

ВПЛИВ БУДОВИ КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ Cu(II), Co(II), Fe(III) НА ЇХ КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ В РЕАКЦІЇ КНЬОВЕНАГЕЛЯ*Сотнік С. О.¹, Гавриленко К. С.^{2,3}, Колотілов С. В.¹*¹Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна²ТОВ "Єнамін", Київ, Україна³Науково-освітній хіміко-біологічний центр Київського національного університету ім. Т. Шевченка, Київ, Україна
sotniksvitlana@ukr.net

Конденсація карбонільних сполук зі сполуками, що мають активну метиленову групу, відома як реакція Кньовенагеля, широко використовується для отримання цінних органічних речовин. Ця реакція відбувається в присутності як кислотних, так і основних каталізаторів. Пористі координаційні полімери, які мають високу концентрацію кислотних або основних каталітичних центрів, можуть бути ефективними селективними гетерогенними каталізаторами для реакції Кньовенагеля.

Метою роботи було встановлення впливу будови координаційних полімерів (КП) Cu(II), Co(II), Fe(III) на їх каталітичну активність в реакції Кньовенагеля – конденсації альдегідів з нітрометаном та малондинітрилом.

В роботі досліджено пористі координаційні полімери, що містять кислотні центри Льюїса – координаційно ненасичені іони металів, та основні центри Льюїса – некоординовані атоми азоту зі складу місткового ліганда *трис*-2,4,6-(4-піридил)триазіна. Координаційні полімери Cu(II) та Fe(III) з 1,3,5-бензолтрикарбоною кислотою (H₃btc) мають кислотні центри Льюїса (Cu²⁺, Fe³⁺) та відповідають складу [Cu₃(btc)₂(H₂O)₃]_n (далі позначається Cu-btc) та [Fe₂(OH)_{0,3}(H₂O)_{1,7}(btc)_{4/3}][Cl]_{1,7}·2,8DMF·1,9H₂O (Fe-btc), відповідно [1]. КП [Fe₂NiO(Piv)₆(L)]_n, де Piv – півалат аніон, L – *трис*-2,4,6-(4-піридил)триазин, має основні каталітичні центри – некоординовані атоми азоту L [2].

Показано, що конденсація саліцилового альдегіда та нітрометана в присутності Cu-btc та Fe-btc призводить до утворення єдиного продукту – нітровінілфенолу. Значення конверсії саліцилового альдегіда через 28 годин реакції з нітрометаном дорівнює 1,7 % та 44 %, відповідно. Більший вихід продукту у випадку реакції в присутності Fe-btc може пояснюватися більшою силою кислотного центру Fe³⁺ у порівнянні з Cu²⁺. Досліджені реакції мають перший порядок за концентрацією саліцилового альдегіда та нульовий порядок за концентрацією нітрометану.

Методом початкових швидкостей визначено константи швидкості цієї реакції в присутності Cu-btc та Fe-btc, які дорівнюють 1,43·10⁻⁵ хв⁻¹ та 3,35·10⁻⁴ хв⁻¹, відповідно. В присутності Cu-btc в реакції між 9-антраценкарбальдегідом та нітрометаном конверсія 9-антраценкарбальдегіда через 60 годин дорівнює нулю, що може свідчити про «ситовий ефект», який виникає в наслідок дискримінації молекул 9-антраценкарбальдегіда за розміром та ускладнення їх дифузії в порах Cu-btc.

Встановлено, що в результаті реакції між саліциловим альдегідом або 9-антраценкарбальдегідом та малондинітрилом в присутності [Fe₂NiO(Piv)₆(L)]_n утворюється 2-іміно-2Н-хромен-3-карбонитрил та 2-(9-антриметилен)малонитрил, відповідно. В присутності [Fe₂NiO(Piv)₆(L)]_n через 40 годин реакції з малондинітрилом конверсія саліцилового альдегіда дорівнює 88 %, а 9-антраценкарбальдегіда – 27 %.

1. S.S.Y. Chui, S.M.F. Lo, J.P.H. Charmant, A.G. Orpen, I.D. Williams // Science. 1999. Vol. 283. P. 1148–1150.

2. S. A. Sotnik, R. A. Polunin, M. A. Kiskin, et. al. // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. P. 5169–5181.