

ФИО соискателя: Алексеева Виктория Андреевна

Название диссертации: Дизайн химических реакторов и каталитических систем для органического синтеза с применением 3D-печати

Шифр специальностей – 1.4.4 – Физическая химия

Химические науки

Шифр диссертационного совета: 24.1.092.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.: +7 (499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института <http://zioc.ru/>

17 октября 2025 года

Дата приема к защите

21 октября 2025 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

22 октября 2025 года

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



Алексеева Виктория Андреевна

**ДИЗАЙН ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ
ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ 3D-ПЕЧАТИ**

1.4.4 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена в Лаборатории металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№30) Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

НАУЧНЫЙ
РУКОВОДИТЕЛЬ:

Анаников Валентин Павлович,
доктор химических наук, академик РАН, заведующий
Лабораторией металлокомплексных и наноразмерных
катализаторов (№30) ФГБУН Института органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН

ОФИЦИАЛЬНЫЕ
ОППОНЕНТЫ:

Бурдуковский Виталий Фёдорович,
доктор химических наук, доцент, заместитель директора по
научной работе, заведующий Лабораторией химии полимеров
ФГБУН Байкальского Института природопользования
СО РАН

Мартынов Александр Германович,
доктор химических наук, член-корр. РАН, ведущий научный
сотрудник Лаборатории новых физико-химических проблем
ФГБУН Института физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина РАН

ВЕДУЩАЯ
ОРГАНИЗАЦИЯ:

**Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования Кабардино-Балкарский
государственный университет им. Х.М. Бербекова**

Защита диссертации состоится «23» декабря 2025 г. в 11⁰⁰ на заседании диссертационного совета 24.1.092.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН по адресу:
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на официальном сайте института (<http://zioc.ru>). Автореферат размещен на официальном сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве образования и науки Российской Федерации (<https://vak.minobrnauki.gov.ru>).

Автореферат разослан «_____» _____ 2025 г.

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять ученому секретарю диссертационного совета 24.1.092.02 по адресу:
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.1.092.02 ИОХ РАН



к.х.н. Редина Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования. В настоящее время аддитивные технологии представляют собой один из наиболее динамично развивающихся методов цифрового производства, обеспечивающий эффективное изготовление изделий из широкого спектра материалов: полимеров, композитов, металлов, керамики и др. Технология применяется как для создания конечных изделий и прототипов, так и в научно-исследовательской практике, включая химию, материаловедение и инженерные науки.

Для химической технологии и лабораторной практики представляет интерес метод послойного наплавления термопластичного материала (Fused Filament Fabrication, FFF). Этот метод зарекомендовал себя как надёжный и гибкий инструмент для изготовления экспериментальных лабораторных химических реакторов и вспомогательного оборудования. FFF обеспечивает возможность печати изделий из широкого ряда полимеров, включая материалы с высокой химической и термической стойкостью. Использование данного метода позволяет производить в лабораторных условиях реакторы, включающие разнообразные функциональные элементы: реакционные ёмкости и каналы, теплообменные и термостатирующие блоки, адаптеры для датчиков и электронных компонентов и др.

Благодаря широкой доступности материалов и простоте настройки процессов печати, технология FFF открывает новые перспективы в области создания структурированных катализаторов. Напечатанные из термопластов подложки с заданной геометрией и пористостью служат удобной платформой для иммобилизации каталитически активных частиц различной природы, что обеспечивает возможность точной оптимизации каталитических систем под конкретные задачи органического синтеза.

В последние годы всё большее распространение приобретают порошковые методы 3D-печати, в частности, технология селективного лазерного плавления (Selective Laser Melting, SLM). Этот метод позволяет изготавливать изделия из металлических порошков (нержавеющая сталь, титановые, никелевые и алюминиевые сплавы) с высокой точностью, позволяя получать изделия с высокой плотностью и механической прочностью. Технология SLM позволяет изготавливать полностью герметичные конструкции, способные работать при повышенных давлении и температуре. Это делает данную технологию особенно перспективной для изготовления реакторов и каталитических систем, работающих в агрессивных химических средах при нагревании. Кроме этого, SLM-технология позволяет с высокой точностью изготавливать изделия со сложной внутренней геометрией, включая каналные и пористые структуры, что открывает новые возможности для интеграции каталитически активных компонентов, как в виде нанесённых покрытий, так и в составе композитных порошков.

Несмотря на достигнутые успехи, возможности применения SLM в химической инженерии остаются недостаточно исследованными. Основные ограничения связаны с высокой стоимостью оборудования и сложностью аддитивного производства. Тем не менее, растущий интерес к гибридным подходам, совмещающим полимерную 3D-печать для прототипирования и металлическую SLM-печать для создания рабочих модулей, подчёркивает значимость развития этого направления.

Таким образом, совершенствование и интеграция методов FFF и SLM создают основу для перехода от традиционных стеклянных и металлических реакторов к интеллектуальным, цифровым и функционально адаптивным системам. Это направление представляет собой ключевой этап в развитии концепции «умной лаборатории» и способствует дальнейшей автоматизации и цифровизации процессов тонкого органического синтеза.

Цель и задачи исследования. Цель работы – развитие и экспериментальное обоснование методологии применения аддитивных технологий (FFF и SLM) для проектирования, изготовления и использования химических реакторов и каталитических систем нового поколения для процессов тонкого органического синтеза.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучить технологические возможности метода послойного наплавления термопластичных материалов (FFF) для изготовления химических реакторов различной конструкции с учётом физико-химических свойств используемых полимеров. Провести комплекс исследований эксплуатационных характеристик (химическая стойкость, термостойкость, герметичность, механическая прочность) FFF-реакторов и оценить их пригодность для проведения реакций тонкого органического синтеза.
2. Отработать методику проектирования и методику изготовления химических реакторов методом селективного лазерного плавления металлических порошков (SLM), обеспечивающую создание термостойких и герметичных систем. Оптимизировать условия каталитических процессов для их эффективной реализации в SLM-реакторах.
3. Разработать технологию производства каталитических картриджей методом экструзионного наплавления с использованием термопластичных материалов, модифицированных каталитически активными частицами. Исследовать морфологию, химическую устойчивость и каталитическую активность полученных структур в реакциях трансферного гидрирования и других процессах тонкого органического синтеза.
4. Создать и исследовать каталитические системы, изготовленные методом SLM с введением или нанесением каталитически активных компонентов на металлические подложки. Изучить их структурные, физико-химические и каталитические свойства, а также эффективность в реакциях гетерогенного катализа.

Научная новизна. Впервые разработан комплексный подход к созданию химических реакторов и каталитических систем на основе аддитивных технологий, обеспечивающий переход от традиционных стеклянных и металлических аппаратов к цифровым, модульным и функционально интегрированным реакционным устройствам. Установлены закономерности влияния технологии 3D-печати (FFF и SLM), вида применяемых материалов (инженерные и суперконструкционные термопласты, металлические сплавы) на физико-химические и эксплуатационные характеристики реакторов. Предложены и реализованы новые методики создания нано-/микро-структурированных 3D-структур с иммобилизованными наночастицами палладия, обеспечивающие эффективное проведение реакций трансферного гидрирования в проточном и периодическом режимах. Впервые продемонстрирована возможность прямого использования термостойких полимеров (PEEK) и металлических сплавов, полученных методом селективного лазерного плавления, для синтеза органических соединений в условиях повышенного давления и температуры. Разработаны методологические подходы для проектирования и интеграции каталитических картриджей и реакторов с адаптируемой внутренней геометрией, что открывает новые направления в автоматизации, миниатюризации и цифровизации химического синтеза.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость работы заключается в развитии научных основ применения аддитивных технологий для изготовления химических реакторов и каталитических систем. Установлены взаимосвязи между параметрами процесса аддитивного производства, физико-химическими свойствами конструкционных материалов и эксплуатационными характеристиками полученных реакторов. На основе систематического изучения термостойкости, химической устойчивости, герметичности и механической прочности изделий сформулированы принципы выбора материалов и технологических режимов аддитивного производства для обеспечения стабильности химических процессов. Разработаны подходы к иммобилизации каталитических частиц на полимерных и металлических подложках.

Практическая значимость исследования определяется созданием воспроизводимых методик проектирования и аддитивного производства реакторов, пригодных для проведения широкого спектра органических реакций в лабораторных условиях. Предложенные конструкционные решения позволяют существенно сократить время и стоимость изготовления оборудования для проведения реакций, обеспечивая при этом его химическую и термическую устойчивость. Разработанные каталитические картриджи на основе термопластов и металлических сплавов демонстрируют высокую активность и стабильность, что открывает перспективы для их интеграции в проточные синтетические установки, модули автоматизированного синтеза и образовательные лабораторные комплексы. Полученные

результаты создают научно-техническую основу для цифровизации и индивидуализации химического оборудования с использованием аддитивных технологий.

