

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 показано<sup>1</sup>, 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  $\gamma$ -облучения.

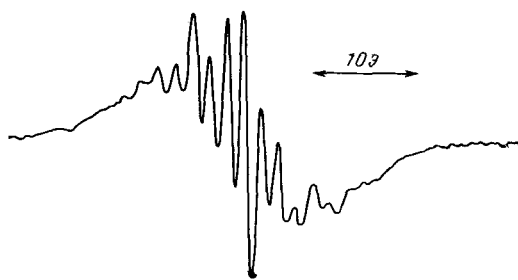


Рис. 1. Спектр ЭПР антрацена, адсорбированного на алюмосиликате из бензольного раствора<sup>1</sup>

## II. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФОЖАЗИТОВ

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

В работе<sup>2</sup> исследована адсорбция дифенилэтилена, трифениламина, хинолина, перилена, *n*-фенилендиамин 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  $N_2$  при комнатной температуре, а количество адсорбированного углеводорода определяли спектрофотометрически, измеряя концентрации раствора до и после адсорбции. Равновесие в системе адсорбат—цеолит достигалось примерно за 24 часа. Было показано, что максимальная адсорбция трифениламина на цеолите  $NH_4Y$ , активированном при 500°, соответствует величине  $3,4 \cdot 10^{20}$  молекул на грамм цеолита (1 молекула на одну большую полость или  $\sim 8$  молекул на элементарную ячейку). Максимальное число образующихся в процессе адсорбции катион-радикалов трифениламина равно  $1,2 \cdot 10^{19}$  спин/г. Авторы<sup>2</sup> предположили, что существуют определенные стерические препятствия, затрудняющие приближение молекулы  $(C_6H_5)_3N$  к электроноакцепторному центру.

Следует отметить, что в комплексах с переносом заряда, образующихся в системе перилен—иод<sup>3</sup>, концентрация нейтральных молекул перилена также в  $\sim 30$  раз больше концентрации образующихся свободных радикалов перилена. Альтернативное объяснение заключается в том, что, возможно, для стабилизации одного образовавшегося катион-радикала требуется несколько нейтральных молекул.

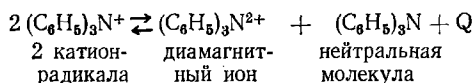
Влияние температуры активации цеолита на адсорбцию и образование ион-радикалов исследовано на примере дифенилэтилена<sup>2</sup>. Обнаружено, что равновесная адсорбция дифенилэтилена, соответствующая 10 молекулам на элементарную ячейку цеолита, достигается уже на образце, активированном при температурах  $\geq 200^\circ$ . 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  $H_2O$  из полостей цеолита, что и происходит при

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

Аналогичная зависимость адсорбции и концентрации катион-радикалов от температуры дегидратации цеолита  $\text{NH}_4\text{Y}$  обнаружена и в случае  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ . Адсорбция  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$  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  $\text{Na}^+$  из элементарной ячейки) линейно увеличивается с увеличением степени декатионирования, а затем остается постоянной и равной  $\sim 1,5 \cdot 10^{19}$  спин/г.

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

Предполагая, что в элементарной ячейке цеолита удаление только 8 из 56 катионов  $\text{Na}^+$  приводит к образованию активных центров, авторы<sup>2</sup> получили величину  $2,8 \cdot 10^{20}$  центров/г, которая в  $\sim 20$  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  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}^+$ , адсорбированных на  $\text{HY}$ , и измерения температурной зависимости спиновой восприимчивости при различных концентрациях этих радикалов, высказано предположение о возможности образования ассоциатов из нейтральных молекул  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ , молекул растворителя и катион-радикалов  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}^+$ , а также о существовании равновесия между пара- и диамагнитными молекулами:



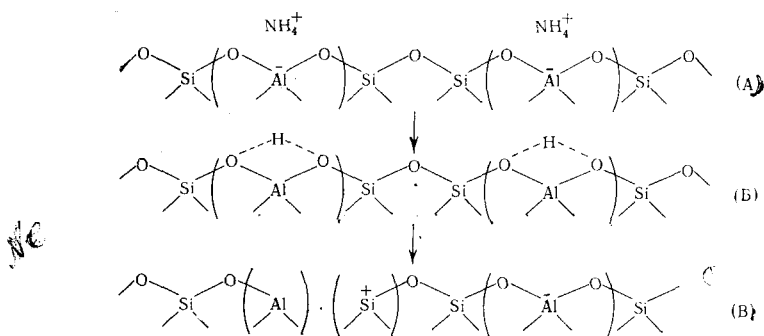
Разрешенность СТС спектра катион-радикала трифениламина (триплет от ядра  $^{14}\text{N}$  с  $I=1$ ) зависит от количества непрореагировавших молекул  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ , присутствующих в порах цеолита. Возможно, что это связано с уже упоминавшимся взаимодействием  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}^+$  с  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ , 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  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}^+$  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  $N_2$  приводило к немедленному появлению СТС от ядра азота. С другой стороны, хорошо разрешенный спектр радикала  $(C_6H_5)_3N^+$ , адсорбированного на НУ из раствора в *n*-гептане, уширяется и становится анизотропным в результате откачки растворителя или снижения температуры съемки спектра.

Авторы<sup>2</sup> отмечают, что во всех случаях, когда они наблюдали хорошо разрешенную СТС спектра адсорбированного катион-радикала, последующая адсорбция  $O_2$  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.

