

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 3

МАРТ — 1981 г.

ТОМ I

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.128

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЭПР И ОПТИЧЕСКОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
В ЦЕОЛИТАХ И ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
С АДСОРБИРОВАННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ**

В. Д. Атанасова, В. А. Швец, В. Б. Казанский

Рассмотрены результаты исследования цеолитов, содержащих ионы переходных металлов методами ЭПР и оптической спектроскопии. Обобщены полученные с использованием этих методов данные о местах локализации ионов переходных элементов, введенных катионным обменом в цеолиты различных типов. Показано, что рассматриваемые методы успешно применяются для получения информации о доступности введенных ионов для адсорбируемых молекул и об электронной структуре комплексов, образующихся при взаимодействии адсорбированных молекул с ионами переходных металлов. Рассмотрены свойства таких комплексов.

Библиография — 122 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	385
II. Ионы металлов первого переходного периода	386
III. Ионы металлов второго и третьего переходных периодов	399
IV. Заключение	402

I. ВВЕДЕНИЕ

Катионообменные формы цеолитов находят все более широкое применение в качестве катализаторов, адсорбентов и т. п. Быстро увеличивается и число работ, посвященных их исследованию. Особое место занимают работы, в которых для определения состояния катионов в цеолитах используются методы ЭПР- и УФ-спектроскопии; наиболее широко эти методы применяются в случае цеолитов, содержащих ионы переходных металлов. Полученная с их помощью информация может быть очень подробной и позволяет судить не только о валентном и координационном состояниях и местах локализации ионов, но и о природе комплексов, образующихся при их взаимодействии с различными адсорбированными молекулами.

Обсуждению возможностей спектральных методов исследования применительно к цеолитам, содержащим ионы переходных металлов, и

полученных с их помощью результатов посвящен обзор¹. Со времени его выхода в свет опубликовано большое количество новых работ. Полученные в них данные позволяют в большинстве случаев устранить неоднозначность некоторых сделанных ранее выводов. Поэтому назрела настоятельная необходимость нового обзора в этой области.

Настоящий обзор включает все известные нам работы, появившиеся после публикации¹. В большинстве рассматриваемых работ объектами исследования служили ионы металлов первого переходного периода (Ti — Cu). Рассмотрены также появившиеся в последнее время немногочисленные данные по ионам металлов второго и третьего переходных периодов. Мы старались не касаться работ, включенных в¹, хотя в некоторых случаях в целях удобства рассмотрения материала сделано исключение. Обсуждение проведено в порядке возрастания атомного номера переходного элемента, входящего в состав цеолита, а обозначения мест локализации соответствуют использованным Бреком в².

II. ИОНЫ МЕТАЛЛОВ ПЕРВОГО ПЕРЕХОДНОГО ПЕРИОДА

1. Титан

Электронная конфигурация основного состояния атома (*A*) $(3d)^2(4s)^2$, где (*A*) — завершенная электронная структура атома аргона. В работе³ получены титансодержащие цеолиты типа Y и проведено изучение их методом ЭПР. Обмен был проведен из водного раствора $TiCl_3$; авторы³ предполагают, что после обмена ионы Ti^{3+} находятся в больших полостях цеолита.

Адсорбция кислорода и двуокиси серы на дегидратированные при 500° С образцы приводит к появлению в ЭПР-спектрах сигналов с параметрами $g_{\parallel}=2,0196$; $g_{\perp}=2,0089$; $g_{\perp}=2,0031$ и $g_{\parallel}=2,001$; $g_{\perp}=2,003$; $g_{\perp}=2,004$, приписанных анион-радикалам O_2^- и SO_2^- соответственно. При адсорбции молекул N_2O с последующим нагревом до 200° С в спектре ЭПР наблюдался сигнал с параметрами $g_{\parallel}=2,017$ и $g_{\perp}=2,001$, который был предположительно отнесен к анион-радикалам O^- . Центрами адсорбции являются, судя по их доступности для молекул O_2 , SO_2 и N_2O , ионы Ti^{3+} , локализованные в местах S_{II} , S_{III} или, возможно, в S_{III} .

2. Ванадий

Электронная структура основного состояния атома (*A*) $(3d)^3(4s)^2$. В цеолиты ванадий вводился только в виде иона ванадила VO^{2+} . В работе⁴ методом ЭПР в интервале 77—300 К проведено детальное исследование локализации и подвижности ионов ванадила в цеолитах типов X и Y в зависимости от степени дегидратации.

В полностью гидратированных цеолитах Y при 20° С наблюдали спектр ЭПР с параметрами $g_{\parallel}=1,944$, $g_{\perp}=1,978$ и $A_{\parallel}=175 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp}=70 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (I), а при 77 К — спектр с параметрами $g_{\parallel}=1,938$, $g_{\perp}=1,986$, $A_{\parallel}=178 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp}=70 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (II). При дегидратации до 350° С и последующей гидратации установлено обратимое изменение спектров. В этом случае в дегидратированных образцах появлялся сигнал ЭПР с параметрами $g_{\parallel}=1,917$, $g_{\perp}=1,989$, $A_{\parallel}=190 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp}=-79 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (III), интенсивность которого увеличивалась с повышением температуры дегидратации. Дегидратация при температурах выше 350° С приводила к необратимому уменьшению интенсивности сигналов ЭПР, связанному с изменением структуры цеолита.

В полностью гидратированных цеолитах X в ЭПР-спектрах, измеренных как при —196° С, так и при 20° С, наблюдался сигнал с параметра-

ми $g_{\parallel}=1,943$, $g_{\perp}=1,983$, $A_{\parallel}=170 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp}=60 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (IV), а после дегидратации при 350°C — сигнал с параметрами $g_{\perp}=1,989$, $g_{\parallel}=1,918$, $A_{\parallel}=178 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$, $A_{\perp}=66 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ (V).

Спектры (I) и (IV) аналогичны спектрам ионов ванадила в водных растворах и приписаны авторами⁴ ионам VO^{2+} , расположенным в больших полостях цеолитов. Спектры (III) и (V) обусловлены, по мнению авторов, ионами VO^{2+} , локализованными также в больших полостях, но координированными OH^- или ионами кислорода решетки цеолита. Все эти комплексы имеют окружение сжатого октаэдра с симметрией C_{4h} .

Изучению ванадилсодержащих цеолитов типа Y посвящена также работа⁵, в которой при исследовании дегидратации до 350°C показано, что такая обработка приводит к стабилизации ионов VO^{2+} в основном в местах S_{III} и частично в S_{II} . При степени обмена выше 20% обнаружено взаимодействие между соседними ионами ванадила.

3. Хром

Электронная конфигурация основного состояния атома (A) ($3d$)⁵ ($4s$)¹. Наиболее распространенными состояниями окисления для ионов хрома при обычных условиях в растворах являются Cr^{3+} и Cr^{6+} . Поскольку введение в цеолиты комплексов с зарядом больше трех затруднено, то во всех работах, за исключением⁶⁻⁸, изучались цеолиты, полученные методом обмена из соединений трехвалентного хрома.

Не повторяя данных относительно мест локализации и свойств ионов Cr^{3+} в цеолитах, приведенных в обзоре¹, сразу перейдем к рассмотрению новых работ. В работах^{9, 10} методом ЭПР изучались образцы цеолитов CrNaA (8% обмена), CrNaX (9,3% обмена) и CrNaY (13,6% обмена). Найдено, что после обмена комплексные ионы $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ находятся в цеолитах A и X в местах S_{IA} и S_{II} в больших полостях в цеолитах типа Y. Следует напомнить, что в цеолитах типа A через S_{IA} обозначаются места стабилизации катионов в шестиугольных окнах из ионов кислорода, образующих вход в кубооктаэдры². В то же время в цеолитах типа X и Y такие места обозначаются через S_{II} или S_{III} , в зависимости от того, с какой стороны плоскости окна стабилизирован катион. При обработке цеолитов в потоке сухого воздуха при 350°C наблюдалось окисление ионов Cr^{3+} до состояния Cr^{6+} и Cr^{5+} , хотя доля пятивалентных катионов была мала. Измерения показали, что окисляется от 80% (A) до 30% (X) от исходного количества ионов Cr^{3+} . Параметры спектров ЭПР иона Cr^{5+} в окисленных хромсодержащих цеолитах A, X и Y свидетельствуют об образовании хромильных ионов CrO^{3+} в октаэдрическом окружении. В перпендикулярной компоненте спектров ЭПР наблюдалась сверхтонкая структура, возникающая, по мнению авторов,^{9, 10} от атомов алюминия каркаса цеолита. Однако в предложенной авторами модели четыре экваториальных лиганда являются решеточными ионами кислорода, что трудно связать с предполагаемой локализацией катионов в местах S_{II} (S_{IA}), в которых реализуется симметрия C_{3v} (D_{3h}). Необходимо также иметь в виду, что окисление ионов хрома до Cr^{5+} и Cr^{6+} несомненно связано с разрушением кристаллической решетки цеолита¹.