Положения, выносимые на защиту:

- Разработан научно-обоснованный подход к проектированию и изготовлению химических реакторов с использованием аддитивных технологий (FFF и SLM), обеспечивающий создание функциональных, герметичных и химически устойчивых реакторов, пригодных для проведения органических синтезов в проточном и периодическом режимах.
- Установлены закономерности влияния вида полимерных и металлических материалов на эксплуатационные характеристики реакторов, изготовленных аддитивным методом, включая термостойкость, химическую устойчивость, прочность и герметичность. Показана возможность применения инженерных и суперконструкционных термопластов (PEEK) и сплавов (нержавеющая сталь 316L) для химического синтеза в агрессивных средах при повышенных температуре и давлении.
- С применением аддитивных технологий разработаны методики производства каталитических картриджей с иммобилизованными частицами палладия, обеспечивающие проведение реакций трансферного гидрирования с высокой конверсией и стабильностью катализатора.

Степень достоверности. Достоверность результатов диссертационной работы обеспечена использованием комплекса современных физических, физико-химических и аналитических методов исследования, включая растровую электронную микроскопию (РЭМ), энергодисперсионный анализ (EDS/PCMA), механические испытания на растяжение и герметичность, масс-спектрометрию с электроспрей-ионизацией (МСВР-ИЭР), а также оценку химической устойчивости материалов в широком диапазоне растворителей и температур. Чистота и строение известных соединений, использованных в данной работе, подтверждены методами спектроскопии ЯМР и ГХ-МС на аккредитованном оборудовании. Достоверность результатов экспериментов подтверждена их воспроизводимостью и согласованностью данных, полученных различными методами. Для анализа литературных и справочных источников использованы современные информационные системы и базы данных Reaxys (Elsevier), SciFinder (Chemical Abstracts Service), Web of Science и Scopus, а также полные тексты научных публикаций.

Структура диссертации. Настоящая диссертационная работа включает в себя введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение полученных результатов, выводы, перечень основных публикаций по теме исследования, список использованных источников, благодарности и приложение. Общий объём работы составляет 174 страницы и содержит 43 рисунка, 20 таблиц, 6 схем, 186 библиографических ссылок и приложение в 3-х частях.

Личный вклад автора. Автор диссертации принимал активное и непосредственное участие во всех ключевых этапах исследования: от формулировки научных задач и разработки методологии до сбора и критического анализа литературных данных, обработки экспериментальных результатов, формулирования выводов, а также подготовки научных публикаций и тезисов докладов. Значительная часть экспериментальной работы выполнена лично автором. В её рамках проведены разнообразные физико-химические испытания материалов, включая оценку механической прочности, химической стойкости и термостабильности тестовых образцов. Автор самостоятельно осуществлял аддитивное производство образцов и реакторов, проводил химические реакции как в периодическом, так и в проточном режимах, выполнял анализ реакционных смесей (регистрацию и интерпретацию спектров ЯМР), а также осуществлял осаждение наночастиц палладия на поверхности подложек.

Апробация работы. По результатам проведённого исследования опубликовано 3 статьи в ведущих рецензируемых зарубежных научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, а также представлено 9 докладов на всероссийских, региональных и международных научных конференциях. Основные результаты работы докладывались на 6-м Северо-Кавказском симпозиуме по органической химии (Ставрополь, 2022), XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2022), XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2023), X Молодежной конференции ИОХ РАН (Москва, 2023), XXV Международной конференции по химическим реакторам (ХимРеактор-25) (Тюмень, 2023), XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2024), Международном симпозиуме «2nd Sino-Russian Symposium on Chemistry and Materials» (Москва, 2024), VI Всероссийской конференции по органической химии (Москва, 2024) и на Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» (YOUNG ISC) (Санкт-Петербург, 2024). Часть работы (раздел 3.3 настоящего диссертационного исследования) выполнена в рамках проекта РНФ № 22-73-00060, часть работы (раздел 3.4 настоящего диссертационного исследования) выполнена в рамках проекта РНФ № 24-73-10165, часть работы (раздел 3.5 настоящего диссертационного исследования) выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2024-531).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. FFF-технология для производства реакторов из материалов общего назначения и инженерных пластиков

Ниже описан комплексный подход к испытанию изделий, полученных методом FFF, позволяющий одновременно оценивать совместное влияние на них химического и термического воздействий, а также механической нагрузки, что особенно актуально для химического применения. Исследованы семь коммерчески доступных термопластов: PLA+, TPU, PC+, PP, PP-GF (30 % стекловолокна), PA и PA6-CF (15 % углеродного волокна). Показано, что PLA+, TPU и PC+ обладают недостаточной химической стойкостью в ряде распространённых органических растворителей (в частности, в дихлорметане, ДМФА, этилацетате и толуоле), что делает их непригодными для большинства синтетических задач. Наибольшую устойчивость при комнатной температуре продемонстрировали PP, PA и их композиты – PP-GF и PA6-CF, которые сохраняли целостность и форму в течение 24 часов во всех исследованных средах, включая ДМФА, ДМСО, ДХМ, толуол и этилацетат.

При нагревании до 100 °C в средах ДМФА и ДМСО стабильность ненаполненных полимеров резко снижается: PP полностью размягчается, и PA частично растворяется и/или набухает, тогда как армированные материалы (PP-GF и особенно PA6-CF) сохраняют форму и механическую целостность. Это свидетельствует о ключевой роли дисперсных наполнителей не только в снижении усадки при печати, но и в повышении химической стойкости композитов при нагревании.

По термостойкости лидируют PA6-CF (температура размягчения ~250 °C) и PA (~225 °C), тогда как PLA+, TPU и PP пригодны для применения при нагревании среды до 140–180 °C. Механические испытания на растяжение подтвердили высокую прочность PA6-CF: его предел прочности (~109 МПа) превышает аналогичные показатели других материалов в несколько раз. Армирование стекловолокном и углеродным волокном значительно повышает как прочность, так и термостойкость материалов.

Практическая применимость разработанного подхода и отобранных материалов подтверждена успешным проведением реакции палладий-катализируемого трансферного гидрирования дифенилацетиленов как в реакторах периодического действия, так и в проточном режиме.

Трансферное гидрирование в реакторах периодического действия, изготовленных методом FFF

Для проведения реакции были изготовлены реакторы из полиамида (PA) и полиамида-6, армированного углеродным волокном (PA6-CF), материалов, обладающих наибольшей термо- и химической устойчивостью. Гидрирование осуществлялась в соответствии с ранее описанной методикой. При подготовке реакции все реагенты и растворитель помещали в FFF-

реактор в потоке аргона. По завершении синтеза (через 3 часа) из реакционной смеси отбирали пробу для оценки степени превращения на основании анализа спектров ^1H ЯМР (Схема 1).

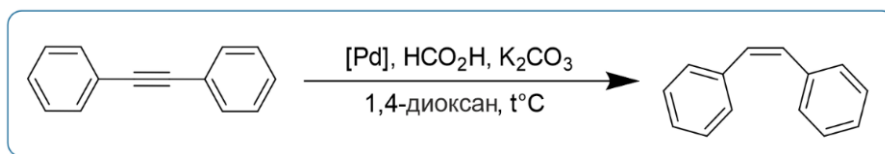


Схема 1. Схема реакции каталитического гидрирования дифенилацетилена.

Рассчитанная на основании данных спектров ^1H ЯМР степень превращения дифенилацетилена в результате эксперимента составила 70 % в реакторе из полиамида (РА) и 46 % в реакторе из армированного углеродным волокном полиамида-6 (РА6-СF).

Полученные результаты подтверждают возможность эффективного проведения каталитических реакций в реакторах, изготовленных методом FFF из полиамидов, что свидетельствует о высоком потенциале этого термопласта для создания лабораторных реакторов.

Трансферное гидрирование в проточном реакторе, изготовленном методом FFF

Для сравнения с реактором периодического действия был изготовлен проточный реактор для реакции гидрирования, представляющий собой цилиндрический корпус с U-образным каналом внутри (Рисунок 1а,б). Размеры и форма реактора были подобраны таким образом, чтобы нагрев реакционной смеси внутри реактора можно было осуществлять с помощью стандартного лабораторного металлического термоблока. Процесс гидрирования реализовывали с использованием модульной проточной системы, состоящей из двух одинаковых проточных реакторов, соединённых силиконовыми трубками (Рисунок 1в). Реакторы были изготовлены из полиамида-6, армированного углеродным волокном (РА6-СF).