Авторы<sup>2</sup> 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 электроакцепторные центры данного адсорбента обладают по крайней мере такой же активностью, как и иод. На основании полученных данных в работе<sup>2</sup> предложена следующая схема образования электроакцепторных центров при прокаливании цеолита  $NH_4Y$ :



Прогрев аммонийной формы цеолита приводит к образованию  $NH_3$  и  $H^+$ . Последние, взаимодействуя с кислородом решетки, образуют промежуточную структуру (Б). С повышением температуры прокаливании ( $\sim 400^\circ$ ) начинается отщепление ОН-групп, которые, реагируя с  $H^+$ , дают  $H_2O$ , 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 электроакцепторных центров в решетке цеолита. Вероятно, образование таких центров не разрушает структуру цеолита, поскольку адсорбция трифениламина не зависит от степени декатионирования и равна величине  $3 \cdot 10^{20}$  молекул/г, характерной для декатионированного образца. Активный центр с трехкоординированным атомом Al обладает свойствами, аналогичными  $SbCl_5$ <sup>5</sup>, действует подобно иоду и представляет собой электронную ловушку. Такие ловушки —  $(AlO)_{3/2}$  — распределены равномерно по всей структуре цеолита.

В статье тех же авторов<sup>6</sup>, посвященной исследованию методом ЭПР  $\gamma$ -облученных цеолитов типа X и Y, показано, что такие центры-ловушки —  $(\text{AlO})_{3/2}$  — захватывают электроны, индуцированные при  $\gamma$ -облучении цеолита, и в спектре наблюдаются 6 компонент СТС, обусловленные расщеплением уровней захваченного электрона в поле ядра  $^{27}\text{Al}$  ( $I=5/2$ ). Адсорбция  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$  из раствора после  $\gamma$ -облучения декатионированного цеолита Y не приводит к образованию катион-радикалов трифениламина, поскольку электроноакцепторные центры уже заняты электронами, индуцированными  $\gamma$ -облучением. Однако отжиг  $\gamma$ -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 Холла<sup>7</sup>, которые наблюдали образование катион-радикалов перилена при его адсорбции на облученном  $\text{HNaY}$  (45% обмена).

В работе<sup>8</sup> показано, что водородная форма цеолита типа Y (HY) после соответствующей активации обладает окислительно-восстановительными свойствами, аналогичными свойствам  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или аморфных алюмосиликатов. Авторы исследовали процесс образования ион-радикалов тетрацианэтилена (ТЦЭ), 1,3,5-тринитробензола (ТНБ), *m*-динитробензола (ДНБ) и перилена при адсорбции этих соединений из растворов в бензоле на цеолитах  $\text{NaY}$ ,  $\text{HNaY}$  и HY,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и промышленном 13%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$ -катализаторе. Образцы предварительно активировали в токе  $\text{O}_2$  в течение часа при температурах 100—1000° и, после охлаждения в вакууме и повторного прогрева в  $\text{O}_2$  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 ТЦЭ, ТНБ 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 М 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 ТНБ 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 ТНБ 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 М раствора адсорбента с цеолитом и дополнительного УФ-облучения системы в течение часа.

Было показано<sup>8</sup>, что адсорбция ТЦЭ цеолитом НУ дегидратированным при 150—400°, сопровождается появлением 9-линейного спектра ЭПР с  $g=2,0027$  и константой СТС  $\sim 4,9$  гс, характерного для анион-радикала ТЦЭ. При температурах дегидратации выше 400° СТС исчезает и наблюдающийся синглет аналогичен сигналу ЭПР полимера ТЦЭ<sup>9</sup>. Синглет наблюдается и при адсорбции ТЦЭ на NaУ во всем интервале температур дегидратации. Зависимость концентрации анион-радикалов ТЦЭ от температуры прокаливания НУ и NaУ характеризуется двумя максимумами в области температур  $\sim 250$  и  $650^\circ$ .

ТАБЛИЦА 1  
Концентрация анион-радикалов ТЦЭ (спин/г) на различных адсорбентах<sup>8</sup>

Температура активации	Адсорбент			
	НУ	NaУ	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —SiO <sub>2</sub>
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 показано<sup>8</sup>, что концентрация анион-радикалов ТЦЭ не зависит от степени обмена  $\text{Na}^+$  на  $\text{NH}_4^+$ , 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 трифениламина<sup>2</sup> достигает максимума примерно при такой же степени декатионирования ( $\sim 30\%$ ), а при дальнейшем увеличении степени обмена остается неизменной. Не исключено, что удаление первых ионов  $\text{Na}^+$  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 работе<sup>8</sup> на примере адсорбции перилена из насыщенного бензольного раствора ( $\sim 6,5 \cdot 10^{-3}$  М) 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<sub>2</sub> 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, наблюдаемым 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/м<sup>2</sup>. В этих же условиях при адсорбции антрацена образуется в  $\sim 4$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выраженные числом катион-радикалов перилена и анион-радикалов ТЦЭ, отнесенным к  $1 \text{ м}^2$  поверхности адсорбента; температура активации  $660^\circ$ .

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

ТАБЛИЦА 2

Адсорбент	Концентрация анион-радикалов ТЦЭ $\times 10^{-15}$ , спин/ $\text{м}^2$	Концентрация катион-радикалов перилена $\times 10^{-15}$ , спин/ $\text{м}^2$
НУ	8	31
$\text{Al}_2\text{O}_3$	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. Существование, что активности слабых центров не зависит от степени обмена ионов  $\text{Na}^+$  на  $\text{NH}_4^+$ . Авторы<sup>8</sup> полагают, что такими центрами могут быть гидроксильные группы, как это имеет место в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , активированной при низких температурах.

Повышение температуры активации до  $660^\circ$  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 работе<sup>2</sup> (см. стр. 1597).

