы практически чистого силикагеля и частицы ДМС-материала. Однако, Sun и колл. [182] удалось получить однородный наноламеллярный композит, удельная поверхность которого была значительно больше ($431 \text{ м}^2/\text{г}$), чем у ненанесенного ДМС-катализатора ($232 \text{ м}^2/\text{г}$). Наноламеллярной формой частиц обусловлена и большая $S_{\text{ВЕТ}}$ ($784 \text{ м}^2/\text{г}$), которую имел комплекс $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{OAc}$, полученный из $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ и $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ в отсутствие органических лигандов и родственный ДМС-материалам [125].

Дополнительными опциями для увеличения удельной поверхности DMC-материалов является синтез по методу обратной эмульсии или с применением «PFDM» (см. раздел 1). Так, катализатор DMC-Igeral, полученный методом обратной эмульсии, превосходит по величине общей и внешней удельной поверхности ТВА/PTMEG-содержащий катализатор, синтезированный классическим способом: $S_{\text{ВЕТ}} - 552$ против $464 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_{\text{EXT}} - 170$ против $21 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Использование «PFDM» для синтеза ТВА/PEG-3000-содержащих катализаторов дает материалы с наибольшей $S_{\text{ВЕТ}}$ ($\sim 37 \text{ м}^2/\text{г}$) в сравнении с образцами, полученными с помощью «FDM» и «RDM» (в обоих случаях $\sim 13 \text{ м}^2/\text{г}$).

Морфология. Морфология (размер частиц и их форма, (не)однородность по размерам) является важной характеристикой, зависящей от способа получения и влияющей на каталитические свойства DMC-материалов. В недавно опубликованном исследовании подчеркивается важность размера частиц катализатора для достижения низких значений коэффициента полидисперсности получаемого РРО [151]. В то же время, ранее сообщалось, что степень аморфности не связана напрямую с активностью и селективностью DMC-катализаторов [127].

Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показывают, что использование органических лигандов приводит к увеличению степени аморфности и уменьшению размера частиц в сравнении с чистым $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, который является высококристаллическим [23]. Более конкретно влияние природы солиганда на морфологию материалов показано в работах [23, 38]. Катализатор без солиганда (содержал только ТВА) имел большие частицы ($> 1.5 \text{ мкм}$) неправильной формы с большим разбросом по размерам. Добавка солиганда, в качестве которых использовались полиэфиры (PEG, PPG, PTMEG, P123 или HBP), приводит к уменьшению размера частиц ($< 300 \text{ нм}$) и увеличению однородности по размерам. В случае PTMEG, P123 или HBP получают хорошо разделенные частицы сферической формы, PPG – кубической формы, PEG – агломераты сферических частиц. Вследствие полимерной природы, полиэфирные солиганды эффективно координируются по атомам цинка растущей частицы, «обволакивая» их. Таким образом, солиганды препятствуют

агрегации частиц и их неконтролируемому росту, способствуя получению материалов с развитой поверхностью и пористостью. Форма и размер частиц при этом зависят от строения полиэфира.

Способ смешения неорганических прекурсоров, «PFDM», «FDM» или «RDM», оказывает влияние на морфологию цинк-кобальтовых ТВА-содержащих катализаторов [17]. Во всех трех случаях наблюдалась ламеллярная структура, но расположение ламелей различалось. В случае «PFDM» образуются однородные по размерам частицы, похожие на цветок («flower-like», сростки ламелей), тогда как для «FDM» и «RDM» – частицы более неправильной формы с большей областью сращивания отдельных ламелей, размер таких частиц больше, чем для «PFDM». Различие в морфологии для этих режимов является следствием различной макрокинетики процессов.

DMC-катализаторы могут образовывать наноламеллярную структуру. Такая морфология наблюдается в разных по происхождению материалах и, по всей видимости, определяется температурой синтеза, как в случае работ [180, 182, 187], в которых синтез проводили при 75°C (в статье [182, 187] это был ТВА-содержащий катализатор, в статьях [180, 182] – гибридный DMC/ SiO_2). Сходная морфология, однако, наблюдалась в случае ТВА/PEG-содержащего катализатора, полученного при 50°C [77].

В работе [23] приведено сравнение катализаторов, полученных традиционным способом (DMC-PTMEG) и катализатора, полученного по методу обратной эмульсии DMC-Igeral. Последний отличался наноразмерным характером частиц ($< 200 \text{ нм}$) и большей однородностью в сравнении с материалами, полученными традиционным способом (рис. 5).

Цинк-железные катализаторы, синтезированные с использованием ТВА и P123 при 50°C , представляли собой сферические частицы размером $1\text{--}3 \text{ мкм}$ и их агломераты [170]. Kotwal и колл. [164] установили влияние температуры на морфологию цинк-железных катализаторов: при 10°C частицы имеют сферическую форму (средний диаметр $\sim 2 \text{ мкм}$), при 25°C – кубическую ($\sim 1 \times 1 \text{ мкм}$), при 50°C – кубическую ($\sim 1 \times 1 \text{ мкм}$) и гексагональную (длина $\sim 3 \text{ мкм}$), а при 80°C – неправильную.

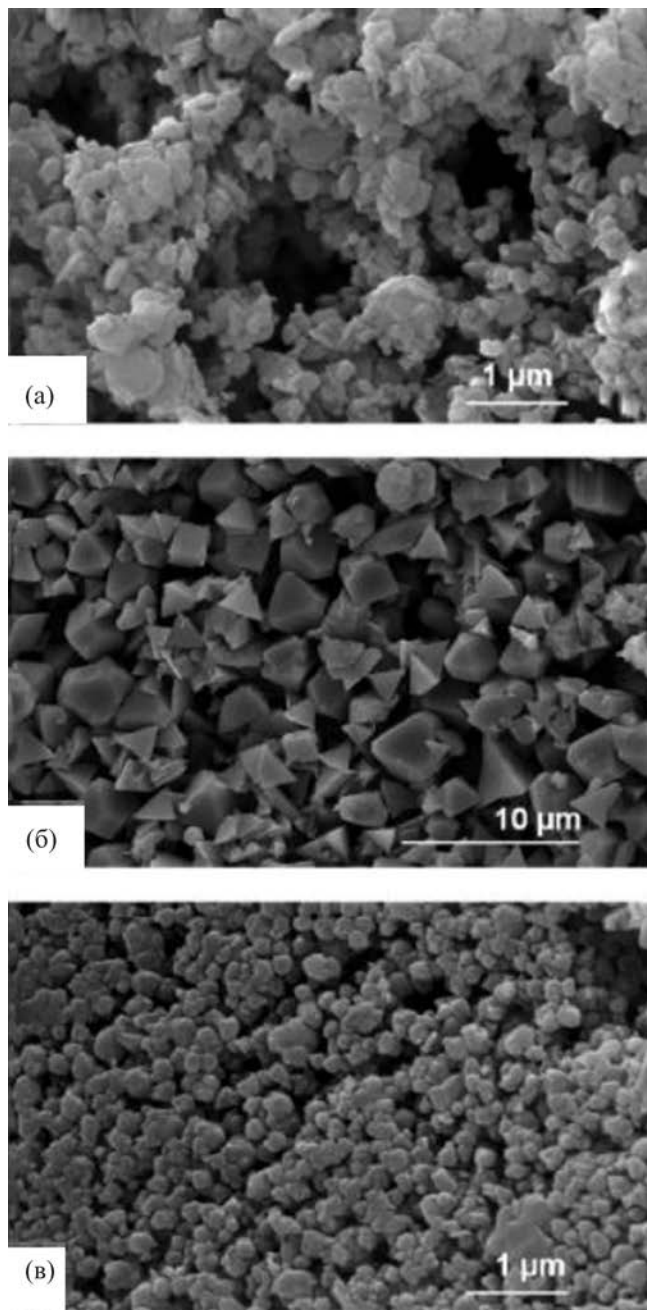


Рис. 5. СЭМ-фотографии DMC-PTMEG (а), чистого $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ (б) и DMC-Igepal (в).