В каждое отверстие U-образного канала был помещен стеклянный капилляр (Рисунок 2а). В данной системе капилляры выполняют двойную функцию. Во-первых, они обеспечивают удобное соединение реакторов между собой и упрощают сборку модульных систем, во-вторых, капилляры могут использоваться в качестве ёмкости для катализатора: все или некоторые из капилляров можно заполнить каталитической массой, что значительно упрощает эксплуатацию подобных модульных блоков. Благодаря небольшой длине капилляров их заполнение катализатором не представляет особой сложности.

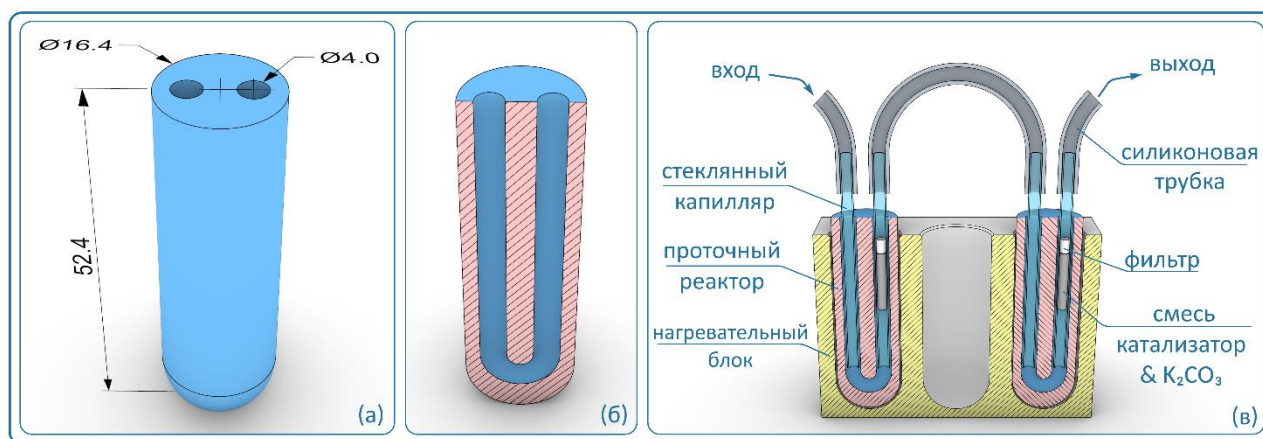


Рисунок 1. Проточный реактор для гидрирования дифенилацетилена: (а) трёхмерная модель реактора с указанием основных геометрических размеров (мм); (б) продольный разрез реактора; (в) разрез модульной проточной системы, включающей реактор.

В проточном режиме вместо хлорида палладия(II), использованного в периодическом реакторе, применён более экономичный, но менее активный катализатор – палладий на угле. Твёрдый катализатор смешивали с мелкодисперсным карбонатом калия и загружали в стеклянный капилляр реактора; для предотвращения вымывания каталитической смеси капилляры с обеих сторон фиксировали фильтрующим материалом. Во избежание вымывания каталитической массы в капилляры были помещены небольшие кусочки фильтрующего материала (Рисунок 2в).



Рисунок 2. (а) Фотография проточного реактора, изготовленного из РА6-CF методом FFF с двумя стеклянными капиллярами; (б) полностью собранная система, состоящая из шприцевого насоса, двух взаимосвязанных проточных реакторов внутри металлического нагревательного блока и приемника продукта реакции, (в) каталитическая трубка до реакции, (г) каталитическая трубка после реакции.

Реакционная смесь, состоящая из дифенилацетилена в диоксане с добавлением муравьиной кислоты, подавалась в проточный реактор с помощью шприцевого насоса. Благодаря металлическому термоблоку температура в реакторе поддерживалась на уровне $\sim 95^\circ\text{C}$ (Рисунок 2б). Время контакта реакционной смеси с каталитической массой в капилляре составило всего 2 минуты, что значительно меньше трёх часов, необходимых в периодическом режиме. В результате реакции трансферного гидрирования в проточной системе степень превращения дифенилацетилена, рассчитанная по спектрам ^1H ЯМР, составила 31,5 % после

прохождения реакционной смеси через первый реактор и 88 % – после прохождения через второй реактор.

2. FFF-технология для производства реакторов из суперконструкционных пластиков

В условиях растущих требований современного органического синтеза, включая необходимость проведения реакций при повышенных температурах (до 150 °C), под давлением и в агрессивных химических средах, традиционные термопласты общего назначения (PLA, PP, ABS) и даже инженерные пластики (PA, PC, PETG) зачастую не обеспечивают достаточной термо-, химической и механической устойчивости. Это обусловило необходимость перехода к суперконструкционным материалам, в первую очередь к полиэфирэфиркетону (PEEK) и его композитам, обладающим уникальным сочетанием высокой термостойкости (>250 °C), исключительной химической устойчивости и выдающейся механической прочности.

В диссертационной работе проведена комплексная оценка пригодности для аддитивного производства лабораторных химических реакторов методом FFF широкого спектра термопластов, от армированных полипропиленов до суперконструкционных полимеров (PEEK, PPS-GF). Исследованы восемь материалов: PP+, PP-CF, PP-GF, PA-CF, PA6-CF, PPS-GF, PEEK и PEEK-CF. Оценка выполнена по трём ключевым направлениям: химическая устойчивость (в 12 средах, включая ДМФА, ДМСО, толуол, концентрированные кислоты и щёлочи), химическая устойчивость при нагревании (до 120 °C в ДМФА и до 150 °C в ДМСО) и механическая прочность (предел прочности при растяжении).

Установлено, что наибольшей устойчивостью к совместному воздействию агрессивных растворителей и повышенных температур обладают PEEK, PEEK-CF и PPS-GF. В частности, PEEK и его композит сохраняют структурную целостность в ДМФА при 120 °C и в ДМСО при 150 °C в течение 2 ч, не проявляя признаков набухания, растворения или деламинации. При этом PPS-GF демонстрирует сопоставимую устойчивость.

В условиях комнатной температуры все исследованные материалы, за исключением ненаполненного и углерод-наполненного полипропилена, устойчивы к органическим растворителям и щелочам. В концентрированной серной кислоте (98 %) полиамиды полностью деградируют, тогда как PPS-GF и все модификации PP сохраняют целостность. PEEK, напротив, частично растворяется в 98 % H₂SO₄.

Механические испытания показали, что наибольшую прочность демонстрирует PA6-CF (предел прочности ~98 МПа), однако ненаполненный PEEK по этому показателю лишь незначительно уступает армированному полиамиду (~87 МПа), что подчёркивает его исключительные свойства без использования наполнителей. Введение углеродного волокна в PEEK не привело к упрочнению материала.

Критически важным свойством реакторов для химического применения является герметичность. В работе для всех материалов оптимизированы режимы печати для

обеспечения герметичности как при избыточном давлении (≥ 1 атм), так и в вакууме (≤ 20 мбар). Для РЕЕК и РР применена зонированная коррекция коэффициента экструзии, компенсирующая термическую усадку и повышающая межслоевую адгезию.

Результаты механических и химических испытаний показали, что РЕЕК обладает высокой устойчивостью к воздействию ДМФА и ДМСО при температурах до 150 °С, не подвергается деградации в агрессивных средах и демонстрирует высокие прочностные свойства даже в отсутствие армирующих наполнителей. Отсутствие наполнителя исключает риск его вымывания в реакционную среду, что особенно важно при синтезе высокочистых продуктов. Кроме того, была подтверждена возможность изготовления из РЕЕК герметичных изделий, способных надёжно функционировать как под избыточным давлением, так и в условиях вакуума. Масс-спектрометрический анализ (МСВР-ИЭР) показал наличие ряда катионных частиц в ходе эксперимента на вымывание компонентов из РЕЕК только при нагревании в среде ДМФА. Наблюдались сигналы, соответствующие различным органическим соединениям, однако их присутствие не оказало влияния на проведение реакции трансферного гидрирования дифенилацетилена при 145 °С, в ходе которой была оценена практическая применимость РЕЕК-реакторов. Проведение реакции трансферного гидрирования (Схема 2) осуществляли в однокамерном реакторе, изготовленном методом FFF из РЕЕК.

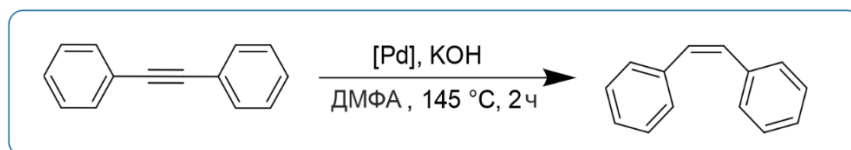


Схема 2. Схема реакции каталитического гидрирования дифенилацетилена в среде высококипящего органического растворителя при 145 °С.

На основании анализа спектров ЯМР ^1H установлено, что конверсия исходного алкина достигает 57 % уже через 60 мин после начала реакции и составляет 99 % по истечении 120 мин. Полученные значения сопоставимы с результатами, полученными при проведении аналогичной реакции в стандартных стеклянных реакционных пробирках.