В работах^{11, 42} также исследованы цеолиты CrNaY с различным содержанием хрома. Исследование методом оптической спектроскопии показало, что ионы хрома при дегидратации локализуются сначала в местах S_{II} (200°C), затем в S_{I} ($S_{\text{II'}}$) (400°C) и, наконец, частично в местах S_{I} (500 — 600°C). На локализацию в местах S_{I} указывает появ-

ление полос поглощения при 14300 и 18800 см⁻¹. Такое смещение полос поглощения в красную область спектра по сравнению с полосами поглощения гексааквакомплексов (16400 и 23600 см⁻¹) авторы объяснили тем, что решеточный кислород является более слабым лигандом, чем молекулы воды. Эти данные подтверждены также рентгеноструктурным анализом.

Термовакуумная обработка при 450° С приводила к исчезновению сигнала ЭПР от гексааквакомплексов ионов Cr³⁺^{11, 12}, что характерно для перехода от октаэдрической координации ионов хрома к тетраэдрической, сжатой по тригональной оси¹. Эти данные подтверждены измерениями магнитной восприимчивости образцов в зависимости от температуры. Авторы отметили, что обработка образцов в потоке сухого воздуха при 450° С приводит к разрушению цеолитов в результате окисления ионов Cr³⁺ до Cr⁵⁺ и Cr⁶⁺. К разрушению приводит также дегидратация хромсодержащих цеолитов со степенью обмена больше 40%. Вывод о разрушении кристаллической структуры хромсодержащих цеолитов при их окислении был сделан ранее в¹³.

Таким образом, выводы авторов работ, вышедших после опубликования обзора¹, в основном совпадают с более ранними результатами. Новым является обнаружение ионов Cr³⁺ в положении S₁ в образцах, дегидратированных при 500—600° С^{9, 10}.

Рассмотрим теперь работы по адсорбции некоторых молекул на хромсодержащих цеолитах. В работе¹⁴ изучалась адсорбция нафтиалина, антрацена и перилена на обработанных в потоке воздуха при 150—400° С образцах CrNaY, причем наблюдалось образование катион-радикалов. По мнению авторов, это указывает на то, что часть ионов Cr⁶⁺, взаимодействующая с адсорбированными молекулами, находится в больших полостях цеолита. Однако, как отмечалось выше, хромсодержащие цеолиты при таких обработках разрушаются и едва ли стоит говорить о больших полостях, что авторами¹⁴ совершенно упущено из виду.

Адсорбция молекул окиси и двуокиси азота на хромсодержащих цеолитах типа Y и модерните исследовалась в¹⁵. Адсорбция NO и NO₂ на окисленных при 500° С цеолитах приводит к возникновению сигналов ЭПР только от непрочно связанных с поверхностью молекул, имеющих хорошо известные характерные спектры ЭПР. Если же проводить адсорбцию этих молекул на цеолитах, восстановленных в водороде после их окисления, то возникает полностью аналогичный для обеих молекул и обоих типов цеолитов сигнал ЭПР с $g_{\perp} = 2,000$ и $g_{\parallel} = 1,917$, приписанный авторами комплексам с электронной структурой $d^5(\text{Cr}^+ \text{NO}^+$ и $\text{Cr}^+ \text{NO}_2^+$ для молекул NO и NO₂ соответственно). Эти комплексы образуются в результате взаимодействия адсорбированных молекул с ионами Cr²⁺, возникшими при восстановлении образцов. В связи с этой работой, так же как и в предыдущем случае, хотелось бы отметить, что даже при исследовании восстановленных образцов в¹⁵ сначала проводилось их окисление, что, как отмечалось выше, приводит к разрушению кристаллической структуры цеолитов и образованию аморфного алюмосиликата. Этим, по-видимому, и объясняется то, что как в случае фожазита, так и в мордените были получены одинаковые комплексы.

Исследованию цеолитов, содержащих ионы Cr²⁺, введенные непосредственно из растворов их соединений, посвящены работы^{6—8}. Авторы работы⁶ исследовали адсорбцию кислорода на цеолите Cr(II)NaA, дегидратированном при 300° С, и пришли к выводу, что ионы Cr²⁺, стабилизированные предположительно в местах S_{1A}, образуют при комнатной температуре непрочные комплексы с кислородом, для оптических спект-

ров которых характерны полосы поглощения при 4000, 10000, 14200, 18000, 20600 и 26200 см⁻¹. Дальнейшие исследования⁷ показали, что тригонально координированные ионы Cr²⁺ образуют при комнатной температуре также непрочные комплексы и с молекулами N₂O, CO₂ и C₂H₄. Ионы Cr²⁺ при этом принимают искаженную тетраэдрическую координацию. При 150° С адсорбция O₂ и N₂O приводит к их диссоциации и окислению ионов Cr²⁺ до Cr⁴⁺, которые имеют близкую к тетраэдрической координации, образованную тремя кислородами каркаса цеолита и одним не принадлежащим ему кислородом. Этот кислород реагирует с CO при 300° С, в результате чего восстанавливаются исходные валентное и координационное состояния ионов хрома.

В работе⁸ детально исследованы Cr²⁺-содержащие цеолиты типа Y, полученные обменом из раствора соли CrCl₂·4H₂O. Результаты показали, что дегидратация цеолитов при температурах до 500° С не приводит к их разрушению вплоть до степени обмена 70%. Приведенные ниже результаты получены на образцах со степенью обмена 14%. В оптическом спектре высушенного в вакууме при комнатной температуре цеолита имеется полоса поглощения при 13500 см⁻¹, характерная для октаэдрически координированных комплексов ионов Cr²⁺. Дегидратация при 500° С приводит к расщеплению этой полосы на две (12200 и 16200 см⁻¹) вследствие изменения симметрии координационной сферы и образования координационно ненасыщенных ионов Cr²⁺. При дегидратации происходит также замещение водных лигандов на кислород каркаса цеолита, на что указывает смещение максимума полосы поглощения с переносом заряда от 38000 до 30000 см⁻¹. Адсорбция воды и аммиака вновь приводит к достраиванию координационной сферы иона Cr²⁺ до октаэдрической. Обнаружено также образование при комнатной температуре непрочных комплексов с этиленом. Исходя из доступности ионов Cr²⁺ в дегидратированных цеолитах для различных адсорбированных молекул сделан вывод, что они, по-видимому, стабилизируются в местах S_{II} или S_{III}.

Показано также⁸, что окислительно-восстановительные свойства ионов Cr²⁺ в дегидратированных цеолитах отличаются от их свойств в растворах и на поверхности SiO₂. Координационно ненасыщенные ионы Cr²⁺ в дегидратированных цеолитах более стабильны в атмосфере кислорода и не изменяют своего валентного состояния после его адсорбции при комнатной температуре. Адсорбция кислорода приводит только к образованию непрочных комплексов молекул O₂ с ионами Cr²⁺, характеризующихся максимумами в оптическом спектре при 12 000, 16 600, 18 300, 212 000, 2800 и 31 000 см⁻¹.

4. Марганец

Электронная структура основного состояния атома (A) (3d)⁵(4s)². В цеолиты ионным обменом вводили только ионы двухвалентного марганца. Поскольку интенсивности d-d-полос поглощения ионов Mn²⁺ малы, оптические методы применительно к ним распространения не получили. В то же время марганецсодержащие цеолиты интенсивно изучались методом ЭПР, так как сигналы от ионов Mn²⁺ наблюдаются в широком интервале температур и концентраций.

Работы, выполненные методом ЭПР до 1972 г., подробно рассмотрены в обзоре¹. В этих работах с полной достоверностью установлено существование в цеолитах ионов Mn²⁺ в различных координационных состояниях, однако имелись некоторые различия в трактовке экспериментальных данных.

В последующий период исследования марганецсодержащих цеолитов были продолжены в работах Тихомировой и др.¹⁶⁻²⁰ и Таранухи и др.²¹⁻²⁴. В этих работах изучены цеолиты, содержащие наряду с ионами марганца катионы Li, K, Cs, Mg, Ca, Co, Sr, Ba, La, Y. Ионы Mn²⁺, вводимые в количестве 0,05—2 иона на элементарную ячейку, были использованы в качестве парамагнитного зонда.

