
НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ІЄРАРХІЧНИХ ЦЕОЛІТІВ ЯК КАТАЛІЗАТОРИ УТВОРЕННЯ ЗАМІЩЕНИХ 2-АМІНОТІОФЕНІВ РІЗНОЇ СТРУКТУРИ ЗА РЕАКЦІЄЮ ГЕВАЛЬДА

О.В. Швець, М.М. Курмач, К.М. Конишева

<https://doi.org/10.15407/akademperiodyka.444.311>

Цеоліти — група алюмосилікатних матеріалів синтетичного чи природного походження, які мають низку особливостей, зокрема наявність іонів кремнію та алюмінію виключно у тетраедричному координаційному оточенні, вузький розподіл мікропор за розміром та висока термічна стійкість. Цеоліти набули широкого застосування як сорбенти та гетерогенні каталізатори різноманітних процесів хімічної, нафтохімічної промисловості [1] та тонкого органічного синтезу [2].

Властивості цеолітів суттєво залежать як від структурно-розмірних характеристик (розміру пор та кристалів), так і від хімічної природи поверхні. Ізоморфне заміщення кремнію на інші елементи – один з найважливіших способів модифікування хімічної природи поверхні цеоліту. При ізоморфному заміщенні кремнію на Al, B та Ga в кристалічній ґратці цеоліту за рахунок різниці у валентності Al та Si спостерігається утворення дефектних зон і, як наслідок, генерування негативного заряду, компенсація якого відбувається завдяки протиіонам — катіонам амонію, алкіламонію чи лужних металів, які можуть бути замінені на протони (місткові гідроксильні групи — кислотні центри Бренстеда) внаслідок їх розкладу чи іонного обміну на NH_4^+ з подальшим розкладом амонієвих груп.

Гетерогенні каталізатори на основі цеолітів мають ряд переваг: високу термічну стабільність, наявність впорядкованої системи однорідних за розміром мікропор, які забезпечують високу форм-селективність каталізаторів на їх основі, а також можливість їх модифікування (структурного та хімічного), що дозволяє одержувати каталізатори з високою продуктивністю. Однак розмір мікропор каталізаторів на основі «звичайних» цеолітів, як правило, не перевищує 7,5 Å, що створює значні дифузійні обмеження як для молекул-продуктів, так і для молекул-субстратів, діаметр яких є близьким за розміром або більшим за діаметр мікропор цеоліту. При цьому в першому випадку (розмір продукту більший за розмір мікропор цеоліту) може відбуватися їх коксування, а у другому — реакція перебігає тільки на

зовнішній поверхні кристалів цеоліту. Створення матеріалів з розвинутою зовнішньою поверхнею (серед яких і ієрархічні цеоліти) і, як наслідок, з високою концентрацією кислотних центрів на зовнішній поверхні має на меті істотне зменшення дифузійних обмежень та, відповідно, підвищення каталітичної активності зазначених матеріалів у каталітичних процесах за участю «об'ємних» субстратів.

Заміщені 2-амінотіофени можуть бути одержані за методом Гевальда, проте з утворенням досить великої кількості відходів. Переведення процесу в гетерогенний дозволить спростити синтез та мінімізувати кількість побічних продуктів. Останнім часом опубліковано низку робіт, в яких показано можливість проведення цього процесу за участі нанокомпозитів цеолітів з наночастинками ZnO, TiO₂, подвійних оксидів MgO/CeO₂ або амінопропіл-функціоналізованого SiO₂.

Актуальним є створення ефективних та недорогих каталізаторів, які могли б забезпечити одержання ряду заміщених 2-амінотіофенів — сполук з широким спектром біологічної активності, зокрема з антиоксидантними, антибактеріальними властивостями, які широко використовуються в хімії барвників, оптоелектронних пристроях та в сільському господарстві. Метод Гевальда є одним із найбільш перспективних методів синтезу таких речовин, проте він пов'язаний з використанням високовартісних каталізаторів, токсичних розчинників і приводить до утворення великої кількості відходів.

Можна очікувати, що ієрархічно-пористі цеолітні матеріали виявляться ефективними каталізаторами таких процесів завдяки високій концентрації в них доступних кислотних центрів та відсутності дифузійних ускладнень.

