

# TEMPERATUROWE PRZEMIANY STRUKTURALNE HEKSACYJANOKOBLANTU (III) CYNKU ORAZ KATALIZATORÓW OTRZYMANYCH NA BAZIE TEGO MATERIAŁU

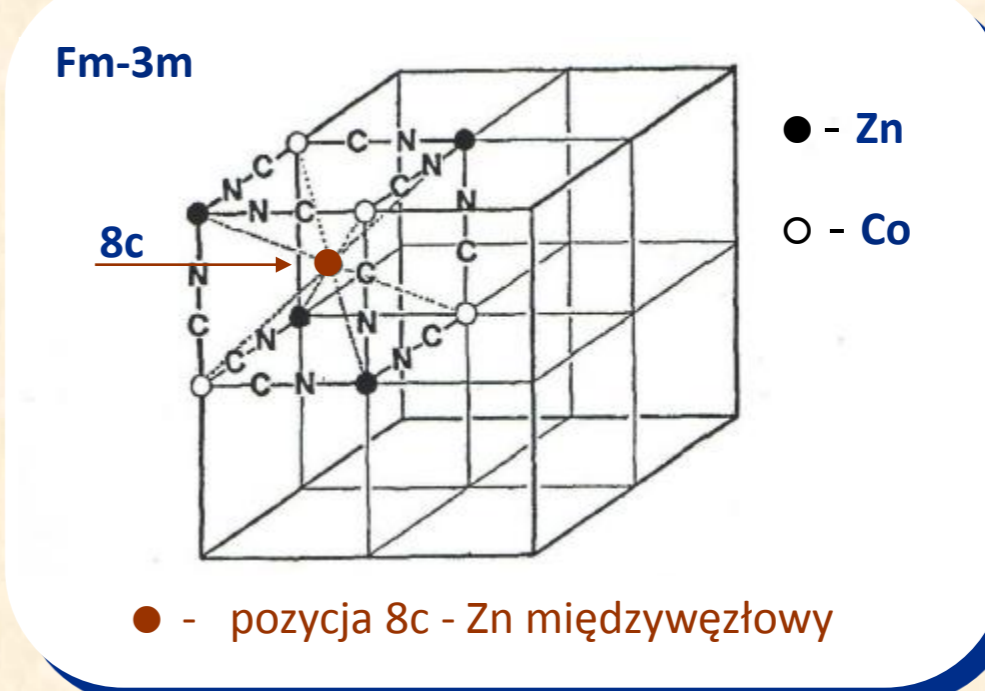
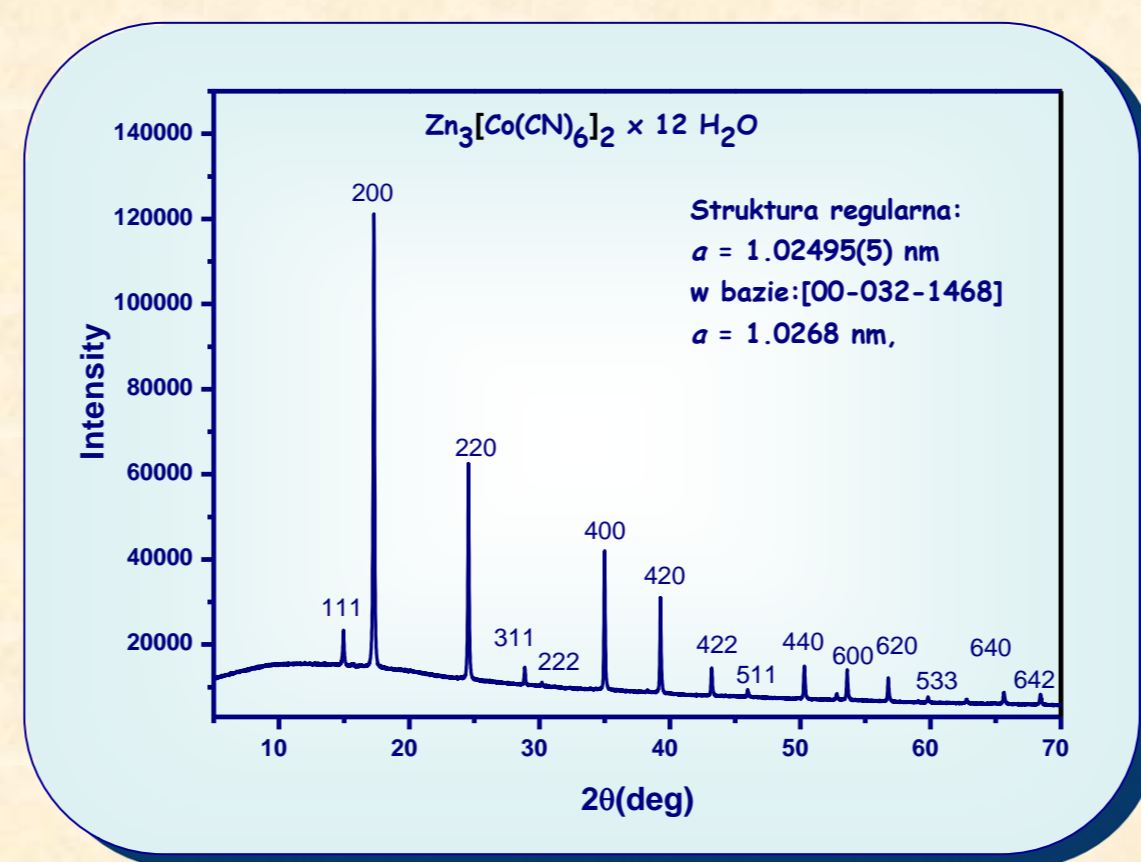
E. Dynowska<sup>1</sup>, A. Chruściel<sup>2</sup>, K. Lawniczak-Jablonska<sup>1</sup>, I.N. Demchenko<sup>1</sup>, J. Janik<sup>2</sup>,  
B. Sacher-Majewska<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instytut Fizyki, Polskiej Akademii Nauk, al. Lotników 32/46, PL-02668 Warszawa, Polska

