

УДК 541.515

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЭПР АДСОРБИРОВАННЫХ
ИОН-РАДИКАЛОВ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-
ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТОВ**

М. И. Локтев, А. А. Слинкин

Рассмотрено влияние условий предварительной термической обработки цеолитов, степени декатионирования и деалюминирования, природы введенного катиона и природы адсорбируемой молекулы на окислительно-восстановительные свойства цеолитов. Показано, что имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют в пользу модели, постулирующей образование в цеолитах центров различной силы, активность которых в образовании ион-радикалов определяется типом цеолита и условиями его предварительной обработки.

Библиография — 33 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1594
II. Окислительно-восстановительные свойства цеолитов типа фожазита	1595
III. Окислительно-восстановительные свойства морденитов	1609
IV. Заключение	1619

I. ВВЕДЕНИЕ

Исследование природы кислотно-основных центров в цеолитах является основной задачей, решение которой необходимо для понимания механизма действия этой важнейшей группы катализаторов. Уже при исследовании аморфных алюмосиликатов было показано¹, что, помимо обычных льюисовских и бренстедовских центров, на поверхности этих катализаторов имеются так называемые окислительные и восстановительные центры, на которых при адсорбции конденсированных ароматических систем происходит передача не пары электронов, а одноэлектронный перенос с образованием соответствующих адсорбированных ион-радикалов (рис. 1). Однако до сих пор нет ясного понимания природы этих центров. Между тем, работы последних лет показывают, что окислительно-восстановительные центры могут играть существенную роль в протекании кислотно-основных реакций, катализируемых алюмосиликатами. В настоящее время уже достаточно хорошо изучена кристаллическая структура цеолитов и центры этой структуры, в которых могут локализоваться катионы. Это обстоятельство стимулировало в последние годы детальные исследования окислительно-восстановительных центров в цеолитах, которые привели к новым важным обобщениям в этой области. Целью данного обзора является рассмотрение данных, полученных при исследовании, в основном методом ЭПР, окислительно-восстановительных свойств различного типа цеолитов по отношению к разнообразным донорным и акцепторным молекулам.

Пока не представляется возможным классифицировать окислительно-восстановительные свойства цеолитов в соответствии с какой-нибудь одной характеристикой адсорбента (отношение Si:Al, степень декатио-

нирования или деалюминирования данного типа цеолита) или с условиями его предварительной обработки (температура прокаливания, определенное количество O_2 или H_2O). Поэтому вначале рассмотрим окислительно-восстановительные свойства частично или полностью декатионированных цеолитов типа X и Y. В обзор не включены работы, в которых образование ион-радикалов при адсорбции углеводородов на цеолитах наблюдалось под влиянием внешних воздействий на систему, например, УФ-или γ -облучения.

II. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФОЖАЗИТОВ

1. Влияние степени декатионирования, условий термообработки цеолитов и природы адсорбируемой молекулы на окислительно-восстановительные свойства фожазитов

В работе² исследована адсорбция дифенилэтилена, трифениламина, хинолина, перилена, *n*-фенилендиамина и анилина из растворов (1 : 1 или 1 : 2) в *n*-гептане или хлороформе на цеолитах типа Y с различной степенью декатионирования. Предварительную дегидратацию цеолита проводили в вакууме при температурах до 500° в течение 24 часов. Адсорбцию вели в атмосфере сухого N₂, при комнатной температуре, а количество адсорбированного углеводорода определяли спектрофотометрически, измеряя концентрацию раствора до и после адсорбции. Равновесие в системе адсорбат — цеолит достигалось примерно за 24 часа. Было показано, что максимальная адсорбция трифениламина на цеолите NH₄Y, активированном при 500°, соответствует величине $3,4 \cdot 10^{20}$ молекул на грамм цеолита (1 молекула на одну большую полость или ~ 8 молекул на элементарную ячейку). Максимальное число образующихся в процессе адсорбции катион-радикалов трифениламина равно $1,2 \cdot 10^{19}$ спин/г. Авторы² предположили, что существуют определенные стерические препятствия, затрудняющие приближение молекулы (C₆H₅)₃N к электроноакцепторному центру.

Следует отметить, что в комплексах с переносом заряда, образующихся в системе перилен — иод³, концентрация нейтральных молекул перилена также в ~ 30 раз больше концентрации образующихся свободных радикалов перилена. Альтернативное объяснение заключается в том, что, возможно, для стабилизации одного образовавшегося катион-радикала требуется несколько нейтральных молекул.

Влияние температуры активации цеолита на адсорбцию и образование ион-радикалов исследовано на примере дифенилэтилена². Обнаружено, что равновесная адсорбция дифенилэтилена, соответствующая 10 молекулам на элементарную ячейку цеолита, достигается уже на образце, активированном при температурах $\geq 200^\circ$. Однако заметное образование ион-радикалов при адсорбции наблюдается только на образцах, прокаленных при температуре $\sim 400^\circ$, а максимальная концентрация радикалов обнаружена на цеолитах, активированных при температурах $\geq 500^\circ$. Иными словами, для адсорбции дифенилэтилена достаточно удалить молекулы H₂O из полостей цеолита, что и происходит при

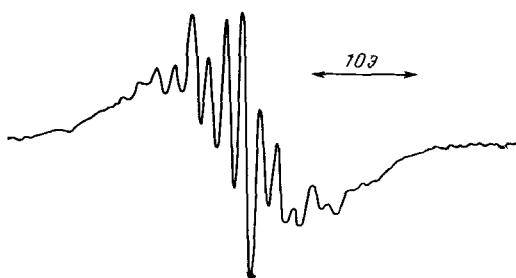


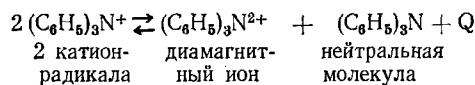
Рис. 1. Спектр ЭПР антрацена, адсорбированного на алюмосиликате из бензольного раствора¹

температуре 200°, а для формирования электроакцепторных центров необходимы более высокие температуры активации ($\sim 400^\circ$).

Аналогичная зависимость адсорбции и концентрации катион-радикалов от температуры дегидратации цеолита NH₄Y обнаружена и в случае (C₆H₅)₃N. Адсорбция (C₆H₅)₃N не зависит от степени декатионирования цеолита Y и соответствует величине $3,4 \cdot 10^{20}$ молекул/г или 8 молекулам на элементарную ячейку, характерной для полностью декатионированного образца. Однако концентрация образующихся катион-радикалов трифениламина при малых степенях декатионирования (удаление до 16 ионов Na⁺ из элементарной ячейки) линейно увеличивается с увеличением степени декатионирования, а затем остается постоянной и равной $\sim 1,5 \cdot 10^{19}$ спин/г.

Как известно⁴, в элементарной ячейке цеолита NaY 32 иона Na⁺ локализованы в плоскости шестичленных кислородных колец (S_{II}) 16 ионов — в шестиугольных призмах (S_I) и 8 ионов — в больших полостях цеолита (S_{III}). Авторы² предполагают, что обмен только первых 16 ионов Na⁺ приводит к образованию электроакцепторных центров. В процессе образования катион-радикалов участвуют центры, сформировавшиеся при удалении ионов Na⁺ из мест S_{III} и частично из S_{II}, легко доступных для молекул трифениламина. Следует, однако, отметить, что в настоящее время опубликован ряд работ, в которых на основании рентгеноструктурных данных распределение катионов Na⁺ в цеолитах NaY предполагается иным. В частности, некоторые авторы считают, что нелокализованными (S_{III}) остаются 2—4 катиона Na⁺ или что вообще все катионы Na⁺ в элементарной ячейке локализованы в местах S_I и S_{II}.

Предполагая, что в элементарной ячейке цеолита удаление только 8 из 56 катионов Na⁺ приводит к образованию активных центров, авторы² получили величину $2,8 \cdot 10^{20}$ центров/г, которая в ~ 20 раз выше максимального числа образующихся катион-радикалов трифениламина ($\sim 1,5 \cdot 10^{19}$ спин/г). Возможные причины этого расхождения обсуждены выше (см. стр. 1595). На основании определения спин-спинового и спин-решеточного времен релаксации катион-радикалов (C₆H₅)₃N⁺, адсорбированных на H_Y, и измерения температурной зависимости спиновой восприимчивости при различных концентрациях этих радикалов, высказано предположение о возможности образования ассоциатов из нейтральных молекул (C₆H₅)₃N, молекул растворителя и катион-радикалов (C₆H₅)₃N⁺, а также о существовании равновесия между пара- и диамагнитными молекулами:



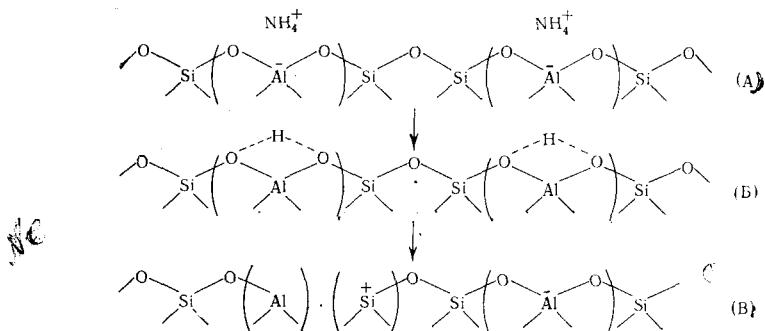
Разрешенность СТС спектра катион-радикала трифениламина (триплет от ядра ¹⁴N с $I=1$) зависит от количества непрореагировавших молекул (C₆H₅)₃N, присутствующих в порах цеолита. Возможно, что это связано с уже упоминавшимся взаимодействием (C₆H₅)₃N⁺ с (C₆H₅)₃N, приводящим к делокализации неспаренного электрона и исчезновению СТС, или с заторможенностью вращения радикала в присутствии избытка нейтральных молекул в порах цеолита.

Влияние растворителя на СТС спектра ЭПР (C₆H₅)₃N⁺ продемонстрировано следующим опытом. Трифениламин адсорбировали из газовой фазы при температуре 200° на декатионированный цеолит типа Y, и через различные интервалы времени (по мере изменения цвета образца) снимали спектр ЭПР при комнатной температуре. Во всех случаях наблюдали синглетную линию с небольшой асимметрией и *g*-фактором,

близким к 2,00. Добавление к цеолитам *n*-гептана при комнатной температуре в атмосфере N₂ приводило к немедленному появлению СТС от ядра азота. С другой стороны, хорошо разрешенный спектр радикала (C₆H₅)₃N⁺, адсорбированного на H₄U из раствора в *n*-гептане, уширяется и становится анизотропным в результате откачки растворителя или снижения температуры съемки спектра.

Авторы² отмечают, что во всех случаях, когда они наблюдали хорошо разрешенную СТС спектра адсорбированного катион-радикала, последующая адсорбция O₂ обратимо уширяла линию ЭПР. Тот факт, что при образовании катион-радикала метод ЭПР не фиксирует неспаренного электрона, захваченного цеолитом, обусловлен, вероятно, коротким временем релаксации или полной делокализацией электрона в решетке цеолита, где изменяющиеся кристаллические поля уширяют линию ЭПР настолько, что она становится ненаблюдаемой.