Процес Гевальда — одержання 2-амінотіофенів з циклічних кетонів, сірки та малонітрилу відбувається у дві стадії: на першій стадії утворюються різні за структурою аддукти — продукти реакції Кневенагеля між кетоном та малонітрилом (речовина з активною метиленою гру-

Т а б л и ц я 1

Умови синтезу ієрархічних цеолітів

Зразок	Темплат	Мольне співвідношення реагентів в РС							τ, дні
		SiO ₂	TiO ₂	AlO _{1,5}	Na ₂ O	CCA	H ₂ O	EtOH	
Al-BEA_нш	CCA1	30	0	1,6	9	1,5	2332	240	8
Al-MOR_нш	CCA1	24	0	1,8	5,72	1,8	1706	192	12
Al-MOR_нг	CCA2	24	0	1,3	5,63	0,9	1706	192	13
AlTi-BEA_нч	CCA3	22,7	0,3	1,0	5,8	0,9	1706	192	12
Al-BEA_нч	CCA4	24	0	1,2	5,6	0,9	1706	192	12
TiSi-MTW_нг	CCA4	24	2	0	6,1	1,2	1706	192	13

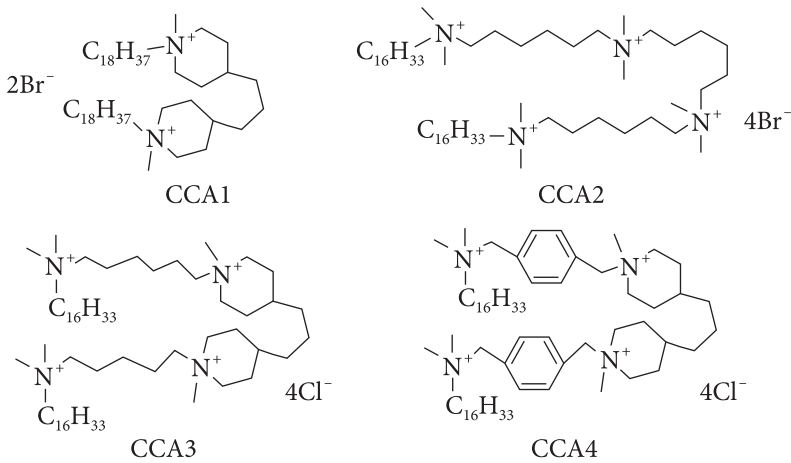


Рис. 1. Органічні полічетвертинні амонійні солі (Gemini-ПАР), що використовувались як структуро-спрямовуючі агенти для синтезу ієрархічно-пористих цеолітів, досліджених у роботі

пою), що взаємодіє з сіркою з утворенням кінцевого продукту. На основі літературних даних можна зробити висновок про те, що перша стадія процесу проходить як на кислотних, так і на основних центрах, тоді як друга стадія — тільки на основних центрах.

Вибір як об'єктів дослідження ієрархічних цеолітів, допованих основними оксидами (цезію, магнію, цинку та титану), є досить перспективним для вирішення поставленого завдання. Завдяки незначному розміру частинок і розвинутій поверхні такі матеріали мають забезпечити високу дисперсність активних частинок в об'ємі каталізатора та доступність для об'ємних молекул (в нашому випадку продуктами реакції є об'ємні молекули тіофенів). Умови синтезу матриць наведено в табл. 1. Дифрактограми зразків, одержаних гідротермальним синтезом свідчать про утворення цеолітів одного з трьох структурних типів: MOR, BEA або MTW.

Як опорні «матриці» було використано цеоліти структурних типів BEA і MOR. Вибір цеолітів структурного типу BEA як матриць для кінцевих каталізаторів зумовлений їх розвиненою поверхнею та двовимірною системою пор, так і досить високою іонообмінною ємністю (кількістю натрію та протонів, що може бути замінена на цезій. Для підвищення концентрації цезію в іонообмінних позиціях у ролі матриць було використано цеоліти структурного типу MOR.

Для виявлення впливу морфології одержаних цеолітних матеріалів було синтезовано ряд цеолітів одного структурного типу, проте з різною морфологією. Отримано цеоліти структурного типу BEA з морфологією наношарів (нш) та наночастинок (нч), синтезовані з використанням CCA1 та

ССА4 — органічних полічетвертинних амонійних солей (Gemini-ПАР), що використовуються як структуро-спрямовуючі агенти (темплати) для синтезу ієрархічно-пористих цеолітів (рис. 1). Досліджувалися також цеоліти структурного типу MOR, синтезовані з використанням ССА1 та ССА2, які складаються з наночарів (нш) та наноголок (нг), агломерованих у вигляді клубків та джгутів.