3. FFF-технология для получения реакторов, использующихся в системе жидкость-газ

В рамках исследования были разработаны пластиковые FFF-реакторы, применяемые для систем «жидкость/газ», в которых происходит выделение газа и может накапливаться избыточное давление.

Использовались три конструкции реакторов для исследования возможности проведения синтезов с участием газообразных реагентов, генерируемых непосредственно в объёме реактора: 1. Однокамерный реактор (I-реактор, Рисунок 3а,б,ж); 2. двухкамерный реактор с пересекающимися осями камер (Y-реактор, Рисунок 3в,г,з); 3. двухкамерный реактор с параллельными осями камер (H-реактор, Рисунок 3д,е,и). Реакторы изготовлены методом FFF

из коммерчески доступных термопластов: стеклонаполненного полипропилена (PP-GF30), углерод-армированного полиамида (PA-CF) и PETG.

Важной особенностью конструкции является возможность интеграции полимерных разрывных мембран непосредственно в крышку реактора либо в виде съёмного предохранительного модуля с возможностью его размещения в заданном месте корпуса реактора (Рисунок 3к). Мембраны обеспечивают контролируемый сброс избыточного давления (3–7 бар в зависимости от толщины и материала) при работе с ацетиленом, CO₂, H₂, Ar и He, в том числе при генерации газов *in situ* (гидролиз CaC₂, реакция Na₂CO₃ с лимонной кислотой).

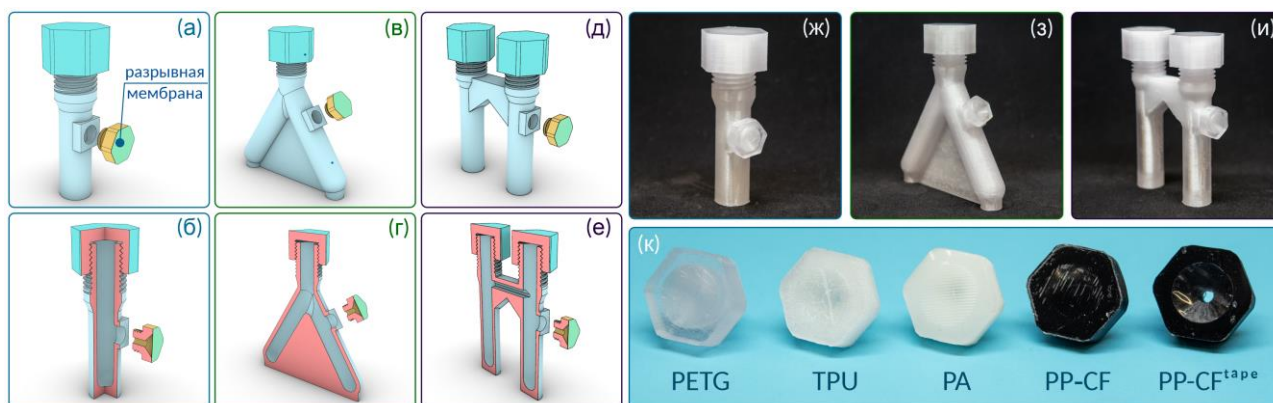


Рисунок 3. Предохранительный модуль с разрывной мембраной, интегрированный в специально выбранное место реактора: (а, в, д) – 3D-модели I-реактора, Y-реактора и H-реактора с крышкой и боковым предохранительным модулем, оснащённым разрывной мембраной; (б, г, е) – разрезы I-реактора, Y-реактора и H-реактора с крышкой и боковым предохранительным модулем с разрывной мембраной; (ж, з, и) – готовые к использованию I-реактор, Y-реактор и H-реактор с крышкой и боковым предохранительным модулем с разрывной мембраной, изготовленные из PETG; (к) – предохранительные модули с разрывной мембраной, изготовленные из PETG, TPU, PA и PP-CF (в модуле PP-CF-tape разрывная мембрана выполнена из прозрачной полипропиленовой клейкой ленты).

Двухкамерные химические Y-реакторы и H-реакторы, разработанные в данной работе и изготовленные из PETG, PP-GF30 и PA-CF методом FFF, являются аналогами стеклянных реакторов. В Y-реакторе две камеры соединены и объединены в верхней части, оснащены резьбой M27 для навинчивания крышки и могут герметизироваться силиконовой прокладкой; общий объём камер составляет ~37 мл (по объёму воды). H-реактор состоит из двух параллельных камер, соединённых горизонтальным каналом, и имеет отдельные входы с резьбовыми крышками и съёмными силиконовыми прокладками. Такая конструкция предотвращает перекрёстное загрязнение реагентов и обеспечивает удобство при загрузке и выгрузке. Общий объём камер составляет ~36 мл (по объёму воды).

Однокамерные FFF-реакторы для органического синтеза

Для демонстрации практического применения однокамерных I-реакторов была выбрана реакция винилирования, протекающая посредством присоединения O-, S- и N-нуклеофилов к

ацетилену, генерируемому *in situ* из карбида кальция (Схема 3). В качестве органических субстратов использовались следующие соединения:

- 1) S-нуклеофилы: тиофенол, додекантиол и *пара*-тиокрезол;
- 2) O-нуклеофилы: бензиловый спирт, циклогексано́л, декано́л, *транс*-гекс-2-ен-1-ол, нерол, цитронелло́л и карвеол;
- 3) N-нуклеофилы: карбазол, индол и дифениламин.

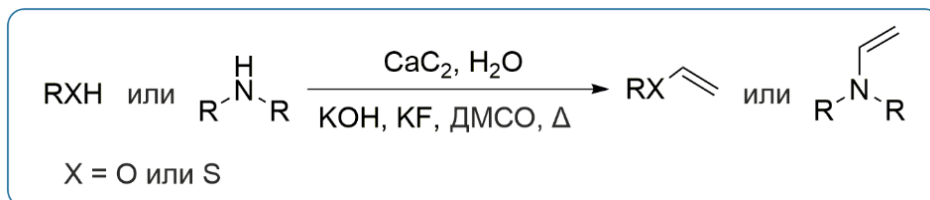


Схема 3. Винилирование S-, O- и N-нуклеофилов.

Реакцию винилирования проводили в однокамерных FFF-реакторах, изготовленных из PETG, PP-GF30, PA-CF и PA6-CF.

- *S*-винилирование: S-винилирование додекантиола, тиофенола и тиокрезола в I-реакторах привело к выходам целевых продуктов 98 %, 90 % и 65 % соответственно. При этом деформации реакторов не наблюдалось даже после многократного использования, а повторные эксперименты с тиофенолом обеспечивали стабильный выход продукта на уровне 90 %.

- *O*-винилирование: Реакцию O-винилирования проводили в однокамерных I-реакторах с использованием в качестве исходных субстратов бензинового спирта, циклогексанола, деканола, *транс*-гекс-2-ен-1-ола, нерола, цитронеллола и карвеола. В результате бензилвиниловый эфир был получен в реакторах из PP-GF30 с выходом 50 %, а децилвиниловый эфир – с выходом 76 %. Материалы PETG, PA-CF и PA6-CF оказались непригодными для проведения данных реакций вследствие значительной деформации реакторов под действием высокой температуры и агрессивной среды ДМСО. S-винилирование, в свою очередь, успешно осуществлялось в реакторах из PP-GF30.

- *N*-винилирование: Реакции N-винилирования проводили в однокамерных I-реакторах, изготовленных из PP-GF30, PA-CF и PA6-CF, с использованием карбазола, индола и дифениламина в качестве субстратов. При проведении реакций в полиамидных реакторах (PA-CF и PA6-CF) наблюдалась значительная деформация материала, что сделало невозможным выделение целевого продукта.

Наилучший выход в реакции N-винилирования был достигнут при использовании карбазола в качестве исходного субстрата: выход целевого продукта составил 97 %. Реакция успешно прошла в реакторе из стеклонеполненного полипропилена (PP-GF30).

Таким образом, была продемонстрирована принципиальная возможность применения FFF-реакторов для проведения реакций N-винилирования с различными азотсодержащими нуклеофилами. Наиболее стабильным и подходящим материалом для изготовления реакторов, используемых в процессах винилирования, оказался полипропилен, модифицированный стекловолокном (PP-GF30).

Двухкамерные FFF-реакторы в органическом синтезе

Для демонстрации практического применения двухкамерных FFF-реакторов была выбрана реакция медь-катализируемого [3+2]-азид-алкинового циклоприсоединения с участием ацетилена (Схема 4). В качестве органических азидов использовали 4-метилфенилазид (ToIN_3), 4-хлорфенилазид (4-ClPhN_3) и 2,4,6-триметилфенилазид (мезитилазид, MesN_3). Реакции проводили при комнатной температуре в течение 24–36 часов.