Авторы² показали, что иод — один из лучших акцепторов в комплексах с переносом электрона — не образует этих комплексов при комнатной температуре с такими донорами, как анилин, нафталин, дифениламин и дифенилэтилен, и только при повышенных температурах такие системы дают сигнал ЭПР. Поскольку адсорбция перечисленных выше углеводородов на декатионированном цеолите приводит к появлению катион-радикалов уже при комнатной температуре, можно заключить, что электроноакцепторные центры данного адсорбента обладают по крайней мере такой же активностью, как и иод. На основании полученных данных в работе² предложена следующая схема образования электроноакцепторных центров при прокаливании цеолита NH₄U:



Прогрев аммонийной формы цеолита приводит к образованию NH₃ и H⁺. Последние, взаимодействуя с кислородом решетки, образуют промежуточную структуру (Б). С повышением температуры прокаливания (~400°) начинается отщепление OH-групп, которые, реагируя с H⁺, дают H₂O, а в цеолите появляются дефекты (структура (В)). При адсорбции трифениламина образуется комплекс с переносом заряда от адсорбированной молекулы к трехкоординированному атому Al. Стабилизация образовавшегося катион-радикала обусловлена жестким расположением электроноакцепторных центров в решетке цеолита. Вероятно, образование таких центров не разрушает структуру цеолита, поскольку адсорбция трифениламина не зависит от степени декатионирования и равна величине 3·10²⁰ молекул/г, характерной для декатионированного образца. Активный центр с трехкоординированным атомом Al обладает свойствами, аналогичными SbCl₅⁵, действует подобно иоду и представляет собой электронную ловушку. Такие ловушки — (AlO)_{3/2} — распределены равномерно по всей структуре цеолита.

В статье тех же авторов⁶, посвященной исследованию методом ЭПР γ -облученных цеолитов типа X и Y, показано, что такие центры-ловушки — $(\text{AlO})_{3/2}$ — захватывают электроны, индуцированные при γ -облучении цеолита, и в спектре наблюдаются 6 компонент СТС, обусловленные расщеплением уровней захваченного электрона в поле ядра ^{27}Al ($I=5/2$). Адсорбция $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ из раствора после γ -облучения декатионированного цеолита Y не приводит к образованию катион-радикалов трифениламина, поскольку электроноакцепторные центры уже заняты электронами, индуцированными γ -облучением. Однако отжиг γ -облученных препаратов регенерирует активные центры: шестикомпонентный спектр захваченного электрона исчезает, и после адсорбции трифениламина немедленно появляется спектр, характерный для катион-радикала $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}^+$.

Как мы увидим далее (см. стр. 1603), эти результаты противоречат данным Доллиша и Холла⁷, которые наблюдали образование катион-радикалов перилена при его адсорбции на облученном HNaY (45% обмена).

В работе⁸ показано, что водородная форма цеолита типа Y (HY) после соответствующей активации обладает окислительно-восстановительными свойствами, аналогичными свойствам Al_2O_3 или аморфных алюмосиликатов. Авторы исследовали процесс образования ион-радикалов тетрацианэтилена (TЦЭ), 1,3,5-тринитробензола (THB), *m*-динитробензола (ДНБ) и перилена при адсорбции этих соединений из растворов в бензole на цеолитах NaY, HNaY и HY, Al_2O_3 и промышленном 13% $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -катализаторе. Образцы предварительно активировали в токе O_2 в течение часа при температурах 100—1000° и, после охлаждения в вакууме и повторного прогрева в O_2 при давлении 20 см, тренировали 16 часов в вакууме (10^{-5} мм рт. ст.) при соответствующей температуре.

Предварительно было показано, что концентрация образующихся ион-радикалов TЦЭ, THB или ДНБ зависит от концентрации раствора и от времени контакта адсорбата с катализатором. Зависимость числа радикалов от концентрации раствора означает, что устанавливается адсорбционное равновесие между молекулами адсорбата в растворе и соответствующими радикалами на поверхности адсорбента. Медленное увеличение концентрации ион-радикалов с течением времени свидетельствует о том, что радикалы образуются не только на внешней поверхности, но и внутри каналов и полостей цеолита. Максимальная концентрация радикалов наблюдалась при адсорбции из 0,1 M раствора через 48 часов контакта. Дополнительное УФ-облучение системы раствор адсорбата — цеолит в течение часа приводило к увеличению концентрации ион-радикалов в 1,5 раза в случае ТЦЭ и в 2 и 3 раза — в случае THB и ДНБ соответственно. Вероятно, УФ-облучение увеличивает электронодонорную активность слабых центров. Можно было ожидать, что доля таких центров будет возрастать с увеличением сродства адсорбируемой молекулы к электрону. Поэтому эффект облучения в случае ТЦЭ — достаточно сильного акцептора электронов — существенно меньше, чем в случае относительно слабых акцепторов, таких как THB и ДНБ. Эти данные свидетельствуют о достаточно широком диапазоне энергий, занимаемом электронодонорными (восстановительными) центрами цеолита. Во всех последующих опытах концентрацию образующихся ион-радикалов определяли после 48-часового контакта 0,1 M раствора адсорбента с цеолитом и дополнительного УФ-облучения системы в течение часа.

Было показано⁸, что адсорбция ТЦЭ цеолитом НУ дегидратированным при 150—400°, сопровождается появлением 9-линейного спектра ЭПР с $g=2,0027$ и константой СТС $\sim 4,9$ gs , характерного для анион-радикала ТЦЭ. При температурах дегидратации выше 400° СТС исчезает и наблюдющийся синглет аналогичен сигналу ЭПР полимера ТЦЭ⁹. Синглет наблюдается и при адсорбции ТЦЭ на NaY во всем интервале температур дегидратации. Зависимость концентрации анион-радикалов ТЦЭ от температуры прокаливания НУ и NaY характеризуется двумя максимумами в области температур ~ 250 и 650° .

ТАБЛИЦА 1
Концентрация анион-радикалов ТЦЭ (спин/г) на различных адсорбентах⁸

Темпера- тура активации	Адсорбент			
	НУ	NaY	Al ₂ O ₃	13% Al ₂ O ₃ -SiO ₂
250°	$3 \cdot 10^{17}$	$3,5 \cdot 10^{17}$	$4,5 \cdot 10^{18}$	$6,5 \cdot 10^{17}$
660°	$4,2 \cdot 10^{18}$	$3,1 \cdot 10^{17}$	$9,0 \cdot 10^{18}$	$9,8 \cdot 10^{17}$

В табл. 1 приведены данные, характеризующие восстановительные свойства изученных адсорбентов в образовании анион-радикалов ТЦЭ.

Было показано⁸, что концентрация анион-радикалов ТЦЭ не зависит от степени обмена Na^+ на NH_4^+ , и составляет примерно $3 \cdot 10^{17}$ спин/г, если предварительную дегидратацию цеолита проводили при 250°. Однако на образцах, активированных при 660°, обнаружено резкое нелинейное возрастание концентрации анион-радикалов ТЦЭ, ТНБ и ДНБ, начиная с 35% обмена. Интересно отметить, что окислительная активность цеолита У в реакции образования катион-радикалов трифениламина² достигает максимума примерно при такой же степени декатионирования ($\sim 30\%$), а при дальнейшем увеличении степени обмена остается неизменной. Не исключено, что удаление первых ионов Na^+ приводит в основном к образованию окислительных центров, а дальнейшее декатионирование (примерно после 30% обмена) сопровождается резким возрастанием числа восстановительных центров.

Окислительные свойства цеолитов У исследованы в работе⁸ на примере адсорбции перилена из насыщенного бензольного раствора ($\sim 6,5 \cdot 10^{-3} M$) при комнатной температуре. Максимальная концентрация катион-радикалов перилена достигалась через 5 дней контакта раствора с цеолитом, и не изменялась после дополнительного УФ-облучения. В присутствии O_2 адсорбция перилена на НУ при комнатной температуре дает спектр ЭПР, характерный для катион-радикала перилена. Отмечено, что СТС спектра и относительно слабые его изменения во времени аналогичны изменениям, наблюдавшимся при адсорбции перилена на аморфном алюмосиликате.

Зависимость концентрации катион-радикалов перилена от температуры активации НУ почти линейна в области температур 150—660°. Максимальная концентрация, обнаруженная на образце, активированном при 660°, соответствует $\sim 1,7 \cdot 10^{19}$ спин/г или $\sim 3,1 \cdot 10^{16}$ спин/ m^2 . В этих же условиях при адсорбции антрацена образуется в ~ 4 раза меньшее количество катион-радикалов. Этот факт свидетельствует о том, что выход катион-радикалов определяется в основном потенциалом ионизации молекулы адсорбата, а не ее размерами (по крайней мере, для перилена и антрацена). Когда температура активации превышает 700°, наблюдается резкое уменьшение концентрации катион-радикалов пери-

лена, обусловленное разрушением структуры цеолита, которое фиксируется рентгенографически.

В табл. 2 приведены величины окислительной и восстановительной активности НУ, аморфного алюмосиликата ($13\% \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$) и Al_2O_3 , выраженные числом катион-радикалов перилена и анион-радикалов ТЦЭ, отнесенным к 1m^2 поверхности адсорбента; температура активации 660° .

Предполагается, что на поверхности НУ существует два типа восстановительных (электронодонорных) центров. Относительно слабые центры соответствуют максимуму активности при температуре активации 250° . Эти центры восстанавливают молекулы ТЦЭ до анион-радикалов,

ТАБЛИЦА 2

Адсорбент	Концентрация анион-радикалов ТЦЭ $\times 10^{-15}$, спин/ м^2	Концентрация катион-радикалов перилена $\times 10^{-15}$, спин/ м^2
НУ	8	31
Al_2O_3	45	7
$13\% \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$	3	2

ТАБЛИЦА 3

Адсорбат	Потенциал ионизации, эв	Максимальная концентрация катион-радикалов на грамм цеолита	Среднее число катион-радикалов, необходимых для образования одного анион-радикала ТНБ
Перилен	6,83	$5 \cdot 10^{19}$	2,7
Антрацен	7,23	$1,2 \cdot 10^{19}$	2,7
Нафталин	8,1	$6 \cdot 10^{17}$	—
Бензол	9,25	$1 \cdot 10^{17}$	—

но слишком слабы, чтобы восстановить молекулы ТНБ и ДНБ. Существенно, что активность слабых центров не зависит от степени обмена ионов Na^+ на NH_4^+ . Авторы⁸ полагают, что такими центрами могут быть гидроксильные группы, как это имеет место в Al_2O_3 , активированной при низких температурах.

Повышение температуры активации до 660° сопровождается дегидроксилированием НУ и приводит к образованию сильных электроноакцепторных и электронодонорных центров, ответственных за окислительно-восстановительные свойства цеолита, т. е. схема та же, что и в работе² (см. стр. 1597).

Тот факт, что максимальная концентрация образующихся ион-радикалов существенно меньше возможного числа окислительно-восстановительных центров, обусловлен, по мнению авторов⁸, недоступностью части этих центров для адсорбируемых органических молекул. Предполагается, что при малых степенях обмена ($<35\%$) замещаются в основном катионы Na^+ в местах $S_{1'}$, недоступных для молекул ТЦЭ, и поэтому активность HNaU -цеолита в образовании анион-радикалов не изменяется. При степенях обмена $>35\%$ начинают обмениваться ионы Na^+ в местах S_{11} , доступных для молекул ТЦЭ, что и приводит к резкому увеличению восстановительной активности цеолита. Однако, как показали дальнейшие исследования, такое объяснение во всяком случае не единственное. Ранее¹⁰ было показано, что окислительные и восстановительные свойства активированной Al_2O_3 до некоторой степени взаимозависимы. Представляло интерес выяснить, сохраняется ли такая взаимозависимость окислительно-восстановительных свойств в случае цеолитов.