В работах Тихомировой с сотр.¹⁶⁻²⁰ исследовались марганецсодержащие цеолиты типов Y и A. Измерения спектров ЭПР проводились в Q-диапазоне (35 ГГц). О местах локализации ионов Mn²⁺ судили по изменению g-факторов и по величине расщепления между центральными компонентами сверхтонкой структуры, а также по ширине первой и шестой компонент, что позволило провести четкое разделение различных спектров. Измерение ЭПР-спектров марганецсодержащих содалита и эрионита (нет гексагональных призм), проведенное авторами, позволило впервые получить некоторые спектры в чистом виде, что значительно повысило надежность их отнесения.

На основании анализа спектров образцов, подвергавшихся последовательной дегидратации, авторы пришли к выводу, что при этом в цеолите типа Y наблюдается миграция ионов в направлении: большая полость $\rightarrow S_{II}(S_{II'}) (O_h) \rightarrow S_{II}(S_{II'}) (T_d) \rightarrow S_1 \rightarrow S_I$ и в обратном направлении — при гидратации²⁰. К миграции ионов Mn²⁺ по каркасу приводит также адсорбция аммиака, пиридина и некоторых других молекул.

Авторы обнаружили также, что изменение ЭПР-спектров при дегидратации и адсорбции различных молекул сильно зависит от второго катиона, введенного в цеолит. Так, например, изучение CaY- и CdY-цеолитов показало, что при дегидратации эти катионы, занимая места S_I, препятствуют проникновению в них ионов марганца. В цеолите MgY значительная доля ионов Mn²⁺ проникает в места S_I, а в ZnY — все места S_I заняты ионами марганца. Эти данные авторы²⁰ объяснили тем, что ионы Ca²⁺ и Cd²⁺ имеют меньшую теплоту дегидратации, чем ионы марганца, а ионы Mg²⁺ и Zn²⁺ — большую, чем Mn²⁺. Поскольку для проникновения ионов в места S_I необходимо, чтобы они полностью потеряли координационную воду, то места S_I в первую очередь будут занимать ионы с меньшей теплотой гидратации, что и наблюдалось на опыте.

В работах²¹⁻²⁴, выполненных с применением методов ЭПР, оптической и люминесцентной спектроскопии, также сделаны выводы о существовании в цеолитах типа Y ионов Mn²⁺ в координации октаэдра, искаженного октаэдра, тетраэдра и более низкой симметрии.

5. Железо

Электронная структура основного состояния атома (A) (3d)⁶(4s)². В литературе имеется сравнительно мало работ, посвященных исследованию железосодержащих цеолитов методом ЭПР. Исследования же их с помощью метода оптической спектроскопии нам вообще неизвестны. Первой в этом направлении является работа²⁵, выполненная методами ЭПР и измерения магнитной восприимчивости. Было обнаружено, что при дегидратации аммониевой формы цеолита типа Y (10⁻² ат. % Fe) в них возникают ферромагнитные образования ($g_{\text{эфф}} = 2,4 \pm 0,1$, $\Delta H = 1600$ Э). Авторы²⁵ предположили, что ферромагнитные частицы имеют размер менее 20 Å и состав Al_{3-x}Fe_xO₄ ($x \leq 3$).

Исследование примесного железа в цеолитах посвящены также работы^{26, 27}, выполненные методами ЭПР и люминесценции. Были изучены Na и NH₄-формы цеолита Y и морденита (0,1 масс. % Fe). В исходных

цеолитах имеются изолированные ионы Fe^{3+} в тетраэдрической координации, на что указывают спектры ЭПР ($g_{\text{эфф}}=4,3$) и люминесценции. При дегидратации цеолитов до 600°C сигнал ЭПР постепенно уменьшается. В спектрах ЭПР дегидратированных аммониевых форм обоих цеолитов возникал широкий сигнал с $g_{\text{эфф}} \approx 2,3$, приписанный авторами образованию ферромагнитных частиц. В случае Na-форм слабый сигнал от ферромагнитных частиц наблюдался только в цеолите типа Y при температуре дегидратации выше 500°C . Авторы^{26, 27} объяснили такое поведение тем, что в цеолите типа Y имеет место дефицит ионов Na^+ ($\text{Na}^+ : \text{Al}^{3+} = 0,97$).

В работе²⁸ методом ЭПР изучались цеолиты FeNaY , содержащие ионы Fe^{3+} , обмененные из раствора FeCl_3 (степень обмена 27%). Спектр ЭПР сразу после обмена практически не отличался от исходного цеолита NaY и состоял из одной широкой линии. Дегидратация приводила к появлению сигнала $g \approx 4,31$, интенсивность которого увеличивалась с повышением температуры дегидратации. Этот сигнал авторы приписали ионам Fe^{3+} в координации, «существенно отличающейся от октаэдрической»²⁸. С помощью метода молекулярного щупа был сделан вывод о локализации ионов Fe^{3+} в местах $S_{\text{I}}(S_{\text{II}})$.

В работе²⁹ исследованы образцы железосодержащего цеолита типа Y, полученного обменом из раствора роданида железа. В ЭПР-спектре после обмена наблюдался сигнал от ионов Fe^{3+} в окружении искаженного октаэдра с $g \approx 3,75$. Были исследованы образцы, прокаленные при 550°C в токе He . Такая обработка приводила к уменьшению ширины сигнала в 2 раза без изменения g -фактора, что авторы объяснили изменениями как взаимного расположения, так и ближайшего окружения ионов Fe^{3+} . Прогрев в азотоводородной смеси при 350°C (начальная температура восстановления железа) приводит к появлению сигнала с $g=2,04$ ($T_{\text{изм}}=-196^{\circ}\text{C}$), приписанного ионам Fe^{2+} . Восстановление образца азотоводородной смесью при 550°C приводит к образованию металлического железа и появлению ферромагнетизма. Из сопоставления данных, полученных методами ЭПР и ядерного гамма-резонанса (ЯГР), авторы сделали вывод о том, что в интервале $350-550^{\circ}\text{C}$ в азотоводородной смеси происходит переход Fe^{3+} в Fe^0 через состояние Fe^{2+} . Показано также, что в восстановленных образцах кристаллическая структура железосодержащих цеолитов разрушена.

В работе³⁰ методами ЭПР- и ИК-спектроскопии исследовано взаимодействие адсорбированных молекул NO и NO_2 с ионами двухвалентного железа в цеолитах NaY и мордените. Обнаружено образование двух типов нитрозильных комплексов $\text{Fe}(\text{I})\text{NO}^+$, различающихся значениями эффективного спина ($S=3/2$ и $S=1/2$). Высокоспиновые комплексы образуются при адсорбции окиси азота при давлениях порядка нескольких мм рт. ст. и характеризуются параметрами $g_{\perp}=4,07$ и $g_{\parallel}=2,003$. Если образцы, содержащие высокоспиновые комплексы, вакуумировать в интервале $25-100^{\circ}\text{C}$, то происходит уменьшение интенсивности их сигнала ЭПР и появление нового с $g_1=2,015$, $g_2=2,055$ и $g_3=2,089$, обусловленного низкоспиновыми комплексами. Образование комплексов есть результат взаимодействия молекул NO с ионами Fe^{2+} , при котором происходит перенос неспаренного электрона молекулы на катион. Адсорбция молекул NO_2 приводила к окислению ионов Fe^{2+} в исследованных цеолитах до ионов Fe^{3+} , находящихся в искаженной тетраэдрической координации. В спектрах ЭПР одновременно с сигналом от этих ионов наблюдался характерный триплет с $g=2,005$ и $A=56$ Э, принадлежащий молекулам NO_2 , колеблющимся в полостях цеолитов. Поскольку в³⁰ адсорбция молекул изучалась на восстановленных в во-

дороде образцах, следует обратить внимание на возможность разрушения их кристаллической структуры²⁹.

В цикле работ Кржижановского^{31–36} при изучении Fe-содержащих цеолитов типа Y отмечено, что в кислороде ионы Fe^{2+} легко окисляются до Fe^{3+} . Хотя основное внимание в этих работах уделено образованию радикалов при адсорбции ненасыщенных углеводородов и бензола на церийсодержащих цеолитах, тем не менее показано, что и FeY-цеолиты обладают в отношении образования органических радикалов аналогичными свойствами. На основании кинетических измерений, сделанных методом ЭПР, предложен механизм образования этих радикалов, заключающийся в переносе электрона с кислородсодержащих адсорбированных форм к органическим молекулам. В случае FeY-цеолитов эти формы диамагнитны и предположительно имеют структуру O_x^{2-} , где $x=2$ и (или) 1.

