

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. Л.В. ПИСАРЖЕВСЬКОГО

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

КИРИЛЮК ДМИТРО ВІКТОРОВИЧ

УДК [544.478:549.67]+544.478-03:[547.493+547.495.1]

ДИСЕРТАЦІЯ

**КАТАЛІТИЧНА КОНВЕРСІЯ CO₂ В ЦИКЛІЧНІ КАРБОНАТИ І
КАРБАМАТИ НА Cs-, Ti-, Ce-ВМІСНИХ ІЄРАРХІЧНИХ ЦЕОЛІТАХ**

102 – Хімія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Д.В. Кирилюк

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник

Швець Олексій Васильович

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, старший науковий
співробітник відділу пористих речовин та матеріалів

КИЇВ – 2026

АНОТАЦІЯ

Кирилюк Д.В. Каталітична конверсія CO_2 в циклічні карбонати і карбамати на Cs-, Ti-, Ce-вмісних ієрархічних цеолітах. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія. Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, Київ, 2026.

Робота виконана у відділі пористих речовин та матеріалів, Інститут фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України.

Зростання антропогенних викидів вуглекислого газу та необхідність переходу до принципів сталого розвитку зумовлюють інтенсивний пошук ефективних шляхів хімічної утилізації CO_2 як альтернативного джерела вуглецю. Вуглекислий газ є доступною, дешевою, нетоксичною та незаймистою сировиною, що робить його привабливим реагентом для одержання хімічних продуктів з високою доданою вартістю. Водночас висока термодинамічна стабільність і низька реакційна здатність молекули CO_2 суттєво обмежують коло практично реалізованих процесів його хімічного перетворення. У зв'язку з цим розробка ефективних каталітичних систем, здатних забезпечити активацію та селективне перетворення CO_2 за помірних умов і з низькими енергетичними витратами, є актуальним науковим завданням сучасної хімії.

Перспективним напрямом утилізації вуглекислого газу є реакції його циклоприєднання до органічних субстратів з утворенням циклічних карбонатів та циклічних карбаматів. Ці класи сполук мають важливе промислове значення. Зокрема, циклічні карбонати широко застосовуються як інертні розчинники, електроліти для літій-іонних акумуляторів, а також як мономері для синтезу біорозкладаних полімерів. Циклічні карбамати є ключовими структурними елементами у виробництві поліуретанів, інсектицидів і фармацевтичних препаратів; зокрема, фрагменти циклічних карбаматів входять до складу антибіотиків лінезоліду та тедізоліду.

На сьогодні основні методи одержання циклічних карбонатів і карбаматів ґрунтуються на використанні токсичних карбонілюючих реагентів, таких як фосген, дифосген, трифосген, карбонілдіімідазол або органічні карбонати. Зазначені методи одержання супроводжуються утворенням небезпечних побічних продуктів, підвищеними вимогами до безпеки та значним екологічним навантаженням. У цьому контексті заміна традиційних карбонілюючих агентів на вуглекислий газ є принципово привабливою з точки зору “зеленої хімії”, однак потребує створення високоефективних каталізаторів, здатних забезпечити активацію CO_2 та перебіг реакцій із високою селективністю.

Мета і задачі дослідження.

Мета роботи полягала у розробці методів цілеспрямованого синтезу каталізаторів на основі цеолітів з регульованими кислотними та основними властивостями, CeO_2 -вмісних матеріалів та нанокompозитів на їх основі для рідиннофазних реакцій одержання циклічних карбонатів із епоксидів, алкенів, діолів та карбаматів із аміноспиртів шляхом циклоприєднання вуглекислого газу.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні **завдання**:

- Дослідити вплив умов синтезу ієрархічних цеолітів (структурних типів BEA, MFI та ін.) різного хімічного складу (Cs-форми цеолітів, титаносилікати, нанокompозити цеолітів із CeO_2 , MgO тощо) з регульованою природою, силою та концентрацією основних центрів (а за потреби і кислотних центрів Льюїса);
- Охарактеризувати фізико-хімічні властивості і дослідити природу поверхні, основність та кислотність цих матеріалів;
- Дослідити каталітичні властивості одержаних матеріалів в реакціях синтезу циклічних карбонатів (з епоксидів, олефінів чи діолів) і карбаматів (з аміноспиртів);

- Встановити вплив будови, хімічної природи поверхні, кислотно-основних характеристик цеолітів (Cs- чи K-форм цеолітів, титаносилікатів тощо) та цеолітних нанокомпозитів на каталітичні властивості в таких реакціях.

Об'єкти дослідження: матеріали на основі ієрархічних цеолітів, мезопористих молекулярних сит, змішаних оксидів магнію та церію а також нанокомпозити на їх основі, як каталізатори реакцій перетворення епоксиду стирену в циклічний карбонат, стирену в присутності третбутилпероксиду в циклічний карбонат, циклоприєднання CO₂ до діолів за участю трифтороцтового ангідриду (ТФОА), N,N-діізопропілетиламін (ДІПЕА) та синтезу циклічних карбаматів із аміноспиртів (етаноламіну, 2-аміно-2-фенілетан-1-олу та 2-аміно-1-фенілетан-1-олу).

Предмет дослідження: фізико-хімічні характеристики та каталітичні властивості ієрархічних цеолітів та композитів на їх основі в реакціях перетворення епоксиду стирену в циклічний карбонат, каталітичні властивості CeO₂-вмісних композитних матеріалів в реакціях отримання циклічного карбонату зі стирену, закономірності перебігу реакції отримання циклічних карбонатів з діолів за участю ТФОА, ДІПЕА та CeO₂-вмісних композитних матеріалів в якості каталізаторів, каталітичні характеристики CeO₂ в реакціях одержання циклічних карбаматів з аміноспиртів.

Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз (РФА); Рентгенівська флуоресцентна спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія (СЕМ); низькотемпературна (– 196 °С) ад(де)сорбція азоту; спектроскопія ядерного магнітного резонансу (¹H ЯМР); електронна спектроскопія дифузного відбиття (ЕСДВ) в ультрафіолетовій і видимій області; термопрограмована десорбція (ТПД) аміаку та діоксиду вуглецю; інфрачервона спектроскопія (ІЧС), зокрема з використанням молекул-зондів; потенціометричне титрування, газова хроматографія з мас-спектроскопічним контролем.

У дисертаційній роботі встановлено, що цезієві форми алюмосилікатних цеолітів, титаносилікатні цеоліти та нанокомпозити цеолітів з оксидами металів з

основними властивостями показують високі каталітичні характеристики (вихід до 95%) в реакції синтезу циклічного карбонату із епоксиду стирену під тиском CO_2 . Використання монолітного картриджа на основі Cs-форми ієрархічного цеоліту структурного типу ВЕА в умовах проточного реактору (25 атм, 150 °С, 0,5 мл/хв.) дозволило досягти виходу цільового продукту реакції близько 67%.

Показано, що титаносилікатні цеоліти з різним співвідношенням Si/Ti та композитні матеріали на основі основних ієрархічних цеолітів і змішаних оксидів MgO-CeO_2 є активними каталізаторами двостадійного процесу перетворення олефінів в циклічні карбонати в присутності окисника. В присутності тетрабутиламоніййодиду (ТБАЙ) як каталізатора другої стадії реакції було досягнуто виходу 95%.

Вперше показано, що діоли в присутності трифтороцтового ангідриду та N,N-діізопропілетиламіну, вступають в реакцію циклоприєнання вуглекислого газу з утворенням відповідних циклічних карбонатів з виходом до 72%. Використання MgO-CeO_2 -вмісних цеолітних матеріалів структурного типу ВЕА як каталізаторів даної реакції підвищувало вихід цільового циклічного карбонату до 76 – 98 %.

Показано, що для матеріалів на основі CeO_2 , одержаних розкладом церійамонійнітрату, температура розкладу суттєво впливає на його каталітичні властивості в реакціях отримання циклічних карбаматів з аміноспиртів. Встановлено, що найвищий вихід (84%) притаманний для зразка, одержаного при 300 °С, що може бути обумовлено максимальною концентрацією дефектів з Ce^{3+} в структурі каталізатора.

Особиста участь автора в одержанні наукових та практичних результатів, представлених в дисертаційній роботі. Основний об'єм експериментальної роботи, обробка та аналіз отриманих результатів виконано особисто здобувачем. Постановка задачі, вибір об'єктів і методів дослідження, обговорення одержаних результатів і формулювання висновків дисертації проводилось спільно з науковим керівником к.х.н. О.В. Швецем. Автор висловлює вдячність к.х.н. М.М. Курмачу за допомогу у синтезі окремих цеолітних матеріалів та проведенні їх фізико-хімічної характеристики матеріалів методами ІЧС і РФА та П.С. Яремову за дослідження

адсорбційних властивостей каталізаторів методом низькотемпературної ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) ад(де)сорбції азоту. Результати досліджень основних властивостей методом ТПД CO_2 Cs-вмісних цеолітів одержано у співпраці з к.х.н. О.В. Ларіною та д.філ. О.В. Зікратою.

За результатами досліджень опубліковано 3 статті у фахових закордонних журналах (Q3) та 1 статтю у фаховому виданні категорії Б, тези 18 доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях, отримано 1 патент України на корисну модель.

Ключові слова: циклічний карбонат, циклічний карбамат, ієрархічні цеоліти, 2-оксазолідон, аміноетанол, 2-аміно-2-фенілетан-1-ол, 2-аміно-1-фенілетан-1-ол, діоксид церію, амоній церій (IV) нітрат., стирен, вуглекислий газ.

SUMMARY

Kyryliuk D.V. Catalytic conversion of CO_2 into cyclic carbonates and carbamates over Cs-, Ti-, and Ce-containing hierarchical zeolites. – Qualifying scientific work, manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in specialty 102 – Chemistry. L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2026.

The work was performed in the Department of Porous Substances and Materials, L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine.

The increase in anthropogenic carbon dioxide emissions and the necessity of transitioning to the principles of sustainable development stimulate the intensive search for efficient approaches to the chemical utilization of CO_2 as an alternative carbon source. Carbon dioxide is an abundant, inexpensive, non-toxic, and non-flammable feedstock, which makes it an attractive reagent for the synthesis of value-added chemical products. At the same time, the high thermodynamic stability and low reactivity of the CO_2 molecule significantly limit the range of practically implemented processes for its chemical transformation. Therefore, the development of efficient catalytic systems

capable of ensuring the activation and selective conversion of CO₂ under mild conditions and with low energy consumption is an important scientific challenge in modern chemistry.

A promising approach to carbon dioxide utilization involves its cycloaddition reactions to organic substrates with the formation of cyclic carbonates and cyclic carbamates. These classes of compounds are of considerable industrial importance. In particular, cyclic carbonates are widely used as inert solvents, electrolytes for lithium-ion batteries, and monomers for the synthesis of biodegradable polymers. Cyclic carbamates are key structural units in the production of polyurethanes, insecticides, and pharmaceutical compounds; notably, cyclic carbamate fragments are present in the structures of the antibiotics linezolid and tedizolid.

At present, the main methods for the synthesis of cyclic carbonates and carbamates are based on the use of toxic carbonylating reagents, such as phosgene, diphosgene, triphosgene, carbonyldiimidazole, or organic carbonates. These approaches are associated with the formation of hazardous by-products, increased safety requirements, and significant environmental impact. In this context, the replacement of conventional carbonylating agents with carbon dioxide is fundamentally attractive from the viewpoint of green chemistry; however, it requires the development of highly efficient catalysts capable of ensuring CO₂ activation and promoting the reactions with high selectivity.

Purpose and objectives of the study.

The aim of this work was to develop methods for the targeted synthesis of zeolite-based catalysts with tailored acidic and basic properties, CeO₂-containing materials and their nanocomposites for liquid-phase synthesis of cyclic carbonates from epoxides, alkenes, and vicinal diols, as well as cyclic carbamates from amino alcohols via the cycloaddition of carbon dioxide.

To achieve the stated objective, the following **tasks** were addressed:

- To investigate the effect of the synthesis conditions of hierarchical zeolites (BEA, MFI, and other framework types) with different chemical compositions (Cs-form zeolites, titanosilicates, zeolite/CeO₂ and zeolite/MgO nanocomposites, etc.) on the

nature, strength, and concentration of basic sites, as well as, where appropriate, Lewis acid sites.;

- To characterize the physicochemical properties of these materials and investigate the nature of their surface, as well as their basicity and acidity;
- To investigate the catalytic performance of the synthesized materials in the synthesis of cyclic carbonates (from epoxides, olefins, and diols) and cyclic carbamates (from amino alcohols);
- To establish the influence of the structure, surface chemical nature, and acid–base properties of zeolites (Cs- and K-form zeolites, titanosilicates, etc.) and zeolite nanocomposites on their catalytic performance in these reactions.;

Objects of the study: hierarchical zeolite-based materials, mesoporous molecular sieves, mixed magnesium–cerium oxides, and their nanocomposites as catalysts for the conversion of styrene oxide into styrene carbonate, the tandem conversion of styrene into styrene carbonate in the presence of tert-butyl hydroperoxide, the cycloaddition of CO₂ to vicinal diols in the presence of trifluoroacetic anhydride (TFAA) and N,N-diisopropylethylamine (DIPEA), and the synthesis of cyclic carbamates from amino alcohols (ethanolamine, 2-amino-2-phenylethan-1-ol, and 2-amino-1-phenylethan-1-ol).

Subject of the study: The physicochemical characteristics and catalytic performance of hierarchical zeolites and their composites in the conversion of styrene oxide into styrene carbonate; the catalytic performance of CeO₂-containing composite materials in the synthesis of styrene carbonate from styrene; the reaction pathways and catalytic aspects of the synthesis of cyclic carbonates from vicinal diols in the presence of trifluoroacetic anhydride (TFAA), N,N-diisopropylethylamine (DIPEA), and CeO₂-containing composite materials; and the catalytic performance of CeO₂ in the synthesis of cyclic carbamates from amino alcohols.

Research methods: X-ray diffraction analysis (XRD); X-ray fluorescence spectroscopy (XRF); scanning electron microscopy (SEM); low-temperature (–196 °C) nitrogen ad(de)sorption; nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR); ultraviolet–visible diffuse reflectance spectroscopy (UV–Vis DRS); temperature-programmed desorption (TPD) of ammonia and carbon dioxide; infrared spectroscopy

(IR), including the use of probe molecules; potentiometric titration; gas chromatography with mass spectrometric detection (GC–MS).

In the dissertation, it was established that Cs-forms of aluminosilicate zeolites, titanosilicate zeolites, and zeolite nanocomposites with metal oxides possessing basic properties exhibit high catalytic performance (yield up to 95%) in the reaction of cyclic carbonate synthesis from styrene oxide under CO₂ pressure. The use of a monolithic cartridge based on the Cs-form of a hierarchical BEA-type zeolite under continuous-flow reactor conditions (25 atm, 150 °C, 0.5 mL/min) made it possible to achieve a target product yield of about 67%.

It was shown that titanosilicate zeolites with different Si/Ti ratios and composite materials based on basic hierarchical zeolites and mixed MgO-CeO₂ oxides are active catalysts for the two-step conversion of olefins into cyclic carbonates in the presence of an oxidant. In the presence of tetrabutylammonium iodide (TBAI) as a catalyst for the second stage of the reaction, the yield reached 95%.

For the first time, it was demonstrated that diols, in the presence of trifluoroacetic anhydride and N,N-diisopropylethylamine, undergo CO₂ cycloaddition reactions with the formation of the corresponding cyclic carbonates in yields up to 72%. The use of MgO-CeO₂-containing BEA-type zeolitic materials as catalysts for this reaction increased the yield of the target cyclic carbonate to 76–98%.

It was shown that, for CeO₂ obtained by thermal decomposition of cerium ammonium nitrate, the decomposition temperature significantly affects its catalytic properties in the reaction of cyclic carbamate synthesis from amino alcohols. It was established that the highest yield (84%) was achieved for the sample obtained at 300 °C, which may be attributed to the maximum concentration of Ce³⁺-related defects in the catalyst structure.

Personal contribution of the author to the scientific and practical results presented in the dissertation. The major part of the experimental work, as well as the processing and analysis of the obtained results, was carried out personally by the applicant. The formulation of the research objectives, selection of the objects and methods of investigation, discussion of the obtained results, and formulation of the dissertation

conclusions were performed jointly with the scientific supervisor, Ph.D. O.V. Shvets. The author expresses gratitude to Ph.D. M.M. Kurmach for assistance in the synthesis of selected zeolite materials and their physicochemical characterization by IR spectroscopy and XRD methods, and to P.S. Yaremov for the investigation of the adsorption properties of the catalysts by low-temperature ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) nitrogen ad(de)sorption. The results of the investigation of the basic properties of Cs-containing zeolites by the CO_2 temperature-programmed desorption (CO_2 -TPD) method were obtained in collaboration with Ph.D. O.V. Larina and Ph.D. O.V. Zikrata.

According to the research results, three articles were published in professional foreign journals (Q3) and one article in a Category B journal, as well as the abstracts of 18 presentations at international and national conferences; one Ukrainian utility model patent was obtained.

Keywords: cyclic carbonate, cyclic carbamate, hierarchical zeolites, 2-oxazolidinone, aminoethanol, 2-amino-2-phenylethan-1-ol, 2-amino-1-phenylethan-1-ol, cerium oxide, cerium(IV) ammonium nitrate, styrene, carbon dioxide.

Список публікацій здобувача

Статті:

1. Kurmach M. M., **Kyryliuk D. V.**, Samotoi A. O., Sotnik S. O., Yaremov P. S., Shvets O. V., Shcherban N. D. Catalytic Properties of Hierarchical CsAlTi-BEA Zeolites in the Process of Conversion of Styrene with CO_2 for Cyclic Carbonate Formation // Theor. Exp. Chem., 2023, V. 59, N 5. P. 350 – 357. <https://doi.org/10.1007/s11237-024-09794-9> (**SCOPUS, Web of Science**) *(Здобувач взяв участь в дослідженні каталітичних властивостей цеолітних матеріалів у процесах одержання циклічних карбонатів зі стирену).*
2. **Kyryliuk D. V.**, Kurmach M. M., Romanenko E. O., Ternovoy D. S., Shvets O. V. Direct synthesis of cyclic carbonates from diols under CO_2 pressure using trifluoroacetic anhydride and a base in the presence of CeO_2 -based nanocomposite materials // Chem. Heterocycl. Compd. 2025, V. 61, N 9. P. 509-513. <https://doi.org/10.1007/s10593-026-03450-x> (**SCOPUS, Web of Science**) *(Здобувач*

взяв участь в аналізі літературних джерел, взяв участь в дослідженні каталітичних властивостей CeO_2 -вмісних матеріалів у процесах одержання циклічних карбонатів із діолів, обробці отриманих результатів, підготовано матеріали статті до друку).

3. Kurmach M. M., **Kyryliuk D. V.**, Sotnik S. O., Gavrilenko K. S., Yaremov P. S., Shvets O. V., Kolotilov S. V. Cs-containing BEA zeolite monoliths for cyclic carbonates production from epoxides and carbon dioxide in flow reactors // Chem. Heterocycl. Compd., 2025, V. 61, N 10. P. 514-518. <https://doi.org/10.1007/s10593-026-03451-w> (**SCOPUS, Web of Science**) *(Здобувач взяв участь в синтезі каталізатора та одержанні на його основі моноліту).*

4. **D.V. Kyryliuk, Kyryliuk D. V.**, Shvets O. V. Catalytic properties of hierarchical Ti-MFI zeolites in the synthesis of cyclic carbonates from styrene under CO_2 pressure // J. Org. Pharm. Chem. 2026. V. 24, No. 2. P. 14–20. <https://doi.org/10.24959/ophcj.26.360726>. (**Категорія Б**) *(Здобувач взяв участь в аналізі літературних джерел, дослідженні каталітичних властивостей цеолітних матеріалів у процесах одержання циклічних карбонатів зі стирену, підготовано матеріали статті до друку).*

Патент:

Спосіб одержання ієрархічних титаносилікатних цеолітів. Курмач М.М., **Кирилюк Д.В.**, Самотой А.О., Яремов П.С., Сотнік С.О., Швець О.В., Щербань Н.Д. Пат. 158633, Україна, C01G23/053B01J21/06, № и 2024 00577; Заявл. 02.02.2024; Опубл. 05.03.2025, Бюл. № 10 - 7 с.

Тези доповідей:

1. Курмач М.М., **Кирилюк Д.В.**, Яремов П.С., Швець О.В., Щербань Н.Д. Титаносилікатні цеоліти – перспективні каталізатори перетворення епоксидів в циклічні карбонати. VI Міжнародна (XVI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (ХПС-2022), 21-23 березня 2023 року, Вінниця, С.76.

2. Курмач М.М., Кирилюк Д.В., Щербань Н.Д., Швець О.В. Каталітичні властивості ієрархічних наноккомпозитів $\text{MgO-CeO}_2/\text{Цт}$ в тандемній реакції

одержання циклічних карбонатів із стиролу під тиском CO_2 . VII Всеукраїнської наукової конференції «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», 19 квітня 2023 року, Житомир, С. 122

3. Курмач М.М., Кирилюк Д.В., Яремов П.С., Швець О.В., Щербань Н.Д. Каталітичні властивості ієрархічних цеолітів в процесах одержання циклічних карбонатів. XIV Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів "Хімічні Каразінські читання – 2023", 25–27 квітня 2023 р, Харків, С. 191.

4. Кирилюк Д.В., Курмач М.М. Каталітичні властивості MgO-CeO_2 -вмісних наноккомпозитних каталізаторів в реакції отримання циклічних карбонатів. XXIV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ», 17-19 травня 2023 р. Київ, С. 135.

5. Курмач М.М., Кирилюк Д.В., Самотой А.О., Сотнік С.О., Яремов П.С., Щербань Н.Д., Швець О.В. Титаносилікатні цеоліти як перспективні каталізатори процесів епоксидування циклічних олефінів. XXIV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «СУЧАСНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ», 17-19 травня 2023 р. Київ, С. 138.

6. Shvets O.V., Kurmach M.M., Kyryliuk D.V. Hierarchical zeolites and nanocomposites – effective catalysts for cyclic carbonates synthesis from styrene under CO_2 pressure. 11th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2023, Bukovel, Ukraine, August 16–19, 2023. Book of abstracts– P. 183.

7. Shvets O.V., Kurmach M.M., Kyryliuk D.V. Hierarchical zeolites and their nanocomposites as cycloaddition reaction catalysts. International Conference «Current problems in Catalysis» CPC-2023. September 25-29, 2023, Kyiv, P. 35

8. Курмач М. М., **Кирилюк Д. В.**, Сотнік С. О., Яремов П. С., Швець О. В., Щербань Н. Д. Ієрархічні цеоліти з основними властивостями як перспективні каталізатори процесів одержання циклічних карбонатів з епоксидів та олефінів // Book of abstracts of the VII International (XVII Ukrainian) scientific conference for students and young scientists, March 19–21, 2024, Vinnytsia / Vasyl' Stus Donetsk National University; editorial board: O. M. Shendryk (editor-in-chief) [et al.]. Vinnytsia, 2024. – P. 110.

9. Курмач М.М., **Кирилюк Д.В.**, Щербань Н.Д., Швець О.В. Церійвмісні матеріали як каталізатори одержання циклічних карбонатів та карбаматів// Матеріали VIII Всеукраїнської наукової конференції «Актуальні задачі хімії: Дослідження та перспективи», 1 травня 2024 р. - Житомир, Україна.

10. М.М. Kurmach, **D.V. Kyryliuk**, P.S.Yaremov, N.D. Shcherban, O.V.Shvets. Ce-containing materials as catalysts for cyclic carbonates and carbamate synthesis/ Матеріали Всеукраїнської конференції з міжнародною участю «ХІМІЯ, ФІЗИКА ТА ТЕХНОЛОГІЯ ПОВЕРХНІ», 29-30 травня, 2024 р. – Київ, Україна, С. 123.

11. Oleksiy V. Shvets, Mykhailo M. Kurmach, **Dmytro V. Kyryliuk**, Alyona O. Samotoi, Pavlo S. Yaremov, Natalia D. Shcherban. Ti- and CsAlTi-silicate hierarchical zeolites as active catalysts for cycloaddition reaction under CO₂ pressure. // 18th International Congress on Catalysis. July 14-19, 2024, Lyon, France, P. 2114

12. Kurmach M.M., **Kyryliuk D.V.**, Yaremov P.S., Shvets O.V., Shcherban N.D. Ce-containing catalysts for cyclic carbonate and carbamate production. 12th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2024, Uzhhorod, Ukraine, August 21–24, 2024. Book of abstracts– P. 413.

13. Kurmach Mykhailo, **Kyryliuk Dmytro**, Yaremov Pavlo, Shvets Oleksiy. Catalytic properties of hierarchical zeolites and their nanocomposites with cerium oxide for cyclic carbonates and carbamates production / 3-rd International Research and Practice Conference «Nanoobjects & Nanostructuring», October 7–10, 2024, Lviv, Ukraine. P. 1-13.

14. **Kyryliuk D.V.**, Shvets O.V., Kurmach M.M. CeO₂-based nanocomposites for catalytic conversion to cyclic carbonates and carbamates 13th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2025, Bukovel, Ukraine, August 20–24, 2025. Book of abstracts – P. 311 .

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	18
ВСТУП.....	19
1 РЕАКЦІЇ ОДЕРЖАННЯ КАРБОНАТІВ ІЗ ЕПОКСИДІВ, ОЛЕФІНІВ, АБО ДІОЛІВ ТА КАРБАМАТІВ ІЗ АМІНОСПИРТІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)	25
1.1. Цеоліти, їх наноккомпозити із кислотними та основними властивостями.	25
1.2. Одержання циклічних карбонатів із епоксидів	31
1.3. Процес перетворення олефінів у циклічні карбонати	35
1.4. Синтез циклічних карбонатів з діолів	40
1.5. Одержання циклічних карбаматів із аміноспиртів. (3-4 стор.).....	44
1.6. Обґрунтування напрямку досліджень	47
2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	49
2.1. Приготування каталізаторів.....	49
2.1.1. Синтез структуро спрямовуючих агентів (темплатів).....	49
2.1.2. Синтез каталізаторів.....	51
2.2. Методи визначення фізико-хімічних характеристик каталізаторів	56
2.3. Методики дослідження каталітичних властивостей зразків у процесах одержання циклічних карбонатів та карбаматів.....	58
3 СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕОЛІТІВ ТА ЇХ НАНОКОМПОЗИТІВ ІЗ ОКСИДАМИ МЕТАЛІВ	63
3.1. Структура та хімічний склад цеолітів, мезопористих молекулярних сит та їх композитів із оксидами металів.....	63
3.1.1. Ієрархічні титаносилікатні цеоліти структурного типу MTW.....	63
3.1.2. Ієрархічні титаносилікатні цеоліти структурних типів Ti-BEA	64
3.1.3. Ієрархічні титаносилікатні цеоліти структурного типу Ti-MFI.....	65
3.1.4. Cs-форми алюмотитаносилікатних цеолітів структурного типу BEA66	
3.1.5. Змішані Mg-Ce оксидні системи та їх наноккомпозити.....	67

3.1.6. Оксид церію отриманий при різних температурах та його нанокомпозити.	68
3.2. Морфологія кристалів цеолітів, мезопористих молекулярних сит та їх композитів із оксидами металів.....	70
3.2.3. Ієрархічні титаносилікатні цеоліти структурного типу Ti-MFI	73
3.2.4. Cs-форми алюмотитаносилікатних цеолітів структурного типу BEA73	
3.3. Адсорбційні характеристики цеолітів, мезопористих молекулярних сит та їх композитів із оксидами металів.....	74
3.3.1. Ієрархічні титаносилікатні цеоліти структурних типів Ti-BEA	74
3.3.2. Ієрархічні титаносилікатні цеоліти структурного типу Ti-MFI	75
3.3.3. Cs-форми цеолітів різних структурних типів.	77
3.3.4. Змішані Mg-Ce оксидні системи та їх нанокомпозити.....	80
3.3.5. Оксид церію, отриманий при різних температурах та його нанокомпозити.	81
3.4. УФ-спектроскопія дифузного відбиття оксидів та композитів на основі оксиду церію.....	84
3.4.1. Ієрархічні титаносилікатні цеоліти структурного типу MTW.....	84
3.4.2. Ієрархічні титаносилікатні цеоліти структурних типів Ti-BEA	85
3.4.3. Ієрархічні титаносилікатні цеоліти структурного типу Ti-MFI	87
3.4.4. Cs-форми алюмотитаносилікатних цеолітів структурного типу BEA88	
3.4.5. Змішані Mg-Ce оксидні системи та їх нанокомпозити	89
3.4.6. Оксид церію отриманий при різних температурах та його нанокомпозити.	91
4 КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ ЦЕОЛІТІВ, МЕЗОПОРИСТИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ СИТ ТА ЇХ КОМПОЗИТІВ ІЗ ОКСИДАМИ МЕТАЛІВ	93

4.1. Характеризація кислотності ієрархічних титаносилікатних цеолітів структурного типу MTW.....	93
4.2. Характеризація кислотності ієрархічних титаносилікатних цеолітів Ti- BEA.	93
4.3. Характеризація кислотності ієрархічних титаносилікатних цеолітів Ti- MFI.	96
4.4. Характеризація кислотності та основності Cs-форм ієрархічних цеолітів різних структурних типів.	97
4.4.1. Характеризація кислотності Cs-форм ієрархічних цеолітів різних структурних типів	98
4.4.2. Характеризація основності Cs-форм ієрархічних цеолітів різних структурних типів	101
4.5. Характеризація кислотності змішаних Mg-Ce оксидних систем та їх нанокомпозитів.....	106
5 КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦЕОЛІТІВ ТА ЇХ КОМПОЗИТІВ В РЕАКЦІЯХ ОДЕРЖАННЯ КАРБОНАТІВ ІЗ ЕПОКСИДІВ, ОЛЕФІНІВ, АБО ДІОЛІВ ТА КАРБАМАТІВ ІЗ АМІНОСПИРТІВ.....	109
5.1. Одержання циклічних карбонатів із епоксидів	109
5.1.1. Каталітичні властивості Cs-форм ієрархічних цеолітів в реакції синтезу циклічних карбонатів із епоксидів під тиском CO ₂	110
5.1.2. Вплив часу, тиску та температури на показники процесу синтезу циклічних карбонатів з епоксидів у присутності CO ₂	114
5.1.3. Вплив природи розчинника на показники процесу синтезу циклічних карбонатів з епоксидів у присутності CO ₂ за підвищеного тиску.....	115
5.1.4. Вплив будови епоксиду на показники процесу синтезу циклічних карбонатів у присутності CO ₂ за підвищеного тиску.....	116
5.1.5. Реакція преретворення епоксиду стирену в циклічний карбонат в проточному реакторі.....	118

5.2. Процес перетворення олефінів у циклічні карбонати	122
5.2.1. Цезієві форми алюмотитаносилікатних цеолітів структурного типу BEA.	122
5.2.2. Силікатні цеоліти структурного типу MFI	125
5.2.3. Діоксид церію, змішані оксиди магнію та церію та їх нанокompозити із цеолітами та мезопористими матеріалами.	127
5.3. Синтез циклічних карбонатів з 1-фенілетан-1,2-діолу.	129
5.4. Одержання циклічних карбаматів із аміноспиртів.	134
ВИСНОВКИ.....	141
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	144

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ТФОА	– трифтороцтовий ангідрид
ДШЕА	– N,N- діізопропілетиламін
ТБАЙ	– тетрабутиамоній йодид
ТБГП	– трет-бутил гідропероксид
ТБАБ	– тетрабутиламоній бромід
ДБУ	– 1,8-дізабіциклоундец-7-ен
ССА	– структуро-спрямовуючий агент
МТБЕ	– метил-трет-бутиловий етер
РС	– реакційна суміш
РФА	– рентгенофазовий аналіз
СЕМ	– скануюча електронна мікроскопія
ЯМР	– спектроскопія ядерного магнітного резонансу
ЕСДВ	– електронна спектроскопія дифузного відбиття
ТПД	– термопрограмована десорбція молекул-зондів
ІЧС	– інфрачервона спектроскопія
БКЦ	– кислотні центри Бренстеда
ЛКЦ	– кислотні центри Льюїса
S_i	– селективність за продуктами реакції, %
Y_i	– вихід продуктів реакції, %
ГХ-МС	– метод газової хроматографії-мас-спектрометрії
ПОС	– продукти окислення стирену
np	– nanoparticles (наночастинки)
nr	– nanorods (нанострижні)
nsh	– nanosheets (нанолисти)
am	– amorphous (аморфний)

ВСТУП

Актуальність теми. Зростання антропогенних викидів вуглекислого газу та необхідність переходу до принципів сталого розвитку зумовлюють інтенсивний пошук ефективних шляхів хімічної утилізації CO₂ як альтернативного джерела вуглецю. Вуглекислий газ є доступною, дешевою, нетоксичною та незаймистою сировиною, що робить його привабливим реагентом для одержання хімічних продуктів з високою доданою вартістю. Водночас висока термодинамічна стабільність і низька реакційна здатність молекули CO₂ суттєво обмежують коло практично реалізованих процесів його хімічного перетворення. У зв'язку з цим розробка ефективних каталітичних систем, здатних забезпечити активацію та селективне перетворення CO₂ з низькими енергетичними витратами, є актуальним науковим завданням сучасної хімії.

Перспективним напрямом утилізації вуглекислого газу є реакції його циклоприєднання до органічних субстратів з утворенням циклічних карбонатів та циклічних карбаматів. Ці класи сполук мають важливе промислове значення. Зокрема, циклічні карбонати широко застосовуються як інертні розчинники, електроліти для літій-іонних акумуляторів, а також як мономері для синтезу біорозкладаних полімерів. Циклічні карбамати є ключовими структурними елементами у виробництві поліуретанів, інсектицидів і фармацевтичних препаратів; зокрема, фрагменти циклічних карбаматів входять до складу антибіотиків лінезоліду та тедізоліду.

На сьогодні основні методи синтезу циклічних карбонатів і карбаматів ґрунтуються на використанні токсичних карбонілюючих реагентів, таких як фосген, дифосген, трифосген, карбонілдімідазол або органічні карбонати. Зазначені підходи супроводжуються утворенням небезпечних побічних продуктів, підвищеними вимогами до безпеки та значним екологічним навантаженням. У цьому контексті заміна традиційних карбонілюючих агентів на вуглекислий газ є принципово привабливою з точки зору “зеленої хімії”, однак потребує створення високоефективних каталізаторів, здатних забезпечити активацію CO₂ та перебіг реакцій із високою селективністю.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалась в рамках відомчої тематики відділу пористих речовин та матеріалів Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України за темами: «Створення нових нанопористих функціональних матеріалів для адсорбційної і хімічної фіксації діоксиду вуглецю» (№ держреєстрації 0122U200684) та «Розроблення нових ефективних нанофазних каталізаторів одержання циклічних карбонатів» (№ держреєстрації 0126U003366); інфраструктурного проєкту МОН України «Нанопористі каталізатори процесів утилізації CO₂ в реакторах неперервної дії» (№ держреєстрації 0123U102750), проєкту Національного фонду досліджень України «Нові ефективні цеолітні каталізатори екологічно безпечних процесів перетворення відновлювальної сировини в цінні органічні сполуки» (№ держреєстрації 0120U104981)

Мета і задачі дослідження.

Мета роботи полягала у розробці методів цілеспрямованого синтезу каталізаторів на основі цеолітів з регульованими кислотними та основними властивостями, CeO₂-вмісних матеріалів та нанокompозитів на їх основі для рідиннофазних реакцій одержання циклічних карбонатів із епоксидів, алкенів, диспиртів та карбаматів із аміноспиртів шляхом циклоприєднання вуглекислого газу.

Для досягнення поставленої мети вирішувались наступні **завдання**:

- Дослідити вплив умов синтезу ієрархічних цеолітів (структурних типів BEA, MFI та ін.) різного хімічного складу (Cs-форми цеолітів, титаносилікати, нанокompозити цеолітів із CeO₂, MgO тощо) з регульованою природою, силою та концентрацією основних центрів (а за потреби і кислотних центрів Льюїса);
- Охарактеризувати фізико-хімічні властивості і дослідити природу поверхні, основність та кислотність цих матеріалів;

- Дослідити каталітичні властивості одержаних матеріалів в реакціях синтезу циклічних карбонатів (з епоксидів, олефінів чи діолів) і карбаматів (з аміноспиртів);
- Встановити вплив будови, хімічної природи поверхні, кислотно-основних характеристик цеолітів (Cs- чи K-форм цеолітів, титаносилікатів тощо) та цеолітних нанокомпозитів на каталітичні властивості в таких реакціях;

Об'єкти дослідження: матеріали на основі ієрархічних цеолітів, мезопористих молекулярних сит, змішаних оксидів магнію та церію а також нанокомпозити на їх основі, як каталізатори реакцій перетворення епоксиду стирену в циклічний карбонат, стирену в присутності третбутилпероксиду в циклічний карбонат, циклоприєднання CO₂ до діолів за участю трифтороцтового ангідриду (ТФОА), N,N-діізопропілетиламін (ДІПЕА) та синтезу циклічних карбаматів із аміноспиртів (етаноламіну, 2-аміно-2-фенілетан-1-олу та 2-аміно-1-фенілетан-1-олу).

Предмет дослідження: фізико-хімічні характеристики та каталітичні властивості ієрархічних цеолітів та композитів на їх основі в реакціях перетворення епоксиду стирену в циклічний карбонат, каталітичні властивості CeO₂-вмісних композитних матеріалів в реакціях отримання циклічного карбонату зі стирену, закономірності перебігу реакції отримання циклічних карбонатів з діолів за участю ТФОА, ДІПЕА та CeO₂-вмісних композитних матеріалів в якості каталізаторів, каталітичні характеристики CeO₂ в реакціях одержання циклічних карбаматів з аміноспиртів.

Методи дослідження: рентгенофазовий аналіз (РФА); Рентгенівська флуоресцентна спектроскопія, скануюча електронна мікроскопія (СЕМ); низькотемпературна (– 196 °С) ад(де)сорбція азоту; спектроскопія ядерного магнітного резонансу (¹H ЯМР); електронна спектроскопія дифузного відбиття (ЕСДВ) в ультрафіолетовій і видимій області; термопрограмована десорбція (ТПД) аміаку та діоксиду вуглецю; інфрачервона спектроскопія (ІЧС), зокрема з використанням молекул-зондів; потенціометричне титрування, газова хроматографія з мас-спектроскопічним контролем.

Наукова новизна отриманих результатів. Встановлено, що цезієві форми алюмосилікатних цеолітів, титаносилікатні цеоліти та наноккомпозити цеолітів з оксидами металів з основними властивостями показують високі каталітичні характеристики (вихід до 95%) в реакції синтезу циклічного карбонату із епоксиду стирену під тиском CO_2 . Показано, що використання монолітного картриджа на основі Cs-форми ієрархічного цеоліту структурного типу BEA в умовах проточного реактору (25 атм, 150 °C, 0,5 мл/хв.) дозволило досягти виходу цільового продукту реакції близько 67%).

Показано, що титаносилікатні цеоліти з різним співвідношенням Si/Ti та композитні матеріали на основі основних ієрархічних цеолітів і змішаних оксидів MgO-CeO_2 є активними каталізаторами першої стадії (епоксидування) двостадійного процесу перетворення олефінів в циклічні карбонати в за участі тетрабутил гідропероксиду як окисника. В присутності тетрабутиламоній йодиду як каталізатора другої стадії (циклоприєднання CO_2 до епоксиду) реакції було досягнуто виходу 95%.

Вперше показано, що діоли в присутності трифтороцтового ангідриду та N,N-діізопропілетиламіну, вступають в реакцію циклоприєднання вуглекислого газу з утворенням відповідних циклічних карбонатів з виходом до 72%. Використання MgO-CeO_2 -вмісних цеолітних матеріалів структурного типу BEA як каталізаторів даної реакції підвищувало вихід цільового циклічного карбонату до 76 – 98 %.

Показано, що температура одержання CeO_2 , шляхом термічного розкладу церій(IV) амоній нітрату, температура термічної обробки останнього суттєво впливає на його каталітичні властивості в реакціях отримання циклічних карбаматів з аміноспиртів. Встановлено, що найвищий вихід (84%) притаманний зразку, одержаному при 300 °C, що може бути обумовлено максимальною концентрацією дефектів пов'язаних з наявністю Ce^{3+} в структурі каталізатора.

Практичне значення отриманих результатів.

Розроблено каталітичні системи на основі ієрархічних цеолітів та композитних матеріалів $\text{MgO-CeO}_2/\text{CsBEA}$ для реакцій циклоприєднання CO_2 до олефінів, епоксидів, діолів та аміноспиртів.

Показано високу каталітичну активність Cs-вмісних ієрархічних цеолітів типу BEA у процесах одержання циклічних карбонатів із епоксидів з досягненням виходу до 99%, а також встановлено що композитні матеріалів MgO–CeO₂/CsBEA у тандемній реакції перетворення стирену в циклічний карбонат у присутності третбутил гідропероксиду як окисника під тиском CO₂ забезпечують досягнення конверсії до 92% при селективності 99%.

Запропоновано новий підхід до синтезу циклічних карбонатів із діолів із використанням трифтороцтового ангідриду та N,N-диізопропіл-етиламіну за участі нанокompозитів MgO–CeO₂ та ієрархічних цеолітів, що забезпечує конверсію до 98% при селективності за циклічним карбонатом до 99%.

Встановлено, що в ряду матеріалів на основі CeO₂, одержаних термічним розкладом церій(IV) амоній нітрату, максимально високі каталітичні характеристики (конверсія аміноспирту, селективність за циклічним карбаматом та вихід циклічного карбонату) в реакції синтезу циклічних карбаматів з аміноспиртів та CO₂ показує зразок, одержаний при 300 °C.

Особистий внесок здобувача. Основний об'єм експериментальної роботи, обробка та аналіз отриманих результатів виконано особисто здобувачем. Постановка задачі, вибір об'єктів і методів дослідження, обговорення одержаних результатів і формулювання висновків дисертації проводилось спільно з науковим керівником к.х.н. О.В. Швецем Автор висловлює вдячність к.х.н. М.М. Курмачу за допомогу у синтезі окремих цеолітних матеріалів та проведенні їх фізико-хімічної характеристики матеріалів методами ІЧС і РФА та П.С. Яремову за дослідження адсорбційних властивостей каталізаторів методом низькотемпературної (– 196 °C) ад(де)сорбції азоту. Результати досліджень основних властивостей методом ТПД CO₂ Cs-вмісних цеолітів одержано у співпраці з к.х.н. О.В. Ларіною та д.філ. О.В. Зікратою.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації доповідались на: наукові конференції Інституту фізичної хімії ім. Л.В. Писаржевського НАН України, (Київ, Україна 2024, 2025 та 2026 pp), International

Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2025 (Буковель, Україна 2025 р).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 4 статті у фахових журналах (3 статті Q3 та 1 – категорія Б) та тези 18 доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях, отримано 1 патент України на корисну модель.

Структура і об'єм дисертації. Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел літератури (232 найменування). Робота викладена на 171 сторінках машинописного тексту, містить 17 таблиць і 59 рисунків.

1 РЕАКЦІЇ ОДЕРЖАННЯ КАРБОНАТІВ ІЗ ЕПОКСИДІВ, ОЛЕФІНІВ, АБО ДІОЛІВ ТА КАРБАМАТІВ ІЗ АМІНОСПИРТІВ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1. Цеоліти, їх наноккомпозити із кислотними та основними властивостями.

Цеоліти – це клас кристалічних мікропористих твердих тіл із тривимірною каркасною будовою, сформованою з тетраедрів TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$ та/або інші тетраедрично координовані катіони), поєднаних вершинами. Регулярні канали й порожнини молекулярних розмірів зумовлюють їх «молекулярно-ситову» поведінку, здатність до іонного обміну, а також каталітичну активність (зокрема в кислотно-основному каталізі) завдяки наявності зарядженого каркаса та компенсуючих позакаркасних катіонів. У алюмосилікатних цеолітах ізоморфне заміщення Si^{4+} на Al^{3+} генерує негативний заряд каркасу, який балансується іонообмінними катіонами (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ тощо); подальший обмін на NH_4^+ та термообробка приводять до утворення Н-форм цеолітів із кислотними центрами Бренстеда. Важливою змінною, що визначає гідрофільність/гідрофобність, кислотність і термостійкість, є відношення Si/Al : зі зростанням Si/Al каркас стає менш полярним і, як правило, більш гідрофобним та термостійким [1, 2].

Цеоліти належать до найбільш універсальних функціональних неорганічних матеріалів, що зумовлено їх унікальною кристалічною мікропористою структурою, високою питомою поверхнею, іонообмінною здатністю та можливістю тонкого регулювання кислотно-основних і редокс-властивостей. Завдяки цим характеристикам цеоліти знайшли широке застосування в каталізі, адсорбції, розділенні сумішей, екологічних технологіях, а також у нафтохімічній і нафтопереробній промисловості, а також останнім часом широко досліджуються в реакціях тонкого органічного синтезу [3, 4].

Найбільш значущою сферою використання цеолітів є гетерогенний каталіз. У нафтопереробній промисловості цеоліти типів FAU, MFI та BEA є ключовими компонентами каталізаторів каталітичного крекінгу, ізомеризації та алкілування

вуглеводнів [3, 5]. Наприклад, цеоліт ZSM-5 широко застосовується для ароматизації легких олефінів і селективного крекінгу завдяки оптимальному розміру мікропор та високій термічній стабільності [6].

Окремий напрям застосування цеолітів пов'язаний із селективним окисненням органічних сполук. Ізоморфне введення гетероатомів (Ti, Sn, Fe) у каркас цеолітів дозволяє формувати активні центри Льюїса, ефективні в реакціях епоксидування, окиснення спиртів і окиснення за Баєром-Віллігером. Зокрема, титаносилікатні цеоліти типу TS-1 є промислово значущими каталізаторами для «зелених» процесів окиснення з використанням пероксиду водню як екологічно безпечного окисника [7, 8].

Важливою сферою застосування цеолітів є адсорбція та розділення газових і рідких сумішей [9, 10]. У автомобільних каталізаторах цеоліти виконують роль носіїв або активних компонентів у процесах селективного каталітичного відновлення оксидів азоту (SCR) аміаком [11].

Крім того, цеоліти знаходять застосування як добавки для мийних засобів [12, 13], добавки для кормів [14] і в медичних галузях [15, 16]. Таким чином, поєднання структурної впорядкованості, хімічної гнучкості та стабільності робить цеоліти незамінними матеріалами для широкого спектру сучасних технологічних процесів.

Основним лабораторним і промисловим шляхом одержання синтетичних цеолітів є гідротермальний синтез із лужних алюмосилікатних гелів у автоклавах при підвищеній температурі та автогенному тиску. Кристалізація проходить через стадії індукційного періоду, зародкоутворення та росту кристалів, а кінцевий фазовий склад сильно залежить від складу гелю (Si/Al, лужність, вміст води), природи мінералізатора (OH^-/F^-), температури та наявності структуро-спрямовуючих агентів (SDA, органічні тетраалкіламонійні катіони) [1, 2]. Окрім «класичної» гідротермальної кристалізації, широко використовують методи конверсії «сухого-гелю», парову/аерозольну обробку, а також післясинтетичні підходи (деалюмінівання, десиліціювання, створення ієрархічної пористості), що

дозволяє підвищувати доступність активних центрів без руйнування кристалічного мікропористого каркасу [17, 18].

Класифікація цеолітів у сучасній кристалохімії базується не лише на походженні (природні/синтетичні), а насамперед на типі каркасу. Міжнародна цеолітна спільнота застосовує «framework type code» — трилітерний код, що описує топологію каркаса (наприклад, LTA, FAU, MFI, BEA) та дозволяє уніфікувати опис структур незалежно від складу й катіонної форми [19]. Додатково цеоліти групують за розміром діаметрів порових (8-, 10-, 12-членні елементкісневі кільця), що корелює з дифузійними обмеженнями та формоселективністю каталізу [17, 18].

Ієрархічні цеоліти є класом мікропористих кристалічних матеріалів, у яких поряд із характерною для класичних цеолітів мікропористістю (діаметр пор < 2 нм) присутня додаткова мезо- та/або макропориста система [20]. Поєднання пор різних масштабів дозволяє значно зменшити дифузійні обмеження, підвищити доступність активних центрів і покращити каталітичні та сорбційні характеристики без втрати структурної впорядкованості цеолітного каркасу [17, 21, 22]. Саме тому ієрархічні цеоліти розглядаються як перспективна альтернатива традиційним мікропористим матеріалам у процесах з участю об'ємних молекул.

Основною мотивацією створення ієрархічної пористості є обмежена дифузія реагентів і продуктів у виключно мікропористих цеолітах, що часто призводить до зниження ефективності каталізу, дезактивації через закоксування та неповного використання кислотних або редокс-центрів. Наявність мезопор забезпечує швидкий транспорт молекул до мікропористих активних ділянок, тоді як збереження цеолітного каркасу гарантує високу селективність і стабільність матеріалу.

Методи одержання ієрархічних цеолітів умовно поділяють на постсинтетичні та прямі (one-pot) підходи. Найбільш поширеним постсинтетичним методом є лужна десилікація, яка полягає в частковому вибіркового вилуговуванні кремнію з каркаса цеоліту розчинами NaOH або органічних основ. Цей підхід дозволяє формувати мезопори без суттєвого руйнування кристалічної структури, особливо для цеолітів із середнім значенням співвідношення Si/Al [23, 24]. Альтернативним

методом є кислотне деалюмінівання, яке застосовується переважно для висококремнеземних цеолітів і приводить до утворення вторинної пористості за рахунок видалення каркасного алюмінію [25, 26].

До прямих методів синтезу ієрархічних цеолітів належить використання жорстких або м'яких темплатів (структуро-спрямовуючих агентів) під час гідротермальної кристалізації.

Як «жорсткі» темплати в синтезі ієрархічних цеолітів широко застосовують вуглецеві матеріали, зокрема вуглецеві нанотрубки [27]. У таких системах ці матеріали виконують виключно функцію мезопорогенів: зародження та ріст цеолітної фази відбуваються у внутрішніх порожнинах і на зовнішній поверхні вуглецевого темплату. У результаті видалення темплату сформована пориста структура та морфологія отриманих цеолітних частинок відтворюють геометрію і топологію використаного жорсткого темплату, фактично являючи собою його структурну «репліку».

У ролі «м'яких» темплатів використовують органічні сполуки, здатні в водних середовищах до самоорганізації з утворенням міцелярних агрегатів, у межах яких відбувається зародження та ріст цеолітних кристалів. Простір, обмежений гідрофільними фрагментами міцел, визначає геометрію формування вторинної пористості. Залежно від функціонального призначення, м'які темплати можуть виконувати виключно роль обмежувачів росту кристалів (класичні міцелярні темплати) [28], або поєднувати цю функцію зі структуро-спрямовуючою дією, сприяючи селективному формуванню певного цеолітного каркаса [29] – так звані біфункціональні темплати.

Хімічна природа поверхні цеолітів визначається складом та будовою їх кристалічного каркасу, а також типом і розподілом позакаркасних катіонів і дефектів. Каркас цеолітів утворений тетраедрами TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$), сполученими кутами, причому ізоморфне заміщення Si^{4+} на Al^{3+} зумовлює виникнення негативного заряду, який компенсується катіонами лужних, лужноземельних металів або протонами. Саме це є фундаментальною причиною формування кислотно-основних властивостей цеолітної поверхні [3, 5].

Кислотні властивості цеолітів зумовлені наявністю кислотних центрів Бренстеда та Льюїса. Кислотні центри Бренстеда представлені гідроксильними групами типу $\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}$, що утворюються після іонного обміну на NH_4^+ з подальшим термічним розкладанням до Н-форми [30]. Такі центри відіграють ключову роль у кислотно-каталізованих реакціях, зокрема крекінгу, ізомеризації та алкілюванні вуглеводнів [5, 31]. Кислотні центри Льюїса, у свою чергу, пов'язані з координаційно ненасиченими атомами Al або іншими гетероатомами, що виникають унаслідок деалюмінівання чи дефектоутворення каркаса [26].

Основні центри на поверхні цеолітів менш виражені, однак можуть бути сформовані за рахунок кисневих аніонів каркаса або введенням лужних і лужноземельних катіонів [30]. Такі центри є важливими для реакцій, що потребують активації слабких кислотних молекул, наприклад CO_2 , а також у процесах конденсації та деяких реакціях окиснення [32, 33].