Допування цеолітів відбувалося переважно просоченням їх сполуками відповідних елементів (Cs_2CO_3 , $\text{Ti}(\text{iPr})_4$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) з подальшим їх розкладом перед каталітичним процесом. У роботі досліджено також титаносилікатні та алюмотитаносилікатні цеоліти структурних типів ВЕА та МТW, одержані «прямим» гідротермальним синтезом. Особливістю цього підходу є наявність у структурі як вбудованих тетраедрично-координованих атомів титану, так і рівномірно розподілених по поверхні цеоліту кластерів силікату та оксиду титану. Вказані зразки порівнювали зі зразками, отриманими просоченням сполук титану.

На дифрактограмах одержаних зразків наявні характеристичні рефлекси однієї з чотирьох фаз ієрархічних цеолітів структурних типів MOR, ВЕА, МТW або MFI [3, 4].

Мікрофотографії СЕМ для синтезованих цеолітних матриць ВЕА, MOR та МТW наведено на рис. 2. Слід відзначити, що у випадку темлату ССА1 спостерігається утворення клубків, що складаються з агломерованих наночаруватих кристалів, тоді як для ВЕА_нч відбувається утворення губчастих матеріалів, або, як описано в літературі, — наногубок. Механізм утворення таких матеріалів такий: в молекулі ССА1 є дві амонійні групи, що сприяють утворенню шаруватих нанокристалів унаслідок особливостей темплатування цеолітів з неповною збалансованістю зарядів ґратки та гідрофільної частини ССА через просторовий обрив росту кристала у двох кристалографічних площинах.

Обрив кристала відбувається в обмеженому просторі міцел, які утворюються за рахунок гідрофільних ділянок темплату і мають шарувату форму. Заряд ґратки, що не компенсується ССА, для цеолітів структурного типу ВЕА компенсується катіонами Na^+ , локалізованими на межі гідрофільного та гідрофобних просторів. У разі збільшення кількості четвертинних атомів азоту в ССА докомпенсація заряду стає неможливою, тому утворення шаруватих нанокристалів не відбувається. Однак завдяки тому, що цеоліт ВЕА має двовимірну систему каналів, що взаємно перетинаються, стає можливим згин гідрофільної частини молекули ССА та її локалізація в каналах цеоліту і вихід гідрофобних ділянок молекули темплату в перпендикулярних напрямках, що сприяє утворенню наночастинок.

Для Al-ВЕА_нч та AlTi-ВЕА_нч відбувається утворення наночастинок розміром до 15 нм, агломерованих у вигляді губок. У випадку TiSi-МТW_нг