Тот факт, что максимальная концентрация образующихся ион-радикалов существенно меньше возможного числа окислительно-восстановительных центров, обусловлен, по мнению авторов<sup>8</sup>, недоступностью части этих центров для адсорбируемых органических молекул. Предполагается, что при малых степенях обмена ( $< 35\%$ ) замещаются в основном катионы  $\text{Na}^+$  в местах  $S_{\text{I}}$ , недоступных для молекул ТЦЭ, и поэтому активность  $\text{HNaY}$ -цеолита в образовании анион-радикалов не изменяется. При степенях обмена  $> 35\%$  начинают обмениваться ионы  $\text{Na}^+$  в местах  $S_{\text{II}}$ , 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. Ранее<sup>10</sup> было показано, что окислительные и восстановительные свойства активированной  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до некоторой степени взаимозависимы. Представляло интерес выяснить, сохраняется ли такая взаимозависимость окислительно-восстановительных свойств в случае цеолитов.

Авторы<sup>11</sup> подробно исследовали зависимость окислительно-восстановительных свойств НУ от отношения  $\text{Al}:\text{Si}$ . В качестве адсорбатов использовали бензолные 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 У, 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 деалюминирования 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 деалюминирования, 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<sup>11</sup> 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 деалюминированном 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 окислительных центров с одним восстановительным. В пользу последнего предположения свидетельствует тот факт, что увеличение выхода практически не зависит от степени деалюминирования цеолита.

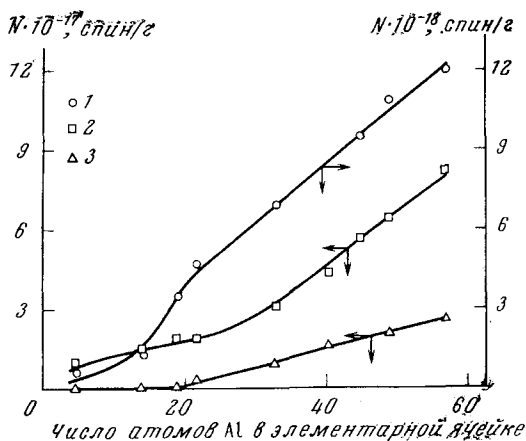


Рис. 2. Зависимость концентрации (N) ион-радикалов антрацена (1), ТЦЭ (2) и ТНБ (3) от числа атомов Al в элементарной ячейке цеолита У<sup>10</sup>



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 Холл<sup>7</sup> изучили влияние предварительной термической обработки цеолитов  $NH_4^+Y$ ,  $NH_4^+X$ ,  $NaY$  и  $CaY$  и влияние  $O_2$  на выход ион-радикалов при адсорбции перилена и трифениламина из бензольных растворов. Они исследовали образцы цеолитов, активированные четырьмя различными способами: *a* — откачка при температуре  $550^\circ$ ; *b* — прогрев в токе  $O_2$  в течение 17 час при  $550^\circ$  с последующей откачкой при той же температуре 17 час; *в* — прогрев в токе  $O_2$  при  $550^\circ$  с последующим медленным охлаждением в  $O_2$  до комнатной температуры и откачкой при комнатной температуре; *г* — 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  $550^\circ$ . 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	1,0	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>в</i>	36***	58***	20***	0,4***	15***	2,6***	—
<i>г</i>	1,0	1,8	0,7	—	0,3	—	—

\* Обработка при  $500^\circ$  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  $1,2 \cdot 10^{19}$  спин/г.

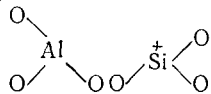
ные по влиянию предварительной обработки цеолитов на выход ион-радикалов. Во всех случаях степень покрытия поверхности адсорбатом составляла  $7 \cdot 10^{20}$  молекул/г (в случае трифениламина  $4 \cdot 10^{20}$  молекул/г).

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 *г*). С целью выяснения природы хемосорбированного кислорода образцы  $NH_4^+Y$  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  $550^\circ$  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  $Pn^+O_2^-$ . Тем не менее, образование катион-радикалов не сопровождается появлением сигнала ЭПР от  $O_2^-$ , что является, пожалуй, общим для всех донорно-акцепторных систем.

Авторы<sup>7</sup> подробно обсуждают возможные причины того, что максимально наблюдаемая концентрация катион-радикалов примерно на два

порядка меньше числа анионных вакансий



в цеолите

те 79%  $NH_4^+U$  ( $\sim 1 \cdot 10^{21}$  центров/г). Из сопоставления размеров больших полостей ( $\sim 13$  Å), диаметра больших каналов (8—9 Å для NaY) и размера молекул трифениламина ( $\sim 10$  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.

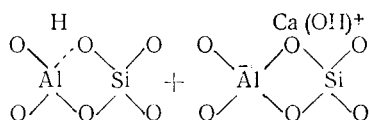
Влияние воздуха и паров  $H_2O$  на концентрацию ион-радикалов бензола, антрацена, нафталина и дифениламина, адсорбированных в вакууме на декатионированном цеолите типа Y, исследовали в работе<sup>13</sup>. Предварительная обработка цеолита состояла в 4-часовом прокаливании на воздухе при  $600^\circ$  с последующей откачкой при  $470-500^\circ$ . Адсорбцию бензола и нафталина проводили при комнатной температуре, а адсорбцию дифениламина и антрацена — при  $85-90^\circ$ . 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<sup>7, 11</sup> образование ион-радикалов наблюдали и на различных катионных формах цеолитов X и Y. В<sup>11</sup> констатируется появление сигнала ЭПР (синглет) при адсорбции ТНБ на CoY, NiY и LaY. На CaY адсорбция ТНБ приводит к появлению сигнала ЭПР с СТС. Доллиш и Холл<sup>7</sup> 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  $\text{NH}_4\text{Y}$ . При малых степенях обмена ионы  $\text{Ca}^{2+}$  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  $\text{Na}^+$ . Полный обмен однозарядных ионов  $\text{Na}^+$  на двухзарядные ионы  $\text{Ca}^{2+}$  должен привести к образованию положительно заряженного центра и центра, несущего частичный отрицательный заряд (катионная вакансия). В присутствии малых количеств  $\text{H}_2\text{O}$  структуру цеолита  $\text{CaY}$  можно представить следующей схемой:



При дегидратации образуется  $\text{CaO}$  и центры, аналогичные тем, которые постулировали для декатионированного цеолита  $\text{Y}$  (см. стр. 1597, структура (B)).

Более широкий набор катионных форм цеолитов типа  $\text{Y}$  изучен в работе <sup>14</sup>. 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  $\text{Y}$  с  $\text{R}_3\text{Э}$ , а также на  $\text{CaY}$  и  $\text{CeX}$ . Дегидратацию цеолитов проводили на воздухе при температуре  $500^\circ$ , а адсорбцию углеводородов — из растворов в  $\text{CCl}_4$ . 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 работе <sup>15</sup> изучено влияние количества и природы введенного катиона на способность цеолитов типа  $\text{X}$  и  $\text{Y}$  образовывать катион-радикалы при адсорбции антрацена и нафталина. Наряду с натриевой и декатионированной формами цеолитов были исследованы магниевая, лантановая и иттриевая катионные формы с различной степенью обмена. Цеолиты прокачивали 6 час в токе осушенного воздуха и затем 1 час в токе гелия при  $550^\circ$ . Адсорбцию нафталина и антрацена проводили из бензольных растворов при комнатной температуре. Не обнаружено образования катион-радикалов при адсорбции на  $\text{NaY}$ . В отличие от результатов, полученных в <sup>14</sup>, авторы <sup>15</sup> не наблюдали сигналов ЭПР при адсорбции бензола на цеолитах, содержащих трехзарядные катионы. Адсорбция антрацена катионными формами цеолита типа  $\text{X}$  (степень замещения  $\text{Na}$  на  $\text{Mg}$  и  $\text{La}$  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  $\text{Y}$ , содержащих двух- и трехзарядные катионы, при адсорбции нафталина и антрацена наблюдается образование катион-радикалов, причем более интенсивный сигнал обнаружен в случае антрацена.

По мере возрастания степени обмена  $\text{Na}$  на катионы  $\text{Mg}$ ,  $\text{La}$  и  $\text{Y}$  концентрация возникающих при адсорбции антрацена катион-радикалов значительно возрастает, особенно интенсивно для  $\text{LaY}$  и  $\text{YU}$  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 нон-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. Авторы<sup>15</sup> 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 работы<sup>15</sup> не обсуждают. Исследованию этого вопроса посвящены работы Ричардсона<sup>16</sup> и Нейкэма<sup>17</sup>. Ричардсон<sup>16</sup> применил метод ЭПР для определения степени ионизации антрацена, нафталина, перилена и пирена, адсорбированных на фожазитах, в которых около 60% ионов Na замещено на ионы  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ba^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  или  $Cu^{2+}$ . Образцы предварительно дегидратировали на воздухе 12 час при  $400^\circ$ , а адсорбцию углеводов проводили из бензольных растворов с концентрацией  $10^{-2}$  M.

По мнению автора<sup>16</sup>, 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  $100^\circ$ . Для этих препаратов наблюдался сигнал ЭПР без СТС, характерной для дегидратированных ионов  $Cu^{2+}$ , 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  $Cu^{2+}$  и после адсорбции антрацена. Было показано, что только после прогрева при температуре выше  $300^\circ$  появляется СТС, характерная для дегидратированных ионов  $Cu^{2+}$ , и спектр катион-радикалов антрацена. Попытка автора измерить изменения интенсивности сигнала от  $Cu^{2+}$ , обусловленные переносом электрона от антрацена к  $Cu^{2+}$ , оказалась безуспешной, так как число участвующих в реакции электронов слишком мало, чтобы вызвать заметное уменьшение сигнала от ионов  $Cu^{2+}$ .

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  $Cu^{2+}$ , и с другой стороны — для образования в цеолите центров, способных окислить антрацен. Предполагать, что изменения окружения ионов  $Cu^{2+}$  при дегидратации, сопровождающиеся появлением СТС, с необходимостью приводят к образованию катион-радикалов антрацена в данном случае, как нам кажется, нет никаких оснований.

Нейкэм<sup>17</sup> исследовал активность лантанидных катионных форм цеолитов типа У в реакциях образования ион-радикалов бензола, толуола, *n*-ксилола, нафталина, антрацена, перилена и коронена. Адсорбцию углеводородов из растворов в  $\text{CCl}_4$  проводили на цеолит, активированный при  $500^\circ$  на воздухе или в атмосфере  $\text{O}_2$ . Было показано, что концентрация ион-радикалов, образующихся при адсорбции на цеолите СеУ, примерно на порядок выше, чем на цеолитах LaУ, SmУ и DyУ. Адсорбция на GdУ приводит к появлению очень слабого сигнала ЭПР, от ион-радикала ( $< 10^{16}$  спин/г). Важная роль  $\text{O}_2$  в образовании активных центров доказана сравнительными экспериментами, в которых цеолит 13,3% СеУ активировали в атмосфере He или  $\text{H}_2$  и на воздухе. На рис. 4 показана зависимость логарифма концентрации ион-радикалов (для цеолита 13,3% СеУ) от потенциала ионизации адсорбируемой молекулы.