<sup>2</sup>MEXEO Kędzierzyn-Koźle, Konsorcjum Naukowe ADVANCE DMC, Polska

<sup>3</sup>Uniwersytet Opolski, Wydział Chemii, Polska

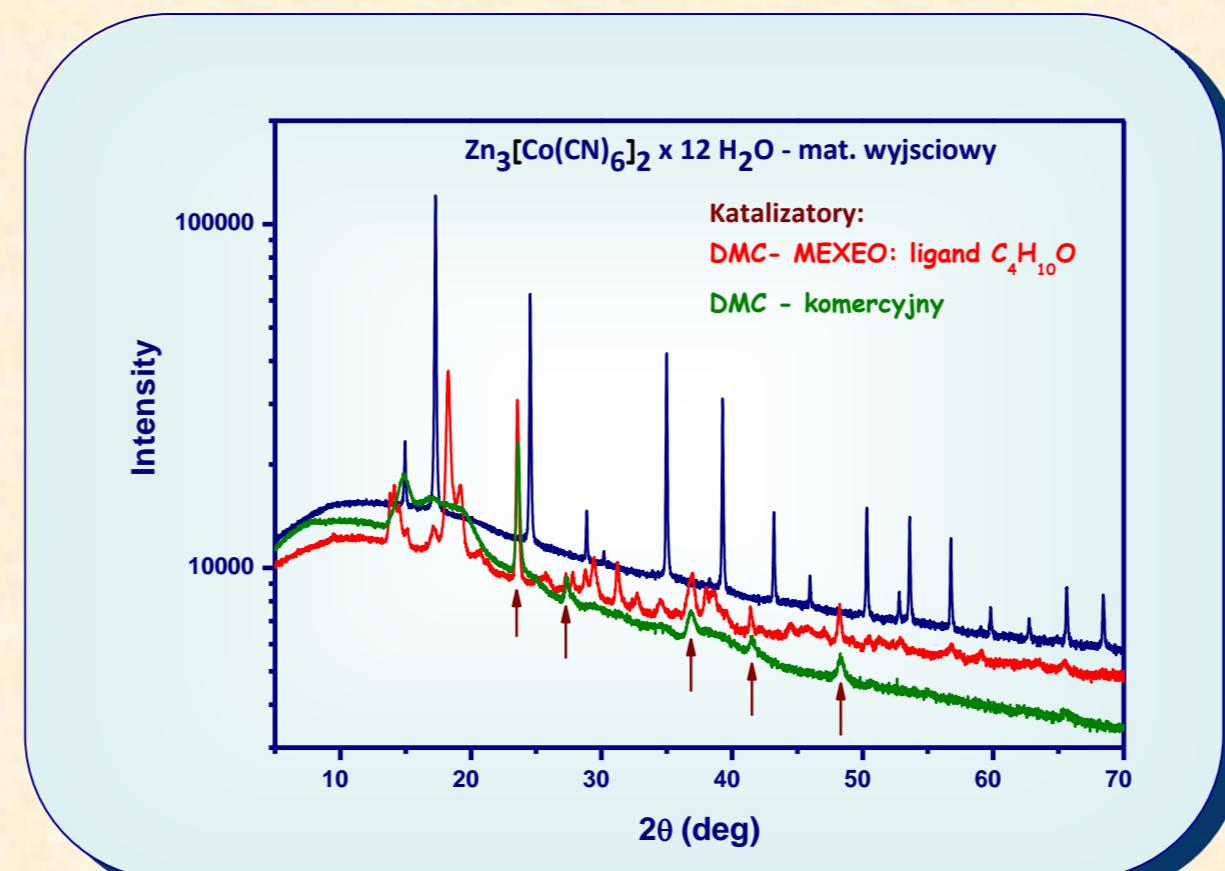
Katalizatory dimetalocyjankowe (DMC) wykorzystywane w przemysłowych procesach poliaddycji oksiranów, otrzymywane są na bazie heksacyjanokobaltanu (III) cynku ( $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot n H_2O$ ) o różnym stopniu uwodnienia. Czysty heksacyjanokobaltan (III) cynku wykazuje znikomą aktywność katalityczną, nie posiadającą praktycznego znaczenia.



Model struktury krystalicznej regularnej fazy  $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ . [1]

Parametry sieci:  
Obliczenia własne:  $a = 1.02495(5)$  nm  
Dane literaturowe:  $a = 1.02542(2)$  nm [2]

Wprowadzenie do struktury heksacyjanokobaltanu (III) cynku niestechiometrycznych ilości wybranych ligandów powoduje znaczny wzrost jego właściwości katalitycznych. W zależności od rodzaju ligandów i procedury ich przyłączania otrzymuje się katalizatory o różnym stopniu aktywności.