Авторы¹¹ подробно исследовали зависимость окислительно-восстановительных свойств НУ от отношения $\text{Al} : \text{Si}$. В качестве адсорбатов использовали бензольные растворы ТЦЭ, ТНБ, ДНБ (концентрация $0,1 \text{ M}$), а также нафталина, антрацена и перилена (концентрация $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$). На рис. 2 показана зависимость концентрации ион-радикалов

антрацена, ТЦЭ и ТНБ от числа атомов Al, приходящихся на элементарную ячейку цеолита Y, активированного при температуре 600°. Уменьшение окислительно-восстановительной активности цеолита с уменьшением содержания Al, по мнению авторов, согласуется с уже рассмотренной схемой образования электронодонорных и электроноакцепторных центров. Линейность изображенных на рис. 2 графиков показывает, что активность цеолита обусловлена сильно локализованными центрами, а не коллективным действием нескольких центров, включающих Al^{3+} .

Отметим, что такая трактовка экспериментальных данных далеко не очевидна. Дело в том, что даже при максимальных степенях dealюминирования оставшегося в цеолите алюминия вполне достаточно для образования такого же количества окислительно-восстановительных центров, как и в недеалюминированных образцах. Поскольку все же с уменьшением содержания алюминия в цеолите выход катион-радикалов снижается, необходимо предположить, что не все атомы алюминия кристаллической решетки эквивалентны в отношении образования окислительно-восстановительных центров. Но процесс dealюминирования, вероятно, не является однородным процессом, т. е. какие-то атомы алюминия удаляются в первую очередь. В этом случае линейность изображенных на рис. 2 графиков скорее неожиданна.

В 11 также показано, что предварительная адсорбция антрацена и перилена на НУ вызывает десятикратное увеличение концентрации анион-радикалов ТНБ, по сравнению с выходом радикалов ТНБ при адсорбции на чистую поверхность цеолита.

Почти такой же эффект увеличения выхода анион-радикалов ТНБ после предварительной адсорбции электронодонорных молекул (антрацена и перилена) обнаружен на НУ, активированном в вакууме, и на недеалюминированном НУ. Эффект, однако, не наблюдается, если предварительно адсорбировать нафталин. Предварительная адсорбция ТНБ также не приводит к увеличению выхода катион-радикалов антрацена. В табл. 3 приведены данные по влиянию предварительной адсорбции различных ароматических углеводородов на выход анион-радикалов ТНБ.

Можно видеть, что примерно на каждые 3 катион-радикала антрацена или перилена дополнительно образуется 1 анион-радикал ТНБ. Это означает, что только один из трех окислительно-восстановительных центров, с точки зрения его структуры и энергетики, участвует в эффекте увеличения выхода анион-радикалов ТНБ. Можно также предполагать, что эффект увеличения выхода обусловлен кооперативным взаимодействием трех соседних окислительно-восстановительных центров с одним восстановительным. В пользу последнего предположения свидетельствует тот факт, что увеличение выхода практически не зависит от степени dealюминирования цеолита.

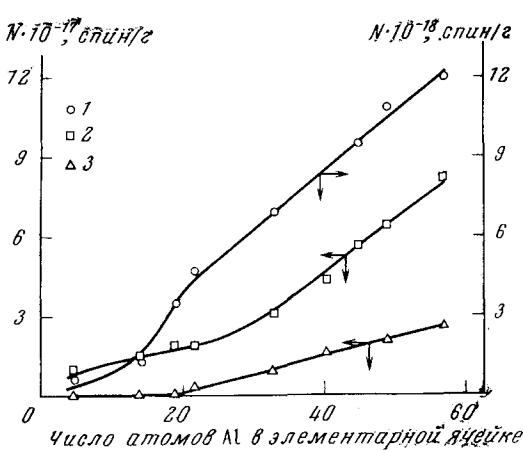


Рис. 2. Зависимость концентрации (N) ион-радикалов антрацена (1), ТЦЭ (2) и ТНБ (3) от числа атомов Al в элементарной ячейке цеолита Y¹⁰

Авторы¹¹ считают, что столь сильное (на порядок) увеличение концентрации анион-радикалов при образовании на поверхности цеолита радикалов противоположного знака нельзя объяснить только на основе предложенной ранее модели о недоступности некоторых активных центров для молекул адсорбата. Более вероятным является предположение о существовании центров различной силы. Возможно, что наблюдаемое десятикратное увеличение концентрации анион-радикалов характеризует число электронодонорных центров, сила которых недостаточна, чтобы восстановить молекулу ТНБ до анион-радикала. Электронодонорная способность таких центров возрастает при адсорбции антрацена или перилена на соседних окислительных центрах. По-видимому, независимость эффекта увеличения выхода от степениdealюминирования свидетельствует о том, что в процессе dealюминирования удаляются в основном атомы алюминия, ответственные за сильные электронодонорные центры.

Нафталин, имеющий более высокий, по сравнению с антраценом и периленом, потенциал ионизации, адсорбируется на энергетически более сильных окислительных центрах, которые не взаимодействуют с ближайшими восстановительными центрами. Поэтому предварительная адсорбция нафталина и не приводит к увеличению выхода анион-радикалов ТНБ.

Следует отметить, что вывод об образовании окислительно-восстановительных центров различной силы — правда, в аморфных алюмосиликатах — был ранее сделан в работе¹². Автор получил экспериментальную зависимость концентрации образующихся катион-радикалов различных ароматических углеводородов от потенциала полуволны адсорбата (рис. 3). Он предпринял попытку описать эту зависимость теоретически,

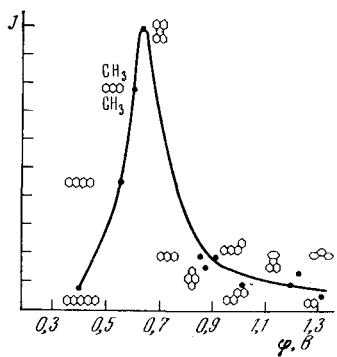


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности (I) сигнала ЭПР от потенциала полуволн (ϕ) различных ароматических углеводородов, адсорбированных на 22% $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (потенциалы измерены относительно $\text{Ag} - 0.1 \text{ N } \text{Ag}^+$ в ацетонитриле)¹⁴

и показал, что наилучшее совпадение теоретической и экспериментальной кривых наблюдается тогда, когда учитывается распределение окислительных центров алюмосиликата по силе. Поскольку *a priori* такое распределение неизвестно, автор при расчете теоретической кривой постулировал наличие больцмановского распределения. Кроме того, для адсорбатов с низкими потенциалами ионизации (тетрацен, пентацен) предполагается возможность образования двухзарядных катионов.

2. О природе влияния O_2 на образование ион-радикалов

В рассмотренных выше исследованиях^{2, 8, 10} вопрос о влиянии O_2 на окислительно-восстановительные свойства цеолитов специально не изучался. В работах^{8, 10} предварительную термообработку и адсорбцию углеводородов проводили в присутствии O_2 . В работе² предварительную

дегидратацию хотя и осуществляли в вакууме, однако методика пропитки адсорбента раствором адсорбата (в атмосфере сухого азота) не исключала попадания следов O_2 в систему.

Доллиш и Холл⁷ изучили влияние предварительной термической обработки цеолитов NH_4^+Y , NH_4^+X , NaY и CaY на выход ион-радикалов при адсорбции перилена и трифениламина из бензольных растворов. Они исследовали образцы цеолитов, активированные четырьмя различными способами: *a* — откачка при температуре 550°; *b* — прогрев в токе O_2 в течение 17 час при 550° с последующей откачкой при той же температуре 17 час; *c* — прогрев в токе O_2 при 550° с последующим медленным охлаждением в O_2 до комнатной температуры и откачкой при комнатной температуре; *d* — прогрев в токе O_2 , откачка в течение 6 час, 24-часовая обработка в токе H_2 и 6-часовая откачка: все циклы при температуре 550°. В табл. 4 представлены экспериментальные дан-

ТАБЛИЦА 4

Влияние предварительной обработки цеолитов на концентрацию ион-радикалов
($\times 10^{-17}$, спин/г)

Адсорбент, % обмена, адсорбат	NH_4^+Y			CaY		NH_4^+X *	NaY
	45%	79%	79%	36%	79%	48%	
Вид обра- ботки	перилен	перилен	трифе- ниламин	перилен	перилен	перилен	перилен
<i>a</i>	1,3	6,2	4,0	0,3	0,6	0,3	не обнаружено**
<i>b</i>	9,5	32,3	8,1	0,3	9,1	1,0	не обнаружено
<i>c</i>	36***	58****	20****	0,4***	15***	2,6***	—
<i>d</i>	1,0	4,8	0,7	—	0,3	—	—

* Обработка при 500° из-за меньшей термостабильности.

** Выдержка в сухом воздухе 24 час приводит к появлению сигнала, эквивалентного $0,9 \cdot 10^{17}$ спин/г.

*** Выдержка на воздухе 24 час не изменяет концентрацию радикалов или изменяет слабо ($\leq 15\%$).

**** Выдержка на воздухе 24 час увеличивает концентрацию до $1,2 \cdot 10^{18}$ спин/г.

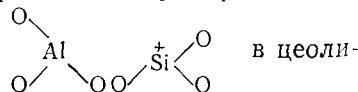
ные по влиянию предварительной обработки цеолитов на выход ион-радикалов. Во всех случаях степень покрытия поверхности адсорбатом составляла $7 \cdot 10^{20}$ молекул/г (в случае трифениламина $4 \cdot 10^{20}$ молекул/г).

Влияние O_2 на выход катион-радикалов перилена детально исследовано на образце NH_4^+Y с 45% обмена, обработанного по способу *a*. Полученные данные показывают, что адсорбция одной молекулы O_2 вызывает образование одного катион-радикала перилена. Такая же стехиометрия получается и по результатам определения количества H_2O , образовавшейся после восстановления водородом (способ *g*). С целью выяснения природы хемосорбированного кислорода образец NH_4^+Y с 45% обмена, обработанный по способу *a*, облучали в вакууме рентгеновским излучением. Спектр ЭПР такого образца состоял из секстета, характерного для электрона, захваченного ионом $^{27}Al^6$, и спектра радикала O_2^- . Концентрация этих радикалов составляла $1 \cdot 10^{16}$ и $4 \cdot 10^{16}$ спин/г соответственно. Контакт облученного образца с раствором перилена приводил к исчезновению обоих сигналов и появлению спектра катион-радикала перилена, эквивалентного $1,3 \cdot 10^{18}$ спин/г. Как видно из табл. 4, выход катион-радикалов перилена на необлученном образце NH_4^+Y с 45% обмена равен $1,3 \cdot 10^{17}$ спин/г. Эти данные свидетельствуют о важной роли необратимо хемосорбированного при 550° кислорода в процессе образования ион-радикалов. Поскольку на необлученных образцах

сигналов ЭПР от O_2^- не наблюдается, авторы считают, что кислород хемосорбирован в виде каких-то иных частиц. Такой кислород, однако, должен реагировать с периленом с образованием ионной пары $Pt^{+}O_2^-$. Тем не менее, образование катион-радикалов не сопровождается появлением сигнала ЭПР от O_2^- , что является, пожалуй, общим для всех донорно-акцепторных систем.

Авторы⁷ подробно обсуждают возможные причины того, что максимальная наблюдаемая концентрация катион-радикалов примерно на два

порядка меньше числа анионных вакансий



в цеолите

те 79% NH_4^+Y ($\sim 1 \cdot 10^{21}$ центров/г). Из сопоставления размеров больших полостей (~ 13 Å), диаметра больших каналов (8–9 Å для NaY) и размера молекул трифениламина (~ 10 Å) и перилена (6,5·9,1 Å) авторы приходят к заключению, что стерические затруднения снижают выход ион-радикалов при адсорбции таких сравнительно больших молекул.