Цілеспрямована модифікація поверхні цеолітів є ефективним інструментом регулювання їх кислотно-основних і окисно-відновних властивостей. Одним із найпоширеніших методів є іонний обмін, який дозволяє замінювати позакаркасні катіони на H^+ , NH_4^+ або іони металів (Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+}), змінюючи силу та концентрацію кислотних центрів або надаючи матеріалу редокс-активності [31, 34]. Іншим важливим підходом є деалюмінівання (кислотне або парове), яке дозволяє регулювати кислотні властивості цеолітів шляхом зміни співвідношення між центрами Бренстеда та Льюїса та формування додаткової пористості [26].

Ізоморфне заміщення атомів кремнію або алюмінію гетероатомами (Ti, Sn, Fe, Ga, B) є ще одним ефективним методом модифікування цеолітів. Такі заміщення дозволяють створювати специфічні кислотні центри Льюїса або редокс-центри, що забезпечують високу селективність у реакціях окиснення, епоксидування та активації малих молекул [35, 36]. Додатково поверхневу хімію цеолітів можна регулювати шляхом нанесення оксидів металів, силілювання або створення ієрархічної пористості, що підвищує доступність активних центрів [37].

Діоксид церію (CeO_2) є одним із найбільш функціонально гнучких оксидних матеріалів, що широко застосовується в каталізі, сорбції та екологічних

технологіях. Унікальні властивості CeO_2 зумовлені його флюоритоподібною кристалічною структурою та здатністю до оборотного переходу між валентними станами $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, що супроводжується утворенням і міграцією кисневих вакансій [38, 39]. Саме ці дефекти відіграють ключову роль у формуванні окисно-відновних та адсорбційних властивостей матеріалу.

Методи одержання CeO_2 істотно впливають на його морфологію, площу поверхні, розмір кристалітів і концентрацію дефектів. Найбільш поширеними підходами є термічний розклад солей церію (нітратів, ацетатів), співосадження з подальшим прожарюванням, золь-гель синтез, гідротермальні та мікрохвильові методи [40–42].

Поєднання CeO_2 з оксидами перехідних металів (CuO , ZrO , FeO_x , CoO_x) дозволяє створювати матеріали з вираженими окисно-відновними властивостями. У таких системах реалізується синергічний ефект між $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ -парою та редокс-парами перехідних металів [43–45].

Структурно-сорбційні властивості CeO_2 та змішаних оксидів також можуть бути цілеспрямовано модифіковані шляхом контролю текстури. Використання темплатних методів, нанесення CeO_2 на мезопористі носії або створення композитів з цеолітами та оксидними матрицями дозволяє суттєво підвищити доступність активних центрів і стабільність матеріалів [46–48]. Таким чином, варіювання складу, методу синтезу та умов термообробки забезпечує широкий діапазон регулювання властивостей CeO_2 -вмісних матеріалів, що робить їх перспективними для каталізу та сорбційних застосувань.

1.2. Одержання циклічних карбонатів із епоксидів

Циклічні карбонати є важливим класом гетероциклічних сполук, що містять карбонатну групу ($-\text{O}-\text{CO}-\text{O}-$), включену до п'яти- або шестичленного циклу. Найбільш дослідженими та промислово значущими є п'ятичленні циклічні карбонати, зокрема етиленкарбонат, пропіленкарбонат, а також алкіл- та арилзаміщені карбонати, що зумовлено їх високою термодинамічною стабільністю та сприятливими фізико-хімічними властивостями [49–51].

Циклічні карбонати використовуються як мономері для біорозкладаних полімерів [52, 53], реакція циклічних карбонатів з амінами призводить до утворення полі(гідроксиуретанів), що дозволяє уникнути використання токсичних ізоціанатів [54, 55]. Також циклічні карбонати використовуються в літій-іонних акумуляторах, як основні компоненти електролітів, що обумовлено високою діелектричною проникністю та здатністю розчиняти солі літію [56]. Завдяки низькій токсичності та високій температурі кипіння циклічні карбонати дедалі частіше застосовують як розчинники [49, 57]. Завдяки високій реакційній здатності щодо нуклеofilів вони є цінними проміжними сполуками у синтезі фармацевтичних препаратів і агрохімікатів [58].

П'ятичленні циклічні карбонати можна отримувати з епоксидів, олефінів в присутності окисника та діолів. Реакція циклоприєднання CO_2 до епоксидів із утворенням 5-членних циклічних карбонатів є 100% атом-економною і належить до найпрактичніших шляхів хімічної утилізації CO_2 для отримання товарних продуктів, зокрема етиленкарбонату та пропіленкарбонату [50, 59, 60].

У промисловому контексті саме етиленоксид і пропіленоксид є ключовими епоксидами для масштабного синтезу відповідних циклічних карбонатів, оскільки вони доступні у великих обсягах і забезпечують високі швидкості перетворення [61, 62].

У промислових сценаріях синтез пропіленкарбонату з пропіленоксиду та CO_2 часто реалізують за підвищених температур (приблизно 150–250 °C) і тиску CO_2 (приблизно 5–200 bar), що пов'язано з термодинамічною інертністю CO_2 та необхідністю досягти високої продуктивності й швидкості процесу [60].

Підвищення тиску CO_2 зазвичай прискорює процес (через зростання розчинності/контакту фаз і зміщення рівноваги), а підвищення температури часто сприяє селективному утворенню саме циклічного продукту порівняно з полімерним шляхом (полікарбонати) у системах, де можливі обидві траєкторії [63]. З технологічної точки зору виробничі підходи прагнуть до безрозчинникових режимів (епоксид як реакційне середовище), щоб спростити виділення продукту та зменшити витрати на розділення [50, 64]

Для масштабного виробництва циклічних карбонатів каталізатор має забезпечувати: високу селективність до карбонату (мінімізуючи побічну полімеризацію епоксиду/утворення поліефірів), стабільність і багаторазову регенерацію, легке відділення від продукту та корозійну сумісність із апаратурою [50, 63].

З огляду на механізм, практично всі ефективні системи поєднують активацію епоксидного кільця із наявністю нуклеофільного аніона (найчастіше галогеніду), який ініціює розкриття епоксиду [65].

В якості каталізаторів можуть використовуватися:

1) Тетраалкіламоній галогеніди є найвідомішим класом каталізаторів циклоприєднання CO_2 до епоксидів і часто виступають як базовий «промислово дружній» варіант завдяки простоті та низькій вартості. Їхня роль зазвичай зводиться до подачі Br^-/I^- як нуклеофіла для розкриття епоксиду [60, 65].

2) Іонні рідини (імідазолієві, амонієві, фосфонієві, піридинієві) активно досліджують як каталізatori циклоприєднання CO_2 до епоксидів, оскільки вони можуть одночасно забезпечувати і нуклеофільний аніон, і специфічне мікросередовище для розчинення/активації CO_2 [60, 65].

3) Гетерогенні каталізatori, які привабливі можливістю легко відділити каталізатор від реакційної суміші, а також можливістю повторного використання. Показовим підходом є використання твердих носіїв із амонієвими групами (аніонообмінні/функціоналізовані полімерні або неорганічні матеріали), де активним центром виступає «закріплена» онієва сіль [60, 65].

4) Гомогенні металокомплексні каталізатори широко відомі у хімії CO_2 /епоксидів і можуть забезпечувати високу активність завдяки кислотній активації епоксиду метал-центром (центр Льюїса) у поєднанні з нуклеофільним співкаталізатором (часто онієвий галогенід) [65–67]. Механістично добре обґрунтовано, що нуклеофіл (напр., Bu_4NBr) ініціює розкриття епоксиду, тоді як метал-комплекс сприяє організації та внутрішньомолекулярному «закриттю» карбонатного циклу, що пояснює синергію «метал + галогенід» [65]. Однак для промислового впровадження такі системи мають бар'єри у вигляді вартості, чутливості, потреби у видаленні слідів металу та складності масштабування, через що індустрія часто віддає перевагу простішим гетерогенним/сольовим схемам для саме 5-членних циклічних карбонатів.

Рисунок 1.1 ілюструє загальну схему каталізу циклоприєднання вуглекислого газу до епоксидів.

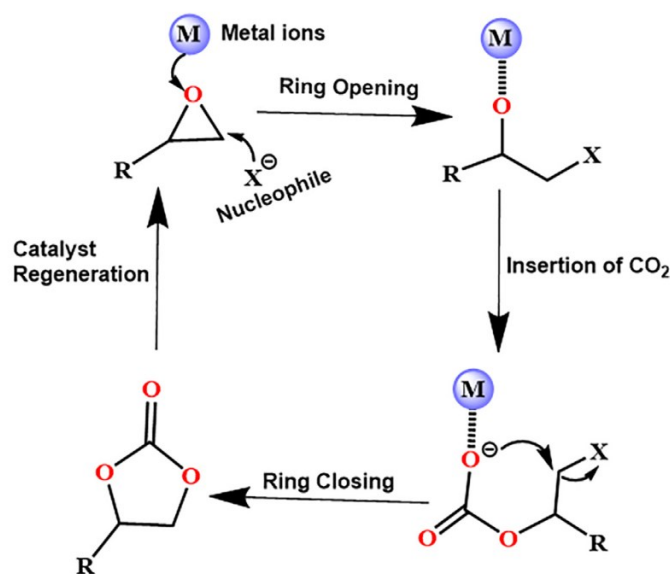


Рисунок 1.1– Схема утворення циклічних карбонатів із епоксидів [60].

Реакція взаємодії епоксидів з вуглекислим газом широко висвітлена в науковій літературі. Оглядові статті [60, 68] порівнюють різні типи каталізаторів для цієї реакції. На рисунку 1.2 представлена класифікація каталізаторів для реакції взаємодії епоксидів з CO_2 [60].

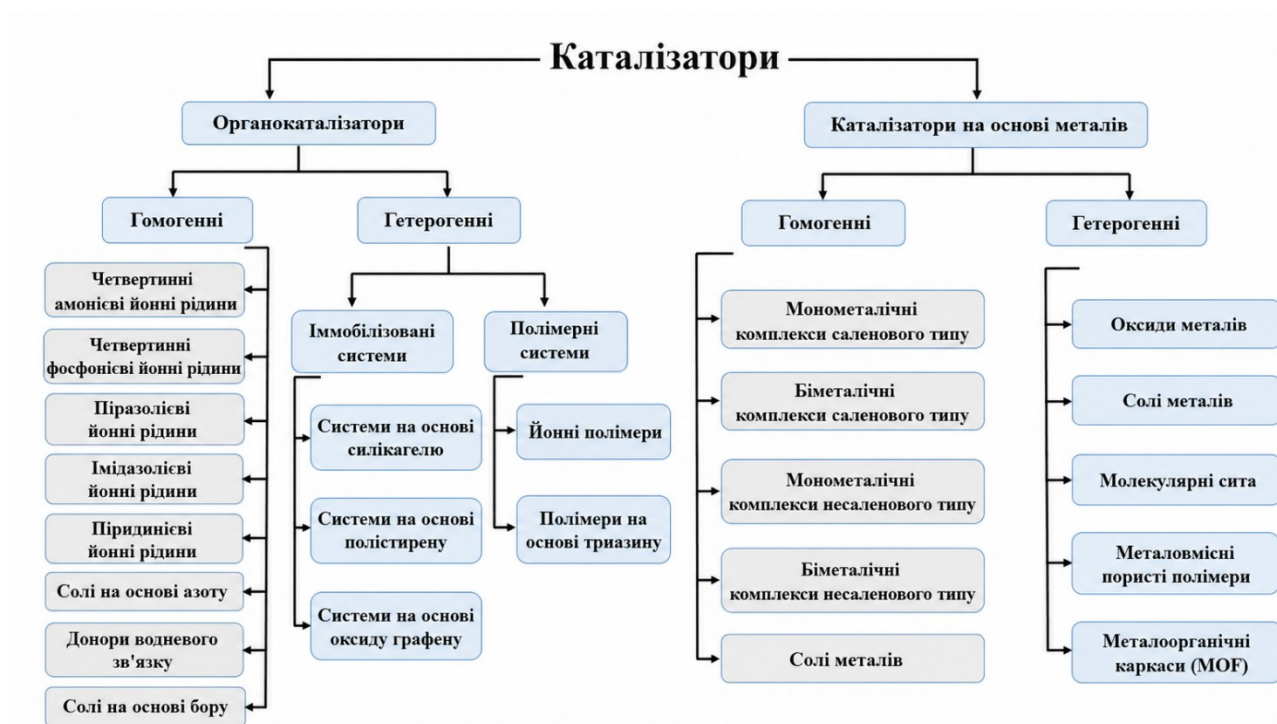


Рисунок 1.2 – Основні класи каталізаторів, що застосовуються в реакції циклоприєднання CO_2 до епоксидів [60]

Епоксид стирену є зручною молекулою для дослідження реакції циклоприєднання вуглекислого газу. В таблиці 1.1 наведені характеристики процесу одержання циклічного фенілкарбонату з епоксиду стирену під тиском CO_2 в присутності різних каталізаторів.

З вищенаведеного аналізу літературних джерел можна зробити висновок, що пошук ефективних гетерогенних каталізаторів, здатних каталізувати реакцію циклоприєднання вуглекислого газу, є надзвичайно актуальним і перспективним напрямом сучасних досліджень. Особлива увага приділяється розробці каталізаторів, що поєднують високу активність, селективність і стабільність та є ефективними за м'яких умов проведення реакції.

Подальша розробка стабільних, селективних і технологічно придатних каталізаторів залишається ключовим чинником для вдосконалення промислових процесів синтезу циклічних карбонатів у контексті сталих хімічних технологій.

Таблиця 1.1. Вихід фенолкарбонату в процесі гетерогенно каталітичного перетворення епоксиду стирену в присутності CO₂. [68].

Каталізатор	P (CO ₂), атм	T, °C	Y, %	Дж
Guanidine-MCM-41	50	140	90	[69]
Al-SBA-15-pr-Ade	7	12	89	[70]
Cr-salen-SiO ₂	100	80	74	[71]
Zn/Ps-IL(Br)	30	120	98	[72]
Al-salen-PEA	100	80	78	[73]
PS-TBMAC	9	110	71	[74]
Ti-SBA-15-pr-Ade	7	120	90	[75]
Ionic liquid-polymer	60	110	79	[76]
Au/Fe(OH) ₃ -ZnBr ₂ /Bu ₄ NBr	40	80	53	[76]
diimine Ru(II) complexes	16	100	73	[77]
SBA-15-IL1Br	20	110	80	[72]
SiO ₂ -PPN(I), ZnI ₂	1	100	73	[78]
PPN(I), ZnI ₂	1	100	89	[78]
PS-hexyl-MeI	12	120	97	[79]
Mn-salen-SiO ₂	35	140	95	[80]

1.3. Процес перетворення олефінів у циклічні карбонати

Попередній розділ описував отримання циклічних карбонатів з епоксидів, проте епоксиди самі також є продуктом промислового органічного синтезу. В промисловості епоксиди отримують, здебільшого, окисненням олефінів. Найбільш відпрацьованою великотоннажною технологією є виробництво етиленоксиду (ЕО) шляхом прямого газофазного епоксидування етилену киснем/повітрям на срібних каталізаторах, нанесених на α -Al₂O₃ [81–83].

Для пропіленоксиду (РО) пряме окиснення пропілену молекулярним киснем значно складніше через легке утворення побічних продуктів [84], тому промисловість використовує кілька альтернативних маршрутів. Історично

важливими є хлоргідриновий процес [85] та гідропероксидні технології з використанням в якості каталізаторів титаносилікатних цеолітів TS-1 [86, 87].

Одержання циклічних карбонатів безпосередньо з олефінів у присутності окисника та діоксиду вуглецю є одним із найбільш інтенсивно досліджуваних напрямків хімічної утилізації CO_2 . На відміну від класичного маршруту, що передбачає окреме одержання та очищення епоксиду, цей підхід дозволяє поєднати епоксидування олефіну та циклоприєднання CO_2 в одному реакційному середовищі, зменшуючи кількість стадій і потенційні втрати матеріалу [88, 89]. У загальному вигляді процес реалізується як тандемна реакція, у якій епоксид утворюється *in situ* та одразу вступає в реакцію з CO_2 з формуванням п'ятичленного циклічного карбонату.

Незважаючи на концептуальну простоту, окиснювальне карбоксилування є складним з точки зору каталізу, оскільки поєднує дві хімічно різні стадії з відмінними вимогами до активних центрів. Стадія епоксидування потребує ефективного окисника та металевого центру, здатного селективно активувати подвійний зв'язок $\text{C}=\text{C}$, тоді як стадія утворення циклічного карбонату вимагає наявності нуклеофільного центру або кислотного центру Льюїса для активації епоксиду та CO_2 [88]. Саме тому більшість ефективних систем є багатокомпонентними та включають як металовмісний каталізатор, так і співкаталізатор (галогенідні солі, іонні рідини).

Найбільш широко застосовуваним окисником у цих процесах є трет-бутилгідропероксид (ТБГП), який поєднує високу реакційну здатність із відносною стабільністю в рідкій фазі [88, 90, 91]. ТБГП сумісний з Мо-, Ti-, V- та Au-вмісними каталізаторами і дозволяє проводити реакції за помірних температур (70–120 °C). Перекис водню також використовується як більш екологічний окисник, однак його практичне застосування обмежується його швидким розкладом і утворенням води, що негативно впливає на стадію приєднання CO_2 [92–94]. Застосування молекулярного кисню розглядається як ідеальний варіант з точки зору сталості, але на практиці це супроводжується низькою селективністю та утворенням продуктів глибокого окиснення олефінів [88, 94–96].

Одними з найбільш ефективних систем для оксидного циклоприєднання вуглекислого газу є Мо-вмісні комплекси у поєднанні з четвертинними амонієвими або фосфонієвими солями [90]. У таких системах молібденовий центр каталізує епоксидування олефіну, тоді як галогенід-аніон (Br^- або I^-) активує епоксид на стадії циклізації з CO_2 . Цей підхід дозволяє успішно перетворювати стирен, заміщені стирени, циклогексен, 1-гексен та 1-октен, а виходи циклічних карбонатів для ароматичних олефінів у багатьох випадках перевищують 80–90% [90]. Типові умови включають тиск CO_2 0.5–3 МПа та надлишок окисника.

Значний інтерес викликають гетерогенні Ti-вмісні каталізатори, зокрема титансилікатні матеріали та пористий TiO_2 , які поєднують високу активність у реакціях епоксидування з можливістю повторного використання [97]. У присутності галогенідних співкаталізаторів (наприклад, тетрабутиламоній бромід (ТБАБ)) такі системи дозволяють проводити one-pot синтез циклічних карбонатів у безрозчинникових умовах, що є важливим з точки зору екологічної безпеки та промислової масштабованості. Для окиснювального карбоксилювання стирену на Ti-каталізаторах описано досягнення конверсії понад 90% при селективності до циклічного карбонату близько 65–75% [97].

Також для реакції циклоприєднання вуглекислого газу в присутності окисника застосовують різні комплекси перехідних металів [88, 94, 98, 99] (Pd [100], Pt [101], Co [102]), які активують олефіни через епоксидування з подальшим приєднанням CO_2 до утвореного епоксиду.

Окрему категорію становлять органокаталітичні та іонні системи, у яких функціональні групи основи поєднуються з кислотними центрами Льюїса, зокрема солями ZnBr_2 [99]. Такі каталізатори дозволяють проводити реакції за атмосферного тиску CO_2 , що істотно знижує енергетичні витрати процесу. Проте їх ефективність значною мірою обмежується ароматичними олефінами, тоді як аліфатичні субстрати демонструють нижчу реакційну здатність і вищу схильність до побічних реакцій.

Рисунок. 1.3 ілюструє загальну схему перебігу окиснювального циклоприєднання вуглекислого газу до олефінів. На першій стадії відбувається

перетворення олефіну на епоксид під дією окисника в присутності каталізатора, на другій стадії епоксид в присутності каталізатора другої стадії приєднує CO_2 з утворенням відповідного циклічного карбонату[90].

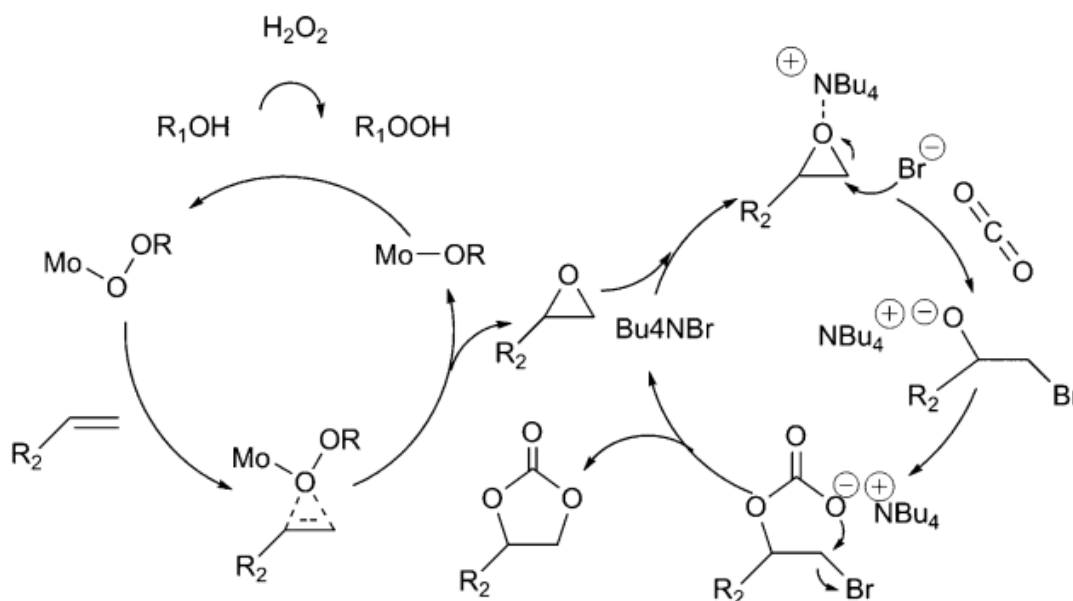


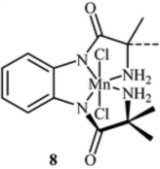
Рисунок 1.3. – Схема перетворення олефінів в циклічні карбонати в присутності окисника [90].

В таблиці 1.2 наведені показники процесу перетворення олефінів в циклічні карбонати в присутності різних окисників та каталізаторів. Можна зазначити, що найчастіше в дослідженнях в якості окисника використовують трет-бутилгідропероксид (ТБГП). Використання пероксиду водню або кисню також є можливим, проте реакція циклоприєднання в цих випадках проходить з нижчими виходами.

Узагальнюючи літературні дані, можна зазначити, що стирен і його похідні залишаються основними модельними субстратами для окиснювального карбоксилування завдяки сприятливому поєднанню реакційної здатності та стабільності проміжного епоксиду [88, 89]. Наявність ароматичного кільця сприяє стабілізації перехідних станів і зменшує ймовірність неконтрольованого глибокого окиснення, що позитивно впливає на селективність процесу. Для аліфатичних α -олефінів і циклоолефінів характерною є необхідність жорсткіших умов, що призводить до утворення продуктів глибокого окиснення алкенів та дезактивації

каталізатора. Подальший розвиток цього напрямку пов'язують зі створенням біфункціональних каталітичних систем, здатних ефективно та селективно керувати як стадією епоксидування, так і стадією циклоприєднання CO_2 в умовах одного реактора, мінімізуючи побічні реакції та підвищуючи стабільність каталізатора протягом тривалого циклу роботи.

Таблиця 1.2. Виходи циклічних карбонатів в процесі каталітичного перетворення олефінів за участі окисника та CO_2 .

Каталізатор	Окисник	Розчинник	Умови	Y, %	Дж
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6$, ТВАВ	H_2O_2	немає	50 °C, 20 атм	43-65	[93]
$\text{Ag}^{\text{X}}/\text{POM}$, ТВАВ, KHCO_3	H_2O_2	H_2O	50 °C, 20 атм	62-95	[92]
Nb_2O_5	O_2 5 атм	DMF	120°C, CO_2 45 атм	5%	[103]
$[\text{Ru}(\text{TTP})(\text{O}_2)]$, PTAT	O_2	DCM	30°C, CO_2 11 атм	28-76	[95]
ТВАВ, 	70% ТВНР у воді	CH_3CN	100°C, CO_2 17 атм	10-48	[104]
ZnW-PYII	70% ТВНР у воді	немає	50°C, CO_2 5 атм	70-90	[105]
Ti-MMM-E ТВАВ	70% ТВНР у воді	немає	70°C, CO_2 8 атм	27-68	[97]
$\text{Fe(III)}@\text{MOF1}$ ТВАВ	PhIO	DCM	50°C, CO_2 8 атм	46-99	[106]
$[\text{C}_n\text{C}_m\text{Im}][\text{HCO}_3]$	70% ТВНР у воді	немає	65°C, CO_2 20 атм	39-81	[107]
$\text{MoO}_2(\text{асас})_2$ ТВАВ	70% ТВНР у воді	немає	140°C, CO_2 30 атм	59-84	[90]
CuMo-BPY, ТВАВ	70% ТВНР в декані	немає	50°C, CO_2 5 атм	74-83	[108]
CeO_2	70% ТВНР у воді	немає	80°C, CO_2 2 атм	80-99	[91]

1.4. Синтез циклічних карбонатів з діолів

Одержання циклічних карбонатів із діолів (діолів) розглядається як перспективний напрям у розвитку сталих хімічних технологій, оскільки діоли є доступними, нетоксичними сполуками та можуть походити з відновлюваної сировини. На відміну від маршрутів, що базуються на використанні епоксидів, застосування діолів дозволяє уникнути стадії епоксидування, яка часто потребує агресивних окисників.

В промисловості з діолів отримують етиленкарбонат з етиленгліколю [109, 110] та пропіленкарбонат з 1,2-пропіленгліколю [111, 112]. Основним промисловим методом виступає конденсація відповідних діолів з сечовиною із подальшим відведенням аміаку, що зсуває рівновагу реакції в бік утворення відповідного циклічного карбонату [109, 111]. Каталізаторами цього процесу можуть виступати солі цинку [113]. Також циклічні карбонати з діолів в промисловості отримують використовуючи диметилкарбонат в якості карбонілюючого реагенту, з подальшим відведенням метанолу з реакційної суміші для зміщення рівноваги в сторону утворення продукту [114–117].

Ще одним промисловим продуктом карбонілізації багатоатомних спиртів є гліцеринкарбонат. Його в промисловості також одержують переестерефікацією із диметилкарбонатом [118] та взаємодією із сечовиною в присутності солей цинку [119]

Основні препаративні методи синтезу циклічних карбонатів з діолів включають реакції з різними карбонілюючими реагентами, такими як сечовина [120, 121], 1,1'-карбонілдіімідазол [122, 123], фосген [124], дифосген [125], трифосген [126], органічні карбонати [114, 115, 127] та інші. Основним недоліком цих підходів є токсичність як реагентів, так і побічних продуктів реакції.

Водночас пряме перетворення діолів за участю вуглекислого газу залишається складним завданням через термодинамічні обмеження реакції, зумовлені утворенням води як побічного продукту [128]. Процес прямого карбонілювання діолів за участю CO_2 є термодинамічно ускладненим і без спеціальних заходів рівновага зміщується в бік вихідних речовин. Це вимагає або

ефективного видалення води з реакційного середовища, або застосування хімічних стратегій, що дозволяють зв'язувати її *in situ* [128, 129]. Крім того, реакційна здатність діолів істотно залежить від їх будови. Так, 1,2-діоли зазвичай утворюють п'ятичленні циклічні карбонати, тоді як 1,3- та 1,4-діоли схильні до формування шести- та семичленних циклів, що супроводжується зниженням термодинамічної стабільності продуктів і ускладнює процес [129].

Багатоатомні спирти також реагують з вуглекислим газом із утворенням циклічних карбонатів в присутності вологовіднімаючих реагентів. Гліцерин утворює гліцерин карбонат, проте конверсія та виходи цих реакцій набагато нижчі, ніж для інших карбонілюючих реагентів [130, 131]. Для багатоатомних спиртів характерним є утворення саме п'ятичлених карбонатів. Гліцерин утворює п'ятичлений цикл [130, 131], а сорбітол утворює сорбітол трикарбонат – сполуку, де шість гідроксильних груп дає три п'ятичленні цикли циклічного карбонату [132].

У низці досліджень описано гетерогенно-каталітичний синтез циклічних карбонатів з діолів під тиском CO_2 в автоклаві з використанням 2-ціанопіридину [129, 133] карбіду кальцію [134] або пропаргілових спиртів [135] як додаткового реагенту для хімічного зв'язування води. Реакція сильно залежить від здатності хімічно зв'язувати воду, що утворюється під час циклоприєднання CO_2 . Це обмежує можливість застосування циклоприєднання CO_2 безпосередньо до діолів.

Рисунок 1.4 ілюструє схему перебігу реакції приєднання вуглекислого газу до діолів. В даному прикладі вологовіднімаючим реагентом є 2-ціанопіридин, який реагує з водою з утворенням відповідного аміду [133].

У таблиці 1.3 наведено показники перетворення різних діолів в циклічні карбонати. В статті [133] спостерігається тенденція, при якій діоли, які мають великий замісник, потребують більш жорстких умов проведення реакції. При використанні карбіду кальцію як вологовіднімаючого реагенту, доводиться збільшувати температуру перебігу реакції до $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ [134], щоб отримати високі показники перетворення діолу в циклічний карбонат. Використання 1,8-діазабіциклоундец-7-ену (ДБУ) в якості основи, дозволяє уникнути необхідності

використовувати вологовіднімаючий реагент, проте очистка продукту від гомогенної основи складніша ніж у випадку гетерогенних каталізаторів [136]. Інші каталізатори дають виходи циклічного карбонату на рівні менше 40%.

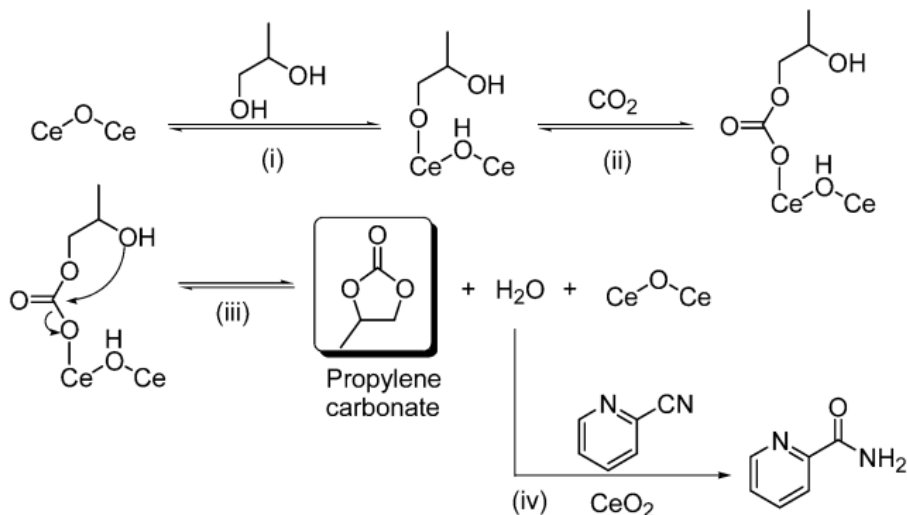


Рисунок 1.4 – Схема перетворення діолів в циклічний карбонат [133].

Узагальнюючи літературні дані, можна побачити, що реакція взаємодії діолів з вуглекислим газом потребує більших тисків та температур, ніж при утворенні циклічних карбонатів із епоксидів та олефінів. Також процес супроводжується утворенням води, яка зміщує рівновагу в сторону утворення вихідних компонентів. Тому ключовим чинником підвищення конверсії та селективності виступає поєднання каталізатора, що активує CO_2 та гідроксильні групи, із вологовіднімаючим реагентом, який виводить воду з реакційного середовища. Разом з тим реакційна здатність різних діолів істотно відрізняється: 1,2-діоли зазвичай циклізуються легше, тоді як для довго ланцюгових або менш активних субстратів часто потрібні жорсткіші умови, що підвищує ризик деградації та дезактивації каталізатора.

Подальший розвиток напряму пов'язують із розробленням стійких гетерогенних біфункціональних каталізаторів, які поєднують здатність активації молекули CO_2 та діолу, а також можливі шляхи вилучення води, що є критично важливим для ефективного перебігу процесів у межах одного реактора.

Таблиця 1.3 – Виходи циклічних карбонатів в процесі каталітичної взаємодії діолів із CO₂.

Каталізатор	Дегідратант	P, МПа	T, °C	Y%	Дж
CeO ₂	2-ціанопіридин	5	130-170	67-99	[133]
Zn(OTf) ₂ , phen	CaC ₂	5	180	83-98	[134]
n-Bu ₂ Sn(OMe) ₂	Molecular sieves	5	177	20	[137]
Di(n-butyl)tin(IV) oxide	13X (soda) zeolite	13.8	120	35	[131]
DBU	Немає	10	70	50-86	[136]
Zn(OAc) ₂	MeCN	10	170	11-24	[137]
Cu/La ₂ O ₃	MeCN	4	170	33	[138]
La ₂ O ₂ CO ₃ /ZnO	MeCN	4	170	14	[139]
Ce _{0,98} Zr _{0,02} O ₂	2-ціанопіридин	3	150	36	[140]
La ₂ O ₃	Адипонітрил	4,5	160	10	[141]
Zeolites: Purosiv - 13X(B)	Zeolites: Purosiv - 13X(B)	13	74	32	[142]
Zn-Zeolites	Zn-Zeolites	10	180	6	[143]
Zn–Al–La oxides	MeCN	4	170	13	[144]

Серед гетерогенних каталізаторів особливе місце посідають оксидні системи, зокрема матеріали на основі CeO₂, які поєднують кислотно-основні та редокс-властивості. Наявність Ce⁴⁺ як кислотних центрів Льюїса сприяє активації гідроксильних груп, тоді як кисневі вакансії, пов'язані з наявністю Ce³⁺, полегшують адсорбцію та активацію CO₂ [129, 133]. Така особливість робить CeO₂ ефективним каталізатором для реакцій карбонілювання діолів.

1.5. Одержання циклічних карбаматів із аміноспиртів. (3-4 стор.)

Циклічні карбамати, насамперед 1,3-оксазолідин-2-они, є важливим класом сполук, які широко застосовуються як проміжні продукти у фармацевтичному синтезі [145], виробництві поліуретанів [146], розчинників [147, 148] та функціональних добавок [149]. У зв'язку з цим, розробка та вдосконалення методів їх одержання з доступних аміноспиртів має значний промисловий інтерес. Циклічні карбамати є важливими структурними фрагментами багатьох біоактивних і промислово значущих сполук. Зокрема, 2-оксазолідинони входять до складу хіральних допоміжних речовин фармацевтичних препаратів, таких як лінезолід та тедізолід [150, 151].

Традиційні методи синтезу таких сполук ґрунтуються на використанні токсичних реагентів — фосгену [152, 153], дифосгену [154], трифосгену [155]. Однак ці процеси мають значні недоліки, а саме велику кількість побічних сполук через нейтралізацію отруйних речовин. Відходи виробництва в таких процесах є шкідливими для навколишнього середовища.

З метою усунення недоліків фосгенних технологій були запропоновані нефосгенні маршрути, серед яких особливе місце посідає синтез циклічних карбаматів із аміноспиртів із використанням сечовини як джерела карбонільної групи [156, 157]. У цьому процесі аміноспирти реагують із сечовиною при підвищених температурах з утворенням 2-оксазолідин-2-онів та виділенням аміаку [156]. Даний підхід розглядається як більш безпечний з екологічної та технологічної точок зору, оскільки дозволяє уникнути застосування високотоксичних реагентів. Водночас реалізація цього методу вимагає жорсткіших температурних режимів і ефективного відведення аміаку, що ускладнює апаратне оформлення процесу.

Використання CO_2 як безпечного й дешевого реагенту відкриває перспективи створення більш екологічних і ресурсоефективних методів синтезу [158], оскільки вуглекислий газ є нетоксичним, незаймистим і практично невичерпним джерелом карбонільного фрагмента.

Наразі відомо кілька підходів до синтезу циклічних карбаматів на основі CO_2 : циклоприєднання до азиридинів [159], аміноепоксидів [160], амінооксетанів [161]; переестерифікація амінів із чистими циклічними карбонатами [162], та карбонатами що утворюються *in situ* при реакції епоксидів із CO_2 [163, 164]; а також додавання CO_2 до ненасичених сполук — алкенів [163, 165, 166], алкінів [163], пропаргілових амінів [167] чи пропаргілових спиртів в присутності амінів [168]. Попри значний прогрес, більшість описаних методів мають обмеження: відсутність стереоселективності, токсичність або складність доступу до потрібних структурних варіантів.

Аміноспирти є перспективними прекурсорами для прямого синтезу циклічних карбаматів із використанням CO_2 завдяки їх доступності, нетоксичності та можливості одержання цільових продуктів за одну стадію. Проте практичне використання CO_2 ускладнюється його високою термодинамічною стабільністю та низькою реакційною здатністю, що зумовлює необхідність його активації. Саме тому реакція циклізації за участю вуглекислого газу, як правило, потребує підвищених температур, тиску та застосування каталізаторів [129, 169–171] або інших активуючих компонентів, таких як мезилхлорид [172]. Особливе значення при цьому мають каталізатори, здатні ефективно активувати молекулу CO_2 , зокрема завдяки наявності основних центрів. Незважаючи на значний прогрес у цій галузі, більшість описаних каталітичних систем забезпечує синтез лише простих алкілзаміщених оксазолідинонів, тоді як одержання складніших функціоналізованих циклічних карбаматів залишається складним завданням.

Рисунок 1.5 показує ймовірну схему приєднання молекул вуглекислого газу до аміноспиртів з утворенням циклічного карбонату [171].

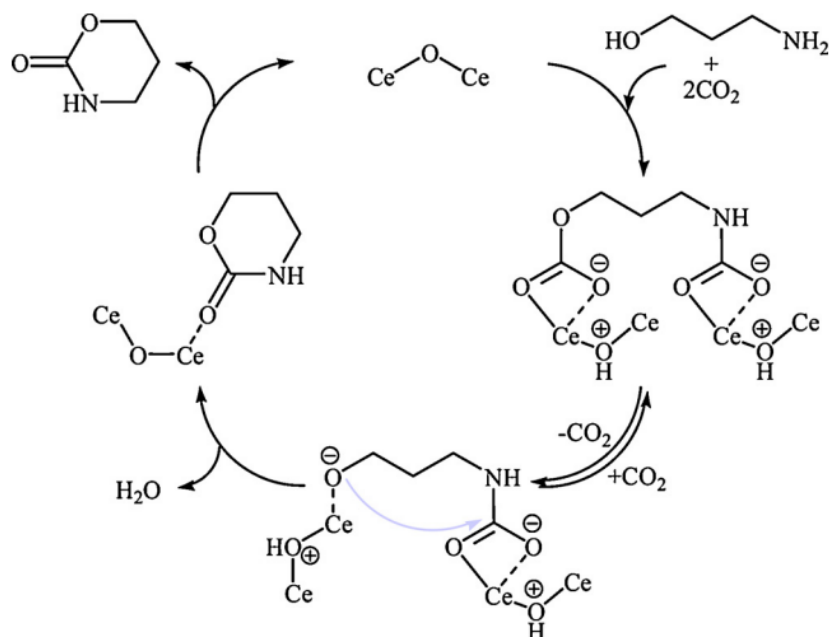


Рисунок 1.5 – Схема утворення циклічного карбамату із аміноспирту [171].

В таблиці 1.4 наведені показники циклоприєднання вуглекислого газу до аміноспиртів. Слід зазначити, що низка фосфорорганічних сполук є ефективними гомогенними каталізаторами цього процесу. Водночас виділення цільового продукту потребує додаткового очищення від залишків фосфорорганічних сполук. Використання гетерогенних каталізаторів дозволяє уникнути цієї проблеми, однак такі каталітичні системи зазвичай потребують жорсткіших умов проведення реакції.

Таблиця 1.4 – Виходи циклічних карбаматів в процесі каталітичного перетворення аміноспиртів в присутності CO₂

Каталізатор	Розчинник	Умови	Вихід, %	Джерело
Ph ₃ P, Et ₃ N	CH ₃ CN	1 атм, 25 °C	51	[173]
nBu ₃ P, Et ₃ N, Fe ₄ S ₄	CH ₃ CN	1 атм, 25 °C	68	[174]
nBu ₃ P, ДБУ, DBAD	CH ₃ CN	1 атм, 25 °C	95	[175]
n-Bu ₃ SnO	NMP	50 атм, 180 °C	94	[176]
[BMIM]Br, K ₂ CO ₃	немає	100 атм, 150 °C	19	[177]
CeO ₂	CH ₃ CN	50 атм, 150 °C	97	[129, 170]
Наночастинки CeO ₂	Етанол	7 атм, 150 °C	50	[169]

Аналізуючи літературні дані можна зробити висновок, що незважаючи на велику кількість підходів в отриманні циклічних карбаматів, оптимальним є їх утворення із аміноспиртів. Оптимальним, з технологічної точки зору, є використання гетерогенних каталізаторів, оскільки в такому випадку полегшується відділення каталізатора від реакційної суміші, порівняно з гомогенними каталізаторами, які неможливо виділити центрифугуванням або фільтрацією. Зважаючи на різну активність NH_2 -групи та OH -групи аміноспирту, можливе більше різноманіття побічних продуктів реакції, наприклад при взаємодії з розчинником [170]. Отже, пошук нових ефективних, селективних і м'яких методів прямого карбонілювання аміноспиртів із CO_2 є актуальним напрямом сучасної хімії. Розвиток вискоєфективних каталізаторів, здатних активувати CO_2 і сприяти утворенню циклічних карбаматів за помірних умов, відкриває нові перспективи для розроблення технологій синтезу сполук із високою доданою вартістю.

1.6. Обґрунтування напрямку досліджень

За результатами аналізу наукової літератури встановлено, що синтез циклічних карбонатів із епоксидів, олефінів діолів та карбаматів із аміноспиртів з використанням вуглекислого газу є перспективним напрямком дослідження.

Розуміння впливу фізико-хімічних та кислотно-основних характеристик ієрархічних цеолітів, мезопористих оксидних матеріалів та композитних матеріалів на їх основі сприятиме розробці ефективних каталізаторів приєднання вуглекислого газу до органічних молекул із утворенням промислово важливих сполук. Зокрема, одним із шляхів підвищення конверсії перетворення епоксидів в циклічні карбонати є збільшення основності каталізаторів шляхом допування матеріалів лужними металами (Na^+ , Cs^+).

Процес утворення циклічних карбонатів із олефінів відбувається за двостадійним процесом, на першій стадії якого відбувається утворення проміжного епоксиду, який на наступній стадії реагує з вуглекислим газом з утворенням циклічного карбонату. Каталіз кожної з цих стадій реакції відбувається на різних

активних центрах, тому розробка біфункціональних каталізаторів здатних каталізувати обидві стадії двустадійного процесу є важливим напрямком дослідження.

Синтез циклічних карбонатів із діолів потребує більших тисків вуглекислого газу та температур. Важливим аспектом проведення реакції циклоприєднання вуглекислого газу до діолів є виведення з реакції конденсаційної води, яка утворюється в процесі синтезу карбонатів, за допомогою вологовіднімаючих реагентів. Наявність води зміщує рівноважну реакцію в сторону утворення вихідних сполук, що негативно впливає на конверсію та вихід циклічного карбонату. Використання в якості вологовіднімаючих реагентів органічних нітрilів, зокрема 2-ціанопірідину, дозволяє суттєво підвищити конверсію діолів в карбонати. Проте складність виділення отриманого продукту з реакційної суміші обумовлює проблематичність використання органічних нітрilів для розробки ефективного процесу отримання карбонатів.

Утворення циклічних карбаматів із використанням CO_2 можна реалізувати різними шляхами, проте оптимальним є використання аміноспиртів як вихідних речовин. Використання гетерогенних каталізаторів є більш привабливим, через легкість подальшого виділення продуктів реакції. Проте це потребує вищих значень тиску та температури, що може призвести до перебігу побічних реакцій.

Таким чином, дисертаційна робота спрямована на синтез матеріалів здатних каталізувати реакції циклоприєднання вуглекислого газу до епоксидів, олефінів та заміщених діолів із утворенням циклічних карбонатів та аміноспиртів із утворенням циклічних карбаматів. Каталізатори планується розробляти на основі ієрархічних цеолітів із основними чи кислотними властивостями, оскільки вони мають розвинену поверхню та оптимальні кислотно-основні характеристики для адсорбції на поверхні молекул вуглекислого газу для подальшої реакції з органічними молекулами. Окремим класом досліджуваних каталізаторів будуть матеріали на основі діоксиду церію, його подвійних оксидів з іншими елементами та нанокіопозитів із пористими носіями.

2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Приготування каталізаторів

2.1.1. Синтез структуро спрямовуючих агентів (темплатів).

У роботі для одержання ієрархічних цеолітів використано модифікований метод синтезу [178], заснований на застосуванні полічетвертинних амонійних поверхнево-активних речовин типу «Gemini» як структуро-спрямовуючих агентів (Рисунок 2.1). Структуроутворюючі агенти ССА1–ССА6 синтезували відповідно до модифікованих літературних методик [178, 179].

Синтез ССА 1. ССА1 одержували за методом наведеним в [180]. У суміш ацетонітрилу та бензолу (1:1), що містила 0,5 моль 1,3-ди-(4-N-метилпіперидино)-пропану, вводили 1 моль октадецилброміду. Синтез проводили при 80 °С протягом двох діб за інтенсивного перемішування. Після завершення реакції осад відділяли фільтруванням, промивали метил-трет-бутиловим етером та висушували на роторному випаровувачі. В результаті було отримано 0,35 моль ССА1, що відповідало 75% виходу.

Синтез ССА2. Синтез ССА2 проводили відповідно до методики із [181]. На першому етапі 3 моль N,N,N',N'-тетраметил-1,6-діаміногексану розчиняли у суміші ацетонітрилу та 1,4-діоксану (1:1), після чого по краплях додавали розчин 1 моль бромгексадекану у 250 мл аналогічної суміші розчинників. Реакцію здійснювали при 80 °С за перемішування протягом 1 доби. Після охолодження реакційної суміші розчинник видаляли, осад відфільтровували, промивали метил-трет-бутиловим етером та висушували. Вихід проміжного продукту C₁₆₋₆ становив близько 0,62 моль (62%). На другому етапі 0,5 моль C₁₆₋₆ та 0,25 моль N,N,N',N'-тетраметил-1,6-діаміногексану розчиняли у суміші ацетонітрил : діоксан (1:1). Реакційну систему кип'ятили за перемішування протягом 24 год, після чого розчинник випаровували. Осад відокремлювали фільтруванням, промивали метил-трет-бутиловим етером та висушували. Одержували 0,2 моль ССА2 з виходом 80%.

Синтез ССА3. Методику синтезу ССА3 наведено у роботах [178, 179]. Для одержання продукту, C₁₆₋₆ (0,5 моль) і 1-бромгексан (0,5 моль) розчиняли у 1,4-діоксані (200 мл). Реакційну суміш кип'ятили за перемішування протягом 24 годин.

Після охолодження проводили концентрування розчину, в результаті чого утворювався білий осад. Осад відокремлювали фільтруванням, промивали метил-трет-бутиловим етером та висушували.

Синтез ССА4. Одержання структуро-спрямовуючого агента ССА4 здійснювали за адаптованою методикою [179], що включала двостадійний синтез. На першій стадії диметиламіногексадециламін (1 моль) розчиняли у суміші ацетонітрилу та 1,4-діоксану (1:1). До отриманого розчину повільно додавали розчин 1,4-ди-(хлорметил)-бензолу (3 моль) у 250 мл тієї ж суміші розчинників. Реакційну систему витримували при 80 °С за постійного перемішування протягом доби. Після охолодження реакційної суміші розчинник частково видаляли на роторному випаровувачі, а утворений осад відділяли фільтруванням, промивали метил-трет-бутиловим етером та сушили. У результаті одержували приблизно 0,7 моль C_{16-Ph} (70%). На другій стадії C_{16-Ph} (0,5 моль) та 1,3-ди-(4-N-метилпіперидино)-пропан (0,25 моль) розчиняли у 1,4-діоксані та проводили реакцію при кипінні розчинника протягом 24 год. Після завершення синтезу твердий продукт відокремлювали фільтруванням, промивали МТБЕ та висушували. Вихід кінцевого продукту становив 0,17 моль (68%).

Синтез ССА5. Синтез структуро-спрямовуючих агентів ССА5 і ССА6 проводили за методиками описаними в [180, 182]. У суміші ацетонітрилу та діоксану (1:1) розчиняли 0,5 моль C_{16-6} та 0,25 моль 1,6-діаміногексану, після чого реакційну суміш витримували при кипінні протягом 24 годин. Після охолодження осад, що утворився, відокремлювали фільтруванням, промивали метил-трет-бутиловим етером та висушували. Вихід продукту становив 0,14 моль (56%).

Синтез ССА6. Синтез структуро-спрямовуючого агента ССА6 включав двостадійний процес. На першій стадії 0,5 моль C_{16-6} розчиняли в ацетонітрилі при нагріванні, після чого отриманий розчин порціями по 5 мл додавали до гарячого розчину 1 моль 1,4-дихлорметилбензолу. Реакційну систему витримували при 60–70 °С за постійного перемішування упродовж 48 год. Після завершення реакції утворений осад відділяли фільтруванням, промивали метил-трет-бутиловим етером та сушили. У результаті одержували близько 0,8 моль проміжного продукту C_{16-6} .

ph. На наступному етапі $C_{16-6-Ph}$ (0,5 моль) та N,N,N',N'-тетраметиламіно-1,6-гексан (0,25 моль) розчиняли у суміші ацетонітрил : діоксан (1:1). Реакцію проводили при кипінні розчинника протягом 24 год. Після охолодження осад відфільтровували, промивали метил-трет-бутиловим етером і висушували.

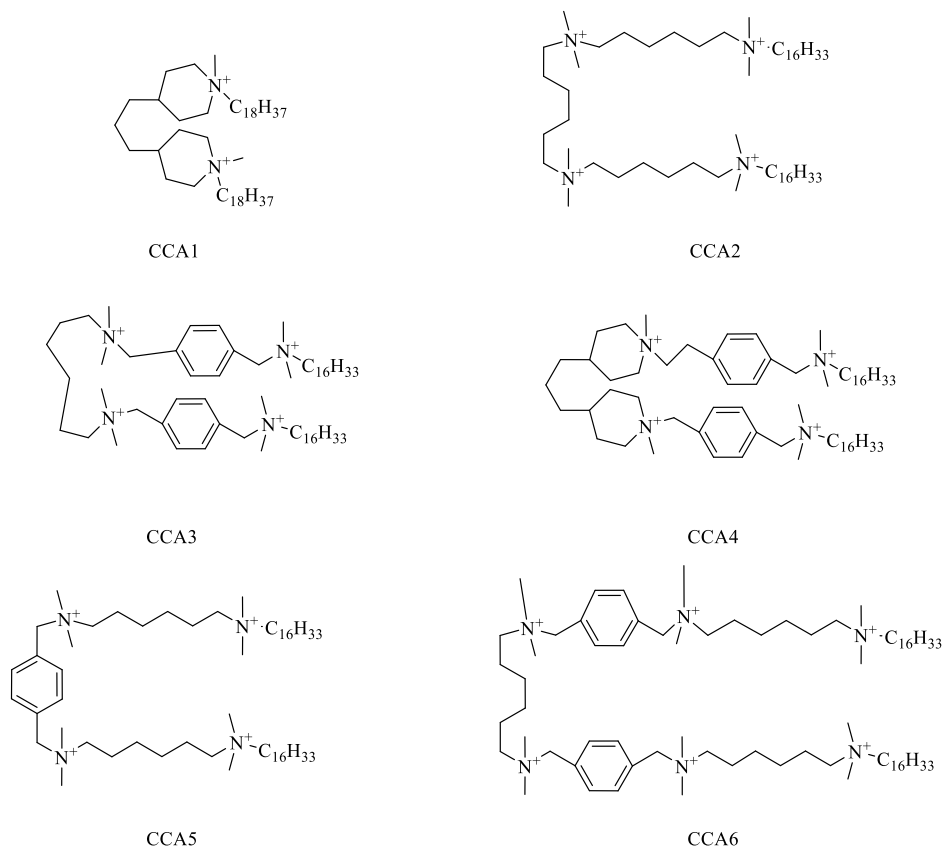


Рисунок 2.1 – Структуро-спрямовуючі агенти типу «Gemini»-ПАР, використані для одержання ієрархічно-пористих цеолітних матеріалів, досліджених у роботі.