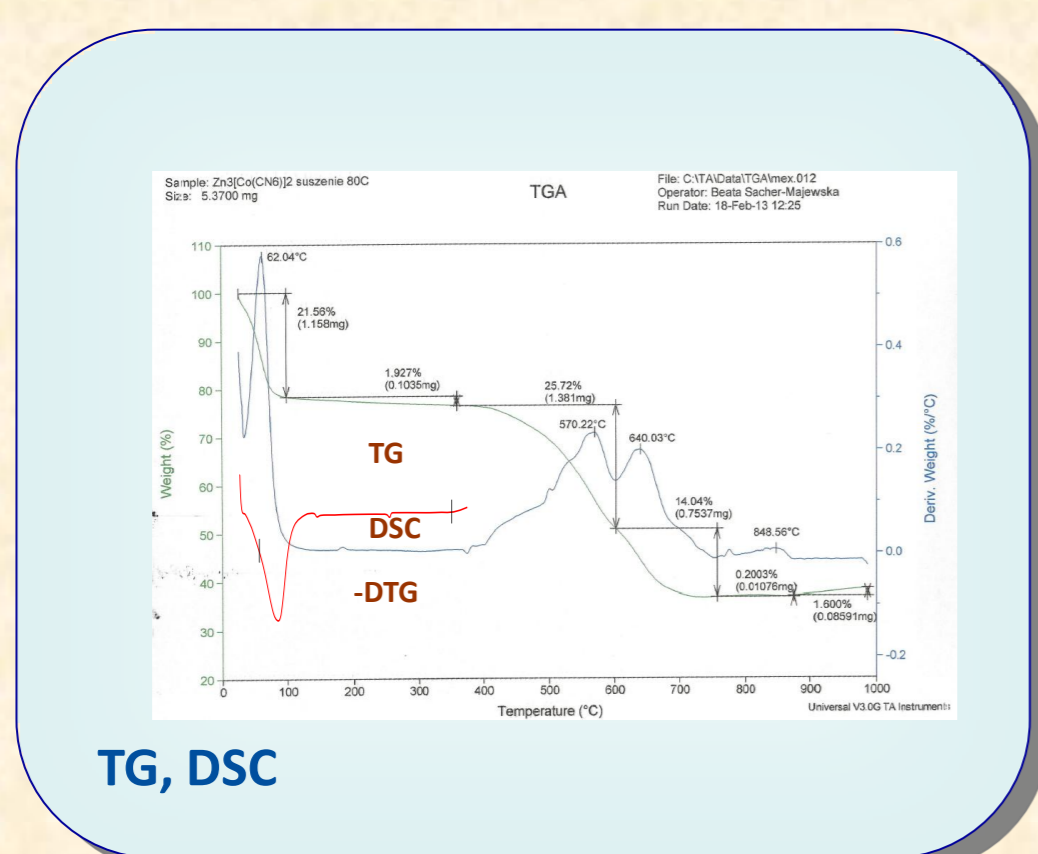
Dyfraktogram katalizatora MEXEO (czerwony) różni się od dyfraktogramu katalizatora komercyjnego o większej aktywności (zielony). Porównanie obu dyfraktogramów pokazuje jednak, że pięć linii dyfrakcyjnych (strzałki) jest wspólnych. Oznacza to, że oba katalizatory zawierają tę samą fazę krystaliczną. Niestety, żadnej z faz widocznych na dyfraktogramach nie udało się zidentyfikować.

Celem podjętych prac badawczych jest znalezienie uzasadnienia mechanizmu właściwości katalitycznych wspomnianej grupy katalizatorów w oparciu o właściwości struktury molekularnej tych związków.

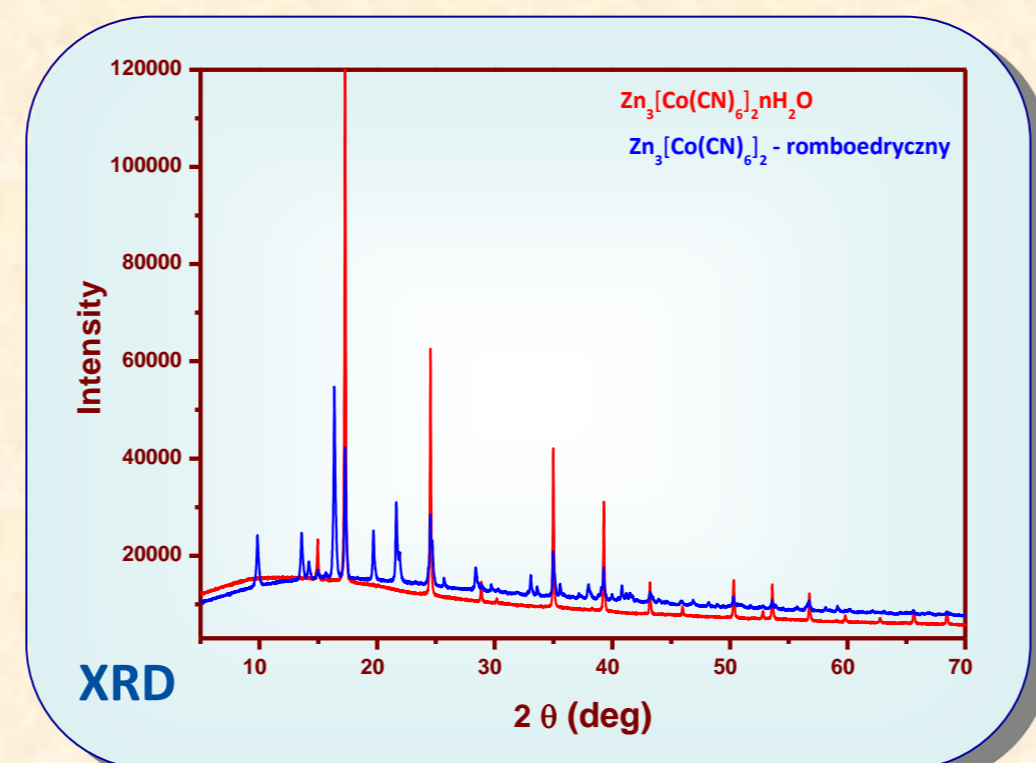
Poniżej przedstawiamy wstępne wyniki badań za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) w połączeniu z pomiarami termooanalitycznymi: Termo-Grawimetrią (TG) i Differential Scanning Calorimetry (DSC).