На восстановленных железосодержащих цеолитах FeNaHY было обнаружено образование и парамагнитных форм адсорбированного кислорода — анион-радикалов O_2^{-} и стабильных вплоть до 500° С кислородсодержащих частиц, природа которых до конца не ясна³⁷. Было показано также, что даже небольшое количество примесного железа ($\leq 0,07$ масс. %), имеющегося в цеолитах NaHY и LiY, достаточно для того, чтобы при адсорбции кислорода образовывались также кислородсодержащие радикалы. Донорами электронов при их образовании являются ионы Fe^{2+} .

6. Кобальт

Электронная структура основного состояния атома (A) $(3d)^7(4s)^2$. Если к моменту написания обзора¹ было выполнено лишь несколько работ по кобальтсодержащим цеолитам, то в последующие годы эти системы привлекли более пристальное внимание исследователей. Клир^{38, 39} продолжил начатое ранее¹ изучение CoNaA-цеолитов. Было показано, что в гидратированных цеолитах ионы Co^{2+} находятся в больших полостях в виде гексааквакомплексов $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, имеющих в оптическом спектре полосу поглощения при 19000 см⁻¹. Дегидратация цеолитов вызывает локализацию ионов Co^{2+} в центрах треугольников из ионов кислорода, образующих окна кубооктаэдров (места S_{1A}). Адсорбция молекул циклопропана, олефинов и ацетилена приводит к образованию их комплексов с ионами Co^{2+} , причем они имеют искаженную тетраэдрическую координацию, образованную тремя ионами кислорода каркаса цеолита и адсорбированной молекулой. В то же время адсорбция молекул амиака и воды сопровождается комплексообразованием с последовательным изменением координационной сферы в ряду треугольник→тетраэдр→октаэдр в зависимости от количества адсорбированного вещества.

Изучение CoNaA-цеолитов методом ЭПР выполнено в работах^{40, 41}. В дегидратированных цеолитах при 4,2 К наблюдался сигнал с $g_{\parallel}=2,003$ и $g_{\perp}=5,7$, что хорошо согласуется с локализацией ионов Co^{2+} в тригональной координации (места S_{1A}). В гидратированных цеолитах обнаружен сигнал с $g_{\parallel}\approx 2,2$ и $g_{\perp}\approx 5,1$, относящийся к гексааквакомплексам кобальта, находящимся в больших полостях цеолита. Следует отметить, что полученные методами ЭПР и оптической спектроскопии данные о локализации ионов Co^{2+} в дегидратированных цеолитах типа A хорошо согласуются с рентгеноструктурными исследованиями этих цеолитов⁴², в которых показано, что ионы Co^{2+} локализуются вблизи центров входных окон кубооктаэдров, со смещением из их плоскости к центру полости на 0,16 Å.

Исследователи X- и Y-цеолитов^{43–48} единодушно приходят к выводу, что в гидратированных цеолитах ионы кобальта находятся в больших полостях в виде комплексов $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. При дегидратации СоX-цеолитов ионы Co^{2+} приобретают тетраэдрическую координацию, стабилизируясь в местах S_{II} , $S_{\text{II}'}$ или S_1 ^{43–46}, а в цеолитах СоY наряду с тетраэдрически координированными ионами^{45–47} возможно также образование октаэдрически координированных ионов (места S_1)⁴⁸, недоступных адсорбированным молекулам H_2O и NH_3 при комнатной температуре^{45–46}.

Комплексное исследование методами отражательной УФ-спектроскопии и ЭПР, направленное на сравнение свойств Co^{2+} -содержащих цеолитов типов A, X и Y, проведено в работе⁴⁹. Авторы обнаружили, что в определенных условиях спектры ЭПР ионов Co^{2+} в цеолитах могут наблюдаться при 77 К и выше. Показано, что цеолиты A, X и Y различаются по способности стабилизировать ионы Co^{2+} в зависимости от условий дегидратации, что связывается с различной поляризуемостью решетки цеолитов при различных отношениях Si/Al . Так, например, отмечается, что уже в гидратированных цеолитах существуют различия — в цеолитах A комплексы $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ взаимодействуют с решеткой цеолита, а в X и Y — они относительно свободны. Тетраэдрически координированные ионы Co^{2+} образуются в цеолитах Y при более жестких условиях дегидратации, чем в цеолитах A и X.

Дегидратация цеолита A в умеренных условиях (110° С, 12 ч, в потоке гелия) приводит к стабилизации ионов Co^{2+} в шестичленных окнах (места S_{II}) в тетраэдрических комплексах $\text{Co}(\text{Ox})_3\text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем повышении температуры до 600° С ионы мигрируют в места S_1 , или $S_{\text{II}'}$, образуя комплексы $\text{Co}(\text{Ox})_3\text{OH}^-$ или $\text{Co}(\text{Ox})_3\text{O}^{2-}$, где Ox — кислород каркаса, OH⁻ и O²⁻ — остаточные фрагменты молекулы H_2O . В то же время дегидратация при 600° С цеолитов X и Y приводит к образованию как тетраэдрических комплексов $\text{Co}(\text{Ox})_3\text{O}^{2-}$ в местах S_1' или $S_{\text{II}'}$, так и октаэдрических $\text{Co}(\text{Ox})_6$ в местах S_1 . Следует отметить, что полученные в⁴⁹ результаты по стабилизации ионов Co^{2+} в цеолитах типа A при их дегидратации в жестких условиях в тетраэдрической координации противоречат данным работ^{38–42}, в которых обнаружена стабилизация ионов Co^{2+} в тригональной координации. Возможно, что противоречие вызвано в некоторой мере различием в условиях активации образцов — в⁴⁹ используется дегидратация в потоке гелия, в то время как в большинстве работ образцы дегидратировались в вакууме. Некоторые различия могут быть обусловлены разными скоростями нагрева образцов.

Измерения оптических спектров Со-содержащих цеолитов A, X и Y проведены также в⁵⁰. Авторы нашли, что в CoNaA-цеолите после дегидратации ионы Co^{2+} имеют тригональную координацию, а в CoNaX и CoNaY — как тетраэдрическую, так и октаэдрическую.

Большое внимание различными исследователями уделено изучению адсорбции различных молекул на дегидратированных Со-содержащих цеолитах типов A, X и Y. Выше мы рассмотрели работу³⁹ по изучению адсорбции олефинов и ацетилена на CoNaA-цеолите. Адсорбция предельных и непредельных углеводородов (этилен, пропилен, бутен-1 и пентен-1) изучена методом оптической спектроскопии и в цеолитах CoNaX, обладающих каталитической активностью в реакциях окисления олефинов⁴⁴. Показано, что насыщенные углеводороды не оказывают заметного влияния на оптические спектры, а адсорбция олефинов приводит к искажению симметрии координационной сферы тетраэдрических комплексов Co^{2+} .

Адсорбция различных азотсодержащих молекул исследована также в ряде работ^{45, 51–55}. Адсорбция аммиака приводит к образованию октаэдрических комплексов. При адсорбции метилазоцианида^{51, 52} на цеолитах CoCaY при комнатной температуре образуются пятикоординированные комплексы $\text{Co}(\text{CH}_3\text{NC})_5^{2+}$, а в избытке метилизоцианида — шестикоординированные $\text{Co}(\text{CH}_3\text{NC})_6^{2+}$ с параметрами спектров ЭПР $g_{\parallel}=2,003$, $g_{\perp}=2,172$ и $g_{\parallel}=2,008$, $g_{\perp}=2,087$ соответственно. При адсорбции ионы Co^{2+} мигрируют в большую полость цеолита, где и образуются комплексы.

Лансфорд с сотр.^{53–55} обнаружили, что при взаимодействии кислорода с комплексами ионов Co^{2+} , образующимися в больших полостях цеолита CoNaY при адсорбции аминов, происходит образование анион-радикалов O_2^- в координационной сфере ионов кобальта $[\text{Co}(\text{III})\text{L}_x\text{O}_2^-]^{2+}$, где $\text{L}_x=\text{NH}_3$, CH_3NH_2 , $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$. В случае NH_3 и CH_3NH_2 после выдерживания цеолитов при 20°С в течение 10–15 ч образуются также биядерные комплексы $[\text{L}_x\text{CoO}_2-\text{CoL}_x]^{5+}$. Параметры спектров ЭПР обоих кислородных аддуктов аналогичны соответствующим характеристикам подобных комплексов в растворах.