2.1.2. Синтез каталізаторів.

Синтез титаносилікатних цеолітів структурного типу MTW. Для приготування реакційної суміші у воді розчиняли необхідні кількості гідроксиду натрію та органічного структуро-спрямовуючого агента. Далі до системи додавали ізопропоксиди цирконію і кремнію. Після гідролізу всіх джерел каркасоутворюючих елементів у суміш вводили додаткову кількість етилового спирту. Типовий склад реакційної суміші відповідав такому мольному співвідношенню компонентів: 23,4-23,76 SiO_2 : 0.24-0.6 TiO_2 : 5.7-5.9 Na_2O : 0.9 CCA6 : 1706 H_2O : 96-192 EtOH. Синтез проводили у герметичних тефлонових

стаканах, поміщених у сталеві автоклави. Гідротермальну обробку здійснювали при 150 °С упродовж 7–26 діб. Для забезпечення однорідності реакційної системи швидкість обертання автоклаву встановлювали на рівні 60 об/хв. Після завершення кристалізації тверду фазу відокремлювали фільтруванням, послідовно промивали дистильованою водою та етиловим спиртом, а потім сушили при 100 °С протягом 1 год. Видалення органічного темплату проводили шляхом прожарювання зразків при 600 °С упродовж 5 год; швидкість нагрівання становила 5 °С/хв.

Ієрархічні алюмосилікатні та боросилікатні цеоліти структурних типів BEA, MOR, MFI і MTW синтезували за процедурою, аналогічною описаній вище. Для введення алюмінію у реакційну систему використовували ізопропоксид алюмінію або сульфат алюмінію, тоді як джерелом бору була борна кислота. Типовий склад реакційних сумішей відповідав таким мольним співвідношенням компонентів: 24 SiO₂ : 1.8 Al₂O₃ : 5.63 Na₂O : 0.9 SDA2 : 1706 H₂O : 192 EtOH (MOR-nr); 24 SiO₂ : 1.2 Al₂O₃ : 5.43 Na₂O : 0.9 SDA3 : 1706 H₂O : 192 EtOH (BEA-np). Для вилучення органічного темплату цеолітні зразки піддавали термічній обробці при 600 °С упродовж 5 год. Швидкість підвищення температури становила 5 °С/хв. Таку обробку проводили перед синтезом композитних матеріалів з основними оксидами.

Синтез Al-BEAnp та AlTi-BEAnp. Ієрархічні цеоліти типу AlTi-BEA синтезували за методиками описаними в роботах [183, 184]. Для приготування реакційної системи у водний розчин, що містив гідроксид натрію та ССА3, вводили ізопропоксид титану, після чого суміш перемішували протягом 30 хв. Надалі через кожні 30 хв до реакційної суміші послідовно додавали ізопропоксид алюмінію, тетраетилортосилікат і етиловий спирт. Мольне співвідношення компонентів реакційної суміші змінювали у діапазоні: 24SiO₂: (0,3 – 1,5) TiO₂: 1,1 Al₂O₃: 5,63 Na₂O: 0,9 ССА: 1706 H₂O: 192 EtOH. Стадію старіння проводили при температурі 65 °С за перемішування упродовж 16–18 год. Далі реакційні суміші піддавали гідротермальній обробці при 150 °С протягом 12 діб у автоклавах з перемішуванням. Після завершення кристалізації утворений осад фільтрували, промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН та етанолом, після

чого сушили при 100 °C протягом ночі. Алюмосилікатні цеоліти одержували за аналогічною схемою синтезу, виключаючи із реакційної суміші джерело титану.

Синтез Ti-MFI. Синтез цеолітних матеріалів проводили відповідно до методики, наведеної в [185]. Для приготування реакційної системи до водного розчину, що містив ССА, додавали тетраетилортосилікат і перемішували суміш протягом 20 хв. Після охолодження реакційної системи до 6–8 °C вводили розраховану кількість бутоксиду титану. Отриманий реакційний гель витримували у відкритій посудині при 60 °C за постійного перемішування протягом 3 год, забезпечуючи повне видалення етанолу, який утворювався при гідролізі ТЕОС. Склад реакційних сумішей змінювали у межах: 24SiO_2 : (0,24 – 0,48) TiO_2 : 1,8 - 2,3 ССА: 1706 H_2O . Гідротермальну кристалізацію проводили при температурі 150 °C упродовж 16–18 діб за перемішування. Після завершення синтезу цеолітний порошок відділяли фільтруванням, промивали дистильованою водою та етанолом і сушили при 100 °C протягом 1 год. Для видалення органічного темплату зразки нагрівали до 550 °C зі швидкістю 5 °C/хв та витримували при цій температурі упродовж 5 год.

Синтез Ti-BEA. Для одержання мезопористих аналогів цеолітів Ti-BEA використовували підхід, описаний у роботах [186, 187]. У поліпропіленовій пляшці змішували 28,1 мл гідроксидної форми ССА2 та 2,63 мл тетраетилортосилікату, після чого суміш перемішували при кімнатній температурі протягом 10 хв. Далі реакційну систему охолоджували до 6–8 °C та при постійному перемішуванні по краплях вводили 0,046–0,128 мл бутоксиду титану. Після 60 хв інтенсивного перемішування до суміші додавали 0,160 мл фтороводневої кислоти. Отриману реакційну систему витримували при 60 °C упродовж 24 год за інтенсивного перемішування, після чого сушили при тій же температурі протягом доби у відкритій поліпропіленовій пляшці. До висушеного порошку додавали 30 мг Ti-BEA та 0,3 мл води. Гідротермальний синтез проводили у сталевому автоклаві з тефлоновим покриттям об'ємом 10 мл при 150 °C протягом 7 діб. Перемішування здійснювали зі швидкістю 60 об/хв. Після завершення кристалізації порошок відокремлювали центрифугуванням, промивали дистильованою водою та

висушували при 100 °С. Для вилучення органічного темплату зразки прожарювали при 550 °С протягом 6 год при швидкості нагрівання 5 °С/хв.

Синтез цеолітних матеріалів проводили з використанням адаптованих методик [188, 189]. У поліпропіленовій пляшці змішували тетраетиламоній гідроксид і тетраетилортосилікат, після чого реакційну систему охолоджували до 6–8 °С. Далі при постійному перемішуванні по краплях додавали бутоксид титану та витримували суміш упродовж 15 хв. Перемішування продовжували до випаровування етанолу, після чого до реакційної системи вводили HF. На наступному етапі до реакційної суміші додавали цеоліт Ti-BEA та переносили її у сталевий автоклав з тефлоновим покриттям. Гідротермальну кристалізацію здійснювали при 150 °С протягом 7 діб за перемішування. Після завершення синтезу цеолітний порошок відокремлювали фільтруванням, промивали дистильованою водою й етанолом та сушили при 100 °С. Для видалення органічного темплату зразки прожарювали при 550 °С упродовж 6 год при швидкості нагрівання 5 °С/хв.

Модифікування ієрархічних цеолітів катіонами цезію. Для забезпечення ефективного введення Cs^+ у цеолітну структуру попередньо проводили переведення зразків у Na^+ -форму, що забезпечувало нейтралізацію кислотних центрів Бренстеда. Для цього 0,3 г цеолітного матеріалу змішували з 30 мл 1 М розчину карбонату натрію та витримували при 40 °С за постійного перемішування протягом 24 год. Після завершення іонного обміну тверду фазу відділяли фільтруванням, промивали дистильованою водою (1 л), висушували при 100 °С та піддавали прожарюванню при 450 °С. Подальший обмін катіонів Na^+ на Cs^+ здійснювали аналогічним способом. Цеолітний порошок масою 0,3 г обробляли 30 мл розчину, що містив 0,6–0,7 г карбонату цезію, та перемішували суспензію при 40 °С упродовж 16–18 год. Після цього осад фільтрували, промивали дистильованою водою, сушили при 100 °С та прожарювали при 450 °С.

Синтез змішаних оксидів магнію та церію та їх композитів з ієрархічними цеолітами та мезопористими молекулярними ситами. Змішані оксиди на основі магнію та церію синтезували за адаптованою методикою [190].

Для цього у воді розчиняли нітрат магнію та церійамоній нітрат. При одержанні композитів ZnO/CeO_2 додатково використовували гексагідрат нітрату цинку. Формування змішаних гідроксидів металів на поверхні цеолітів здійснювали після додавання суміші аміноетанолу та гліцерину. На наступному етапі до реакційної системи вводили 0,3–0,4 г цеолітного порошку та проводили осадження металовмісної фази з використанням аміноетанолу при перемішуванні упродовж 1 год. Після завершення синтезу порошок відділяли фільтруванням, промивали водою та піддавали термічній обробці при 500 °C протягом 2 год.

Синтез нанорозмірних CeO_2 . Наважку $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ масою 3,19 г на керамічному тиглі поміщали в муфельну піч та нагрівали до відповідної температури протягом 2-х годин. Після цього наважку отриманого зразка охолоджували до кімнатної температури та використовували в дослідженнях. Температури при яких витримували зразок протягом 2 годин 200 °C - 900 °C.

Для одержання нанокompозитів CeO_2 із різними носіями (цеолітами та мехопористими молекулярними ситами) останні просочували насиченим розчином церійамоній нітрату, висушували при температурі 100 °C і прожарюванням при температурах 200 °C – 900 °C протягом 2 годин. Зразки цеолітів одержували за методикою для Al/B-BEA, описаною в розділі 2.2, а мезопористі молекулярні сита SBA-15 та MCM-41 за методиками, описаними детально в роботах [191, 192].

2.2. Методи визначення фізико-хімічних характеристик каталізаторів

Рентгенофазовий аналіз (РФА). Рентгенофазовий аналіз синтезованих цеолітних матеріалів проводили на дифрактометрі «D8 ADVANCE» фірми Bruker AXS із застосуванням CuK_α -випромінювання ($\lambda = 1,54184$ нм). Дифрактограми реєстрували в інтервалі кутів 2θ від 3 до 45° з кроком сканування $0,05^\circ$ та тривалістю накопичення сигналу $0,5\text{--}3,0$ с для кожної точки. Координати дифракційних максимумів визначали з точністю $2\theta = 0,05^\circ$, враховуючи похибку юстування приладу.

Метод електронної мікроскопії. Морфологію одержаних зразків вивчали з використанням скануючих електронних мікроскопів Carl Zeiss NVision 40 та MIRA3 (TESCAN, USA). Зйомку здійснювали без попереднього напилення провідних матеріалів на поверхню зразка.

Адсорбційний метод. Характеристики пористої системи одержаних цеолітних та оксидних матеріалів вивчали методом адсорбції азоту при 77 К на аналізаторі пористих матеріалів «Sorptomatic-1990». Ізотерми адсорбції представляли як залежність об'єму адсорбованого азоту (V_{ads}) від відносного тиску парів адсорбату (p/p_s).

Обробку ізотерм цеолітів проводили з використанням двочленного рівняння Дубініна–Радушкевича в межах теорії об'ємного заповнення мікропор. Розподіл мікропор за радіусом визначали методом Saito–Foley [193]. Для розрахунку величини зовнішньої поверхні застосовували методи t -plot [194] та α_s . Питому поверхню зразків визначали за рівнянням Брунауера–Еммета–Теллера (БЕТ [195], а розподіл мезопор за розмірами – Барнетта–Джонейра–Халенди (ВН) [196].

Метод УФ-спектроскопії. Спектри дифузного відбиття в ультрафіолетовій і видимій областях реєстрували за допомогою спектрометра «Specord M40» у діапазоні довжин хвиль $200\text{--}900$ нм. Перерахунок вихідних спектрів у спектри поглинання здійснювали з використанням функції Кубелки–Мунка [197].

Метод адсорбції спектральних зондів з ІЧ-спектроскопічним контролем. Дослідження кислотних властивостей одержаних цеолітних матеріалів проводили

методом адсорбції молекул-зондів з ІЧ-спектроскопічним контролем. Як спектральні зонди використовували піридин та дейтерохлороформ. Адсорбцію піридину застосовували для визначення концентрації та сили кислотних центрів Бренстеда і Льюїса, а дейтерохлороформу — для оцінки концентрації основних центрів. ІЧ-спектри реєстрували на Фур'є ІЧ-спектрометрі «Spectrum One» (PerkinElmer) у діапазоні 1250–4000 cm^{-1} .

Для ІЧ-спектроскопічного аналізу з досліджуваних матеріалів без застосування зв'язуючих компонентів пресували таблетки масою 1–9 мг та площею 0,000064 m^2 . Підготовлені таблетки поміщали у спеціальний тримач для чотирьох зразків, який далі встановлювали у спектральну кювету. Активацію зразків проводили у вакуумі при 430–450 $^{\circ}\text{C}$ протягом 1 год, після чого реєстрували ІЧ-спектри дегазованих матеріалів. Адсорбцію спектрального зонду здійснювали при температурі 423 К упродовж 30 хв. Для оцінки сили кислотних центрів проводили десорбцію адсорбованого зонду при 373 К протягом 30 хв та повторно записували ІЧ-спектри. Обробку спектрів виконували у програмі Spectrum v.5.3 шляхом перетворення спектрів пропускання у спектри поглинання. Розрахунок концентрації кислотних центрів за даними адсорбції піридину здійснювали згідно з методикою [198]. Загальна формула для визначення концентрації кислотних центрів:

$$C_{\text{ЛКЦ}} = \frac{I_{1452} \cdot 0,0064}{\varepsilon_{\text{Л.К.Ц}} \cdot m} \qquad C_{\text{БКЦ}} = \frac{I_{1548} \cdot 0,0064}{\varepsilon_{\text{Б.К.Ц}} \cdot m}$$

де $C_{\text{ЛКЦ}}$, $C_{\text{БКЦ}}$ – концентрації кислотних центрів Бренстеда та Льюїса, мкмоль/г ; 0,0064 – площа таблетки зразку, см^2 ; I_{1548} , I_{1451} – інтегральна інтенсивність смуг поглинання 1531 та 1548 cm^{-1} (кислотні центри Бренстеда) та 1446 – 1472 cm^{-1} (кислотні центри Льюїса), $\varepsilon_{\text{БКЦ}}$, $\varepsilon_{\text{ЛКЦ}}$ – коефіцієнт екстинції с.п. при 1531 та 1548 cm^{-1} та 1446 – 1472 cm^{-1} , який приймали рівним для с.п. у діапазоні 1447 — 1470 cm^{-1} , $\varepsilon = 2,22 \text{ г/см}^2$, та 1548 cm^{-1} , $\varepsilon = 1,67 \text{ г/см}^2$ [198].

Адсорбцію бензолу та дейтерохлороформу проводили при кімнатній температурі шляхом контакту активованих зразків із парами відповідних речовин до досягнення адсорбційної рівноваги. Після адсорбції надлишок фізично

адсорбованих молекул видаляли у вакуумі при кімнатній температурі, після чого реєстрували ІЧ-спектри адсорбованих комплексів. Обробку спектрів виконували у програмі Spectrum v.5.3 шляхом перетворення спектрів пропускання у спектри поглинання.

Термопрограмована десорбція вуглекислого газу. Дослідження основних властивостей поверхні каталізаторів проводили методом термопрограмованої десорбції вуглекислого газу за умов неперервного нагрівання. Перед початком експерименту зразки попередньо активували у вакуумі при 450 °С. Адсорбцію CO₂ здійснювали при кімнатній температурі до повного насичення поверхні, а надлишок фізично адсорбованого газу видаляли вакуумуванням. Зміну маси зразків контролювали за допомогою термогравіметричної установки з терезами Мак-Бена. Нагрівання проводили зі швидкістю 5 °С/хв у режимі ступінчастого підвищення температури з подальшим вакуумуванням та витримкою до стабілізації маси протягом 10–15 хв. Сумарну кількість основних центрів оцінювали за об'ємом CO₂, адсорбованого поверхнею зразка при 50 °С. Температурні діапазони десорбції адсорбату з центрів різної сили встановлювали за характером температурних залежностей адсорбції, зокрема за наявністю точок перегину на кривих.

2.3 Методики дослідження каталітичних властивостей зразків у процесах одержання циклічних карбонатів та карбаматів

Дослідження каталітичних властивостей одержаних каталізаторів проводили в автоклавах високого тиску РВД-2-150 та РВД-2-250 (Riva Stal) з тефлоновими стаканами під тиском CO₂. Перед каталітичними експериментами зразки піддавали активації при 150 °С упродовж 18 год.

Проведення каталітичних досліджень в реакції одержання циклічного карбонату із епоксиду стирену. Як правило, для проведення каталітичного експерименту 0,286 г епоксиду стирену розчиняли у 5 мл диметилформаміду. Як внутрішній стандарт використовували 1,3,5-триметилбензол (0,1 мл). До підготовленої реакційної суміші додавали 100 мг попередньо активованого каталізатора та переносили її у тефлоновий стакан автоклава високого тиску. Після герметизації реактор продували аргонem і створювали початковий тиск CO₂ 20 атм.

Нагрівання до 100 °C проводили протягом 1 год, при цьому тиск у системі підвищувався до приблизно 30 атм. Реакційну суміш витримували при цій температурі за перемішування упродовж 22 год. Після завершення реакції автоклав охолоджували та стравлювали тиск до атмосферного. Для аналізу продуктів реакції відбирали 1 мл реакційної суміші та відокремлювали каталізатор центрифугуванням. Аліквоту об'ємом 0,2 мл доводили метанолом до 1 мл та аналізували методом газової хроматографії–мас-спектрометрії на приладі GC7820A компанії Agilent Technologies.

Проведення каталітичних досліджень в реакції одержання циклічного карбонату із епоксиду стирену в проточному реакторі. Для дослідження каталітичних процесів у проточному режимі було змонтовано лабораторну установку, яка включала автоклав-акумулятор місткістю до 80 мл реакційної суміші та сталевий реактор. Установка також містила балон з CO₂, редуктор для регулювання тиску, магнітну мішалку з підігрівом, термокожух для автоклава, трубчасту керамічно-сталеву піч з вольфрамовою спіраллю та голчасті клапани Swagelok. Тиск CO₂ у системі підтримували в межах 5–25 атм за допомогою редуктора та балона високого тиску. Для контролю тиску в реакторі та автоклаві використовували манометр. Нагрівання реакційної суміші здійснювали в автоклаві за допомогою магнітної мішалки з тепловим кожухом. Реактор розміщували у трубчастій печі, температуру якої регулювали зміною напруги електричним трансформатором. Контроль температури проводили цифровим термометром. Подачу реакційної суміші з автоклава забезпечували через тefлонову трубку, розташовану біля дна автоклава. Перед подачею у реактор реакційну суміш насичували CO₂. Переміщення суміші через реактор відбувалося під тиском CO₂ до 25 атм. Швидкість потоку та тиск регулювали голчастими кранами на вході до реактора. Після проходження реактора реакційну суміш охолоджували та збирали у пробірки Флоринського.

Проведення каталітичних досліджень в реакції одержання циклічного карбонату із стирену. У реактор завантажували 5 мл ацетонітрилу, 0,1 мл 1,3,5-триметилбензену (внутрішній стандарт), 50 мг каталізатора, 70 мг

тетрабутиламоній йодиду (ТБАЙ), 0,43 мл стирену та 0,67 мл 70% водного розчину ТБГП. Після герметизації автоклав продували аргоном та створювали початковий тиск CO_2 20 атм. Реакційну систему нагрівали до 100 °С протягом 1 год, при цьому тиск у реакторі зростав до 30 атм. Суміш витримували при перемішуванні при 100 °С протягом 22 год. Після завершення реакції автоклав охолоджували та знижували тиск до атмосферного. Для хроматографічного аналізу відбирали 1 мл реакційної суміші, каталізатор відділяли центрифугуванням. Аліквоту об'ємом 0,2 мл розбавляли метанолом до 1 мл та аналізували методом GC-MS на приладі GC7820A (Agilent Technologies).

Проведення каталітичних досліджень в реакції одержання циклічного карбонату (4-феніл-1,3-діоксолан-2-ону) із діолу 1-фенілетан-1,2-діолу. До автоклава вносили 0,3 г 1-фенілетан-1,2-діолу, 10 мл ацетонітрилу, 40 мг каталізатора (за необхідності), 1,42 г ДПЕА (1,91 мл, 5 екв.) та 1,15 г ТФОА (0,77 мл, 2,5 екв.). Після герметизації реактора створювали початковий тиск CO_2 20 атм. Реакцію проводили при 100 °С упродовж 22 год; у процесі нагрівання тиск у системі зростав до 30 атм. Після завершення експерименту автоклав охолоджували до кімнатної температури. Каталізатор відокремлювали фільтруванням, а фільтрат упарювали під вакуумом при кімнатній температурі. Отриманий залишок досліджували методами ЯМР-спектроскопії та газової хроматографії. Для очищення реакційної суміші неочищений продукт розчиняли у 20 мл МТБЕ та промивали 20 мл води з метою видалення солей трифтороцтової кислоти. Після упарювання органічної фази отриманий продукт додатково аналізували методами ЯМР та ГХ-МС.

Проведення каталітичних досліджень в реакції одержання циклічного карбамату із аміноспиртів. Каталітичні властивості активованих CeO_2 -вмісних каталізаторів досліджували у реакціях одержання циклічних карбаматів з аміноспиртів під надлишковим тиском CO_2 . Як модельні субстрати використовували 2-етаноламін, 2-аміно-2-фенілетан-1-ол та 2-аміно-1-фенілетан-1-ол. Реакції проводили у метанолі, етанолі, ізопропанолі та ацетонітрилі. У реактор завантажували 1 еквівалент аміноспирту, 0,1 еквівалента каталізатора та 100

еквівалентів розчинника. Після герметизації автоклав продували аргонem та здійснювали напуск CO₂ до початкового тиску 50 атм. Реакційну суміш нагрівали до 150 °C протягом 1 год; при цьому тиск у системі підвищувався до 100 атм. Реакцію проводили за перемішування протягом 15 год. Після завершення експерименту автоклав охолоджували та стравлювали тиск до атмосферного. Аналіз реакційної суміші здійснювали методами ЯМР-спектроскопії та газової хроматографії.

Аналіз продуктів реакцій утворення циклічних карбонатів та карбаматів за допомогою газової хроматографії. Для ГХ-МС аналізу 0,2 мл фільтрату реакційної суміші після відокремлення каталізатора, доводили метанолом до об'єму 1 мл. Дослідження проводили на газовому хроматографі з мас-спектрометричним детектором Agilent 5975C VL MSD (Agilent Technologies), оснащеному капілярною колонкою HP-5MS (30 м × 0,25 мм; товщина плівки 0,25 мкм). Нерухома фаза колонки являла собою неполярний 5% фенілметилполісилоксан. Газом-носієм слугував гелій зі швидкістю потоку 1,0 мл/хв. Робочий тиск підтримували на рівні 0,98 атм. Мас-спектри реєстрували в інтервалі m/z 33–550.

Конверсію перетворення вихідних компонентів в реакціях циклоприєднання вуглекислого газу розраховували за формулою:

$$X_i = \left(1 - \frac{A_i}{A_{i\text{ standart}}} * \frac{A_{0\text{ standart}}}{A_0}\right) * 100$$

X_i – конверсія вихідного компоненту, A_i – площа піку вихідного компоненту після реакції циклоприєднання вуглекислого газу, $A_{i\text{ standart}}$ – площа піку стандарту (1,3,5-триметилбензолу) після реакції, $A_{0\text{ standart}}$ – площа піку стандарту (1,3,5-триметилбензолу) до реакції, A_0 – площа піку вихідного компоненту до реакції.

Селективність за циклічним карбонатом або карбаматом оцінювали за формулою.

$$S_i = \frac{A_{carb}}{A_{carb} + \sum A_{by-products}} * 100$$

S_i – селективність реакції за циклічним карбонатом або карбаматом, A_{carb} – площа піку циклічногочного карбонату або карбамату, $\sum A_{by-products}$ = сума площ піків побічних продуктів реакції.

Вихід продукту реакції розраховували за формулою

$$Y_i = \frac{X_i * S_i}{100}$$

Y_i – вихід продукту реакції.

Аналіз продуктів реакцій утворення циклічних карбонатів та карбаматів за допомогою ЯМР – спектроскопії. Для ЯМР-досліджень використовували аліквоту фільтрату реакційної суміші після відокремлення каталізатора об'ємом 0,5 мл. Розчинник видаляли у вакуумі, а отриманий залишок розчиняли у дейтерованому розчиннику. Реєстрацію ^1H ЯМР-спектрів проводили на спектрометрі Varian VXR-400 з робочою частотою 400 МГц у CDCl_3 або DMSO-d_6 . Як внутрішній стандарт використовували тетраметилсилан.

3 СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦЕОЛІТІВ ТА ЇХ НАНОКОМПОЗИТІВ ІЗ ОКСИДАМИ МЕТАЛІВ

У розділі наведено результати дослідження структури та фізико-хімічних властивостей синтезованих цеолітів і наноккомпозитів на їх основі, модифікованих оксидами металів. Фазовий склад та кристалічність матеріалів визначали методом РФА, морфологію поверхні — методом СЕМ, текстурні характеристики — за даними низькотемпературної адсорбції азоту, а особливості координаційного оточення та дефектність зразків — за допомогою УФ-видимої спектроскопії (дифузного відбиття)

3.1. Структура та хімічний склад цеолітів, мезопористих молекулярних сит та їх композитів із оксидами металів

3.1.1. Ієрархічні титаносилікатні цеоліти структурного типу MTW

Типові дифрактограми ієрархічних цеолітів структурного типу MTW приведені на рисунку 3.1. Цеолітні зразки характеризуються досить високим ступенем кристалічності та наявністю рефлексів при $2\theta = 7,62^\circ$ [002], $8,90^\circ$ [202], $21,0^\circ$ [310] та $23,0^\circ$ [006].

Із «безфторидних» оловосилікатних РС відбувається кристалізація цеолітів структурного типу MTW, що характеризуються низькими значеннями питомих загальної та зовнішньої поверхні, що не перевищують $60 \text{ м}^2/\text{г}$. Окрім того, зазначені зразки характеризуються й низькими величинами об'єму мікропор (до $0,02 \text{ см}^3/\text{г}$). Вказані значення є суттєво нижчими навіть в порівнянні з $V_{\text{мікро}}$ ієрарархічних цеолітів структурного типу MTW, описаних у літературі [199]. Слід відзначити, що для мікропористого цеоліту MTW об'єм мікропор повинен варіюватися в межах $0,1 - 0,14 \text{ см}^3/\text{г}$. Низькі значення питомої та зовнішньої поверхні для цеолітів MTW, синтезованих у безфторидних реакційних сумішах, можуть бути зумовлені особливостями їх кристалізації, що призводять до формування щільніших агрегатів кристалітів із менш розвиненою міжкристалічною пористістю. Термічне видалення структуроутворювального агента може додатково сприяти ущільненню таких агрегатів. Варіювання ряду параметрів, зокрема, концентрації ССА чи іонів натрію

в РС, дозволяє одержати кристалічні цеоліти структурного типу MTW з високою питомою поверхнею $S_{\text{ВЕТ}}$, однак значення зовнішньої питомої поверхні S_{ext} залишаються невисокими. В останньому випадку ССА, вірогідно, вносить менший вклад в структуроутворення в порівнянні з іонами Na^+ , які також присутні в РС [200]. Для таких матеріалів характерне утворення кристалітів, агломерованих в неоднорідні за формою частинки, розмірами до декількох мікрометрів.

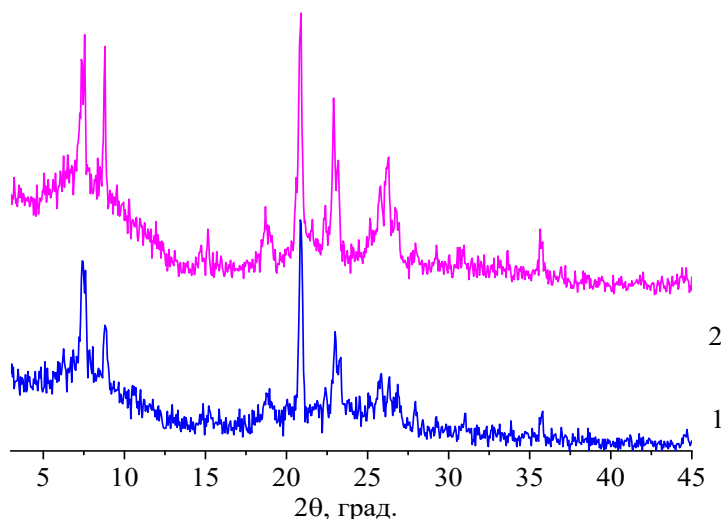


Рисунок 3.1 – Типові дифрактограми титаносилікатних цеолітів структурного типу MTW.

3.1.2 Ієрархічні титаносилікатні цеоліти структурних типів Ti-BEA

Ti-BEA були синтезовані з використанням ССА3 у висококонцентрованих реакційних сумішах. В роботі були одержані цеолітні матеріали зі відношеннями Si/Ti в РС від 150 до 33. Зразок Ti-BEA-3а отримано при Si/Ti =75 без додавання затравки цеоліту Ti-BEA. Дифрактограми (Рисунок 3.2) зразків Ti-BEA мають набір дифракційних рефлексів, які чітко демонструють утворення цеолітів зі структурою BEA.

Для масивного Ti-BEA в дифрактограмах спостерігалися піки при $2\theta = 7,5^\circ$, $16,8^\circ$, $21,3^\circ$, $22,5^\circ$, $25,4^\circ$, $27,1^\circ$, $29,0^\circ$, $29,6^\circ$ [201], тоді як для ієрархічного Ti-BEA лише піки при $2\theta = 7,5^\circ$, $21,3^\circ$ і $22,5^\circ$. Це можна пояснити значним зменшенням розміру частинок до манометрового діапазону [179, 186].

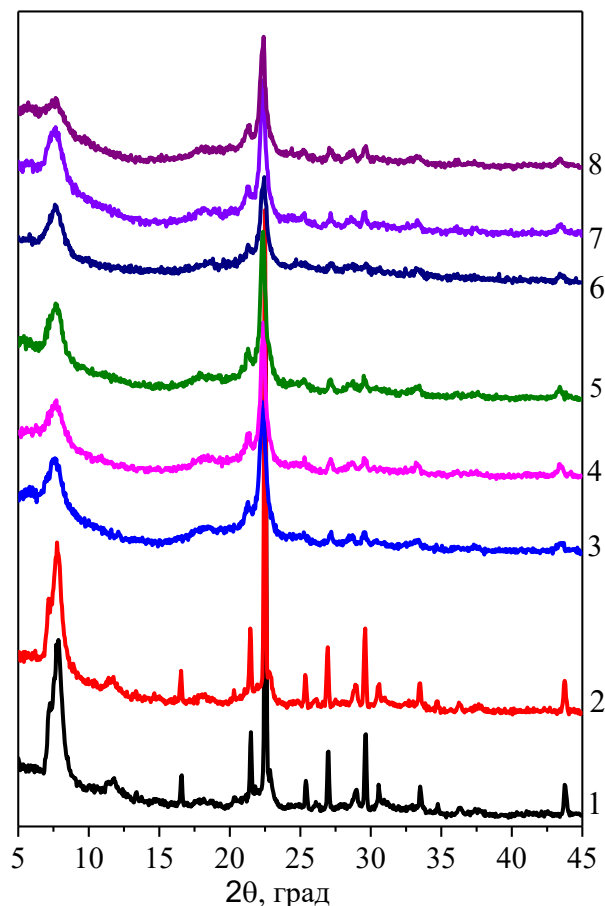


Рисунок 3.2 – Дифрактограми ієрархічних цеолітів Ti-BEA. 1 – Ti-BEA_1, 2 – Ti-BEA_2, 3 – Ti-BEA_np_1, 4 – Ti-BEA_np_2, 5 – Ti-BEA_np_3, 6 – Ti-BEA_np_3a, 7 – Ti-BEA_np_4, 8 – Ti-BEA_np_5.

3.1.3 Ієрархічні титаносилікатні цеоліти структурного типу Ti-MFI

Для всіх цеолітних зразків в дифрактограмах спостерігаються рефлекси при $2\theta = 7,8; 8,7^\circ; 23,1^\circ; 23,8^\circ; 29,9^\circ$, що відповідають структурі MFI (Рисунок 3.3). Частина рефлексів, що відповідають площинам $[0k0]$ для цеолітів серії Ti-MFI_100 – Ti-MFI_50 відсутня, що може бути обумовлено про утворення тонких наночастин, аналогічно до описаних раніше [178, 185, 202]. Зразок Ti-MFI_50_am характеризувався значно нижчим ступенем кристалічності в порівнянні з іншими зразками. Для серії зразків Ti-MFI_100 – Ti-MFI_50 зі збільшенням вмісту титану в синтезованих зразках зростає ступінь кристалічності зразка, зокрема, для Ti-MFI_50 проявлявся рефлекс $2\theta = 24,2^\circ$ та ряд інших менш виражених рефлексів, що характерні для мікропористого аналога TS-1 з великим

розміром кристалів. В дифрактограмах всіх зразків, що були досліджені в роботі, не було виявлено домішкових кристалічних фаз інших цеолітів, як і кристалічних фаз, що відповідали б діоксиду титану.

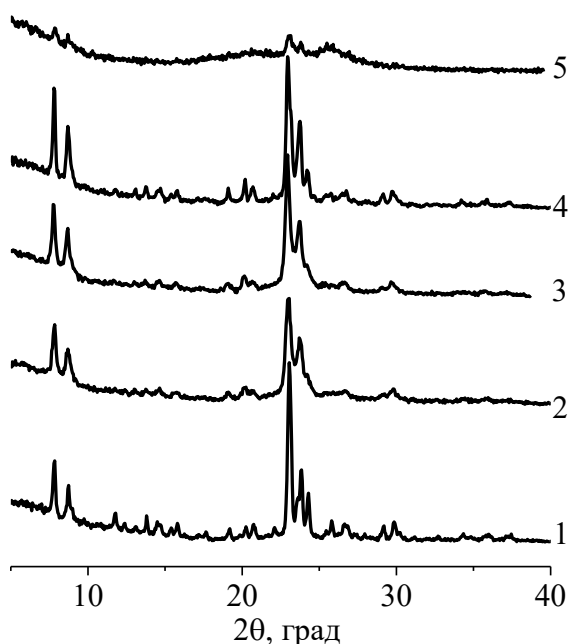


Рисунок 3.3 – Дифрактограми ієрархічних цеолітів структурного типу MFI. 1 - TS-
1, 2 - Ti-MFI_100, 3 - Ti-MFI_50, 4 - Ti-MFI_50, 5 - Ti-MFI_50_am (аморфний
зразок)

3.1.4. Cs-форми алюмотитаносилікатних цеолітів структурного типу BEA

На рисунку 3.4 наведено дифрактограми синтезованих ієрархічних цеолітів AlTi-BEA. Всі цеолітні зразки характеризувались наявністю інтенсивних рефлексів при $2\theta = 7,5$ та $22,5^\circ$, що підтверджувало утворення цеолітів структурного типу BEA. Вказані рефлекси на дифрактограмах були суттєво уширеними в порівнянні з такими для неієрархічних аналогів, що могло свідчити про утворення частинок значно меншого розміру [179]. Наявності рефлексів, що відповідають іншим цеолітним та нецеолітним (тридиміт, кристобаліт, оксид титану тощо)

кристалічним фазам, не спостерігали. При пост-синтетичному іонному обміні на катіони Na^+ та Cs^+ структура цеолітного матеріалу зберігалась, хоча мало місце зменшення інтенсивності рефлексів.

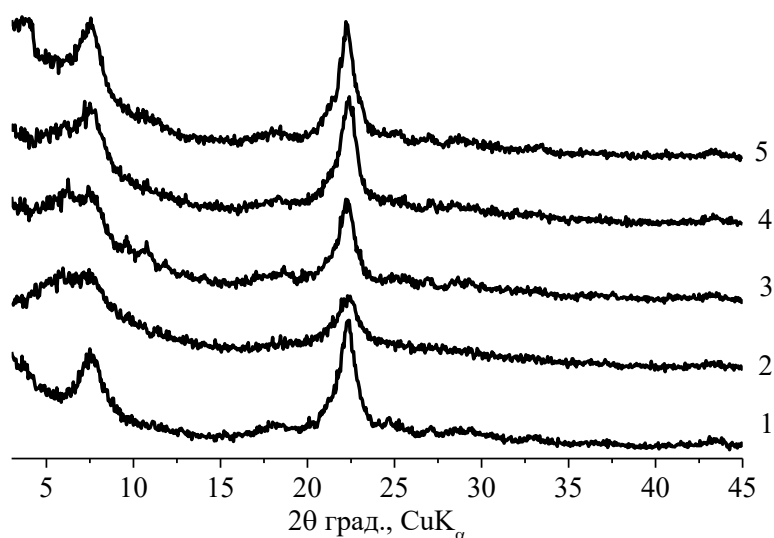


Рисунок 3.4 – Дифрактограми для ієрархічних цеолітів CsAlTi-BEA_пр. 1 – CsAlTi-BEA-80/22, 2 – CsAlTi-BEA-40/22, 3 – CsAlTi-BEA-26/22, 4 – CsAlTi-BEA-20/22, 5 – CsAlTi-BEA-16/22.

3.1.5. Змішані Mg-Ce оксидні системи та їх наноккомпозити

Змішані оксиди MgO-CeO_2 та їх композити на основі ієрархічних цеолітів та молекулярних мезопористих сит мають невисоку кристалічність. Зокрема на дифрактограмах композитів оксидів магнію та церію з ієрархічними цеолітами Al-BEA_пр., що наведені на рисунку 3.5, можна спостерігати суттєве зменшення кристалічності. Як можна побачити з рисунку для композитів CsAl-BEA_пр характерна відсутність рефлексів, які б відповідали цеолітам структурного типу BEA. Останнє може свідчити або про суттєве зменшення розміру кристалів у синтезованих матеріалах, або часткове руйнування структури цеоліту. Зразок $\text{MgO-CeO}_2(1:1)/\text{NaAl-BEA}_\text{пр}$ характеризується значно вищим в порівнянні з іншими ступенем кристалічності.

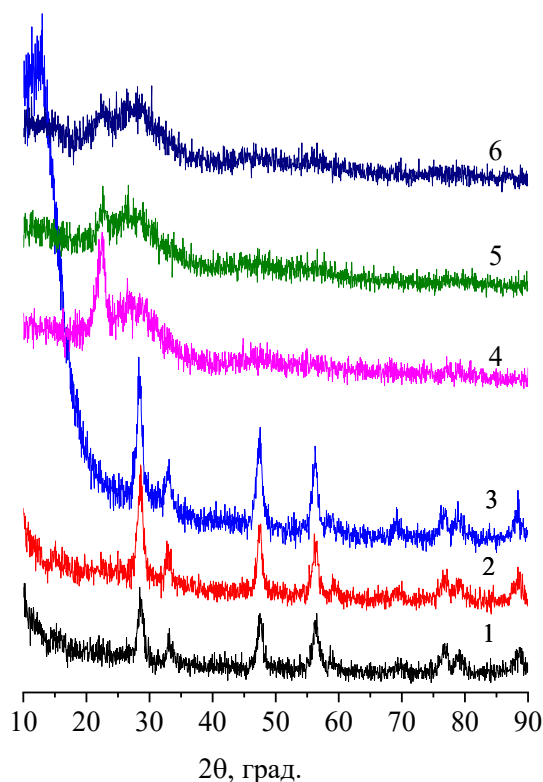


Рисунок 3.5 – Дифрактограми для композитів MgO-CeO_2 . 1 - MgO-CeO_2 (2:1), 2 - MgO-CeO_2 (1:1), 3 - MgO-CeO_2 (1:2), 4 - MgO-CeO_2 (1:1)/NaAlBEA_np, 5 - MgO-CeO_2 (1:1) /CsAlBEA_np, 6 - MgO-CeO_2 (1:1) /MCM-41

3.1.6. Оксид церію отриманий при різних температурах та його нанокompозити.

На рисунках 3.6 – 3.7 приведені дифрактограми нанорозмірного оксиду церію, одержаного шляхом розкладу церій амоній нітрату (Рисунок 3.6, а) та його композитів з SBA-15 (Рисунок 3.6, б) та ієрархічними боросилікатними цеолітами (Рисунок 3.7). З рисунків видно, що для всіх зразків характерне утворення діоксиду церію, який є домінуючою кристалічною фазою. Для зразка $\text{CeO}_2/200$ виявлені рефлекси, що вказують на наявність нерозкладеного церій амоній нітрату. Рефлекси CeO_2 , на дифрактограмах нанокompозитів є більш уширеними, ніж для індивідуального CeO_2 що може свідчити про менший середній розмір кристалітів оксиду церію.

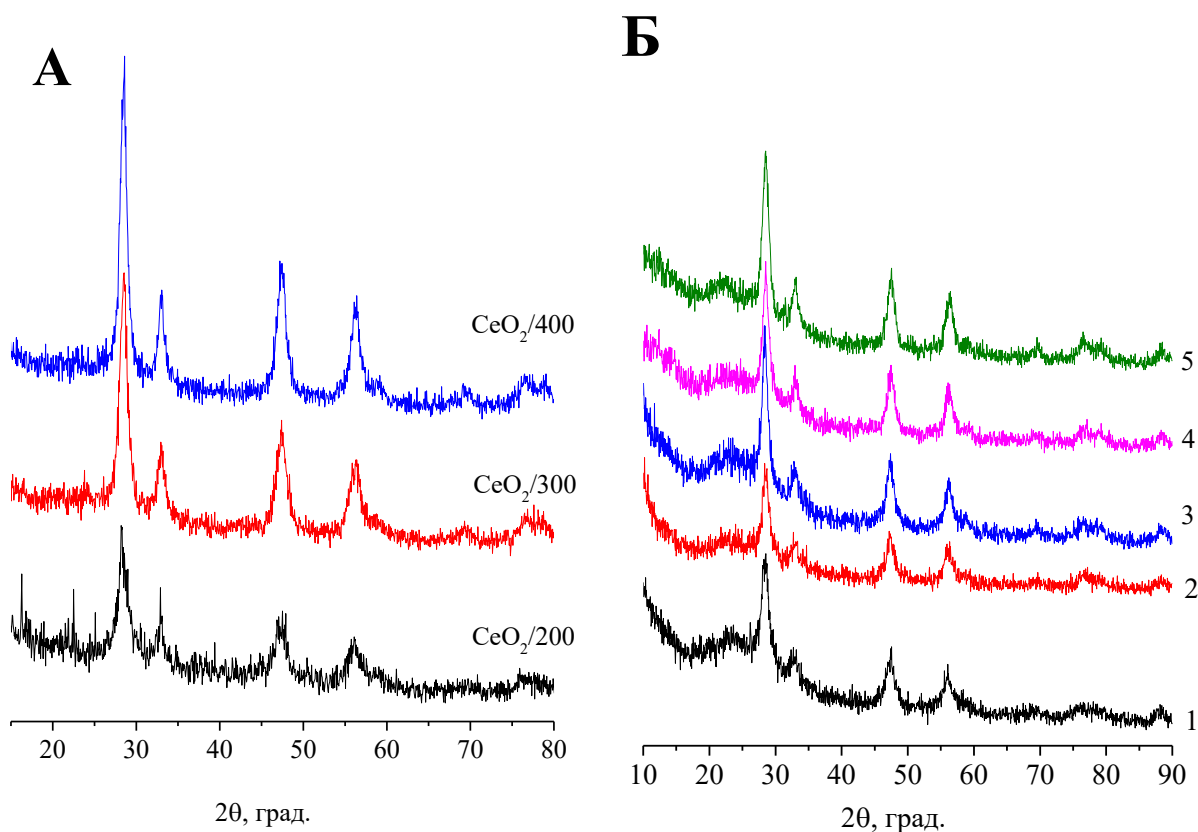


Рисунок 3.6 – Дифрактограми нанорозмірного оксиду церію, одержаного шляхом розкладу церій амоній нітрату (А) та його композитів з SBA-15 (Б). Позначення зразків 1 - CeO₂-SBA-15/200, 2 - CeO₂-SBA-15/300, 3 - CeO₂-SBA-15/300, 4 - CeO₂-SBA-15/300, 5 - CeO₂-SBA-15/500.

У випадку композитів нанорозмірного діоксиду церію з цеолітами слід відмітити, що окрім основної кристалічної фази (діоксиду церію) в композиті на дифрактограми зразків, одержаних прожарюванням при 500 °С присутні рефлекси, що відповідають ієрархічному цеоліту BEA, які зникають для зразків одержаних прожарюванням відповідного композиту при 900 °С. Зокрема, для зразка CeO₂-VBEA_nsh/900, окрім діоксиду церію виявлено кристалічну фазу кристобаліту.

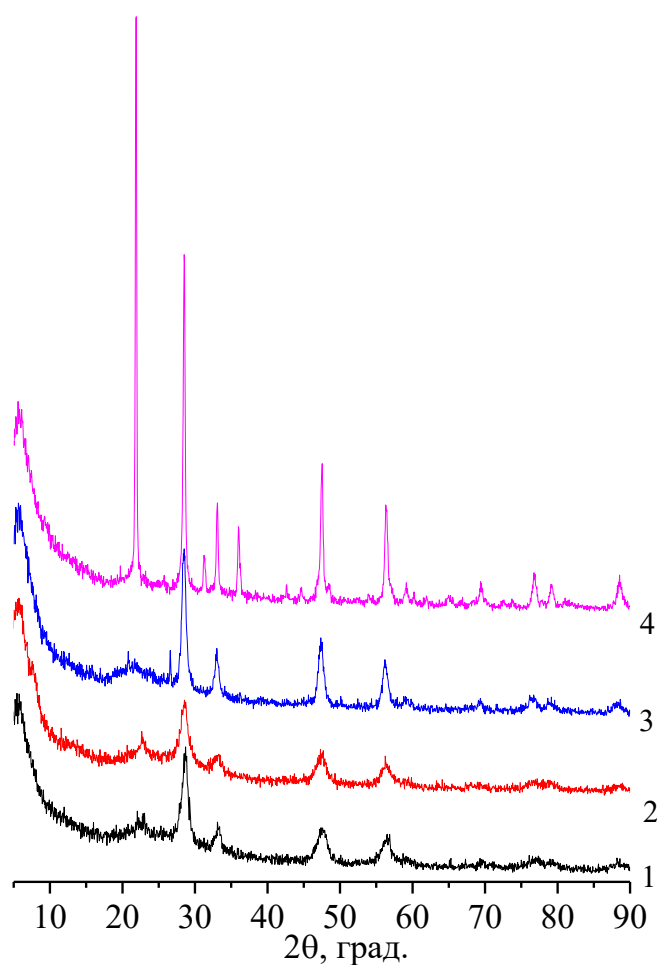


Рисунок 3.7 –Дифрактограми композитів нанорозмірного оксиду церію, одержаного шляхом розкладу церій амоній нітрату на ієрархічних боросилікатних цеолітах ВЕА (Б). Позначення зразків 1 - $\text{CeO}_2\text{-BBEA_np/500}$, 2 - $\text{CeO}_2\text{-BBEA_nsh/500}$, 3 - $\text{CeO}_2\text{-BBEA_np/900}$, 4 - $\text{CeO}_2\text{-BBEA_nsh/900}$.

3.2. Морфологія кристалів цеолітів, мезопористих молекулярних сит та їх композитів із оксидами металів

3.2.1 Ієрархічні титаносилікатні цеоліти структурного типу *MTW*

Згідно з даними СЕМ (Рисунок 3.8.) цеоліти характеризуються губкоподібною морфологією та складаються з голчастих кристалів розміром до 100 нм. Розмір губкоподібних агрегатів становить 1–10 мкм і значною мірою визначається як структурою ССА, так і вмістом фтору в реакційній суміші.

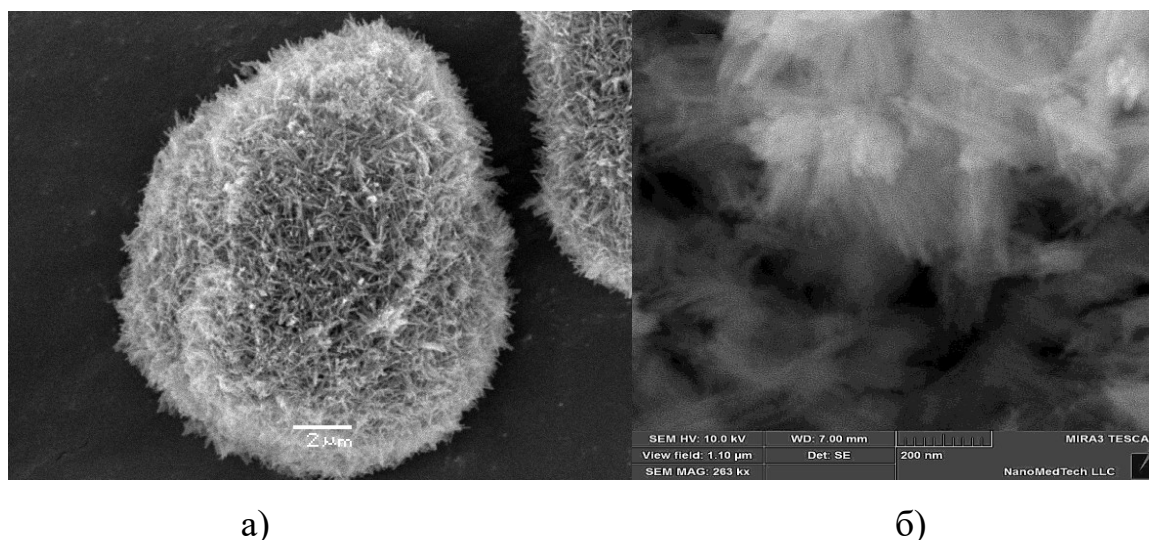


Рисунок 3.8 – СЕМ-зображення титаносилікатних ієрархічних цеолітів структурного типу MTW: наноголки, що агломеровані в клубки(а), джгути (б) .

3.2.2. Ієрархічні титаносилікатні цеоліти структурних типів Ti-BEA

СЕМ зображення таких цеолітів (Рисунок 3.9) свідчать про утворення губчастих агломератів із нанокристалів цеоліту діаметром 12-15 нм. Згідно з літературними даними та нашими попередніми дослідженнями, можна зробити висновок, що у випадку використання подібних молекул ССА у якості темплатів спостерігалось утворення наногубок цеолітів BEA [179, 203]. Варто зазначити, що лише у випадку SDA з 2 групами $=N^+$ –спостерігалось утворення наношаруватих цеолітів, тоді як використання темплатів з більшою кількістю $=N^+$ –до 4 та 6 груп відбувається утворення наногубчастих агломератів кристалів, за формою близьких до сферичних.

Утворення цеолітових наногубок, які складаються з близьких до сферичної форми наночастинок, можна пояснити таким чином. Цеоліти BEA характеризуються двовимірною системою взаємно перпендикулярних каналів. Це дозволяє гідрофільній частині молекули ССА локалізуватися в каналах, тоді як їх гідрофобні алкільні ланцюги орієнтуються у напрямку різних граней кристаліту [204]. В результаті відбувається утворення 0D структур (округлих наночастинок).