Pomiary XRD były wykonywane na dyfraktometrach: EMPYREAN i X'PERT (PANALYTICAL) w geometrii Bragga-Brentano, wyposażonych w detektor paskowy i monochromator Johanssona na wiązce padającej Cu  $K\alpha_1$  o długości fali  $\lambda = 0.154056$  nm. Obliczenia parametrów sieci wykonano w oparciu o program SCANIX 2.60PC [3].

## 1 Materiał wyjściowy $Zn_3[Co(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$



130°C, 2h

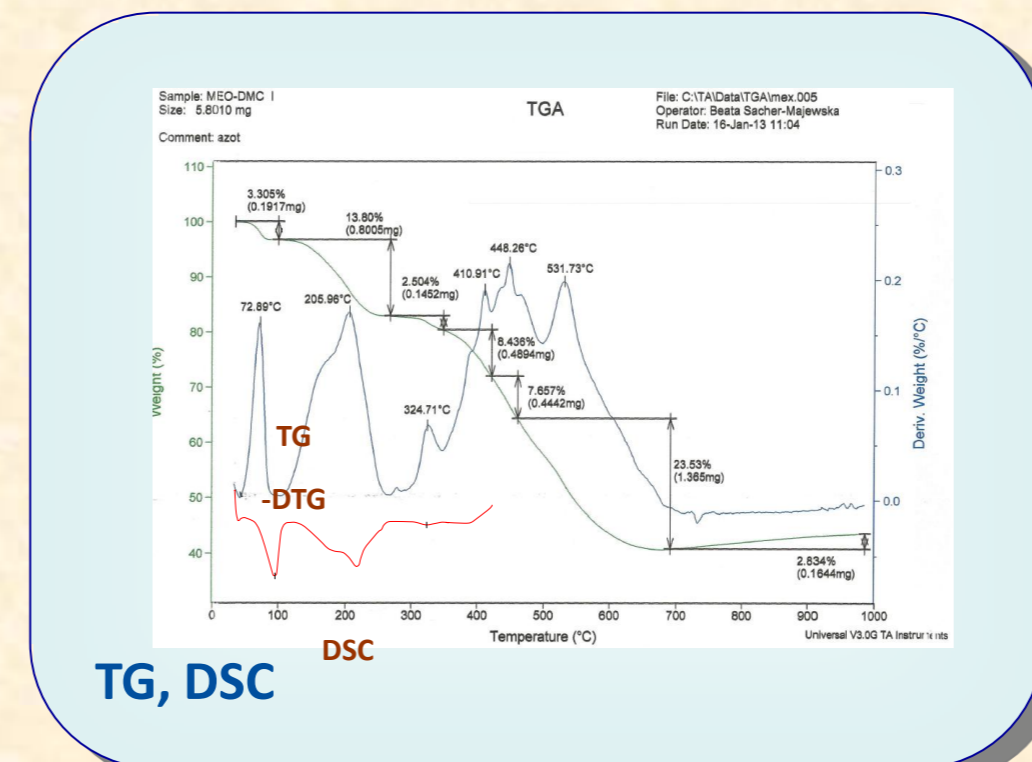


Krzywe TG i DSC wykazały obecność cech kształtu i przebiegu typowych dla odparowania oraz etapowego uwalniania ligandów zastosowanych w syntezie katalizatorów. Zaobserwowano efekty związane zarówno z odparowaniem wody i ligandów z fazy występującej w postaci wilgoci fizycznej, jak i efekty charakterystyczne dla dysocjacji wiązań ze strukturą katalizatora występującej w obszarach temperatur znacznie przekraczających temperaturę wrzenia ligandów.

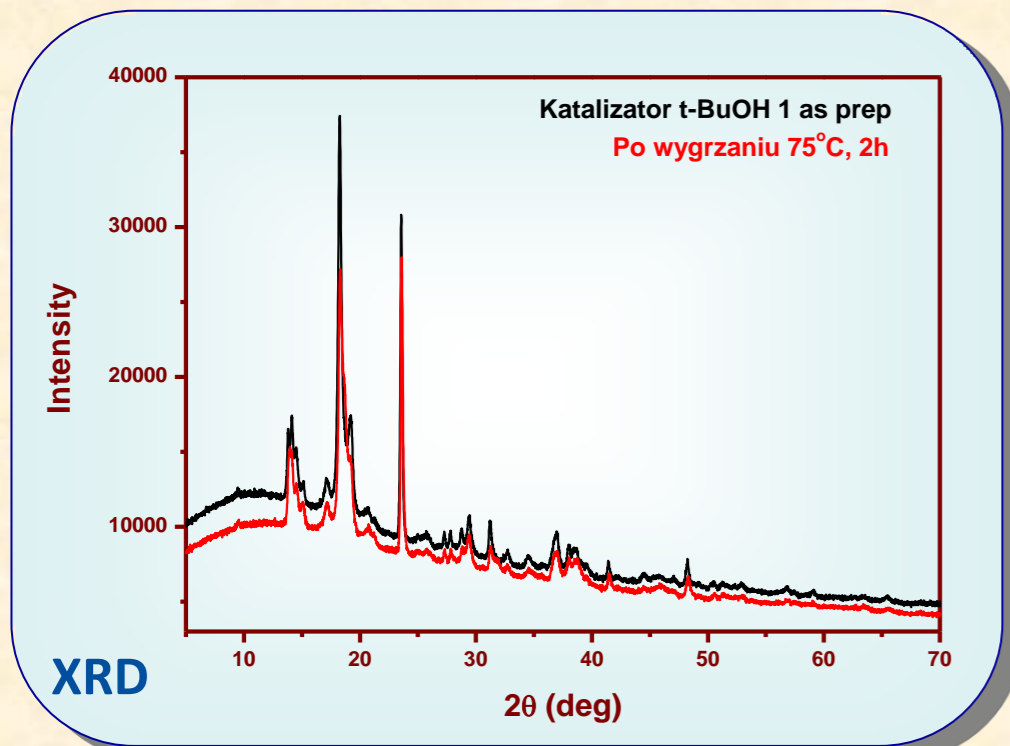
Analiza dyfraktogramów potwierdziła związek między ubytkiem masy a przemianą strukturalną. W materiale wyjściowym, stanowiącym uwodniony heksacyjanokobaltan (III) cynku ubytek masy związany jest głównie z usunięciem cząsteczek wody ze struktury regularnej, co skutkuje pojawieniem się fazy romboedrycznej  $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ . Pomimo stosowania wyższych temperatur i dłuższych czasów wygrzewania nie udało się jednak usunąć wody z całej objętości wygrzewanej próbki.