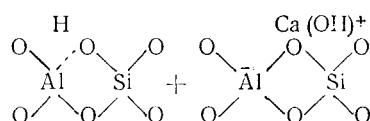
Влияние воздуха и паров H_2O на концентрацию ион-радикалов бензола, антрацена, нафталина и дифениламина, адсорбированных в вакууме на декатионированном цеолите типа Y, исследовали в работе¹³. Предварительная обработка цеолита состояла в 4-часовом прокаливании на воздухе при 600° с последующей откачкой при 470–500°. Адсорбцию бензола и нафталина проводили при комнатной температуре, а адсорбцию дифениламина и антрацена — при 85–90°. Было показано, что сигнал ЭПР от катион-радикалов бензола появляется только после облучения адсорбированных цеолитом молекул бензола УФ-светом в течение 20 час.

Ион-радикалы нафталина, антрацена и дифениламина образуются без дополнительного УФ-облучения. Предполагается, что образование ион-радикалов происходит, по-видимому, путем передачи заряда электроноакцепторному центру, образовавшемуся при декатионировании цеолита, поскольку адсорбция на катионированном образце не приводит к образованию ион-радикалов. В случае адсорбатов с высоким потенциалом ионизации (бензол) для образования ион-радикала необходима дополнительная активация адсорбированной молекулы УФ-облучением. Напуск паров H_2O постепенно уменьшает интенсивность сигнала ЭПР в 1,5–2 раза в случае антрацена и дифениламина. Однако длительное выдерживание образца в парах H_2O не приводит к полному исчезновению сигнала. Влияние H_2O объяснено обратной реакцией перехода ион-радикала в нейтральную молекулу при сильной специфической адсорбции молекул воды цеолитом. Напуск воздуха увеличивает сигнал ЭПР адсорбированных ион-радикалов антрацена и дифениламина, что вероятно, обусловлено действием кислорода.

3. Влияние природы катионов и их локализации в структуре цеолита на окислительно-восстановительные свойства фожазинов

В уже упоминавшихся работах^{7, 11} образование ион-радикалов наблюдали и на различных катионных формах цеолитов X и Y. В¹¹ констатируется появление сигнала ЭПР (синглет) при адсорбции ТНБ на CaY, NiY и LaY. На CaY адсорбция ТНБ приводит к появлению сигнала ЭПР с СТС. Доллиш и Холл⁷ изучили влияние степени обмена Na^+ на Ca^{2+} на выход катион-радикалов перилена. Они нашли (см. табл. 4), что при низких степенях обмена ($\leq 36\%$) активность цеолита CaY в образовании радикалов очень мала даже в присутствии O_2 . Однако при больших степенях обмена ($\geq 79\%$) активность CaY становится сравнимой

с активностью цеолита NH_4Y . При малых степенях обмена ионы Ca^{2+} занимают места S_1 в гексагональных призмах, соединяющих соседние кубооктаэдры и способных принять $\sim 50\%$ ионов. Другой тип центров локализован в плоскости (или близко от нее) шестичленных колец с выходом в большие полости цеолита. В исходном цеолите на каждое такое кольцо приходится в среднем один ион Na^+ . Полный обмен однозарядных ионов Na^+ на двухзарядные ионы Ca^{2+} должен привести к образованию положительно заряженного центра и центра, несущего частичный отрицательный заряд (катионная вакансия). В присутствии малых количеств H_2O структуру цеолита CaY можно представить следующей схемой:



При дегидратации образуется CaO и центры, аналогичные тем, которые постулировали для декатионированного цеолита Y (см. стр. 1597, структура (В)).

Более широкий набор катионных форм цеолитов типа Y изучен в работе¹⁴. С целью выяснения возможности образования ион-радикалов при адсорбции молекул с большим потенциалом ионизации ($\geq 9,0$ эв) авторы изучили адсорбцию олефинов (октена-1, пентена-1 и т. п.), бензола и метилзамещенных бензолов на катионных формах цеолита типа Y с РЗЭ, а также на CaY и CeX . Дегидратацию цеолитов проводили на воздухе при температуре 500° , а адсорбцию углеводородов — из растворов в CCl_4 . Авторы пришли к выводу, что наблюдаемые при адсорбции олефинов спектры ЭПР катион-радикалов нельзя объяснить только переходом электрона от адсорбируемой молекулы к адсорбенту. На основании газохроматографического анализа продуктов взаимодействия пентена-1 с цеолитом авторы предположили, что катион-радикалы образуются из продуктов полимеризации.

В работе¹⁵ изучено влияние количества и природы введенного катиона на способность цеолитов типа X и Y образовывать катион-радикалы при адсорбции антрацена и нафтилина. Наряду с натриевой и декатионированной формами цеолитов были исследованы магниевая, лантановая и иттриевая катионные формы с различной степенью обмена. Цеолиты прокаливали 6 час в токе осушенного воздуха и затем 1 час в токе гелия при 550° . Адсорбцию нафтилина и антрацена проводили из бензольных растворов при комнатной температуре. Не обнаружено образования катион-радикалов при адсорбции на NaY . В отличие от результатов, полученных в¹⁴, авторы¹⁵ не наблюдали сигналов ЭПР при адсорбции бензола на цеолитах, содержащих трехзарядные катионы. Адсорбция антрацена катионными формами цеолита типа X (степень замещения Na на Mg и La 44% и 22%, соответственно) также не привела к появлению сигнала ЭПР. Последний результат, впрочем, и не удивителен, так как степень замещения катионов слишком мала. На цеолитах типа Y , содержащих двух- и трехзарядные катионы, при адсорбции нафтилина и антрацена наблюдается образование катион-радикалов, причем более интенсивный сигнал обнаружен в случае антрацена.

По мере возрастания степени обмена Na на катионы Mg , La и Y концентрация возникающих при адсорбции антрацена катион-радикалов значительно возрастает, особенно интенсивно для LaY и YY при степе-

нях обмена 20—30 %. В интервале 30—50 % обмена концентрация радикалов увеличивается незначительно, однако возрастает на порядок при переходе к образцам, полученным с нарушением эквивалентности обмена Na на трехзарядный катион. Такая неравномерность в увеличении концентрации парамагнитных частиц в зависимости от степени обмена, возможно, связана с неравноценностью различных положений обменных катионов Na в цеолите. Важно отметить, что концентрации ион-радикалов, образующихся на декатионированном образце и цеолитах с трехзарядными катионами при степенях обмена 20—30 %, примерно равны, а для магниевой формы эта величина меньше в несколько раз. Авторы¹⁵ отмечают различное отношение цеолитов X и Y с адсорбированным антраценом к кислороду воздуха. Для цеолитов Y контакт с воздухом в течение нескольких суток практически не изменяет концентрацию образовавшихся катион-радикалов антрацена. На цеолитах MgX, LaX и NaY сразу после адсорбции катион-радикалы также не образуются, однако пребывание этих образцов на воздухе в течение нескольких суток приводит к образованию парамагнитных частиц с концентрациями $4,7 \cdot 10^{16}$; $5,7 \cdot 10^{15}$ и $1,6 \cdot 10^{16}$ спин/г соответственно.

Роль введенных в цеолит катионов в реакциях с переносом электрона авторы работы¹⁵ не обсуждают. Исследованию этого вопроса посвящены работы Ричардсона¹⁶ и Нейкэма¹⁷. Ричардсон¹⁶ применил метод ЭПР для определения степени ионизации антрацена, нафтилина, перилена и пирена, адсорбированных на фожазитах, в которых около 60 % ионов Na замещено на ионы K⁺, Li⁺, Ba⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ или Cu²⁺. Образцы предварительно дегидратировали на воздухе 12 час при 400°, а адсорбцию углеводородов проводили из бензольных растворов с концентрацией $10^{-2} M$.

По мнению автора¹⁶, адсорбция сопровождается переносом электрона от адсорбата к катиону. Число катион-радикалов экспоненциально изменяется в зависимости от разности между энергией ионизации адсорбата и сродством катиона к электрону. Вывод об участии катионов в окислении антрацена до катион-радикала сделан на основе следующего эксперимента. Серию образцов магниевой формы, содержащей 2 % Cu, прогревали 2 часа при температуре 100°. Для этих препаратов наблюдался сигнал ЭПР без СТС, характерной для дегидратированных ионов Cu²⁺, а адсорбция антрацена не приводила к образованию катион-радикалов. Дегидратацию остальных образцов этой серии проводили при все более высоких температурах и регистрировали сигналы ЭПР от ионов Cu²⁺ и после адсорбции антрацена. Было показано, что только после прогрева при температуре выше 300° появляется СТС, характерная для дегидратированных ионов Cu²⁺, и спектр катион-радикалов антрацена. Попытка автора измерить изменения интенсивности сигнала от Cu²⁺, обусловленные переносом электрона от антрацена к Cu²⁺, оказалась безуспешной, так как число участвующих в реакции электронов слишком мало, чтобы вызвать заметное уменьшение сигнала от ионов Cu²⁺.

Однако, по-видимому, этот эксперимент нельзя считать прямым подтверждением участия катионов в процессе окисления антрацена до катион-радикала. Полученные данные свидетельствуют только о совпадении температур дегидратации, необходимой, с одной стороны, для появления в спектре СТС от ионов Cu²⁺, и с другой стороны — для образования в цеолите центров, способных окислить антрацен. Предполагать, что изменения окружения ионов Cu²⁺ при дегидратации, сопровождающиеся появлением СТС, с необходимостью приводят к образованию катион-радикалов антрацена в данном случае, как нам кажется, нет никаких оснований.

Нейкэм¹⁷ исследовал активность лантанидных катионных форм цеолитов типа Y в реакциях образования ион-радикалов бензола, толуола, *n*-ксилола, нафтилина, антрацена, перилена и коронена. Адсорбцию углеводородов из растворов в CCl_4 проводили на цеолите, активированный при 500° на воздухе или в атмосфере O_2 . Было показано, что концентрация ион-радикалов, образующихся при адсорбции на цеолите CeY, примерно на порядок выше, чем на цеолитах LaY, SmY и DyY. Адсорбция на GdY приводит к появлению очень слабого сигнала ЭПР от ион-радикала ($<10^{16}$ спин/г). Важная роль O_2 в образовании активных центров доказана сравнительными экспериментами, в которых цеолит 13,3% CeY активировали в атмосфере He или H_2 и на воздухе. На рис. 4 показана зависимость логарифма концентрации ион-радикалов (для цеолита 13,3% CeY) от потенциала ионизации адсорбируемой молекулы.

Теоретическая интерпретация этой зависимости основана на предположении¹⁶ о том, что концентрация образовавшихся при адсорбции катион-радикалов (N^{+*}) подчиняется распределению Больцмана: $[N^{+*}] = N_0 e^{-\Delta E/kT}$, где N_0 — число адсорбированных молекул, а $\Delta E = I + A + W$. Величины потенциала ионизации адсорбата (I) электронного средства адсорбента (A) и энергии переноса заряда (W) соответствуют следующим процессам: $\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}^{+*} + e$ (I), $S^+ + e \rightarrow S$ (A) и $S + \text{Ar}^{+*} \rightarrow S \cdots \text{Ar}^{+*}$ (W). Индексами S и Ar обозначены адсорбент и адсорбат соответственно. Легко видеть, что если величины A и W изменяются мало для различных адсорбатов, то зависимость $\log [N^{+*}]$ от I должна быть линейной. Физически это означает энергетическую однородность электроноакцепторных центров цеолита.