Теоретическая интерпретация этой зависимости основана на предположении<sup>16</sup> о том, что концентрация образовавшихся при адсорбции катион-радикалов ( $\text{N}^{+\cdot}$ ) подчиняется распределению Больцмана:  $[\text{N}^{+\cdot}] = N_0 e^{-\Delta E/kT}$ , где  $N_0$  — число адсорбированных молекул, а  $\Delta E = I + A + W$ . Величины потенциала ионизации адсорбата ( $I$ ) электронного сродства адсорбента ( $A$ ) и энергии переноса заряда ( $W$ ) соответствуют следующим процессам:  $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^{+\cdot} + e$  ( $I$ ),  $\text{S}^+ + e \rightarrow \text{S}$  ( $A$ ) и  $\text{S} + \text{Ag}^{+\cdot} \rightarrow \text{S} \cdots \text{Ag}^{+\cdot}$  ( $W$ ). Индексами S и Ag обозначены адсорбент и адсорбат соответственно. Легко видеть, что если величины  $A$  и  $W$  изменяются мало для различных адсорбатов, то зависимость  $\log [\text{N}^{+\cdot}]$  от  $I$  должна быть линейной. Физически это означает энергетическую однородность электроноакцепторных центров цеолита.

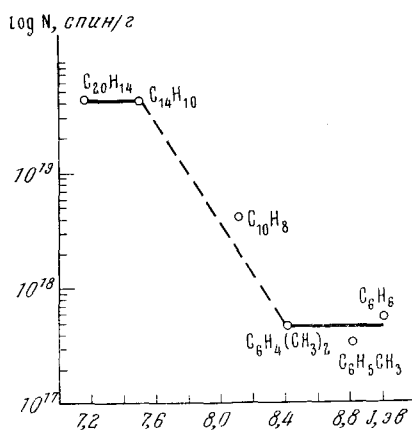


Рис. 4

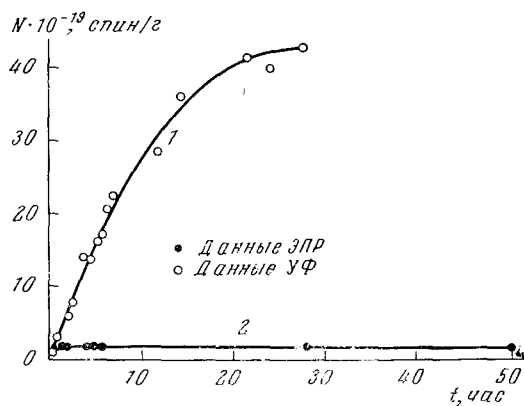


Рис. 5

Рис. 4. Выход ион-радикалов ( $\log N$ ) на цеолите 13,3% СеУ в зависимости от потенциала ионизации адсорбата<sup>17</sup>

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% СеУ<sup>17</sup>

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% СеУ 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 автор<sup>17</sup> объясняет совпадение концентраций катион-радикалов антрацена и перилена, окисляющихся 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 антрацена<sup>8</sup> (см. табл. 3).

Распределение активных центров по энергиям зависит от содержания Се в цеолите. Уменьшение содержания Се 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% СеУ 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 СеУ автор<sup>17</sup> приходит к выводу, что сильные электроноакцепторные центры (9,0 эв) расположены внутри малых полостей цеолита и включают пару ионов  $\text{Ce}^{4+}$ . Предполагается, однако, что сами катионы  $\text{Ce}^{4+}$ , образующиеся из  $\text{Ce}^{3+}$  при прокаливании цеолита в присутствии  $\text{O}_2$ , непосредственно не являются акцепторами электронов. Роль катионов  $\text{Ce}^{4+}$  сводится к увеличению электронного средства активных центров, уже сформировавшихся в цеолите при прокаливании под влиянием хемосорбированного кислорода.

ТАБЛИЦА 5

Размер молекул	$N_0$	$[\text{N}^+]$ , спин/г	$[\text{N}^+]/N_0$
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, автор<sup>17</sup> 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 Туркевичем<sup>2</sup> 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 работе<sup>7</sup> размер окон больших полостей цеолита У считается равным 8—9 Å, а не 7,5 Å, как это прини-

мается в<sup>17</sup>. 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

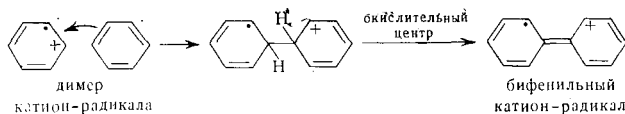
Анализ работ по изучению окислительно-восстановительных свойств цеолитов Х и У показывает, что на цеолитах этого типа адсорбция углеводородов с высоким потенциалом ионизации ( $\sim 9,0$  эв) в нормальных условиях не приводит к образованию соответствующих катион-радикалов. Разумеется, мы не рассматриваем работы, в которых образование ион-радикалов наблюдалось после дополнительных воздействий на систему цеолит-адсорбат, скажем, после УФ-облучения. В работе<sup>17</sup> наблюдалось образование катион-радикалов бензола, толуола и *n*-ксилола при адсорбции на цеолите СеУ. Однако никаких данных о характере спектра ЭПР (за исключением концентрации образующихся радикалов) в этой работе не приводится. Авторы работ<sup>10, 14</sup> также только констатируют сам факт появления слабых и плохоразрешенных спектров ЭПР при адсорбции бензола и его метилпроизводных на некоторых катионных формах цеолитов типа Х и У. Интерпретация таких спектров чрезвычайно затруднена. После появления первых сообщений<sup>18, 19</sup> 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, ксилол) 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 работу<sup>18</sup>. Предварительная обработка Н-морденита состояла в часовом прогреве при 500° в атмосфере O<sub>2</sub> 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  $\sim 30$  э. Расщепление между компонентами в центральной области спектра равно  $\sim 2,2$  э сразу после адсорбции и возрастает до  $\sim 3,8$  э через час после адсорбции бензола. Авторы<sup>18</sup> полагают, что сразу после адсорбции бензола образуется димер катион-радикалов, в котором неспаренный электрон делокализован по двум бензольным кольцам, расположенным в виде сэндвича. Последующие изменения спектра ЭПР во времени обусловлены быстрым установлением равновесия между димерной и мономерной формами катион-радикалов.