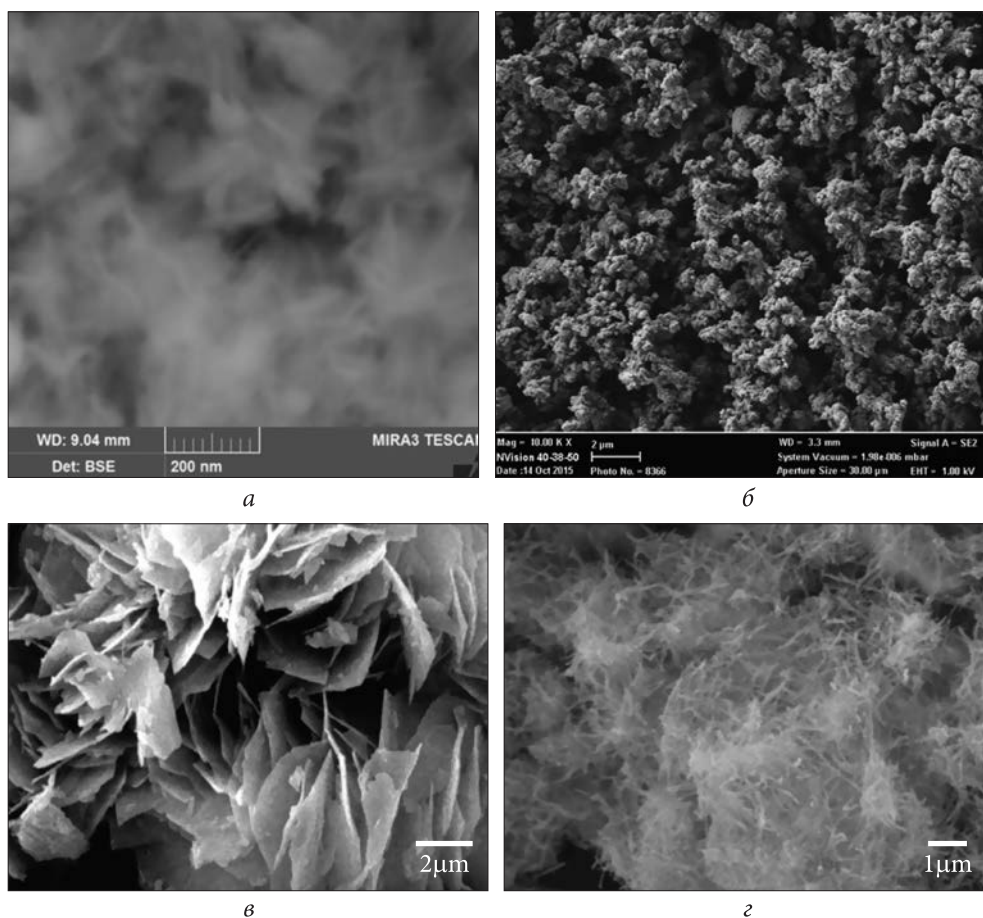


Рис. 2. СЕМ-мікрофотографії зразків Al-BEA_нш (а); Al-BEA_нч (б); Al-MOR_нш (в); TiSi-MTW_нч (г)

утворюються голчасті нанокристали, що зумовлено особливостями температури при формуванні цеолітів цього структурного типу. Утворення голчастих нанокристалів цеоліту MTW при варіюванні концентрації аніонів F^- в РС можна пояснити, виходячи з гіпотези про capping-effect [5, 6], із локалізацією температури не в мікропорах цеолітів, а, головним чином, на зовнішній поверхні нанокристалітів.

Типові ізотерми низькотемпературної адсорбції азоту для ієрархічних цеолітів різної топології та морфології приведено на рис. 3.

Цеоліт AlTi-BEA_нч за адсорбційними характеристиками дещо кращий за матрицю, яку використовували для одержання каталізаторів, зокрема має більші значення питомої зовнішньої поверхні, менші значення питомої поверхні та об'єму мезопор. Цеоліт TiSi-MTW_нч має нижчі адсорбційні

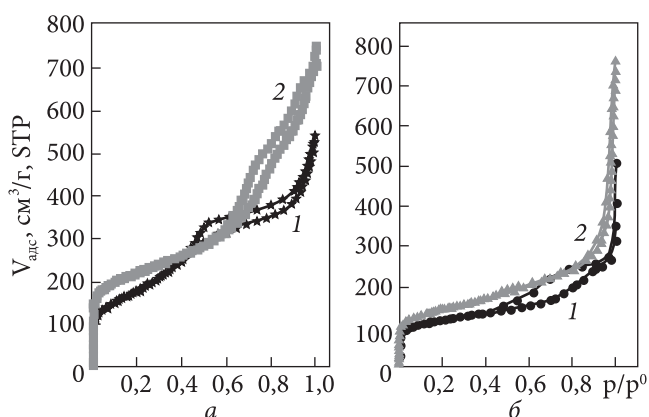


Рис. 3. Ізотерми низькотемпературної адсорбції азоту для вихідних «матриць» ієрархічних цеолітів BEA (а) та MOR (б): 1 — Al-BEA_нш та Al-MOR_нш; 2 — Al-BEA_нч та Al-MOR_нг

Т а б л и ц я 2

Адсорбційні характеристики вихідних «матриць» та зразків, одержаних прямим методом