В последнее время появились работы по изучению методами УФ-спектроскопии и ЭПР мест локализации ионов Co^{2+} в природных цеолитах — монтмориллоните⁵⁶ и клиноптилолите⁵⁷. Результаты исследований показывают, что как и в цеолитах типов X и Y, дегидратация приводит к образованию тетраэдрически координированных ионов Co^{2+} . В клиноптилолите возможно образование и тригонально координированных ионов.

7. Никель

Электронная структура основного состояния атома (A) ($3d$)⁸ ($4s$)². Все известные исследования никель (II)-содержащих цеолитов выполнены исключительно методом оптической спектроскопии. В первых работах^{58–60} изучалось состояние ионов Ni^{2+} в цеолитах типа A (см. обзор¹). Дальнейшее развитие эти исследования получили в работах^{61–63}. Данные^{61, 62} о миграции ионов Ni^{2+} из больших полостей в места S_{1A} при дегидратации цеолитов типа A совпадают с выводами работ^{58–60}.

При исследовании цеолитов типа X и Y показано^{61–63}, что ионы Ni^{2+} , находящиеся после обмена в больших полостях в виде гексааквакомплексов, при дегидратации последовательно мигрируют в места S_{1I} (до 200°С), затем в $S_{1I'}$, S_I' и, наконец, в S_I (500°С), где стабилизируются в координации искаженного октаэдра (полосы поглощения: $\sim 10\,000$, $16\,000$ и $\sim 22\,000 \text{ см}^{-1}$). Эти данные о стабилизации ионов Ni^{2+} при дегидратации в положениях S_{1A} (A-цеолиты) и S_I (X-, Y-цеолиты) хорошо согласуются с полученными методами рентгеноструктурного анализа^{64, 65}.

По спектрам диффузионного отражения в цеолитах типа Y^{66, 67} наряду с изолированными ионами обнаружены также агрегаты ионов Ni^{2+} . Показано, что условия ионного обмена существенно влияют на степень агрегации ионов. В отсутствие гидролиза ионообменной соли в зависимости от концентрации ионов и условий термообработок цеолитов существуют разные типы изолированных ионов Ni^{2+} , различающиеся местами локализации. При частичном гидролизе ионообменных солей ионы никеля входят в цеолит в составе полиядерных гидроксокомплексов, дающих при прокаливании агрегаты этих ионов. Сделан вывод, что мостиковый кислород этих агрегатов Ni—O—Ni не принадлежит цеолитному каркасу. Агрегаты ионов никеля характеризуются более низ-

кочастотной по сравнению с изолированными ионами полосой поглощения с переносом заряда.

Кроме работ, посвященных изучению никельсодержащих цеолитов типа A, X и Y, известна также работа⁶⁸ по исследованию NiL-цеолита, в которой показано, что при повышении температуры дегидратации ионы никеля последовательно принимают два координационных состояния. В первом никель связан с каркасом цеолита и оставшимися молекулами воды, во втором состоянии, наблюдавшемся при дегидратации выше 300° С, ионы Ni²⁺ координационно связаны только с каркасом. По мере увеличения температуры выше 100° С ионы Ni²⁺ становятся все более недоступными для молекул воды и аммиака, адсорбируемых из газовой фазы.

Адсорбция на цеолитах NiA, NiX и NiY, дегидратированных при температурах до 500° С, таких сильнополярных молекул как вода (при комнатной температуре) и пиридин (при 200° С) приводят к обратной миграции ионов Ni²⁺ из мест S_I(S_{IA}) в большие полости^{61, 62}. В случае пиридина при этом образовывались плоские комплексы [Ni(Py)₄]²⁺ (полосы поглощения ~10 000, 16 000, ~20 000 и ~25 000 см⁻¹). При адсорбции NH₃ на цеолитах, дегидратированных до 200° С, наблюдалось образование аммиачных комплексов ионов Ni²⁺. В то же время на цеолитах, дегидратированных при более высоких температурах, комплексообразования не наблюдается⁶³. Это вызвано, по мнению авторов, тем, что ионы Ni²⁺ в местах S_I(S_{IA}) в отличие от ионов Ni²⁺ в местах S_{I'} и S_{II'} недоступны молекулам аммиака.

Адсорбция ацетилена на цеолитах типа Y, содержащих дегидратированные или частично дегидратированные ионы Ni²⁺, вызывала их восстановление до состояния Ni⁰ и Ni⁺⁶⁹. При этом ионы Ni⁺ образовывали комплексы [Ni(C₂H₂)_n]⁺, n=2, 3. Образование комплексов ионов Ni⁺ с молекулами ацетилена и этилена наблюдалось также и при исследовании частично восстановленных цеолитов типа X и Y⁶¹. Привлечение данных рентгеноструктурного анализа и измерений магнитной восприимчивости позволило авторам⁶¹ отнести взаимодействующие с олефинами ионы Ni⁺ к стабилизованным в местах S_{II}(S_{II'}).

Образование ионов Ni⁺ наблюдалось также при восстановлении в H₂ или CO при 200—400° С никельсодержащих цеолитов NaA, NaX, NaY, NH₄A, NH₄X, NH₄Y, CaNaY^{70—73}. Найдено, что концентрация ионов Ni⁺ зависит от типа кристаллической структуры цеолитов. В цеолитах NiCaNaY обнаружено^{71, 72} два типа ионов Ni⁺, различающихся местами стабилизации и характеризующихся спектрами ЭПР с g_⊥=2,09, g_{||¹}=2,48 и g_{||²}=2,80. Адсорбция O₂ приводила к появлению спектра ЭПР от анион-радикалов O₂⁻ (g₁=2,045, g₂=2,008, g₃=2,0015), в то время как в атмосфере NO происходило окисление Ni⁺ до двухвалентного состояния. При взаимодействии ионов Ni⁺ с CO обнаружено^{72, 73} образование комплексов Ni(CO)₂⁺ и Ni(CO)₃⁺.

В^{74—78} изучена адсорбция на никельсодержащих цеолитах молекул NO. Обнаружено, что при их взаимодействии с ионами Ni²⁺ происходит образование комплекса с переносом заряда, причем ионы никеля, находящиеся первоначально в положении S_I, смещаются в положение S_{I'}. Адсорбция NO и NO₂ изучена в работе¹⁵. Так же как и в случае хромсодержащих образцов, рассмотренных выше, обнаружено образование комплексов [Ni⁺NO⁺] и [Ni⁺NO₂⁺], имеющих одинаковые спектры ЭПР (g_⊥=2,169 и g_{||}=2,33).

8. Медь

Электронная структура основного состояния атома (A) $(3d)^9(4s)^2$. Медь чрезвычайно удобна для изучения методом ЭПР и оптической спектроскопии. Поэтому количество работ по исследованию содержащих медь цеолитов, со временем выхода обзора¹ значительно выросло. Это позволило в значительной степени устраниТЬ те противоречия, которые имелись к моменту публикации¹.

Исследованию медьсодержащих цеолитов типа А посвящены работы^{77, 78}. Найдено, что гидратация цеолитов CuNaA и CuLiA приводит к образованию в области шестичленных окон (S_{1A}) тетраэдрических комплексов ионов Cu²⁺ с одной молекулой воды и тремя анионами кислорода решетки цеолита в качестве лигандов. В то же время авторы указывают, что гидратация Ca²⁺- и Mg²⁺-замещенных цеолитов типа А вызывает миграцию ионов Cu²⁺ в большие полости, где они образуют гексааквакомплексы. Исследуя зависимость спектров ЭПР от содержания меди в цеолитах типа А авторы работы⁷⁹ показали, что в образцах, где содержание меди достигает одного иона на семь элементарных ячеек, возникает электронное обменное взаимодействие между ионами меди, что приводит к появлению наряду с сигналами от изолированных ионов характерного сигнала в виде несколько искаженного синглета с шириной ~ 120 Э.

Места локализации ионов Cu²⁺ в цеолитах типа X изучались в работах^{80–84}. Авторы работы⁸⁰ исследовали методом ЭПР образцы CuNaX, содержащие 1,9 ионов Cu²⁺ на элементарную ячейку. Они обнаружили, что при дегидратации ионы меди мигрируют и стабилизируются при 70–200° С в местах S_{III} , $S_{II}(S_{II'})$, S_I , а при 400° С они проникают в места S_I . В работе⁸¹ также обнаружена локализация ионов Cu²⁺ в местах S_I при дегидратации. Однако к этим данным следует относиться с осторожностью, поскольку перед измерениями образцы выдерживали при 200° С в атмосфере бутена, а затем в кислороде при той же температуре. Развивая свои исследования в⁸², авторы обнаружили, что ионы Cu²⁺ начинают жестко связываться с каркасом цеолита уже при температуре дегидратации 80–100° С. Измерения ЭПР при 77 К приводят к наблюдению трех различных сигналов, соответствующих стабилизации ионов меди в различных местах каркаса (S_{III} , S_{II} , $S_{II'}$). При температуре дегидратации 120–200° С большая часть ионов меди локализована в S_{II} , а повышение температуры до 400° С приводит к миграции ионов в место S_I . Однако сами авторы⁸² подчеркивают, что сделанные выводы еще нуждаются в проверке.