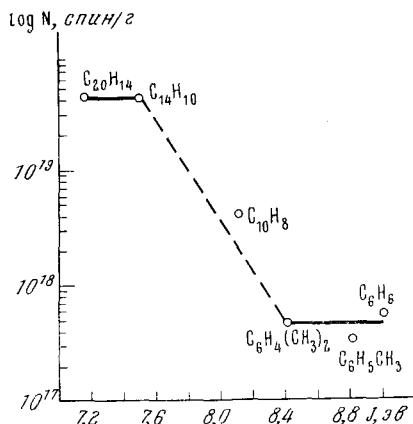


Рис. 4

Рис. 4. Выход ион-радикалов ($\log N$) на цеолите 13,3% CeY в зависимости от потенциала ионизации адсорбата¹⁷

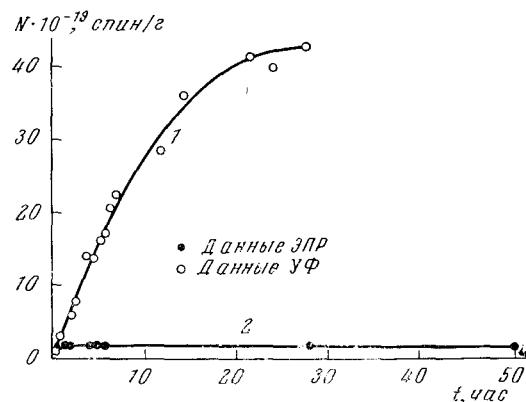


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость адсорбции антрацена и концентрации образовавшихся катион-радикалов (N) от времени контакта (t)
1 — адсорбция на основе анализа УФ-спектров, 2 — концентрация катион-радикалов по данным ЭПР, цеолит 13% CeY¹⁷

Представленные на рис. 4 данные показывают, что это не так. Наличие двух областей с постоянной концентрацией образующихся катион-радикалов, разделенных переходной областью, свидетельствует об энергетической неоднородности электроноакцепторных центров цеолита. Как следует из рис. 4, в цеолите 13,3% CeY примерно $4 \cdot 10^{17}$ центров имеют

энергию, достаточную для окисления молекул с $I \leq 9,0$ эв, и $\sim 4 \cdot 10^{19}$ центров способны окислить молекулы с $I \leq 7,5$ эв. Третий тип центров соответствует окислению нафталина ($I \approx 8,1$ эв). На основе такой модели автор¹⁷ объясняет совпадение концентраций катион-радикалов антрацена и перилена, окисляющихя центрами с энергией $\leq 7,5$ эв. Такое совпадение наблюдается и для бензола, толуола и *n*-ксилола, которые могут окисляться до катион-радикалов только на центрах с энергией $\sim 9,0$ эв. Следует заметить, что на декатионированном цеолите типа У концентрация катион-радикалов перилена более чем в 4 раза превышает число катион-радикалов антрацена⁸ (см. табл. 3).

Распределение активных центров по энергиям зависит от содержания Ce в цеолите. Уменьшение содержания Ce с 13,3% до 8,7% уменьшает число слабых центров (7,5 эв) в 4 раза, а число сильных (9,0 эв) — в 50 раз. Для цеолита 8,7% CeU не было обнаружено сигналов ЭПР при адсорбции молекул, потенциал ионизации которых выше, чем у нафталина.

На основании этих данных и результатов измерения магнитной восприимчивости цеолитов CeU автор¹⁷ приходит к выводу, что сильные электроноакцепторные центры (9,0 эв) расположены внутри малых полостей цеолита и включают пару ионов Ce⁴⁺. Предполагается, однако, что сами катионы Ce⁴⁺, образующиеся из Ce³⁺ при прокаливании цеолита в присутствии O₂, непосредственно не являются акцепторами электронов. Роль катионов Ce⁴⁺ сводится к увеличению электронного средства активных центров, уже сформировавшихся в цеолите при прокаливании под влиянием хемосорбированного кислорода.

ТАБЛИЦА 5

Размер молекул	N_0	[N ⁺]. спин/с	[N ⁺]/ N_0
Антрацен, 6 Å	$5,05 \cdot 10^{20}$	$4,17 \cdot 10^{19}$	1:12
Перилен, 7,7 Å	$4,37 \cdot 10^{19}$	$4,34 \cdot 10^{19}$	1:1
Коронен, 10,4 Å	$1,63 \cdot 10^{19}$	$6,8 \cdot 10^{17}$	1:11,4

Рис. 5 и данные табл. 5 иллюстрируют связь концентрации образующихся катион-радикалов с числом адсорбированных молекул. В случае перилена кривые 1 и 2 на рис. 5 совпадают.

Сопоставляя размер адсорбируемых молекул с диаметром окон больших полостей цеолита (7,5 Å) и учитывая выход катион-радикалов, автор¹⁷ приходит к выводу, что слабые окислительные центры (7,5 эв) локализованы на внешней поверхности цеолита. Низкое значение концентрации катион-радикалов коронена (по сравнению с периленом) свидетельствует, по мнению автора, о том, что и при адсорбции на внешней поверхности размер адсорбируемой молекулы является важным фактором в процессе образования катион-радикалов. Автор считает, что результаты, полученные Стамиресом и Туркевичем² на декатионированном цеолите типа У также подтверждают вывод о локализации окислительных центров на внешней поверхности.

Надо сказать, что такой вывод противоречит, пожалуй, всем экспериментальным данным, полученным на цеолитах до настоящего времени. Маловероятно, что различие концентраций катион-радикалов перилена и коронена почти на 2 порядка (табл. 5) обусловлено лишь различием размеров этих молекул, если предполагать адсорбцию только на внешней поверхности. Тем более, что в работе⁷ размер окон больших полостей цеолита У считается равным 8—9 Å, а не 7,5 Å, как это прини-

мается в¹⁷. По-видимому, нельзя делать столь далеко идущих выводов на основании таких малых различий в размерах молекулы перилена (7,7 Å) и входных окон цеолита (7,5 Å). Как мы увидим далее, в тех случаях, где эти размеры отличаются значительно (адсорбция перилена на Н-мордените), образования катион-радикалов не наблюдается.

III. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МОРДЕНИТОВ

1. Особенности образования ион-радикалов на морденитах

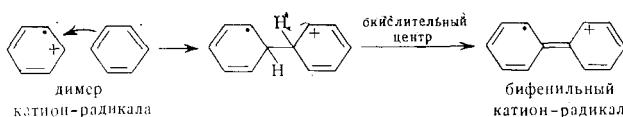
Анализ работ по изучению окислительно-восстановительных свойств цеолитов X и Y показывает, что на цеолитах этого типа адсорбция углеводородов с высоким потенциалом ионизации (~9,0 эв) в нормальных условиях не приводит к образованию соответствующих катион-радикалов. Разумеется, мы не рассматриваем работы, в которых образование ион-радикалов наблюдалось после дополнительных воздействий на систему цеолит-адсорбат, скажем, после УФ-облучения. В работе¹⁷ наблюдалось образование катион-радикалов бензола, толуола и *n*-ксилола при адсорбции на цеолите СeУ. Однако никаких данных о характере спектра ЭПР (за исключением концентрации образующихся радикалов) в этой работе не приводится. Авторы работ^{10, 14} также только констатируют сам факт появления слабых и плохо разрешенных спектров ЭПР при адсорбции бензола и его метилпроизводных на некоторых катионных формах цеолитов типа X и Y. Интерпретация таких спектров чрезвычайно затруднена. После появления первых сообщений^{18, 19} о спектрах ЭПР катион-радикалов бензола и его метилпроизводных, наблюдающихся при их адсорбции на синтетическом мордените, интерес исследователей к изучению окислительно-восстановительных свойств этого типа цеолитов резко возрос. Дело в том, что только на морденитах в нормальных условиях адсорбция углеводородов с высоким потенциалом ионизации (бензол, толуол, ксиол) сопровождается появлением интенсивных спектров ЭПР с хорошо разрешенной СТС, позволяющих идентифицировать образующиеся при адсорбции катион-радикалы.

Первой работой, в которой была сделана попытка расшифровки спектров ЭПР, появляющихся после адсорбции бензола и его метилпроизводных на водородной форме морденита, следует, по-видимому, считать работу¹⁸. Предварительная обработка Н-морденита состояла в часовом прогреве при 500° в атмосфере O₂ с последующей откачкой около 3 час при той же температуре. Жидкие углеводороды адсорбировали при комнатной температуре, а твердые доводили до плавления и смешивали с цеолитом. Спектры ЭПР снимали при комнатной температуре. Сразу после адсорбции бензола на Н-мордените спектр ЭПР состоит по крайней мере из 7 компонент СТС, а общая его ширина составляет ~30 э. Расщепление между компонентами в центральной области спектра равно ~2,2 э сразу после адсорбции и возрастает до ~3,8 э через час после адсорбции бензола. Авторы¹⁸ полагают, что сразу после адсорбции бензола образуется димер катион-радикалов, в котором неспаренный электрон делокализован по двум бензольным кольцам, расположенным в виде сандвича. Последующие изменения спектра ЭПР во времени обусловлены быстрым установлением равновесия между димерной и мономерной формами катион-радикалов.

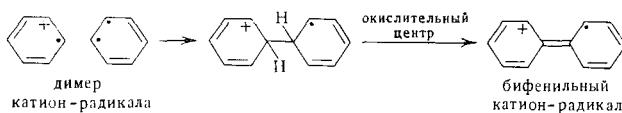
К выводу об образовании димеров катион-радикалов бензола при его адсорбции на Н-мордените пришли и авторы работы¹⁹. В этой работе аммонийную форму морденита предварительно прогревали 18 час на воздухе при 520°.

На основании изменений во времени спектров ЭПР, появляющихся после адсорбции раствора бензола в CCl_4 (концентрация 1,8 M) на Н-мордените, и сопоставления этих спектров со спектром, полученным после адсорбции раствора бифенила в *n*-гексане (концентрация 0,1 M), авторы¹⁹ приходят к следующему выводу. Наблюдаемый сразу после адсорбции чистого бензола спектр ЭПР является суперпозицией спектров димера катион-радикала бензола и бифенильного катион-радикала. При комнатной температуре спектр димера исчезает примерно через сутки, а спектр бифенильного катион-радикала (константы СТС 6,74, 3,37 и 0,52 э) остается. В аналогичных условиях адсорбция толуола и *o*-ксилола приводит к появлению спектров ЭПР, характерных для соответствующих бифенильных катион-радикалов (4,4'-диметилябифенильного в случае толуола и 3,4,3',4'-тетраметилябифенильного в случае *o*-ксилола). Образования димеров катион-радикалов толуола и *o*-ксилола не обнаружено.

Авторы¹⁹ предлагают два механизма образования бифенильных катион-радикалов при взаимодействии катиона и нейтральной молекулы бензола на окислительном центре Н-морденита. Схема ионного механизма такова:



В метилзамещенных бензолах взаимодействие может идти между атомом C, имеющим наибольший положительный заряд в катионе, и атомом C, имеющим наибольший отрицательный заряд в нейтральной молекуле. Второй механизм — радикальный:



В метилзамещенных бензолах взаимодействие по радикальному механизму может осуществляться между атомом C, имеющим наибольшую спиновую плотность в катионе, и атомом C, имеющим наибольшую свободную валентность в нейтральной молекуле. Однако на основании расчетов простым методом Хюккеля величин заряда, спиновой плотности и свободной валентности в катионах и нейтральных молекулах толуола и *o*-ксилола авторам¹⁹ не удалось сделать выбор между радикальным и ионным механизмами.

Более детальный анализ температурных изменений (в интервале температур 77—300 К) спектров ЭПР адсорбированных на Н-мордените тетраметилэтилена и циклопентена проведен в работе²⁰. Методика предварительной обработки цеолита и адсорбции углеводородов была такой же, как и в¹⁸. Было показано, что энергия активации вращения циклопентена на поверхности Н-морденита равна $1,4 \pm 0,2$ ккал/моль. Столь низкое значение энергии активации свидетельствует о почти свободном вращении адсорбированной молекулы циклопентена.