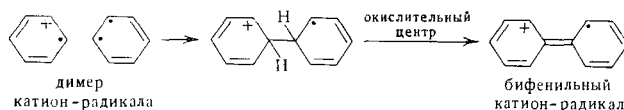
К выводу об образовании димеров катион-радикалов бензола при его адсорбции на Н-мордените пришли и авторы работы<sup>19</sup>. В этой работе аммонийную форму морденита предварительно прогревали 18 час на воздухе при 520°.

На основании изменений во времени спектров ЭПР, появляющихся после адсорбции раствора бензола в  $\text{CCl}_4$  (концентрация 1,8 М) на Н-мордените, и сопоставления этих спектров со спектром, полученным после адсорбции раствора бифенила в *n*-гексане (концентрация 0,1 М), авторы<sup>19</sup> 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'-диметилбифенильного в случае толуола и 3,4,3',4'-тетраметилбифенильного в случае *o*-ксилола). Образования димеров катион-радикалов толуола и *o*-ксилола не обнаружено.

Авторы<sup>19</sup> 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 С, имеющим наибольший положительный заряд в катионе, и атомом С, имеющим наибольший отрицательный заряд в нейтральной молекуле. Второй механизм — радикальный:



В метилзамещенных бензолах взаимодействие по радикальному механизму может осуществляться между атомом С, имеющим наибольшую спиновую плотность в катионе, и атомом С, 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 авторам<sup>19</sup> 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 работе<sup>20</sup>. Методика предварительной обработки цеолита и адсорбции углеводородов была такой же, как и в<sup>18</sup>. 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<sup>18–20</sup> постулируется образование катион-радикалов при адсорбции различных углеводородов (в основном

ароматических) на Н-мордените. Однако автор работы<sup>21</sup>, 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, откачанным 12 час при  $450^\circ$  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 адсорбиро-

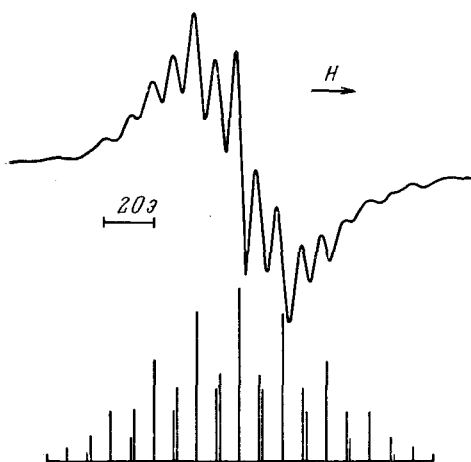


Рис. 6

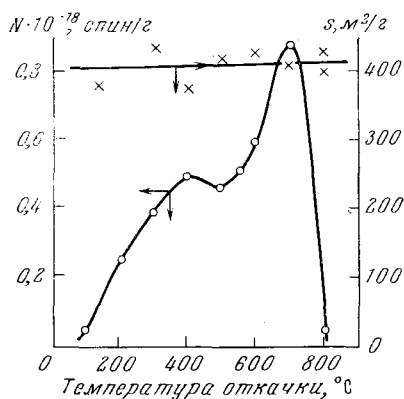
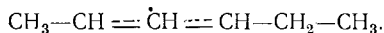


Рис. 7

Рис. 6. Спектр ЭПР пропилена, адсорбированного на Н-мордените, и его теоретическая интерпретация<sup>21</sup>

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

ванного пропилена и его теоретическая интерпретация (суперпозиция триплета с константой СТС  $a_1=33,6$  э, квинтета 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. Автор<sup>21</sup> полагает, что наблюдаемый спектр ЭПР обусловлен образованием аллильного радикала:



Триплет с  $a_1=33,6$  э отнесен к расщеплению энергетических уровней неспаренного электрона на  $\beta$ -протоне и протоне метильной группы. Квинтет с  $a_2=16,8$  э обусловлен взаимодействием с двумя  $\alpha$ -протонами,  $\beta$ -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<sup>22, 23</sup>. Авторы<sup>22</sup> 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  $500^\circ$ , и затем регидратировали его несколько дней во влажной атмосфере. Стандартная вакуумная термообработка состояла в 16-часовой откачке при соответствующей температуре в диапазоне  $100-800^\circ$ . 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  $400^\circ$  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, откачанных при температурах 300 и  $500^\circ$  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/г
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  $500^\circ$ .

Максимальное число катион-радикалов бензола достигается при адсорбции 0,1 мл бензола на 1 г Н-морденита. Полная адсорбционная емкость по бензолу при температуре  $25-28^\circ$  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, откачанном при  $800^\circ$ . Авторы<sup>22</sup> 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  $\sim 30\%$  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 работе<sup>22</sup> 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, авторы<sup>22</sup> не наблюдали образования катион-радикалов. По данным работы<sup>24</sup>, 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.