Таким образом, физико-химическими свойствами DMC-материалов, а, следовательно, и их каталитическими свойствами, можно управлять в широких пределах, варьируя параметры синтеза. Важной характеристикой, отличающей цинк-кобальтовые DMC-материалы от цинк-железных

материалов и соответствующих РВА, является мезопористость. Цинк-железные материалы имеют большую общую кислотность, но характерная для них микропористость затрудняет доступность кислотных центров, делая эти катализаторы менее активными. Фрагментация также может вносить свой вклад в различие активности двух этих видов DMC-катализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение, в этом обзоре собраны и проанализированы данные по синтезу, строению, механизму действия и физико-химическим свойствам DMC-материалов, как катализаторов. Несмотря на появление все новых и новых знаний, в академической литературе до сих пор нет ответа на вопрос, каковы строение активного центра и механизм DMC-катализируемой полимеризации РО. По-видимому, определяющую роль играют фрагменты $\text{L}_3\text{Zn}-\text{OH}$, наличие которых роднит между собой DMC-материалы, созданные человеком, и карбоангидразу – высокоэффективный катализатор гидратации CO_2 , созданный природой. Одним из факторов, обуславливающих высокую эффективность DMC-катализаторов, является разрушение матрицы материала (фрагментация) и «высвобождение» активных центров из объема на поверхность. Неясными остаются превращения, которые возможны еще до полимеризации и которые сопровождают катализатор в процессе нее. На наш взгляд, большие надежды в решении этих вопросов возлагаются на квантово-химическое моделирование. Однако, невзирая на белые пятна в нашем понимании их природы и механизма действия, ведется активная разработка новых подходов к синтезу DMC-материалов, в том числе не содержащих ТВА в составе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 21-73-30010.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Нифантьев И.Э. – член редколлегии журнала «Нефтехимия», Пятаков Д.А. заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Пятаков Дмитрий Александрович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1914-5045>

Нифантьев Илья Эдуардович, д.х.н., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0001-9151-1890>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ionescu M. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. Shropshire: Rapra Technology, 2005.
2. Brocas A.-L., Mantzaridis C., Tunc D., Carlotti S. Polyether synthesis: from activated or metal-free anionic ring-opening polymerization of epoxides to functionalization // Prog. Polym. Sci. 2013. V. 38. № 6. P. 845–873. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.09.007>
3. Herzberger J., Niederer K., Pohlit H., Seiwert J., Worm M., Wurm F.R., Frey H. Polymerization of ethylene oxide, propylene oxide, and other alkylene oxides: synthesis, novel polymer architectures, and bioconjugation // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 4. P. 2170–2243. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00441>
4. Valvekens P., De Vos D. Chapter 1. Double metal cyanides as heterogeneous catalysts for organic reactions. In: New Materials for Catalytic Applications / Eds. V.I. Parvulescu, E. Kemnitz. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 1–12.
5. Ruiz-Bermejo M., Menor-Salván C., Osuna-Esteban S., Veintemillas-Verdaguer S. The effects of ferrous and other ions on the abiotic formation of biomolecules using aqueous aerosols and spark discharges // Orig. Life Ev. Biosph. 2007. V. 37. № 6. P. 507–521. <https://doi.org/10.1007/s11084-007-9107-0>
6. Ruiz-Bermejo M., Rogero C., Menor-Salván C., Osuna-Esteban S., Martín-Gago J.Á., Veintemillas-Verdaguer S. Thermal wet decomposition of Prussian blue: implications for prebiotic chemistry // Chem. Biodivers. 2009. V. 6. № 9. P. 1309–1322. <https://doi.org/10.1002/cbdv.200900024>
7. Fu H., Liu C., Zhang C., Ma W., Wang K., Li Z., Lu X., Cao G. Enhanced storage of sodium ions in Prussian blue cathode material through nickel doping // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 20. P. 9604–9610. <https://doi.org/10.1039/C7TA00132K>
8. Liu S., Pan G.L., Li G.R., Gao X.P. Copper hexacyanoferrate nanoparticles as cathode material for aqueous Al-ion batteries // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 3. P. 959–962. <https://doi.org/10.1039/C4TA04644G>
9. Liu J., Li X., Rykov A.I., Fan Q., Xu W., Cong W., Jin C., Tang H., Zhu K., Ganeshraja A.S., Ge R., Wang X., Wang J. Zinc-modulated Fe–Co Prussian blue analogues with well-controlled morphologies for the efficient sorption of cesium // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 7. P. 3284–3292. <https://doi.org/10.1039/C6TA10016C>
10. Takahashi A., Tanaka H., Parajuli D., Nakamura T., Minami K., Sugiyama Y., Hakuta Y., Ohkoshi S.-I., Kawamoto T. Historical pigment exhibiting ammonia gas capture beyond standard adsorbents with adsorption sites of two kinds // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 20. P. 6376–6379. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b02721>
11. Kaye S.S., Long J.R. Hydrogen storage in the dehydrated Prussian blue analogues $M_3[Co(CN)_6]_2$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. № 18. P. 6506–6507. <https://doi.org/10.1021/ja051168t>
12. Ferlay S., Mallah T., Ouahès R., Veillet P., Verdaguer M. A room-temperature organometallic magnet based on Prussian blue // Nature. 1995. V. 378. № 6558. P. 701–703. <https://doi.org/10.1038/378701a0>
13. Milgrom J. Method of making a polyether using a double metal cyanide complex compound // Patent US № 3278457. 1966.
14. Le-Khac B., Wang W. Double-metal cyanide catalysts which can be used to prepare polyols and the processes related thereto // Patent US № 6696383. 2004.
15. Le-Khac B. Highly active double metal cyanide catalysts // Patent US № 5693584. 1997.
16. Chen X., Kumbhalkar M., Fisk J., Murdoch B. In situ monitoring of double metal cyanide (DMC) catalyst synthesis by raman spectroscopy // Raman Technology for Today's Spectroscopists. 2023. V. 38. № S6. P. 5–10. 18. <https://doi.org/10.56530/spectroscopy.nq1471w5>
17. An N., Li Q., Yin N., Kang M., Wang J. Effects of addition mode on Zn–Co double metal cyanide catalyst for synthesis of oligo(propylene-carbonate) diols // Appl. Organomet. Chem. 2018. V. 32. № 11. P. e4509. <https://doi.org/10.1002/aoc.4509>
18. Le-Khac B., Bowman P.T., Hinney H.R. Highly active double metal cyanide complex catalysts // Patent US № 5712216. 1998.
19. Sebastian J., Srinivas D. Effects of method of preparation on catalytic activity of Co–Zn double-metal cyanide catalysts for copolymerization of CO_2 and epoxide // Appl. Catal. A: Gen. 2014. V. 482. P. 300–308. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.06.007>
20. Huang Y.J., Qi G.R., Chen L.S. Effects of morphology and composition on catalytic performance of double metal cyanide complex catalyst // Appl. Catal. A: Gen. 2003. V. 240. № 1. P. 263–271. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00452-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00452-0)
21. Zhang W., Lin Q., Cheng Y., Lu L., Lin B., Pan L., Xu N. Double metal cyanide complexes synthesized by solvent-free grinding method for copolymerization