В рассмотренных выше работах^{18–20} постулируется образование катион-радикалов при адсорбции различных углеводородов (в основном

ароматических) на Н-мордените. Однако автор работы²¹, на основании изучения спектров ЭПР адсорбированных на Н-мордените C_3-C_5 -олефинов, приходит к иному выводу. Он показал, что адсорбция пропилена при комнатной температуре Н-морденитом, откаченным 12 час при 450° и затем обработанным в O_2 при той же температуре, приводит к появлению спектра ЭПР, состоящего из 19 компонент СТС с расщеплением 8,1 э. Аналогичные спектры обнаружены и при адсорбции бутена-1 и пентена-1. На рис. 6 показаны экспериментальный спектр адсорбированного пропилена на Н-мордените и его теоретическая интерпретация.

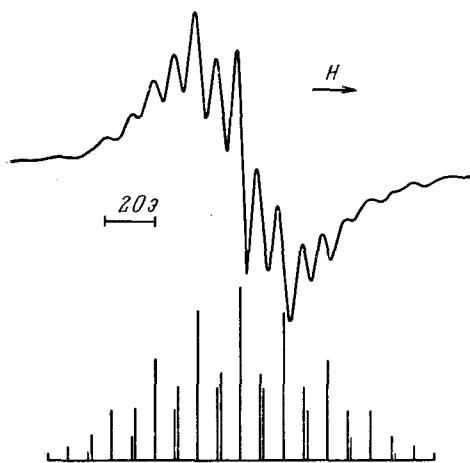


Рис. 6

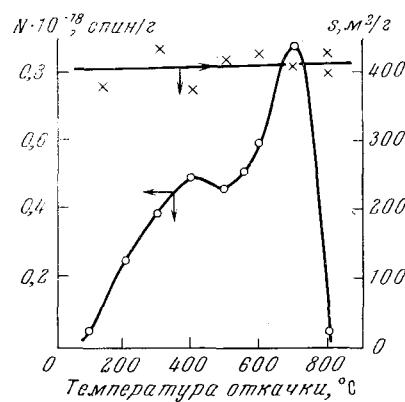
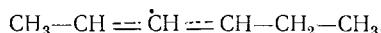


Рис. 7

Рис. 6. Спектр ЭПР пропилена, адсорбированного на Н-мордените, и его теоретическая интерпретация²¹

Рис. 7. Влияние термообработки Н-морденита на концентрацию катион-радикалов бензола (N) на удельную поверхность цеолита (s, по БЭТ)²²

ванного пропилена и его теоретическая интерпретация (суперпозиция триплета с константой СТС $a_1=33,6$ э, квинкета с $a_2=16,8$ э и триплета с $a_3=8,1$ э). Такой спектр не соответствует катион-радикалу пропилена, образование которого должно быть в любом случае чрезвычайно затруднено из-за высокого (9,73 эв) потенциала ионизации пропилена. Автор²¹ полагает, что наблюдаемый спектр ЭПР обусловлен образованием аллильного радикала:



Триплет с $a_1=33,6$ э отнесен к расщеплению энергетических уровней неспаренного электрона на β -протоне и протоне метильной группы. Квинкет с $a_2=16,8$ э обусловлен взаимодействием с двумя α -протонами, β -протоном и протоном метильной группы. И, наконец, триплет с $a_3=8,1$ э приписан взаимодействию с центральным протоном аллильной группы и оставшимся протоном метильной группы. Учитывая идентичность спектров ЭПР адсорбированных пропилена, бутена-1 и пентена-1, предполагается, что после адсорбции олефина происходит его димеризация с последующим отрывом атома водорода и образованием аллильного радикала.

2. Влияние термообработки и роль хемосорбированного кислорода

Важная роль кислорода в процессе образования ион-радикалов при адсорбции углеводородов на аморфных и кристаллических алюмосиликатах доказана в целом ряде работ. В применении к морденитам этому вопросу посвящены работы^{22, 23}. Авторы²² детально изучили влияние вакуумной термообработки Н-морденита и влияние H_2 и O_2 на выход катион-радикалов бензола. Они предварительно прогревали Н-морденит на воздухе 16 час при 500° , и затем регидратировали его несколько дней во влажной атмосфере. Стандартная вакуумная термообработка состояла в 16-часовой откачке при соответствующей температуре в диапазоне 100 — 800° . Водородная обработка включала следующие стадии: контакт с H_2 при давлении 1 атм в течение 15 мин при температуре стандартной обработки и откачка H_2 ; повторный контакт с H_2 в тех же условиях с последующей откачкой H_2 в течение 3 час и охлаждением образца в вакууме. На рис. 7 показано влияние температуры стандартной обработки Н-морденита на выход катион-радикалов бензола (при адсорбции 0,5 мл C_6H_6 на 1 г цеолита) и на удельную поверхность цеолита, определенную методом БЭТ при 77 К по адсорбции N_2 . Слабый максимум в области температур 400° можно было бы отнести к неточности в определении концентрации катион-радикалов (ошибка $\pm 10\%$). Но, по-видимому, дело не в точности эксперимента, поскольку изменения в концентрациях катион-радикалов на образцах, откаченных при температурах 300 и 500° и подвергнутых водородной обработке, существенно различны (табл. 6). Этот факт, вероятно, свидетельствует об образовании двух

ТАБЛИЦА 6
**Влияние водородной обработки и давления кислорода
на концентрацию образовавшихся катион-радикалов**

Температура откачки, $^\circ C$	Водородная обработка	Давление O_2 , мм рт. ст.	Концентрация радикалов $\times 10^{-17}$, спин/ μ
550	нет	2,7	21,0
550	нет	9,5	17,5
550	нет	11,0	20,4
800	нет	6,0	6,19
300	да	0	1,18
500	да	0	<0,01

различных типов окислительных центров в образцах, обработанных при температурах 300 и 500° .

Максимальное число катион-радикалов бензола достигается при адсорбции 0,1 мл бензола на 1 г Н-морденита. Полная адсорбционная емкость по бензолу при температуре 25 — 28° соответствует величине $\sim 0,09$ мл на 1 г цеолита. Следовательно, максимальный выход катион-радикалов наблюдается только при полном заполнении каналов морденита бензолом. Следует подчеркнуть, что при этом только около 0,1% адсорбированных молекул окисляются до катион-радикалов.

Данные табл. 6 иллюстрируют влияние O_2 на концентрацию образовавшихся катион-радикалов. Из сопоставления этих данных с результатами, представленными на рис. 6, видно, что особенно большое увеличение концентрации катион-радикалов под влиянием O_2 наблюдается на образце, откаченном при 800° . Авторы²² показали, что максимальное

число катион-радикалов ($2,1 \cdot 10^{18}$ спин/г) относится к числу молекул O_2 хемосорбированных после водородной обработки, как 1 : 1,2. По-видимому, водородная обработка удаляет наиболее прочно хемосорбированный кислород, остающийся в цеолите после стандартной обработки. Откачка O_2 , адсорбированного при комнатной температуре и давлении 745 мм рт. ст. до напуска бензола, уменьшает выход радикалов только на ~30% по сравнению с выходом в присутствии O_2 . Следовательно, в образовании катион-радикалов важную роль играет хемосорбированный, а не физически сорбированный кислород. Предполагается, что хемосорбция молекулы O_2 на активном центре Н-морденита (или близко от него) приводит к образованию сильного электроноакцепторного центра, способного окислить бензол до катион-радикала. Выход катион-радикалов лимитируется количеством хемосорбированного кислорода.

На основании приведенных в работе²² оценок показано, что лишь в одной из ста элементарных ячеек морденита присутствует сильный окислительный центр. Точная природа таких центров неизвестна, но, по-видимому, их образование связано с дефектами кристаллической решетки морденита. Эти центры расположены в главных каналах морденита. Такой вывод подтверждается, с одной стороны, адсорбционными измерениями, а с другой — экспериментами с периленом. При адсорбции перилена, имеющего, по сравнению с бензолом, существенно меньший потенциал ионизации и больший размер, авторы²² не наблюдали образования катион-радикалов. По данным работы²⁴, на внешней поверхности морденита адсорбируется около 20% величины суммарной адсорбции. Таким образом, отсутствие катион-радикалов перилена свидетельствует о том, что окислительные центры расположены внутри структуры морденита, а не на внешней поверхности.

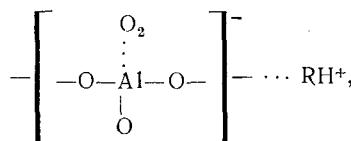
Более определенные заключения о природе окислительного центра морденита, ответственного за образование катион-радикалов бензола, сделаны в работе²³. Авторы ее также исследовали влияние предварительной термообработки и адсорбции O_2 и SO_2 на выход катион-радикалов бензола при его адсорбции из газовой фазы на NH_4Na -мордените со степенью обмена 32%. Было показано, что катион-радикалы бензола образуются только после вакуумирования цеолита при температурах порядка 500° и их концентрация возрастает почти на порядок с увеличением температуры вакуумной обработки до 700°. Параметры спектра ЭПР и характер его изменения во времени аналогичны данным работы¹⁹ и соответствуют образованию димеров катион-радикалов бензола, превращающихся с течением времени в бифенильные радикалы. Выход катион-радикалов бензола увеличивается примерно в 5 раз в результате последующей адсорбции O_2 при комнатной температуре после удаления бензола из газовой фазы. Эффект увеличения концентрации радикалов обнаружен и в том случае, если O_2 адсорбировали перед адсорбцией бензола, причем величина эффекта в этом случае зависела от температуры предварительной адсорбции O_2 : с увеличением температуры от комнатной до 400° С концентрация катион-радикалов бензола возрастала примерно в 15 раз. Адсорбция SO_2^- оказывает такое же действие на выход катион-радикалов бензола, как и адсорбция кислорода.

Пожалуй, наиболее интересным результатом работы²³ является обнаружение сигнала ЭПР от анион-радикала SO_2^- в результате адсорбции SO_2 на мордените с предварительно адсорбированным бензолом. Одновременно с появлением сигнала ЭПР от SO_2^- наблюдалось существенное увеличение интенсивности сигнала от катион-радикалов бензола.

Авторы²³ полагают, что окислительный центр морденита включает трехкоординированный ион алюминия, акцепторные свойства которого

усилены под влиянием O_2 или SO_2 за счет индукционного эффекта. При этом отрицательный заряд распределяется между ионом алюминия, участвующим в одноэлектронном переносе, и ближайшей адсорбированной молекулой O_2 . В случае SO_2 такое распределение заряда приводит к образованию анион-радикала SO_2^- .

Такая схема, конечно, по существу ничем не отличается от схемы адсорбционного комплекса



предложенной в¹ для объяснения влияния O_2 на процесс образования катион-радикалов при адсорбции углеводородов на аморфных алюмосиликатах. Однако образование такого комплекса возможно на любых алюмосиликатах и не является характерной особенностью морденитов. Тем не менее, как мы уже отмечали, только на морденитах в нормальных условиях образуются катион-радикалы бензола и других молекул с высокими потенциалами ионизации. Ниже мы подробнее остановимся на этом вопросе. Здесь же, заканчивая анализ работы²³, отметим, что обнаруженный в этой работе спектр ЭПР анион-радикала SO_2^- — факт весьма примечательный. Рассматривая выше работы^{2, 12}, мы уже отмечали то обстоятельство, что при изучении методом ЭПР катион-радикалов, образующихся при адсорбции углеводородов на цеолитах, не удается детектировать неспаренный электрон, захваченный твердым телом. Там же кратко обсуждены возможные причины этого явления, одна из которых связана с делокализацией захваченного электрона по всей системе связей твердого тела. Не исключено, что обнаруженное в²³ появление анион-радикала SO_2^- обусловлено именно локализацией захваченного электрона на атоме серы.