Зразок	Si/Ti		Si/Al		S _{БЕТ} ^р м ² /г	S _{зовн} ^р м ² /г	V _γ ^р см ³ /г	V _{мезо} ^р см ³ /г	V _{мікро} ^р см ³ /г	d _{мезо} ^р нм
	1	2	1	2						
Al-BEA_нш	—	—	20	14	650	600	0,76	0,74	0,02	5—15
Al-MOR_нш	—	—	16	10	430	170	0,46	0,35	0,11	5—15
Al-MOR_нг	—	—	13	10	516	190	1,13	0,95	0,17	5—15
AlTi-BEA_нч	75	60	20	16	780	600	0,75	0,83	0,08	5—15
Al-BEA_нч	—	—	20	16	810	462	1,11	0,97	0,14	5—15
TiSi-MTW_нг	11	9	—	—	315	157	0,30	0,24	0,06	2—20

характеристики, що зумовлено особливостями його структури, однак значення питомої зовнішньої поверхні є прийнятними для подальшого використання його як каталізатора процесу Гевальда.

Слід зазначити, що для цеолітів BEA характерна більша впорядкованість та менший розмір мезопор порівняно з MOR. Цеоліт Al-BEA_нш має невисокий ступінь кристалічності та невелике значення об'єму мезопор (0,02 см³/г), що значно менші за відповідні параметри для Al-BEA_нч та мікропористого аналога (табл. 2). Разом з тим, такий зразок характеризується сумірними значеннями питомої зовнішньої поверхні та загального об'єму пор. Матрицям на основі цеоліту MOR притаманні більші розміри мезопор, однак унаслідок хаотичного зрощення наноголок на нанощарів цеоліту MOR спостерігається утворення мезопор різного діаметра.

В ІЧ-спектрах адсорбованого піридину для вихідних матриць на основі цеолітів структурних типів BEA та MOR спостерігали суттєві відмінності в інтенсивності смуг поглинання характеристичних коливань. У випадку

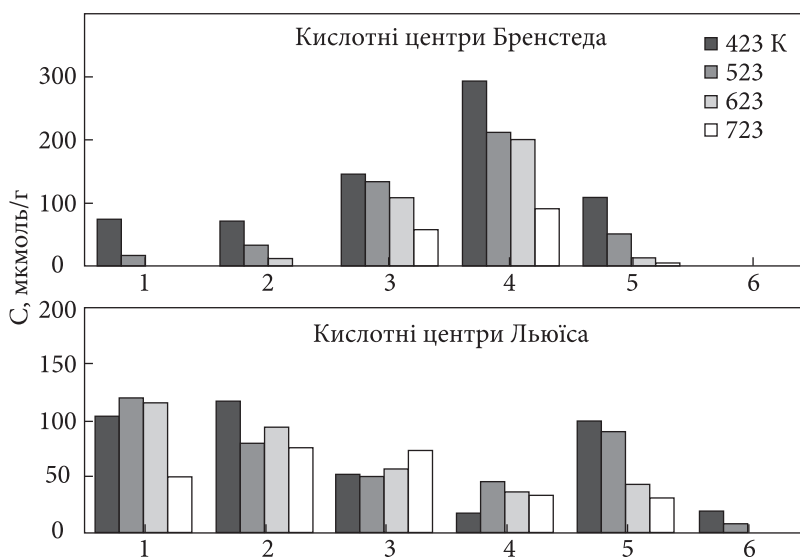


Рис. 4. Концентрація кислотних центрів Бренстеда та Льюїса, визначена на основі утримуваного піридину за різних температур: 1 — Al-BEA_нш; 2 — Al-BEA_нч; 3 — Al-MOR-нш, 4 — Al-MOR-нч, 5 — AlTi-BEA_нч, 6 — TiSi-MTW_нч

алюмосилікатних цеолітів в ІЧ-спектрах адсорбованого піридину спостерігаються смуги поглинання, що відповідають комплексу піридину з ЛКЦ, утвореними Al^{3+} (1455 см^{-1}), а також іону піридинію (1548 см^{-1}).

Для цеолітів BEA присутні також смуги поглинання при 1445 см^{-1} , що можна віднести до піридину, адсорбованого на слабокислотних гідроксильних групах. На відміну від них, для матриць на основі цеолітів MOR характерна висока концентрація кислотних центрів Бренстеда (рис. 4) та досить низька концентрація кислотних центрів Льюїса, що може свідчити про більшу «досконалість» таких «матриць».