Синтез осуществляли в два этапа: в первую камеру реактора загружали азид, аскорбат натрия, CuI , триэтиламин и смесь ацетонитрила с водой (2:1), а во вторую – компоненты для генерации ацетилена *in situ*: карбид кальция (CaC_2), хлороформ или гексан и воду. Образующийся во второй камере ацетилен поступал в первую камеру, где взаимодействовал с реагентами, участвующими в образовании триазолов.

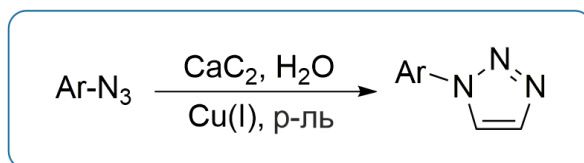


Схема 4. Синтез арил-1,2,3-триазолов в двухкамерном реакторе.

Реакции с участием 4-метилфенилазида (ToIN_3) проводили при комнатной температуре в течение 24 ч. В Н-реакторе из PETG, PP-GF30 и PA-CF степень превращения ToIN_3 составила 64 %, 98 % и 60 %, соответственно, то есть реакции завершились неполным превращением исходного азиды. В Y-реакторе, напротив, наблюдалось полное превращение ToIN_3 , за исключением реактора из PA-CF, где конверсия составила 98 %.

Поскольку реакции с ToIN_3 в Н-реакторе протекали с неполной конверсией, время проведения реакции с 4-хлорфенилазидом (4-ClPhN_3) и CaC_2 было увеличено до 36 ч (при комнатной температуре). В этих условиях наблюдалось полное превращение исходного азиды во всех реакторах, за исключением Y-реактора из PP-GF30, где конверсия 4-ClPhN_3 составила 88 %.

В реакциях циклоприсоединения азиды и алкина реакторы из PA-CF и PP-GF30 проявили отличную стабильность и не претерпели деформации. Напротив, использование FFF-реакторов из PETG привело к значительной деформации камеры реактора, в которой происходила генерация ацетилена. Гидролиз карбида кальция в хлороформе вызывал размягчение стенки реактора и смешивание полимерного материала с реакционной смесью. Несмотря на выраженную

деформацию обоих типов двухкамерных реакторов из PETG, характер разрушения различался: внутренние стенки Н-реактора сильно размягчались по всему объёму, тогда как в Y-реакторе образовывалось продольное углубление в виде полосы вдоль внутренней стенки, а также деформировались резьбовые элементы крышки реактора.

Таким образом, продемонстрирована перспективность применения двухкамерных FFF-реакторов (Y-реактора и Н-реактора) для двухстадийного синтеза 1,2,3-триазолов посредством азид-алкинового циклоприсоединения. Конверсия исходных азидов в FFF-реакторах сопоставима с конверсией в аналогичных стеклянных реакторах, что подтверждает пригодность аддитивно изготовленных полимерных реакторов для проведения подобных синтетических процессов.

4. FFF-технология для производства каталитических картриджей из инженерных и суперконструкционных пластиков

Одним из перспективных направлений применения аддитивных технологий является создание каталитических модулей – 3D-картриджей, в которых активный катализатор интегрирован непосредственно в структуру полимерной матрицы, размещён внутри специально спроектированных каналов или же нанесён на носитель. Такой подход позволяет реализовать проточные каталитические процессы с высокой воспроизводимостью, безопасностью и возможностью многократного использования каталитической системы.

В диссертационной работе разработан и экспериментально реализован подход к созданию многоразовых каталитических 3D-картриджей, получаемых методом FFF-печати из инженерных и суперконструкционных термопластов (PA, PA-CF, PEEK-CF, PP-GF, PPS-GF, POM). Картриджи представляют собой пористые структуры, на поверхности которых иммобилизован палладий(0). В качестве источника Pd(0) был выбран комплекс $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, обладающий рядом практических преимуществ: его синтез является простым и воспроизводимым, вещество не требует особых условий хранения, а в растворе легко разлагается с образованием активного Pd(0) и дибензилиденацетона (dba).

Были исследованы два подхода к иммобилизации каталитически активного палладия на полимерной матрице термопластов: (1) термически инициированное разложение комплекса в растворе (Рисунок 4) и (2) кислотно-индуцированное осаждение (Рисунок 5).



Рисунок 4. Схема процесса иммобилизации активного палладия(0) на трёхмерную полимерную структуру, изготовленную методом 3D-печати, в ходе термически инициированного разложения комплекса $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$ для создания каталитических 3D-картриджей.



Рисунок 5. Схема процесса иммобилизации активного палладия(0) на трёхмерную полимерную структуру, изготовленную методом 3D-печати, в ходе кислотно-индуцированного осаждения для создания каталитических 3D-картриджей.

Согласно данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), разложение предшественника палладия в присутствии картриджей из указанных полимерных материалов по методике осаждения 1 при нагревании привело к образованию частиц Pd(0) на их поверхности. Однако характер полученного покрытия существенно различался в зависимости от природы материала.

Эффективность полученных каталитических картриджей была оценена в реакции трансферного гидрирования дифенилацетилена. Реакция проводилась в стандартных условиях с использованием муравьиной кислоты в качестве донора водорода и 1,4-диоксана в качестве растворителя. Степень превращения алкина контролировали по данным ^1H ЯМР-спектроскопии, что позволило количественно сопоставить каталитическую активность картриджей, изготовленных из различных полимерных материалов (Таблица 1).

Таблица 1. Результаты проведения реакции трансферного гидрирования с использованием каталитических картриджей, полученных иммобилизацией активного палладия(0) в ходе термически инициированного разложения комплекса $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$.

	Материал основы картриджа	Конверсия ЯМР ^1H , %
1	PA	29
2	PA-CF	41
3	PEEK-CF	64
4	PP-GF	82
5	POM	99
6	PPS-GF	86

Для оценки эффективности каталитических 3D-картриджей, полученных по методике осаждения 2 (Рисунок 5), на первом этапе исследования была изучена зависимость степени превращения дифенилацетилена в реакции трансферного гидрирования от количества палладия, иммобилизованного на поверхности полимерного носителя. Количество осаждаемого Pd варьировали путём изменения концентрации предшественника, комплекса $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, в растворе для нанесения. В качестве материала трёхмерной структуры был выбран ненаполненный полиамид (PA), поскольку в предыдущих экспериментах с методикой осаждения 1 он продемонстрировал наименьшую каталитическую активность (конверсия 29 %), что позволяет более чётко выявить влияние степени загрузки палладия на эффективность

процесса и минимизировать вклад других факторов, связанных с природой полимерной матрицы, например, наличия наполнителя.

По результатам исследования зависимости каталитической активности 3D-картриджей от количества иммобилизованного палладия можно сделать следующие выводы:

1) найдена прямая корреляция между загрузкой Pd и конверсией, установлена чёткая положительная зависимость степени превращения дифенилацетилена от концентрации предшественника палладия ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$) в растворе для осаждения. При снижении концентрации с 8 мг/мл до 1 мг/мл конверсия за 3 часа падает с 93 % до 35 %.

2) наблюдается высокая эффективность даже при умеренной загрузке. Так, уже при концентрации 2 мг/мл (соответствующей ~2,4 мол. % Pd в реакции) достигается конверсия 66 % за 3 ч и 73 % за 23 ч, что демонстрирует достаточную каталитическую активность системы при экономически целесообразном расходе палладия.

3) наблюдается практически полное превращение при высокой загрузке. При концентрациях 4 и 8 мг/мл уже через 3 часа конверсия превышает 92 % и достигает 96–97 % после 23 часов протекания реакции, что указывает на насыщение каталитической системы, и, как следствие, дальнейшее увеличение количества Pd не приведёт к существенному росту активности.

4) во всех случаях увеличение времени реакции с 3 до 23 часов приводит к росту конверсии, однако при высоких загрузках Pd этот эффект незначителен, тогда как при низких загрузках (1–2 мг/мл) он остаётся существенным, что подчёркивает важность баланса между количеством катализатора и продолжительностью процесса.

Впоследствии все эксперименты проводили при фиксированной концентрации комплекса $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, равной 2 мг/мл, как оптимальной с точки зрения баланса между каталитической активностью и экономичностью использования дорогостоящего предшественника палладия.

Анализ методом растровой электронной микроскопии после нанесения палладия выявил формирование на поверхности полимерных картриджей как отдельных частиц Pd, так и их агломератов. Далее для объективной оценки влияния природы полимерной матрицы на каталитическую эффективность для каждого исследуемого материала было проведено по пять параллельных экспериментов. Эксперименты включали иммобилизацию палладия на 3D-картриджи из соответствующего полимера (при фиксированной концентрации предшественника $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$, равной 2 мг/мл) с последующей оценкой каталитической активности в реакции трансферного гидрирования дифенилацетилена (Таблица 2).