В работе⁸³ почти не уделено внимания местам стабилизации ионов Cu²⁺, однако указано, что они в дегидратированном цеолите координированы тремя решеточными кислородами, что позволяет сделать заключение об их локализации в местах $S_{II}(S_{II'})$ или S_I . И, наконец, авторы⁸⁴ также указывают в качестве возможных мест локализации положения S_{II} и $S_{II'}$ в каркасе цеолита X.

Наибольшее внимание исследователи уделяли изучению ионов меди в цеолитах типа Y. Авторы работы⁸⁵ наблюдали при дегидратации CuNaY-цеолита, изменения ЭПР-спектра, подобные описанным в обзоре¹, однако уменьшения интенсивности сигнала при дегидратации при 400° С в их опытах не происходило. Это, по-видимому, объясняется влиянием окислительной обработки (O₂, 400° С), которой образцы подвергали после дегидратации. В работе⁸⁶ наряду с сигналами, описанными в¹, наблюдался также симметричный сигнал с $g \approx 2,17$, интенсивность которого возрастила с увеличением степени обмена. Этот сигнал

приписан образованию кластеров, однако их структура не уточнялась. Образование кластеров наблюдалось также в работе⁸⁷, в которой изучалось состояние ионов меди в цеолитах CuNaY (степень обмена 9—64%), дегидратированных при 200—600° С. Найдено, что значительная часть ионов меди локализуется в местах S_1 , $S_{1'}$, $S_{1''}$, а также, что образованию кластеров способствует не только увеличение степени обмена, но и повышение температуры дегидратации. Данные о локализации ионов меди в гидратированных цеолитах в местах $S_{1''}$ и S_{11} подтверждаются результатами⁸⁸, а в местах S_1 и $S_{1'}$ в дегидратированных при 400—600° С цеолитах — исследованиями⁸⁹, выполненными методом рентгеноструктурного анализа. Стабилизация ионов меди в местах S_1 подтверждена также в работе⁹⁰, авторы которой указывают, что способность ионов меди к восстановлению зависит от их локализации.

Ионы Cu^{2+} , стабилизированные в местах S_1 , $S_{1'}$, $S_{1''}$, способны образовывать при высоких степенях обмена ионные пары различных типов^{91—94}. Авторы работы⁹⁴ обнаружили влияние скорости нагрева цеолита при дегидратации на стабилизацию ионов меди в местах S_1 и $S_{1'}$. Так, при скорости нагрева 1,7 град/мин ионы Cu^{2+} могут локализоваться в гексагональных призмах, тогда как повышение скорости нагрева до 25 град/мин приводит к тому, что ионы меди туда уже не проникают. По-видимому, этим фактом объясняется пока еще существующая некоторая противоречивость выводов различных авторов о возможности стабилизации ионов меди в цеолитах типа Y в местах S_1 .

На возможность образования пар ионов меди при высоких степенях обмена указывают и авторы работ^{95, 96}, выполненных методом оптической спектроскопии. Ими также сделаны выводы о преимущественной стабилизации ионов Cu^{2+} в местах $S_{1''}$ в гидратированных цеолитах; с повышением температуры дегидратации ионы мигрируют в места S_{11} , $S_{1''}$ (100—300° С) и S_1 , $S_{1'}$ (300—600° С).

Исследованию влияния условий обмена, дегидратации и окислительно-восстановительных обработок на состояние ионов меди в цеолитах типа Y посвящен цикл работ^{66, 67, 97—103}, выполненных методами ЭПР-, ИК- и оптической спектроскопии. Сделанные в них выводы о местах стабилизации изолированных ионов меди в основном совпадают с результатами цитированных выше работ. Большой интерес представляет наблюдение авторами образования «сильных» и «слабых» ассоциатов ионов меди, которые различаются величиной спин-обменного взаимодействия. При этом «слабые» ассоциаты, как считают авторы, близки по своим характеристикам к изолированным ионам меди, локализованным в местах $S_{1''}$, S_{11} , тогда как «сильные» резко от них отличаются. Образование последних происходит при термической обработке в окислительных условиях кластеров, возникающих за счет гидролиза ионов меди в положениях цеолита в ходе обмена при pH 8—9. «Сильные» ассоциаты, по мнению авторов, представляют собой мостиковые структуры типа $Me-O-Me$, включающие нерешеточный кислород.

Значительная часть опубликованных работ посвящена исследованию адсорбции аммиака, пиридина и других азотсодержащих молекул. Такое направление исследований вызвано, по-видимому, специфичностью образующихся комплексов, что позволяет легко идентифицировать их ЭПР- и оптические спектры.

В работе¹⁰⁴ методом ЭПР изучена адсорбция на цеолите CuNaY аммиака и пиридина. Обнаружено, что адсорбция указанных молекул приводит к образованию плоских квадратных комплексов $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ и $[Cu(Py)_4]^{2+}$ (параметры спектров ЭПР $g_{\parallel}=2,25$, $g_{\perp}=2,04$, $A_{\parallel}=175$ Э и $g_{\perp}=2,03$, $g_{\parallel}=2,24$ и $A_{\parallel}=185$ Э соответственно). Вакуумирование при

100° С не изменяло вида спектра образца, адсорбированного пиридин, тогда как в спектре цеолита, адсорбированного аммиак, наблюдалась инверсия g -факторов ($g_{\perp}=2,26$, $g_{\parallel}=2,03$). Инверсия происходила за счет удаления молекул аммиака и изменения симметрии координационной сферы до тетраэдра, сжатого вдоль тригональной оси. Обнаружено также, что изменение температуры измерений от комнатной до —196° С в случае образцов, адсорбировавших пиридин, не приводит к изменению их спектров ЭПР. На этом основании авторы¹⁰⁴ предположили, что образование комплекса $[\text{Cu}(\text{Py})_4]^{2+}$ происходит внутри содалитовых ячеек, вследствие чего движения комплекса «заморожены» и параметры спектра перестают зависеть от температуры измерения.

В дальнейшем эти наблюдения получили развитие. В⁸³ показано, что не имеется существенных различий в поведении ионов Cu^{2+} в цеолитах типов Y и X по отношению к адсорбции пиридина и аммиака. В⁸⁶ сделан вывод, что специфическая адсорбция пиридина, в отличие от аммиака, взаимодействующего с ионами меди уже при комнатной температуре, происходит при температуре выше 120° С. Это скорее всего связано с тем, что молекулы пиридина проникают в содалитовые ячейки только при повышенных температурах.

В работе⁹⁸ методом ЭПР изучена адсорбция аммиака на цеолите CuNaY в зависимости от количества адсорбированного аммиака. Обнаружено образование четырех типов комплексов, различающихся количеством молекул аммиака (пять, три и две) и их расположением в координационной сфере.

Данные⁸⁶, полученные методом оптической спектроскопии, показывают, что адсорбция NH_3 на дегидратированные цеолиты приводит к образованию ди- и триаммиакатов (максимум поглощения при $\sim 15\ 200\ \text{cm}^{-1}$) со следами тетрааммиакатов (плечо при $17\ 000\ \text{cm}^{-1}$). Адсорбция пиридина вызывала образование ди- и тетрапиридинатов меди ($15\ 400$ и $17\ 200\ \text{cm}^{-1}$)⁶⁶. В то же время при адсорбции значительных количеств аммиака¹⁰⁵ образуются в основном тетрааммиакаты ($16\ 500\ \text{cm}^{-1}$). Частичная десорбция аммиака ведет к образованию комплексов, которым приписана структура $(\text{O})_3-\text{Cu}-\text{NH}_3$.

Таким образом, если в случае адсорбции пиридина данные о строении комплексов, полученные методом оптической спектроскопии и ЭПР, совпадают, указывая на предпочтительное образование комплексов $[\text{Cu}(\text{Py})_4]^{2+}$, то данные этих методов о комплексах меди с молекулами аммиака несколько не согласуются. Действительно, ЭПР-измерения показывают, что образуются в основном комплексы $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ (например, Лансфорд с сотр.⁹⁴ не наблюдал ЭПР-спектров каких-либо других комплексов кроме $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ уже при адсорбции незначительных количеств аммиака ($N_{\text{NH}_3}/N_{\text{Cu}^{2+}} \ll 1$)), тогда как из оптических спектров следует, что такие комплексы образуются только при насыщении цеолитов аммиаком.