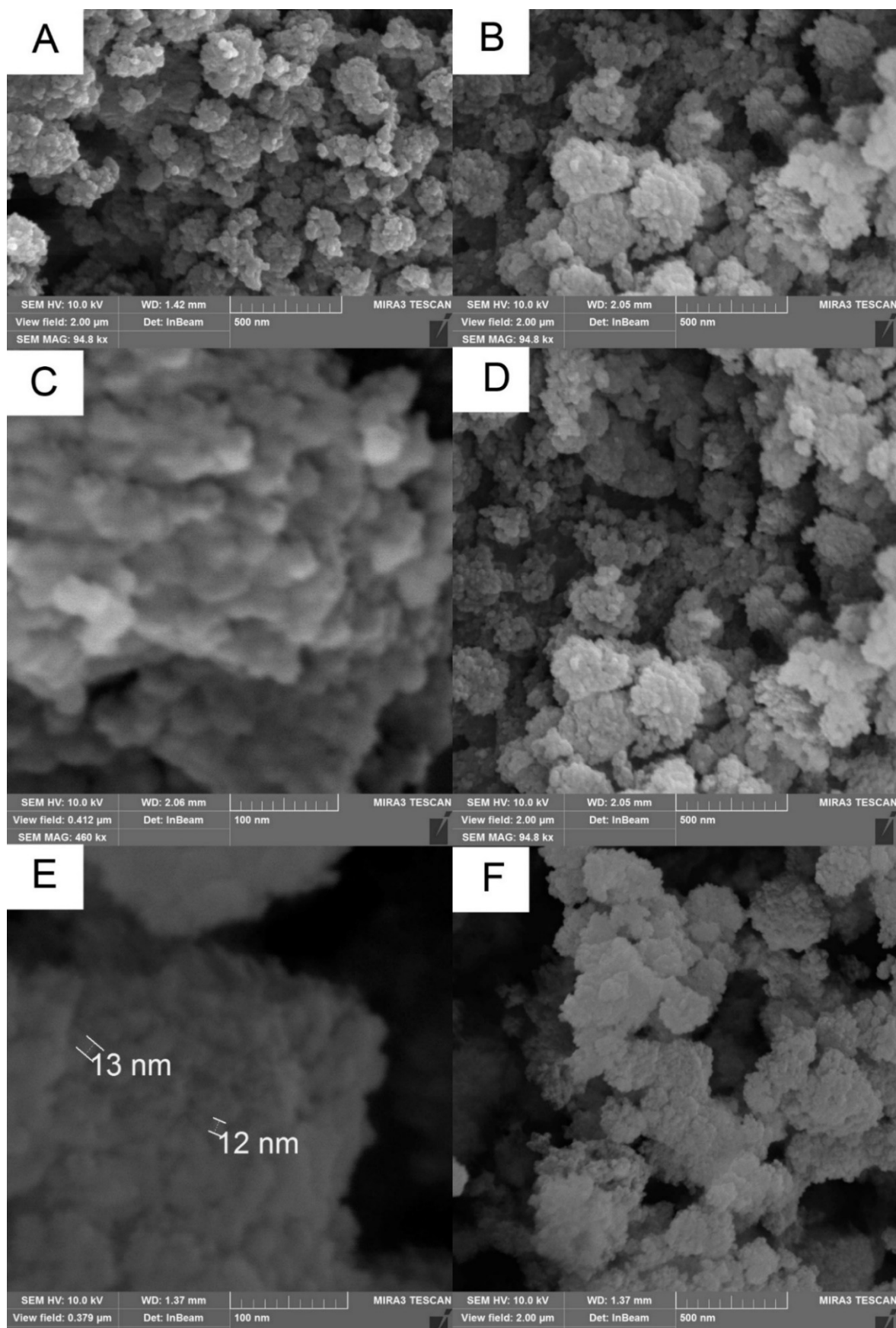


Рисунок 3.9 – СЕМ зображення цеолітів Ti-BEA. А, В – Ti-BEA_np_1, С, D – Ti-BEA_np_3, Е, F – Ti-BEA_np_3a

Варто зазначити, що у висококонцентрованих реакційних сумішах, які використовуються в даній роботі, використання ССА дозволяє отримати губки з міжчастинковими порами досить однакового розміру, хоча розмір утворених наночастинок і розподіл мезопор не чітко виражені [186].

3.2.3. Ієрархічні титаносилікатні цеоліти структурного типу Ti-MFI

На рисунку 3.10 приведений типовий СЕМ знімок для ієрархічного цеоліту структурного типу MFI. Як видно з рисунка, цеоліти складаються з губок, розміром у декілька мікрон, що складаються з мультиламелярних шарів. Типова кількість шарів близько 10-20.

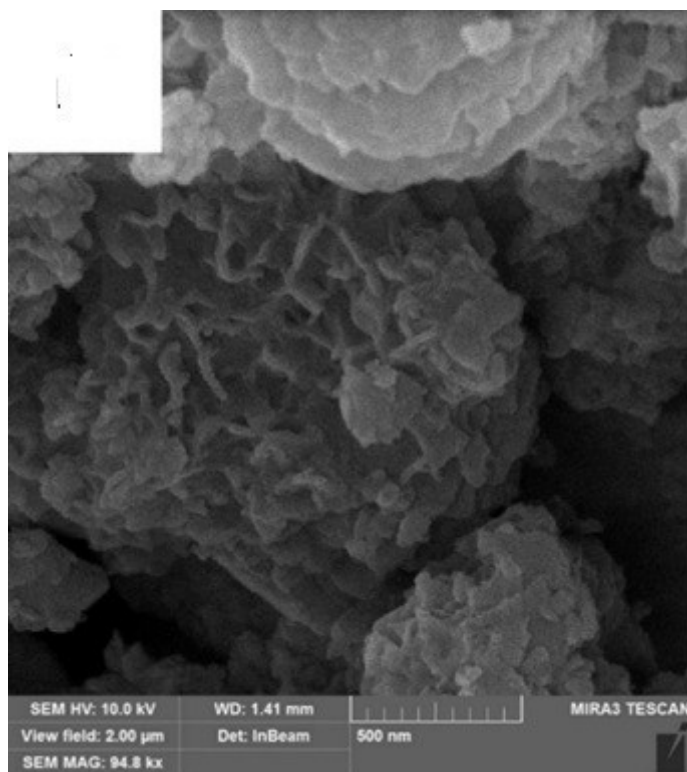


Рисунок 3.10 – СЕМ зображення зразка Ti-MFI_100

3.2.4. Cs-форми алюмотитаносилікатних цеолітів структурного типу BEA

На рисунку 3.11 приведені СЕМ зображення цеолітів CsAlTi-BEA-80/22 та CsAlTi-BEA-16/22. Як видно із зображень, для обох зразків характерне утворення губчастих матеріалів, що сформовані спіканням однорідних наночастинок розміром 15-20 нм округлої форми. Згідно з нашими попередніми дослідженнями

для алюмосилікатів, так і літературними даними, такі губки складаються з агломерованих цеолітних наночастинок розміром 15 – 50 нм [179, 183]. Наслідком агломерації таких наночастинок є суттєве збільшення величини питомої зовнішньої поверхні, в порівнянні з «масивними» цеолітними аналогами.

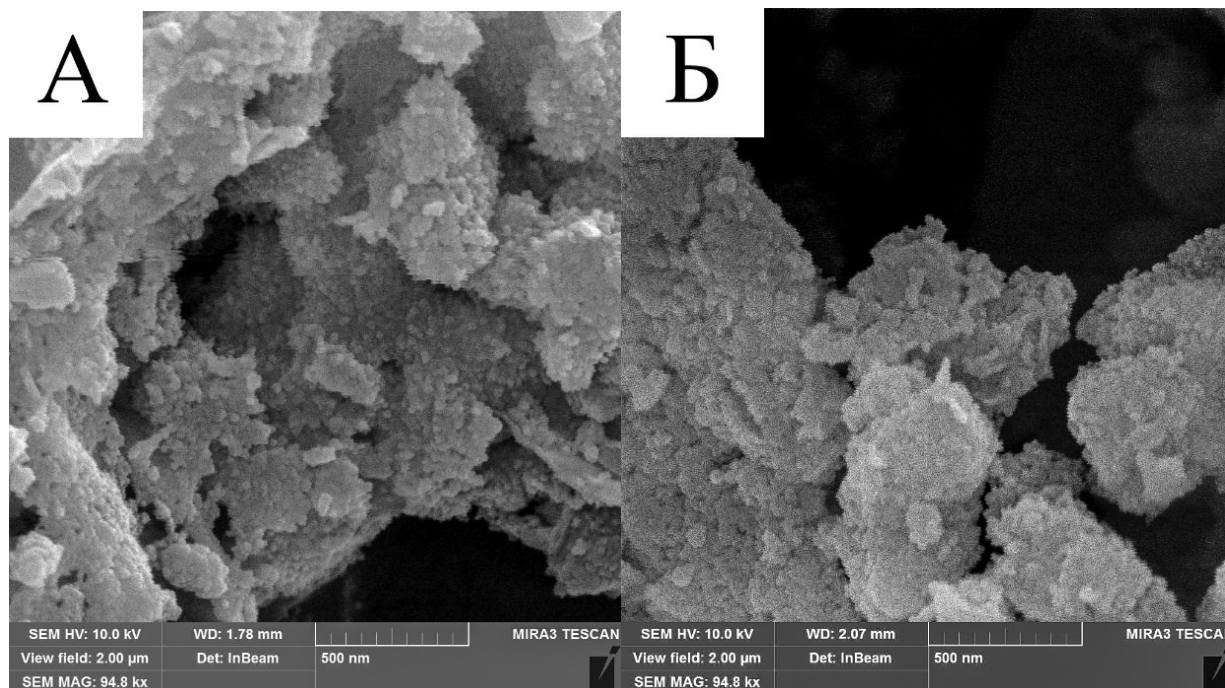


Рисунок 3.11 – СЕМ-зображення зразків CsAlTi-BEA-80/22 (А) та CsAlTi-BEA-16/22 (Б).

3.3. Адсорбційні характеристики цеолітів, мезопористих молекулярних сит та їх композитів із оксидами металів

3.3.1. Ієрархічні титаносилікатні цеоліти структурних типів Ti-BEA

Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту для досліджуваних цеолітів наведені на рисунку 3.12 а. Ізотерми для зразків Ti-BEA_{np} можна віднести до типу IV згідно з номенклатурою IUPAC, що характерні для пористих матеріалів, що містять як мікро-, так і мезопористий рівень пористої структури. Адсорбційні характеристики отриманих цеолітів наведені в таблиці 3.1. $S_{\text{БЕТ}}$ варіювався в діапазоні 680 – 720 м²·г⁻¹, $S_{\text{мешо}}$ — в діапазоні 210 - 245 м²·г⁻¹. Суттєвої кореляції між значеннями $S_{\text{БЕТ}}$ і $S_{\text{мешо}}$ і співвідношенням Si/Ti не спостерігалось. Найнижчі значення $S_{\text{БЕТ}}$ і $S_{\text{мешо}}$ були одержані для зразка Ti-BEA_{np_2}. Зразок Ti-

BEA_nr_3a, отриманий без затравок BEA, характеризується дещо вищими значеннями S_{meso} і V_{meso} порівняно з Ti-BEA_nr_3. На рисунку 3.12 б наведено розподіл мезопор за розмірами для серії зразків Ti-BEA. Варто зазначити, що тільки Ti-BEA_nr_4 характеризується вузьким розподілом мезопор, тоді як для інших зразків представлений набір мезопор із широким розподілом.

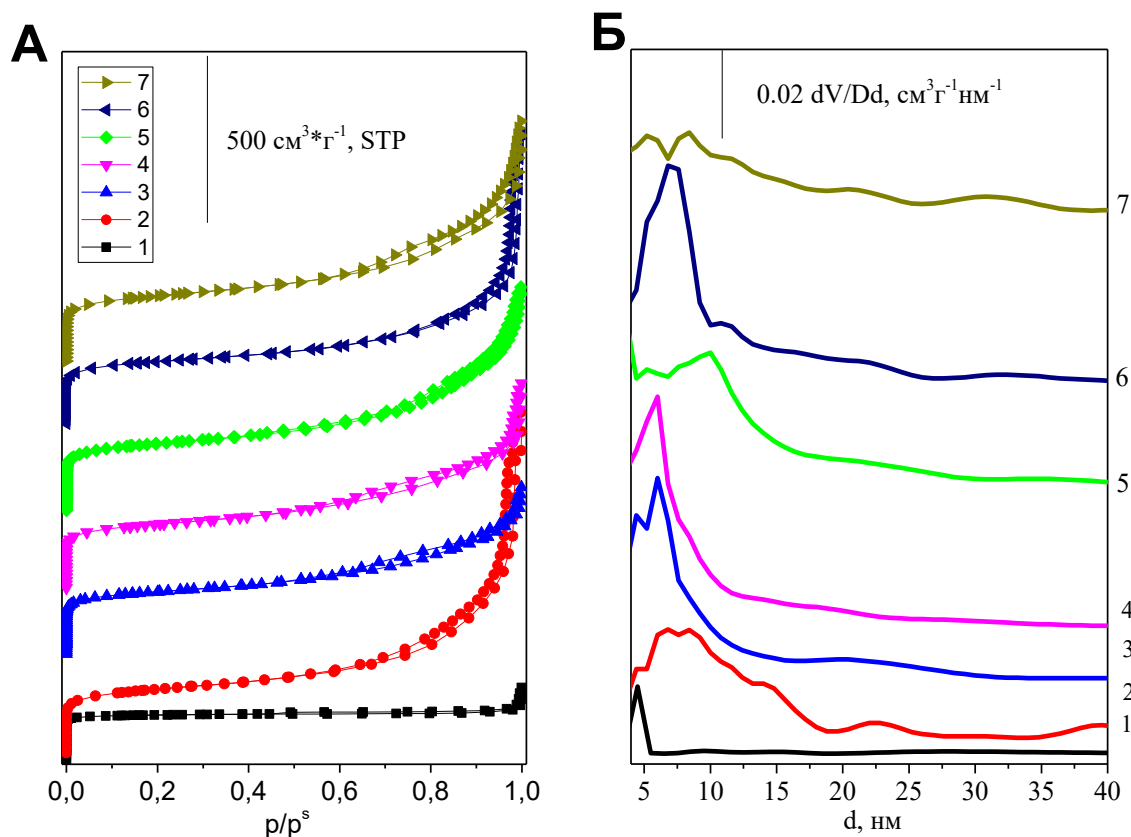


Рисунок 3.12 –Ізотерми низькотемпературної адсорбції азоту (А) та розподіл мезопор за розміром для цеолітів Ti-BEA. 1 – Ti-BEA _2, 2 – Ti-BEA_nr_1, 4 – Ti-BEA_nr_2, 5 – Ti-BEA_nr_3, 6 – Ti-BEA_nr_3a, 7 – Ti-BEA_nr_4, 8 – Ti-BEA_nr_5.

3.3.2. Ієрархічні титаносилікатні цеоліти структурного типу Ti-MFI

На рисунку 3.13 наведені ізотерми адсорбції азоту, а таблиця 3.2 містить адсорбційні характеристики цеолітів структурного типу MFI, досліджених в роботі. Ізотерми низькотемпературної адсорбції N_2 для зразків Ti-MFI_100, Ti-MFI_50, Ti-MFI_75 можна віднести до IV типу за класифікацією ІЮПАК, вони є характерними для матеріалів, яким притаманна наявність мікро- та мезопор, в той час як для TS-1 зразка ізотерма відноситься до I типу та характерна для мікропористих матеріалів.

Значення питомої поверхні за БЕТ ($S_{\text{БЕТ}}$) для ієрархічних цеолітів є достатньо близькими та варіюються у діапазоні 410 – 500 м²/г. Менші значення питомої поверхні зразка Ti-MFI_50_am пов'язані з тим, що в ньому не сформувалася розвинена мікропориста структура, характерна для кристалічних цеолітів MFI. Об'єм мікропор варіював у досить широких межах (0,02–0,18 см³/г) (Таблиця 3.2) та практично не залежав від співвідношення каркасоутворюючих елементів у реакційній суміші, проте істотно визначався ступенем кристалічності цеолітного матеріалу.

Таблиця 3.1 – Структурно-сорбційні характеристики ієрархічних Ti-BEA цеолітів порівняно з традиційними Ti-BEA

Цеоліт	Si/Ti		$S_{\text{БЕТ}},$ м ² ·г ⁻¹	$S_{\text{мезо}},$ м ² ·г ⁻¹	$V_{\Sigma},$ см ³ ·г ⁻¹	$V_{\text{мезо}},$ см ³ ·г ⁻¹	$V_{\text{мікро}},$ см ³ ·г ⁻¹	$D_{\text{мезо}},$ нм
	PC	Зразок						
Ti-BEA_1	100	142	550	10	0.22	0.01	0.21	-
Ti-BEA_2	75	83	560	10	0.22	0.01	0.21	-
Ti-BEA_np_1	150	94	720	245	0.95	0.76	0.19	2-15
Ti-BEA_np_2	100	54	680	210	0.73	0.54	0.19	2-15
Ti-BEA_np_3	75	22	705	240	0.88	0.70	0.18	2-15
Ti-BEA_np_3a	75	24	720	245	0.96	0.77	0.19	2-15
Ti-BEA_np_4	50	19	700	220	1.24	1.04	0.20	2-15
Ti-BEA_np_5	33	20	715	250	1.04	0.85	0.19	2-15

Таблиця 3.2 – Елементний склад та структурно-сорбційні характеристики ієрархічних цеолітів.

Зразок	Si/Ti в		$S_{\text{БЕТ}},$ м ² ·г ⁻¹	$S_{\text{мезо}},$ м ² ·г ⁻¹	$V_{\Sigma},$ см ³ ·г ⁻¹	$V_{\text{мезо}},$ см ³ ·г ⁻¹	$V_{\text{мікро}},$ см ³ ·г ⁻¹	$D_{\text{мезо}},$ нм
	PC ¹	Зр. ²						
TS-1	50	55	520	5	0.19	0.01	0.18	-
Ti-MFI_100	100	95	410	250	0.48	0.42	0.06	5-20
Ti-MFI_75	75	70	500	115	0.71	0.54	0.17	5-20
Ti-MFI_50	50	45	440	40	0.47	0.39	0.18	5-20
Ti-MFI_50_am	50	40	105	50	0.12	0.10	0.02	5-20

¹ Співвідношення Si/Ti в реакційній суміші.

² Співвідношення Si/Ti в одержаному зразку, визначене методом рентгенофлюоресцентної спектроскопії.

На рисунку 3.13,б наведено графіки розподілу мезопор за розмірами. Як видно з рисунку, зразки характеризуються наявністю мезопор діаметром 2 – 10 нм.

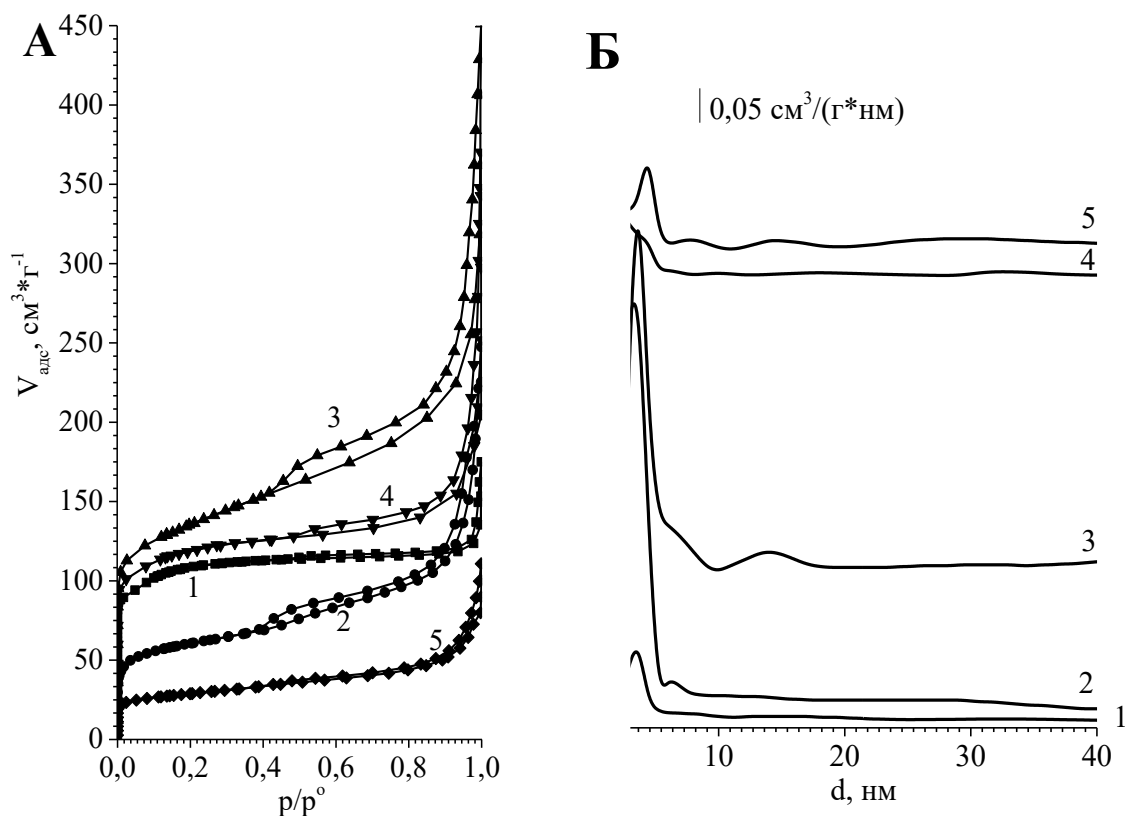


Рисунок 3.13 –Ізотерми низькотемпературної адсорбції азоту (А) та розподіл мезопор за розміром (Б) для цеолітів структурного типу MFI. 1 - TS-1, 2 -Ti-MFI_100, 3 - Ti-MFI_50, 4 - Ti-MFI_50, 5 - Ti-MFI_50_am

3.3.3. Cs-форми цеолітів різних структурних типів.

На рисунку 3.14,а приведено ізотерми адсорбції для досліджених у роботі Cs-форм AlTi-BEA цеолітів, а таблиця 3.3 містить їх адсорбційні характеристики. Ізотерми низькотемпературної адсорбції N_2 для Cs-форм цеолітів можна віднести до IV типу за класифікацією ІЮПАК, вони є характерними для матеріалів, яким притаманна наявність мікро- та мезопор. Значення питомої поверхні за БЕТ ($S_{\text{БЕТ}}$) та питомої поверхні мезопор (S_{meso}) були достатньо близькими та варіювалися у відносно вузьких межах: 370 – 410 $\text{м}^2/\text{г}$ та 140 – 180 $\text{м}^2/\text{г}$, відповідно.

Для зразків CsAlTi-BEA-40/22 та CsAlTi-BEA-80/22 поверхня є дещо меншою в порівнянні з іншими цеолітами, в той час як найбільше значення S_{meso} досягалося для CsAlTi-BEA-20/22. Об'єм мікропор варіювався в достатньо вузьких межах від 0,09 до 0,11 $\text{см}^3/\text{г}$ (Таблиця 3.3) та практично не залежав від співвідношення каркасоутворюючих елементів у реакційній суміші. Зменшений об'єм мікропор в порівнянні з ієрархічними аналогами [183, 184], як і зменшення значень питомої поверхні може бути обумовлено частковим блокуванням цеолітних мікропор катіонами цезію.

Рисунок 3.14,б показує графіки розподілу мезопор за розмірами. Як видно з рисунку, зразки характеризуються наявністю мезопор діаметром 5 – 15 нм. Для зразка CsAlTi-BEA-80/22 характерне утворення найбільш однорідних за розміром мезопор, в той час як для CsAlTi-BEA-16/22 – утворення мезопор різного діаметру.

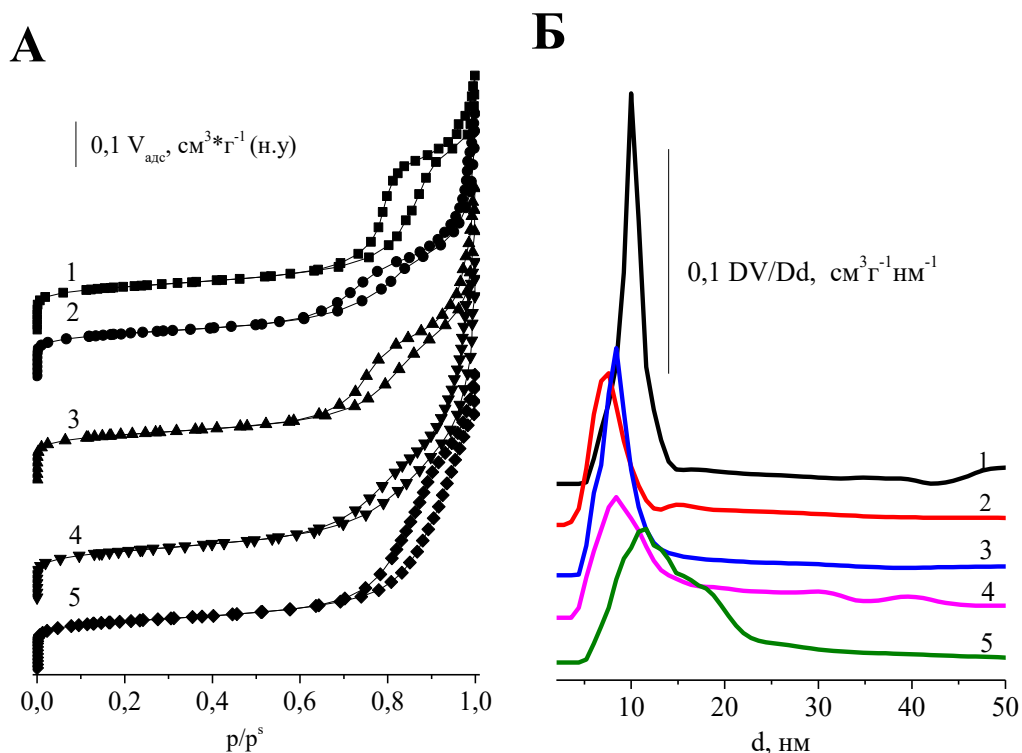


Рисунок 3.14 – Ізотерми низькотемпературної адсорбції азоту (А), та розподіл мезопор по діаметрам (Б) для ієрархічних цеолітів CsAlTi-BEA_пр. 1 – CsAlTi-BEA-80/22, 2 – CsAlTi-BEA-40/22, 3 – CsAlTi-BEA-26/22, 4 – CsAlTi-BEA-20/22, 5 – CsAlTi-BEA-16/22.

Таблиця 3.3 – Елементний склад та структурно-сорбційні характеристики ієрархічних цеолітів.

Зразок	Співвідношення					S _{БЕТ} , м ² ·г ⁻¹	S _{мезо} , м ² ·г ⁻¹	V _Σ , см ³ ·г ⁻¹	V _{мезо} , см ³ ·г ⁻¹	V _{мікро} , см ³ ·г ⁻¹	D _{мезо} , нм
	Cs/Al	Si/Ti		Si/Al							
		PC	Зр.	PC	Зр.						
CsAlTi-BEA-80/22	1,04	80	55,0	22	14,6	380	145	0,77	0,68	0,09	10,1
CsAlTi-BEA-40/22	0,91	40	33,0	22	15,7	370	140	0,78	0,68	0,10	7,2
CsAlTi-BEA-26/22	0,92	26	17,5	22	16,0	410	140	0,85	0,74	0,11	8,2
CsAlTi-BEA-20/22	1,04	20	14,3	22	16,4	405	180	1,02	0,92	0,10	8,3
CsAlTi-BEA-16/22	1,03	16	10,2	22	16,5	405	140	0,86	0,75	0,11	11,3

Таблиця 3.4 містить адсорбційні характеристики ієрархічних цеолітів різного типу, виміряні за допомогою адсорбції вуглекислого газу. Для зразка Cs-BEA_нр характерні найвищі значення питомих поверхонь (S_{ext} , та $S_{\text{БЕТ}}$) а також одне з найвищих значень адсорбційного потенціалу.

Таблиця 3.4 – Структурно-сорбційні характеристики ієрархічних цеолітів

Зразок	$S_{\text{ext}},$ $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{БЕТ}},$ $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{CO}_2},$ $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{CO}_2},$ $\text{см}^3/\text{м}^2$	$\mu, \text{kJ/mol}$
Cs-MOR_nr	100	300	43,83	6,5E-3	15,0
Cs-MOR_nsh	90	140	37,4	1,2E-2	16,2
Cs-BEA_bulk	19	100	23,6	1,05E-2	13,5
Cs-BEA_np	222	444	32,9	3,3E-3	16,0
Cs-BEA_nsh	162	230	13,2	2,6E-3	13,8
Cs-MFI_nsh	175	350	31,78	4,1E-3	15,7
Cs-MTW_nr	48	60	12,9	9,6E-3	14,2
Cs-BBEA_np	125	185	43,83	6,5E-3	15,0

3.3.4. Змішані Mg-Ce оксидні системи та їх наноккомпозити

Ізотерми адсорбції синтезованих композитів $\text{MgO-CeO}_2/\text{CsAlBEA}_{\text{np}}$ наведено на рисунку 3.15. Як можна побачити з рисунків, всі ізотерми можна віднести до IV типу згідно з класифікацією ІЮПАК, що характерно для матеріалів з чітко вираженою мікро- та мезопористістю. Структурно-сорбційні характеристики (Таблиця 3.5) для таких зразків є дещо нижчими в порівнянні як з нативними цеолітами, так і натрієвими формами відповідних цеолітів що проявляється у зменшенні питомої загальної та зовнішньої поверхні. Разом із тим слід зазначити, що під час одержання наноккомпозитів на основі $\text{CsAlBEA}_{\text{np}}$ цеолітний каркас зберігається, а мікропориста структура матеріалу не зазнає істотних змін.

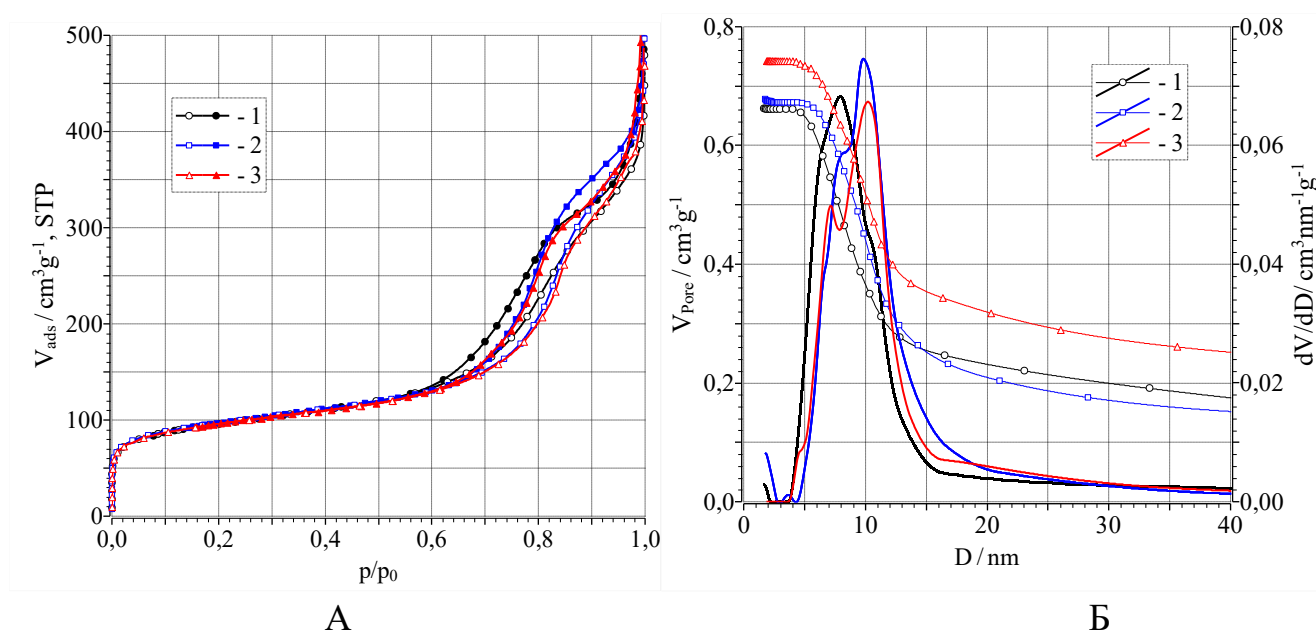


Рисунок 3.15 – Ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту (А) та розподіл мезопор (Б) за розміром для композитів $\text{MgO-CeO}_2/\text{CsAlBEA}_{\text{np}}$. 1 - MgO-CeO_2 (1:2), 2 - MgO-CeO_2 (2:1), 3 - MgO-CeO_2 (1:1)

Таблиця 3.5 – Структурно-сорбційні характеристики композитів MgO-CeO₂, ієрархічних цеолітів та мезопористих молекулярних сит

Матеріал	$S_{\text{БЕТ}},$ $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$S_{\text{мезо}},$ $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\Sigma},$ $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{мезо}},$ $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{мікро}},$ $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
CeO ₂	20	20	0,06	0,06	0,00
CeO ₂ /NaAlBEA_np	430	280	0,88	0,75	0,09
MgO-CeO ₂ (1:1)	20	20	0,05	0,05	0,00
MgO-CeO ₂ (2:1)	5	5	0,01	0,01	0,00
MgO-CeO ₂ (1:2)	10	10	0,02	0,02	0,00
MgO-CeO ₂ (1:1)/HAlBEA_np	650	150	1,00	0,90	0,10
MgO-CeO ₂ (2:1)/CsAlBEA_np	355	165	0,84	0,76	0,08
MgO-CeO ₂ (1:1)/CsAlBEA_np	350	160	0,74	0,67	0,07
MgO-CeO ₂ (1:2)/CsAlBEA_np	350	175	0,73	0,66	0,07
MgO-CeO ₂ (2:1)/NaAlBEA_np	360	360	0,74	0,74	0,00
MgO-CeO ₂ (1:1)/NaAlBEA_np	520	150	0,95	0,80	0,15
MgO-CeO ₂ (1:2)/NaAlBEA_np	450	260	0,71	0,63	0,08
MgO-CeO ₂ (1:1)/MCM-41	285	249	0,43	0,43	0
MgO-CeO ₂ (2:1)/MCM-41	285	250	0,44	0,44	0
MgO-CeO ₂ (1:2)/MCM-41	330	330	0,45	0,45	0

3.3.5. Оксид церію, отриманий при різних температурах та його наноконізити.

Ізотерми адсорбції для зразків нанорозмірного діоксиду церію можна віднести до IV типу, характерних для мікро-мезопористих матеріалів (Рисунок 3.16,а). $S_{\text{БЕТ}}$ варіюється в межах 20 – 75 м²/г, загальний об'єм пор дорівнює 0,1 см³/г. Матеріали не мають чіткого розподілу мезопор (Рисунок 3.16,б) за розміром.

Ізотерми адсорбції для зразків нанорозмірного діоксиду церію з ієрархічними цеолітами та ММС можна віднести до IV типу, що характерні для мікро-мезопористих матеріалів (Рисунок 3.17,а). $S_{\text{БЕТ}}$ варіюється в межах 5 – 450 м²/г,

загальний об'єм пор досягає $0,71 \text{ см}^3/\text{г}$. Композити $\text{CeO}_2\text{-SBA-15}$, мають чіткий розподіл мезопор (Рисунок 3.17,б) за розміром, що варіюється в діапазоні $5 - 10$ в залежності від структури вихідної матриці та температури прожарювання. Для зразка $\text{CeO}_2\text{-VBEA_pr/900}$ характерні низькі значення питомої поверхні та об'єму пор, що обумовлено руйнуванням його цеолітної ґратки.

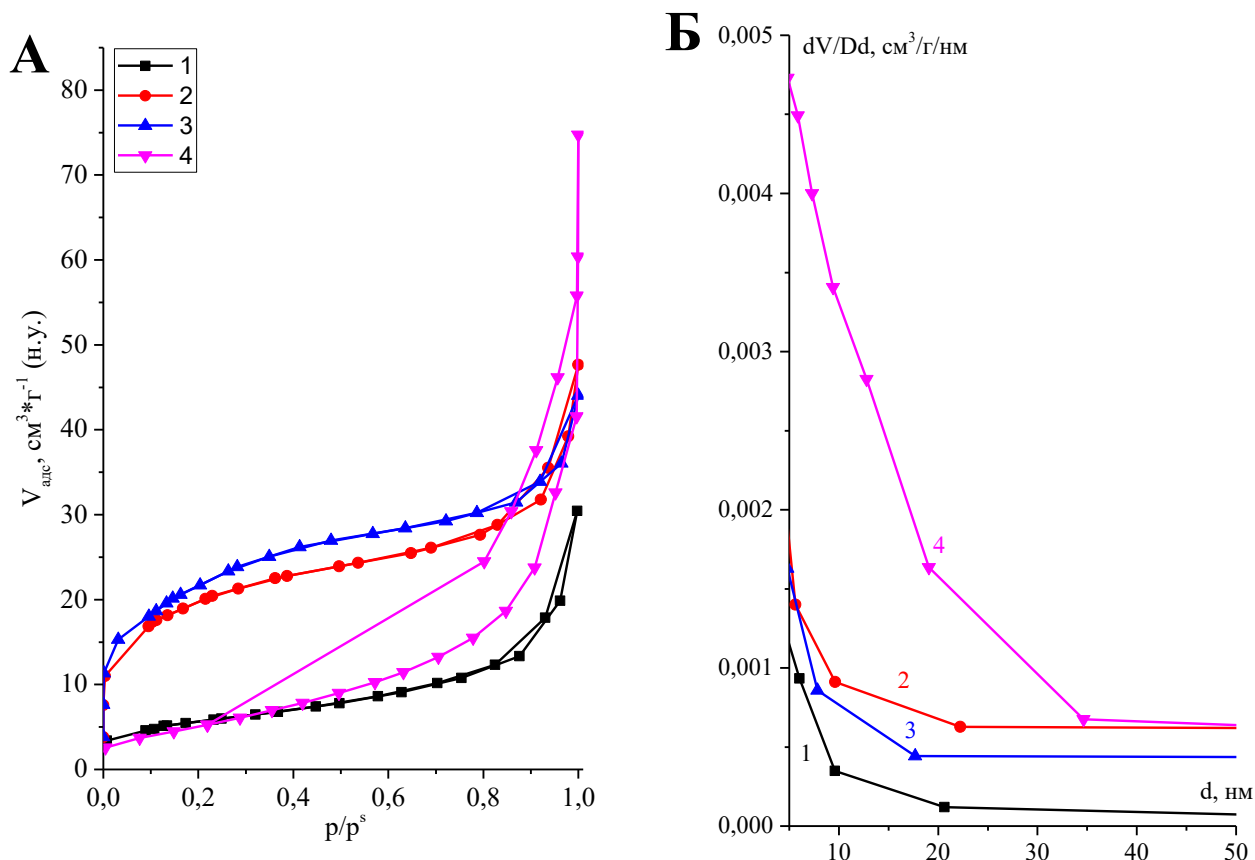


Рисунок 3.16 – Ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту (А) та розподіл мезопор (Б) за розміром для зразків нанорозмірного діоксиду церію. 1 - $\text{CeO}_2/200$, 2 - $\text{CeO}_2/300$, 3 - $\text{CeO}_2/400$, 4 - CeO_2 .

Структурно-сорбційні (Таблиця 3.6) характеристики оксиду церію отриманого при різних температурах є суттєво меншими в порівнянні з композитними матеріалами на основі ієрархічних цеолітів та ММС. Для зразка $\text{CeO}_2\text{-VBEA_pr/900}$, який був прожарений при температурі 900°C , окрім рефлексів діоксиду церію, ідентифіковано кристалічну фазу кристобаліту, що свідчить про руйнування цеолітного каркаса під час високотемпературного прожарювання.

Унаслідок цього для даного зразка спостерігається різке зменшення питомої поверхні та об'єму пор.

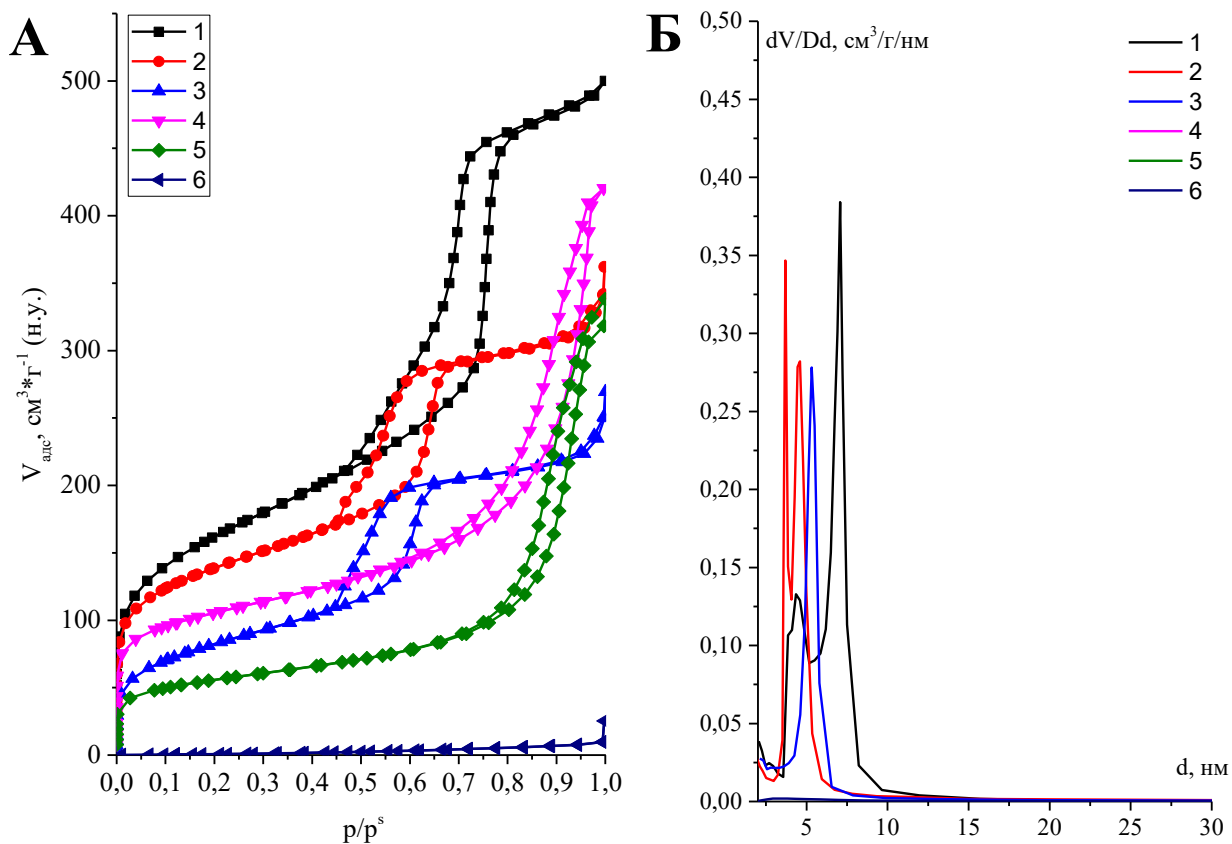


Рисунок 3.17 – Ізотерми низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту (А) та розподіл мезопор (Б) за розміром для зразків нанкомпозитів діоксиду церію та ієрархічними цеолітами та мезопористими молекулярними ситами. 1 - $\text{CeO}_2\text{-SBA-15/400}$, 2 - $\text{CeO}_2\text{-SBA-15/500}$, 3 - $\text{CeO}_2\text{-SBA-15/900}$, 4 - $\text{CeO}_2\text{-BBEA}_{\text{np}}/500$, 5 - $\text{CeO}_2\text{-BBEA}_{\text{nsh}}/500$, 6 - $\text{CeO}_2\text{-BBEA}_{\text{np}}/900$.

Таблиця 3.6 – Структурно-сорбційні характеристики композитів MgO-CeO₂ та ієрархічних цеолітів та мезопористих молекулярних сит.

Цеоліт	$S_{\text{БЕТ}},$ $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$S_{\text{мезо}},$ $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\Sigma},$ $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{мезо}},$ $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{мікро}},$ $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
CeO ₂	20	20	0,06	0,06	0,00
CeO ₂ /200	20	20	0,05	0,05	0,00
CeO ₂ /300	70	35	0,07	0,06	0,01
CeO ₂ /400	75	40	0,07	0,05	0,02
CeO ₂ -SBA-15/400	540	400	0,77	0,70	0,07
CeO ₂ -SBA-15/500	450	325	0,52	0,45	0,07
CeO ₂ -SBA-15/900	300	250	0,38	0,36	0,02
CeO ₂ -BBEA_nsh/500	370	200	0,64	0,56	0,08
CeO ₂ -BBEA_np/500	200	115	0,51	0,48	0,03
CeO ₂ - BBEA_np /900	5	5	0,01	0,01	0,00

3.4. УФ-спектроскопія дифузного відбиття оксидів та композитів на основі оксиду церію.

3.4.1. Ієрархічні титаносилікатні цеоліти структурного типу MTW

Координаційний стан для титаносилікатних цеолітів досліджено методом УФ-спектроскопії дифузного відбиття. Для цеоліту, одержаного за відсутності джерел фтору в РС (Рисунок 3.18.), характерною є наявність широкої смуги поглинання з центром при 220 нм. Згідно з літературними даними, с.п. 220 нм відповідає переносу заряду з $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ (ізолюваний тетраедрично-координований іон титану). Ряд авторів вказують на те, що положення даної с. п. може варіюватись в діапазоні 194 – 220 нм в залежності від вмісту води в отриманому зразку [205].

Наприклад, для зразків титаносилікатних цеолітів, з яких було видалено воду, характерна с.п. при 194 нм [206], в той же час для ієрархічних цеолітів та ММС положення характерних с.п. відповідає 220 – 225 нм [202]. Окрім с.п. 220 нм, в зразку Ti-MTW6_40 присутні й с.п. 250 – 270 та 290 нм (в неявному вигляді), які

відповідають переносу заряду з $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ (неізольовані октаедричні іони Ti^{4+} [207], що можуть знаходитись як у вигляді аморфних титаносилікатів, так і позакаркасних кластерів оксиду титану). Утворення позакаркасних титанооксидних чи титаносилікатних сполук обумовлено, в першу чергу, високою концентрацією титану в кінцевих цеолітних зразках. Максимальна мольна частка тетраедричного Ti^{4+} в кристалічній ґратці титаносилікатного цеоліту структурного типу MFI не перевищує 2,5 моль. % [208]. Враховуючи те, що для одержаних Ti-MTW характерний вміст титану варіюється в межах 3 – 5 моль. %, то, лише певна частина Ti^{4+} локалізована в кристалічній ґратці ієрархічного цеоліту, а решта – у вигляді аморфних титаносилікатів чи кластерів оксиду титану.

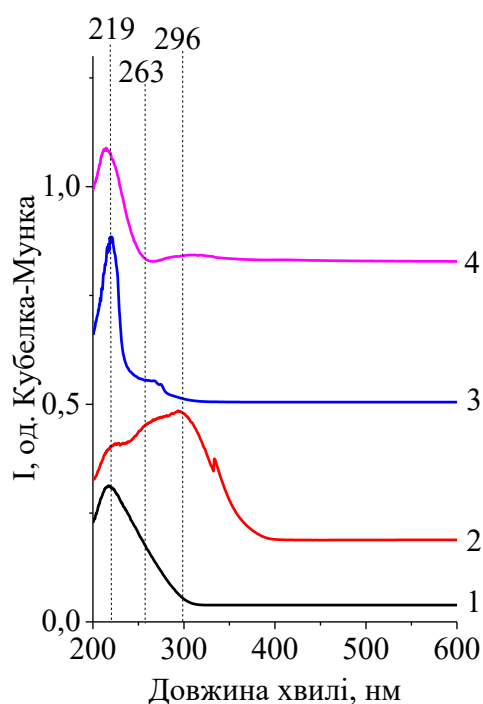


Рисунок 3.18 – Спектри дифузного відбиття в УФ та видимій області титаносилікатних ієрархічних цеолітів структурного типу MTW: 1 – Ti-MTW6_40; 2 – Ti-MTW6_40HF_0,5²; 3 – Ti-MTW6_40HF_0,5¹; 4 – Ti-MTW6_40NH₄F_0,25.

3.4.2. Ієрархічні титаносилікатні цеоліти структурних типів Ti-BEA

Ультрафіолетові спектри дифузного відбиття (DRUV) (Рисунок 3.19) використовуються як швидкий та ефективний метод для визначення природи Ti^{4+} в

цеолітному каркасі [209, 210]. Смуги поглинання (с.п.) при 200–220 нм зазвичай відносять до катіонів Ti^{4+} , включеним у кристалічну решітку цеоліту [210], с.п. при 250 – 270 нм можуть бути визначені як позакаркасні октаедричні частинки Ti , в той час як с.п. при 330 нм як фаза анатазу [210]. Для обох мікропористих Ti -BEA лише с.п. 209 нм спостерігалась в УФ-спектрі. Це вказує на те, що ці матеріали містять лише тетраедричні частинки Ti^{4+} , включені в кристалічну решітку цеоліту. На відміну від традиційних (неієрархічних) аналогів, для ієрархічних цеолітів с.п. зсувається до 223 нм, що, ймовірно, також пояснюється тетраедричними частинками Ti^{4+} , включеними в структуру цеоліту. Також спостерігаються с.п. при 254 нм (позакаркасні гексакоординованих частинки Ti).

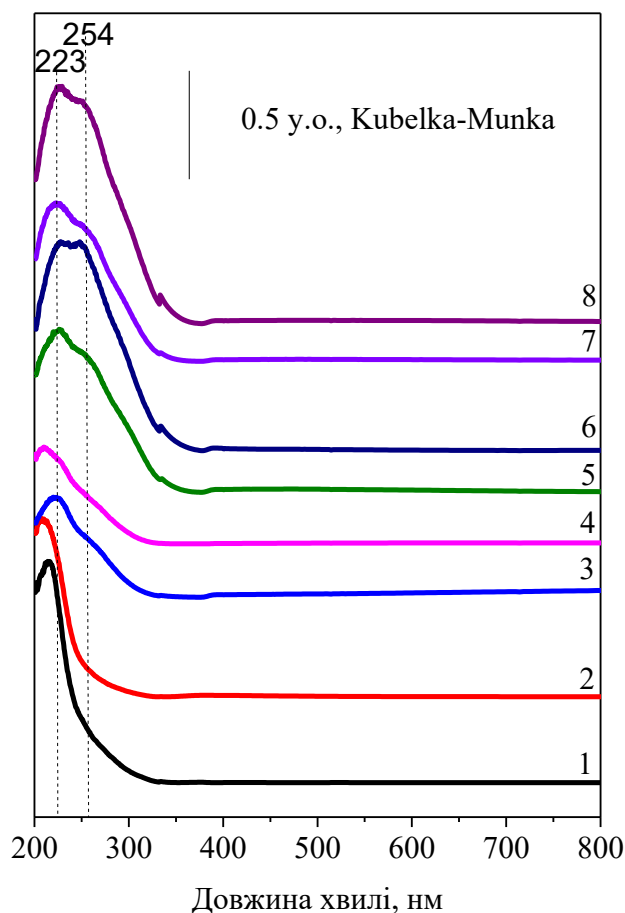


Рисунок 3.19 – УФ спектри дифузного відбиття в УФ та видимій області для Ti -BEA. 1 – Ti -BEA_1, 2 – Ti -BEA_2, 3 – Ti -BEA_np_1, 4 – Ti -BEA_np_2, 5 – Ti -BEA_np_3, 6 – Ti -BEA_np_3a, 7 – Ti -BEA_np_4, 8 – Ti -BEA_np_5.

Варто зазначити, що найменша кількість позакаркаєних катіонів спостерігається для Ti-BEA_nr_1 (Si/Ti=150) і Ti-BEA_nr_2 (Si/Ti =100). Зі збільшенням кількості Ti в PC збільшувалися співвідношення окта/тетра та кількість позакаркаєних Ti^{4+} . Ймовірно, включення частинок Ti^{4+} в цеолітну ґратку для нанорозмірних кристалітів має нижчі межі порівняно з «мікропористими» аналогами. Варто зазначити, що зразок Ti-BEA_nr_3, отриманий з Ti-BEA як затравкою, мав більш високий відсотковий вміст титану в порівнянні з Ti-BEA_nr_3a.

3.4.3. Ієрархічні титаносилікатні цеоліти структурного типу Ti-MFI

На рисунку 3.20 приведені електронні спектри дифузного відбиття в УФ- та видимій області для зразків структурного типу MFI. Деконволюцією одержаних спектрів можна виявити декілька смуг поглинання, в т.ч. з максимумами при 220 та 251 нм. Відповідно до літературних даних, с.п. при 220 нм відносять до переносу заряду від O_2^- до тетраедрично-координованого катіону Ti^{4+} [185], в той час як с.п. при 251 нм – до позакаркаєних ізолюваних та неізолюваних катіонів Ti^{4+} у октаедричному оточенні. Для всіх зразків, окрім Ti-MFI_50_am не виявлено с.п. при 255, що свідчить про те, що титан знаходиться виключно в тетраедричному оточенні, при цьому у випадку Ti-MFI_50_am значний вміст позакаркаєного титану може бути обумовлений низькою кристалічністю зразка, і, як наслідок, значною кількістю аморфної фази в зразку.