Установлено, что выбор полимерной матрицы и метод иммобилизации критически влияют на каталитическую активность. При термическом осаждении наибольшую эффективность проявил полиоксиметилен (ПОМ) – конверсия дифенилацетилена в этом случае составила 99 %. При кислотнo-индуцированном осаждении лидирующую позицию заняли полиамид (РА, 83 %) и его композит РА-CF (93 %), тогда как активность ПОМ упала до 11 %. Это свидетельствует о высокой чувствительности каталитической системы к способу нанесения активного компонента.

Таблица 2. Результаты проведения реакции трансферного гидрирования с использованием каталитических картриджей, полученных иммобилизацией активного палладия(0) в ходе кислотно-индуцированного осаждения.

	Материал основы картриджа	Конверсия ЯМР ^1H , %
1	РА	83
2	РА-CF	93
3	PEEK-CF	33
4	PP-GF	41
5	POM	11
6	PPS-GF	42

Наиболее перспективным носителем является полиамид, продемонстрировавший активность при обоих методах иммобилизации и возможность многократного использования: один и тот же Pd-картридж из РА обеспечивал стабильную конверсию в трёх последовательных циклах реакции трансферного гидрирования без потери активности (цикл 1 – 99 %, цикл 2 – 99 %, цикл 3 – 95 %).

Показано, что даже при умеренной загрузке палладия (2 мг/мл, ~2,4 мол. %) достигается высокая конверсия (66–73 %), что делает процесс экономически целесообразным. Разработанная конструкция картриджа с позиционным фиксатором обеспечивает надёжную и воспроизводимую работу в стандартной лабораторной посуде, включая пробирки с узким горлом.

5. SLM технология для производства реакторов из металлов

В условиях, когда требования к термической, химической и механической устойчивости лабораторного оборудования выходят за пределы возможностей даже суперконструкционных полимеров, перспективным направлением становится применение аддитивных технологий, позволяющих изготавливать изделия из металлов. Селективное лазерное плавление (Selective Laser Melting, SLM) дает возможность изготавливать функциональные реакторы из коррозионно-стойких сплавов (таких как нержавеющая сталь марки 316L), обладающих высокой прочностью и устойчивостью в агрессивных химических средах, включая щелочи и высокотемпературные органические растворители.

Оценка химической устойчивости и каталитической активности поверхности SLM-реакторов

На первом этапе исследования были подобраны оптимальные параметры аддитивного производства и изготовлены герметичные SLM-реакторы, геометрически и функционально аналогичные стандартным лабораторным стеклянным пробиркам и совместимые с типовыми лабораторными термоблоками. Такие реакторы могут размещаться непосредственно в гнезда термоблока без необходимости в дополнительных адаптерах (Рисунок 6).

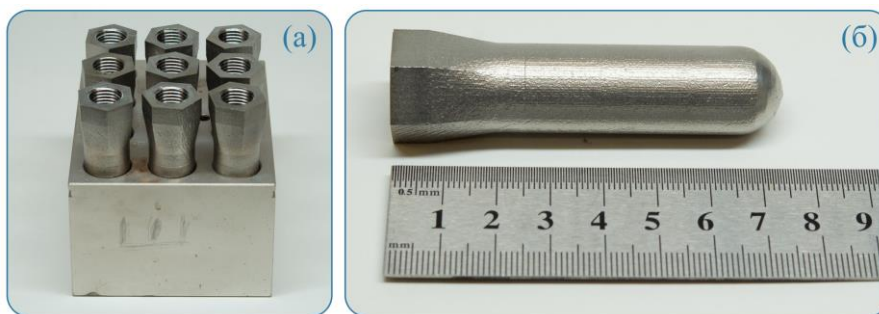


Рисунок 6. (а) SLM-реакторы, размещенные в стандартном химическом лабораторном термоблоке; (б) общий вид SLM-реактора без крышки.

Проведена комплексная оценка химической совместимости и каталитической активности внутренней поверхности SLM-реакторов на примере ключевых органических превращений: реакций Бухвальда–Хартвига, Сузуки, S–H- и O–H-присоединения с участием карбида кальция, а также синтеза катализатора Pd/C (Схема 5). Установлено, что в большинстве случаев выходы продуктов в металлических реакторах сопоставимы с таковыми в традиционной стеклянной посуде, а в реакции Бухвальда–Хартвига даже превосходят их (87 % против 74 %), что связано с большей стабильностью палладиевого катализатора при использовании реактора, изготовленного из стали 316L (Таблица 3).

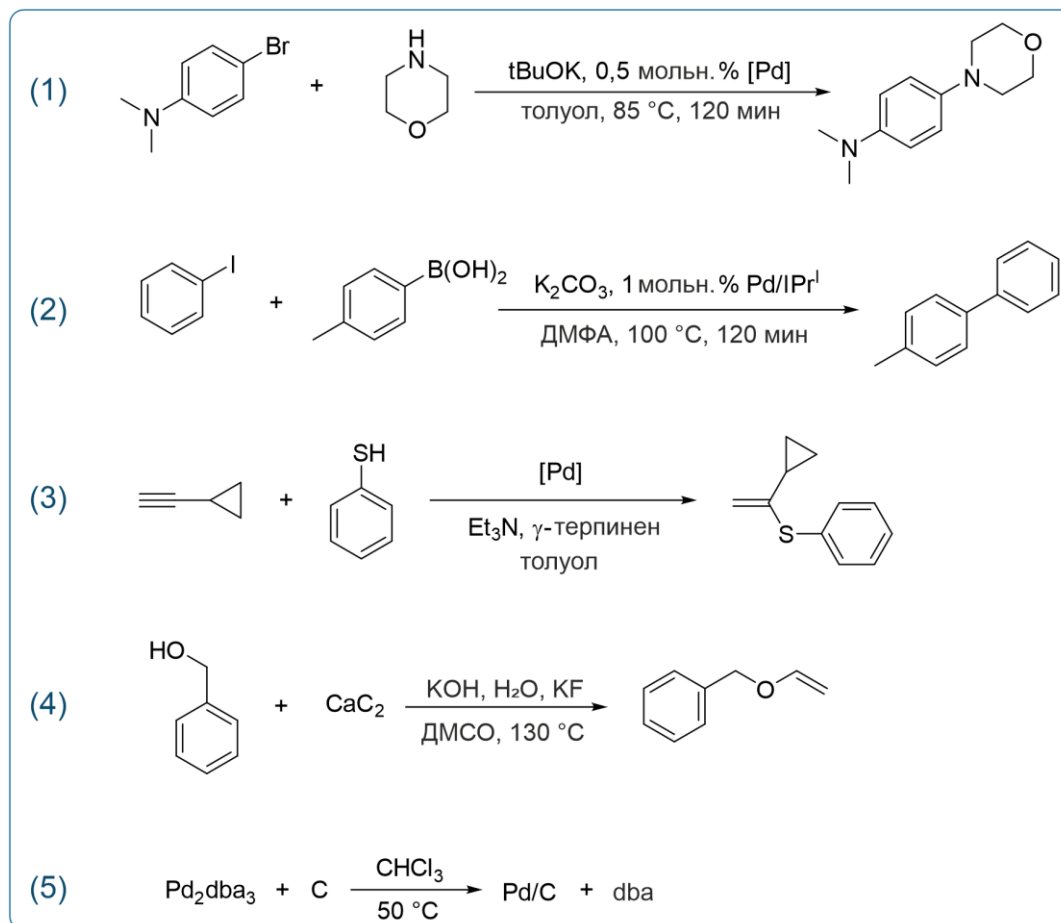


Схема 5. Реакции, использованные для оценки каталитической активности внутренней поверхности SLM-реакторов из нержавеющей стали 316L: (1) реакция Бухвальда–Хартвига (C–N-кросс-сочетание); (2) реакция Сузуки (C–C-кросс-сочетание); (3) реакция присоединения по связи S–H; (4) реакция O–H-присоединения с участием карбида кальция; (5) синтез гетерогенного катализатора Pd/C.

Дополнительно была оценена способность стенки SLM-реактора удерживать каталитически активные остатки палладия. С этой целью после завершения синтеза Pd/C реактор был повторно использован в реакции Сузуки–Мияуры без добавления новой порции катализатора. Конверсия исходного реагента за 1 ч составила 100 %, что свидетельствует о высокой каталитической активности палладия, адсорбированного на поверхности металлического реактора, и подтверждает его потенциал в качестве функционального носителя для гетерогенных каталитических систем. В то же время данный эффект указывает на необходимость тщательной очистки внутренней поверхности реактора перед последующими синтезами во избежание влияния остаточного катализатора на чистоту экспериментов и воспроизводимость результатов.