## 2 Katalizator z ligandem $C_4H_{10}O$ (2-metylopropanol) – „t-BuOH”

Wyniki badań XRD po wygrzaniu w temperaturach 75°C, 205°C i 325°C, w których zgodnie z wynikami pomiarów TG następował znaczący ubytek masy.

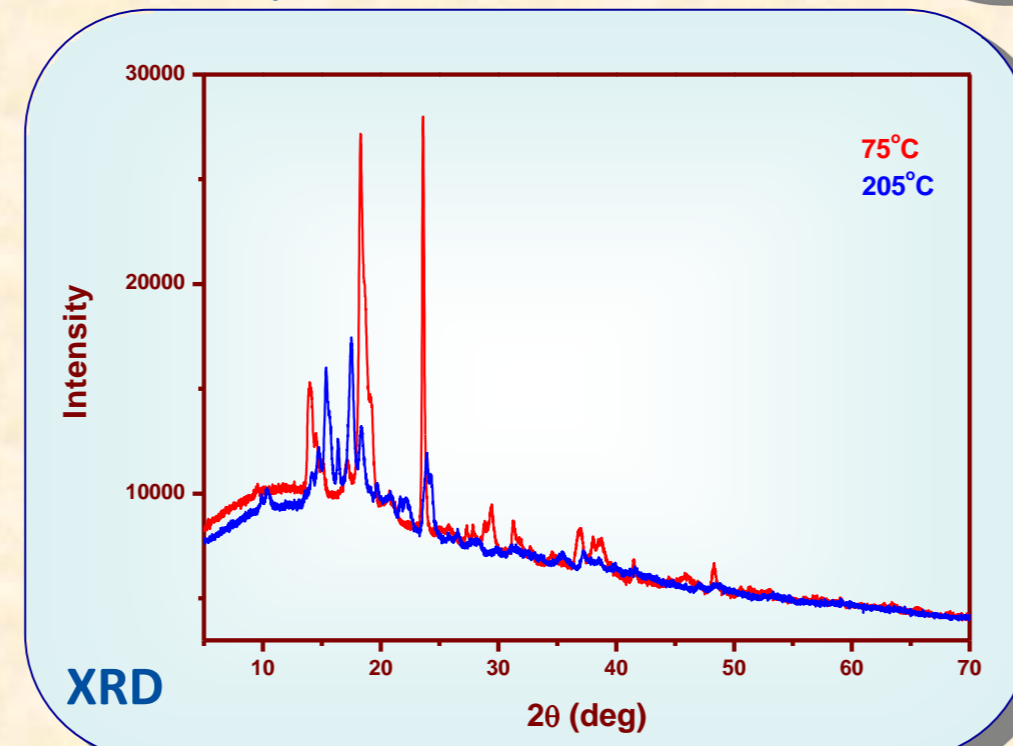


75°C, 2h



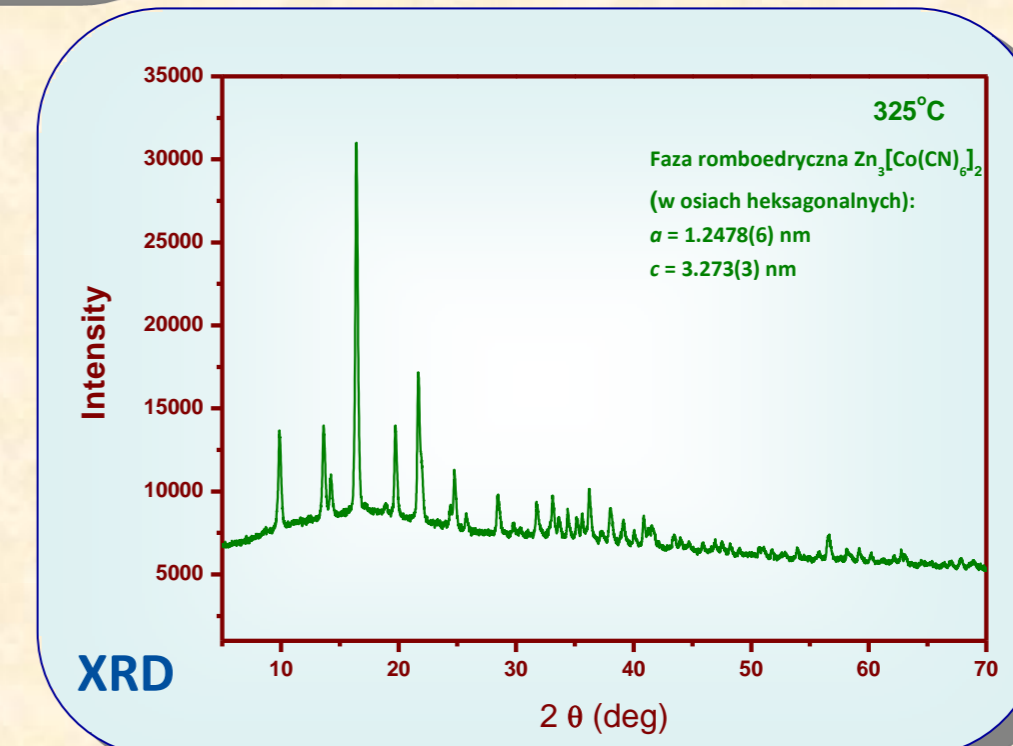
Po wygrzaniu w 75°C pojawiła się minimalna zmiana w obrazie dyfrakcyjnym – nie udało się jednak zidentyfikować faz krystalicznych.