Для цеоліту AlTi-BEA_нч завдяки високій дефектності структури та наявності тетраедрично-координованих атомів титану притаманна досить висока концентрація кислотних центрів Льюїса, яка проте є меншою порівняно з алюмосилікатними цеолітами. Для всіх алюмосилікатних зразків характерна висока концентрація сильних кислотних центрів Льюїса та Бренстеда, про що свідчить висока концентрація піридину, утримуваного на цих центрах після його десорбції при 723 К . На відміну від решти цеолітів, для TiSi-MTW_нч характерна невисока концентрація кислотних центрів Льюїса, переважно слабких.

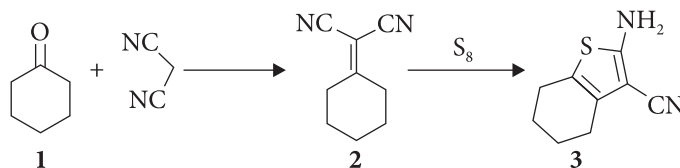
Як об'єкти каталітичного дослідження реакції Гевальда було використано ряд циклоалканонів: циклопентанон, циклогексанон, циклогептанон та циклооктанон. Для каталітичних експериментів відбирали по 50 мг ка-

Таблиця 3

Каталітичні властивості ієрархічних цеолітів в перетворенні циклоалканонів в відповідні 2-аміногіофени

Зразок	Конверсія циклоалканону, %			Селективність за аміногіофеном, %				Вихід аміногіофену, %			
	C ₅	C ₆	C ₇	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
CsAl-BEA_нш	45,44	96,48	26,63	16,82	99,11	1,60	14,20	7,64	95,61	0,43	0,33
CsAl-BEA_нч	58,35	100,00	70,39	51,44	100,00	82,67	53,67	30,01	100	58,19	2,83
CsAl-MOR_нш_1	42,51	95,13	30,03	16,00	73,90	0,47	7,60	6,80	70,30	0,14	0,13
CsAl-MOR_нш_2		90,16	30,31		39,48	0,88	7,09		35,59	0,27	0,20
CsAl-MOR_нг	48,03	99,28	37,74	48,03	78,30	3,42	16,70	12,59	77,74	1,29	0,42
Cs ₂ CO ₃ /CsAl-BEA_нч		90,89			100,00				90,89		
Cs ₂ CO ₃ /CsAl-BEA_нш		97,35			100,00				97,35		
AlTi-BEA_нч_1		99,57			98,43				98,01		
AlTi-BEA_нч_2		95,20			0,00				0		
TiSi_MTW_нг		97,14			100,00				97,14		
TiO ₂ /Al-BEA_нч	9,13	81,81		0	0,00			0	0		
TiO ₂ /Al-BEA_нш	33,49	92,48		1,80	3,22			0,80	2,97		
ZnO/Al-BEA_нч	50,22	96,40		26,73	27,66			13,42	26,66		
ZnO/Al-BEA_нш	50,71	93,35		34,84	42,93			17,67	40,07		
MgO/Al-BEA_нч	86,65	100,00		97,87	90,29			84,80	90,29		
MgO/Al-BEA_нш	84,28	95,59		94,90	97,91			79,99	93,58		
Диетиламін	83	92,04	85,82	99,00	100	100,00	93,20	82,17	92,04	85,82	29,76

Рис. 5. Схема перетворення циклогексанону в 2-аміно-4,5,6,7-тетрагідробензо-*[b]*тіофен-3-карбонітрил



талізатора та по 0,2 ммоль одного з субстратів. Більшість експериментів проводили у етанолі як розчиннику за температури його кипіння. Схему перетворення циклоалканонів показано на прикладі циклогексанону (1) в 2-аміно-4,5,6,7-тетрагідробензо-*[b]*тіофен-3-карбонітрил (3) (рис. 5). Вона включає дві стадії: на першій відбувається взаємодія циклогексанону та малондинітрилу за реакцією Кневенагеля з утворенням аддукту 2-циклогексиліденмалондинітрилу 2, який на другій стадії вступає в реакцію з сіркою з утворенням кінцевого продукту 3.