Таблица 3. Сравнительный анализ эффективности проведения реакций в SLM-реакторах.

	Реакция	Материал реактора	Выход продукта или конверсия по ЯМР ^1H , %
1	Реакция Бухвальда–Хартвига	Сталь 316L	87
2		Стекло	74
3	Реакция Сузуки	Сталь 316L	96
4		Стекло	96
5	S-H присоединение	Сталь 316L	99
6		Стекло	99
7	O-H присоединение	Сталь 316L	80
8		Стекло	82
9	Синтез Pd/C	Сталь 316L	98
10		Стекло	98

Применение SLM-технологии для изготовления каталитических картриджей, интегрируемых в проточную реакторную систему

В данном разделе представлен подход к аддитивному изготовлению каталитических картриджей из нержавеющей стали 316L с возможностью создания гетерогенных катализаторов, предназначенных для интеграции в проточную реакторную систему.

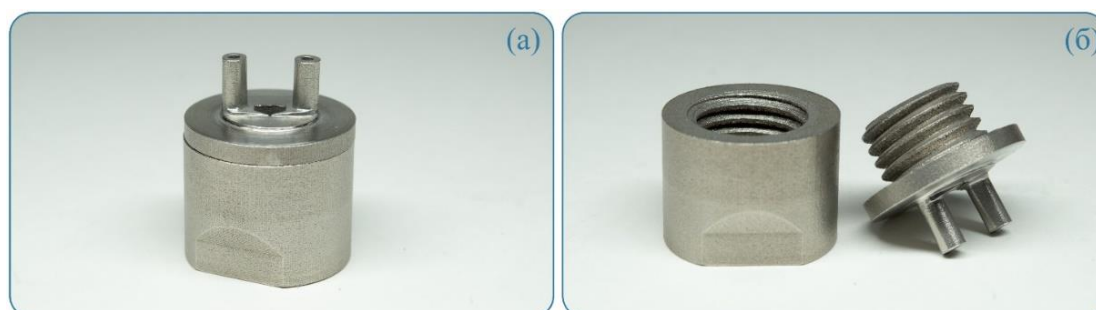


Рисунок 7. SLM-реактор проточного типа, предназначенный для проведения синтетических процессов как в периодическом, так и в проточном режимах, с возможностью размещения внутри корпуса каталитического картриджа: (а) реактор после отделения от платформы и постобработки в собранном виде; (б) реактор после отделения от платформы и постобработки в разобранном виде.

Был разработан и изготовлен с помощью технологии SLM реактор проточного типа, допускающий эксплуатацию как в проточном, так и в периодическом режимах (Рисунок 7). Конструкция реактора включает два патрубка: через один осуществляется подача реакционной смеси (например, с помощью шприцевого насоса, соединённого шлангом с патрубком), а через второй – отвод продукта реакции, что обеспечивает его функционирование в проточном режиме. Для работы в периодическом режиме оба патрубка герметично закрываются, после чего в корпус реактора загружают реагенты и магнитный перемешивающий элемент, аналогично стандартной практике проведения реакций в закрытых сосудах. Две части корпуса реактора соединяются резьбовым соединением M24, непосредственно сформированным при SLM-печати; характер этого соединения идентичен резьбовым узлам, ранее апробированным в герметичных пробирках.

Для данного реактора были спроектированы и изготовлены несколько вариантов трёхмерных структур с увеличенной поверхностью контакта с реакционной массой (Рисунок 8а). На поверхность таких структур возможно нанести каталитически активные компоненты, например, наночастицы палладия, что позволяет получать гетерогенные каталитические картриджи. Эти структуры плотно размещаются внутри полости проточного реактора, занимая практически весь его внутренний объём, и способствуют интенсификации перемешивания поступающего потока реакционной смеси за счёт формирования турбулентности между цилиндрическими стержнями.

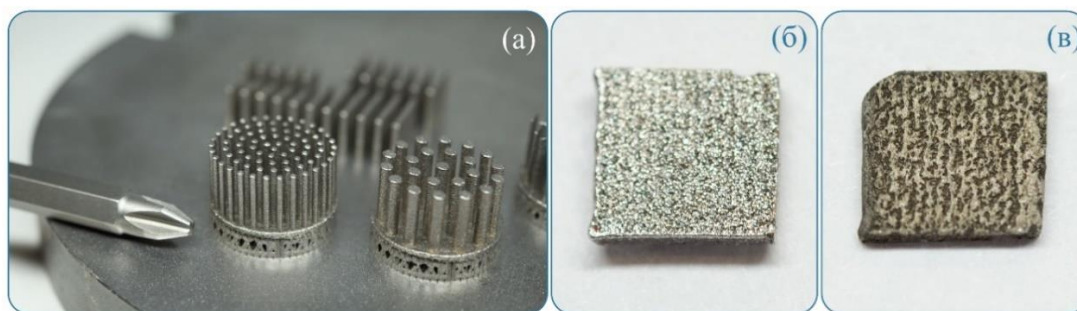


Рисунок 8. (а) Трёхмерные SLM-структуры, изготовленные из нержавеющей стали 316L; (б) упрощённые модельные SLM-образцы ($5 \times 5 \times 1$ мм) из нержавеющей стали, предназначенные для отработки процедуры осаждения наночастиц палладия: (б) до осаждения и (в) после осаждения наночастиц.

На следующем этапе был отработан процесс получения каталитических картриджей на основе 3D-печатных металлических структур, изготовленных аддитивным методом, путём осаждения наночастиц палладия на поверхность стальных подложек. В целях экономии материала и удобства проведения пробных экспериментов с минимальными количествами реагентов для осаждения были напечатаны упрощённые модельные образцы – прямоугольные пластины размером $5 \times 5 \times 1$ мм из нержавеющей стали 316L (Рисунок 8б).

В качестве источника Pd(0) был выбран комплекс $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$. В ходе термически инициированного разложения комплекса было проведено осаждение частиц палладия на поверхность SLM-подложки из нержавеющей стали 316L. Наиболее эффективным оказался подход с предварительным нанесением углеродного слоя методом магнетронного распыления. Продукт реакции был детектирован методом ^1H ЯМР (Рисунок 9, Схема 6).

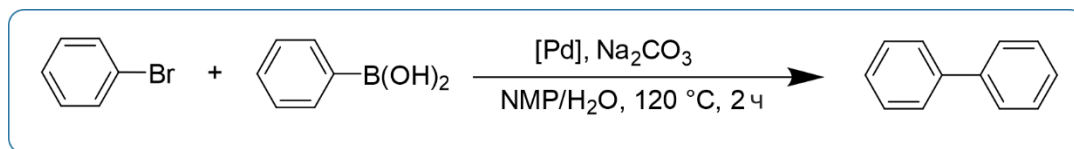


Схема 6. Реакция Сузуки–Мияуры для изучения каталитической активности SLM-подложек.



Рисунок 9. Осаждение наночастиц палладия на поверхность SLM-подложки из нержавеющей стали 316L: нанесение углеродного слоя толщиной 30 нм методом магнетронного распыления и последующая иммобилизация палладия путём термического разложения прекурсора $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ в хлороформе.

Полученные результаты открывают перспективы для дальнейшей оптимизации методики осаждения за счёт улучшения адгезии углеродного носителя к металлической поверхности. В частности, представляется целесообразным исследовать термическую обработку углерод-модифицированной подложки в печи с целью формирования более прочного соединения между сталью, углеродным слоем и палладием. Важно отметить, что нержавеющая сталь 316L, в отличие от полимерных материалов, обладает высокой термостойкостью и химической стабильностью, что позволяет проводить такие высокотемпературные стадии обработки без разрушения конструкции. Это делает металлические SLM-подложки перспективной платформой для создания термически устойчивых гетерогенных каталитических систем.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что технология послойного наплавления термопластичных материалов (FFF) является эффективным инструментом для изготовления химических реакторов различных типов в лабораторных условиях. Показана возможность быстрой оптимизации конструкции реакторов для достижения максимальных выходов и селективности в реакциях тонкого органического синтеза. FFF-реакторы успешно применены для проведения реакций трансферного гидрирования дифенилацетилена винилирования S-, O- и N-нуклеофилов и синтеза арил-1,2,3-триазолов, что подтвердило их функциональность в условиях органического синтеза.

2. Разработана и экспериментально обоснована методология рационального выбора термопластичных материалов для аддитивного производства химических реакторов. На основе комплексных исследований химической устойчивости, термостойкости и механических свойств установлены оптимальные диапазоны применения материалов различных классов – от инженерных до суперконструкционных (PETG, PA, PC, PPS, PEEK). Показано, что реакторы из PEEK сохраняют герметичность и устойчивость при воздействии типичных органических растворителей (ДХМ, ДМФА, ДМСО, толуол, этилацетат, этанол) и в ходе проведения реакций при температурах до 200 °С, включая каталитические процессы гидрирования.