- of CO₂ and propylene oxide // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 123. № 2. P. 977–985. <https://doi.org/10.1002/aP.34544>
22. *Peeters A., Valvekens P., Ameloot R., Sankar G., Kirschhock C.E.A., De Vos D.E.* Zn–Co double metal cyanides as heterogeneous catalysts for hydroamination: a structure–activity relationship // *ACS Catal.* 2013. V. 3. № 4. P. 597–607. <https://doi.org/10.1021/cs300805z>
 23. *Peeters A., Valvekens P., Vermoortele F., Ameloot R., Kirschhock C., De Vos D.* Lewis acid double metal cyanide catalysts for hydroamination of phenylacetylene // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. № 14. P. 4114–4116. <https://doi.org/10.1039/C0CC05335J>
 24. *Dharman M.M., Ahn J.-Y., Lee M.-K., Shim H.-L., Kim K.-H., Kim I., Park D.-W.* Moderate route for the utilization of CO₂-microwave induced copolymerization with cyclohexene oxide using highly efficient double metal cyanide complex catalysts based on Zn₃[Co(CN)₆]₂ // *Green Chem.* 2008. V. 10. № 6. P. 678–684. <https://doi.org/10.1039/B801132J>
 25. *Kim I., Byun S.H., Ha C.-S.* Ring-opening polymerizations of propylene oxide by double metal cyanide catalysts prepared with ZnX₂ (X = F, Cl, Br, or I) // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2005. V. 43. № 19. P. 4393–4404. <https://doi.org/10.1002/pola.20914>
 26. *Kim I., Yi, M.J., Lee K.J., Park D.-W., Kim B.U., Ha C.-S.* Aliphatic polycarbonate synthesis by copolymerization of carbon dioxide with epoxides over double metal cyanide catalysts prepared by using ZnX₂ (X = F, Cl, Br, I) // *Catal. Today.* 2006. V. 111. № 3. P. 292–296. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.039>
 27. *Chen S., Zhang X., Lin F., Qi G.* Preparation of double metal cyanide complexes from water-insoluble zinc compounds and their catalytic performance for copolymerization of epoxide and CO₂ // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2007. V. 91. № 1. P. 69–75. <https://doi.org/10.1007/s11144-007-4891-0>
 28. *Zhang X.H., Chen S., Wu X.M., Sun X.K., Liu F., Qi G.R.* Highly active double metal cyanide complexes: effect of central metal and ligand on reaction of epoxide/CO₂ // *Chin. Chem. Lett.* 2007. V. 18. № 7. P. 887–890. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2007.05.017>
 29. *Combs G.* Double metal cyanide complex catalysts modified with group IIA compounds // Patent WO № 1999/048607. 1999.
 30. *Huang Y.-J., Zhang X.-H., Hua Z.-J., Chen S.-L., Qi G.-R.* Ring-opening polymerization of propylene oxide catalyzed by a calcium-chloride-modified zinc-cobalt double metal-cyanide complex // *Macromol. Chem. Phys.* 2010. V. 211. № 11. P. 1229–1237. <https://doi.org/10.1002/macp.200900666>
 31. *Dexheimer E.M., Wildeson J., Hinz W.* Method of synthesizing a double metal cyanide catalyst // Patent US № 6921737. 2005.
 32. *Shaobo Z., Hui J., Zhihua Z.* Polymetallic cyanide complex catalyst and preparation method and application thereof // Patent CN № 110684187. 2020.
 33. *Jin H., Wang R., Zhang H., Tu J.* Multi-metal cyanide complex catalyst // Patent CN № 101302286. 2010.
 34. *Shaobo Z., Hui J., Zhihua Z.* Supported metal cyanide complex catalyst as well as preparation method and application thereof // Patent CN № 113881032. 2022.
 35. *Hofmann J., Ooms P., Gupta P., Schaefer W.* Improved double metal cyanide catalysts for producing polyether polyols // Patent WO № 1999/046042. 1999.
 36. *Le-Khac B.* Highly active double metal cyanide catalysts // Patent US № 5482908. 1996.
 37. *Le-Khac B.* Polyether-containing double metal cyanide catalysts // Patent US № 5545601. 1996.
 38. *Lee I.K., Ha J.Y., Cao C., Park D.-W., Ha C.-S., Kim I.* Effect of complexing agents of double metal cyanide catalyst on the copolymerizations of cyclohexene oxide and carbon dioxide // *Catal. Today.* 2009. V. 148. № 3. P. 389–397. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.073>
 39. *Kim I., Ahn J.-T., Ha C.S., Yang C.S., Park I.* Polymerization of propylene oxide by using double metal cyanide catalysts and the application to polyurethane elastomer // *Polymer.* 2003. V. 44. № 11. P. 3417–3428. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(03\)00226-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(03)00226-X)
 40. *Yoon J.H., Lee I.K., Choi H.Y., Choi E.J., Yoon J.H., Shim S.E., Kim I.* Double metal cyanide catalysts bearing lactate esters as eco-friendly complexing agents for the synthesis of highly pure polyols // *Green Chem.* 2011. V. 13. № 3. P. 631–639. <https://doi.org/10.1039/C0GC00554A>
 41. *Wei R.-J., Zhang X.-H., Du B.-Y., Fan Z.-Q., Qi G.-R.* Highly active and selective binary catalyst system for the coupling reaction of CO₂ and hydrous epoxides // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2013. V. 379. №. P. 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2013.07.014>
 42. *Tran C.H., Pham L.T.T., Lee Y., Jang H.B., Kim S., Kim I.* Mechanistic insights on Zn(II)–Co(III) double metal cyanide-catalyzed ring-opening polymerization of epoxides // *J. Catal.* 2019. V. 372. P. 86–102. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.02.028>
 43. *Schaefer W., Hofmann J., Ooms P.* Double metal cyanide catalysts for producing polyether polyols // WO Patent № 2003/020796. 2003.
 44. *Mellado M.M., Gonzalez M.D.B.* Double metal cyanide (DMC) catalysts with crown ethers, process to produce them and applications // Patent US № 2007/0135298. 2007.
 45. *Zhang M., Yang Y., Chen L.* Preparation of crown ether complexing highly active double metal cyanide catalysts