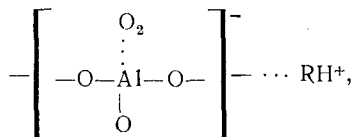
Более определенные заключения о природе окислительного центра морденита, ответственного за образование катион-радикалов бензола, сделаны в работе<sup>23</sup>. Авторы ее также исследовали влияние предварительной термообработки и адсорбции  $O_2$  и  $SO_2$  на выход катион-радикалов бензола при его адсорбции 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 работы<sup>19</sup> 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 возросла примерно в 15 раз. Адсорбция  $SO_2$  оказывает такое же действие на выход катион-радикалов бензола, как и адсорбция кислорода.

Пожалуй, наиболее интересным результатом работы<sup>23</sup> 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.

Авторы<sup>23</sup> 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 в <sup>1</sup> 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 работы <sup>23</sup>, отметим, что обнаруженный в этой работе спектр ЭПР анион-радикала  $SO_2^-$  — факт весьма примечательный. Рассматривая выше работы <sup>2, 12</sup>, 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 в <sup>23</sup> 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 работе <sup>25</sup> показано, что резкий рост интенсивности

ТАБЛИЦА 7

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

Номер образца	Тип цеолита	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Степень обмена Na <sup>+</sup> на H <sup>+</sup> , %	N × 10 <sup>-17</sup> , спич/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

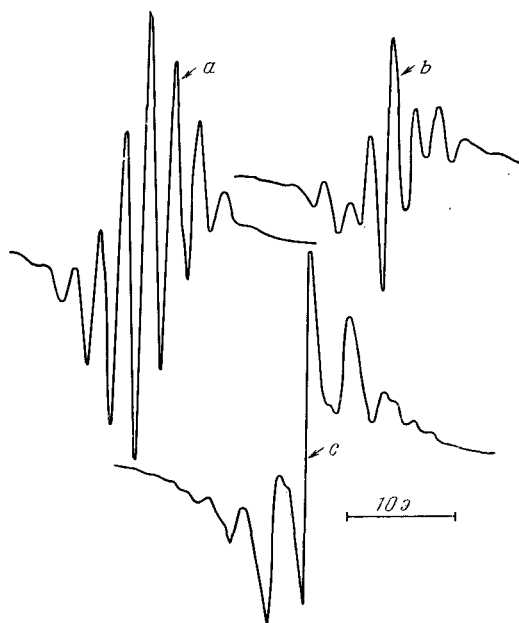
сигнала ЭПР при адсорбции антрацена для декатионированных образцов наблюдается при степенях обмена выше 50% (табл. 7, №№ 1—6). При адсорбции на морденитах существенным является размер адсорбируемой молекулы. Размеры малых и больших эллиптических каналов в мордените составляют 3,8—4,7 Å и 5,8—7,0 Å, соответственно. Узкие каналы (~4 Å) недоступны для молекул антрацена. В процессе декатионирования происходит удаление ионов  $\text{Na}^+$  из больших каналов, что увеличивает их эффективный диаметр<sup>26</sup> 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  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>27, 28</sup>, 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 работе<sup>29</sup> 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*)<sup>29</sup>



Характер спектров ЭПР, возникающих при адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_6$  на НМ и влияние  $\text{O}_2$  на их появление, изученные в данной работе, подтверждают известные в литературе данные<sup>18, 19, 22, 23</sup>. Константа СТС, равная 2,3 э, соответствует образованию бифенильного радикала. Это подтверждается наличием 11 компонент СТС при адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_6$ , т. е. неспаренный электрон взаимодействует с 10 эквивалентными протонами. Вы-

сказанное в<sup>18</sup> предположение об образовании «сэндвича» 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 «сэндвича». 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-

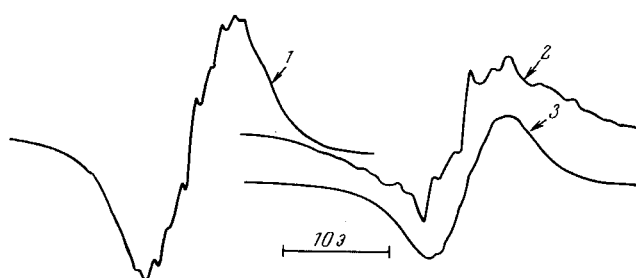


Рис. 9. Спектры ЭПР дейтерированных бензолов, адсорбированных на Н-мордените, прогретом на воздухе при 450°: 1 — сразу после адсорбции  $C_6H_5D$ , 2 — через сутки после адсорбции  $C_6H_5D$ , 3 — сразу после адсорбции  $1,4-C_6H_4D_2$  (усиление одинаковое)<sup>29</sup>

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 D<sup>30</sup>.