3. Отработана технология аддитивного производства герметичных реакторов методом экструзионного наплавления, обеспечивающая получение химически устойчивых и термостойких изделий. Оптимизированы параметры печати (температура экструзии, скорость наплавления, структура заполнения), позволяющие формировать изделия с улучшенными физико-механическими характеристиками, пригодные для длительной эксплуатации в органическом синтезе. Разработанные FFF-реакторы испытаны в химических реакциях и продемонстрировали устойчивость к агрессивным средам, отсутствие диффузии катализатора и стабильные выходы целевых продуктов.

4. Впервые реализована каталитическая реакция трансферного гидрирования интернальных алкинов в проточном режиме с использованием реакторов, изготовленных методом FFF. Исследованы преимущества таких систем по сравнению с традиционными реакторами: стабильность каталитической системы, воспроизводимость результатов, возможность использования небольших загрузок катализатора.

5. Отработана методика аддитивного производства однокамерных и проточных химических реакторов методом селективного лазерного плавления (SLM). Металлические SLM-реакторы продемонстрировали потенциальную применимость в реакциях кросс-сочетания Сузуки–Мияуры, реакции Бухвальда–Хартвига, реакции присоединения по связи S–H и O–H-присоединения с участием карбида кальция, что подтверждает их практическую значимость.

6. Опробована методика получения нанесенных каталитических систем на основе наночастиц палладия с использованием стальных подложек, изготовленных методом SLM. Показано, что использование неподготовленной поверхности стальной подложки малоэффективно для удерживания частиц палладия, тогда как напыление тонкого слоя углерода на поверхность подложки улучшает связывание наночастиц палладия с поверхностью. Данный подход может быть использован для производства стальных каталитических картриджей с высокой механической прочностью для применения в химических системах проточного типа как в лабораторной практике, так и в промышленном производстве.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Boiko D. A., Korabelnikova (Alekseeva) V. A., Gordeev E. G., Ananikov V. P. Integration of thermal imaging and neural networks for mechanical strength analysis and fracture prediction in 3D printed plastic parts // Sci. Rep. – 2022. – Т. 12. – С. 8944. Импакт-фактор: 3,8.
2. Korabelnikova (Alekseeva) V. A., Gordeev E. G., Ananikov V. P. Systematic study of FFF materials for digitalizing chemical reactors with 3D printing: superior performance of carbon-filled polyamide // React. Chem. Eng. – 2023. – Т. 8. – С. 1613–1628. Импакт-фактор: 3,4.
3. Korabelnikova (Alekseeva) V. A., Gyrdaymova Y. V., Gordeev E. G., Potorochenko A. N., Rodygin K. S., Ananikov V. P. // 3D printing for safe organic synthesis in mixed liquid/gas-phase chemistry // React. Chem. Eng. – 2024. – Т. 10. – С. 2474-2489. Импакт-фактор: 3,4.
4. Korabelnikova (Alekseeva) V. A., Gordeev E. G., Boiko D.A., Ananikov V. P. / Promising materials for the production of laboratory chemical FDM microreactors // Тезисы докладов VI north caucasus organic chemistry symposium, Ставрополь, Россия, 18-22 апреля 2022 г., с. 241.
5. Корабельникова (Алексеева) В. А., Гордеев Е. Г., Анаников В. П. / Перспективные материалы для химического оборудования, изготовленного методом FDM 3D-печати // Тезисы докладов XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, Россия, 16-19 мая 2022 г., с. 273.
6. Корабельникова (Алексеева) В. А., Гордеев Е. Г., Анаников В. П. / Композитные и суперинженерные полимерные материалы для аддитивного производства лабораторных реакторов // Тезисы докладов XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, Россия, 15-19 мая 2023 г., с. 357.
7. Корабельникова (Алексеева) В. А., Гордеев Е. Г., Анаников В. П. / Реализация процесса трансферного гидрирования алкинов в проточных системах FFF-реакторов // Тезисы докладов X Молодежной конференции ИОХ РАН, Москва, Россия, 29-31 мая 2023 г., с. 84.
8. Корабельникова (Алексеева) В. А., Гордеев Е. Г., Анаников В. П. / Трансферное гидрирование дифенилацетилена в проточных FFF реакторах // Тезисы докладов XXV Международной конференции по химическим реакторам (ХимРеактор-25), Тюмень, Россия, 8-13 октября 2023 г., с. 308-309.
9. Корабельникова (Алексеева) В. А., Гырдымова Ю. В., Гордеев Е. Г., Потороченко А. Н., Родыгин К. С., Анаников В. П. / Реализация безопасного органического синтеза с использованием аддитивных технологий // Тезисы докладов XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», Томск, Россия, 20–24 мая 2024 г., с. 161.
10. Korabelnikova (Alekseeva) V. A., Gordeev E. G., Ananikov V. P. / Catalytic reaction of transfer hydrogenation in the flow system of FFF-reactors // Тезисы докладов 2nd Sino-Russian Symposium on Chemistry and Materials, Москва, Россия, 29 мая-1 июня 2024 г., с. 101.
11. Корабельникова (Алексеева) В. А., Гырдымова Ю. В., Гордеев Е. Г., Потороченко А. Н., Родыгин К. С., Анаников В. П. / Аддитивные технологии для безопасного органического синтеза с использованием газообразных реагентов // Тезисы докладов VI Всероссийской конференции по органической химии, Москва, Россия, 23-27 сентября 2024 г., с. 220.
12. Корабельникова (Алексеева) В. А., Гордеев Е. Г., Анаников В. П. / 3D-печать методом экструзионного наплавления для создания новых технологий в тонком органическом синтезе // Тезисы докладов Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» (YOUNG ISC), Санкт-Петербург, Россия, 3-6 декабря 2024 г., с. 79.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю, академику Российской академии наук, доктору химических наук, заведующему Лабораторией металлокомплексных и наноразмерных катализаторов (№ 30) Института органической химии РАН, Валентину Павловичу Ананикову за постановку научной задачи данного исследования, ценные научные рекомендации, неизменную поддержку в ходе выполнения работы, мотивацию к достижению поставленных целей и вдохновляющее руководство;

старшему научному сотруднику, кандидату химических наук Евгению Георгиевичу Гордееву за мудрое наставничество, готовность щедро делиться знаниями и опытом, неизменное терпение и всестороннюю поддержку и помощь на всех этапах работы;

коллегам, в частности:

к.х.н. Архиповой Д.М. за помощь в работе и проведение РЭМ и РСМА анализа стальных SLM-подложек;

к.х.н. Бурыкиной Ю.В. за помощь в работе и эксперименты с использованием МСВР-ИЭР;

к.х.н. Гырдымовой Ю.В. и д.х.н. Родыгину К.С. за помощь в работе и проведение химических реакций в реакторах и физических испытаний реакторов, использующихся в системе жидкость-газ (эксперименты были выполнены в СПбГУ);

к.х.н. Ерохину К.С. за помощь в работе и осаждение наночастиц палладия на 3D-полимерные структуры, проведение РЭМ и РСМА анализов, проведение реакции в стальном SLM-реакторе;

д.х.н. Кашину А.С. за помощь в работе и проведение магнетронного распыления углерода на стальных SLM-подложках;

к.х.н. Прима Д.О., к.х.н. Сахаровой Л.Т., асп. Черепановой В.А. за помощь в работе и проведение реакций в стальных SLM-реакторах;

а также: асп. Бойко Д.А., к.х.н. Галкину К.И., к.х.н. Галушко А.С., к.х.н. Денисовой Е.А., д.х.н. Егоровой К.С., инж.-исслед. Ерофеевой А.В., асп. Колесникову А.Э., к.х.н. Костюковичу А.Ю., Мадиевой М., Ондар Е.Э., асп. Панькову Р.О., асп. Провоторой Д.В., инж.-иссл. Фахрутдинову А.Н. за помощь в работе, ценные советы и дружескую атмосферу.

своим студентам: Евстигнеевой П.Ю. (МГУ), Назаровой В.В. (МГУ) за новые векторы профессионального роста;

своим учителям и наставникам: Потоцкой О.Л., МIRONЦОВОЙ Л.А., Лисицыной И.В., к.т.н. Ковалёвой Л.А. за первые шаги в науке и открывшиеся возможности,

своей семье: мужу Алексееву С.В., дедушке Квасову В.В., бабушке Квасовой Г.А., тёте Корабельниковой О.А., бабушке Корабельниковой Н.А.; и друзьям: Алехнович А.Ю., Букштыновой Н.В., Ребеко Ю.В., к.т.н. Фуфаевой В.М. за постоянную поддержку.