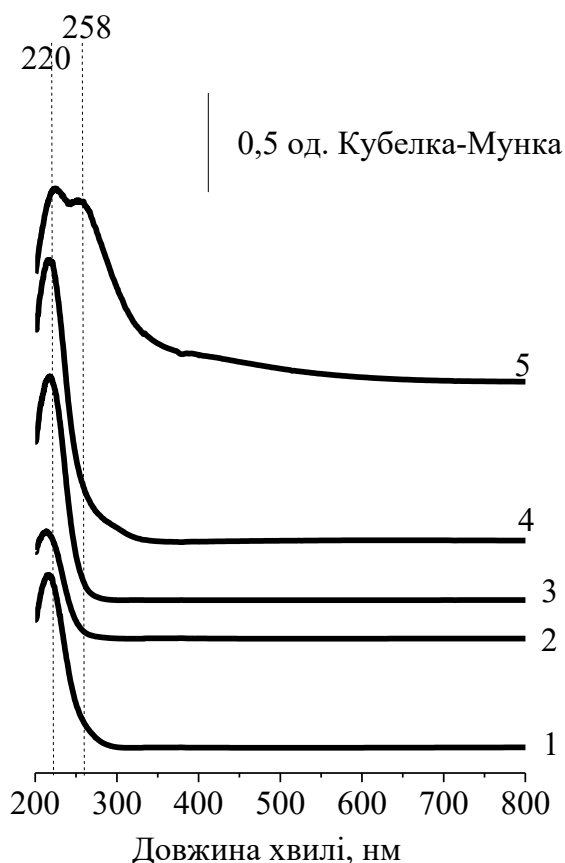


Рисунок 3.20 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ та видимій області для цеолітів структурного типу MFI. 1 - TS-1, 2 -Ti-MFI_100, 3 - Ti-MFI_50, 4 - Ti-MFI_50, 5 - Ti-MFI_50_am

3.4.4. Cs-форми алюмотитаносилікатних цеолітів структурного типу BEA

На рисунку 3.21 приведені електронні спектри дифузного відбиття в УФ- та видимій області для дослідженої серії зразків. Після деконволюції спектрів також виділено смуги поглинання з максимумами близько 220 та 251 нм, які відповідають каркасним і позакаркасним формам Ti^{4+} відповідно [185]. Виявлено, що для Cs-форм алюмотитаносилікатних цеолітів BEA частка позакаркасного Ti^{4+} мало залежить від співвідношення Si/Ti.

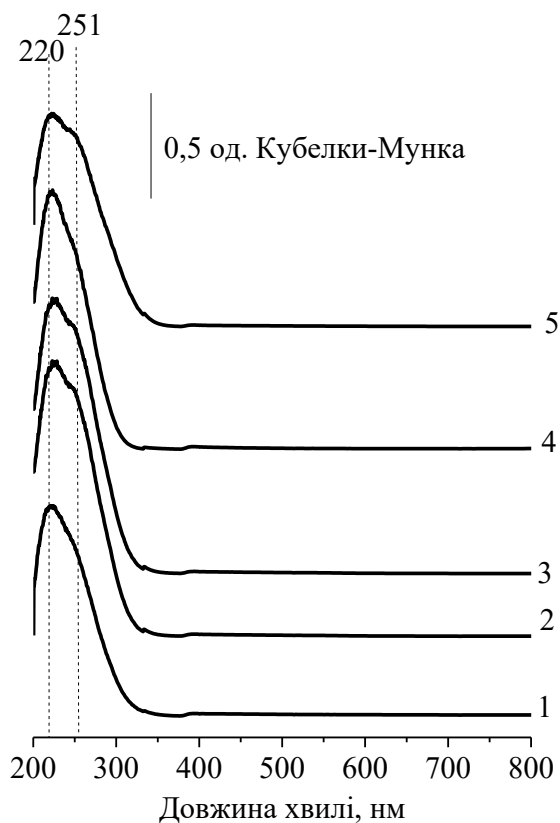


Рисунок 3.21 –Електронні спектри дифузного відбиття в УФ та видимій області ієрархічних цеолітах CsAlTi-BEA: 1 – CsAlTi-BEA-80/22, 2 – CsAlTi-BEA-40/22, 3 – CsAlTi-BEA-26/22, 4 – CsAlTi-BEA-20/22, 5 – CsAlTi-BEA-16/22.

3.4.5. Змішані Mg-Ce оксидні системи та їх наноккомпозити

Рисунок 3.22 показує електронні спектри дифузного відбиття в УФ та видимій області для змішаних оксидів MgO та CeO₂ в різних співвідношеннях нанесених на ієрархічні цеоліти NaAlBEA_{np}, CsAlBEA_{np} та мезопористі молекулярні сита MCM-41. Електронні спектри дифузного відбиття досліджених MgO–CeO₂-вмісних систем характеризуються інтенсивним поглинанням у ділянці 200–400 нм, що є типовим для CeO₂-вмісних матеріалів. Для всіх зразків спостерігаються смуги поглинання з максимумами поблизу 235, 273 та 359 нм. Смуго в області ~235 нм можна віднести до переходів переносу заряду O²⁻ → Ce³⁺, тоді як смуга поблизу 273 нм пов'язана з переходами O²⁻ → Ce⁴⁺ у структурі оксиду церію. Наявність довгохвильової смуги або плеча в області ~359 нм може свідчити про формування

дефектних станів, пов'язаних із кисневими вакансіями та частковим відновленням Ce^{4+} до Ce^{3+} [211].

Для зразків 4 та 5) інтенсивність поглинання в УФ-області є найбільшою, що може бути пов'язано з вищим вмістом поверхневих Ce^{3+} -центрів та більшою концентрацією кисневих вакансій. Крім того, для цих зразків спостерігається певне зміщення краю поглинання у довгохвильову область, що може свідчити про зменшення ширини забороненої зони внаслідок дефектності структури оксиду церію та взаємодії CeO_2 з носієм. Подібне розширення поглинання у видиму область для CeO_2 -вмісних систем у літературі пов'язують із підвищенням концентрації Ce^{3+} та кисневих вакансій [212].

Для нанокompозитів на основі цеолітного носія (зразки 1, 2, 3 та 5) форма спектрів залишається подібною, однак інтенсивність окремих смуг змінюється залежно від співвідношення MgO/CeO_2 та природи катіону в структурі цеоліту. Збільшення інтенсивності смуги в області 230–280 нм для Cs-вмісних систем може бути пов'язане з модифікацією електронного стану поверхні CeO_2 внаслідок взаємодії з основними центрами CsAlBEA. Одночасно більш виражене поглинання у ділянці 300–400 нм для зразка 5 може свідчити про підвищену дефектність оксиду церію в даному нанокompозиті.

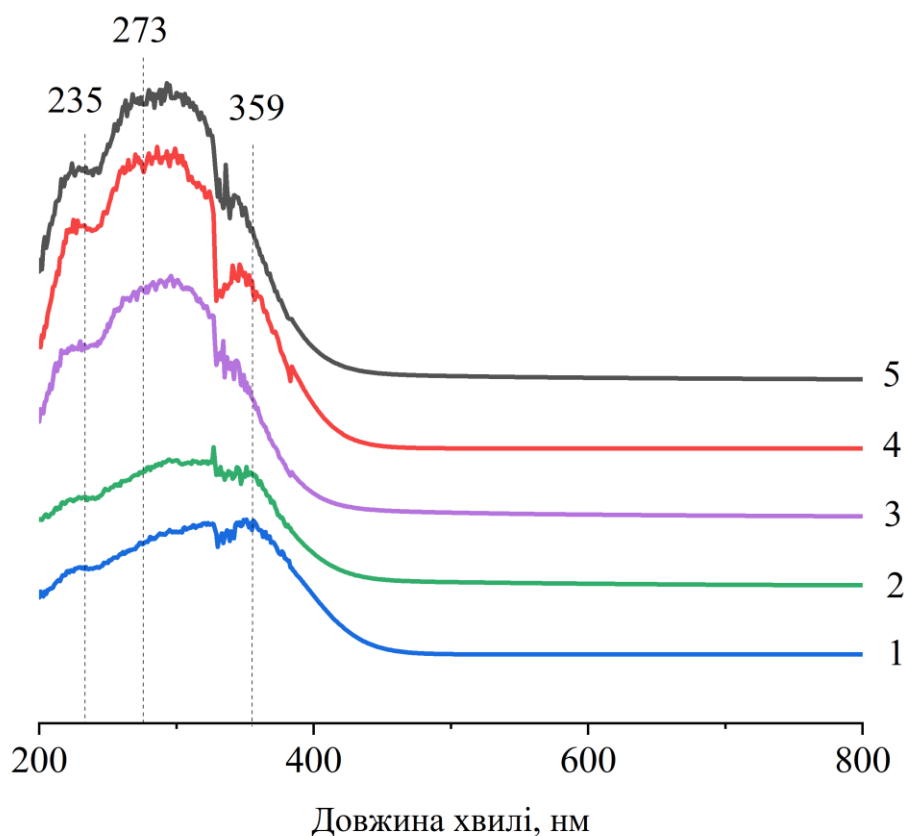


Рисунок 3.22 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ та видимій області для змішаних Mg-Ce оксидні системи та їх нанокмполітів. 1 - MgO-CeO₂(1:2)/NaAlBEA_np, 2 - MgO-CeO₂(2:1)/NaAlBEA_np, 3 - MgO-CeO₂(2:1)/CsAlBEA_np, 4 - MgO-CeO₂(1:2)/MCM-41, 5 - MgO-CeO₂(1:1)/CsAlBEA_np

3.4.6. Оксид церію отриманий при різних температурах та його нанокмполіти.

На рисунку 3.22 наведені електронні спектри дифузного відбиття в УФ та видимій області для оксиду церію, одержаного шляхом розкладу церій амоній нітрату при різних температурах. Для всіх зразків спостерігаються смуги поглинання приблизно при 235, 273 і 359 нм через поглинання внутрішньої забороненої зони наночастинок CeO₂ [213]. Максимуми при 267 та 338 нм можна віднести до електронних переходів із валентної зони в зону провідності (O_(2p) до Ce_(4f)) та до міжзонних переходів відповідно. Максимум при 235 нм, швидше за все, зумовлений $\text{Ce}^{3+} \leftarrow \text{O}^{2-}$ перенесення заряду [213].

Смуга (плече) в області ~ 359 нм приписується дефектним станам CeO_2 . Такі дефекти виникають внаслідок часткового відновлення Ce^{4+} до Ce^{3+} , що супроводжується утворенням кисневих вакансій, і можуть зумовлювати розширення поглинання в довгохвильову УФ- та видиму області [211].

Найбільш інтенсивне поглинання спостерігається для зразків CeO_2 , одержаних при 200 та 300 $^{\circ}\text{C}$, що може свідчити про вищу концентрацію дефектних Ce^{3+} -центрів і кисневих вакансій [214]. Зі збільшенням температури термічного розкладу до 400–500 $^{\circ}\text{C}$ інтенсивність смуг зменшується, що, ймовірно, пов'язано з підвищенням кристалічності CeO_2 , зменшенням кількості структурних дефектів і частковою втратою поверхневих Ce^{3+} -центрів. Зразок, одержаний при 300 $^{\circ}\text{C}$ у вакуумі, займає проміжне положення, що може вказувати на відмінність умов формування дефектної структури порівняно зі зразком, отриманим при 300 $^{\circ}\text{C}$ у повітрі.

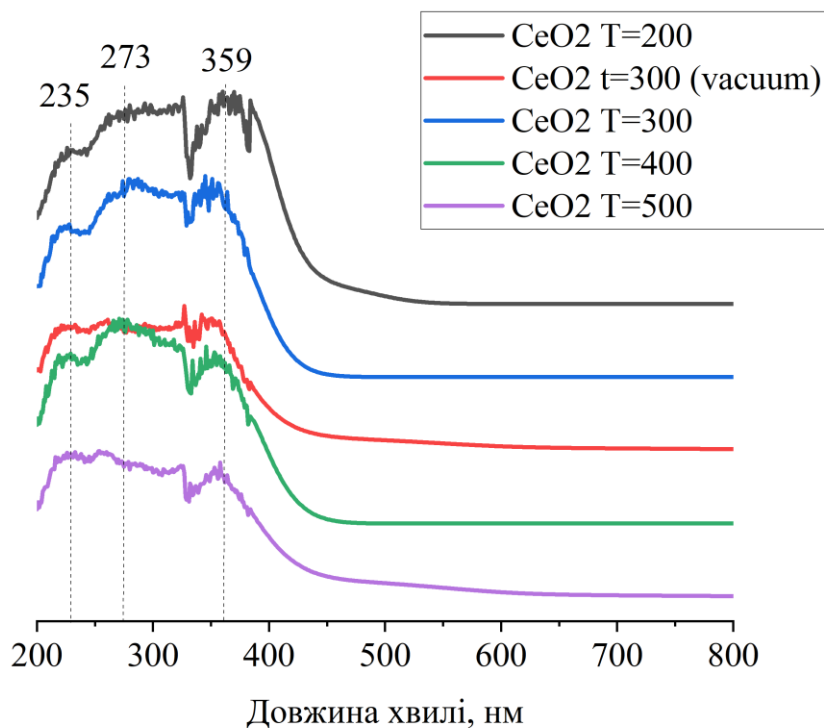


Рисунок 3.23 – Електронні спектри дифузного відбиття в УФ та видимій області для оксиду церію, одержаного шляхом розкладу церій амоній нітрату при різних температурах.

4 КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНІ ЦЕОЛІТІВ, МЕЗОПОРИСТИХ МОЛЕКУЛЯРНИХ СИТ ТА ЇХ КОМПОЗИТІВ ІЗ ОКСИДАМИ МЕТАЛІВ

4.1. Характеризація кислотності ієрархічних титаносилікатних цеолітів структурного типу MTW.

В ІЧ спектрах адсорбованого піридину на титан-, цеолітах структурного типу MTW присутні с.п. 1446 – 1452 та 1470 – 1472 см^{-1} , що відповідають наявності кислотних центрів Льюїса двох типів. С.п. 1446 – 1452 см^{-1} , відповідає взаємодії піридину з кислотними центрами Льюїса, утвореними при ізоморфному введенні в кристалічну ґратку тетраедричних іонів Ti^{4+} , в той час як с.п. 1472 см^{-1} може свідчити про наявність в зразку кислотних центрів, утворених пентакоординованими Ti^{4+} . Введення джерел фторид-іонів до складу титан-, олово- та цирконійсилікатних РС дозволяє підвищити концентрацію кислотних центрів Льюїса, про що свідчить зростання інтегральної інтенсивності с.п. 1446 – 1452 та 1470 см^{-1} в ІЧ-спектрі адсорбованого піридину (Рисунок 4.1). В спектрах адсорбованого 2,6-ді-*терт*-бутилпіридину (2,6-ДТБП) на Ti -силікатних ієрархічних цеолітах структурного типу MTW, наявні с.п. 1457 та 1469 см^{-1} , які відповідають ЛКЦ (коливання зв'язку C-N піридину, адсорбованого на ЛКЦ).

4.2. Характеризація кислотності ієрархічних титаносилікатних цеолітів Ti-BEA.

Оцінку кислотних властивостей синтезованих ієрархічних цеолітів Ti-BEA проводили методом ад(де)сорбції піридину з ІЧ-спектроскопічним контролем. ІЧ-спектри адсорбованого піридину для зразків Ti-BEA реєстрували після десорбції при 150 і 250 °C. За вищих температур характерні смуги адсорбованого піридину не реєструвалися через його повну десорбцію, зумовлену невисокою силою кислотних центрів. ІЧ-спектри адсорбованого піридину (Таблиця 4.1 та Рисунок 4.2) для Ti-BEA містять с.п. при 1446 і 1491 см^{-1} , які можна віднести до деформаційних коливань піридинового зв'язку C–N, адсорбованого на

кислотному центрі Льюїса, утвореному Ti^{4+} . Варто зазначити, що інтерпретація смуги поглинання при 1446 см^{-1} є неоднозначною, оскільки її пов'язують як із піридином, адсорбованим на кислотних центрах Льюїса [215, 216], так і фізично сорбованим піридином на термінальних $\equiv\text{Si-OH}$ групах [217]. Варто зазначити, що розрізняють ці два типи взаємодій піридину за рахунок с.п. при 1596 і 1605 см^{-1} [216]. Смугу поглинання, при 1596 см^{-1} можна віднести до термінальних $\equiv\text{Si-OH}$ груп, тоді як інша смуга поглинання можна віднести до кислотних центрів Льюїса.

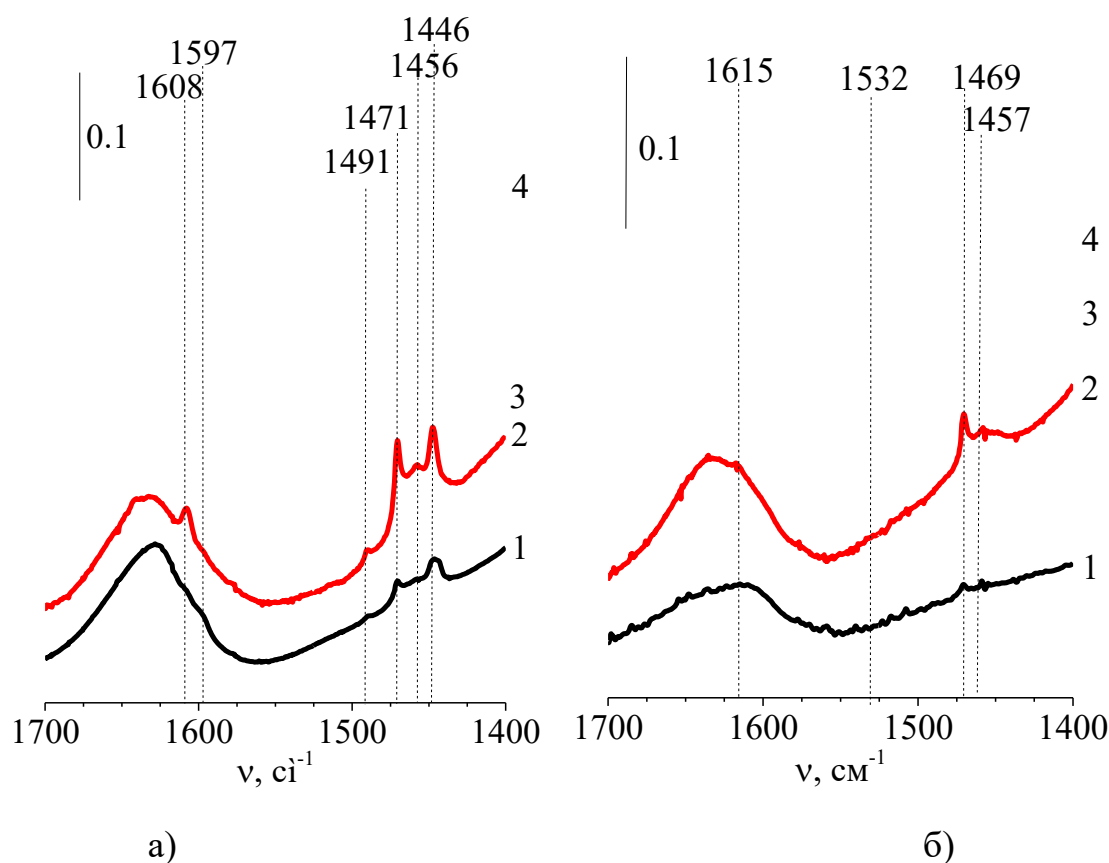


Рисунок 4.1 – ІЧ-спектри адсорбованого піридину (а) та 2,6-ді-tert-бутилпіридину (б) (температура десорбції спектрального зонду $150\text{ }^{\circ}\text{C}$) на ієрархічних цеолітах структурного типу MTW з різними ізоморфно заміщеними гетероелементами. 1 – Ti-MTW6_40 ; 2 – Ti-MTW6_40_HF0,5.

Слід зазначити, що інтегральна інтенсивність смуги поглинання при 1446 см^{-1} зростає зі зменшенням співвідношення Si/Ti від 150 до 50 і досягає максимального значення для зразка Ti-BEA_50. Порівняння співвідношення інтенсивностей смуг при 1606 і 1596 см^{-1} свідчить про збільшення частки

кислотних центрів Льюїса зі зменшенням співвідношення Si/Ti, причому найбільше значення спостерігається для зразка Ti-BEA_50.

Варто зазначити, що Ti-BEA_np_3 має дещо вищу концентрацію LAS порівняно з Ti-BEA_np_3, хоча кількість кінцевих $\equiv\text{Si-OH}$ груп значно вища. Кількість сильних центрів у діапазоні Si/Ti = 100...33 майже однакова.

Таблиця 4.1 – Кислотні характеристики цеолітів Ti-BEA

Каталізатор	$I_{1446}^{150^\circ\text{C}}$ а.у.	$I_{1446}^{150^\circ\text{C}}$ (OH-зв'язані), а.у.	$I_{1446}^{150^\circ\text{C}}$ (LAS), а.у	$I_{1446}^{150^\circ\text{C}}(\text{LAS})/$ $I_{1446}^{150^\circ\text{C}}(\text{OH-}$ зв'язані)	$I_{1446}^{250^\circ\text{C}}$ (LAS), а.у.	$I_{1446}^{250^\circ\text{C}}(\text{LAS})/$ $I_{1446}^{150^\circ\text{C}}(\text{LAS})$
Ti-BEA_100	0.537	0.134	0.221	1.649	0.344	0.716
Ti-BEA_75	1.460	0.472	0.988	2.095	0.481	0.391
Ti-BEA_np_1	2.544	1.622	0.922	0.568	0.748	0.811
Ti-BEA_np_2	3.997	2.512	1.485	0.591	0.981	0.660
Ti-BEA_np_3	4.033	1.718	2.315	1.374	1.349	0.583
Ti-BEA_np_3a*	1.474	0.144	1.341	10.104	0.505	0.377
Ti-BEA_np_4	5.612	2,794	2,818	1,009	1,322	0,469
Ti-BEA_np_5	3.750	0.997	2.626	2.634	1.208	0.444

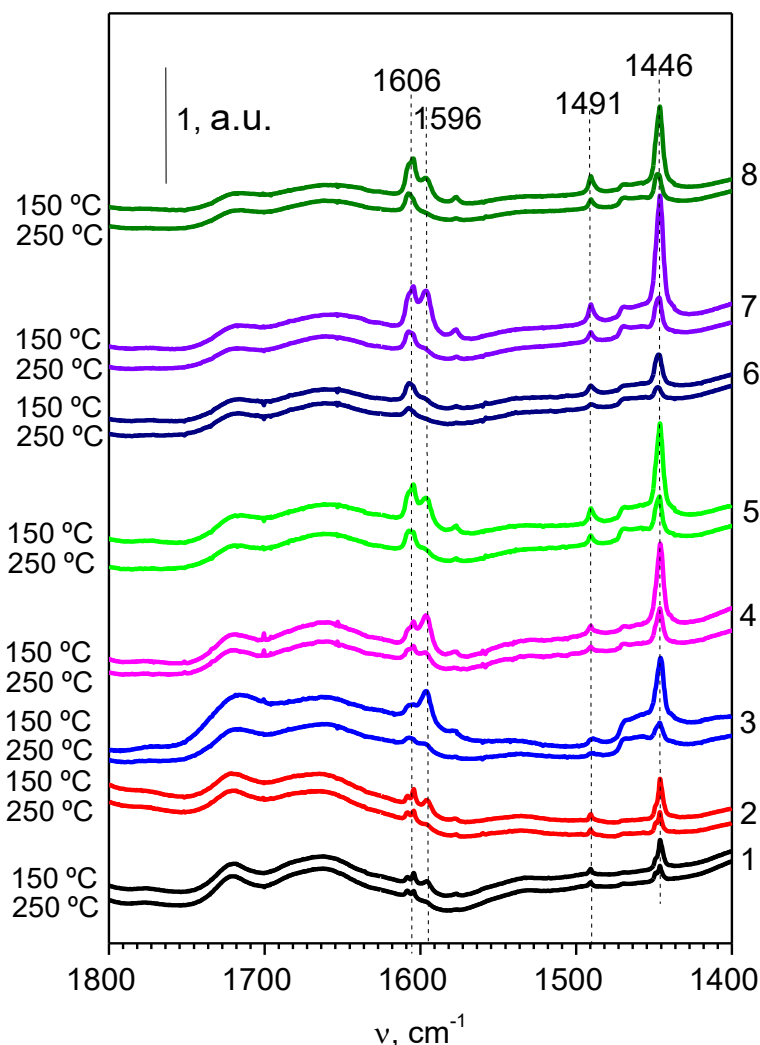


Рисунок 4.2 – ІЧ спектри адсорбованого піридину на цеолітах Ti-BEA. 1 – Ti-BEA_1, 2 – Ti-BEA_2, 3 – Ti-BEA_np_1, 4 – Ti-BEA_np_2, 5 – Ti-BEA_np_3, 6 – Ti-BEA_np_3a, 7 – Ti-BEA_np_4, 8 – Ti-BEA_np_5.

4.3. Характеризація кислотності ієрархічних титаносилікатних цеолітів Ti-MFI.

На рисунку 4.3 представлені Фур'є ІЧ спектри адсорбованого піридину для Ti-MFI цеолітів, приведені концентрації центрів різних типів, розраховані за методикою, описаною в [198]. Спектри адсорбованого піридину для всіх зразків містять с.п. при 1446 cm^{-1} , які можна віднести до коливань C-N зв'язку піридину, адсорбованого на кислотних центрах Льюїса різних типів. Відповідно до літературних даних, с.п. при 1446 cm^{-1} можна віднести як до кислотних центрів

Льюїса, утворених катіонами Ti^{4+} , вбудованими в кристалічну решітку цеоліту [218], так і піридину, адсорбованого на слабокислотних гідроксильних групах, що є неактивними в досліджуваному процесі. Найвища інтенсивність смуг, віднесених до піридину, адсорбованого на кислотних центрах Льюїса, спостерігається для зразка Ti-MFI-75, що свідчить про найбільшу концентрацію таких центрів у цьому зразку.

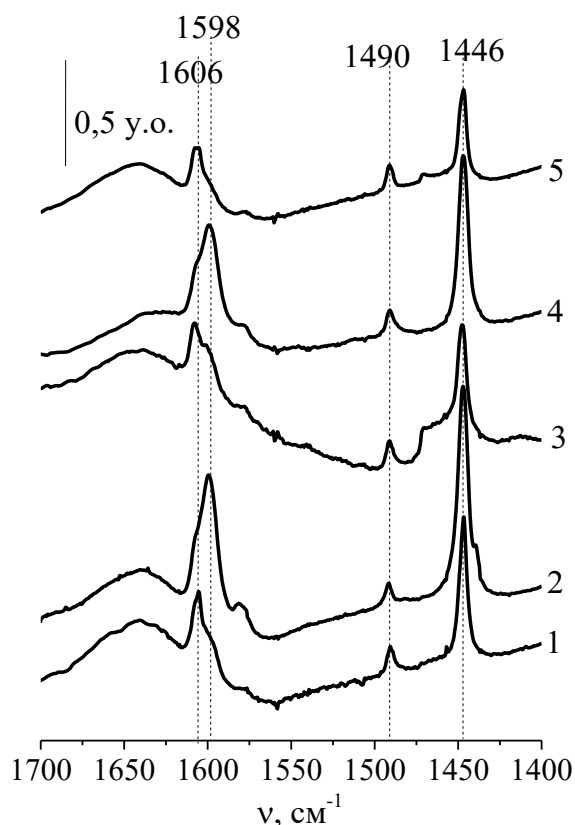


Рисунок 4.3 –ІЧ спектри адсорбованого піридину на цеолітах структурного типу MFI. 1 - TS-1, 2 -Ti-MFI_100, 3 - Ti-MFI_50, 4 - Ti-MFI_50, 5 - Ti-MFI_50_am

Подальше збільшення вмісту титану в РС та зразках не призводить до суттєвого збільшення концентрації кислотних центрів. Зразок Ti-MFI_50_am характеризується досить низькою концентрацією кислотних центрів Льюїса, що обумовлено високим вмістом позакаркаєсних частинок титану.

4.4. Характеризація кислотності та основності Cs-форм ієрархічних цеолітів різних структурних типів.

4.4.1. Характеризація кислотності Cs-форм ієрархічних цеолітів різних структурних типів

На рисунку 4.4 представлені Фур'є ІЧ-спектри адсорбованого піридину для CsAlTi-BEA цеолітів, а в таблиці 4.2 приведені концентрації центрів різних типів, розраховані за методикою, описаною в [198]. Спектри адсорбованого піридину для всіх зразків містять с.п. при 1446 та 1441 см^{-1} , які можна віднести до коливань C-N зв'язку піридину, адсорбованого на кислотних центрах Льюїса різних типів. С.п. при 1541 см^{-1} , що відповідає C-N зв'язку в протонованому іоні піридинію (утворюється при взаємодії піридину з кислотними центрами Бренстеда) не виявлено, що може свідчити про повну заміну протонів у CsAlTi-BEA на катіони Cs^+ та Na^+ . Відповідно до літературних даних, с.п. при 1446 см^{-1} можна віднести до кислотних центрів Льюїса, утворених катіонами Ti^{4+} , ізоморфно вбудованими в каркас цеоліту [218], а с.п. 1441 см^{-1} часто спостерігається для Cs-форм цеолітів [219]. Максимальна концентрація кислотних центрів Льюїса, утворених катіонами титану, досягається для зразка CsAlTi-BEA-26/22. Подальше збільшення вмісту титану в РС та зразках не призводить до суттєвого збільшення концентрації таких кислотних центрів. Одержані дані корелюють з даними УФ-спектроскопії дифузного відбиття для даної серії зразків. Концентрація центрів Льюїса, обумовлених наявністю катіонів Cs^+ , не залежить від вмісту титану, проте змінюється симбатно співвідношенню Cs/Al в зразках.

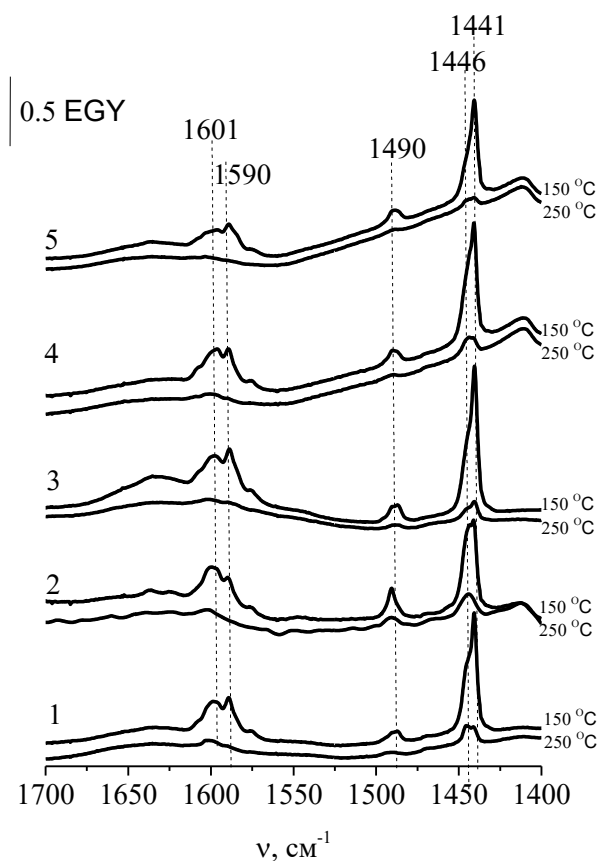


Рисунок 4.4 – ІЧ спектри адсорбованого піридину на ієрархічних цеолітах CsAlTi-BEA. 1 – CsAlTi-BEA-80/22, 2 – CsAlTi-BEA-40/22, 3 – CsAlTi-BEA-26/22, 4 – CsAlTi-BEA-20/22, 5 – CsAlTi-BEA-16/22.

Таблиця 4.2 – Кислотні характеристики ієрархічних цеолітів структурного типу BEA

Зразок	Концентрація кислотних центрів	
	Льюїса, мкмоль/г	
	1446 cm^{-1} (Ti)	1441 cm^{-1} (Cs)
CsAlTi-BEA-80/22	64	121
CsAlTi-BEA-40/22	84	97
CsAlTi-BEA-26/22	89	96
CsAlTi-BEA-20/22	78	110
CsAlTi-BEA-16/22	68	106

Кислотні властивості ієрархічних цеолітів досліджували методом ІЧ-спектроскопії адсорбованого піридину (Рисунок 4.5). На спектрах, зареєстрованих після десорбції при 150 °С, всіх досліджуваних зразків спостерігається лише одна смуга поглинання (с.п.) при 1439 cm^{-1} , що відповідає коливанням C-N – зв'язку молекул піридину, що фізично сорбований на нейтральній поверхні цеоліту. Смуг, характерних для піридину, координаційно зв'язаного з кислотними центрами Льюїса або протонованого на центрах Бренстеда, не виявлено. Це свідчить про відсутність кислотних центрів, здатних утримувати піридин після десорбції при 150 °С, що узгоджується із заміщенням протонів іонами Cs^+ .

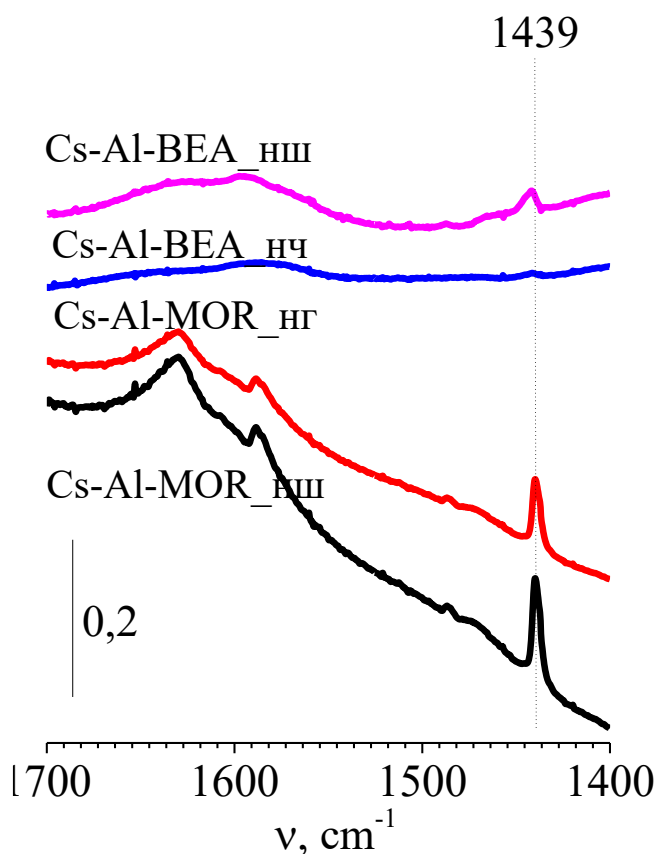


Рисунок 4.5 – ІЧ-спектри адсорбованого піридину після десорбції при 150 °С для Cs-вмісних ієрархічних цеолітів різних структурних типів

4.4.2. Характеризація основності Cs-форм ієрархічних цеолітів різних структурних типів

На ІЧ-спектрах адсорбованого дейтерохлороформу, зареєстрованих після вакуумування при кімнатній температурі (Рисунок 4.6) для всіх досліджених зразків спостерігається широка смуга поглинання з максимумом при 2257 см^{-1} , яку після деконволюції можна розкласти на три компоненти з максимумами при 2261 , 2257 та 2250 см^{-1} . Відповідно до літературних даних, зміщення смуги $\nu(\text{C-D})$ у низькочастотну область пов'язане з посиленням взаємодії молекул CDCl_3 з основними центрами поверхні [220]. При цьому для зразків із більшим вмістом цезію спостерігається зростання інтенсивності низькочастотної компоненти поблизу 2250 см^{-1} , що свідчить про посилення основних властивостей поверхні.

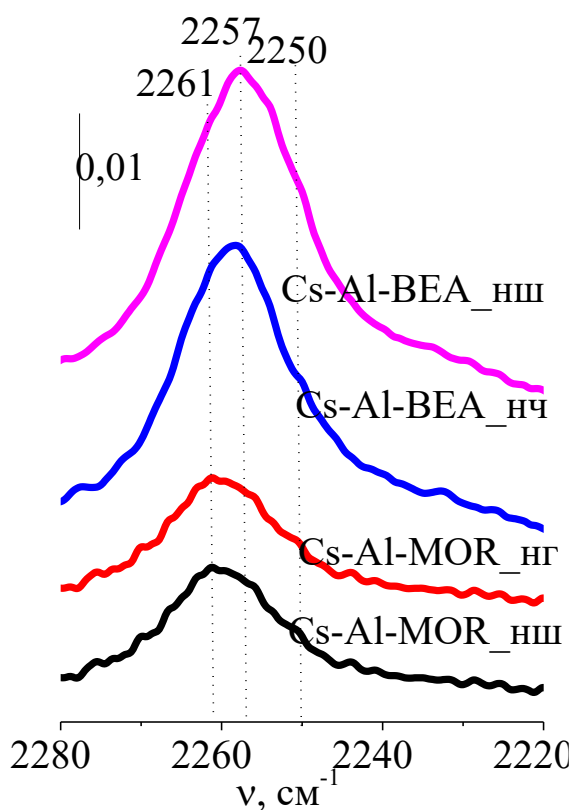


Рисунок 4.6 – Спектри адсорбованого дейтерохлороформу для цезійвмісних ієрархічних цеолітів.

ІЧ-спектри адсорбованого дейтерохлороформу свідчать про наявність у цезійвмісних ієрархічних цеолітах основних центрів різної сили. Смуги в області

2261–2250 cm^{-1} відповідають валентним коливанням $\nu(\text{C}-\text{D})$ молекул CDCl_3 , адсорбованих на основних атомах кисню алюмосилікатного каркаса [220]. Відомо, що зміщення смуг $\nu(\text{C}-\text{D})$ у низькочастотну область є наслідком посилення водневого зв'язку між молекулою-зондом та основними центрами поверхні [220]. Зокрема, поява компоненти поблизу 2250 cm^{-1} свідчить про формування сильніших основних центрів у досліджених матеріалах.

Для зразків Cs-Al-BEA інтенсивність смуг у зазначеній області є вищою порівняно з Cs-Al-MOR, що вказує на більшу кількість доступних основних центрів. Це може бути пов'язано з більш відкритою тривимірною пористою структурою цеоліту BEA, а також із формуванням ієрархічної пористості, яка забезпечує кращу доступність внутрішньої поверхні та активних центрів для молекул-зондів [21].

В ІЧ - спектрах бензолу, адсорбованого на цезієвих формах алюмосилікатних цеолітів різних типів, спостерігається смуга поглинання при 1800 cm^{-1} (Рисунок 4.7) яка відповідає коливанням зв'язку $\text{C}-\text{H}$ молекул бензолу, адсорбованих на атомах кисню цеолітного каркаса. Відповідно до літературних даних, зміщення цієї смуги у високочастотну область пов'язане зі зростанням електронної густини на атомах кисню каркаса, що свідчить про посилення основних властивостей поверхні цеоліту [221]. Збільшення середнього заряду кисню каркасу пов'язують з із збільшенням основності відповідних цеолітів, відповідно зміщення смуги поглинання при 1800 cm^{-1} відповідає збільшенню основних характеристик відповідного цеоліту [221]. Із отриманих спектрів видно, що для зразка Cs-BEA пр спостерігається найбільше високочастотне зміщення цієї смуги, що свідчить про наявність найсильніших основних центрів серед досліджених зразків. Крім того, інтенсивність смуги для цього зразка є найбільшою, що може вказувати на більшу кількість доступних центрів адсорбції бензолу.

ІЧ-спектри адсорбованого бензолу були використані для оцінки кислотно-основних властивостей цезійвмісних ієрархічних цеолітів різних структурних типів. Бензол є чутливою молекулою-зондом для дослідження кислотних і основних центрів поверхні цеолітів. Зміни інтенсивності та положення смуг

поглинання в області $2050\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ використовують для характеристики взаємодії бензолу з активними центрами поверхні [222]. Для лужномодифікованих цеолітів β показано, що смуги адсорбованого бензолу в області $2050\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ пов'язані з його взаємодією з кислотними та основними центрами поверхні [222].

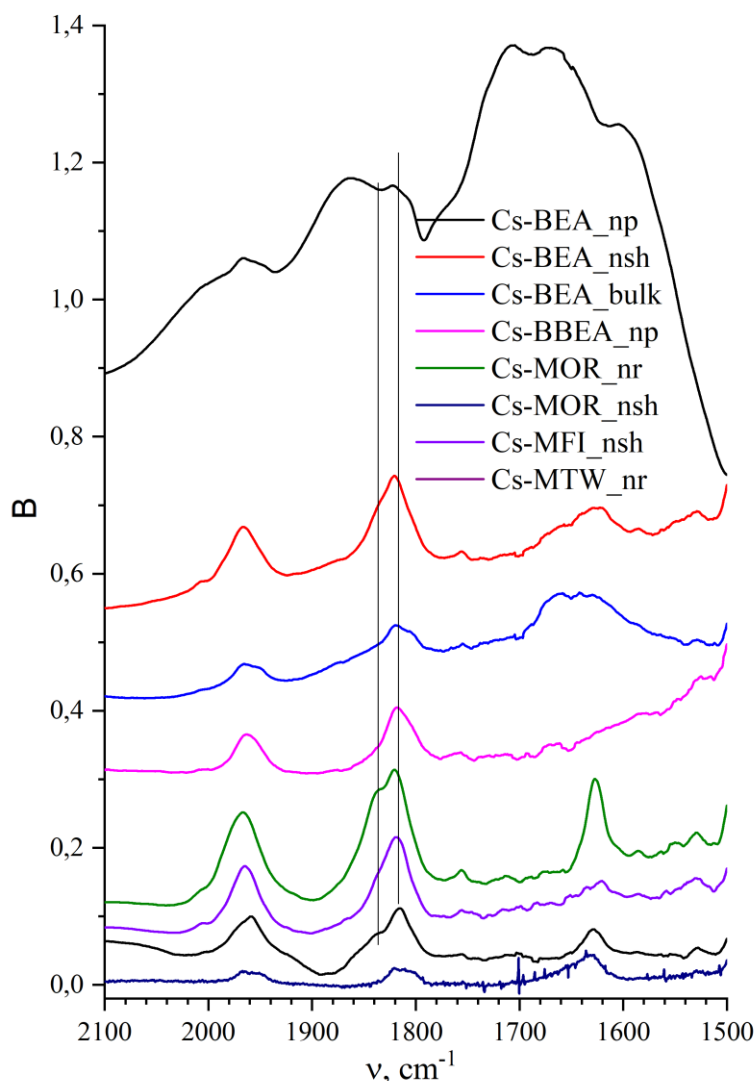


Рисунок 4.7 – Спектри адсорбованого бензолу для цезійвмісних ієрархічних цеолітів.

В ІЧ-спектрах досліджених зразків спостерігаються смуги в області близько $1980\text{--}1950$, $1820\text{--}1800$ та $1650\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, які можна віднести до комбінаційних і обертонних коливань адсорбованого бензолу. Їх поява свідчить про фіксацію молекул бензолу в поровому просторі цеолітів і взаємодію π -електронної системи

бензольного кільця з катіонами Cs^+ , а також з електронодонорними атомами кисню алюмосилікатного каркаса. Згідно з літературними даними, адсорбція ароматичних молекул у порожнинах цеолітів супроводжується деформацією електронної хмари молекули, що проявляється у зміні інтенсивності її ІЧ-смуг [223].

Найбільш інтенсивні смуги спостерігаються для зразка Cs-BEA_nr, що свідчить про найбільшу кількість доступних центрів адсорбції бензолу. Для ієрархічного зразка Cs-BEA_nsh інтенсивність смуг нижча, однак зберігається виражена смуга поблизу 1810 см^{-1} , що вказує на наявність доступних центрів взаємодії з бензолом. Зразки Cs-MOR_nr, Cs-MOR_nsh та Cs-MFI_nsh характеризуються меншою інтенсивністю смуг, що може бути пов'язано з меншою доступністю внутрішньої поверхні для молекул бензолу або з відмінностями у розподілі катіонів Cs^+ у поровому просторі. Вища інтенсивність смуг для BEA-вмісних зразків порівняно з MOR- та MFI-вмісними матеріалами може бути зумовлена більш відкритою тривимірною поровою системою цеоліту BEA та кращою доступністю адсорбційних центрів [21].

Таким чином, ІЧ-спектри адсорбованого бензолу свідчать, що серед досліджених цезійвмісних матеріалів найбільша кількість доступних центрів взаємодії з ароматичною молекулою характерна для зразків структурного типу BEA. Це узгоджується з уявленнями про важливу роль порової архітектури та ієрархічної пористості у забезпеченні доступності активних центрів у цеолітних каталізаторах.

Термопрограмована десорбція вуглекислого газу з цезієвих форм алюмосилікатних цеолітів різних типів (Рисунок 4.8) показує здатність пористих матеріалів адсорбувати молекули CO_2 та силу цього зв'язування. Враховуючи, що CO_2 адсорбується на основних центрах пористих матеріалів, ТПД CO_2 опосередковано може показувати силу основних центрів пористих матеріалів. Зразки CsBEA-nr, CsMOR-nr та CsMOR-nsh показують найбільше накопичення вуглекислого газу в своїх порах. Для зразка CsMOR-nr збільшення температури десорбції вуглекислого газу можна пояснити не тільки сильними основними

характеристиками матеріалу, а й затрудненим виходом молекул CO_2 трубчастій структури даного цеоліту.

Профілі термопрограмованої десорбції CO_2 свідчать про наявність у цезійвмісних цеолітах основних центрів різної сили. Відомо, що температура десорбції CO_2 корелює із силою основних центрів поверхні: низькотемпературна десорбція відповідає слабким основним центрам, тоді як десорбція за вищих температур характерна для сильніших центрів [224, 225]. На ТПД-профілях досліджених зразків основні максимуми десорбції спостерігаються переважно в області 120–250 °C, що свідчить про переважання слабких і середньої сили основних центрів.

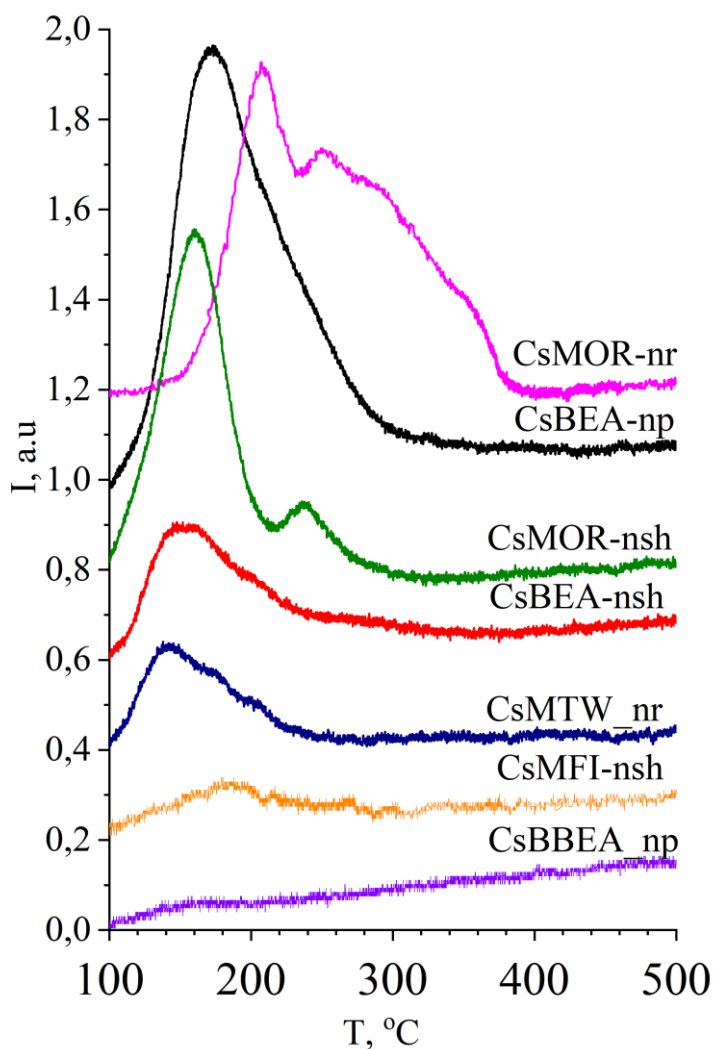


Рисунок 4.8 –Термопрограмована десорбція CO_2 з Cs-форм ієрархічних цеолітів різних типів

Для зразків CsBEA-nr та CsMOR-nr спостерігається найбільша інтенсивність максимумів десорбції CO₂, що вказує на найбільшу кількість доступних основних центрів. Для CsBEA-nr характерний широкий профіль десорбції з внеском у високотемпературній області 200–330 °C, що може свідчити про наявність більш неоднорідного набору основних центрів, включаючи центри середньої сили. Поява таких центрів може бути пов'язана з підвищенням електронної густини на атомах кисню алюмосилікатного каркаса внаслідок введення катіонів Cs⁺ [224].

Для зразків CsBEA-nsh та CsMOR-nsh інтенсивність десорбції CO₂ є нижчою, однак на профілях зберігаються виражені максимуми в області 140–180 °C, що свідчить про наявність доступних слабких і середньої сили основних центрів. Зразки CsMTW_nr, CsMFI-nsh та CsBBEA_nr характеризуються значно меншою інтенсивністю десорбції, що може бути пов'язано як із меншою кількістю основних центрів, так і з обмеженою доступністю внутрішньої поверхні для молекул CO₂.

Вища інтенсивність десорбції CO₂ для зразків структурного типу BEA порівняно з MOR-, MFI- та MTW-вмісними матеріалами може бути зумовлена більш відкритою тривимірною поровою системою цеоліту BEA та формуванням ієрархічної пористості, що забезпечує кращу доступність активних центрів. Отримані результати свідчать, що структура цеоліту та характер порової архітектури істотно впливають на основні властивості цезійвмісних матеріалів.

4.5. Характеризація кислотності змішаних Mg-Ce оксидних систем та їх нанокомпозитів.

Для композитів MgO-CeO₂/BEA_nr в ІЧ спектрах адсорбованого піридину (Рисунок 4.9–4.10) спостерігається наявність с.п. при 1446 см⁻¹, що відповідають C-N коливанням піридину, адсорбованого на силанольних групах або кислотних центрах Льюїса на оксидних матеріалах а також с.п. 1546 см⁻¹ (коливання C-N зв'язку у піридинієвому іоні).

Появу с.п. 1456 см^{-1} (які відносять до коливання C–N піридину, адсорбованого на кислотних центрах Льюїса, утворених катіонами Al^{3+} [226]) можна спостерігати виключно для зразка $\text{MgO-CeO}_2(1:1)/\text{AlBEA}_{\text{np}}$, для якого не проводились попередня заміна протонів на катіони натрію чи цезію. Враховуючи відсутність с.п. 1456 см^{-1} для інших зразків можна припустити, що вказані с.п. відповідають кислотним центрам Бренстеда, утвореними катіонами церію. До подібного висновку можна дійти, розглядаючи композити оксидів магнію та церію з мезопористими молекулярними ситами типу MCM-41 (Рисунок 4.10). У вихідному матеріалі чисто теоретично не може бути кислотних центрів Бренстеда, однак, для зразка $\text{MgO-CeO}_2(1:2)/\text{MCM-41}$ спостерігається наявність в спектрі с.п. при 1546 см^{-1} .