- and copolymerization of CO₂ and propylene oxide // Chinese J. Catal. 2015. V. 36. № 8. P. 1304–1311. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(15\)60868-3](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60868-3)
46. Lili Y., Shaobo Z., Hui J., Wang W. Preparation method of aliphatic polycarbonate catalyzed by DMC catalyst // Patent CN № 104927040. 2015.
 47. Liu H., Wang X., Gu Y., Guo W. Preparation and characterization of double metal cyanide complex catalysts // Molecules. 2003. V. 8. № 1. P. 67–73. <https://doi.org/10.3390/80100067>
 48. Ooms P., Hofmann J., Gupta P., Groenendaal L. Double metal cyanide catalysts for preparing poly-ether-polyols // Patent US № 6204357. 2001.
 49. Hsu Y.-C., Tsai H.-C. High-activity double-metal-cyanide catalyst // Patent US № 2021/0205799. 2021.
 50. Ooms P., Hofmann J., Gupta P., Schaefer W. Double-metal-cyanide catalysts used for preparing poly-ether polyols // Patent US № 6391820. 2002.
 51. Hofmann J., Gupta P., Kumpf R.-J., Ooms P., Schaefer W., Schneider M. Crystalline double metal cyanide catalysts for producing polyether polyols // Patent WO № 1999/019063. 1999.
 52. Schaefer W., Hofmann J., Ooms P. Double metal cyanide catalysts for the production of polyetherpolyols // Patent WO № 2003/020422. 2003.
 53. Ooms P., Hofmann J., Dobler M. Double metal cyanide catalysts for the preparation of polyether polyols // Patent US № 2004/0092389. 2004.
 54. Le-Khac B. Double-metal cyanide catalysts for preparing polyether polyols // Patent US № 2003/0211935. 2003.
 55. Hofmann J., Ooms P., Gupta P., Schaefer W., Lohrenz J. Double metal cyanide catalysts for producing polyether polyols // Patent WO № 2000/047649. 2000.
 56. Chruściel A., Hreczuch W., Janik J., Czaja K., Dziubek K., Flisak Z., Swinarew A. Characterization of a double metal cyanide (DMC)-type catalyst in the polyoxypropylation process: effects of catalyst concentration // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 16. P. 6636–6646. <https://doi.org/10.1021/ie500031j>
 57. Le-Khac B. Double metal cyanide catalysts containing functionalized polymers // Patent WO № 1998/016310. 1998.
 58. Ooms P., Hofmann J., Gupta P. Bimetallic cyanide catalysts for producing polyether polyols // Patent WO № 2000/015337. 2000.
 59. Lee S.H., Lee I.K., Ha J.Y., Jo J.K., Park I., Ha C.-S., Suh H., Kim I. Tuning of the activity and induction period of the polymerization of propylene oxide catalyzed by double metal cyanide complexes bearing β -alkoxy alcohols as complexing agents // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. № 9. P. 4107–4116. <https://doi.org/10.1021/ie1000967>
 60. O'Connor J.M., Grieve R.L. Double metal cyanide catalysts containing polyglycol ether complexing agents // Patent US № 2001/0046940. 2001.
 61. Lim J., Yun S.H., Kim M.-R., Kim I. Synthesis of polycarbonate polyols by double-metal cyanide catalyzed copolymerization of epoxide with carbon dioxide // J. Nanosci. Nanotechnol. 2017. V. 17. № 10. P. 7507–7514. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.14796>
 62. Jang J.H., Ha J.H., Kim I., Baik J.H., Hong S.C. Facile room-temperature preparation of flexible polyurethane foams from carbon dioxide based poly(ether carbonate) polyols with a reduced generation of acetaldehyde // ACS Omega. 2019. V. 4. № 5. P. 7944–7952. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00808>
 63. Lee D.H., Ha J.H., Kim I., Baik J.H., Hong S.C. Carbon dioxide based poly(ether carbonate) polyol in bi-polyol mixtures for rigid polyurethane foams // J. Polym. Environ. 2020. V. 28. № 4. P. 1160–1168. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01668-0>
 64. Jang E.H., Kim S.A., Kim H., Tran C.H., Song H.Y., Hyun K., Seo W.J., Kim I. Access to ultra-high molecular weight poly(propylene glycol)-based polyols using double metal cyanide catalyst // Macromol. Res. 2020. V. 28. № 1. P. 82–85. <https://doi.org/10.1007/s13233-020-8008-1>
 65. Tran C.-H., Lee, M.-W., Lee S.-J., Choi J.-H., Lee E.-G., Choi H.-K., Kim I. Highly active heterogeneous double metal cyanide catalysts for ring-opening polymerization of cyclic monomers // Polymers. 2022. V. 14. № 12. P. 2507. <https://doi.org/10.3390/polym14122507>
 66. He Z., Yu S., Cai Z., Cao X., Zhang L., Huang K. Modification of ZnCoPBA by different organic ligands and its application in the cycloaddition of CO₂ and epoxides // J. Chem. Sci. 2022. V. 134. № 1. P. 35. <https://doi.org/10.1007/s12039-022-02034-4>
 67. Tran C.H., Kim S.A., Moon Y., Lee Y., Ryu H.M., Baik J.H., Hong S.C., Kim I. Effect of dicarbonyl complexing agents on double metal cyanide catalysts toward copolymerization of CO₂ and propylene oxide // Catal. Today. 2021. V. 375, P. 335–342. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.01.008>
 68. Tran C.H., Pham L.T.T., Jang H.B., Kim S.A., Kim I. Effect of α -, β -, γ -, and δ -dicarbonyl complexing agents on the double metal cyanide-catalyzed ring-opening polymerization of propylene oxide // Catal. Today. 2021. V. 375, P. 429–440. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.01.001>
 69. Verma A., Saini S., Sharma B., Verma V., Behera B., Singh R., Ganguly S.K., Ray A., Vorontsov A., Kumar U. EDTA incorporated Fe–Zn double metal cyanide catalyst for the controlled synthesis of polyoxypropylene glycol // J. Polym. Res., 2023. V. 30. № 2. P. 62. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03407-6>

70. Verma A., Sharma B., Saini S., Behera B., Saran S., Ganguly S.K., Kumar U. Oligomeric heterogeneous double metal cyanide catalyst for one-pot ring-opening polymerization // *ChemistrySelect*. 2023. V. 8. № 6. P. e202204760. <https://doi.org/10.1002/slct.202204760>
71. Tran C.-H., Lee M.-W., Park S.-W., Jeong J.-E., Lee S.-J., Song W., Huh P., Kim I. Heterogeneous double metal cyanide catalyzed synthesis of poly(ϵ -caprolactone) polyols for the preparation of thermoplastic elastomers // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 9. P. 1033. <https://doi.org/10.3390/catal11091033>
72. Tran C.H., Lee S.J., Moon B.-r., Lee E.-g., Choi H.-k., Kim I. Organonitriles as complexing agents for the double metal cyanide-catalyzed synthesis of polyether, polyester, and polycarbonate polyols // *Catal. Today*. 2023. V. 418. P. 114125. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114125>
73. Tran C.H., Choi H.-K., Lee E.-G., Moon B.-R., Song W., Kim I. Prussian blue analogs as catalysts for the fixation of CO₂ to glycidol to produce glycerol carbonate and multibranched polycarbonate polyols // *J. CO₂ Util.* 2023. V. 74. P. 102530. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102530>
74. Kim I., Kim S.A. Double metal cyanide catalyst, preparation method therefor, and method for preparing polyol // Patent WO № 2021/137632. 2021.
75. Luinstra G.A., Nörnerberg B. Process for preparing double metal cyanide catalysts and their use in polymerization reactions // Patent WO № 2016/202838. 2016.
76. Chen S., Qi G.-R., Hua Z.-J., Yan H.-Q. Double metal cyanide complex based on Zn₃[Co(CN)₆]₂ as highly active catalyst for copolymerization of carbon dioxide and cyclohexene oxide // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2004. V. 42. № 20. P. 5284–5291. <https://doi.org/10.1002/pola.20334>
77. Pinilla-de Dios M., Andrés-Iglesias C., Fernández A., Salmi T., Galdámez J.R., García-Serna J. Effect of Zn/Co initial preparation ratio in the activity of double metal cyanide catalysts for propylene oxide and CO₂ copolymerization // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 88. P. 280–291. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.01.028>
78. Ahmad S.-A., Le-Khac B., Bullano G.A. Double metal cyanide catalysts // Patent US № 5900384. 1999.
79. Wu L.-C., Yu A.-F., Zhang M., Liu B.-H., Chen L.-B. DMC catalyzed epoxide polymerization: induction period, kinetics, and mechanism // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 92. № 2. P. 1302–1309. <https://doi.org/10.1002/ap.20089>
80. McDaniel K.G. High productivity alkoxylation processes // Patent US № 2008/0167501. 2008.
81. Bachmann R., Klinger M., Jupke A. Molecular weight distribution in di metal cyanide catalyzed polymerization 1: fundamental distribution for length dependent propagation constant and segments // *Macromol. Theory Simul.* 2021. V. 30. № 5. P. 2100012. <https://doi.org/10.1002/mats.202100012>
82. Klinger M., Bachmann R., Jupke A. Molecular weight distribution in di metal cyanide catalyzed polymerization 2: numerical simulation of chain activation/deactivation and diffusion effects // *Macromol. Theory Simul.* 2021. V. 30. № 5. P. 2100013. <https://doi.org/10.1002/mats.202100013>
83. Langanke J., Hofmann J., Gürtler C., Wolf A. Facile synthesis of formaldehyde-based polyether(-carbonate) polyols // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2015. V. 53. № 18. P. 2071–2074. <https://doi.org/10.1002/pola.27687>
84. Ma K., Bai Q., Zhang L., Liu B. Synthesis of flame-retarding oligo(carbonate-ether) diols via double metal cyanide complex-catalyzed copolymerization of PO and CO₂ using bisphenol A as a chain transfer agent // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 54. P. 48405–48410. <https://doi.org/10.1039/C6RA07325E>
85. Zhang, X., Dong, J., Su, Y., Lee, E.G., Duan, Z., Kim, I., Liu, B. Construction and arm evolution of trifunctional phenolic initiator-mediated polycarbonate polyols produced by using a double metal cyanide catalyst // *Polym. Chem.* 2023. V. 14. № 11. P. 1263–1274. <https://doi.org/10.1039/D3PY00009E>
86. Mijolovic D., Haunert A., Kunst A., Bauer S., Miao Q., Eling B. // Patent WO № 2009/095363. 2009.
87. Kunst A., Eling B., Loeffler A., Lutter H.-D., Han W., Mueller J. Polyether polyols, process for preparing polyether polyols and their use for producing polyurethanes // Patent US № 2011/0269863. 2011.
88. Hager S.L., Moore M.N., Reese J.R., Neal B.L. Polyols suitable for hot molded foam production with high renewable resource content // Patent US № 2013/0210951. 2013.
89. Huang Y.-J., Qi G.-R., Wang Y.-H. Controlled ring-opening polymerization of propylene oxide catalyzed by double metal-cyanide complex // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2002. V. 40. № 8. P. 1142–1150. <https://doi.org/10.1002/pola.10183>
90. Gao Y., Gu L., Qin Y., Wang X., Wang F. Dicarboxylic acid promoted immortal copolymerization for controllable synthesis of low-molecular weight oligo(carbonate-ether) diols with tunable carbonate unit content // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2012. V. 50. № 24. P. 5177–5184. <https://doi.org/10.1002/pola.26366>
91. Liu S., Qin Y., Qiao L., Miao Y., Wang X., Wang F. Cheap and fast: oxalic acid initiated CO₂-based polyols synthesized by a novel preactivation approach // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. № 1. P. 146–152. <https://doi.org/10.1039/C5PY01338K>