Авторы работы⁹¹ исследовали адсорбцию на цеолите CuNaY молекул аммиака, метиламина и этиламина и обнаружили, что если при адсорбции аммиака образуются комплексы, содержащие четыре молекулы аммиака и имеющие симметрию плоского квадрата D_{4h} , то при адсорбции аминов в координационную сферу иона меди входит всего лишь по одной молекуле адсорбата. Интересно, что авторы наблюдали образование в натриевой форме цеолита двух типов комплексов ионов меди с аминами, тогда как в кальциевой форме образовывался только один тип комплексов. Различие в структуре двух типов комплексов в CuNaY связано, по-видимому, с различными местами стабилизации ионов меди (S_{II} или S_I).

Интересные результаты получены в цикле работ по исследованию адсорбции молекул аммиака, пиридина и этилендиамина из водных растворов на цеолит CuNaY методом оптической спектроскопии^{46, 98, 106}. Обнаружено образование следующих комплексов ионов меди: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{Py})_4]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$. В то же время при адсорбции этилендиамина из газовой фазы⁸⁴ наблюдалось методами ЭПР- и УФ-спектроскопии образование комплексов $[\text{Cu}(\text{en})]^{2+}$ и $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$. Комpleксы $[\text{Cu}(\text{en})_3]^{2+}$ образовывались только после длительного выдерживания образца в этилендиамине.

Значительно меньшее внимание уделено исследованию адсорбции молекул, не содержащих азот. В работе⁸² наряду с адсорбцией аммиака и пиридина изучена также адсорбция бутена, циклопропана и 3,3-диметилбутена. Показано, что все эти молекулы способны взаимодействовать с ионами Cu^{2+} в положении S_{II} , тогда как молекулы NH_3 и пиридина могут взаимодействовать с ионами меди и в местах S_{I} .

Работы^{99, 101} посвящены изучению с помощью методов ЭПР- и ИК-спектроскопии особенностей взаимодействия молекул окиси углерода с катионами меди в зависимости от их состояния в цеолитах. Показано, что изолированные ионы меди не взаимодействуют с CO вплоть до 500° С. Слабые магнитные ассоциаты при низких температурах образуют комплексы с CO, а при температурах выше 300° С — окисляют CO до CO_2 , причем ионы Cu^{2+} восстанавливаются до Cu^+ . Эти процессы протекают, по мнению авторов, с участием нерешеточного кислорода. Сильные ассоциаты ионов меди, включающие мостиковый некаркасный кислород, окисляют CO до CO_2 и карбонатов уже при низких температурах.

Следует отметить, что с помощью метода ЭПР удалось исследовать и комплексообразование адсорбированных молекул с ионами одновалентной меди. С этой целью авторы работы^{85, 107} изучали адсорбцию окиси азота на Cu^+ — Y-цеолитах, полученных восстановлением меди(II)-содержащих цеолитов; наблюдалось образование комплекса $\text{Cu}^+ - \text{NO}$ ($g_{\parallel} = 1,89$, $g_{\perp} = 2,009$). Результаты исследований свойств комплексов меди, а также некоторых других переходных металлов (Co, Cr, Ni, Fe) с азотсодержащими молекулами подробно рассмотрены в^{108, 109}.

III. ИОНЫ МЕТАЛЛОВ ВТОРОГО И ТРЕТЬЕГО ПЕРЕХОДНЫХ ПЕРИОДОВ

Имеется сравнительно небольшое число работ, посвященных исследованию методами ЭПР и оптической спектроскопии цеолитов, содержащих ионы второго и третьего переходных периодов. Причем во всех известных нам работах исследовались только цеолиты с ионами VIII группы периодической системы.

1. Рутений

Электронная структура основного состояния атома (K) ($4d$)⁷ ($5s$)¹. В работе¹¹⁰ методами ЭПР- и оптической спектроскопии изучены рутенийсодержащие цеолиты типа Y. Обнаружено, что на свойства ионов рутения в цеолитах существенное влияние оказывают условия обмена и обработка образцов. Так, в образцах, обмененных при избытке аммиака, наблюдаются сигналы от комплексов ионов Ru^{3+} , различающихся количеством аммиачных лигандов ($g_1^A = 2,57$, $g_2^A = 2,20$, $g_3^A = 1,73$ и $g_1^B = 2,44$, $g_2^B = 2,12$ и $g_3^B = 1,82$), тогда как при обмене при $\text{pH} \approx 7$ наблюдается

только широкая полоса с $g \approx 2,5$. Дегидратация образцов приводит к восстановлению части рутения до металла с образованием ферромагнитных микрокристаллов сплава рутения с примесным железом, имеющимся в цеолитах. На образование этих микрокристаллов указывает появление высокointенсивного сигнала ЭПР в низких полях. Размеры микрокристаллов сильно зависят от условий обмена, увеличиваясь при росте pH. В высокодисперсных кристаллах наблюдалось значительное влияние адсорбции молекул водорода на ферромагнитные свойства кристаллов, что выражалось в значительном уменьшении интенсивности сигналов.

О получении методом обмена рутениевых цеолитов типов A, X, Y сообщалось также в¹¹¹.

2. Родий

Электронная структура основного состояния атома (K) ($4d$)⁸ ($5s$)¹. В работах^{110, 112–114} методом ЭПР изучены родийсодержащие цеолиты типов X и Y (степень обмена 2–80%). В цеолитах типа X, подвергнутых последовательно окислительной (O_2 , 500°С) и восстановительной (H_2 , 150°С) обработкам, наблюдались спектры ЭПР ионов Rh^{2+} в координации искаженного октаэдра¹¹⁰. Адсорбция различных молекул (O_2 , NO , CO , NH_3) при комнатной температуре не вызывала изменений спектров ЭПР, т. е. комплексообразования не наблюдалось. Это, с учетом координации ионов Rh^{2+} , позволило сделать предположение об их локализации в местах S_1 .

В отличие от цеолитов типа X, в которых наблюдалось образование только изолированных ионов Rh^{2+} , в цеолитах типа Y при окислительной обработке возникают парамагнитные центры ($g_{\perp}=2,69$, $g_{\parallel}=2,18$, $A_1=355$ Э, $A_2=110$ Э), состоящие из двух неэквивалентных ионов родия, так называемые ионные пары¹¹². Измерение интегральной интенсивности показало, что в их образовании участвует ~20% от общего количества введенных ионов.

Показано^{112–114}, что пары родия являются центрами адсорбции различных молекул (H_2O , NH_3 , O_2 , CO , NO и др.). Адсорбция молекул воды приводит к образованию в больших полостях парамагнитных ассоциатов, содержащих по меньшей мере четыре ядра родия. Выдерживание образцов в атмосфере аммиака при комнатной температуре или при 100°С также вызывало изменение спектров ЭПР за счет взаимодействия пар родия с аммиаком.

Адсорбция молекул O_2 , CO и NO приводит к образованию, в отличие от сильнополярных молекул, непрочных комплексов, разрушающихся уже при вакуумировании при комнатной температуре. При адсорбции молекул CO наблюдалось¹¹³ образование комплексов, характеризующихся сигналом ЭПР с параметрами $g_{\perp}=2,186$, $g_{\parallel}=1,992$ и $A_{\parallel}(Rh)=18,5$ Э. Использование меченой окиси углерода (¹³ CO) показало, что в каждый комплекс входит только одна молекула CO , причем связь молекулы CO с родием носит ковалентный характер.

Адсорбция NO при 77 К приводит к образованию нитрозильных комплексов, в состав каждого из которых входят две молекулы окиси азота¹¹⁴.

Образование комплексов пероксильного типа наблюдалось при адсорбции кислорода ($g_{\perp}=1,943$, $g_{\parallel}=2,014$). Эти так называемые σ -комpleксы обладали высокой реакционной способностью по отношению к окислению различных молекул, например олефинов и водорода^{110, 112}.