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

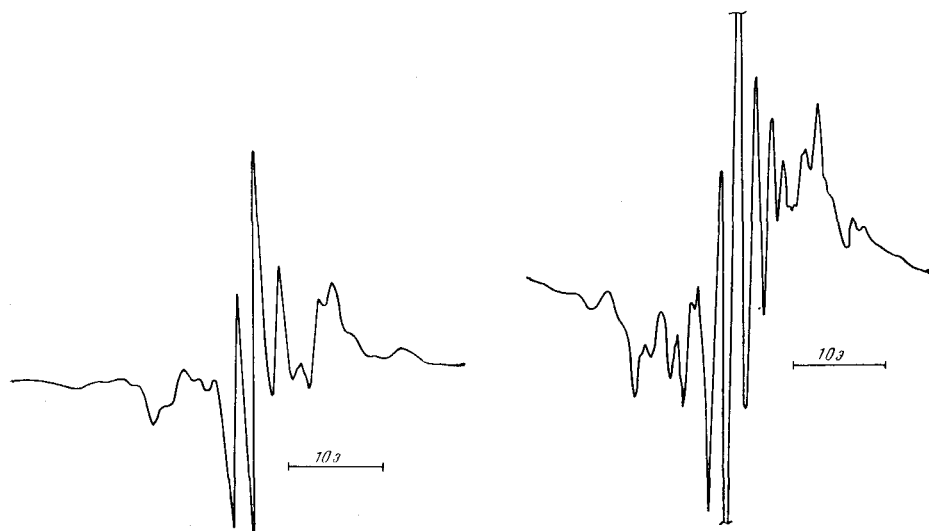


Рис. 10. Спектры катион-радикалов нафталина (а) и антрацена (б), адсорбированных на Н-мордените<sup>29</sup>

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 воздухе<sup>29</sup>. 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  $150^\circ$  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 наиболее прочно и, следовательно, молекулы антрацена должны вытеснять 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.

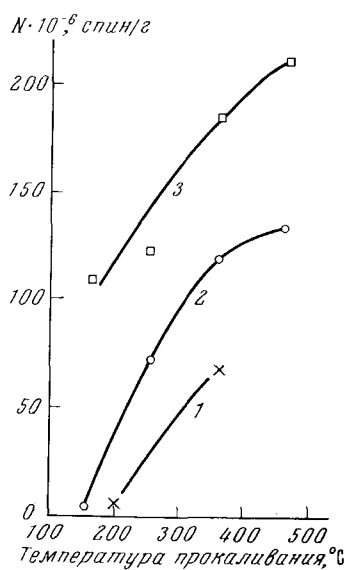
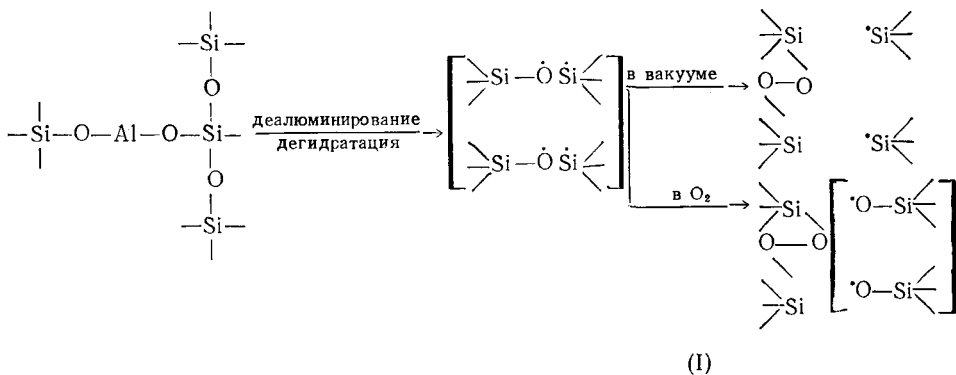


Рис. 11. Зависимость концентрации ( $N$ ) катион-радикалов бензола (1), нафталина (2) и антрацена (3) от температуры прокаливания Н-морденита<sup>29</sup>

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 электрона<sup>23</sup>. Выше мы уже отмечали, что такая схема по существу ничем не отличается от схемы адсорбционного комплекса, предложенной в<sup>1</sup> 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 предполагать<sup>29</sup>, 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:



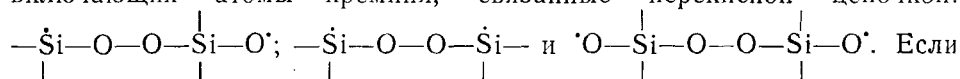
Возникающие в процессе дегидратации пары радикалов  $\text{>Si}-O\cdot$  и  $\cdot\text{Si}<$  не могут образовать связи  $Si-O-Si$ . Дело в том, что в мордените существует четыре различных места локализации атомов  $Si(Al)$ <sup>31</sup>, для которых, как показывает расчет, расстояние между ближайшими атомами Si изменяется в пределах 4,36—5,77 Å. Средняя длина связи Si—O для тех же узлов решетки колеблется в пределах 1,59—1,63 Å<sup>31</sup>. Следовательно, расстояние Si—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  $\text{>Si}^\cdot$  мало реакционноспособны по отношению к адсорбции углеводов, так как в этих центрах неспаренный электрон делокализован по связям Si—O. Адсорбция  $\text{O}_2$ , приводя к возникновению радикалов Si—O $^\cdot$ , 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  $\text{O}_2$  дает структуру (I), активную в образовании катион-радикалов бензола. Разумеется, помимо этих центров в мордените имеются и обычные акцепторные центры, включающие ионы  $\text{Al}^{3+}$ , 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 авторов<sup>32</sup>, получивших и исследовавших активные силикагели. Им удалось путем метоксилирования аэросила с последующим пиролизом и термической обработкой получить силикагель, адсорбирующий значительные количества  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ . На основании адсорбционных и ИК-спектроскопических исследований авторы<sup>32</sup> постулируют наличие на поверхности адсорбента небольшого числа необычных центров, включающих атомы кремния, связанные перекисной цепочкой:



Для  $\text{SiO}_2$  условием получения подобных центров является предварительное метоксилирование с последующим пиролизом и достаточно жесткой термической обработкой, то не исключено, что для морденита с его необычной кристаллической структурой подобные центры могут возникать в значительно более мягких условиях.

#### 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 каталитических превращений углеводов<sup>33</sup>.

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