3. Окислительные свойства декатионированных и деалюминированных морденитов

В литературе очень мало работ по исследованию влияния декатионирования и деалюминирования морденитов на их окислительно-восстановительные свойства. В работе²⁵ показано, что резкий рост интенсивности

ТАБЛИЦА 7

Зависимость числа ион-радикалов (N) антрацена от степени декатионирования и деалюминирования морденита

Номер образца	Тип цеолита	SiO_2/Al_2O_3	Степень обмена Na^+ на H^+ , %	$N \times 10^{-12}$, спин/г
1	NaM	10,14	—	сигнала нет
2	»	10,14	15,0	»
3	»	10,14	25,0	оч. сл. сигнал
4	»	10,14	50,0	2,2
5	»	10,14	80,0	7,2
6	HM	10,14	99,4	7,6
7	»	13,3	99,4	10
8	»	16,8	99,4	10
9	»	20,6	99,4	15
10	»	48,0	99,4	4,4
11	»	55,0	99,4	6,7
12	»	73,0	99,4	7,6

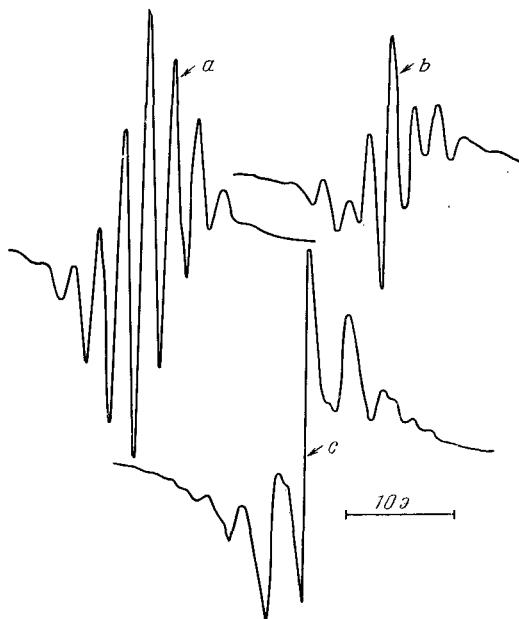
сигнала ЭПР при адсорбции антрацена для декатионированных образцов наблюдается при степенях обмена выше 50% (табл. 7, №№ 1—6). При адсорбции на морденитах существенным является размер адсорбируемой молекулы. Размеры малых и больших эллиптических каналов в мордените составляют 3,8—4,7 Å и 5,8—7,0 Å, соответственно. Узкие каналы (~ 4 Å) недоступны для молекул антрацена. В процессе декатионирования происходит удаление ионов Na^+ из больших каналов, что увеличивает их эффективный диаметр²⁶ и, таким образом, рост интенсивности сигнала может быть обусловлен как возрастанием числа окислительных центров, так и большей доступностью объема цеолита для молекул антрацена.

Деалюминирование образца НМ сопровождается увеличением интенсивности сигнала ЭПР, который достигает максимума для препарата с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20,6$. Возможно, что максимум каталитической активности, обнаруженный в ряде работ для морденита с таким соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^{27, 28}, связан с оптимальными окислительными свойствами этого катализатора.

Анализ полученных данных показывает, что в основном окислительные центры возникают при декатионировании NaM, а деалюминирование образца НМ сопровождается еще только двукратным увеличением концентрации этих центров.

В работе²⁹ были детально исследованы окислительные свойства морденита в отношении образования катион-радикалов бензола, нафталина и антрацена. На рис. 8а представлен спектр ЭПР, возникающий сразу после адсорбции бензола на НМ, прогретом на воздухе при 300°.

Рис. 8. Спектр ЭПР катион-радикалов бензола, адсорбированного на Н-мордените, прогретом на воздухе при 300°:
 a — сразу после адсорбции,
 b — через 1,5 часа,
 c — через сутки (a и b — усиление одинаковое,
 c — усиление больше, чем в a и b)²⁹



Характер спектров ЭПР, возникающих при адсорбции C_6H_6 на НМ и влияние O_2 на их появление, изученные в данной работе, подтверждают известные в литературе данные^{18, 19, 22, 23}. Константа СТС, равная 2,3 э, соответствует образованию бифенильного радикала. Это подтверждается наличием 11 компонент СТС при адсорбции C_6H_6 , т. е. неспаренный электрон взаимодействует с 10 эквивалентными протонами. Вы-

сказанное в¹⁸ предположение об образовании «сандвича» из двух молекул бензола кажется маловероятным, если учесть геометрию больших каналов морденита. Кроме того, в такой модели неясно, какой центральный катион решетки морденита должен участвовать в образовании «сандвича». По-видимому, более вероятным является первоначальное активирование молекулы C_6H_6 за счет взаимодействия с акцепторным центром, и образование комплекса с переносом заряда с последующим быстрым окислительным дегидрированием и возникновением катион-радикала бифенила.

Опыты с адсорбцией C_6H_5D и 1,4- $C_6H_4D_2$ показывают, что преимущественного отрыва атома D при образовании бифенильного катион-радикала не происходит. В самом деле, если бы при окислительном дегид-

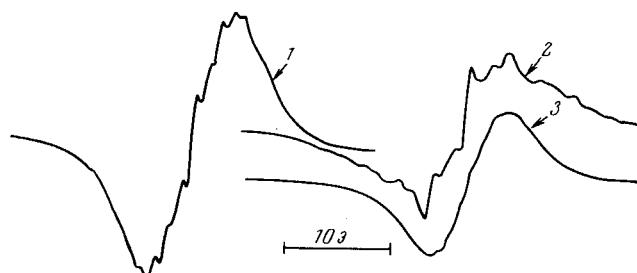


Рис. 9. Спектры ЭПР дейтерированных бензолов, адсорбированных на Н-мордените, прогретом на воздухе при 450°:
1 — сразу после адсорбции C_6H_5D , 2 — через сутки после адсорбции C_6H_5D , 3 — сразу после адсорбции 1,4- $C_6H_4D_2$ (усиление одинаковое)²⁹

рировании в основном отрывались атомы D, то полученный спектр ЭПР был бы идентичен спектру, возникающему при адсорбции C_6H_6 . Рассмотрение рис. 8 и рис. 9 показывает, что это не так. Размытие СТС и сужение спектра ЭПР, наблюдающиеся при адсорбции дейтерированных бензолов, характерно для катион-радикалов, в которых часть атомов H заменена на D³⁰.

Особенностью спектров ЭПР адсорбированного C_6H_6 является их быстрое изменение во времени (рис. 8), и особенно при нагревании цеолита. Это связано с дальнейшим протеканием процессов, приводящих к образованию полифениленовых радикалов, дающих синглетную линию

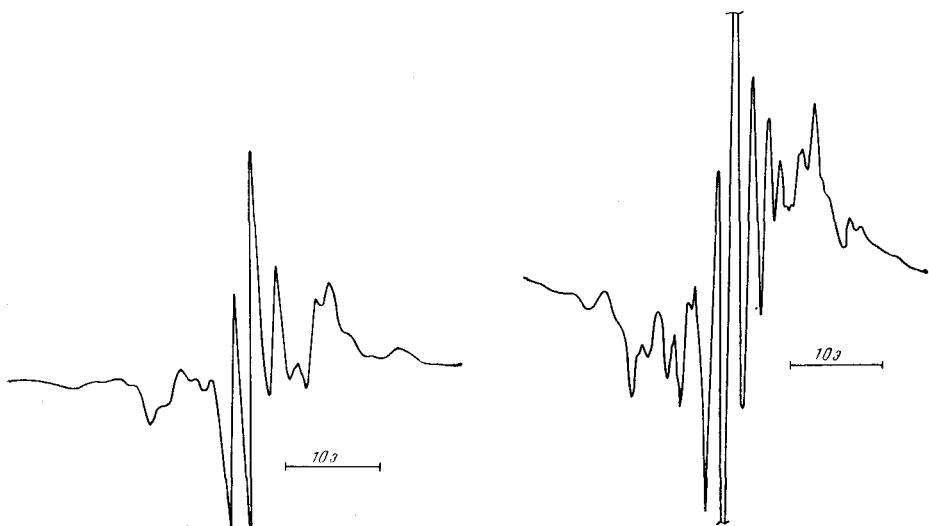


Рис. 10. Спектры катион-радикалов нафталина (а) и антрацена (б), адсорбированных на Н-мордените²⁹

ЭПР. В отличие от C_6H_6 , адсорбция нафталина и антрацена на НМ сопровождается появлением значительно более стабильных катион-радикалов, сигналы ЭПР от которых (рис. 10) практически не меняются при комнатной температуре в течение продолжительного времени (в случае антрацена в течение месяца). Различная устойчивость катион-радикалов бензола, антрацена и нафталина объясняется, вероятно, большей реакционной способностью бифенильных радикалов, приводящей к образованию полифениленов.

Во всех выполненных до настоящего времени исследованиях спектров ЭПР адсорбированных на цеолитах X, Y, морденитах молекул с сопряженными связями, адсорбенты предварительно подвергали жесткой термической обработке ($\sim 500^\circ$), так как предполагалось, что только в этих условиях возникают центры, способные к образованию катион-радикалов. На рис. 11 показаны изменения концентрации катион-радикалов антрацена, нафталина и бензола в зависимости от температуры термической обработки цеолита НМ на воздухе²⁹. Видно, что чем ниже потенциал ионизации углеводорода, тем ниже температура термической обработки, после которой появляется спектр ЭПР от катион-радикала. Интенсивный сигнал от катион-радикалов антрацена появляется уже при температуре обработки $\sim 150^\circ$, хотя эта температура слишком низка даже для удаления всей молекулярной воды из каналов морденита. Таким образом, сильные окислительные центры в Н-мордените появляются уже при низких температурах дегидратации.

Необходимо отметить, что с увеличением температуры дегидратации возрастает не только число окислительных центров, но, по-видимому, и их активность. Температура дегидратации 150° достаточна для образования центров, способных окислить антрацен до катион-радикала, но недостаточна для появления центров, на которых образуются катион-радикалы бензола.

Различная активность окислительных центров позволяет предположить, что молекулы ароматических углеводородов, отличающиеся потенциалами ионизации, будут взаимодействовать с этими центрами, образуя комплексы с переносом заряда с различной прочностью связи. Поэтому можно было ожидать, что молекула антрацена, имеющая наименьший, по сравнению с нафталином и бензолом, потенциал ионизации, будет связана с акцепторным центром наиболееочно и, следовательно, молекулы антрацена должны вытеснить катион-радикалы, образующиеся при адсорбции бензола и нафталина. И действительно, если на цеолит с адсорбированными катион-радикалами нафталина (рис. 10а) ввести антрацен в растворе CCl_4 , то через 15 мин спектр катион-радикала нафталина исчезает и появляется спектр катион-радикала антрацена (рис. 10б). Любопытно, что скорость процесса вытеснения достаточно высока, несмотря на трудности перемещения таких сравнительно больших молекул в узких каналах морденита.