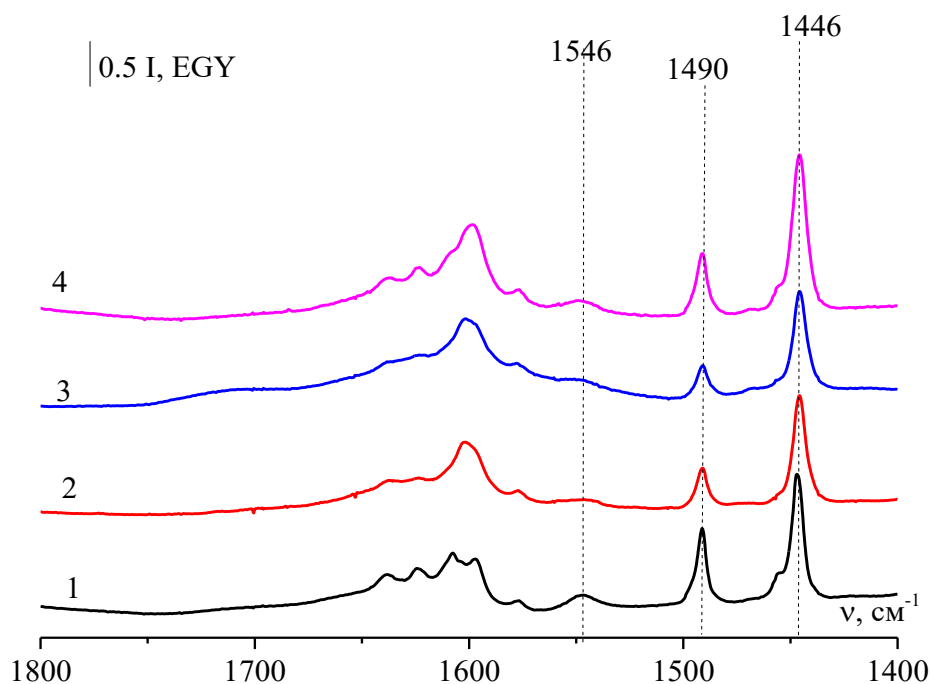


Рисунок 4.9 – ІЧ-спектри адсорбованого піридину на композитах $\text{MgO-CeO}_2/\text{BEA}_{\text{np}}$. 1 - $\text{MgO-CeO}_2(1:1)/\text{AlBEA}_{\text{np}}$, 2 - $\text{MgO-CeO}_2(1:1)/\text{CsAlBEA}_{\text{np}}$, 3 - $\text{MgO-CeO}_2(2:1)/\text{CsAlBEA}_{\text{np}}$, 4 - $\text{MgO-CeO}_2(1:2)/\text{CsAlBEA}_{\text{np}}$

Таким чином, результати ІЧ-спектроскопії адсорбованих молекул-зондів та термопрограмованої десорбції CO_2 свідчать, що кислотно-основні властивості поверхні досліджених цеолітів, мезопористих молекулярних сит та їх композитів із

оксидами металів визначається співіснуванням кислотних і основних центрів різної сили та природи.

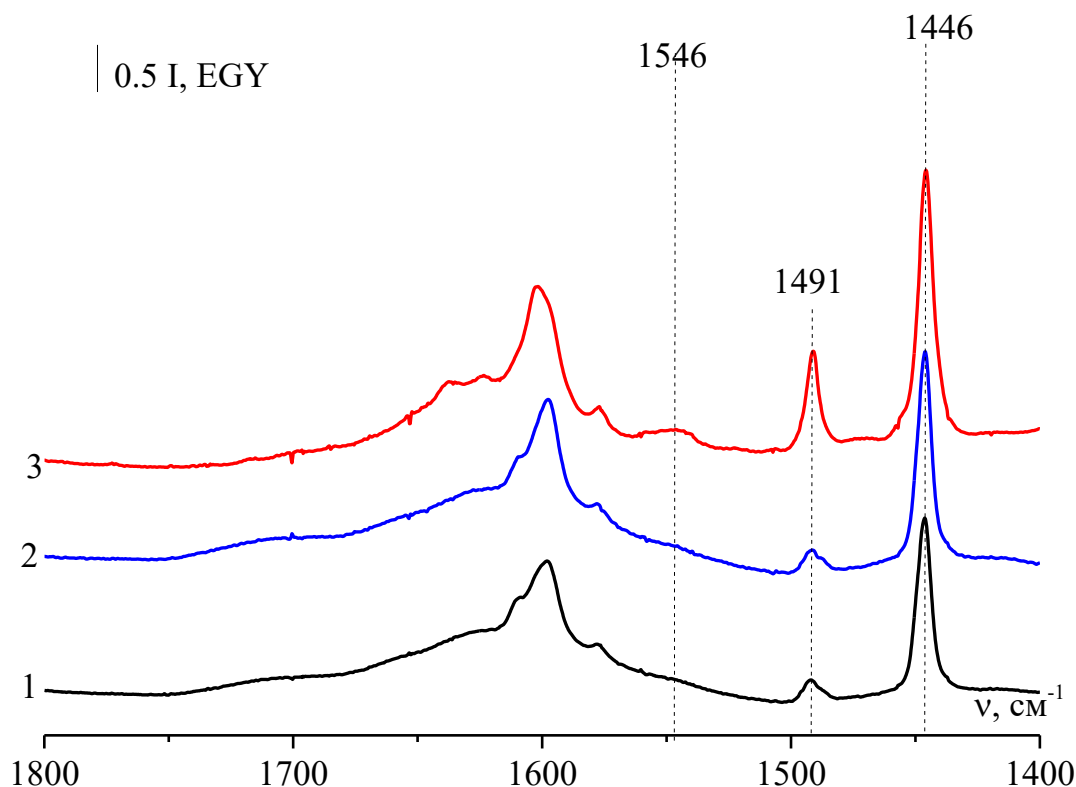


Рисунок 4.10 – ІЧ-спектри піридину, адсорбованого на композитах MgO-CeO₂/MCM-41. 1 - MgO-CeO₂ (2:1), 2 - MgO-CeO₂ (1:1), 3 - MgO-CeO₂ (1:2)

Метод адсорбції піридину показав наявність переважно льюїсівських кислотних центрів, пов'язаних із координаційно ненасиченими катіонами металів та дефектними ділянками алюмосилікатного каркаса. Аналіз ІЧ-спектрів адсорбованого дейтерохлороформу та бензолу, як і термопрограмована десорбція CO₂ свідчать про наявність основних центрів різної сили, здатних до утворення водневих зв'язків і специфічної взаємодії з сорбатами.

Отримані результати свідчать, що модифікування цеолітів катіонами Cs⁺, а також формування ієрархічної пористої структури є ефективними підходами для регулювання кислотно-основних властивостей поверхні. Це створює передумови для цілеспрямованого керування адсорбційними та каталітичними властивостями цеолітних матеріалів у процесах перетворення кислих молекул, зокрема CO₂.

5 КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦЕОЛІТІВ ТА ЇХ КОМПОЗИТІВ В РЕАКЦІЯХ ОДЕРЖАННЯ КАРБОНАТІВ ІЗ ЕПОКСИДІВ, ОЛЕФІНІВ, АБО ДІОЛІВ ТА КАРБАМАТІВ ІЗ АМІНОСПИРТІВ

У цьому розділі наведено результати дослідження каталітичних властивостей синтезованих цеолітних та композитних матеріалів у реакціях одержання циклічних карбонатів та карбаматів із використанням вуглекислого газу як реагенту. Зокрема, вивчено конверсію вихідних речовин, селективність та виходи за цільовими продуктами реакції у процесах перетворення епоксидів, олефінів і діолів у відповідні карбонати, а також аміноспиртів у циклічні карбамати. Оцінено вплив хімічного складу, структури каталізаторів, умов проведення реакцій, та природи вихідних речовин на перебіг досліджуваних каталітичних реакцій. Отримані результати дозволяють встановити взаємозв'язок між фізико-хімічними характеристиками композитів і їхньою каталітичною поведінкою в зазначених процесах.

5.1. Одержання циклічних карбонатів із епоксидів

Методика проведення каталітичних досліджень отриманих матеріалів в реакціях одержання циклічних карбонатів із діолів викладена в розділі 2. Реакція утворення циклічних карбонатів із епоксидів у присутності CO_2 за підвищеного тиску перебігає за участі основних центрів, на яких активується CO_2 , тоді як епоксид може активуватися на кислотних центрах Льюїса.

Рисунок 5.1 зображує схему процесу перетворення епоксидів в циклічні карбонати. В якості реагенту нами було використано епоксид стиролу.

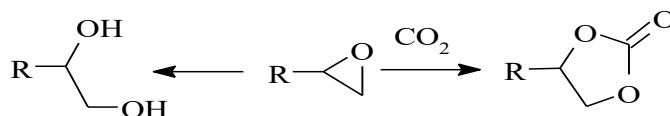


Рисунок 5.1 – Загальна схема перетворення епоксиду в циклічний карбонат в присутності вуглекислого газу.

Було досліджено широкий перелік синтезованих цеолітних і композитних матеріалів як каталізаторів в реакціях циклоприєднання вуглекислого газу до епоксидів.

5.1.1. Каталітичні властивості Cs-форм ієрархічних цеолітів в реакції синтезу циклічних карбонатів із епоксидів під тиском CO₂.

На рисунку 5.2 наведено показники процесу одержання 4-феніл-1,3-діоксолан-2-ону з епоксиду стиrolу в присутності CO₂ за підвищеного тиску при використанні різних Cs-вмісних цеолітів як каталізаторів. Можна побачити, що зразок CsBEA-*np* забезпечує найвищий вихід цільового продукту, що можна пояснити відсутністю в каталізаторі кислотних центрів Бренстеда.

Каталітичні властивості Cs-форм ієрархічних цеолітів у реакції синтезу циклічних карбонатів із епоксидів під тиском CO₂ суттєво залежать від структурного типу цеоліту, доступності основних центрів та особливостей пористої архітектури матеріалів. Відомо, що реакція циклоприєднання CO₂ до епоксидів каталізується біфункціональними кислотно-основними центрами, де основні центри активують молекулу CO₂, а кислотні або електрофільні центри сприяють активації епоксидного циклу [50, 227]. Для лужномодифікованих цеолітів важливу роль відіграють катіони Cs⁺, які підвищують електронну густину на атомах кисню алюмосилікатного каркаса та посилюють основні властивості поверхні [224].

Найвищі значення конверсії епоксиду та виходу циклічного карбонату спостерігаються для зразка CsBEA-*np*, для якого конверсія досягає близько 100 %, а вихід продукту становить близько 95 %. Висока каталітична активність цього зразка може бути пов'язана з поєднанням значної кількості доступних основних центрів та тривимірної порової системи цеоліту BEA, що забезпечує ефективний масоперенос реагентів і продуктів реакції [21]. Крім того, результати ТПД-CO₂ та ІЧ-спектроскопії адсорбованих молекул-зондів свідчать про наявність у BEA-вмісних матеріалах більшої кількості доступних основних центрів порівняно з іншими структурними типами цеолітів.

Для зразка CsMOR_nsh також спостерігається висока селективність утворення циклічного карбонату, однак конверсія епоксиду є значно нижчою. Це може бути пов'язано з особливостями одновимірної каналної системи MOR, яка обмежує дифузію реагентів і доступність активних центрів у внутрішньому поровому просторі [21]. Аналогічно, для зразків CsMFI_nsh та CsMTW_nr спостерігаються нижчі значення конверсії та виходу, що може бути наслідком меншої доступності активних центрів і стеричних обмежень у каналах цеолітів.

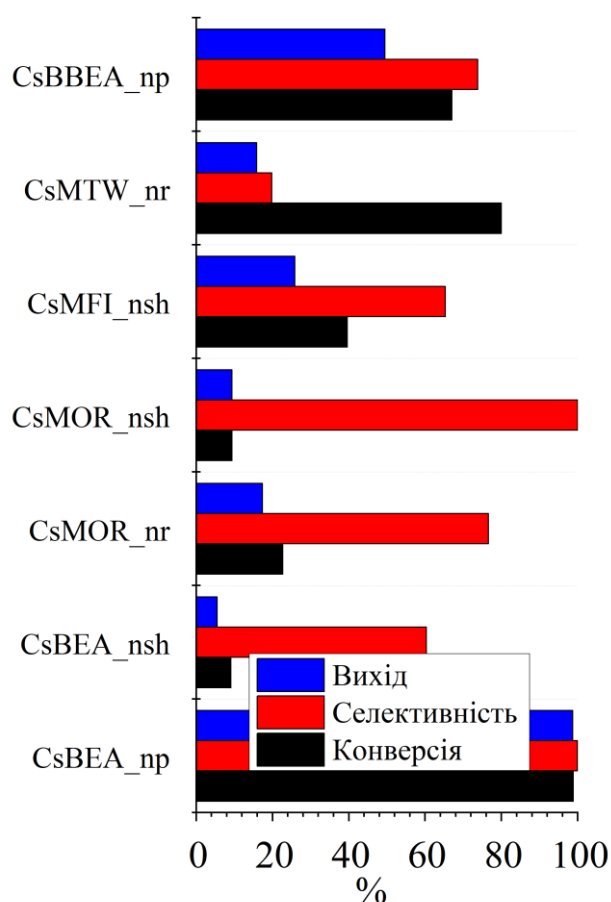


Рисунок 5.2 – Показники процесу синтезу циклічного карбонату з епоксиду стирену та CO₂ в присутності Cs-форм ієрархічних цеолітів.

Для зразка CsBBEA_nr спостерігається висока конверсія епоксиду стиролу при нижчому виході циклічного карбонату порівняно зі зразком CsBEA_nr, що може свідчити про перебіг побічних реакцій, зокрема розкриття епоксидного циклу та олігомеризації епоксиду. Відомо, що співвідношення кислотних та основних

центрів суттєво впливає на селективність процесу циклоприєднання CO_2 до епоксидів [50].

Отримані результати свідчать, що каталітичні властивості Cs-форм ієрархічних цеолітів у реакції синтезу циклічних карбонатів визначаються сукупним впливом сили та концентрації основних центрів, топології пористої системи та доступності активних центрів. Найбільш ефективними серед досліджених матеріалів виявилися зразки структурного типу BEA, для яких поєднання виражених основних властивостей та ієрархічної пористості забезпечує високі значення конверсії та виходу циклічного карбонату.

Для серії Cs-форм ієрархічних алюмосилікатних цеолітів вихід 4-феніл-1,3-діоксолан-2-ону корелює з нормованим комбінованим фактором основності F_B , що враховує як об'єм CO_2 сорбований при кімнатній температурі, так і питому поверхню каталізатора. Параметр I розраховували як добуток нормованих значень об'єму адсорбованого CO_2 та зовнішньої питомої поверхні:

$$F_B = \left(\frac{V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{CO}_2, \text{max}}} \right) * \left(\frac{S_{\text{ext}}}{S_{\text{ext}, \text{max}}} \right)$$

Значення V_{CO_2} та S_{ext} наведені в таблиці 3.4. Значення $V_{\text{CO}_2, \text{max}} = 43,83 \text{ см}^3/\text{г}$, що відповідає значенню для зразка Cs-MOR_nr. Значення $S_{\text{ext}} = 222 \text{ м}^2/\text{г}$, що відповідає площі зовнішньої поверхні для зразка Cs-BEA_nr.

На рисунку 5.3 спостерігається загальна тенденція до зростання виходу 4-феніл-1,3-діоксолан-2-ону зі збільшенням значення нормованого параметра I . Це свідчить про те, що високий вихід циклічного карбонату досягається за умови поєднання достатньої кількості основних центрів і розвиненої питомої поверхні каталізатора. Найвищий вихід продукту характерний для зразка Cs-BEA_nr, який має найбільше значення параметра I . Це, ймовірно, пов'язано з поєднанням високої концентрації доступних основних центрів та розвиненої тривимірної порової системи цеоліту BEA. Для зразків Cs-MFI_nsh та Cs-MOR_nr також спостерігається збільшення виходу продукту зі зростанням параметра I , однак їх ефективність є нижчою порівняно зі зразком Cs-BEA_nr. Це може бути зумовлено особливостями

топології порової системи цеолітів MFI та MOR, для яких дифузійні обмеження можуть знижувати ефективність використання активних центрів [21, 224]. Для зразків Cs-BEA_nsh та Cs-MTW_nr, незважаючи на наявність основних центрів, спостерігаються нижчі значення виходу продукту, що може бути пов'язано з меншою доступністю активних центрів або менш сприятливим поєднанням текстурних характеристик і кислотно-основних властивостей поверхні.

Отримані результати узгоджуються з літературними даними, згідно з якими ефективність гетерогенних каталізаторів у реакціях циклоприєднання CO₂ до епоксидів визначається синергетичним впливом концентрації основних центрів, текстурних характеристик та доступності поверхні [63, 228]. Таким чином, нормований комбінований параметр I може бути використаний як узагальнений критерій для оцінки спільного впливу адсорбційних і текстурних характеристик каталізаторів на ефективність процесу утворення циклічних карбонатів.

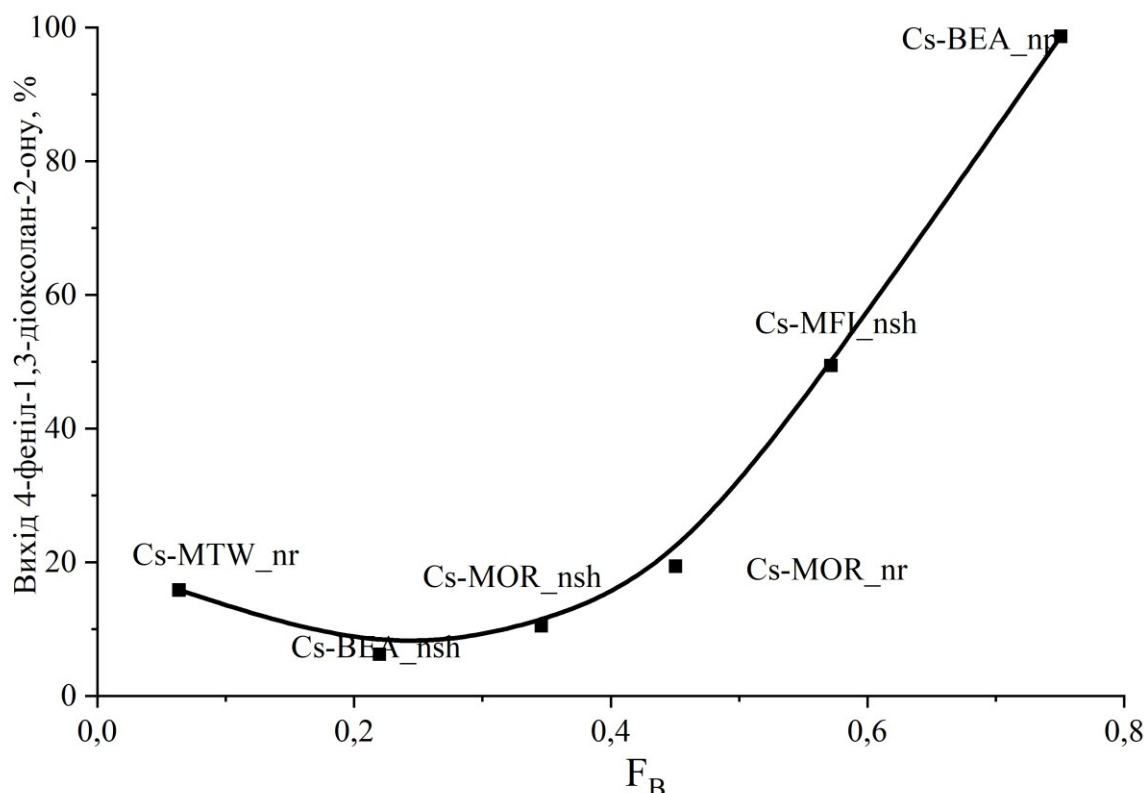


Рисунок 5.3 – Залежність виходу 4-феніл-1,3-діоксолан-2-ону від нормованого комбінованого фактора основності F_B .

5.1.2. Вплив часу, тиску та температури на показники процесу синтезу циклічних карбонатів з епоксидів у присутності CO_2

На прикладі перетворення епоксиду стирену в 4-феніл-1,3-діоксолан-2-он показано, що для найбільш активного зразка CsAlSi_BEА-np при зростанні температури реакції від 70 до 100 °C конверсія зростає від 70,1 до 98,8% (при селективності за циклічним карбонатом 99,8%), при подальшому рості температури до 130 °C, конверсія досягає 99,9%, проте селективність дещо знижується до 97,3%. Подібним чином для цього ж каталізатора, ріст тиску CO_2 в автоклаві від 10 до 30 атм приводить до зростання конверсії від 82,1 до 98,8% при селективності 98,7 та 99,8% відповідно, тоді як подальше зростання тиску до 50 атм не впливає суттєво на величини конверсії та селективності (99,3 та 99,9% відповідно) (Рисунок 5.4).

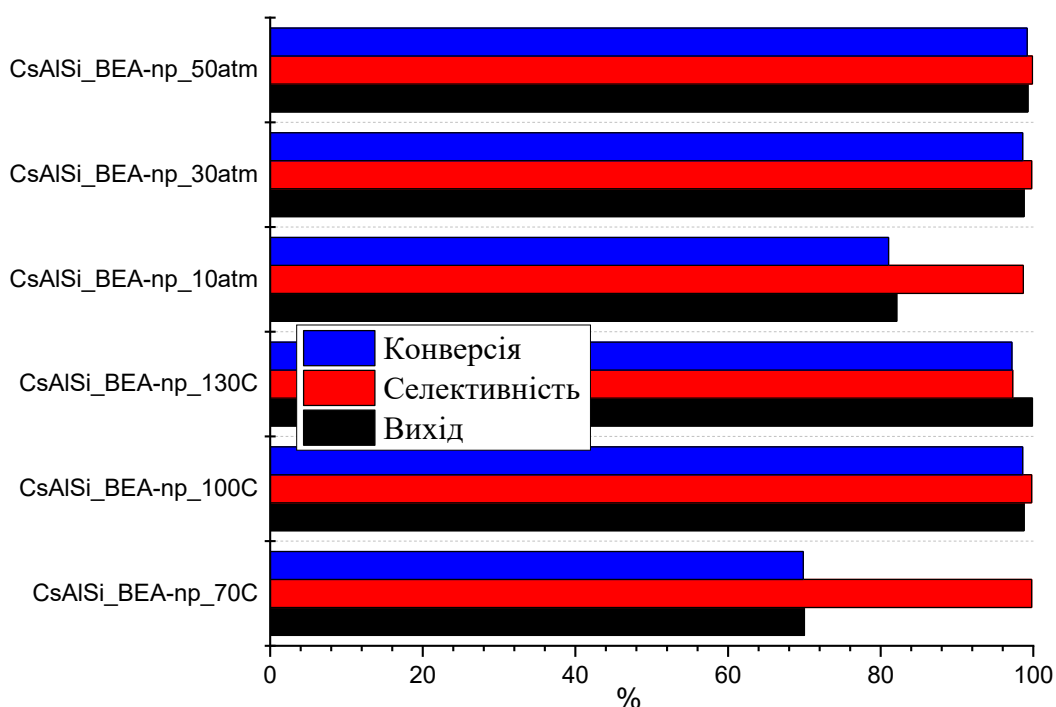


Рисунок 5.4 – Вплив температури ($P=20$ атм) та тиску ($T=100$ °C) на показники процесу синтезу циклічного карбонату з епоксиду стиролу в присутності CO_2 за підвищеного тиску при використанні каталізатора CsAlSi_BEА_np.

Для каталізатора на основі титаносилікатного цеоліту структурного типу MTW за тривалості перебігу реакції 22 год конверсія епоксиду становить 26,0% при

100% селективності за циклічним карбонатом. При подовженні часу реакції до 70 год, конверсія зростає до 99,2%, проте селективність знижується до 90,7%. Подібні тенденції зміни конверсії епоксиду стирену та селективності за 4-феніл-1,3-діоксолан-2-оном і у випадках каталізаторів іншої природи: наноккомпозитів на основі оксидів магнію та цеолітів, темплатвмісних цеолітів із «погашеною» кислотністю, амінопропіл-функціоналізованих мезопористих молекулярних сит та ін. Таким чином, для кожного з тестованих каталізаторів оптимальні значення тиску, температури та тривалості реакції хоча і є дещо різними, проте близькі до 20 атм, 100 °C та 20 год.

5.1.3. Вплив природи розчинника на показники процесу синтезу циклічних карбонатів з епоксидів у присутності CO₂ за підвищеного тиску.

У випадку реакції перетворення епоксиду стирену для найбільш активного в даній реакції зразка CsAlSi_BEА-np оптимальним розчинником є диметилформамід (конверсія 98,8%, селективність за циклічним карбонатом 99,8%), при заміні розчинника на діоксан, етанол або толуол конверсія знижується симбатно зменшенню дипольного моменту молекул розчинника та величині розчинності вуглекислого газу до 92,3, 85,6 та 70,3 % відповідно. При цьому селективність за цільовим продуктом суттєво не змінюється, що може бути обумовлено відсутністю в каталізаторі кислотних центрів Бренстеда (Рисунок 5.5).

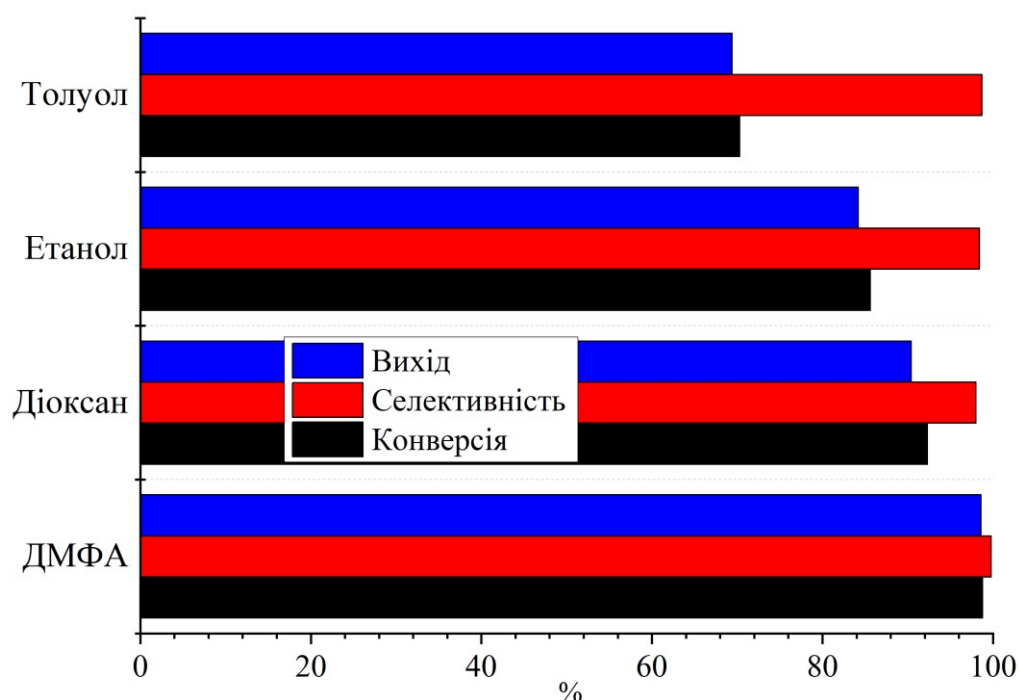


Рисунок 5.5 – Вплив природи розчинника на конверсію, селективність та вихід циклічного карбонату в реакції синтезу циклічного карбонату з епоксиду стиролу у присутності CO_2 за підвищеного тиску при використанні каталізатора CsAlSi_BEA_np

5.1.4. Вплив будови епоксиду на показники процесу синтезу циклічних карбонатів у присутності CO_2 за підвищеного тиску.

При зміні будови вихідного епоксиду (Рисунок 5.6), відмічається суттєва залежність каталітичної активності зразка CsAlSi_BEA_np від природи замісника при атомі вуглецю, сусідньому із епоксидним циклом. Зокрема відмічаються високі значення конверсії епоксидів у випадку епоксиду стирену, фенікси- та хлорометиоксиранів (98,8, 99,9 та 94,1% відповідно). Для аліфатичних (бутилксирану та циклогексилоксирану) епоксидів конверсія я суттєво нижчою (14,8 та 17,8%), що може бути обумовлено меншою реакційною здатністю оксиранового кільця.

Конверсія, селективність та вихід циклічних карбонатів у реакції синтезу з епоксидів у присутності CO_2 за підвищеного тиску суттєво залежать від природи замісника біля епоксидного циклу. Для стирен оксиду та епіхлоргідрину

спостерігаються практично кількісні значення конверсії та виходу циклічних карбонатів, тоді як для аліфатичних епоксидів, зокрема 1,2-епоксигексану та циклогексен оксиду, значення конверсії і виходу є нижчими. Це може бути пов'язано як з електронними, так і зі стеричними ефектами замісників, які впливають на стадію нуклеофільного розкриття епоксидного циклу та подальше приєднання CO_2 .

Висока реакційна здатність епоксиду стирену, епіхлоргідрину та фенілгліциділового етеру можна пояснити як електроноакцепторним впливом замісника, який поляризує зв'язки $\text{C}-\text{O}$ епоксидного циклу та полегшує його розкриття нуклеофілом. Нижча реакційна здатність аліфатичних епоксидів, зокрема 1,2-епоксигексану та циклогексен оксиду, може бути пов'язана зі зменшенням поляризації епоксидного циклу у відсутності електроноакцепторних замісників.

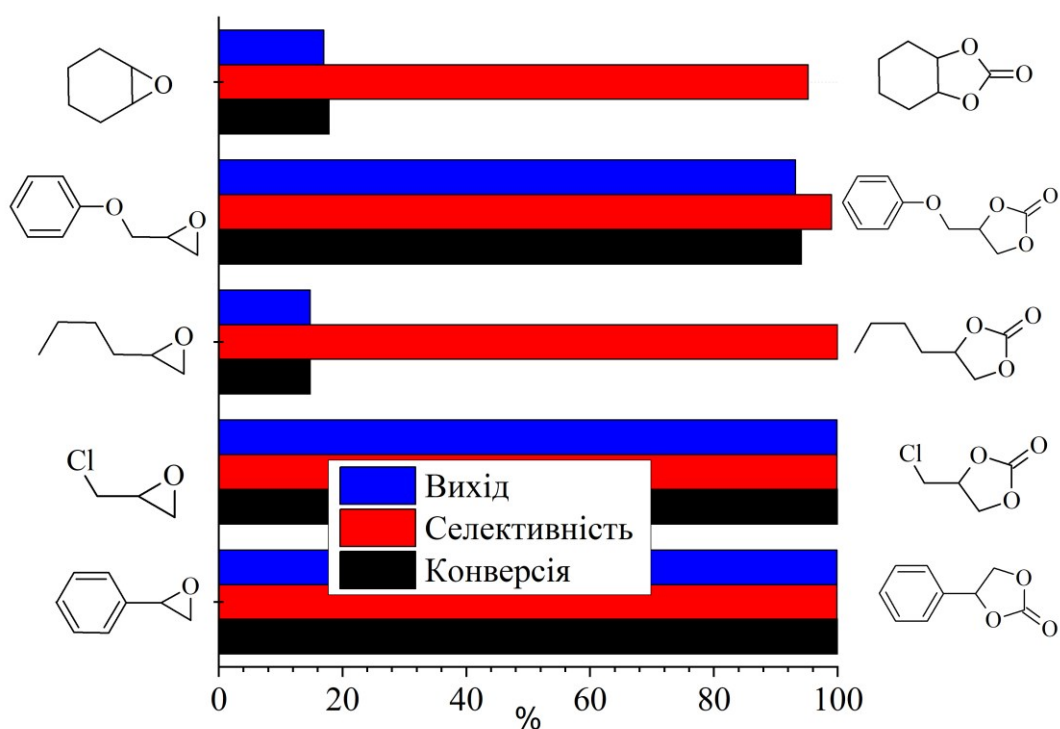


Рисунок 5.6 – Вплив хімічної природи замісника в структурі епоксиду на показники процесу утворення циклічного карбонату при використанні каталізатора CsAlSi_BEA_np.

5.1.5. Реакція претворення епоксиду стирену в циклічний карбонат в проточному реакторі.

У випадку реакції перетворення епоксиду стирену для найбільш активного в даній реакції зразка CsAlSi_BEА-пp

На основі найбільш активного каталізатору CsAlSi_BEА-пp був приготований монолітний картридж шляхом формування композиції з бентонітовою глиною та допоміжними речовинами з подальшим прожарюванням (методика описана в розділі 2). Основним завданням цього дослідження було вивчення каталітичної активності моноліту Cs-BEA_пp в реакції епоксиду стирену з CO₂ під високим тиском, що призводить до утворення циклічного карбонату. Вибір бентоніту зумовлений його відносно високою питомою поверхнею та відсутністю в матеріалі сильних кислотних центрів, здатних розкласти епоксид до відповідного діолу. Моноліти каталізаторів, що містять цеоліт, зберегли свою цілісність та характеризувалися високою механічною стабільністю, що є важливою умовою для використання як картриджів у проточних реакторах.

Каталітичні властивості цеолітного моноліту на основі Cs-BEA в реакції синтезу циклічного карбонату з епоксиду стирену під тиском CO₂ досліджували в проточному реакторі. Попередньо нагріту в реакторі накопичувачі реакційну суміш, що містила оксид стирену в насиченому розчині CO₂ в N,N-диметилформаміді, пропускали через картридж, термостатований при певній температурі.

Залежність значень конверсії епоксиду стирену, селективності для 4-феніл-1,3-діоксолан-2-ону та його виходу в діапазоні 70–200 °C показано на рисунку 5.7 (тиск CO₂ над реакційною сумішшю – 20 атм, швидкість потоку реакційної суміші – 0,5 мл/хв). Конверсія епоксиду стирену при 70 °C становила приблизно 3%, зі 100% селективністю для цільового продукту. Збільшення температури реакції від 100 до 200 °C призвело до збільшення конверсії епоксиду стирену з 9 до 95%. Однак, при температурах вище 130 °C селективність для цільового продукту реакції знизилася з 96 до 52% відповідно, головним чином через утворення фенілетиленгліколю (продукту гідролізу епоксиду стирену), який не взаємодіє з

CO₂ з утворенням циклічного карбонату. Таким чином, вихід 4-феніл-1,3-діоксолан-2-ону досяг максимуму при температурі 150 °C (67%). При температурах ≤ 150 °C низький вихід цільового продукту реакції пояснювався низькою конверсією епоксиду стирену, і велика кількість вихідного епоксиду залишалася в реакційній суміші. При температурах вище 150 °C, незважаючи на значне збільшення конверсії епоксиду стирену, вихід 4-феніл-1,3-діоксолан-2-ону знизився приблизно до 49% через зниження селективності до цільового продукту реакції та зростання кількості відповідного фенілетиленгліколю.

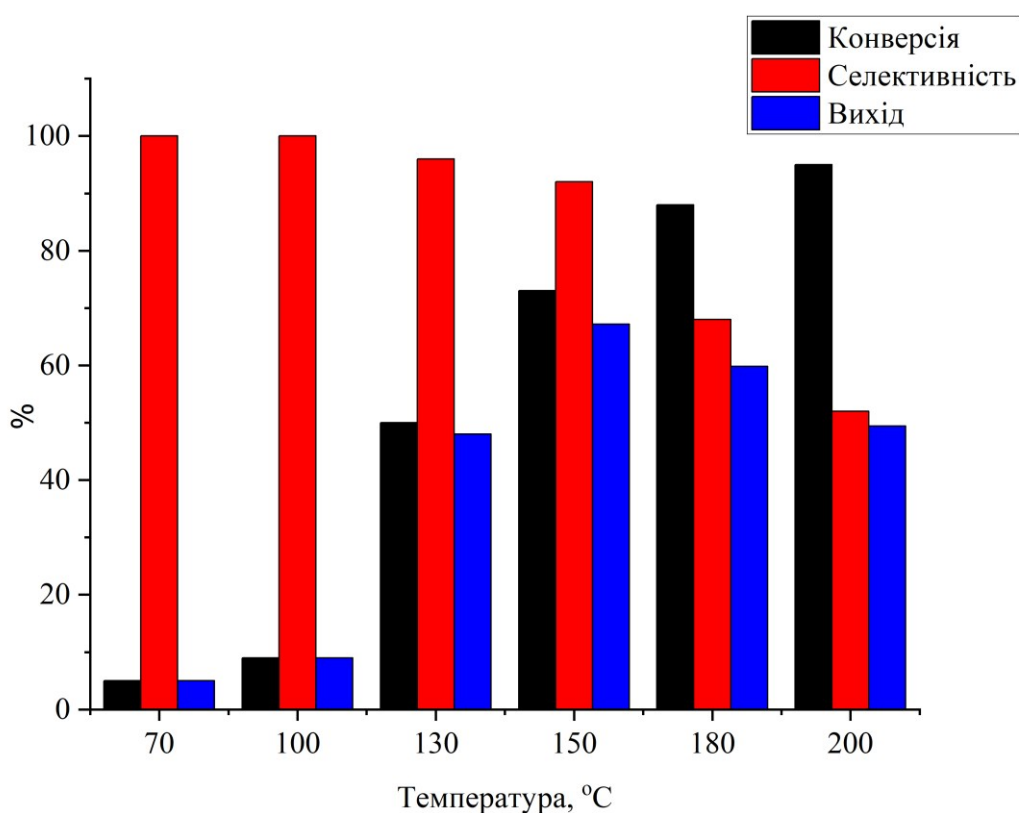


Рисунок 5.7 – Залежність конверсії епоксиду стирену, селективності за цільовим 4-феніл-1,3-діоксолан-2-оном та його виходу від температури реакції.

Вплив тиску вуглекислого газу в діапазоні 5–30 атм було досліджено для монолітів Cs-BEA_{np} (Рисунок 5.8) при фіксованих інших параметрах каталітичної реакції; зокрема, температура була встановлена на рівні 150 °C, а швидкість потоку реакційної суміші становила 0,5 мл/хв. Збільшення тиску вуглекислого газу з 5 до 25 атм призвело до збільшення конверсії епоксиду стирену з 52 до 73%, тоді як подальше збільшення тиску мало незначний вплив на це значення. Основною

причиною такої залежності може бути збільшення концентрації розчиненого вуглекислого газу в реакційній суміші (диметилформамід) зі збільшенням тиску. На відміну від конверсії, залежність селективності для 4-феніл-1,3-діоксолан-2-ону від тиску вуглекислого газу менш виражена та змінюється в діапазоні 83 - 92%. Можливою причиною зростання селективності зі збільшенням тиску вуглекислого газу від 5 до 25 атм є прискорення реакції утворення циклічного карбонату, що призводить до деякого гальмування реакції гідролізу епоксиду за незмінних інших параметрів реакції. Вихід 4-феніл-1,3-діоксолан-2-ону, як продукту конверсії в селективність, досяг максимуму (67%) при тиску 25 атм.

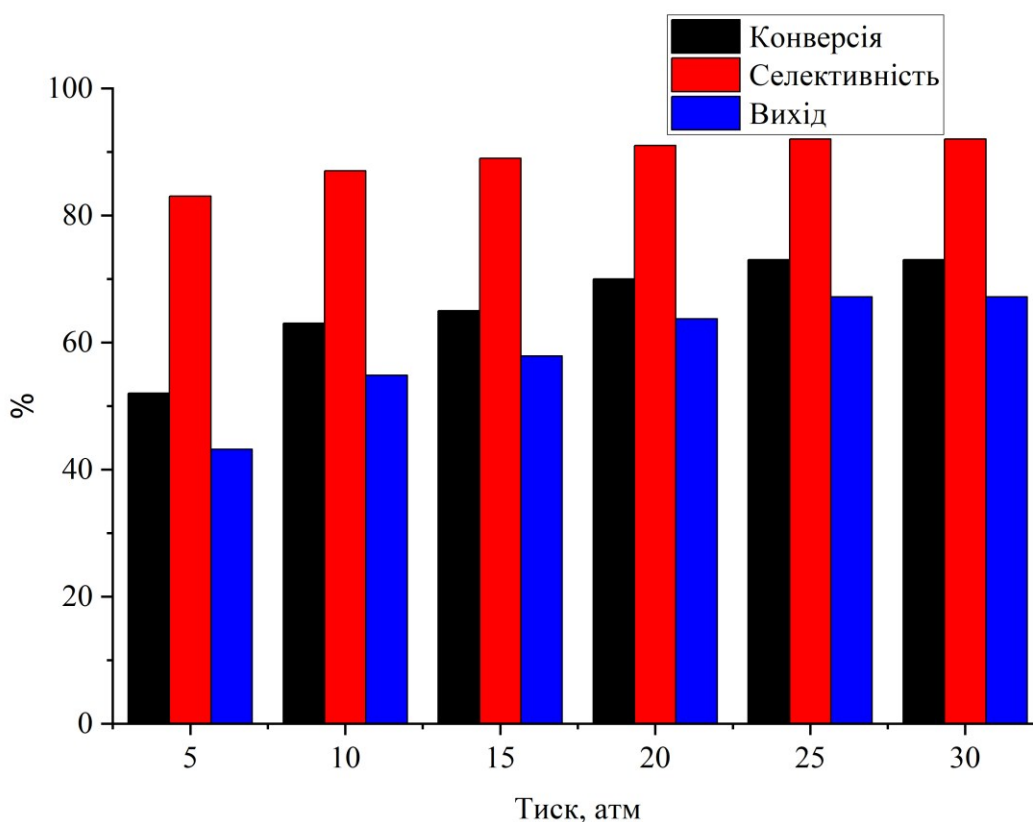


Рисунок 5.8 – Залежність конверсії епоксиду стирену, селективності та виходу для цільового 4-феніл-1,3-діоксолан-2-ону від тиску вуглекислого газу.

Залежність значень конверсії епоксиду стирену, селективності для цільового продукту реакції 4-феніл-1,3-діоксолан-2-ону та його виходу від швидкості потоку в діапазоні 0,5 - 2,0 мл/хв реакційної суміші (температура - 150 °С, тиск -25 атм) показано на рисунку 5.9. При швидкості потоку 2 мл/хв було досягнуто високої

селективності щодо цільового продукту (88%), тоді як конверсія епоксиду стирену становить лише 39%. Таке низьке значення конверсії можна пояснити низькою швидкістю утворення циклічного карбонату стирену з епоксиду. Послідовне зменшення швидкості потоку реакційної суміші до 1,5, 1,0 та 0,5 мл/хв призвело до збільшення значення конверсії до 48, 52 та 73%, з незначним збільшенням селективності для 4-феніл-1,3-діоксолан-2-ону – відповідні значення склали 90, 91 та 92%. В результаті збільшення виходу цільового продукту (43, 47 та 67% відповідно) було досить значним, хоча прямої оберненої залежності від швидкості потоку не спостерігалось. Отримані результати свідчать про позитивний вплив зниження швидкості потоку (збільшення часу контакту активних центрів каталізатора) на каталітичну продуктивність монолітного картриджа. Однак подальше зменшення швидкості потоку було технічно складним, оскільки неможливо було забезпечити постійну швидкість потоку в нашому проточному реакторі з нерухомим шаром.

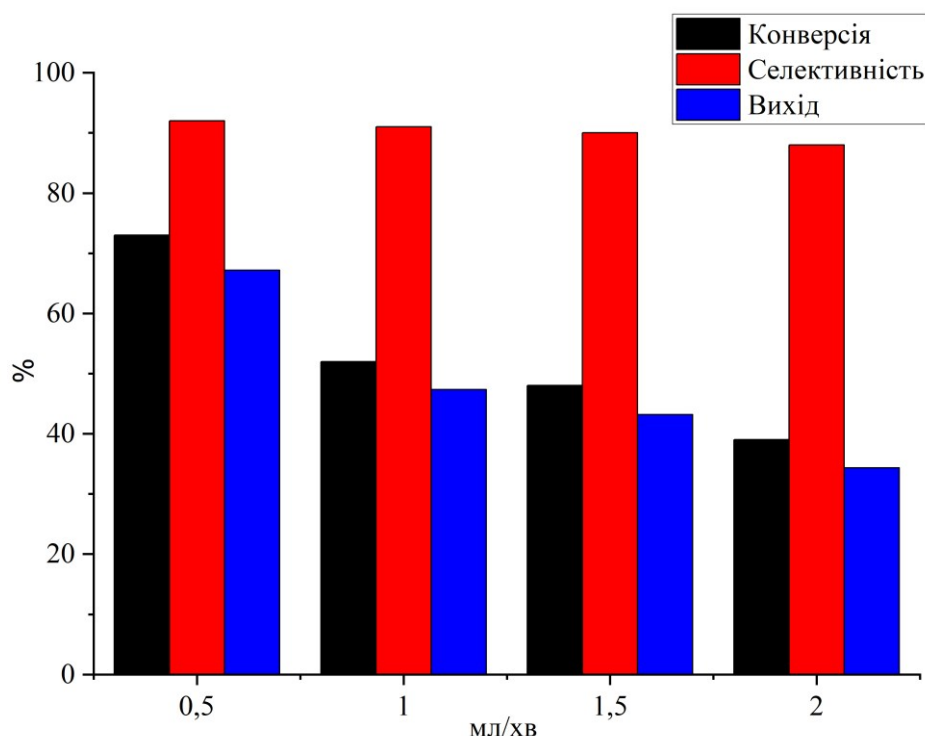


Рисунок 5.9 – Залежність конверсії епоксиду стирену, селективності та виходу цільового 4-феніл-1,3-діоксолан-2-ону від швидкості потоку реакційної суміші.

Таким чином, розроблено методи одержання Cs-форм ієрархічних цеолітів із регульованою силою та концентрацією основних центрів та тестовано їх як каталізatori реакції епоксидів із вуглекислим газом з утворенням циклічних карбонатів. На прикладі перетворення епоксиду стирену в 4-феніл-1,3-діоксолан-2-он показано, що тип цеолітної структури та морфологія нанокристалітів дуже суттєвим чином впливає на каталітичні характеристики таких матеріалів в даній реакції. Основним побічним продуктом реакції є 1-фенілетан-1,2-діол – продукт гідролізу вихідного епоксиду.

5.2. Процес перетворення олефінів у циклічні карбонати

Рисунок 5.10 показує загальну схему процесу перетворення стирену в циклічний карбонат в присутності як окисника трет-бутилпероксиду, та як співкаталізатору – тетрабутиламоній йодиду. Відомо, що процес відбувається через утворення проміжного продукту – епоксиду. Саме цей епоксид на другій стадії вступає в реакції утворення циклічного карбонату під тиском вуглекислого газу.

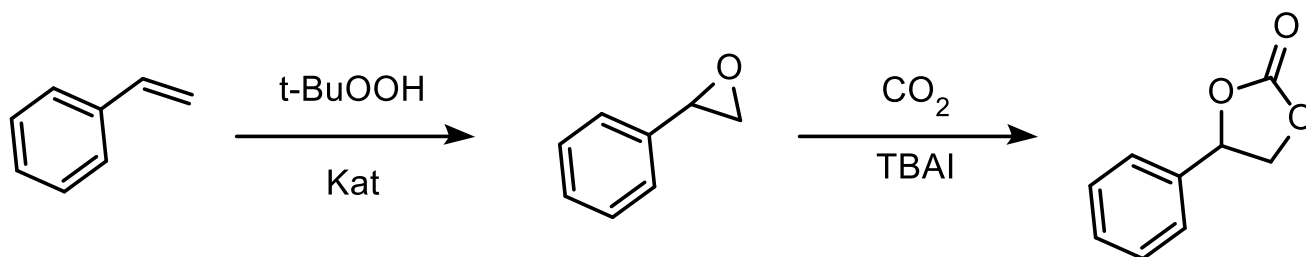


Рисунок 5.10 – Схема перетворення стирену в циклічний карбонат 4-феніл-1,3-діоксолан-2-он.

5.2.1. Цезієві форми алюмотитаносилікатних цеолітів структурного типу BEA.

Враховуючи відому з літератури [229] високу активність титаносилікатних цеолітів у процесах епоксидування та Cs-форм алюмосилікатних цеолітів у процесі одержання циклічних карбонатів з епоксидів, перспективним є поєднання властивостей таких матеріалів для 2-стадійного тандем-процесу одержання циклічних карбонатів з олефінів з використанням Cs-форм AlTi-BEA [230] .

Як видно з таблиці 5.1, для серії цеолітів CsAlTi-BEA конверсія стирену зростає від 95,8 до 99,9%, досягаючи максимуму для зразка CsAlTi-BEA-20/22 та незначно знижуючись для зразка CsAlTi-BEA-16/22.

Таблиця 5.1. Кислотні та каталітичні характеристики ієрархічних цеолітів структурного типу BEA в реакції епоксидування стирену за допомогою ТБГП (90 °C, 24 години)

Зразок	Концентрація кислотних центрів Льюїса, мкмоль/г		Конверсія стирену, %	Селективність за продуктами, %		
	1446 cm^{-1} (Ti)	1441 cm^{-1} (Cs, Na)		Стирен оксид	1-феніл-етиленгліколь	Інші
CsAlTi-BEA-80/22	64	121	60	100	n/a	n/a
CsAlTi-BEA-40/22	84	97	63	73	27	n/a
CsAlTi-BEA-26/22	89	96	68	78	22	n/a
CsAlTi-BEA-20/22	78	110	56	100	n/a	n/a
CsAlTi-BEA-16/22	68	106	49	100	n/a	n/a

В цілому, така залежність є симбатною зміні концентрації вмісту титану в зразках та, до певної міри – концентрації кислотних центрів Льюїса, обумовлених наявністю тетраедрично-координованих Ti^{4+} . Разом з тим, селективність за циклічним карбонатом для серії зразків змінюється в діапазоні 71,0 – 95,6% симбатно вмісту катіонів цезію та селективності за епоксидом стирену в реакції епоксидування стирену. Кореляція між селективністю за епоксидом в реакції епоксидування стирену (Таблиця 5.1) та селективністю за циклічним карбонатом в реакції утворення циклічних карбонатів є логічною, оскільки реакція епоксидування є першою стадією тандемної реакції утворення циклічного карбонату.

Разом з тим і конверсія стирену, і виходи цільового продукту (максимум 95 проти 60%) для другої реакції є суттєво вищими, ніж для першої. Очевидно,

швидкість другої стадії тандемної реакції (утворення циклічного карбонату з епоксиду) є суттєво вищою, ніж першої, і при надлишковому тиску CO_2 більша частина утвореного епоксиду перетворюється в карбонат. Без CO_2 в значній мірі підвищується ймовірність розкриття циклу з утворенням 1-фенілетиленгліколю та продуктів його окиснення. Разом з тим, висока основність, та пригнічення Бренстедівської кислотності каталізаторів, що корелює зі збільшенням вмісту Cs^+ , сприяє підвищенню селективності обох реакцій, так що максимальний вихід 94,6% досягається для зразка CsAlTi-BEA-16/22 з максимальним вмістом як титану, так і цезію, незважаючи на деяке зниження концентрації кислотних центрів Льюїса (Ti^{4+}). Останнє може свідчити про участь позакаркасних титанвмісних центрів у реакціях епоксидування.

Таблиця 5.2 – Кислотні та каталітичні характеристики ієрархічних цеолітів структурного типу BEA в процесі перетворення стирену в циклічний карбонат

Зразок	Концентрація кислотних центрів Льюїса, мкмоль/г		Конверсія стирену, %	Селективність за продуктами, %		
	1446 cm^{-1} (Ti)	1441 cm^{-1} (Cs)		Карбонат стирену	Прод. ПОС*	Інші
CsAlTi-BEA-80/22	64	121	95,8	85,4	10,0	4,6
CsAlTi-BEA-40/22	84	97	96,5	75,0	15,0	10,0
CsAlTi-BEA-26/22	89	96	97,6	71,0	20,0	9,0
CsAlTi-BEA-20/22	78	110	99,9	92,2	7,8	0
CsAlTi-BEA-16/22	68	106	99,0	95,6	4,4	0

Селективність за цільовим продуктом змінюється в досить широкому діапазоні (71,0 – 95,6%), серед побічних продуктів – сполуки глибокого окиснення стирену (кетоспирти, дикетони, продукти приєднання НІ до стирен тощо). Конверсія стирену в досліджуваній реакції в цілому зростає симбатно концентрації кислотних центрів Льюїса в зразках, селективність є найвищою для зразків з

максимальним вмістом титану (Таблиця 5.2). Порівняно із Cs-формами алюмосилікатних цеолітів BEA, одночасне введення в цеолітну структуру типу BEA атомів титану та алюмінію приводить до дещо нижчої селективності за цільовим продуктом, очевидно через наявність в структурі неповністю нейтралізованих кислотних центрів Бренстеда. Ще однією причиною зниження селективності може бути поява позакаркасних частинок діоксиду титану. Слід відмітити також, що селективність за цільовим продуктом також є найвищою (до 95,6%) для зразка із найвищим вмістом титану в зразках. Крім того, для зразків із високим вмістом катіонів цезію, доступних для молекул піридину, основними побічними продуктами є продукти більш глибокого парціального окиснення стирену, зокрема кетоспирти та дикетони. Проведення досліджуваної реакції без другого каталізатора – тетрабутиламоній йодиду не приводить до утворення цільового продукту реакції. Наявність епоксиду стирену серед продуктів реакції свідчить про неповне перебігання стадії циклоприєднання CO₂, що може бути зумовлено недостатньою основністю досліджуваних Cs-форм алюмосилікатних цеолітів.