92. Liu S., Miao Y., Qiao L., Qin Y., Wang X., Chen X., Wang F. Controllable synthesis of a narrow polydispersity CO₂-based oligo(carbonate-ether) tetraol // *Polym. Chem.* 2015. V. 6. № 43. P. 7580–7585. <https://doi.org/10.1039/C5PY00556F>
93. Liu S., Qin Y., Chen X., Wang X., Wang F. One-pot controllable synthesis of oligo(carbonate-ether) triol using a Zn–Co–DMC catalyst: the special role of trimesic acid as an initiation-transfer agent // *Polym. Chem.* 2014. V. 5. № 21. P. 6171–6179. <https://doi.org/10.1039/C4PY00578C>
94. Li X.-J., Wen Y.-F., Wang Y., Peng H.-Y., Zhou X.-P., Xie X.-L. CO₂-based biodegradable supramolecular polymers with well-tunable adhesive properties // *Chin. J. Polym. Sci.* 2022. V. 40. № 1. P. 47–55. <https://doi.org/10.1007/s10118-021-2641-9>
95. Haider K.W., Chung J.Y.J., Dormish J.F., Starcher R.V., Yano I.L., Hortelano E.R. Polyether-polysiloxane polyols // Patent US № 2008/0171829. 2008.
96. Yi M.J., Byun S.-H., Ha C.-S., Park D.-W., Kim I. Copolymerization of cyclohexene oxide with carbon dioxide over nano-sized multi-metal cyanide catalysts // *Solid State Ion.* 2004. V. 172. № 1. P. 139–144. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.04.031>
97. Friščić T., Mottillo C., Titi H.M. Mechanochemistry for Synthesis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. № 3. P. 1018–1029. <https://doi.org/10.1002/anie.201906755>
98. Guo Z., Lin Q. Coupling reaction of CO₂ and propylene oxide catalyzed by DMC with co-complexing agents incorporated via ball milling // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. V. 390. P. 63–68. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.03.006>
99. Guo Z., Lin Q., Wang X., Yu C., Zhao J., Shao Y., Peng T. Rapid synthesis of nanoscale double metal cyanide catalysts by ball milling for the cycloaddition of CO₂ and propylene oxide // *Mater. Lett.* 2014. V. 124. P. 184–187. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.03.076>
100. Guo Z., Lin Q., Zhu L., Wang X., Niu Y., Yu C., Fang T. Nanolamellar Zn–Ni/Co–Ni catalysts introduced by ball milling for the copolymerization of CO₂ with propylene oxide // *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 2014. V. 6. № 4. P. 353–356. <https://doi.org/10.1166/nnl.2014.1757>
101. Zhang W., Lu L., Cheng Y., Xu N., Pan L., Lin Q., Wang Y. Clean and rapid synthesis of double metal cyanide complexes using mechanochemistry // *Green Chem.* 2011. V. 13. № 10. P. 2701–2703. <https://doi.org/10.1039/C1GC15557A>
102. Qiang L., Zhifang G., Lisha P., Xue X. Zn–Cr double metal cyanide catalysts synthesized by ball milling for the copolymerization of CO₂/propylene oxide, phthalic anhydride/propylene oxide, and CO₂/propylene oxide/phthalic anhydride // *Catal. Commun.* 2015. V. 64. P. 114–118. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.02.015>
103. Shi J., Shi Z., Yan H., Wang X., Zhang X., Lin Q., Zhu L. Synthesis of Zn–Fe double metal cyanide complexes with imidazolium-based ionic liquid cocatalysts via ball milling for copolymerization of CO₂ and propylene oxide // *RSC Adv.* 2018. V. 8. № 12. P. 6565–6571. <https://doi.org/10.1039/C7RA12528C>
104. Liu N., Gu C., Wang Q., Zhu L., Yan H., Lin Q. Fabrication and characterization of the ternary composite catalyst system of ZnGa/RET/DMC for the terpolymerization of CO₂, propylene oxide and trimellitic anhydride // *RSC Adv.* 2021. V. 11. № 15, P. 8782–8792. <https://doi.org/10.1039/D0RA09630J>
105. Kim I., Anas K., Lee S., Ha C.-S., Park, D.-W. Tuning of the activity and induction period of double metal cyanide catalyzed ring-opening polymerizations of propylene oxide by using ionic liquids // *Catal. Today.* 2008. V. 131. № 1. P. 541–547. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.10.067>
106. Tharun J., Dharman M.M., Hwang Y., Roshan R., Park M.S., Park D.-W. Tuning double metal cyanide catalysts with complexing agents for the selective production of cyclic carbonates over polycarbonates // *Appl. Catal. A: Gen.* 2012. V. 419–420. P. 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.024>
107. Wei R.-j., Zhang X.-h., Du B.-y., Fan Z.-q., Qi G.-r. Synthesis of bis(cyclic carbonate) and propylene carbonate via a one-pot coupling reaction of CO₂, bisepoxide and propylene oxide // *RSC Adv.* 2013. V. 3. № 38. P. 17307–17313. <https://doi.org/10.1039/C3RA42570C>
108. Dharman M.M., Yu J.-I., Ahn J.-Y., Park D.-W. Selective production of cyclic carbonate over polycarbonate using a double metal cyanide–quaternary ammonium salt catalyst system // *Green Chem.* 2009. V. 11. № 11. P. 1754–1757. <https://doi.org/10.1039/B916875N>
109. Zhang Y.-Y., Li Y., Zhou X.-J., Zhang X.-H., Du B.-Y., Fan Z.-Q. Synthesis of an amphiphilic brush copolymer by a highly efficient “grafting onto” approach via CO₂ chemistry // *Macromol. Rapid Commun.* 2015. V. 36. № 9. P. 852–857. <https://doi.org/10.1002/marc.201400718>
110. Liu B., Zhang Y.-Y., Zhang X.-H., Du B.-Y., Fan Z.-Q. Fixation of carbon dioxide concurrently or in tandem with free radical polymerization for highly transparent polyacrylates with specific UV absorption // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. № 22. P. 3731–3739. <https://doi.org/10.1039/C6PY00525J>
111. Garcia J.L., Jang E.J., Alper H. New heterogeneous catalysis for the synthesis of poly(ether polyol)s // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 86. № 7. P. 1553–1557. <https://doi.org/10.1002/ap.10996>
112. Robertson N.J., Qin Z., Dallinger G.C., Lobkovsky E.B., Lee S., Coates, G.W. Two-dimensional double metal cyanide complexes: highly active catalysts for