Результати хроматографічного аналізу (табл. 3) свідчать про повне перетворення циклогексанону в кінцевий продукт 2-аміно-4,5,6,7-тетрагідробензо-*[b]*тіофен-3-карбонітрил і відсутність побічних продуктів для ряду каталізаторів, тобто про досягнення 100 % виходу цільового продукту. У випадку зразка MgO/Al-BEA_нч при досягненні 100%-го ступеню перетворен-

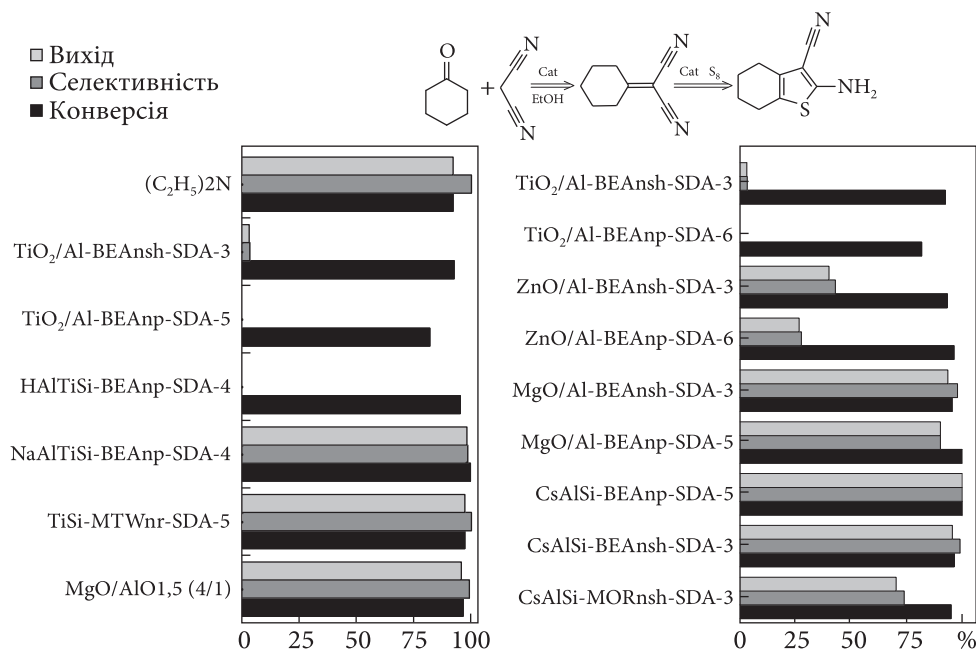


Рис. 6. Порівняння каталітичної активності ієрархічних цеолітів та їх композитів у перетворенні циклогексанону за реакцією Гевальда

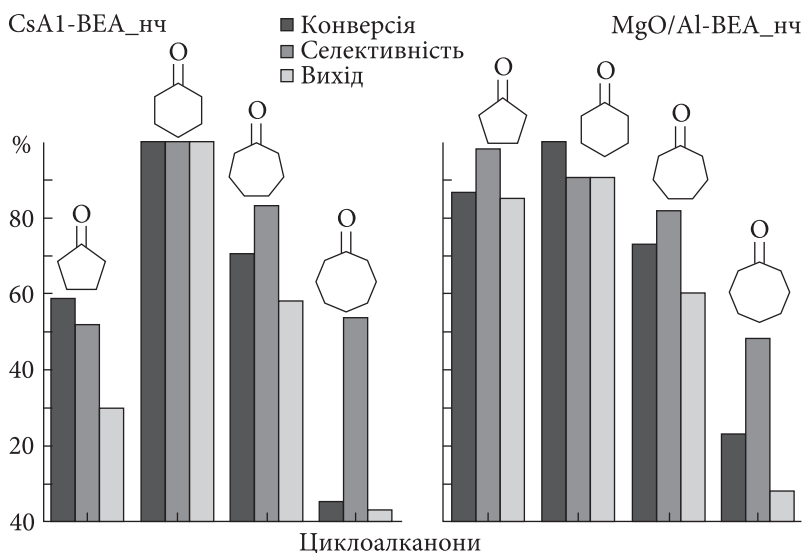


Рис. 7. Порівняння каталітичної активності зразків CsAl-BEA_nch та MgO/Al-BEA_nch у перетворенні циклоалканонів за реакцією Гевальда

ня циклогексанону спостерігали утворення інтермедіату **2**. У випадку зразка AlTi-BEA_nch_2, що поряд з основними центрами містив досить високу концентрацію кислотних центрів Бренстеда, різко змінювалася селективність процесу. На відміну від TiO₂/Al-BEA_nch, AlTi-BEA_nch_1 забезпечує високий вихід продукту в цьому процесі, сягаючи 98,1 %. Для вказаного зразка досягається близька до 100 % конверсія кетону, причому селективність за проміжним продуктом є незначною. ZnO/Al-BEA_nch та ZnO/Al-BEA_nch характеризуються помірною активністю в процесі перетворення циклогексанону в 2-аміно-4,5,6,7-тетрагідробензо[*b*]тіофен-3-карбонітрил.

