

## АДСОРБЦІЙНІ ТА КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРИСТИХ КООРДИНАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ ПІВАЛАТІВ 3d-МЕТАЛІВ ТА АЗОТВІСНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ ЛІГАНДІВ

*Павлей І. М.*<sup>1,2</sup>, Сотнік С. О.<sup>1,2</sup>, Яремов П. С.<sup>1</sup>, Колоділов С. В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України, Київ, Україна

<sup>2</sup>НВП «Снамін», Київ, Україна

ilia.pavley@gmail.com

Утилізація CO<sub>2</sub> шляхом перетворення в промислово корисні речовини, такі, як циклічні карбонати та полікарбонати, метанол, диметилловий етер тощо, є важливою задачею хімічної індустрії. Пористі координаційні полімери (ПКП) є перспективними адсорбентами CO<sub>2</sub> і перспективними каталізаторами реакцій за його участю.

Мета роботи полягала у встановленні впливу будови ПКП [Fe<sub>2</sub>NiO(Piv)<sub>6</sub>L]<sub>n</sub>, що містять в порах некоординовані атоми азоту – основні центри Льюїса – на сорбційну здатність таких систем у відношенні CO<sub>2</sub>, а також їх каталітичної активності в реакції приєднання CO<sub>2</sub> до епоксиду стиролу. В роботі досліджено ПКП [Fe<sub>2</sub>NiO(Piv)<sub>6</sub>(PTZ)]<sub>n</sub> з DMF (1), [Fe<sub>2</sub>NiO(Piv)<sub>6</sub>(4-TRP)]<sub>n</sub> з DMF (2) та CHCl<sub>3</sub> (3) і [Fe<sub>2</sub>NiO(Piv)<sub>6</sub>(2-TRP)]<sub>n</sub> з DMF (4), де Piv – півалат аніон, 4-TRP – 1,3,5-*mpuc*-(пірид-4-ил)-піридин, 2-TRP – 1,3-*du*-(пірид-2-ил)-5-(пірид-4-ил)-піридин та PTZ – (1,3,5- *mpuc*-(пірид-4-ил)-триазин). Кристалізація цих ПКП з диметилформаміду призводила до утворення більш впорядкованих кристалів порівняно з кристалізацією з хлороформу.

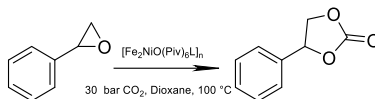
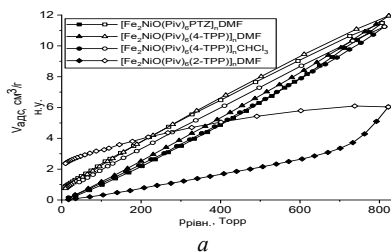


Рис. 1. Ізотерми адсорбції CO<sub>2</sub> одержаними ПКП при 296 К (а), схема реакції приєднання CO<sub>2</sub> до епоксиду стиролу (б). В підпису до рис. 1а вказано формулу і розчинник, з якого кристалізували зразки

За даними сорбції азоту при 77 К, значення площі поверхні (S<sub>ВЕТ</sub>) зразків ПКП 1–3, розраховані за моделлю БЕТ, приблизно однакові і становлять ≈ 700 м<sup>2</sup>/г. Значення S<sub>ВЕТ</sub> ПКП 4 на основі 2-TRP становить всього 14 м<sup>2</sup>/г. Об'єм адсорбованого CO<sub>2</sub> для ПКП 1–3 при атмосферному тиску і температурі 296 К становить близько 11 см<sup>3</sup>/г, для ПКП 4 – 4,2 см<sup>3</sup>/г. Найнижчі адсорбційні характеристики ПКП 4 за азотом та CO<sub>2</sub> узгоджуються з будовою 2-TRP, яка не сприяє утворенню пористої структури, на відміну від 4-TRP та PTZ.

Встановлено, що ПКП 1–4 каталізують приєднання CO<sub>2</sub> до епоксиду стиролу в діоксані при температурі 100 °С та тиску CO<sub>2</sub> 30 бар протягом 22 годин з утворенням 4-феніл-1,3-діоксолан-2-ону з виходом 35–40 % (Рис. 1 (б)). В аналогічних умовах без додавання каталізатору 4-феніл-1,3-діоксолан-2-он не утворюється. Головним чинником, що впливає на адсорбцію CO<sub>2</sub>, а також на каталітичну продуктивність отриманих в роботі ПКП в реакції приєднання CO<sub>2</sub> до епоксиду стиролу, є кристалічна будова ПКП, а не кількість основних центрів в складі ПКП – некоординованих атомів азоту гетероциклічних лігандів.