- the homopolymerization of propylene oxide and copolymerization of propylene oxide and carbon dioxide // Dalton Trans. 2006. № 45. P. 5390–5395. <https://doi.org/10.1039/B607963F>
113. Hofmann J. Double metal cyanide catalysts for the preparation of polyether polyols // Patent US № 2008/0177025. 2008.
 114. Yu S.J., Liu Y., Byeon S.J., Park D.W., Kim I. Ring-opening polymerization of propylene oxide by double metal cyanide catalysts prepared by reacting CoCl_2 with various metal cyanide salts // Catal. Today. 2014. V. 232. P. 75–81. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.09.038>
 115. Alferov K., Wang S., Li T., Xiao M., Guan S., Meng Y. Co–Ni cyanide bi-metal catalysts: copolymerization of carbon dioxide with propylene oxide and chain transfer agents // Catalysts. 2019. V. 9. № 8. P. 632. <https://doi.org/10.3390/catal9080632>
 116. Chen S., Xiao Z., Ma M. Copolymerization of carbon dioxide and epoxides with a novel effective Zn–Ni double-metal cyanide complex // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 107. № 6. P. 3871–3877. <https://doi.org/10.1002/app.25064>
 117. Lawniczak-Jablonska K., Dynowska E., Lisowski W., Sobczak J.W., Chruściel A., Hreczuch W., Libera J., Reszka A. Structural properties and chemical bonds in double metal cyanide catalysts // X-ray Spectrom. 2015. V. 44. № 5. P. 330–338. <https://doi.org/10.1002/xrs.2636>
 118. Mullica D.F., Milligan W.O., Beall G.W., Reeves W.L. Crystal structure of $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ // Acta Crystallogr. B. 1978. V. 34. № 12. P. 3558–3561. <https://doi.org/10.1107/S0567740878011589>
 119. Simonov A., De Baerdemaeker T., Boström H.L.B., Ríos Gómez M.L., Gray H.J., Chernyshov D., Bosak A., Bürgi H.-B., Goodwin A.L. Hidden diversity of vacancy networks in Prussian blue analogues // Nature. 2020. V. 578. № 7794. P. 256–260. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-1980-y>
 120. Zhang X.-H., Hua Z.-J., Chen S., Liu, F., Sun X.-K., Qi G.-R. Role of zinc chloride and complexing agents in highly active double metal cyanide catalysts for ring-opening polymerization of propylene oxide // Appl. Catal. A: Gen. 2007. V. 325. № 1. P. 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.014>
 121. Chen S., Zhang P., Chen L. Fe/Zn double metal cyanide (DMC) catalyzed ring-opening polymerization of propylene oxide: Part 3. Synthesis of DMC catalysts // Prog. Org. Coat. 2004. V. 50. № 4. P. 269–272. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2004.03.003>
 122. Lawniczak-Jablonska K., Chrusciel A. Estimation of the catalytic centre in double metal cyanide catalysts by XAS // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 712. № 1. P. 012062. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012062>
 123. Chruściel A., Hreczuch W., Czaja K., Lawniczak-Jablonska K., Janik J. The complementary structural studies of the double metal cyanide type catalysts for the ring opening polymerization of the oxiranes // Polimery. 2016. V. 61. № 6. P. 421–432. <https://doi.org/10.14314/polimery.2016.421>
 124. Sreeprasanth P.S., Srivastava R., Srinivas D., Ratnasamy P. Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 314. № 2. P. 148–159. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.08.012>
 125. Marquez C., Simonov A., Wharmby M.T., Van Goethem C., Vankelecom I., Bueken B., Krajnc A., Mali G., De Vos, D., De Baerdemaeker T. Layered $\text{Zn}_2[\text{Co}(\text{CN})_6](\text{CH}_3\text{COO})$ double metal cyanide: a two-dimensional DMC phase with excellent catalytic performance // Chem. Sci. 2019. V. 10. № 18. P. 4868–4875. <https://doi.org/10.1039/C9SC00527G>
 126. Sebastian J., Darbha S. Structure-induced catalytic activity of Co–Zn double-metal cyanide complexes for terpolymerization of propylene oxide, cyclohexene oxide and CO_2 // RSC Adv. 2015. V. 5. № 24. P. 18196–18203. <https://doi.org/10.1039/C5RA00299K>
 127. Sebastian J., Srinivas D. Factors influencing catalytic activity of Co–Zn double-metal cyanide complexes for alternating polymerization of epoxides and CO_2 // Appl. Catal. A: Gen. 2015. V. 506. P. 163–172. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.09.010>
 128. Wojdel J.C., Bromley S.T., Illas F., Jansen J.C. Development of realistic models for double metal cyanide catalyst active sites // J. Mol. Model. 2007. V. 13. № 6. P. 751–756. <https://doi.org/10.1007/s00894-007-0218-3>
 129. Almora-Barrios N., Pogodin S., Bellarosa L., García-Melchor M., Revilla-López G., García-Ratés, M., Vázquez-García A.B., Hernández-Ariznavarreta P., López N. Structure, activity, and deactivation mechanisms in double metal cyanide catalysts for the production of polyols // ChemCatChem. 2015. V. 7. № 6. P. 928–935. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402907>
 130. Chruściel A., Hreczuch W., Czaja K., Sacher-Majewska B. On thermal behaviour of DMC catalysts for ring opening polymerization of epoxides // Thermochim. Acta. 2016. V. 630. P. 78–89. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.02.009>
 131. Barnard J.A. The pyrolysis of *tert*-butanol // Trans. Faraday Soc. 1959. V. 55. P. 947–951. <https://doi.org/10.1039/TF9595500947>
 132. Kisielowski C., Specht P., Rozeveld S., Freitag B., Kieft E.R., Kang J., Fielitz A.J., Fielitz T.R., van Dyck D., Yancey D.F. Exploring functional materials by understanding beam-sample interactions // Adv. Funct. Mater. 2022. V. 32. № 27. P. 2201112. <https://doi.org/10.1002/adfm.202201112>