При порівнянні каталітичної активності ієрархічних цеолітів та їх композитів в перетворенні циклогексанону за реакцією Гевальда слід виділити кілька груп зразків із високими конверсіями циклогексанону та виходом цільового продукту 2-аміно-4,5,6,7-тетрагідробензо[*b*]тіофен-3-карбонітрилу (рис. 6).

Перша група — це цезійвмісні ієрархічні алюмосилікатні цеоліти, основність яких зумовлена наявністю в порах катіонів цезію. Друга група — ієрархічні титаносилікатні або алюмотитаносилікатні цеоліти, в яких бренстедівська кислотність «погашена» обробкою карбонатом натрію. І третя група — наноккомпозити на основі ієрархічних цеолітів та оксиду магнію. Для цих груп характерне високе значення конверсії циклогексанону (як правило, 90—100 %) та висока селективність за цільовим продуктом (75—100 %). У випадках недосягнення повної конверсії чи зниження

селективності причиною є неповна трансформація інтермедіату в цільовий 2-аміно-4,5,6,7-тетрагідробензо[*b*]тіофен-3-карбонітрил. Подовження часу реакції до 16 год чи заміна розчинника на бутанол-1 суттєво підвищує ці показники.

Для найбільш активного каталізатора CsAlSi-BEA_{nч} каталітична активність знижується (рис. 7) в ряду циклогексанон (100 % вихід) — циклогептанон — циклопентанон — циклооктанон (6 %), тоді як для MgO/AlSi-BEA_{nч}-SDA9 конверсія і вихід для циклопентанону вищі, ніж для циклогептанону. Встановлено, що каталітична активність досліджених цеолітних матеріалів симбатно зростає з основністю та пористістю матеріалів.

Отже, з використанням полічетвертинних ПАР як структуроспрямовуючих агентів (темплатів) розроблено метод прямого темплатного синтезу ієрархічних цеолітів структурних типів MOR, BEA або MTW з морфологією наночасток, наночастинок або наноголок, що характеризуються розвинутою зовнішньою поверхнею та високою доступністю активних центрів.

Іонообмінні форми ієрархічних цеолітів а також наноккомпозити на їх основі, які мають оптимальні кислотно-основні властивості, проявляють високу каталітичну активність у реакції синтезу 2-амінотіофенів різної будови з циклоалканонів із виходом 70—100 %, що важливо для синтезу сполук з інсектицидною, антибактеріальною, протигрибковою та противірусною активністю.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Choi M., Na K., Kim J., Sakamoto Y., Terasaki O., Ryoo R. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. *Nature*. 2009. Vol. 461, No. 7261. P. 246—249.
2. Cho K., Na K., Kim J., Terasaki O., Ryoo R. Zeolite Synthesis Using Hierarchical Structure-Directing Surfactants: Retaining Porous Structure of Initial Synthesis Gel and Precursors. *Chemistry of Materials*. 2012. Vol. 24, No. 14. P. 2733—2738.
3. Jo C., Park W., Ryoo R. Synthesis of mesoporous zeolites in fluoride media with structure-directing multiammonium surfactants. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017. Vol. 239. P. 19—27.
4. Jung J., Jo C., Cho K., Ryoo R. Zeolitenanosheet of a single-pore thickness generated by a zeolite-structure-directing surfactant. *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22, No. 11. P. 4637—4640.
5. Jo C., Jung J., Ryoo R. Mesopore expansion of surfactant-directed nanomorphous zeolites with trimethylbenzene. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2014. Vol. 194. P. 83—89.
6. Konyshva K.M., Boichuk T.M., Shvets O.V. Effect of structural, size, and acid characteristics of hierarchical BEA and MOR zeolites on their activity in the catalytic reduction of N₂O and no by propylene. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 2016. Vol. 52, No. 2. P. 90—96.