5.2.2. Силікатні цеоліти структурного типу MFI

Титанвмісні матеріали є активними каталізаторами реакції одержання циклічного карбонату зі стирену в присутності третбутил-гідропероксиду як окисника (Таблиця 5.3). Це можна пояснити тим, що іони Ti⁴⁺ каталізують першу стадію тандем-процесу — перетворення олефіну на проміжний епоксид, який у подальшому вступає в реакцію циклоприєднання з вуглекислим газом з утворенням циклічного карбонату. Отримані результати узгоджуються з літературними даними щодо високої активності титаносилікатних цеолітів у реакціях епоксидування олефінів [229].

Таблиця 5.3. Кислотні та каталітичні характеристики ієрархічних цеолітів типу BEA у перетворенні стирену на циклічний карбонат.

Зразки	Концентрація центрів, μмоль/г		Конверсія стирену, %	Селективність за циклічним карбонатом, %	Вихід циклічного карбонату, %
	Ti ⁴⁺ Lewis	ОН групи			
TS-1	91	22	85,7	97,4	83,2
Ti-MFI_100	66	180	72,1	100	72,1
Ti-MFI_75	143	25	90,7	100	90,7
Ti-MFI_50	61	20	98	67,5	66,1
Ti-MFI_50_am	35	139	100	10,4	10,4

Серед досліджених зразків найвищу каталітичну активність у реакції продемонстрував зразок Ti-MFI_75, для якого вихід карбонату стирену становив 90,7 %. Крім того, зразки Ti-MFI_75 та Ti-MFI_100 характеризувалися 100 % селективністю за цільовим продуктом. Однак конверсія стирену для Ti-MFI_100 була дещо нижчою порівняно з Ti-MFI_75 та становила 72,1 %. Це може бути пов'язано з більшою питомою поверхнею та вищою концентрацією кислотних центрів Льюїса у зразку Ti-MFI_75, що забезпечує ефективнішу активацію молекули олефіну та проміжного епоксиду.

Встановлено, що ієрархічні цеоліти перевершують об'ємний TS-1 за каталітичними властивостями у реакції одержання циклічного карбонату. Імовірно, це зумовлено більшою питомою поверхнею та покращеною доступністю активних центрів у ієрархічних матеріалах. Формування додаткової мезопористості сприяє поліпшенню масопереносу реагентів і продуктів реакції та зменшує дифузійні обмеження, характерні для мікропористих цеолітів.

Низька каталітична активність зразка Ti-MFI_50_am також може бути пов'язана зі зменшенням питомої поверхні матеріалу та нижчою концентрацією кислотних центрів Льюїса. Імовірно, зниження кількості ізолюваних тетраедрично

координованих центрів Ti^{4+} , відповідальних за активацію окисника та стадію епоксидування, призводить до зменшення ефективності тандемного процесу одержання циклічного карбонату зі стирену.

5.2.3. Діоксид церію, змішані оксиди магнію та церію та їх наноккомпозити із цеолітами та мезопористими матеріалами.

Ще одним катаалізатором, здатним каталізувати першу стадію в реакціях окисного циклоприєднання вуглекислого газу до олефінів (Рисунок 5.13) є CeO_2 [91]. Враховуючи це, є може бути перспективним використання композитних матеріалів на основі CeO_2 та основних форм цеолітів в реакції окиснювального циклоприєднання CO_2 .

В Таблиця 5.4 наведені характеристики (конверсія стирену, селективність та вихід за цільовим продуктом реакції – 4-феніл-1,3-діоксолан-2-оном) CeO_2 -вмісних каталізаторів в реакції синтезу циклічного карбонату зі стирену і CO_2 в присутності трет-бутил гідропероксиду як окисника та ТБАЙ як співкаталізатора другої стадії реакції. Як видно з таблиці, CeO_2 , одержаний прожарюванням церій амоній нітрату при 300 °C проявляє помірну каталітичну активність з досягненням виходу за циклічним карбонатом близько 62,1%. Відносно низька селективність за цільовим продуктом реакції може бути обумовлена перебігом побічної реакції гідролізу та подальшого окиснення проміжного епоксиду стирену. Нанесення CeO_2 на NaAlBEA_нр (натрієву форму ієрархічного цеоліту структурного типу BEA) дещо підвищує каталітичні характеристики в досліджуваній реакції.

Каталітичні властивості подвійних оксидів $MgO-CeO_2$ суттєво залежать від вихідного співвідношення Mg/Ce в реакційній суміші для їх синтезу. Послідовне зменшення Mg/Ce від 2/1 до 1/2 приводить до росту конверсії стирену від 53,5 до 99,0%, проте зниження селективності від 99,9 до 52,1%, таким чином максимальний вихід циклічного карбонату для цієї групи каталізаторів становить 62,5%. Нанесення змішаних оксидів на натрієві або цезієві форми цеолітів структурного типу BEA або мезопористі молекулярні сита типу MCM-41 суттєво покращує їх каталітичні властивості в досліджуваній реакції.

Таблиця 5.4 – Показники процесу перетворення стирену в циклічний карбонат в присутності t-BuOOH та TBAI на різних каталізаторах.

Каталізатор	Конверсія стирену, %	Селективність за циклічним карбонатом, %	Вихід за циклічним карбонатом %
CeO ₂ (300)	83,3	74,6	62,1
CeO ₂ /NaAlBEA_np	91,0	76,1	69,2
MgO-CeO ₂ (2:1)	53,5	99,8	53,4
MgO-CeO ₂ (1:1)	96,4	65,0	62,6
MgO-CeO ₂ (1:2)	99,0	52,1	51,0
MgO-CeO ₂ (1:1)/NaAlBEA_np	88,1	24,0	21,1
MgO-CeO ₂ (2:1)/CsAlBEA_np	92,4	99,9	92,3
MgO-CeO ₂ (1:1)/CsAlBEA_np	98,6	84,3	84,2
MgO-CeO ₂ (1:2)/CsAlBEA_np	99,9	77,6	77,5
MgO-CeO ₂ (2:1)/NaAlBEA_np	75,5	99,6	75,2
MgO-CeO ₂ (1:1)/NaAlBEA_np	88,1	94,1	79,4
MgO-CeO ₂ (1:2)/NaAlBEA_np	99,9	71,5	71,0
MgO-CeO ₂ (2:1)/MCM-41	75,3	84,7	63,8
MgO-CeO ₂ (1:1)/MCM-41	88,3	80,7	71,3
MgO-CeO ₂ (1:2)/MCM-41	96,4	65,0	62,6

Слід відмітити, що для всіх груп зразків спостерігається подібна тенденція зростання конверсії стирену із збільшенням вмісту CeO₂ в зразках та покращення селективності при рості вмісту MgO. При цьому, як правило, найвищий вихід цільового карбонату стирену для кожної з груп зразків досягався при співвідношенні Mg/Ce = 1. Аналізуючи залежність каталітичних характеристик зразків в даній реакції від типу носія, можна відмітити, що найкращим носієм є

CsAlBEA_{np}, очевидно завдяки його високій основності, обумовленій введенням катіонів Cs⁺ в іонообмінні позиції цеоліту. Натрієва форма цеоліту NaAlBEA_{np} є менш основною, що має наслідком дещо нижчі каталітичні характеристики тоді як в мезопористому молекулярному ситі MCM-41 сильні чи середньої сили основні центри взагалі відсутні. Найгіршим носієм серед досліджених є нативний (без додаткового іонного обміну) цеоліт NaHAlBEA_{np}, оскільки він містить кислотні центри Бренстеда, що провокують перебіг побічних реакцій утворення продуктів гідролізу та парціального окиснення.

Таким чином, показано, що подвійні оксиди MgO-CeO₂ із різним співвідношенням Mg/Ce та їх наноккомпозити із цеолітами структурного типу BEA або мезопористими молекулярними ситами MCM-41 каталізують реакцію одержання циклічного карбонату із стирену та CO₂ за участі трет-бутилгідропероксиду як окисника. В межах кожної з досліджених груп каталізаторів, зниження співвідношення Mg/Ce приводить до збільшення конверсії стирену, тоді як підвищення – до росту селективності за цільовим продуктом реакції – 4-феніл-1,3-діоксолан-2-оном. Природа носія суттєво впливає на каталітичні характеристики, найвищий вихід (92,3%) цільового циклічного карбонату досягається при використанні як носія Cs-форми цеоліту BEA при співвідношенні Mg/Ce=2:1.

5.3. Синтез циклічних карбонатів з 1-фенілетан-1,2-діолу.

Для одержання циклічних карбонатів із діолів необхідна активація молекули вуглекислого газу та одночасне відщеплення молекули води, оскільки реакція є термодинамічно несприятливою через утворення води як побічного продукту. Тому процес зазвичай проводять у присутності каталізаторів і дегідратуючих реагентів, які зміщують рівновагу в бік утворення циклічного карбонату.

Базуючись на основоположній ідеї про необхідність використання сильного вологовіднімаючого агента, що хімічно зв'язуватиме молекули води, було запропоновано новий підхід до синтезу циклічного карбонату 1-фенілетан-1,2-

діолу. Суть методу полягала в ацилюванні гідроксильних груп ацилюючим реагентом та приєднання вуглекислого газу в присутності основи для відщеплення кислоти.

Методика проведення каталітичних досліджень отриманих матеріалів в реакціях одержання циклічних карбонатів із діолів викладена в розділі 2.

Рисунок 5.11 показує загальний перебіг процесу утворення циклічного карбонату із 1-фенілетан-1,2-діолу.

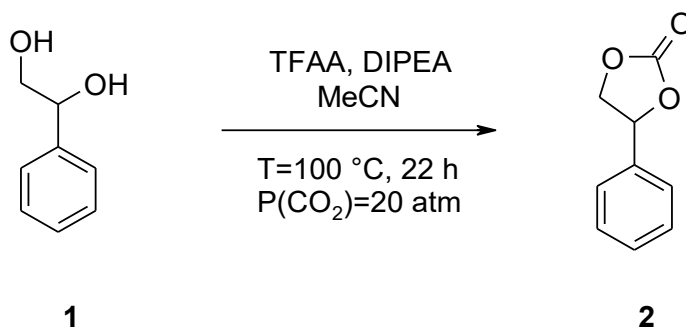


Рисунок 5.11 – Схема утворення циклічного карбонату за високого тиску.

Після реакції утворюється 4-феніл-1,3-діоксолан-2-он як цільовий циклічний карбонат. Підтвердження утворення саме цього продукту було одержано з використанням методів газової хроматографії з мас-спектроскопічним аналізом продуктів та ^1H ЯМР спектроскопії. Зокрема, мас-спектр m/z (I, %): 164[M]⁺ (65), 91 (83), 90 (100), 89 (41) 78 (74). ^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3 , δ , ppm): 7,44–7,36 (m, 3H, Ar–H), 7,36–7,28 (m, 2H, Ar–H), 5,64 (t, $J = 8,0$ Гц, 1H, CH), 4,78 (t, $J = 8,4$ Гц, 1H, CH), 4,30 (t, $J = 8,0, 7,9$ Гц, 1H, CH).

У таблиці 5.3 представлено каталітичну ефективність різних каталізаторів у перетворенні 1-фенілетан-1,2-діолу на 4-феніл-1,3-діоксолан-2-он при 100 °C та 20 атм. Дані вказують на те, що реакція протікає досить ефективно навіть за відсутності каталізатора з 94% конверсією 1-фенілетан-1,2-діолу, 77% селективністю та 72% виходом до 4-феніл-1,3-діоксолан-2-ону. Використання гетерогенних CeO_2 або гомогенних $(\text{But})_4\text{Ni}$ каталізаторів не змінює значення конверсії, але дещо підвищує селективність для цільового продукту реакції.

Таблиця 5.5 – Показники процесу перетворення 1-фенілетан-1,2-діолу на 4-феніл-1,3-діоксолан-2-он у присутності та за відсутності каталізаторів.

Каталізатор	Конверсія, %	Селективність, %	Вихід, %
Без каталізатора	94	77	72
CeO ₂ (300 °C)	93	86	80
(But) ₄ NI	95	85	80
CsBEA np Cs ⁺ form	76	100	76
CsBEA np	98	71	69
ZnO:CeO ₂ (1:1) CsBEA np	98	84	83
ZnO:CeO ₂ (1:1) AlBEA np Na ⁺	81	74	59
ZnO:CeO ₂ (1:1) NaBEA np	96	77	74
MgO-CeO ₂ (1:1) NaAlBEA	97	100	97
MgO:CeO ₂ (2:1)NaHBEAnp	97	100	97
MgO:CeO ₂ (1:2) NaHBEAnp	95	100	95
MgO:CeO ₂ (1:2)CsBEAnp	97	100	97
MgO:CeO ₂ (2:1)CsBEAnp	98	100	98

Навпаки, використання цезієвої форми цеоліту BEA як каталізатора значно зменшує величину конверсії, але дозволяє досягти 100% селективності реакції. Така висока селективність може бути пов'язана з високою основністю зразка.

Однак, використання MgO–CeO₂-вмісних каталізаторів з різними співвідношеннями Mg/Ce та нанесених на різні носії призводить до підвищення конверсії до 96–98% та високої селективності (близько 100%) реакції.

Рисунок 5.12 ілюструє схему реакції *in situ* в автоклаві. Процес включає утворення проміжного естеру, а потім включення CO₂ та елімінування молекул трифтороцтової кислоти в присутності основи ДПЕА, що призводить до утворення трифторацетату ДПЕА.

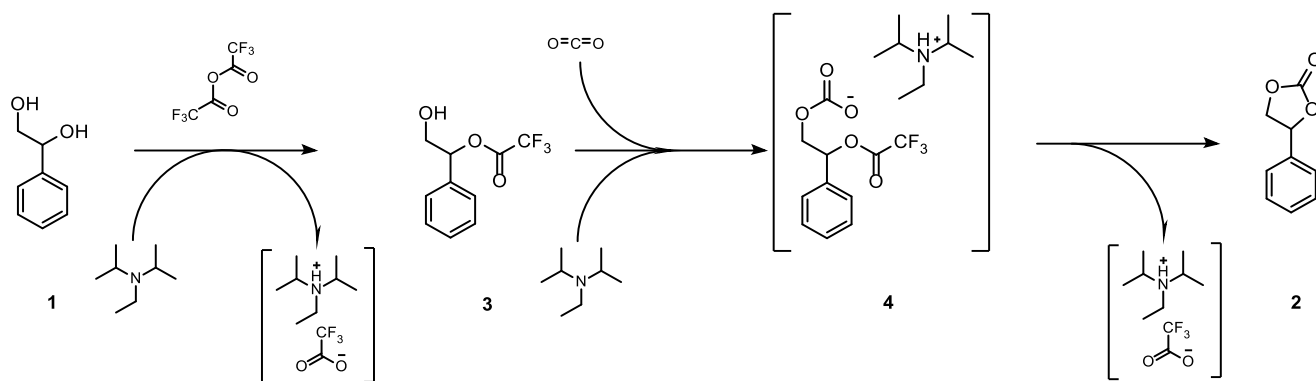


Рисунок 5.12 – Схема утворення циклічного карбонату із діолу.

Було запропоновано кілька можливих шляхів перетворення діолів у циклічні карбонати в присутності ТФОА, ДІПЕА та під тиском CO_2 . Згідно зі статтями [129, 133], для утворення циклічних карбонатів з діолів потрібні реагенти, здатні хімічно зв'язувати воду, що утворюється як побічний продукт гетероциклізації. Рисунок 5.13 ілюструє можливий шлях перетворення діолу в циклічний карбонат під тиском CO_2 , де ТФАА служить дегідратуючим агентом. Цей шлях виявився неможливим за застосованих умов, оскільки реакція, проведена під тиском CO_2 за відсутності DIPEA, не відбулася.

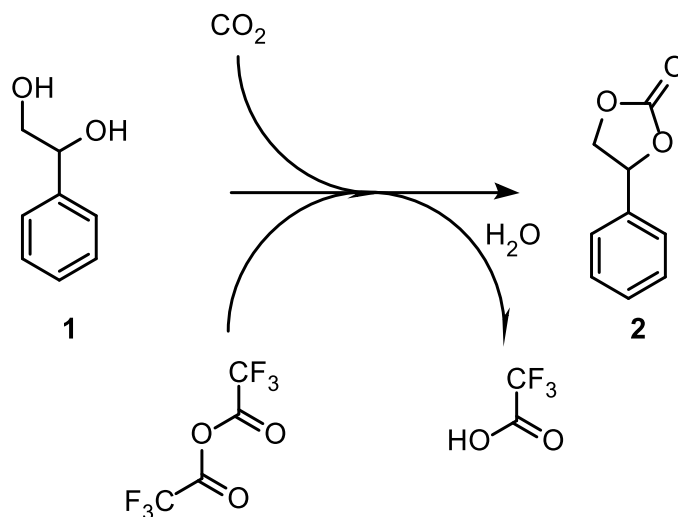


Рисунок 5.13 – Імовірна схема перетворення діолу в циклічний карбонат під тиском CO_2 , де ТФАА служить дегідратуючим агентом.

Аналіз продуктів реакції показав, що замість очікуваного циклічного карбонату утворюється сполука 5 – 1-феніл-2-[(2,2,2-трифторацетил)окси]етил 2,2,2-трифторацетат (Рисунок 5.14).

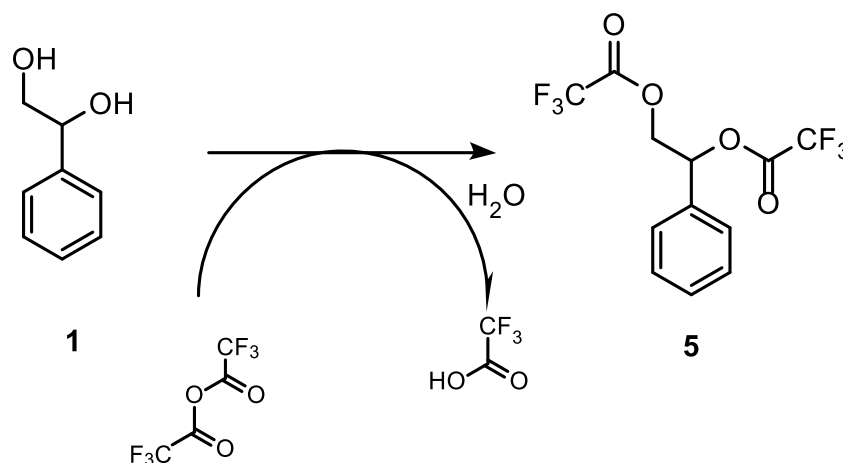


Рисунок 5.14 – Реальний перебіг реакції із ТФОА під тиском CO_2 .

Подальші дослідження показали, що ця сполука (Сполука 5) також утворювалася за відсутності тиску CO_2 .

Підтвердження утворення саме цього продукту було одержано з використанням методів газової хроматографії з мас-спектроскопічним аналізом продуктів та ^1H ЯМР спектроскопії. Зокрема, мас-спектр m/z (I, %) 330 $[\text{M}]^+$ (1), 216 (52), 203 (75), 105 (71), 69 (100)

^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ , ppm): 7,46–7,44 (m, 3H, Ar–H), 7,42–7,40 (m, 2H, Ar–H), 6,23 (dd, $J = 11,5$ Гц, $J = 2,5$ Гц, 1H, CH), 4,73 (t, $J = 10,5$ Гц, 1H, CH), 4,62 (dd, $J = 11,0$, $J = 2,9$ Гц, 1H, CH).

Згідно з [50, 51], циклічні карбонати можуть бути отримані з відповідних епоксидів. Загальновідомо, що епоксиди можна отримати з діольних спиртів шляхом ацилювання з подальшим елімінуванням відповідної кислоти, індукованим основою [231, 232]. На цій основі ми запропонували альтернативний шлях утворення циклічного карбонату через проміжний епоксид 6, як показано на рисунку 5.15.

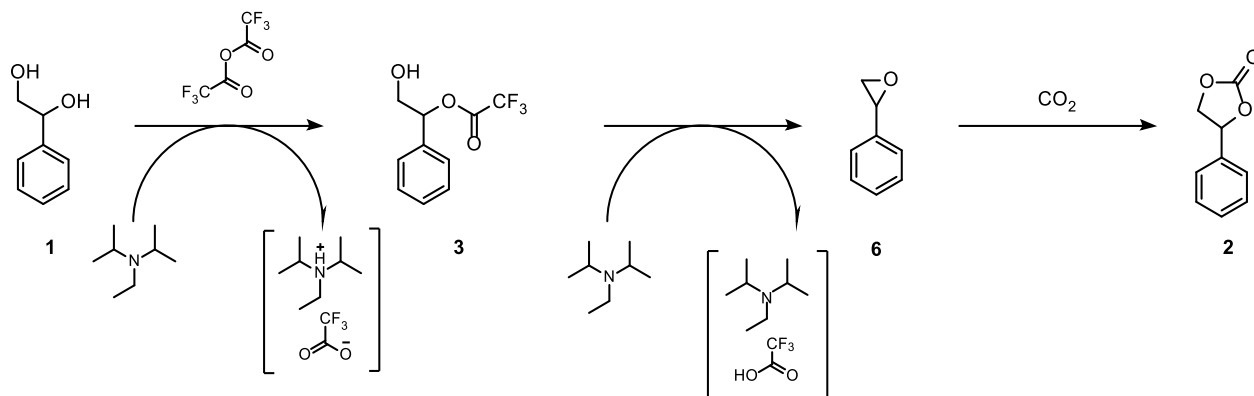


Рисунок 5.15 – Альтернативний шлях утворення циклічного карбонату через проміжний епоксид.

Для перевірки цієї гіпотези ми провели реакцію у відсутності CO_2 , щоб зупинити процес на стадії утворення епоксиду **6**. Реакції проводили за різних температур: 80, 100, 120 та 150 °C. За цих умов спостерігалось утворення дієстеру **5**, а потім його розкладання до вихідного діолу **1**. При 150 °C дієстер **5** у присутності основи повністю розкладався назад до вихідного діолу **1**.

Окрім трифтороцтового ангідриду в досліджуваній реакції були також тестовані оцтовий, пропіоновий та фталевий ангідриди. Жоден з цих ангідридів за умов реакції (20 атм, 100 °C, 22 г) не сприяє утворенню циклічного карбонату.

Узагальнюючи отримані результати, можна зазначити, що система ТФОА/ДІПЕА є ефективною для прямого одержання циклічних карбонатів із діолів під тиском CO_2 , оскільки трифтороцтовий ангідрид забезпечує активацію гідроксильних груп, а ДІПЕА сприяє перебігу стадії циклізації. Отримані результати свідчать, що використання CeO_2 -вмісних нанокompозитних матеріалів у поєднанні з системою ТФОА/ДІПЕА є перспективним підходом для прямого синтезу циклічних карбонатів із діолів під тиском CO_2 , оскільки дозволяє реалізувати процес за відносно м'яких умов та забезпечує високі значення конверсії і селективності за цільовим продуктом.

5.4. Одержання циклічних карбаматів із аміноспиртів.

Для одержання циклічних карбаматів із аміноспиртів необхідна одночасна активація молекули CO_2 та гідроксильної групи субстрату, а також створення умов

для внутрішньомолекулярної циклізації з утворенням гетероциклу. Оскільки реакція супроводжується утворенням води та характеризується низькою термодинамічною вигідністю, процес зазвичай проводять у присутності каталізаторів, здатних активувати CO_2 і функціональні групи аміноспирту. Важливу роль при цьому відіграють кислотно-основні властивості поверхні каталізатора, наявність дефектних центрів та здатність матеріалу стабілізувати проміжні інтермедіати реакції.

Методика проведення каталітичних досліджень отриманих матеріалів в реакціях одержання циклічних карбаматів із аміноспиртів викладена в розділі 2. Можна відмітити, що для отримання циклічних карбаматів необхідні більший тиск вуглекислого газу (50 атм) та більша температура проведення реакції (150 °C).

На рисунку 5.16 наведена схема досліджуваного каталітичного процесу на прикладі утворення 1,3-оксазолідин-2-ону (2-оксазолідинон) з 2-аміноетанолу.

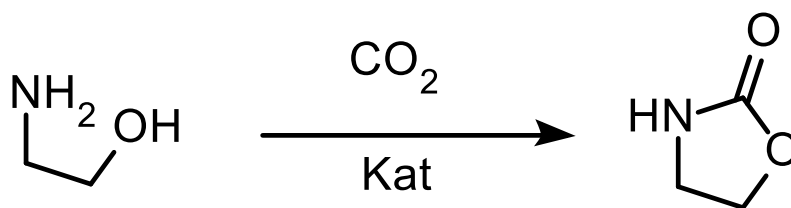


Рисунок 5.16 – Схема реакції перетворення 1,3-оксазолідин-2-ону (2-оксазолідинон) з 2-аміноетанолу.

На рисунку 5.17 приведено залежність каталітичних характеристик CeO_2 , отриманого розкладанням $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ від температури розкладу. Можемо побачити, що найвищий вихід цільового продукту було досягнуто для зразка $\text{CeO}_2/300$. Збільшення температури розкладу вище 300 °C призводить утворення матеріалів, що характеризуються меншою каталітичною активністю в процесі, що може пояснюватись зменшенням кількості дефектів утвореного CeO_2 , на яких відбувається каталітичний процес.

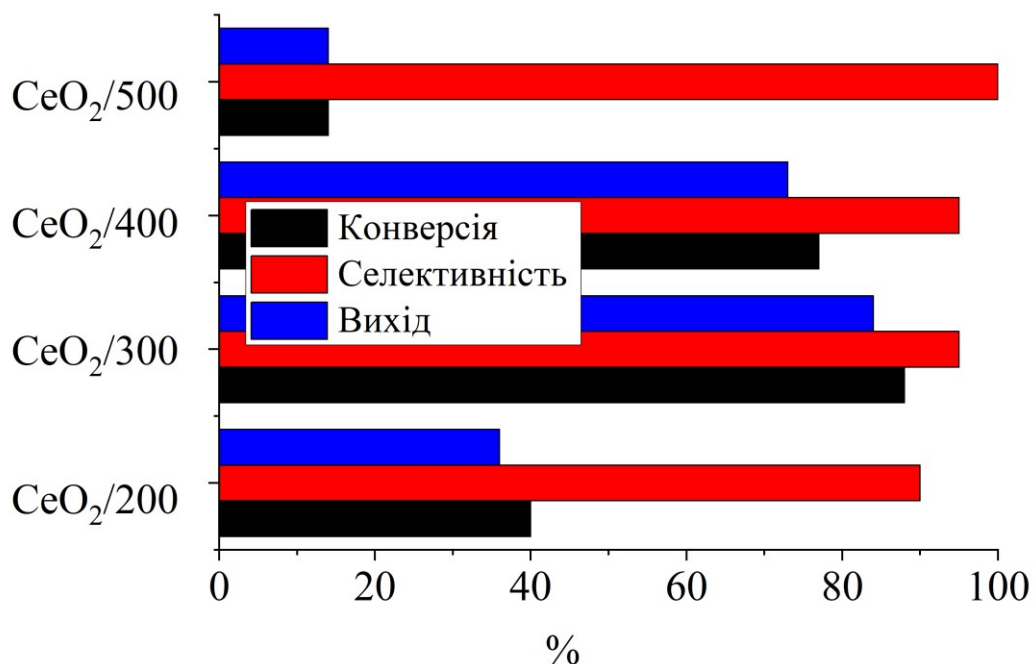


Рисунок 5.17 – Показники процесу утворення 1,3-оксазолідин-2-ону (2-оксазолідинону) з 2-аміноетанолу в присутності зразків CeO₂, одержаних термічним розкладом церій амоній нітрату за різних температур.

Композити CeO₂/цеоліт або ММС є неактивними в процесі одержання 2-оксазолідинону з вуглекислого газу та етаноламіну, що може бути обумовлено як адсорбцією етаноламіну на кислотних центрах чи силанольних групах поверхні (Рисунок 5.18).

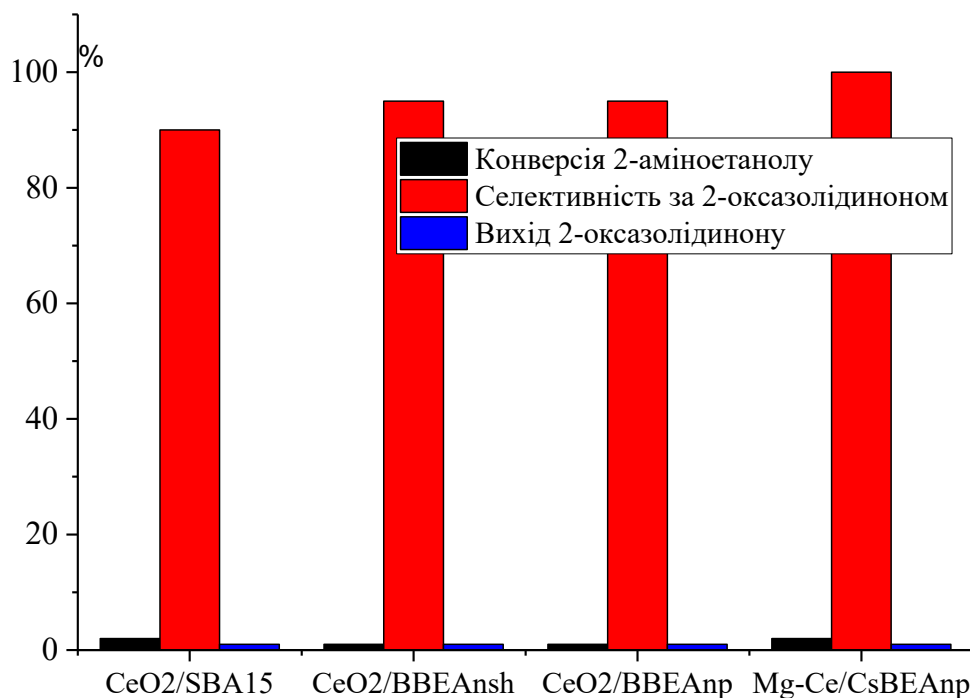


Рисунок 5.18 – Показники процесу утворення 1,3-оксазолідин-2-ону (2-оксазолідинону) з 2-аміноетанолу в присутності наноккомпозитів CeO₂ на різних носіях.

На рисунку 5.19 показано зміну каталітичних властивостей CeO₂ в залежності від природи розчинника в реакції утворення 1,3-оксазолідин-2-ону (2-оксазолідинон) з 2-аміноетанолу. В залежності від розчинника, змінюється структура побічного продукту реакції.. У випадку використання ізопропанолу в якості розчинника побічних продуктів не виявлено (селективність 100 %), але конверсія перетворення 2-аміноетанолу складала всього 11 %. Низький вихід у випадку використання ацетонітрилу можна пояснити тим, що на початку реакції аміноетанол утворює з CO₂ гідрокарбонат аміноетанолу і випадає з реакційної суміші. Найбільші виходи за цільовим продуктом були отримані при використанні метанолу як розчинника. Подальші дослідження каталітичних властивостей CeO₂ в реакціях утворення циклічних карбаматів з аміноспиртів проводилися саме в метанолі.

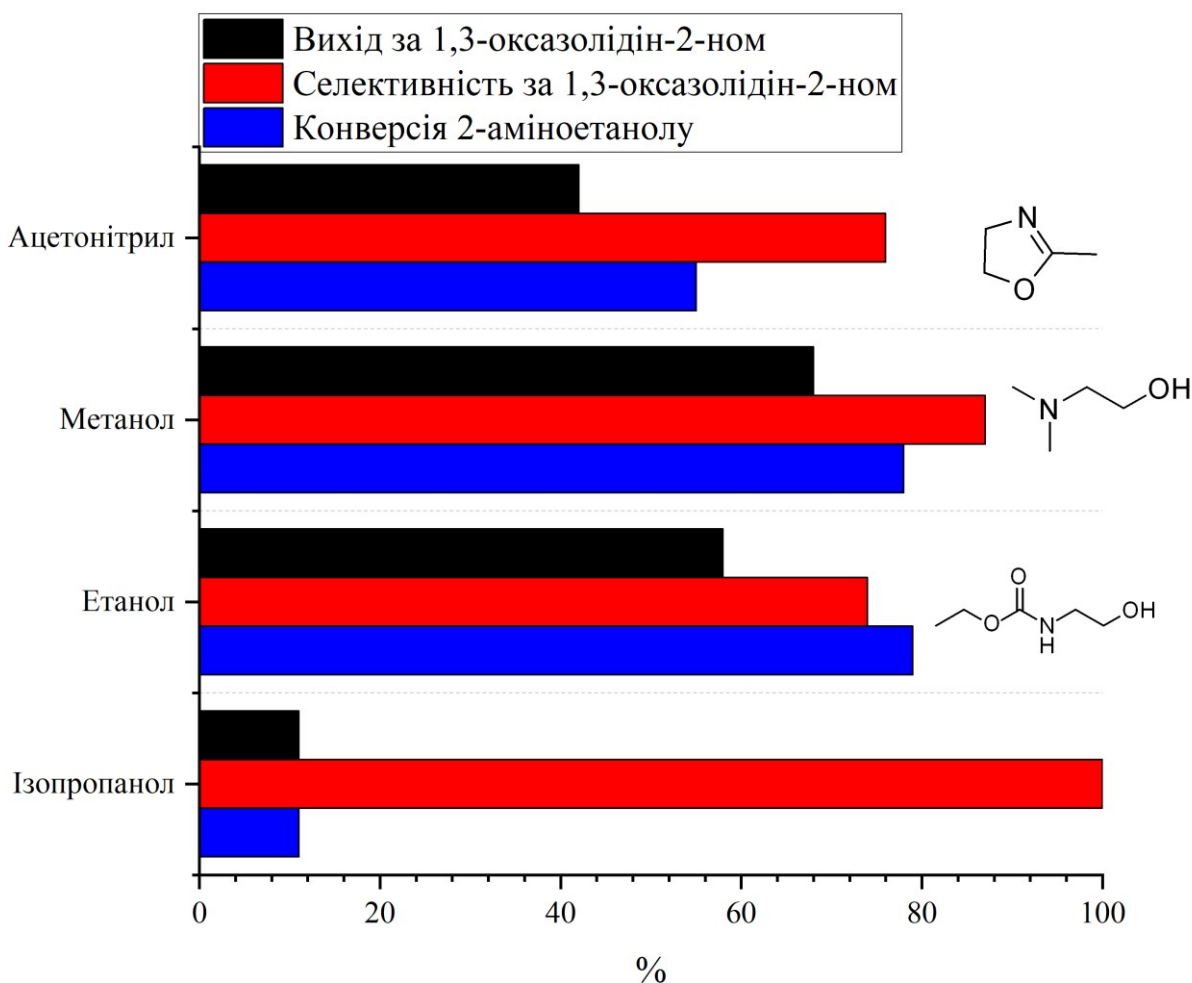


Рисунок 5.19. Показники процесу утворення 1,3-оксазолідін-2-ону (2-оксазолідинону) з 2-аміноетанолу в присутності каталізатора $\text{CeO}_2/300$ при використанні різних розчинників.

На Рисунок 5.20 наведені каталітичні властивості CeO_2 в процесах одержання різних за структурою циклічних карбаматів. Як видно з рисунка, у випадку 2-аміноетанолу досягається набагато вищий вихід в даному процесі в порівнянні з 2-аміно-2-фенілетан-1-олом та 2-аміно-1-фенілетан-1-олрм. Однак у випадку ізомерних феніламіноетанолів селективність процесу досягала 100 %, тобто не відбувалось утворення побічних продуктів реакції. Збільшення часу реакції до 72 год призводить до суттєво вищої конверсії ізомерних фенілзаміщених циклічних карбонатів, що супроводжується незначним зниженням селективності процесу.

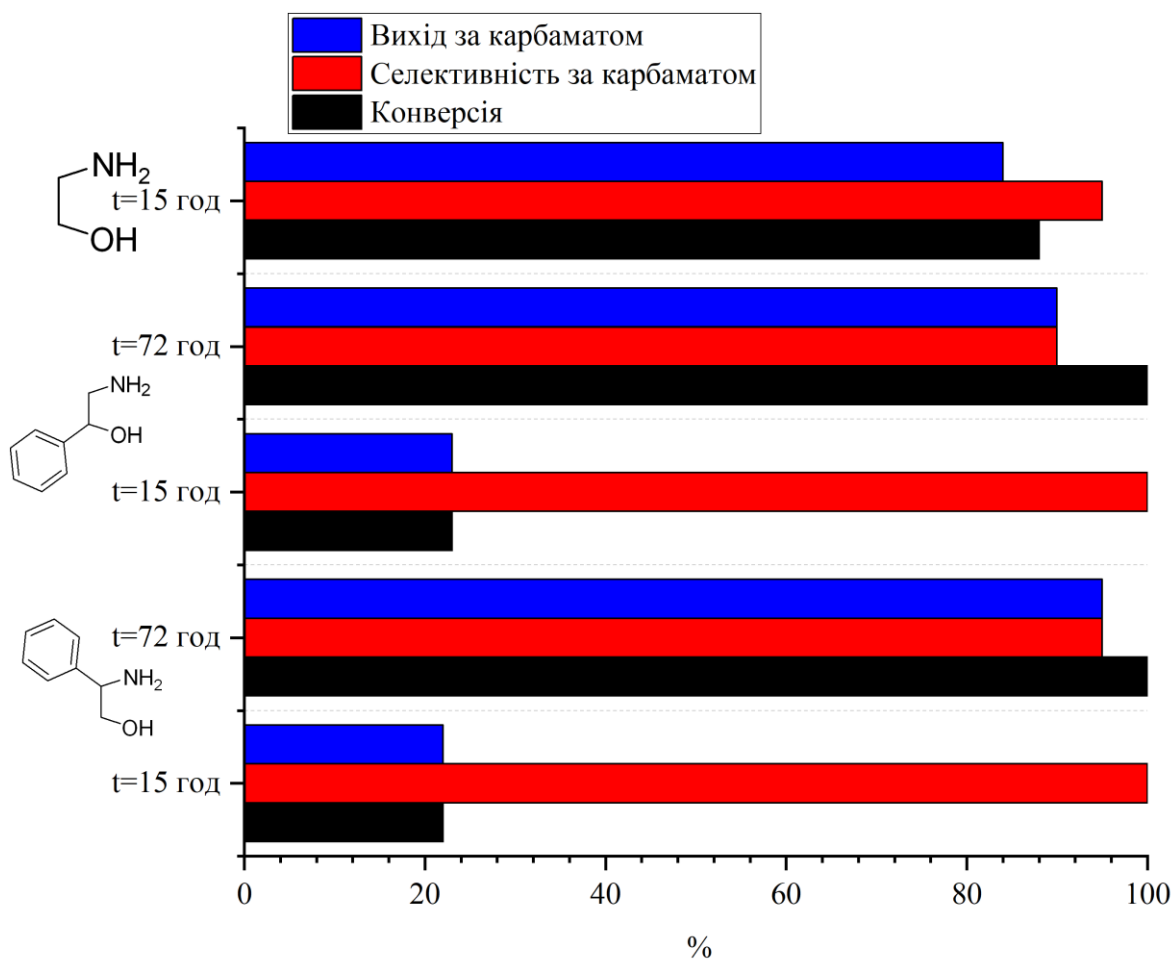


Рисунок 5.20 – Показники процесу утворення циклічних карбаматів із аміноспиртів у присутності каталізатора $\text{CeO}_2/300$ при використанні різних субстратів

У випадку 2-аміноетанолу відсутність об'ємних замісників полегшує його адсорбцію та активацію в дефектних ділянках на поверхні CeO_2 , що призводить до вищої швидкості реакції та виходу продукту. Навпаки, присутність фенільного замісника в 2-аміно-2-фенілетан-1-олі та 2-аміно-1-фенілетан-1-олі збільшує стеричні перешкоди та обмежує доступність аміно- та гідроксильних груп до активних центрів, тим самим зменшуючи перетворення. Водночас ароматичний замісник стабілізує адсорбовані проміжні продукти та пригнічує конкуруючі побічні реакції, що пояснює 100% селективність за циклічним карбаматом.

Узагальнюючи отримані результати, можна зазначити, що оксид церію є ефективним каталізатором реакції одержання циклічних карбаматів із аміноспиртів

під тиском CO_2 , а його каталітичні властивості суттєво залежать від температури термічного розкладу прекурсора та пов'язаних із цим змін структури й дефектності матеріалу. Показано, що найбільшу активність проявляє CeO_2 , одержаний за нижчих температур термообробки, що може бути пов'язано з більшою концентрацією поверхневих дефектів, вакансій кисню та центрів Ce^{3+} , які сприяють активації CO_2 та функціональних груп аміноспирту. Із підвищенням температури термообробки активність каталізаторів знижується, що узгоджується зі зменшенням концентрації дефектних центрів та питомої поверхні матеріалів.

Водночас нанесення CeO_2 на мезопористі носії типу SBA-15 або цеолітні матеріали приводить до різкого зниження каталітичної активності в реакції утворення циклічних карбаматів. Однією з причин цього може бути зменшення концентрації дефектних центрів Ce^{3+} внаслідок сильнішої взаємодії оксиду церію з поверхнею носія. Крім того, суттєву роль може відігравати адсорбція аміноспиртів на поверхневих силанольних групах Si-OH мезопористого кремнезему. Аміноспирти є достатньо полярними сполуками та здатні сильно взаємодіяти з силанольними групами SBA-15 через водневі зв'язки. У результаті молекули субстрату можуть адсорбуватися переважно на поверхні носія, а не на активних центрах CeO_2 , що ускладнює перебіг реакції циклоприєднання CO_2

ВИСНОВКИ

1. У роботі удосконалено підходи до розробки композитних матеріалів на основі ієрархічних цеолітів, мезопористих матеріалів, оксидів магнію і церію та нанокомпозитів на їх основі, які проявляють каталітичну активність в реакціях приєднання вуглекислого газу до епоксидів, олефінів, діолів з утворенням відповідних циклічних карбонатів та до аміноспиртів з утворенням циклічних карбаматів. Встановлено зв'язок між фізико-хімічними, кислотно-основними характеристиками композитних матеріалів та їх каталітичними властивостями в реакціях циклоприєднання вуглекислого газу.

2. На прикладі перетворення епоксиду стирену в 4-феніл-1,3-діоксолан-2-он показано, що для серії Cs-форм ієрархічних цеолітів різної топології і морфології селективність утворення 4-феніл-1,3-діоксолан-2-ону є найвищою (до 88,3%) для цеоліту структурного типу BEA з морфологією сферичних нанокристалітів розміром 15–18 нм і в дослідженому ряду симбатно зростає із силою та концентрацією основних центрів.

3. Встановлено, що термінальні епоксиди з ароматичними та електроноакцепторними замісниками характеризуються вищими значеннями конверсії та виходу циклічних карбонатів, що пов'язано з поляризацією епоксидного циклу та полегшенням його нуклеофільного відкриття. Водночас внутрішньо-заміщені епоксиди проявляють нижчу реакційну здатність внаслідок стеричних обмежень та меншої напруженості епоксидного циклу. Зокрема відмічаються високі значення конверсії епоксидів у випадку епоксиду стирену, фенокси- та хлорометилоксиранів (98,8, 99,9 та 94,1% відповідно).

4. Встановлено принципову можливість використання цеоліт-вмісного моноліту на основі цеоліту Cs-BEA як гетерогенного каталізатора в реакції синтезу циклічного карбонату з епоксиду стирену під тиском CO₂ у проточному реакторі. За тиску 25 атм, температури 150 °C та швидкості потоку 0,5 мл/хв досягнуто виходу цільового продукту до 67%.

5. Встановлено, що Cs-форми алюмотитаносилікатних цеолітів типу BEA та ієрархічні титаносилікатні цеоліти є ефективними каталізаторами тандемної

реакції перетворення стирену в циклічний карбонат у присутності окисника та CO_2 . Показано, що центри Ti^{4+} забезпечують перебіг першої стадії процесу — епоксидування стирену, тоді як іони кисню цеолітної ґратки (основні центри), пов'язані з катіонами цезію, сприяють циклоприєднанню CO_2 до проміжного епоксиду. Встановлено, що каталітична активність та селективність титано- та алюмотитаносилікатних цеолітних каталізаторів залежать від вмісту титану, концентрації кислотних центрів Льюїса та основності поверхні. Найвищі значення виходу 4-феніл-1,3-діоксолан-2-ону досягались для зразків із високим вмістом тетраедрично координованих центрів Ti^{4+} та катіонів Cs^+ , що забезпечують ефективний перебіг обох стадій тандемного процесу.

6. Показано, що подвійні оксиди MgO-CeO_2 із різним співвідношенням Mg/Ce та їх наноккомпозити із цеолітами структурного типу ВЕА або мезопористими молекулярними ситами МСМ-41 каталізують реакцію одержання циклічного карбонату із стирену та CO_2 за участі трет-бутил гідропероксиду як окисника. В межах кожної з досліджених груп каталізаторів, зниження співвідношення Mg/Ce приводить до збільшення конверсії стирену, тоді як підвищення – до росту селективності за цільовим продуктом реакції – 4-феніл-1,3-діоксолан-2-оном. Природа носія суттєво впливає на каталітичні характеристики, найвищий вихід (92,3%) цільового циклічного карбонату досягається при використанні як носія Cs-форми цеоліту ВЕА при співвідношенні $\text{Mg/Ce}=2:1$.

7. Вперше показано, що ацилювання діолів з подальшим відщепленням аніону трифтороцтової кислоти в присутності N,N-диізопропілетиламіну під тиском CO_2 , дозволяє одержувати циклічні карбонати з виходом до 72%. Використання наноккомпозитів на основі змішаних оксидів MgO та CeO_2 та ієрархічних цеолітів як твердотільних каталізаторів підвищує вихід циклічного карбонату із до 92 – 98 %, що може бути обумовлено їх оптимальними кислотно-основними характеристиками.

8. Показано, що CeO_2 , одержаний розкладом церійамонійнітрату є активним каталізатором в реакціях отримання циклічних карбаматів з аміноспиртів, а температура розкладу суттєво впливає на його каталітичні

властивості. Зокрема, в температурному діапазоні 200 – 500 °С найвищий вихід карбамату (84%) притаманний для CeO_2 , одержаного при 300 °С, що може бути обумовлено максимальною концентрацією іонів Ce^{3+} , наявність яких сприяє активації молекул CO_2 .

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Cundy CS, Cox PA (2005) The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials* 82:1–78. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.02.016>
2. Davis ME, Lobo RF (1992) Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chemistry of Materials* 4:756–768. <https://doi.org/10.1021/cm00022a005>
3. Weitkamp J (2000) Zeolites and catalysis. *Solid State Ion* 131:175–188. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00632-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00632-9)
4. Čejka Jiří (2007) Introduction to zeolite molecular sieves. Elsevier.
5. Corma A (1995) Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chem Rev* 95:559–614. <https://doi.org/10.1021/cr00035a006>
6. Davis ME (1991) Zeolites and molecular sieves: not just ordinary catalysts. *Ind Eng Chem Res* 30:1675–1683. <https://doi.org/10.1021/ie00056a001>
7. Zhang T, Zuo Y, Liu M, Song C, Guo X (2016) Synthesis of Titanium Silicalite-1 with High Catalytic Performance for 1-Butene Epoxidation by Eliminating the Extraframework Ti. *ACS Omega* 1:1034–1040. <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00266>
8. Sheldon RA (1996) Selective catalytic synthesis of fine chemicals: opportunities and trends. *J Mol Catal A Chem* 107:75–83. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(95\)00229-4](https://doi.org/10.1016/1381-1169(95)00229-4)
9. Kosinov N, Auffret C, Borghuis GJ, Sripathi VGP, Hensen EJM (2015) Influence of the Si/Al ratio on the separation properties of SSZ-13 zeolite membranes. *J Memb Sci* 484:140–145. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.02.044>
10. Cheung O, Hedin N (2014) Zeolites and related sorbents with narrow pores for CO₂ separation from flue gas. *RSC Adv* 4:14480–14494. <https://doi.org/10.1039/C3RA48052F>
11. Bond GC, Rawle AF (1996) Catalytic hydrogenation in the liquid phase. Part 1. Hydrogenation of isoprene catalysed by palladium, palladium-gold and

- palladium-silver catalysts. *J Mol Catal A Chem* 109:261–271. [https://doi.org/10.1016/1381-1169\(96\)00027-1](https://doi.org/10.1016/1381-1169(96)00027-1)
12. Theo Jan Osinga, Jacob Norbertus Petrus Maria Dekker (1987) Zeolites in liquid detergent compositions
 13. Cush JFJ, Kolodziej RM (1993) Zeolite-based spray-Zeolite-based spray-dried detergent composition and preparation thereofdried detergent composition and preparation thereof
 14. Eroglu N, Emekci M, Athanassiou CG (2017) Applications of natural zeolites on agriculture and food production. *J Sci Food Agric* 97:3487–3499. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8312>
 15. Zaarour M, Dong B, Naydenova I, Retoux R, Mintova S (2014) Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. *Microporous and Mesoporous Materials* 189:11–21. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.08.014>
 16. Pavelić K, Hadžija M, Bedrica L, Pavelić J, Đikić I, Katić M, Kralj M, Bosnar MH, Kapitanović S, Poljak-Blaži M, Križanac Š, Stojković R, Jurin M, Subotić B, Čolić M (2001) Natural zeolite clinoptilolite: new adjuvant in anticancer therapy. *J Mol Med* 78:708–720. <https://doi.org/10.1007/s001090000176>
 17. Roth WJ, Nachtigall P, Morris RE, Čejka J (2014) Two-Dimensional Zeolites: Current Status and Perspectives. *Chem Rev* 114:4807–4837. <https://doi.org/10.1021/cr400600f>
 18. Přech J, Pizarro P, Serrano DP, Čejka J (2018) From 3D to 2D zeolite catalytic materials. *Chem Soc Rev* 47:8263–8306. <https://doi.org/10.1039/C8CS00370J>
 19. Yang S, Lach-hab M, Vaisman II, Blaisten-Barojas E, Li X, Karen VL (2010) Framework-Type Determination for Zeolite Structures in the Inorganic Crystal Structure Database. *J Phys Chem Ref Data* 39:. <https://doi.org/10.1063/1.3432459>
 20. Brinker CJ (1996) Porous inorganic materials. *Curr Opin Solid State Mater Sci* 1:798–805. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(96\)80104-5](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(96)80104-5)

21. Pérez-Ramírez J, Christensen CH, Egeblad K, Christensen CH, Groen JC (2008) Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chem Soc Rev* 37:2530. <https://doi.org/10.1039/b809030k>
22. Schwieger W, Machoke AG, Weissenberger T, Inayat A, Selvam T, Klumpp M, Inayat A (2016) Hierarchy concepts: classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. *Chem Soc Rev* 45:3353–3376. <https://doi.org/10.1039/C5CS00599J>
23. Egeblad K, Christensen CH, Kustova M, Christensen CH (2008) Templating Mesoporous Zeolites. *Chemistry of Materials* 20:946–960. <https://doi.org/10.1021/cm702224p>
24. Groen JC, Moulijn JA, Pérez-Ramírez J (2007) Alkaline Posttreatment of MFI Zeolites. From Accelerated Screening to Scale-up. *Ind Eng Chem Res* 46:4193–4201. <https://doi.org/10.1021/ie061146v>
25. Jia X, Khan W, Wu Z, Choi J, Yip ACK (2019) Modern synthesis strategies for hierarchical zeolites: Bottom-up versus top-down strategies. *Advanced Powder Technology* 30:467–484. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.12.014>
26. Triantafillidis CS, Vlessidis AG, Evmiridis NP (2000) Dealuminated H–Y Zeolites: Influence of the Degree and the Type of Dealumination Method on the Structural and Acidic Characteristics of H–Y Zeolites. *Ind Eng Chem Res* 39:307–319. <https://doi.org/10.1021/ie990568k>
27. Wang X, Li G, Wang W, Jin C, Chen Y (2011) Synthesis, characterization and catalytic performance of hierarchical TS-1 with carbon template from sucrose carbonization. *Microporous and Mesoporous Materials* 142:494–502. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.12.035>
28. Chen HL, Li SW, Wang YM (2015) Synthesis and catalytic properties of multilayered MEL-type titanosilicate nanosheets. *J Mater Chem A Mater* 3:5889–5900. <https://doi.org/10.1039/C4TA06473A>

29. Na K, Choi M, Park W, Sakamoto Y, Terasaki O, Ryoo R (2010) Pillared MFI Zeolite Nanosheets of a Single-Unit-Cell Thickness. *J Am Chem Soc* 132:4169–4177. <https://doi.org/10.1021/ja908382n>
30. (1991) Acidity and Basicity in Zeolites. pp 157–169
31. Kulprathipanja S (2010) Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. Wiley
32. Walton KS, Abney MB, Douglas LeVan M (2006) CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange. *Microporous and Mesoporous Materials* 91:78–84. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.11.023>
33. Rode EJ, Gee PE, Marquez LN, Uemura T, Bazargani M (1991) Aldol condensation of butanal over alkali metal zeolites. *Catal Letters* 9:103–113. <https://doi.org/10.1007/BF00769088>
34. Li J, Chang H, Ma L, Hao J, Yang RT (2011) Low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ over metal oxide and zeolite catalysts—A review. *Catal Today* 175:147–156. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.03.034>
35. Corma A, García H (2003) Lewis Acids: From Conventional Homogeneous to Green Homogeneous and Heterogeneous Catalysis. *Chem Rev* 103:4307–4366. <https://doi.org/10.1021/cr030680z>
36. Marco Taramasso, Giovanni Perego, Bruno Notari (1983) Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides
37. Nikoshvili LZ, Bronstein LM, Matveeva VG, Sulman MG (2025) Enhancing the Catalytic Performance of Zeolites via Metal Doping and Porosity Control. *Molecules* 30:3798. <https://doi.org/10.3390/molecules30183798>
38. TROVARELLI A (1996) Catalytic Properties of Ceria and CeO₂-Containing Materials. *Catalysis Reviews* 38:439–520. <https://doi.org/10.1080/01614949608006464>
39. Nolan M, Parker SC, Watson GW (2005) The electronic structure of oxygen vacancy defects at the low index surfaces of ceria. *Surf Sci* 595:223–232. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.08.015>

40. Miyazaki H, Kato JI, Sakamoto N, Wakiya N, Ota T, Suzuki H (2010) Synthesis of CeO₂ nanoparticles by rapid thermal decomposition using microwave heating. *Advances in Applied Ceramics* 109:123–127. <https://doi.org/10.1179/174367509X12503626841631>
41. Nosrati H, Heydari M, Khodaei M (2023) Cerium oxide nanoparticles: Synthesis methods and applications in wound healing. *Mater Today Bio* 23:100823. <https://doi.org/10.1016/j.mtbio.2023.100823>
42. Araújo VD, Avansi W, de Carvalho HB, Moreira ML, Longo E, Ribeiro C, Bernardi MIB (2012) CeO₂ nanoparticles synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method: evolution from nanospheres to nanorods. *CrystEngComm* 14:1150–1154. <https://doi.org/10.1039/C1CE06188G>
43. Konsolakis M (2016) The role of Copper–Ceria interactions in catalysis science: Recent theoretical and experimental advances. *Appl Catal B* 198:49–66. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.037>
44. Kašpar J, Fornasiero P, Hickey N (2003) Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. *Catal Today* 77:419–449. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00384-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00384-X)
45. Ahn S-Y, Jang W-J, Shim J-O, Jeon B-H, Roh H-S (2024) CeO₂-based oxygen storage capacity materials in environmental and energy catalysis for carbon neutrality: extended application and key catalytic properties. *Catalysis Reviews* 66:1316–1399. <https://doi.org/10.1080/01614940.2022.2162677>
46. Lolli A, Amadori R, Lucarelli C, Cutrufello MG, Rombi E, Cavani F, Albonetti S (2016) Hard-template preparation of Au/CeO₂ mesostructured catalysts and their activity for the selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid. *Microporous and Mesoporous Materials* 226:466–475. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.014>
47. Kaplin IYu, Lokteva ES, Golubina E V., Lunin V V. (2020) Template Synthesis of Porous Ceria-Based Catalysts for Environmental Application. *Molecules* 25:4242. <https://doi.org/10.3390/molecules25184242>

48. Shen W, Mao D, Luo Z, Yu J (2017) CO oxidation on mesoporous SBA-15 supported CuO–CeO₂ catalyst prepared by a surfactant-assisted impregnation method. *RSC Adv* 7:27689–27698. <https://doi.org/10.1039/C7RA02966G>
49. Schäffner B, Schäffner F, Verevkin SP, Börner A (2010) Organic Carbonates as Solvents in Synthesis and Catalysis. *Chem Rev* 110:4554–4581. <https://doi.org/10.1021/cr900393d>
50. North M, Pasquale R, Young C (2010) Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. *Green Chemistry* 12:1514. <https://doi.org/10.1039/c0gc00065e>
51. Pescarmona PP, Taherimehr M (2012) Challenges in the catalytic synthesis of cyclic and polymeric carbonates from epoxides and CO₂. *Catal Sci Technol* 2:2169. <https://doi.org/10.1039/c2cy20365k>
52. Yu W, Maynard E, Chiaradia V, Arno MC, Dove AP (2021) Aliphatic Polycarbonates from Cyclic Carbonate Monomers and Their Application as Biomaterials. *Chem Rev* 121:10865–10907. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00883>
53. Watanabe Y, Takaoka S, Haga Y, Kishi K, Hakozaiki S, Narumi A, Kato T, Tanaka M, Fukushima K (2022) Organic carboxylate salt-enabled alternative synthetic routes for bio-functional cyclic carbonates and aliphatic polycarbonates. *Polym Chem* 13:5193–5199. <https://doi.org/10.1039/D2PY00705C>
54. Rokicki G, Parzuchowski PG, Mazurek M (2015) Non-isocyanate polyurethanes: synthesis, properties, and applications. *Polym Adv Technol* 26:707–761. <https://doi.org/10.1002/pat.3522>
55. Włoch M, Datta J (2017) Nonisocyanate Polyurethanes. In: *Polyurethane Polymers*. Elsevier, pp 169–202
56. Xu K (2014) Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. *Chem Rev* 114:11503–11618. <https://doi.org/10.1021/cr500003w>
57. Clegg W, Harrington RW, North M, Pizzato F, Villuendas P (2010) Cyclic carbonates as sustainable solvents for proline-catalysed aldol reactions.