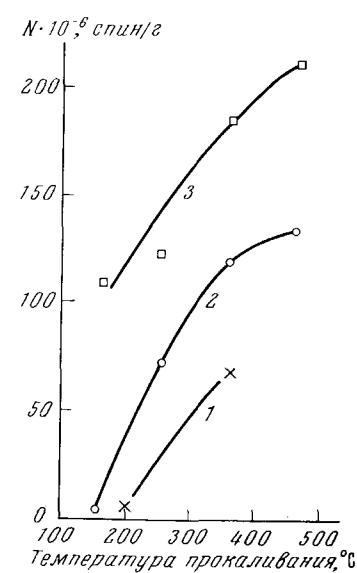
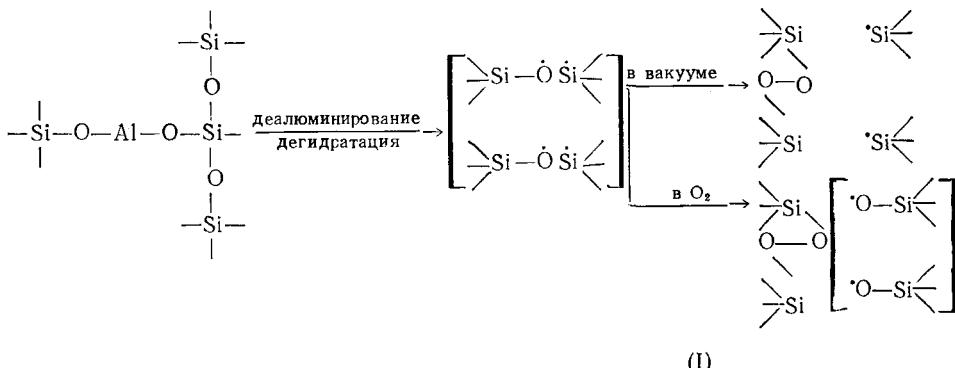


Рис. 11. Зависимость концентрации (N) катион-радикалов бензола (1), нафталина (2) и антрацена (3) от температуры прокаливания Н-морденита²⁹

Одним из основных вопросов при исследовании механизма образования катион-радикалов на алюмосиликатах и цеолитах является вопрос о природе акцепторного центра и роли кислорода. В качестве акцепторного центра постулируется ион Al^{3+} . Роль кислорода в процессе образования катион-радикалов, например, при адсорбции бензола на Н-мордените, сводится к индукционному воздействию на ион Al^{3+} , облегчающему перенос электрона²³. Выше мы уже отмечали, что такая схема по существу ничем не отличается от схемы адсорбционного комплекса, предложенной в¹ для объяснения влияния O_2 на процесс образования катион-радикалов при адсорбции углеводородов на аморфных алюмосиликатах. Было подчеркнуто также, что такая схема не объясняет появления катион-радикалов при адсорбции бензолов на Н-мордените, поскольку Н-морденит является единственным из до сих пор исследованных цеолитов, на котором катион-радикалы бензола легко образуются при комнатной температуре без каких-либо дополнительных воздействий на систему, например УФ-облучения. Следовательно, активность акцепторных центров в Н-мордените, во всяком случае в реакции образования катион-радикалов бензола, должна существенно превышать активность акцепторных центров в других цеолитах и аморфных алюмосиликатах.

Поскольку воздействие кислорода на морденит является необходимым условием возникновения центров, ответственных за образование катион-радикалов бензола, а схема с участием только ионов Al^{3+} не объясняет механизма этого процесса, можно предполагать²⁹, что формирование центров происходит в результате взаимодействия кислорода с кремнием. Число таких центров, судя по интенсивности сигнала ЭПР, невелико и составляет в случае антрацена примерно 1 центр на 100 элементарных ячеек, а в случае бензола в 2—3 раза меньше.

Если предположить, что в процессе получения морденита в некоторых местах структуры происходит деалюминирование, то дальнейшее формирование центров можно представить следующей схемой:



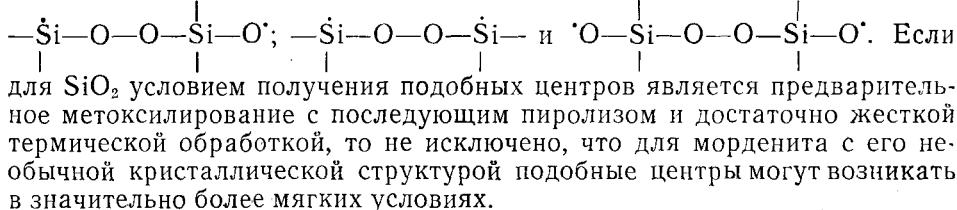
Возникающие в процессе дегидратации пары радикалов $\overrightarrow{\text{Si}}-\text{O}^{\cdot}$ и $\overrightarrow{\text{Si}}^{\cdot}$ не могут образовать связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. Дело в том, что в мордените существует четыре различных места локализации атомов $\text{Si}(\text{Al})$ ³¹, для которых, как показывает расчет, расстояние между ближайшими атомами Si изменяется в пределах 4,36—5,77 Å. Средняя длина связи $\text{Si}-\text{O}$ для тех же узлов решетки колеблется в пределах 1,59—1,63 Å³¹. Следовательно, расстояние $\text{Si}-\text{Si}$ примерно на 1 Å превышает удвоенную дли-

ну связи Si—O и, таким образом, возможно образование только связей Si—O—O—Si. Образование такого же перекисного мостика между двумя другими атомами Si при взаимодействии с кислородом, по-видимому, невозможно из-за стерических препятствий.

Центры Si^{\cdot} мало реакционноспособны по отношению к адсорбции углеводородов, так как в этих центрах неспаренный электрон делокализован по связям Si—O. Адсорбция O₂, приводя к возникновению радикалов Si—O[·], создает, таким образом, сильные электроноакцепторные центры, активные в реакции образования катион-радикалов.

Представленная схема, по-видимому, объясняет появление интенсивных сигналов ЭПР при адсорбции бензола на гидратированном Н-мордените, прогретом при низких температурах (рис. 11). Экспозиция Н-морденита уже при низких температурах прокаливания ($\sim 200^\circ$) в присутствии O₂ дает структуру (I), активную в образовании катион-радикалов бензола. Разумеется, помимо этих центров в мордените имеются и обычные акцепторные центры, включающие ионы Al³⁺, которые ответственны за образование катион-радикалов антрацена и нафталина при еще более низких температурах прокаливания ($\sim 150^\circ$).

В какой-то мере возможность образования структуры (I) подтверждается результатами авторов³², получивших и исследовавших активные силикагели. Им удалось путем метоксилирования аэросила с последующим пиролизом и термической обработкой получить силикагель, адсорбирующий значительные количества H₂ и O₂. На основании адсорбционных и ИК-спектроскопических исследований авторы³² постулируют наличие на поверхности адсорбента небольшого числа необычных центров, включающих атомы кремния, связанные перекисной цепочкой:



IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные выше работы показывают, что интерес исследователей к изучению окислительно-восстановительных свойств цеолитов неуклонно возрастает. Это обусловлено не только важным теоретическим значением проблемы, но и ее практическими аспектами, поскольку для алюмосиликатных катализаторов было высказано предположение, что окислительно-восстановительные центры участвуют в реакциях катализических превращений углеводородов³³.

Особенности образования катион-радикалов на цеолитах по сравнению с аморфными алюмосиликатами обусловлены несколькими причинами, в частности: 1) специфической геометрической структурой цеолитов и 2) наличием в них более сильных окислительных центров. Последнее приводит к тому, что на цеолитах образуются катион-радикалы при адсорбции молекул с высокими потенциалами ионизации (бензол, олефины), чего не наблюдается при адсорбции на аморфных алюмосиликатах.

Одной из основных проблем, возникающих при изучении окислительно-восстановительных центров, является выяснение их природы.

В настоящее время основным окислительным центром считается трехкоординированный ион Al^{3+} (центр Льюиса), однако присутствием только таких центров нельзя объяснить всей совокупности полученных данных, особенно для Н-морденита. В связи с этим возникает вопрос о том, является ли образование катион-радикалов частным случаем обобщенного кислотно-основного взаимодействия, или же окислительно-восстановительные центры представляют особую группу центров. Выяснение этих вопросов представляет большое значение для понимания природы центров на поверхности аморфных и кристаллических алюмосиликатов и механизма кислотно-основного катализа. В этом отношении исследование окислительно-восстановительных свойств цеолитов, имеющих известную геометрическую структуру и поддающихся различным видам модифицирования, может оказать неоценимую помощь в решении поставленных выше проблем.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Rooney, R. C. Pink, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1632 (1962).
2. D. N. Stamires, J. Turkevich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 749 (1964).
3. L. S. Singer, J. Kommandeur, *J. Chem. Phys.*, **34**, 133 (1961).
4. D. W. Breck, *J. Chem. Educat.*, **41**, 678 (1964).
5. S. J. Weissman, E. de Boer, J. Conradi, *J. Chem. Phys.*, **26**, 9631 (1956).
6. D. N. Stamires, J. Turkevich, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 757 (1964).
7. F. R. Dollish, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1005 (1967).
8. B. D. Flockhart, L. McLoughlin, R. C. Pink, *J. Cat.*, **25**, 305 (1972).
9. B. D. Flockhart, I. R. Leith, R. C. Pink, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 542 (1969).
10. B. D. Flockhart, I. R. Leith, R. C. Pink, *J. Cat.*, **9**, 45 (1967).
11. B. D. Flockhart, M. C. Megarry, R. C. Pink, *Advances in Chemistry*, series, **121**, 509 (1973).
12. G. M. Muha, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2939 (1970).
13. А. В. Киселев, В. И. Лыгин, М. Ш. Розенберг, *Кинетика и катализ*, **7**, 907 (1966).
14. A. E. Hirschler, W. C. Neikam, D. S. Barmby, R. L. James, *J. Cat.*, **4**, 628 (1965).
15. М. Н. Жаворонков, Е. Н. Росоловская, К. В. Топчиева, В. Б. Голубев, *ДАН СССР*, **180**, 898 (1968).
16. J. T. Richardson, *J. Cat.*, **9**, 172 (1967).
17. W. C. Neikam, *Там же*, **21**, 102 (1971).
18. P. L. Corio, S. Shih, *Там же*, **18**, 126 (1970).
19. Y. Kurita, T. Sonoda, M. Sato, *Там же*, **19**, 82 (1970).
20. P. L. Corio, S. Shih, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3475 (1971).
21. I. R. Leith, *Chem. Commun.*, **23**, 1282 (1972).
22. N. H. Sagert, R. M. L. Pouteau, M. G. Bailey, F. P. Sargent, *Canad. J. Chem.*, **50**, 2041 (1972).
23. H. Tokunaga, Y. Ono, T. Keii, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 3569 (1973).
24. М. М. Дубинин, Е. Г. Жуковская, В. М. Лукьянович, К. О. Мудмаа, Е. Ф. Полстенов, Э. Э. Сендеров, *Изв. АН СССР*, сер. хим., **1965**, 1500.
25. А. А. Слинкин, И. В. Мишин, М. И. Локтев, А. Л. Клячко-Гурвич, А. М. Рубинштейн, *ДАН СССР*, **201**, 120 (1971).
26. И. В. Мишин, А. Л. Клячко-Гурвич, Т. Р. Бруева, А. М. Рубинштейн, *Изв. АН СССР*, сер. хим., **1973**, 1017.
27. Л. И. Пигузова, Е. Н. Прокофьева, М. М. Дубинин, Н. Р. Бурсиан, Ю. А. Швандин, *Кинетика и катализ*, **10**, 315 (1969).
28. W. L. Kranich, Y. H. Ma, L. B. Sand, A. H. Weiss, I. Zweibel, *Adv. Chem.*, **101**, 502 (1971).
29. А. А. Слинкин, М. И. Локтев, А. Л. Клячко, А. М. Рубинштейн, *Изв. АН СССР*, сер. хим., **1975**, 1021.
30. В. В. Воеводский, *Физика и химия элементарных химических процессов*, «Наука», М., 1969, стр. 199.
31. W. M. Meier, Z. Kristallogr., **115**, 439 (1961).
32. M. I. D. Low, J. Gat., **32**, 103, 1974.
33. F. Figueras Roga, L. de Mourgues, Y. Trambouze, *Там же*, **14**, 107 (1969).