205°C, 2h



Po wygrzaniu w 205°C widać dalszą, wyraźną zmianę obrazu dyfrakcyjnego, ale nadal nie udało się dokonać identyfikacji.

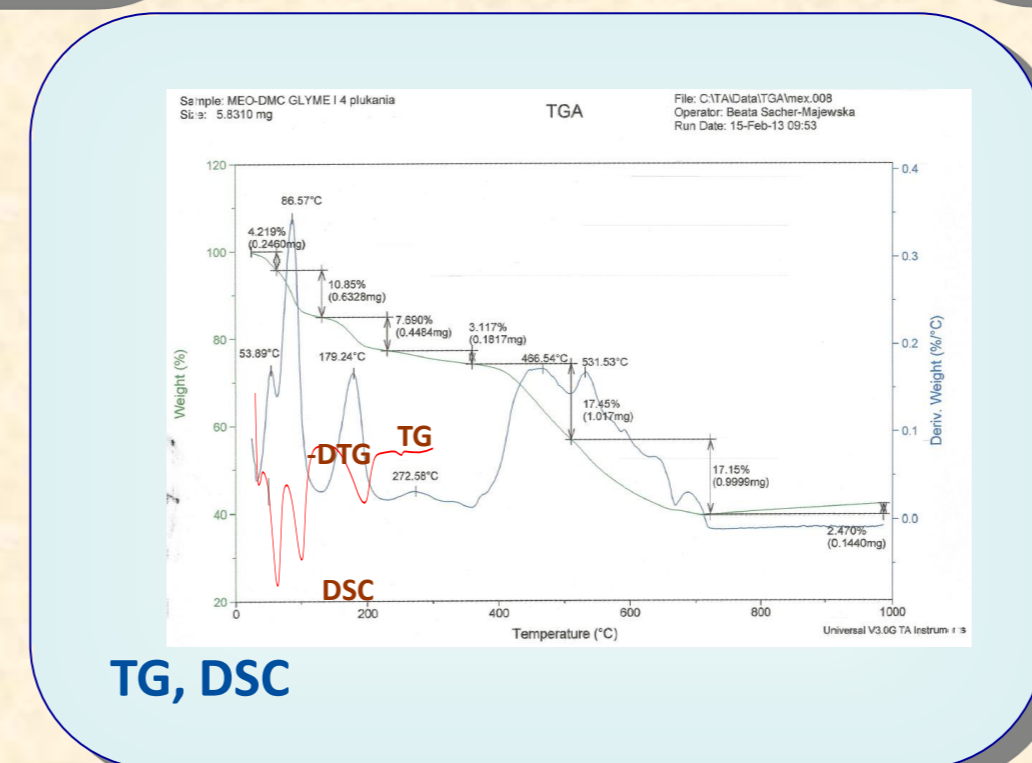
325°C, 2h



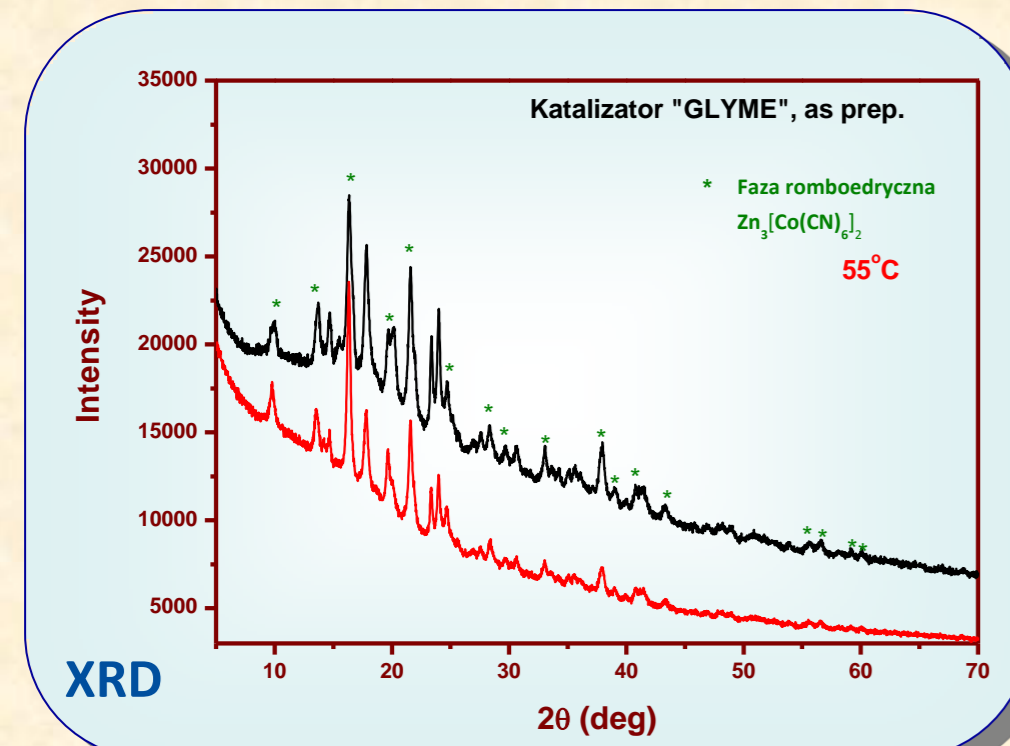
Po wygrzaniu w 325°C nastąpiło przejście do romboedrycznej modyfikacji materiału wyjściowego  $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ .

## 3 Katalizator z ligandem $C_4H_{10}O_2$ (1,2-dimoksyetan) – „Glyme”

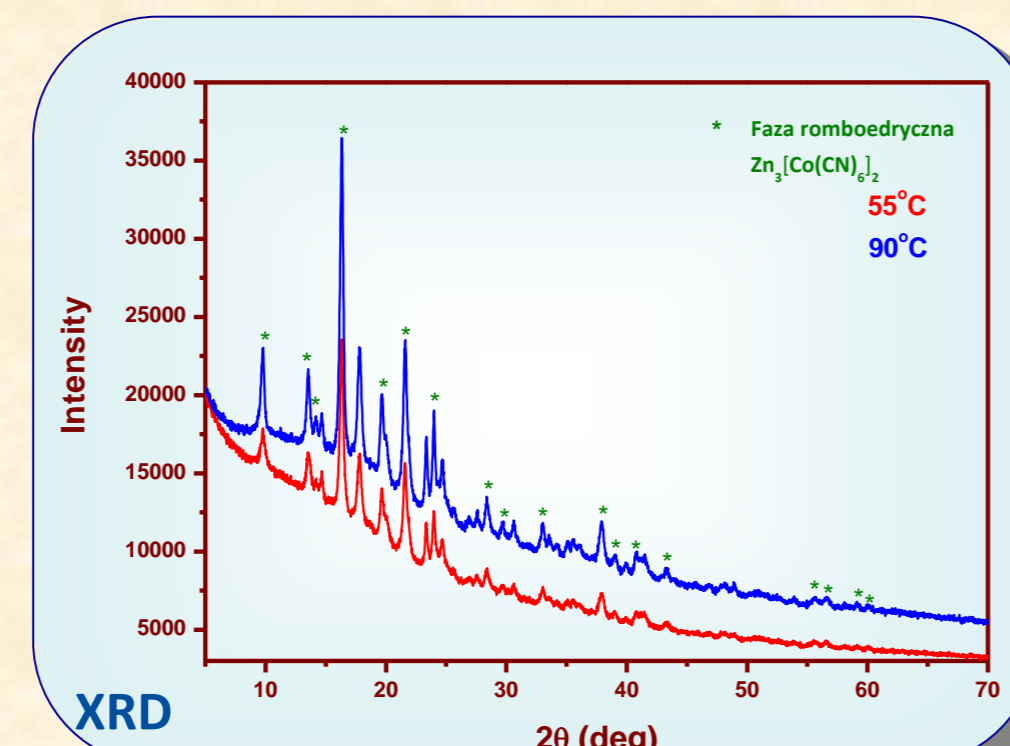
Wyniki badań XRD po wygrzaniu w temperaturach 55°C, 90°C, 180°C i 280°C, w których zgodnie z wynikami pomiarów TG następował znaczący ubytek masy.