133. Hayes J.E., Langsdorf L.J., Isaacs B.H., Armellini F.J. Process for rapid activation of double metal cyanide catalysts // Patent US № 5844070. 1998.
134. Schenk S., Notni J., Köhn U., Wermann K., Anders E. Carbon dioxide and related heterocumulenes at zinc and lithium cations: bioinspired reactions and principles // Dalton Trans. 2006. № 35. P. 4191–4206. <https://doi.org/10.1039/B608534B>
135. Li Y., Zhang Y.-Y., Liu B., Zhang X.-H. HCAII-inspired catalysts for making carbon dioxide-based copolymers: the role of metal-hydroxide bond // Chin. J. Polym. Sci. 2018. V. 36. № 2. P. 139–148. <https://doi.org/10.1007/s10118-018-2047-5>
136. Kuyper J., Boxhoorn G. Hexacyanometallate salts used as alkene-oxide polymerization catalysts and molecular sieves // J. Catal. 1987. V. 105. № 1. P. 163–174. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90016-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90016-9)
137. Chen S., Xu N., Shi J. Structure and properties of polyether polyols catalyzed by Fe/Zn double metal cyanide complex catalyst // Prog. Org. Coat. 2004. V. 49. № 2. P. 125–129. <https://doi.org/10.1016/j.porg-coat.2003.08.021>
138. Chen S., Chen L. Sequence structure of polyether catalyzed by Fe–Zn double-metal cyanide complex catalysts // Colloid. Polym. Sci. 2003. V. 281. № 3. P. 288–291. <https://doi.org/10.1007/s00396-002-0792-y>
139. Luinstra G.A., Molnar F. Poly(propylene carbonate), old CO₂ copolymer with new attractiveness // Macromol. Symp. 2007. V. 259. № 1. P. 203–209. <https://doi.org/10.1002/masy.200751324>
140. Klaus S., Lehenmeier M.W., Herdtweck E., Deglmann P., Ott A.K., Rieger B. Mechanistic insights into heterogeneous zinc dicarboxylates and theoretical considerations for CO₂–epoxide copolymerization // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. № 33. P. 13151–13161. <https://doi.org/10.1021/ja204481w>
141. Stahl S.-F., Luinstra G.A. DMC-Mediated copolymerization of CO₂ and PO – mechanistic aspects derived from feed and polymer composition // Catalysts. 2020. V. 10. № 9. P. 1066. <https://doi.org/10.3390/catal10091066>
142. Darensbourg D.J., Adams M.J., Yarbrough J.C. Toward the design of double metal cyanides for the copolymerization of CO₂ and epoxides // Inorg. Chem. 2001. V. 40. № 26. P. 6543–6544. <https://doi.org/10.1021/ic0155941>
143. Darensbourg D.J., Adams M.J., Yarbrough J.C., Phelps A.L. Synthesis and structural characterization of double metal cyanides of iron and zinc: catalyst precursors for the copolymerization of carbon dioxide and epoxides // Inorg. Chem. 2003. V. 42. № 24. P. 7809–7818. <https://doi.org/10.1021/ic0347900>
144. Darensbourg D.J., Phelps A.L. Mixed metal cyanide complexes derived from the CpCo(CN)₃[–] anion // Inorg. Chim. Acta. 2004. V. 357. № 5. P. 1603–1607. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2003.11.016>
145. Kubisa P., Penczek S. Cationic activated monomer polymerization of heterocyclic monomers // Prog. Polym. Sci. 1999. V. 24. № 10. P. 1409–1437. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(99\)00028-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(99)00028-3)
146. Raghuraman A., Babb D., Miller M., Paradkar M., Smith B., Nguyen A. Sequential DMC/FAB-catalyzed alkoxylation toward high primary hydroxyl, high molecular weight polyether polyols // Macromolecules. 2016. V. 49. № 18. P. 6790–6798. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01363>
147. Inoue S. Immortal polymerization: the outset, development, and application // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2000. V. 38. № 16. P. 2861–2871. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20000815\)38:16<2861::AID-POLA20>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20000815)38:16<2861::AID-POLA20>3.0.CO;2-1)
148. Zhang M., Villa C., Thompson L., Weston J. Multisite model of polyol preparation in continuous processes using heterogeneous double metal cyanide catalysts. <https://folk.ntnu.no/skoge/prost/proceedings/aiche-2004/pdf/papers/353b.pdf>.
149. Grajciar L., Heard C.J., Bondarenko A.A., Polynski M.V., Meeprasert J., Pidko E.A., Nachtigall P. Towards *operando* computational modeling in heterogeneous catalysis // Chem. Soc. Rev. 2018. V. 47. № 22. P. 8307–8348. <https://doi.org/10.1039/C8CS00398J>
150. Natta G., Mantica E. The distribution of products in a series of consecutive competitive reactions // J. Am. Chem. Soc. 1952. V. 74. № 12. P. 3152–3156. <https://doi.org/10.1021/ja01132a057>
151. Stahl S.-F., Wietzer M., Luinstra G.A. DMC-mediated propoxylation in semibatch with an external loop: insights into the catalytic action // Ind. Eng. Chem. Res. 2023. V. 62. № 29. P. 11536–11548. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c01313>
152. Lee S., Baek S.T., Anas K., Ha C.-S., Park D.-W., Lee J.W., Kim I. Tuning of activity, induction period and polymer properties of double metal cyanide catalyzed ring-opening polymerizations of propylene oxide by using quaternary ammonium salts // Polymer. 2007. V. 48. № 15. P. 4361–4367. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.05.072>
153. Lee S.H., Ha C.-S., Kim I. Modified montmorillonite as a tuner of propylene oxide polymerization behavior catalyzed by double metal cyanide compound // Macromol. Res. 2007. V. 15. № 3. P. 202–204. <https://doi.org/10.1007/BF03218775>
154. Le-Khac B., Wang W., Faraj M.K. Acid-treated double metal cyanide complex catalysts // Patent US № 6063897. 2000.
155. Safina L.R., Kharlampidi K.E., Safin D.K. Molecu-