- Tetrahedron Asymmetry 21:1262–1271.
<https://doi.org/10.1016/j.tetasy.2010.03.051>
58. Shaikh A-AG, Sivaram S (1996) Organic Carbonates. *Chem Rev* 96:951–976.
<https://doi.org/10.1021/cr950067i>
 59. Sakakura T, Choi J-C, Yasuda H (2007) Transformation of Carbon Dioxide. *Chem Rev* 107:2365–2387. <https://doi.org/10.1021/cr068357u>
 60. Mishra V, Peter SC (2024) A comprehensive overview of the catalytic pathway for CO₂ utilization with epoxide to cyclic carbonate. *Chem Catalysis* 4:100796. <https://doi.org/10.1016/j.checat.2023.100796>
 61. Pescarmona PP (2021) Cyclic carbonates synthesised from CO₂: Applications, challenges and recent research trends. *Curr Opin Green Sustain Chem* 29:100457. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100457>
 62. (2019) Preparation method of ethylene carbonate/propylene carbonate
 63. Kamphuis AJ, Picchioni F, Pescarmona PP (2019) CO₂-fixation into cyclic and polymeric carbonates: principles and applications. *Green Chemistry* 21:406–448. <https://doi.org/10.1039/C8GC03086C>
 64. Wang J-Q, Kong D-L, Chen J-Y, Cai F, He L-N (2006) Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide over silica-supported quaternary ammonium salts under supercritical conditions. *J Mol Catal A Chem* 249:143–148. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.01.008>
 65. North M, Pasquale R (2009) Mechanism of Cyclic Carbonate Synthesis from Epoxides and CO₂. *Angew Chem Int Ed* 48:2946–2948. <https://doi.org/10.1002/anie.200805451>
 66. Darensbourg DJ (2007) Making Plastics from Carbon Dioxide: Salen Metal Complexes as Catalysts for the Production of Polycarbonates from Epoxides and CO₂. *Chem Rev* 107:2388–2410. <https://doi.org/10.1021/cr068363q>
 67. Lu X-B, Darensbourg DJ (2012) Cobalt catalysts for the coupling of CO₂ and epoxides to provide polycarbonates and cyclic carbonates. *Chem Soc Rev* 41:1462–1484. <https://doi.org/10.1039/C1CS15142H>

68. Appaturi JN, Ramalingam RajabatharJ, Gnanamani MK, Periyasami G, Arunachalam P, Adnan R, Adam F, Wasmiah MD, Al-Lohedan HA (2020) Review on Carbon Dioxide Utilization for Cycloaddition of Epoxides by Ionic Liquid-Modified Hybrid Catalysts: Effect of Influential Parameters and Mechanisms Insight. *Catalysts* 11:4. <https://doi.org/10.3390/catal11010004>
69. Zhou Y, Hu S, Ma X, Liang S, Jiang T, Han B (2008) Synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides over betaine-based catalysts. *J Mol Catal A Chem* 284:52–57. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.01.010>
70. Liu D, Li G, Liu H (2018) Functionalized MIL-101 with imidazolium-based ionic liquids for the cycloaddition of CO₂ and epoxides under mild condition. *Appl Surf Sci* 428:218–225. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.040>
71. Noh J, Chang J-S, Park J-N, Lee KY, Park S-E (2000) CO₂ utilization for the formation of styrene from ethylbenzene over zirconia-supported iron oxide catalysts. *Appl Organomet Chem* 14:815–818. [https://doi.org/10.1002/1099-0739\(200012\)14:12<815::AID-AOC92>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1099-0739(200012)14:12<815::AID-AOC92>3.0.CO;2-Y)
72. Cheng W, Chen X, Sun J, Wang J, Zhang S (2013) SBA-15 supported triazolium-based ionic liquids as highly efficient and recyclable catalysts for fixation of CO₂ with epoxides. *Catal Today* 200:117–124. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.10.001>
73. Alvaro M, Baleizao C, Carbonell E, El Ghouli M, García H, Gigante B (2005) Polymer-bound aluminium salen complex as reusable catalysts for CO₂ insertion into epoxides. *Tetrahedron* 61:12131–12139. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2005.07.114>
74. Siewniak A, Jasiak K, Baj S (2014) An efficient method for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides using an effective two-component catalyst system: Polymer-supported quaternary onium salts and aqueous solutions of metal salts. *Appl Catal A Gen* 482:266–274. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.05.033>

75. Srivastava R, Srinivas D, Ratnasamy P (2005) CO₂ activation and synthesis of cyclic carbonates and alkyl/aryl carbamates over adenine-modified Ti-SBA-15 solid catalysts. *J Catal* 233:1–15. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.03.023>
76. He L-N, Wang J-Q, Wang J-L (2009) Carbon dioxide chemistry: Examples and challenges in chemical utilization of carbon dioxide. *Pure and Applied Chemistry* 81:2069–2080. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-10-22>
77. Ulusoy M, Çetinkaya E, Çetinkaya B (2009) Conversion of carbon dioxide to cyclic carbonates using diimine Ru(II) complexes as catalysts. *Appl Organomet Chem* 23:68–74. <https://doi.org/10.1002/aoc.1473>
78. Motokura K, Itagaki S, Iwasawa Y, Miyaji A, Baba T (2014) Zinc-Accelerated Cycloaddition of Carbon Dioxide to Styrene Oxide Catalyzed by Pyrrolidinopyridinium Iodides. *Top Catal* 57:953–959. <https://doi.org/10.1007/s11244-014-0257-9>
79. Lee S-D, Kim B-M, Kim D-W, Kim M-I, Roshan KR, Kim M-K, Won Y-S, Park D-W (2014) Synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide and epoxides with polystyrene-supported quaternized ammonium salt catalysts. *Appl Catal A Gen* 486:69–76. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.08.029>
80. Jutz F, Grunwaldt J-D, Baiker A (2008) Mn(III)(salen)-catalyzed synthesis of cyclic organic carbonates from propylene and styrene oxide in “supercritical” CO₂. *J Mol Catal A Chem* 279:94–103. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2007.10.010>
81. Kenson RE, Lapkin M (1970) Kinetics and mechanism of ethylene oxidation. Reactions of ethylene and ethylene oxide on a silver catalyst. *J Phys Chem* 74:1493–1502. <https://doi.org/10.1021/j100702a017>
82. Lockemeyer JR, Lohr TL (2023) Ethylene Oxide Catalysis Under Commercial Conditions – A Guide for Researchers. *ChemCatChem* 15:. <https://doi.org/10.1002/cctc.202201511>
83. Saritala MA, Muzammil M, Quddus MR, Razzak SA, Hossain MM (2025) A Review on Production of Ethylene Oxide from Epoxidation of Ethylene:

- Catalysis, Mechanism and Kinetics. *Catalysts* 15:560. <https://doi.org/10.3390/catal15060560>
84. Liu Y, Murata K, Inaba M (2004) Oxidation of Propylene to Propylene Oxide with Molecular Oxygen by Pd(OAc)₂/Ti—Al-HMS/CH₃OH Catalyst System. *Catal Letters* 93:109–112. <https://doi.org/10.1023/B:CATL.0000016957.08578.55>
 85. Nijhuis TA, Makkee M, Moulijn JA, Weckhuysen BM (2006) The Production of Propene Oxide: Catalytic Processes and Recent Developments. *Ind Eng Chem Res* 45:3447–3459. <https://doi.org/10.1021/ie0513090>
 86. CLERICI M (1991) Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite. *J Catal* 129:159–167. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90019-Z](https://doi.org/10.1016/0021-9517(91)90019-Z)
 87. Yang J, Liu S, Liu Y, Zhou L, Wen H, Wei H, Shen R, Wu X, Jiang J, Li B (2024) Review and perspectives on TS-1 catalyzed propylene epoxidation. *iScience* 27:109064. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2024.109064>
 88. Wang L, Que S, Ding Z, Vessally E (2020) Oxidative carboxylation of olefins with CO₂ : environmentally benign access to five-membered cyclic carbonates. *RSC Adv* 10:9103–9115. <https://doi.org/10.1039/C9RA10755J>
 89. Calmanti R, Selva M, Perosa A (2021) Tandem catalysis: one-pot synthesis of cyclic organic carbonates from olefins and carbon dioxide. *Green Chemistry* 23:1921–1941. <https://doi.org/10.1039/D0GC04168H>
 90. Chen F, Dong T, Xu T, Li X, Hu C (2011) Direct synthesis of cyclic carbonates from olefins and CO₂ catalyzed by a MoO₂(acac)₂-quaternary ammonium salt system. *Green Chemistry* 13:2518. <https://doi.org/10.1039/c1gc15549k>
 91. Zhang S, Xia Z, Zou Y, Cao F, Liu Y, Ma Y, Qu Y (2019) Interfacial Frustrated Lewis Pairs of CeO₂ Activate CO₂ for Selective Tandem Transformation of Olefins and CO₂ into Cyclic Carbonates. *J Am Chem Soc* 141:11353–11357. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b03217>
 92. Tebandeke E, Atuko IO, Naziriwo B, Wallenberg R, Wendt OF (2023) One pot synthesis of styrene carbonate from carbon dioxide and styrene in water

- catalyzed by nano-silver modified polyoxometalates. *Sustainable Chemistry for the Environment* 2:100016. <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2023.100016>
93. Wang J-L, Wang J-Q, He L-N, Dou X-Y, Wu F (2008) A CO₂/H₂O₂-tunable reaction: direct conversion of styrene into styrene carbonate catalyzed by sodium phosphotungstate/n-Bu₄NBr. *Green Chemistry* 10:1218. <https://doi.org/10.1039/b807108j>
 94. Sun J, Liang L, Sun J, Jiang Y, Lin K, Xu X, Wang R (2011) Direct Synthetic Processes for Cyclic Carbonates from Olefins and CO₂. *Catalysis Surveys from Asia* 15:49–54. <https://doi.org/10.1007/s10563-010-9106-4>
 95. Bai D, Jing H (2010) Aerobic oxidative carboxylation of olefins with metalloporphyrincatalysts. *Green Chem* 12:39–41. <https://doi.org/10.1039/B916042F>
 96. Chen J, Liu X, Zhang P, Zhang S, Zhou H, Li L, Luo H, Wang H, Sun Y (2024) Aerobic Oxidative Carboxylation of Styrene Over Cobalt Catalysts: Integrated CO₂ Capture and Conversion. *ChemSusChem* 17:. <https://doi.org/10.1002/cssc.202301567>
 97. Maksimchuk N V., Ivanchikova ID, Ayupov AB, Kholdeeva OA (2016) One-step solvent-free synthesis of cyclic carbonates by oxidative carboxylation of styrenes over a recyclable Ti-containing catalyst. *Appl Catal B* 181:363–370. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.08.010>
 98. Yan T, Wang Z, Guo L, Zhang R, Zhan H, Chen J, Wu X (2022) Recent Achievements in the Synthesis of Cyclic Carbonates from Olefins and CO₂: The Rational Design of the Homogeneous and Heterogeneous Catalytic System. *Catalysts* 12:563. <https://doi.org/10.3390/catal12050563>
 99. Fang J, Li K, Wang Z, Li D, Ma Y, Gong X, Hou Z (2020) Direct oxidative carboxylation of olefins into cyclic carbonates at ambient pressure. *Journal of CO₂ Utilization* 40:101204. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101204>
 100. Qiu J, Yu L, Ni J, Fei Z, Li W, Sadeghzadeh SM (2020) Palladium–salen-bridged ionic networks immobilized on magnetic dendritic silica fibers for the

- synthesis of cyclic carbonates by oxidative carboxylation. *New Journal of Chemistry* 44:1269–1277. <https://doi.org/10.1039/C9NJ05513D>
101. Abassian M, Zhiani R, Motavalizadehkakhky A, Eshghi H, Mehrzad J (2020) A new class of organoplatinum-based DFNS for the production of cyclic carbonates from olefins and CO₂. *RSC Adv* 10:15044–15051. <https://doi.org/10.1039/D0RA01696A>
 102. Kumar S, Singhal N, Singh RK, Gupta P, Singh R, Jain SL (2015) Dual catalysis with magnetic chitosan: direct synthesis of cyclic carbonates from olefins with carbon dioxide using isobutyraldehyde as the sacrificial reductant. *Dalton Transactions* 44:11860–11866. <https://doi.org/10.1039/C5DT01012H>
 103. Aresta M, Dibenedetto A, Tommasi I (2000) Direct synthesis of organic carbonates by oxidative carboxylation of olefins catalyzed by metal oxides: developing green chemistry based on carbon dioxide. *Appl Organomet Chem* 14:799–802. [https://doi.org/10.1002/1099-0739\(200012\)14:12<799::AID-AOC82>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1099-0739(200012)14:12<799::AID-AOC82>3.0.CO;2-8)
 104. Ramidi P, Felton CM, Subedi BP, Zhou H, Tian ZR, Gartia Y, Pierce BS, Ghosh A (2015) Synthesis and characterization of manganese(III) and high-valent manganese-oxo complexes and their roles in conversion of alkenes to cyclic carbonates. *Journal of CO₂ Utilization* 9:48–57. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2014.12.004>
 105. Han Q, Qi B, Ren W, He C, Niu J, Duan C (2015) Polyoxometalate-based homochiral metal-organic frameworks for tandem asymmetric transformation of cyclic carbonates from olefins. *Nat Commun* 6:10007. <https://doi.org/10.1038/ncomms10007>
 106. Sharma N, Dhankhar SS, Kumar S, Kumar TJD, Nagaraja CM (2018) Rational Design of a 3D Mn^{II}-Metal–Organic Framework Based on a Nonmetallated Porphyrin Linker for Selective Capture of CO₂ and One-Pot Synthesis of Styrene Carbonates. *Chemistry – A European Journal* 24:16662–16669. <https://doi.org/10.1002/chem.201803842>

107. Liu J, Yang G, Liu Y, Wu D, Hu X, Zhang Z (2019) Metal-free imidazolium hydrogen carbonate ionic liquids as bifunctional catalysts for the one-pot synthesis of cyclic carbonates from olefins and CO₂. *Green Chemistry* 21:3834–3838. <https://doi.org/10.1039/C9GC01088B>
108. Shi Z, Niu G, Han Q, Shi X, Li M (2018) A molybdate-incorporated cooperative catalyst: High efficiency in the assisted tandem catalytic synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and olefins. *Molecular Catalysis* 461:10–18. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.10.003>
109. Lee S, Lee HJ, Chung SH, Lee JS, Lim SY (2023) Synthesis of Ethylene Carbonate by Urea Transesterification Using Zeolitic Imidazolate Framework Derived Fe-Doped ZnO Catalysts. *ACS Omega* 8:48704–48710. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c05023>
110. Tsuneki H., Tanno K., Mase M., Yamamoto T. Method for producing ethylene carbonate. Patent JP 3446760 B2, Japan. Publ. Sept. 22, 2003.
111. Kotyrba Ł, Chrobok A, Siewniak A (2022) Synthesis of Propylene Carbonate by Urea Alcoholysis—Recent Advances. *Catalysts* 12:309. <https://doi.org/10.3390/catal12030309>
112. Yao B., Zhou J., Wang X., et al. Method for producing propylene carbonate from urea and 1,2-propylene glycol. Patent CN 105985310 A, China. Publ. Sept. 28, 2016.
113. Zhao X, Zhang Y, Wang Y (2004) Synthesis of Propylene Carbonate from Urea and 1,2-Propylene Glycol over a Zinc Acetate Catalyst. *Ind Eng Chem Res* 43:4038–4042. <https://doi.org/10.1021/ie049948i>
114. Guo F, Wang L, Cao Y, He P, Li H (2023) Efficient synthesis of ethylene carbonate via transesterification of ethylene glycol with dimethyl carbonate over Mg₃Al_{1-x}Ce_xO composite oxide. *Appl Catal A Gen* 662:119273. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119273>
115. Yadav GD, Hude MP, Talpade AD (2015) Microwave assisted process intensification of lipase catalyzed transesterification of 1,2 propanediol with dimethyl carbonate for the green synthesis of propylene carbonate: Novelities

- of kinetics and mechanism of consecutive reactions. *Chemical Engineering Journal* 281:199–208. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.036>
116. Tsuneki H., Tanno K., Mase M., Yamamoto T. Method for producing ethylene carbonate. Patent JP 3446760 B2, Japan. Publ. Sept. 22, 2003.
 117. Fukuda M., Yokoyama T., Yamanaka T. Recovery method of ethylene carbonate. Patent JP 2003146983 A, Japan. Publ. May 21, 2003.
 118. Nomanbhay S, Ong MY, Chew KW, Show P-L, Lam MK, Chen W-H (2020) Organic Carbonate Production Utilizing Crude Glycerol Derived as By-Product of Biodiesel Production: A Review. *Energies (Basel)* 13:1483. <https://doi.org/10.3390/en13061483>
 119. Fujita S, Yamanishi Y, Arai M (2013) Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and urea using zinc-containing solid catalysts: A homogeneous reaction. *J Catal* 297:137–141. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.10.001>
 120. Peña-López M, Neumann H, Beller M (2016) Iron-Catalyzed Synthesis of Five-Membered Cyclic Carbonates from Vicinal Diols: Urea as Sustainable Carbonylation Agent. *European J Org Chem* 2016:3721–3727. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201600476>
 121. Deng L, Sun W, Shi Z, Qian W, Su Q, Dong L, He H, Li Z, Cheng W (2020) Highly synergistic effect of ionic liquids and Zn-based catalysts for synthesis of cyclic carbonates from urea and diols. *J Mol Liq* 316:113883. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113883>
 122. Rannard SP, Davis NJ (1999) Controlled Synthesis of Asymmetric Dialkyl and Cyclic Carbonates Using the Highly Selective Reactions of Imidazole Carboxylic Esters. *Org Lett* 1:933–936. <https://doi.org/10.1021/ol9908528>
 123. Olsson J V., Hult D, Cai Y, García-Gallego S, Malkoch M (2014) Reactive imidazole intermediates: simplified synthetic approach to functional aliphatic cyclic carbonates. *Polym Chem* 5:6651–6655. <https://doi.org/10.1039/C4PY00911H>

124. Zhu T, Boons G-J (2001) Thioglycosides Protected as Trans-2,3-Cyclic Carbonates in Chemoselective Glycosylations. *Org Lett* 3:4201–4203. <https://doi.org/10.1021/ol016869j>
125. Panza L, Compostella F, Imperio D (2019) A versatile synthesis of α GalCer and its analogues exploiting a cyclic carbonate as phytosphingosine 3,4-diol protecting group. *Carbohydr Res* 472:50–57. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2018.11.005>
126. Harvey MR, Chiodo F, Noest W, Hokke CH, van der Marel GA, Codée JDC (2021) Synthesis and Antibody Binding Studies of Schistosome-Derived Oligo- α -(1-2)-l-Fucosides. *Molecules* 26:2246. <https://doi.org/10.3390/molecules26082246>
127. Ochoa-Gómez JR, Gómez-Jiménez-Aberasturi O, Maestro-Madurga B, Pesquera-Rodríguez A, Ramírez-López C, Lorenzo-Ibarreta L, Torrecilla-Soria J, Villarán-Velasco MC (2009) Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization. *Appl Catal A Gen* 366:315–324. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.020>
128. Tomishige K, Gu Y, Nakagawa Y, Tamura M (2020) Reaction of CO₂ With Alcohols to Linear-, Cyclic-, and Poly-Carbonates Using CeO₂-Based Catalysts. *Front Energy Res* 8:. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00117>
129. Tamura M, Honda M, Nakagawa Y, Tomishige K (2014) Direct conversion of CO₂ with diols, aminoalcohols and diamines to cyclic carbonates, cyclic carbamates and cyclic ureas using heterogeneous catalysts. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 89:19–33. <https://doi.org/10.1002/jctb.4209>
130. Al-Kurdhani JMH, Wang H (2023) The Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol and Carbon Dioxide over Supported CuO-Based Nanoparticle Catalyst. *Molecules* 28:4164. <https://doi.org/10.3390/molecules28104164>
131. George J, Patel Y, Pillai SM, Munshi P (2009) Methanol assisted selective formation of 1,2-glycerol carbonate from glycerol and carbon dioxide using

- nBu₂SnO as a catalyst. *J Mol Catal A Chem* 304:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2009.01.010>
132. Schmidt S, Göppert NE, Bruchmann B, Mülhaupt R (2017) Liquid sorbitol ether carbonate as intermediate for rigid and segmented non-isocyanate polyhydroxyurethane thermosets. *Eur Polym J* 94:136–142. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.06.043>
 133. Honda M, Tamura M, Nakao K, Suzuki K, Nakagawa Y, Tomishige K (2014) Direct Cyclic Carbonate Synthesis from CO₂ and Diol over Carboxylation/Hydration Cascade Catalyst of CeO₂ with 2-Cyanopyridine. *ACS Catal* 4:1893–1896. <https://doi.org/10.1021/cs500301d>
 134. Zhang Q, Yuan H-Y, Lin X-T, Fukaya N, Fujitani T, Sato K, Choi J-C (2020) Calcium carbide as a dehydrating agent for the synthesis of carbamates, glycerol carbonate, and cyclic carbonates from carbon dioxide. *Green Chemistry* 22:4231–4239. <https://doi.org/10.1039/D0GC01402H>
 135. Song Q-W, Zhao Q-N, Li J-Y, Zhang K, Liu P (2019) Selective Conversion of CO₂ and Switchable Alcohols into Linear or Cyclic Carbonates via Versatile Zinc Catalysis. *Synthesis (Stuttg)* 51:739–746. <https://doi.org/10.1055/s-0037-1611058>
 136. Lim YN, Lee C, Jang H (2014) Metal-Free Synthesis of Cyclic and Acyclic Carbonates from CO₂ and Alcohols. *European J Org Chem* 2014:1823–1826. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201400031>
 137. Aresta M, Dibenedetto A, Nocito F, Pastore C (2006) A study on the carboxylation of glycerol to glycerol carbonate with carbon dioxide: The role of the catalyst, solvent and reaction conditions. *J Mol Catal A Chem* 257:149–153. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.05.021>
 138. Zhang J, He D (2015) Synthesis of glycerol carbonate and monoacetin from glycerol and carbon dioxide over Cu catalysts: the role of supports. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 90:1077–1085. <https://doi.org/10.1002/jctb.4414>

139. Li H, Gao D, Gao P, Wang F, Zhao N, Xiao F, Wei W, Sun Y (2013) The synthesis of glycerol carbonate from glycerol and CO₂ over La₂O₂CO₃–ZnO catalysts. *Catal Sci Technol* 3:2801. <https://doi.org/10.1039/c3cy00335c>
140. Liu J, Li Y, Liu H, He D (2018) Transformation of CO₂ and glycerol to glycerol carbonate over CeO₂ZrO₂ solid solution — effect of Zr doping. *Biomass Bioenergy* 118:74–83. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.08.004>
141. Razali N, McGregor J (2021) Improving Product Yield in the Direct Carboxylation of Glycerol with CO₂ through the Tailored Selection of Dehydrating Agents. *Catalysts* 11:138. <https://doi.org/10.3390/catal11010138>
142. Vieville C, Yoo JW, Pelet S, Mouloungui Z (1998) Synthesis of glycerol carbonate by direct carbonatation of glycerol in supercritical CO₂ in the presence of zeolites and ion exchange resins. *Catal Letters* 56:245–247. <https://doi.org/10.1023/A:1019050205502>
143. Ozorio LP, Pianzolli R, da Cruz Machado L, Miranda JL, Turci CC, Guerra ACO, Souza-Aguiar EF, Mota CJA (2015) Metal-impregnated zeolite Y as efficient catalyst for the direct carbonation of glycerol with CO₂. *Appl Catal A Gen* 504:187–191. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.12.010>
144. Li H, Xin C, Jiao X, Zhao N, Xiao F, Li L, Wei W, Sun Y (2015) Direct carbonylation of glycerol with CO₂ to glycerol carbonate over Zn/Al/La/X (X=F, Cl, Br) catalysts: The influence of the interlayer anion. *J Mol Catal A Chem* 402:71–78. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.03.012>
145. Ager DJ, Prakash I, Schaad DR (1996) 1,2-Amino Alcohols and Their Heterocyclic Derivatives as Chiral Auxiliaries in Asymmetric Synthesis. *Chem Rev* 96:835–876. <https://doi.org/10.1021/cr9500038>
146. Pelzer T, Eling B, Thomas H-J, Luinstra GA (2018) Toward polymers with oxazolidin-2-one building blocks through tetra-n-butyl-ammonium halides (Cl, Br, I) catalyzed coupling of epoxides with isocyanates. *Eur Polym J* 107:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.07.039>

147. Gzara L, Chagnes A, Carré B, Dhahbi M, Lemordant D (2006) Is 3-methyl-2-oxazolidinone a suitable solvent for lithium-ion batteries? *J Power Sources* 156:634–644. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.06.032>
148. Marshall JE, White V, Zhang K, Bellchambers P, Gazda J, Copley M, Piper LFJ, Capener MJ (2024) 3-Methyl-2-oxazolidinone (JEFFSOL® MEOX) as a Substitute Solvent for NMP in Battery Manufacturing. *J Electrochem Soc* 171:090523. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad77b1>
149. Mei WT, Liu QY, Zhou HY, Wang JX (2022) Preparation and UV curing properties of oxazolidinone-based acrylate derivatives. *React Funct Polym* 174:105250. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105250>
150. Ghosh AK, Brindisi M (2015) Organic Carbamates in Drug Design and Medicinal Chemistry. *J Med Chem* 58:2895–2940. <https://doi.org/10.1021/jm501371s>
151. Brickner SJ (1996) Oxazolidinone Antibacterial Agents. *Curr Pharm Des* 2:175–194. <https://doi.org/10.2174/1381612802666220921173820>
152. Sibi, MP, Deshpande PK, La Loggia AJ, Christensen JW (1995) Synthesis of N-BOC-D-diphenylalanine from L-serine methyl ester hydrochloride. *Tetrahedron Lett* 36:8961–8964. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(95\)01983-O](https://doi.org/10.1016/0040-4039(95)01983-O)
153. Kajimoto N, Nagata T, Wada M, Tamaki A (1987) Process for producing 2-oxazolidinones
154. Holtfrerich A, Hanekamp W, Lehr M (2013) (4-Phenoxyphenyl)tetrazolecarboxamides and related compounds as dual inhibitors of fatty acid amide hydrolase (FAAH) and monoacylglycerol lipase (MAGL). *Eur J Med Chem* 63:64–75. <https://doi.org/10.1016/J.EJMECH.2013.01.050>
155. Fürstner A, Kirk D, Fenster MDB, Aïssa C, De Souza D, Nevado C, Tuttle T, Thiel W, Müller O (2007) Latrunculin Analogues with Improved Biological Profiles by “Diverted Total Synthesis”: Preparation, Evaluation, and

- Computational Analysis. *Chemistry – A European Journal* 13:135–149. <https://doi.org/10.1002/chem.200601136>
156. Bhanage BM, Fujita S, Ikushima Y, Arai M (2004) Non-catalytic clean synthesis route using urea to cyclic urea and cyclic urethane compounds. *Green Chemistry* 6:78. <https://doi.org/10.1039/b310115k>
 157. Horn R. C., Moffett S. M., Craig L. E. Production of 2-oxazolidinones. Patent US 3133932 A, USA. Publ. May 19, 1964.
 158. Yang X, Xu L, Zhu Y, Zhang S, Jia G, Du J (2023) Efficient fabrication of oxazolidinones for the carboxylative cyclization with carbon dioxide. *Journal of CO₂ Utilization* 74:102531. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2023.102531>
 159. Alberti M, Gianelli M, Boucherabine D, Recchia S, Caselli A (2025) Additive-Free Synthesis of Cyclic Carbamates From Aziridines and CO₂ Catalyzed by IER Supported Iron(III) Halides. *ChemCatChem* 17:. <https://doi.org/10.1002/cctc.202500710>
 160. Vargas G, Afonso M, Palenzuela J (2009) Enantioselective Synthesis of Oxazolidinones from *N*, *N*-Dibenzylamino Epoxides. *Synlett* 2009:1471–1473. <https://doi.org/10.1055/s-0029-1217161>
 161. Lai Z, Zhang R, Feng Q, Sun J (2020) 3-Aminooxetanes: versatile 1,3-amphoteric molecules for intermolecular annulation reactions. *Chem Sci* 11:9945–9949. <https://doi.org/10.1039/D0SC04254D>
 162. Zhang L, Fu X, Gao G (2011) Anion–Cation Cooperative Catalysis by Ionic Liquids. *ChemCatChem* 3:1359–1364. <https://doi.org/10.1002/cctc.201100016>
 163. Guo Y, Wei L, Wen Z, Qi C, Jiang H (2024) Recent Progress on Conversion of Carbon Dioxide into Carbamates. *Acta Physico-Chimica Sinica* 40:2307004. <https://doi.org/10.3866/PKU.WHXB202307004>
 164. Wang B, Elageed EHM, Zhang D, Yang S, Wu S, Zhang G, Gao G (2014) One-Pot Conversion of Carbon Dioxide, Ethylene Oxide, and Amines to 3-Aryl-2-oxazolidinones Catalyzed with Binary Ionic Liquids. *ChemCatChem* 6:278–283. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300801>

165. Yousefi R, Struble TJ, Payne JL, Vishe M, Schley ND, Johnston JN (2019) Catalytic, Enantioselective Synthesis of Cyclic Carbamates from Dialkyl Amines by CO₂-Capture: Discovery, Development, and Mechanism. *J Am Chem Soc* 141:618–625. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b11793>
166. Nagai T, Mimata N, Terada Y, Sebe C, Shigehisa H (2020) Catalytic Dealkylative Synthesis of Cyclic Carbamates and Ureas via Hydrogen Atom Transfer and Radical-Polar Crossover. *Org Lett* 22:5522–5527. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c01872>
167. Saadati SM, Sadeghzadeh SM (2018) KCC-1 Supported Ruthenium-Salen-Bridged Ionic Networks as a Reusable Catalyst for the Cycloaddition of Propargylic Amines and CO₂. *Catal Letters* 148:1692–1702. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2349-9>
168. Jiang H, Zhao J, Wang A (2008) An Efficient and Eco-friendly Process for the Conversion of Carbon Dioxide into Oxazolones and Oxazolidinones under Supercritical Conditions. *Synthesis (Stuttg)* 2008:763–769. <https://doi.org/10.1055/s-2008-1032166>
169. Juárez R, Concepción P, Corma A, García H (2010) Ceria nanoparticles as heterogeneous catalyst for CO₂ fixation by ω -aminoalcohols. *Chemical Communications* 46:4181. <https://doi.org/10.1039/c001955k>
170. Tamura M, Honda M, Noro K, Nakagawa Y, Tomishige K (2013) Heterogeneous CeO₂-catalyzed selective synthesis of cyclic carbamates from CO₂ and aminoalcohols in acetonitrile solvent. *J Catal* 305:191–203. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2013.05.013>
171. Zhao X, Yang S, Ebrahimiasl S, Arshadi S, Hosseinian A (2019) Synthesis of six-membered cyclic carbamates employing CO₂ as building block: A review. *Journal of CO₂ Utilization* 33:37–45. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.004>
172. Niemi T, Fernández I, Steadman B, Mannisto JK, Repo T (2018) Carbon dioxide-based facile synthesis of cyclic carbamates from amino alcohols.

Chemical Communications 54:3166–3169.
<https://doi.org/10.1039/C8CC00636A>

173. Kubota Y, Kodaka M, Tomohiro T, (Yohmei) Okuno H (1993) Formation of cyclic urethanes from amino alcohols and carbon dioxide using phosphorus(III) reagents and halogenoalkanes. *J Chem Soc Perkin 1* 5. <https://doi.org/10.1039/p19930000005>
174. Kodaka M, Tomohiro T, Lee AL, Okuno H (1989) Carbon dioxide fixation forming oxazolidone coupled with a thiol/Fe₄S₄ cluster redox system. *J Chem Soc Chem Commun* 1479. <https://doi.org/10.1039/c39890001479>
175. Dinsmore CJ, Mercer SP (2004) Carboxylation and Mitsunobu Reaction of Amines to Give Carbamates: Retention vs Inversion of Configuration Is Substituent-Dependent. *Org Lett* 6:2885–2888. <https://doi.org/10.1021/ol0491080>
176. Tominaga K, Sasaki Y (2002) Synthesis of 2-Oxazolidinones from CO₂ and 1,2-Aminoalcohols Catalyzed by n-Bu₂SnO. *Synlett* 2002:0307–0309. <https://doi.org/10.1055/s-2002-19780>
177. Fujita S, Kanamaru H, Senboku H, Arai M (2006) Preparation of Cyclic Urethanes from Amino Alcohols and Carbon Dioxide Using Ionic Liquid Catalysts with Alkali Metal Promoters. *Int J Mol Sci* 7:438–450. <https://doi.org/10.3390/i7100438>
178. Choi M, Na K, Kim J, Sakamoto Y, Terasaki O, Ryoo R (2009) Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. *Nature* 461:246–249. <https://doi.org/10.1038/nature08288>
179. Cho K, Na K, Kim J, Terasaki O, Ryoo R (2012) Zeolite Synthesis Using Hierarchical Structure-Directing Surfactants: Retaining Porous Structure of Initial Synthesis Gel and Precursors. *Chemistry of Materials* 24:2733–2738. <https://doi.org/10.1021/cm300841v>
180. Jo C, Jung J, Shin HS, Kim J, Ryoo R (2013) Capping with Multivalent Surfactants for Zeolite Nanocrystal Synthesis. *Angew Chem Int Ed* 52:10014–10017. <https://doi.org/10.1002/anie.201303088>

181. Park W, Yu D, Na K, Jelfs KE, Slater B, Sakamoto Y, Ryoo R (2011) Hierarchically Structure-Directing Effect of Multi-Ammonium Surfactants for the Generation of MFI Zeolite Nanosheets. *Chemistry of Materials* 23:5131–5137. <https://doi.org/10.1021/cm201709q>
182. Kim J, Kim W, Seo Y, Kim J-C, Ryoo R (2013) n-Heptane hydroisomerization over Pt/MFI zeolite nanosheets: Effects of zeolite crystal thickness and platinum location. *J Catal* 301:187–197. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.02.015>
183. Kurmach MM, Popovych NO, Kyriienko PI, Yaremov PS, Baranchikov AE, Shvets O V. (2017) Catalytic Properties of Hierarchical Zeolites ZrAl-BEA in the Synthesis of 4-Methoxybenzyl sec-Butyl Ether from Anisaldehyde. *Theoretical and Experimental Chemistry* 53:122–129. <https://doi.org/10.1007/s11237-017-9508-8>
184. Kurmach MM, Yaremov PS, Skoryk MO, Shvets O V. (2016) Effect of Introduction of B³⁺ OR Al³⁺ Ions in the Structure of Ti-, Sn-, AND Zr-Containing Heirarchical Zeolites on the Concentration of Lewis and Brønsted Acid Centers. *Theoretical and Experimental Chemistry* 52:190–196. <https://doi.org/10.1007/s11237-016-9468-4>
185. Přech J, Eliášová P, Aldhayan D, Kubů M (2015) Epoxidation of bulky organic molecules over pillared titanosilicates. *Catal Today* 243:134–140. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.07.002>
186. Jo C, Park W, Ryoo R (2017) Synthesis of mesoporous zeolites in fluoride media with structure-directing multiammonium surfactants. *Microporous and Mesoporous Materials* 239:19–27. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.09.037>
187. Kurmach MM, O. Samotoi A, O. Sotnik S, Terebilenko A V., S. Yaremov P, V. Shvets O, Shcherban ND (2023) Baeyer–Villiger oxidation of cyclic ketones with H₂O₂ over mesoporous Sn- and Zr-BEA zeolites. *Appl Nanosci* 13:6919–6928. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02816-3>

188. Ikeue K, Yamashita H, Anpo M, Takewaki T (2001) Photocatalytic Reduction of CO₂ with H₂O on Ti-β Zeolite Photocatalysts: Effect of the Hydrophobic and Hydrophilic Properties. *J Phys Chem B* 105:8350–8355. <https://doi.org/10.1021/jp010885g>
189. Blasco T, Cambor MA, Corma A, Esteve P, Martínez A, Prieto C, Valencia S (1996) Unseeded synthesis of Al-free Ti-β zeolite in fluoride medium: a hydrophobic selective oxidation catalyst. *Chem Commun* 2367–2368. <https://doi.org/10.1039/CC9960002367>
190. Ghayour F, Mohammad Shafiee MR, Ghashang M (2018) ZnO-CeO₂ nanocomposite: efficient catalyst for the preparation of thieno[2,3-*d*]pyrimidin-4(3*H*)-one derivatives. *Main Group Metal Chemistry* 41:21–26. <https://doi.org/10.1515/mgmc-2017-0038>
191. Jentys A, Kleestorfer K, Vinek H (1999) Concentration of surface hydroxyl groups on MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials* 27:321–328. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00265-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00265-0)
192. Kruk M, Jaroniec M, Ko CH, Ryoo R (2000) Characterization of the Porous Structure of SBA-15. *Chemistry of Materials* 12:1961–1968. <https://doi.org/10.1021/cm000164e>
193. Saito A, Foley HC (1991) Curvature and parametric sensitivity in models for adsorption in micropores. *AIChE Journal* 37:429–436. <https://doi.org/10.1002/aic.690370312>
194. Lippens BC, de Boer JH (1965) Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. *J Catal* 4:319–323. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90307-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90307-6)
195. Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* 60:309–319. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
196. Barrett EP, Joyner LG, Halenda PP (1951) The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J Am Chem Soc* 73:373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>

197. Kubelka P (1948) New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials Part I. *J Opt Soc Am* 38:448. <https://doi.org/10.1364/JOSA.38.000448>
198. Emeis CA (1993) Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *J Catal* 141:347–354. <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1145>
199. Zhang K, Luo S, Liu Z, Li C, Ke Z, Yan X, Wu Y, Xi H (2018) In Situ Fabrication of Hierarchical MTW Zeolite via Nanoparticle Assembly by a Tailored Simple Organic Molecule. *Chemistry – A European Journal* 24:8133–8140. <https://doi.org/10.1002/chem.201706176>
200. Kim Y, Kim K, Ryoo R (2017) Cooperative Structure Direction of Diammonium Surfactants and Sodium Ions to Generate MFI Zeolite Nanocrystals of Controlled Thickness. *Chemistry of Materials* 29:1752–1757. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05338>
201. Treacy MMJ., Higgins JB. (2007) Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. Elsevier
202. Na K, Jo C, Kim J, Ahn W-S, Ryoo R (2011) MFI Titanosilicate Nanosheets with Single-Unit-Cell Thickness as an Oxidation Catalyst Using Peroxides. *ACS Catal* 1:901–907. <https://doi.org/10.1021/cs2002143>
203. Astafan A, Pouilloux Y, Patarin J, Bats N, Bouchy C, Jean Daou T, Pinard L (2016) Impact of extreme downsizing of *BEA-type zeolite crystals on n-hexadecane hydroisomerization. *New Journal of Chemistry* 40:4335–4343. <https://doi.org/10.1039/C5NJ02837J>
204. Shvets O V., Konyshcheva KM, Kurmach MM (2018) Morphology and Catalytic Properties of Hierarchical Zeolites with MOR, BEA, MFI, and MTW Topology. *Theoretical and Experimental Chemistry* 54:138–145. <https://doi.org/10.1007/s11237-018-9557-7>
205. de Man AJM, Sauer J (1996) Coordination, Structure, and Vibrational Spectra of Titanium in Silicates and Zeolites in Comparison with Related Molecules.

- An ab Initio Study. *J Phys Chem* 100:5025–5034. <https://doi.org/10.1021/jp952790i>
206. On DT, Noc L Le, Bonneviot L (1996) Electron transfer bands of titanium sites in dehydrated silicalites and in TiO_2 – SiO_2 gel. *Chem Commun* 299–300. <https://doi.org/10.1039/CC9960000299>
 207. Chen LX, Rajh T, Wang Z, Thurnauer MC (1997) XAFS Studies of Surface Structures of TiO_2 Nanoparticles and Photocatalytic Reduction of Metal Ions. *J Phys Chem B* 101:10688–10697. <https://doi.org/10.1021/jp971930g>
 208. Zhu Z, Xu H, Jiang J, Guan Y, Wu P (2017) Sn-Beta zeolite hydrothermally synthesized via interzeolite transformation as efficient Lewis acid catalyst. *J Catal* 352:1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.04.031>
 209. Geobaldo F, Bordiga S, Zecchina A, Giamello E, Leofanti G, Petrini G (1992) DRS UV-Vis and EPR spectroscopy of hydroperoxo and superoxo complexes in titanium silicalite. *Catal Letters* 16:109–115. <https://doi.org/10.1007/BF00764360>
 210. Adriano Zecchina, Giuseppe Spoto, Silvia Bordiga, Ferrero A, Guido Petrini, Giuseppe Leofanti, Padovan M (1991) Framework and Extraframework Ti in Titanium-Silicalite: Investigation by Means of Physical Methods. pp 251–258
 211. Ranga Rao G, Sahu HR (2001) XRD and UV-Vis diffuse reflectance analysis of CeO_2 - ZrO_2 solid solutions synthesized by combustion method. *Journal of Chemical Sciences* 113:651–658. <https://doi.org/10.1007/BF02708797>
 212. Ansari SA, Khan MM, Ansari MO, Kalathil S, Lee J, Cho MH (2014) Band gap engineering of CeO_2 nanostructure using an electrochemically active biofilm for visible light applications. *RSC Adv* 4:16782–16791. <https://doi.org/10.1039/C4RA00861H>
 213. Manzoli M, Menegazzo F, Signoretto M, Cruciani G, Pinna F (2015) Effects of synthetic parameters on the catalytic performance of Au/CeO_2 for furfural oxidative esterification. *J Catal* 330:465–473. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.07.030>

214. Khan ME, Khan MM, Cho MH (2017) Ce³⁺-ion, Surface Oxygen Vacancy, and Visible Light-induced Photocatalytic Dye Degradation and Photocapacitive Performance of CeO₂-Graphene Nanostructures. *Sci Rep* 7:5928. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-06139-6>
215. Wang G, Li Y, Lin L, Guo Y, Zhang C, Li G, Feng Z, Guo H (2021) Liquid-Phase Epoxidation of Propylene with H₂O₂ over TS-1 Zeolite: Impurity Formation and Inhibition Study. *Ind Eng Chem Res* 60:12109–12122. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02087>
216. Bonino F, Damin A, Bordiga S, Lamberti C, Zecchina A (2003) Interaction of CD₃CN and Pyridine with the Ti(IV) Centers of TS-1 Catalysts: a Spectroscopic and Computational Study. *Langmuir* 19:2155–2161. <https://doi.org/10.1021/la0262194>
217. Trong On D, Nguyen SV, Hulea V, Dumitriu E, Kaliaguine S (2003) Mono- and bifunctional MFI, BEA and MCM-41 titanium-molecular sieves. Part 1. Synthesis and characterization. *Microporous and Mesoporous Materials* 57:169–180. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00564-4](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00564-4)
218. Liu C, Huang J, Sun D, Zhou Y, Jing X, Du M, Wang H, Li Q (2013) Anatase type extra-framework titanium in TS-1: A vital factor influencing the catalytic activity toward styrene epoxidation. *Appl Catal A Gen* 459:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.03.013>
219. Borgna A, Magni S, Sepúlveda J, Padró CL, Apesteguía CR (2005) Side-chain alkylation of toluene with methanol on Cs-exchanged NaY zeolites: effect of Cs loading. *Catal Letters* 102:15–21. <https://doi.org/10.1007/s10562-005-5197-3>
220. Lavalley JC (1996) Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catal Today* 27:377–401. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00161-1](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00161-1)
221. de Mallmann A, Barthomeuf D (1988) Change in benzene adsorption with acidobasicity of (Cs,Na)X zeolites studied by i.r. spectroscopy. *Zeolites* 8:292–301. [https://doi.org/10.1016/S0144-2449\(88\)80125-8](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(88)80125-8)

222. Shen J, Ma J, Sun T, Jiang D, Min E (1994) Adsorption of benzene on the acidic and basic sites of KH⁺ zeolite studied by in situ IR spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 90:1351. <https://doi.org/10.1039/ft9949001351>
223. Datka J (1981) Adsorption of benzene and toluene on Y zeolites studied by infrared spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 77:511. <https://doi.org/10.1039/f19817700511>
224. BARTHOMEUF* D (1996) Basic Zeolites: Characterization and Uses in Adsorption and Catalysis. *Catalysis Reviews* 38:521–612. <https://doi.org/10.1080/01614949608006465>
225. Di Cosimo JJ, Díez VK, Xu M, Iglesia E, Apesteguía CR (1998) Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides. *J Catal* 178:499–510. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2161>
226. Shahami M, Ransom R, Shantz DF (2017) Synthesis and characterization of tin, tin/aluminum, and tin/boron containing MFI zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* 251:165–172. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.05.049>
227. Zhang F, Wang Y, Zhang X, Zhang X, Liu H, Han B (2020) Recent advances in the coupling of CO₂ and epoxides into cyclic carbonates under halogen-free condition. *Green Chemical Engineering* 1:82–93. <https://doi.org/10.1016/j.gce.2020.09.008>
228. Tu M, Davis RJ (2001) Cycloaddition of CO₂ to Epoxides over Solid Base Catalysts. *J Catal* 199:85–91. <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3145>
229. Corma A, Esteve P, Martínez A (1996) Solvent Effects during the Oxidation of Olefins and Alcohols with Hydrogen Peroxide on Ti-Beta Catalyst: The Influence of the Hydrophilicity–Hydrophobicity of the Zeolite. *J Catal* 161:11–19. <https://doi.org/10.1006/jcat.1996.0157>
230. Shvets O V., Kurmach MM, Yaremov PS, Voloshyna YuG, Shcherban ND (2023) Zeolite nanocomposites with variable acid and basic properties:

- effective catalysts for fine chemical synthesis and industrial reaction. *Appl Nanosci* 13:7545–7553. <https://doi.org/10.1007/s13204-023-02955-7>
231. Faul MM, Huff BE, Dunlap SE, Frank SA, Fritz JE, Kaldor SW, LeTourneau ME, Staszak MA, Ward JA, Werner JA, Winneroski LL (1997) Synthesis of 2',3'-dideoxy-3'-hydroxymethylcytidine; a unique antiviral nucleoside. *Tetrahedron* 53:8085–8104. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(97\)00500-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(97)00500-0)
232. Amin MA (2011) Synthesis of 3'-azido-4'-ethynyl-3',5'-dideoxy-5'-norarabinouridine: a new anti-HIV nucleoside analogue. *Tetrahedron* 67:1703–1708. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.12.054>