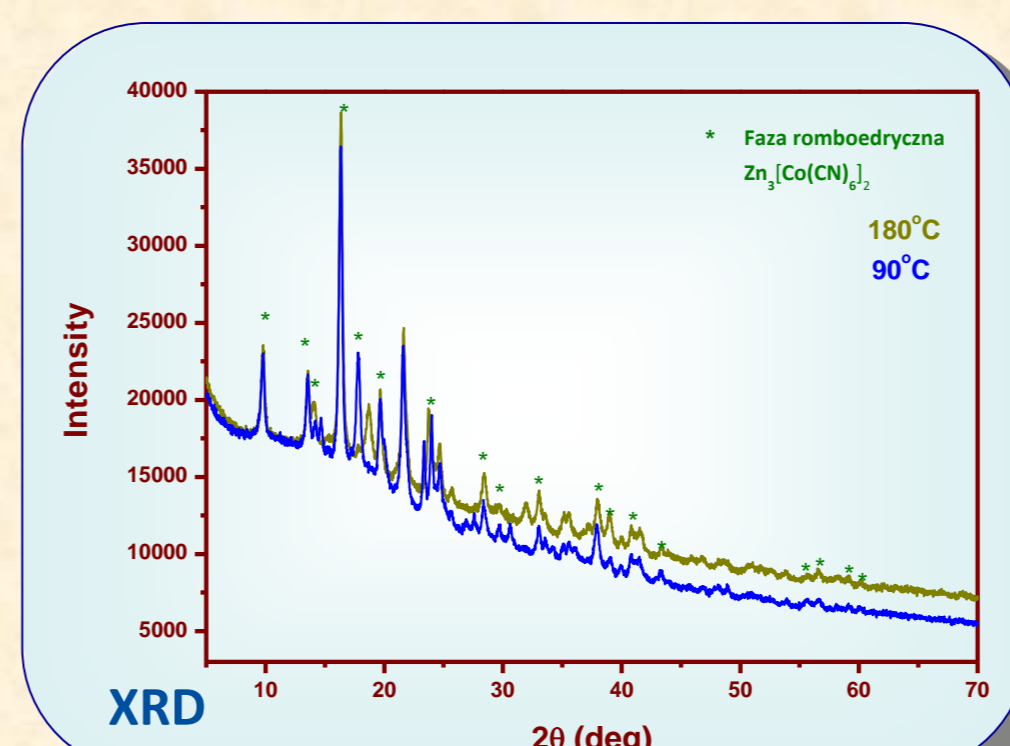
55°C, 2h



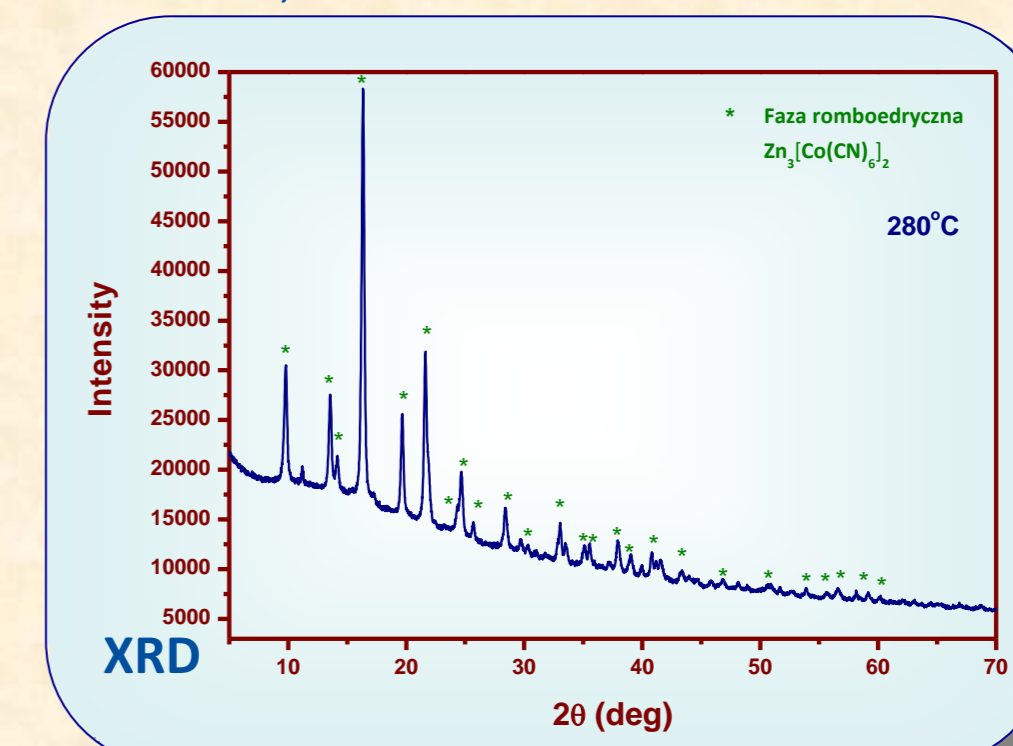
90°C, 2h



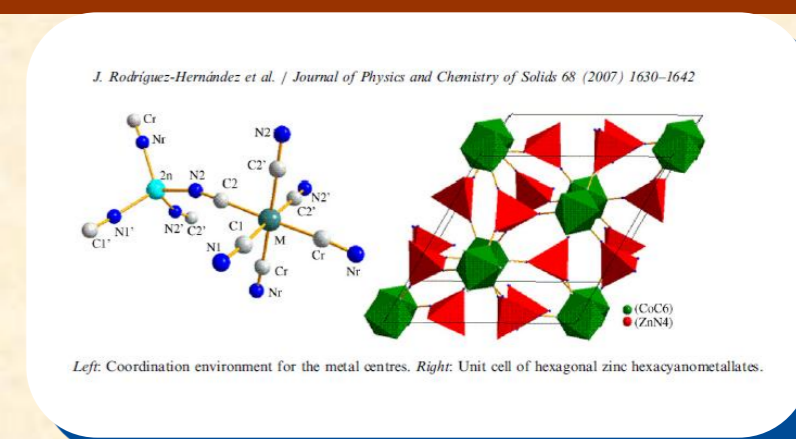
180°C, 2h



280°C, 2h



Parametry sieci komórki romboedrycznej:  
Obliczenia własne:  $a_r = 1.3074$  nm,  $\alpha = 57^\circ$   
Dane literaturowe:  $a_r = 1.3083$  nm,  $\alpha = 57^\circ$  [2]



Podziękowanie  
Badania częściowo dofinansowane z Projektu INNOTECH K2/IN2/21/181982/NCBR/12 (K-DMC)  
Autorzy dziękują również mgr Alicji Szczepańskiej, mgr Yevgen Syryanyy oraz mgr Valeriy Bezusy za pomoc w wygrzewaniu próbek. Jarosław Janik jest stypendystą projektu „Stypendia doktoranckie - inwestycja w kadre naukową województwa opolskiego” współfinansowanego przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego.

W odróżnieniu od materiału wyjściowego katalizatory zawierają zarówno fazy krystaliczne jak i amorficzne. Wszystko wskazuje na to, że to fazy amorficzne mają znaczący wpływ na stopień aktywności katalizatorów. Stosowanymi w tej pracy metodami XRD możemy badać jedynie fazy krystaliczne. Po różnych sekwencjach wygrzewania stwierdzono pojawianie się faz przejściowych, których dotychczas nie udało się zidentyfikować. Wygrzanie w odpowiednio wysokiej temperaturze, powyżej 280°C, prowadzi do rozkładu struktury chemicznej katalizatora i powrót do materiału wyjściowego o strukturze romboedrycznej.

[1] J. F. Keggin, F. D. Miles, *Nature* 137 (1936) 577.

[2] J. Rodriguez-Hernandes et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 68 (2007) 1630-1642.

[3] W.J. Paszkowicz, *J. Appl. Crystallogr.*, 22 (1989) 186.