- lar-weight characteristics and deemulsifying activity of oligourethanes based on alkylene oxide block copolymers and propylene oxide homopolymers prepared in the presence of a double metal cyanide catalyst // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. № 10. P. 1610–1616. <https://doi.org/10.1134/S1070427212100230>
156. Dai C., Zhu Q., Pang H., Zhu L., Lin Q. Rapid copolymerization of carbon dioxide and propylene oxide catalyzed by double metal cyanide complexes in an ultrasonic field // *Mater. Lett.* 2016. V. 180. P. 89–92. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.119>
 157. Lear J.J., Sloan O.D., Pazos J.F. Method for decreasing the propensity for phase-out of the high molecular weight component of double metal cyanide-catalyzed high secondary hydroxyl polyoxypolypropylene polyols // Patent US № 6083420. 2000.
 158. Laitar D.S., Babb D.A., Villa C.M., Keaton R., Masy J.-P. Alkylene oxide polymerization using a double metal cyanide catalyst complex and a magnesium, Group 3-Group 15 metal or lanthanide series metal compound // Patent US № 9040657. 2015.
 159. McDaniel K.G., Combs G.G. Catalyst for the production of polyols having lower amounts of high molecular weight tail // Patent US № 9562134. 2017.
 160. Eleveld M.B., Grotenbreg R.A.W., Van Kempen R. Preparation of a double metal cyanide catalyst // Patent US № 6977236. 2005.
 161. Song Z., Subramaniam B., Chaudhari R.V. Transesterification of propylene carbonate with methanol using Fe–Mn double metal cyanide catalyst // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019. V. 7. № 6. P. 5698–5710. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04779>
 162. Hamuyuni J., Daramola M.O., Oluwasina O.O. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy: Theory and Application in Engineering and Science in Encyclopedia of Physical Organic Chemistry / Eds. Wang. Z. John Wiley & Sons, 2017. P. 1–23.
 163. Jadhav A.R., Bandal H.A., Kim H. Synthesis of substituted amines: catalytic reductive amination of carbonyl compounds using Lewis acid Zn–Co-double metal cyanide/polymethylhydrosiloxane // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 295. P. 376–383. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.067>
 164. Kotwal M., Deshpande S.S., Srinivas D. Esterification of fatty acids with glycerol over Fe–Zn double-metal cyanide catalyst // *Catal. Commun.* 2011. V. 12. № 14. P. 1302–1306. <https://doi.org/10.1016/j.catacom.2011.05.008>
 165. Kumar P., Matoh L., Srivastava V.C., Štanger U.L. Synthesis of zinc/ferrocyanide nano-composite catalysts having a high activity for transesterification reaction // *Renew. Energy.* 2020. V. 148. P. 946–952. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.178>
 166. Kumar P., Srivastava V.C., Jha M.K. Synthesis of bio-diesel from transesterification of *Jatropha* oil with methanol using double metal cyanide as catalyst // *J. Clean Energy Technol.* 2017. V. 5. № 1. P. 23–26. <https://doi.org/10.18178/jocet.2017.5.1.337>
 167. Sebastian J., Darbha S. Solid, double-metal cyanide catalysts for synthesis of hyperbranched polyesters and aliphatic polycarbonates // *J. Chem. Sci.* 2014. V. 126. № 2. P. 499–509. <https://doi.org/10.1007/s12039-014-0573-4>
 168. Sebastian J., Srinivas D. Influence of method of preparation of solid, double-metal cyanide complexes on their catalytic activity for synthesis of hyperbranched polymers // *Appl. Catal. A: Gen.* 2013. V. 464–465. P. 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.024>
 169. Srinivas D., Satyarthi J.K. Biodiesel production from vegetable oils and animal fat over solid acid double-metal cyanide catalysts // *Catal. Surv. from Asia.* 2011. V. 15. № 3. P. 145–160. <https://doi.org/10.1007/s10563-010-9108-2>
 170. Srivastava R., Srinivas D., Ratnasamy P. Fe–Zn double-metal cyanide complexes as novel, solid transesterification catalysts // *J. Catal.* 2006. V. 241. № 1. P. 34–44. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.04.002>
 171. Marquez C., Corbet M., Smolders S., Marion P., De Vos D. Double metal cyanides as heterogeneous Lewis acid catalysts for nitrile synthesis via acid-nitrile exchange reactions // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. № 86. P. 12984–12987. <https://doi.org/10.1039/C9CC05382D>
 172. Satyarthi J.K., Radhakrishnan S., Srinivas D. Factors influencing the kinetics of esterification of fatty acids over solid acid catalysts // *Energy & Fuels.* 2011. V. 25. № 9. P. 4106–4112. <https://doi.org/10.1021/ef2009138>
 173. Satyarthi J.K., Srinivas D., Ratnasamy P. Influence of surface hydrophobicity on the esterification of fatty acids over solid catalysts // *Energy & Fuels.* 2010. V. 24. № 3. P. 2154–2161. <https://doi.org/10.1021/ef1001452>
 174. Satyarthi J.K., Srinivas D., Ratnasamy P. Hydrolysis of vegetable oils and fats to fatty acids over solid acid catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 391. № 1. P. 427–435. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.047>
 175. De Gisi S., Lofrano G., Grassi M., Notarnicola M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review // *Sustain. Mater. Technol.* 2016. V. 9. P. 10–40. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2016.06.002>
 176. Luo M., Zhang X.-H., Du B.-Y., Wang Q., Fan Z.-Q. Alternating copolymerization of carbonyl sulfide and cyclohexene oxide catalyzed by zinc–cobalt double metal cyanide complex // *Polymer.* 2014. V. 55. № 16. P. 3688–3695. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.05.065>
 177. Wei R.-J., Zhang X.-H., Du B.-Y., Sun X.-K., Fan Z.-Q.,

- Qi G.-R. Highly Regioselective and alternating copolymerization of racemic styrene oxide and carbon dioxide *via* heterogeneous double metal cyanide complex catalyst // *Macromolecules*. 2013. V. 46. № 9. P. 3693–3697. <https://doi.org/10.1021/ma4004709>
178. Yan F., Yuan Z., Lu P., Luo W., Yang L., Deng L. Fe–Zn double-metal cyanide complexes catalyzed biodiesel production from high-acid-value oil // *Renew. Energy*. 2011. V. 36. № 7. P. 2026–2031. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.10.032>
179. Cao X., Wang K., Mao Q., Gu Z., Wang F. MCM-41-supported double metal cyanide nanocomposite catalyst for ring-opening polymerisation of propylene oxide // *J. Nanopart. Res.* 2022. V. 24. № 3. P. 71–71. <https://doi.org/10.1007/s11051-022-05443-1>
180. Dienes Y., Leitner W., Müller M.G.J., Offermans W.K., Reier T., Reinholdt A., Weirich T.E., Müller T.E. Hybrid sol–gel double metal cyanide catalysts for the copolymerisation of styrene oxide and CO₂ // *Green Chem.* 2012. V. 14. № 4. P. 1168–1177. <https://doi.org/10.1039/C2GC16485J>
181. Marquez C., Rivera-Torrente M., Paalanen P.P., Weckhuysen B.M., Cirujano F.G., De Vos D., De Baeremaeker T. Increasing the availability of active sites in Zn–Co double metal cyanides by dispersion onto a SiO₂ support // *J. Catal.* 2017. V. 354. P. 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.08.008>
182. Sun X.-K., Zhang X.-H., Liu F., Chen S., Du B.-Y., Wang Q., Fan Z.-Q., Qi G.-R. Alternating copolymerization of carbon dioxide and cyclohexene oxide catalyzed by silicon dioxide/Zn–CoIII double metal cyanide complex hybrid catalysts with a nanolamellar structure // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2008. V. 46. № 9. P. 3128–3139. <https://doi.org/10.1002/pola.22666>
183. Zhu L., Zhu Q., Wang Q., Gu C., Tang A., Liu T., Dai C., Li H. CO₂ copolymerization catalyzed by the double metal cyanide catalysts Zn–Fe(III)/Zn–Co(III) with nanometer-sized γ -Al₂O₃ as co-catalyst // *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 2018. V. 10. № 11. P. 1515–1522. <https://doi.org/10.1166/nnl.2018.2822>
184. Le-Khac B. Polyurethane foam-supported double metal cyanide catalysts for polyol synthesis // Patent US № 5426081. 1995.
185. Le-Khac B. Plastic foam-supported double metal cyanide catalysts for polyether polyol synthesis // Patent US № 5523386. 1996.
186. Le-Khac B. Polyurethane foam-supported double metal cyanide catalysts for polyether polyol synthesis // Patent US № 5527880. 1996.
187. Zhang X.-H., Wei R.-J., Sun X.-K., Zhang J.-F., Du B.-Y., Fan Z.-Q., Qi G.-R. Selective copolymerization of carbon dioxide with propylene oxide catalyzed by a nanolamellar double metal cyanide complex catalyst at low polymerization temperatures // *Polymer*. 2011. V. 52. № 24. P. 5494–5502. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.09.040>