Исследованию методом ЭПР свойств ионов родия в цеолите NaY посвящена также работа¹¹⁵. Показано, что на ранних стадиях термической активации цеолитов в кислороде (~100°С) исходные комплексы трех-

валентного родия $[Rh(NH_3)_5Cl]^{2+}$, введенные в цеолиты ионным обменом, разрушаются с образованием парамагнитных комплексов двухвалентного родия $[Rh(NH_3)_5]^{2+}$, характеризующихся спектрами ЭПР с $g_1=2,09$, $g_2=2,06$ и $g_3=1,97$. При более высоких температурах ($500^\circ C$) образуются ионы Rh^{2+} , непосредственно связанные с каркасом цеолита. Так же, как и в ¹¹², ¹¹³, обнаружено образование комплексов с CO и O₂, однако дается несколько другая интерпретация их структуры. Предполагается, что кислородсодержащие комплексы образуются в результате окисления диамагнитных ионов Rh⁺ и имеют мостиковую структуру Rh²⁺—O—O—Rh²⁺. Однако ввиду малого расстояния между парамагнитными ионами Rh²⁺ в такой структуре и, как следствие, значительного взаимодействия между неспаренными электронами следует ожидать, что спектр ЭПР такой мостиковой структуры будет значительно сложней, чем наблюдавшийся экспериментально спектр, характерный для систем с $S=1/2$. Поэтому предложенная мостиковая структура представляется нам маловероятной.

3. Палладий

Электронная структура основного состояния атома (*K*) (4d)¹⁰. Все известные нам работы по изучению палладийсодержащих цеолитов выполнены на образцах, полученных обменом цеолитов типа Y из растворов тетрааминокомплексов ионов двухвалентного палладия.

В работах ¹¹⁶, ¹¹⁷ исследовано методом ЭПР состояние ионов палладия и его изменение при различных обработках; изучена также адсорбция молекул водорода и окиси углерода. Установлено, что окислительная обработка цеолитов приводит к появлению в ЭПР-спектрах сигнала с параметрами $g=2,233$, $\Delta H=16$ Э, приписанного ионам Pd³⁺ в искаженной октаэдрической или тригональной координациях (места S₁ или S_I, S_{II}). Адсорбция на таком образце водорода при комнатной температуре вызывала восстановление Pd³⁺ до ионов Pd⁺, которым соответствовали сигналы с параметрами $g_\perp=2,10$, $g_\parallel=2,28$ и $g_\perp=2,11$, $g_\parallel=2,41$. Отмечено, что ЭПР-сигналы дают ~8% ионов палладия. Предположение о локализации ионов палладия в местах S₁ подтверждено данными рентгеноструктурного анализа ¹¹⁸, показавшего, что из 12,5 ионов Pd в элементарной ячейке 10,6 локализовано в местах S₁.

Адсорбция на образцы CO приводила к появлению в спектре ЭПР сигнала с параметрами $g_1=2,192$, $g_2=2,061$ и $g_3=2,038$. Адсорбция окиси углерода, обогащенной изотопом ¹³C, показала, что компоненты сигнала для каждого g-фактора при этом расщепляются на три ($A_1=56$ Э, $A_2=56$ Э и $A_3=60$ Э). Это позволило авторам ¹¹⁶, ¹¹⁷ прийти к выводу об образовании комплексов ионов Pd⁺ с двумя молекулами CO.

В работе ¹¹⁹ методом ЭПР изучена адсорбция молекул NO на цеолите PdNaY. Наблюдалось возникновение сигнала с $g=1,95$; этот сигнал возникал как в окисленных, так и в восстановленных образцах. Авторы, опираясь также на данные ИК-измерений, сделали вывод, что образуется комплекс между ионами Pd²⁺ и одной молекулой NO.

В работах ¹²⁰, ¹²¹ цеолиты PdNaY изучены методом оптической спектроскопии. В большинстве случаев спектры оказались сложными и был проведен их анализ с разложением линий поглощения на составляющие. Авторы обнаружили, что в исходных образцах ионы Pd²⁺ находятся в виде комплексов [Pd(NH₃)₄]²⁺ в больших полостях цеолита, а после дегидратации при $500^\circ C$ в токе кислорода ионы Pd²⁺ находятся в координации C_{3v}¹²². В этой же работе проведено изучение адсорбции молекул аммиака, пиридина, воды, окиси азота. На основании оптических данных

авторы сделали вывод, что при адсорбции воды образуются два вида комплексов — тетраэдрические в местах S_{I} , и плоскоквадратные в больших полостях. Адсорбция молекул NO приводила к образованию комплексов, содержащих одну молекулу окиси азота. В дальнейшем¹²¹ при изучении совместной адсорбции CO и NO было показано, что имеется два типа таких комплексов. Один из них (S_{I}) не взаимодействует с CO, тогда как другой (S_{II}) координируется дополнительно молекулой CO с образованием комплекса состава $\text{Pd}(\text{O})_3\text{NOCO}$.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение мы рассмотрим интересную, на наш взгляд, работу Сансьера и Инами¹²², в которой методом ЭПР изучалось восстановление в водороде при 400° С цеолитов Pd^{2+}NaY и $\text{Pd}^{2+}\text{CaNaY}$, содержащих также ионы железа. Авторы обнаружили, что в этом случае происходит восстановление ионов железа, тогда как в цеолитах, не содержащих палладия, такого эффекта не наблюдалось. Авторы полагают, что в процессе восстановления ионов палладия образуется атомарный водород, который затем мигрирует к ионам железа и восстанавливает их (так называемый спилловер-эффект).

Проведенное выше рассмотрение работ, посвященных изучению методами ЭПР и оптической спектроскопии цеолитов, содержащих ионы переходных элементов, позволяет сделать ряд выводов, имеющих общее значение. Видно, что использование этих методов не всегда дает возможность однозначно определить точные места локализации ионов в цеолитах при их дегидратации, однако получается достаточно надежная информация о доступности ионов для адсорбируемых молекул той или иной природы. Дегидратация цеолитов, содержащих ионы переходных элементов, приводит, как правило, к последовательной миграции ионов в места S_{II} , S_{III} , $S_{\text{I}'}$, S_{I} . Однако указанная закономерность сильно зависит от условий дегидратации и природы катиона. Так, например, локализация катионов в местах S_{I} фожазитов четко прослеживается обычно при малых скоростях разогрева образцов.

В связи с этим «центр тяжести» работ в рассматриваемой области сдвинулся от определения мест локализации ионов в цеолитах к исследованию электронной структуры и свойств комплексов, образующихся в полостях цеолитов при взаимодействии адсорбированных молекул с ионами переходных элементов. В этих комплексах ионы переходного элемента часто образуют связь как с адсорбированными молекулами, так и с ионами кислорода каркаса цеолита, и могут изменять координацию, места локализации и даже валентность в зависимости от природы лигандов, концентрации адсорбированных молекул и температуры. Значительное внимание в последнее время уделяется также идентификации и исследованию свойств ионов, находящихся в «необычных» валентных состояниях, стабилизация которых в цеолитах значительно облегчается за счет их взаимодействия с алюмокремнистокислородным каркасом. Методы ЭПР- и оптической спектроскопии благодаря своей высокой чувствительности и информативности позволяют получить ценные данные о таких процессах, во многих случаях даже тогда, когда другие методы оказываются трудноприменимыми.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Д. Михейкин, Г. М. Жидомиров, В. Б. Казанский. Успехи химии, 41, 909 (1972).
2. Д. Брек. Цеолитовые молекулярные сита, «Мир», М., 1976.
3. Y. Ono, K. Suzuki, T. Keii, J. Phys. Chem., 78, 218 (1974).

4. G. Martini, M. F. Ottaviani, G. L. Seravalli, Там же, 79, 1116 (1975).
5. R. Fricke, M. Selenina, K.-H. Schnabel, Z. phys. Chem. (DDR), 257, 959 (1976).
6. R. Kellerman, P. J. Hutta, K. Klier, J. Am. Chem. Soc., 96, 5946 (1974).
7. R. Kellerman, K. Klier, ACS Symposium Series 40, Washington D. C., 1977, p. 120.
8. В. Д. Атанасова, В. А. Швец, В. Б. Казанский, Кинетика и катализ, 18, 1033 (1977).
9. J. F. Hemidy, F. Delavennat, D. Cornet, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 70, 1716 (1973).
10. J. F. Hemidy, D. Cornet, Там же, 71, 739 (1974).
11. F. Vogt, H. Bremer, A. M. Rubinstein, M. J. Dashevskii, A. A. Slinkin, A. L. Klatzko, Z. anorg. allgem. Chem., 428, 155 (1976).
12. A. M. Rubinstein, A. A. Slinkin, M. I. Loktev, E. A. Fedorovskaja, H. Bremer, F. Vogt, Там же, 423, 164 (1976).
13. Ю. С. Ходаков, И. Д. Михейкин, В. С. Нахшунов, В. А. Швец, В. Б. Казанский, Х. М. Миначев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 523.
14. J.-M. Goupil, J. F. Hemidy, D. Cornet, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 73, 431 (1976).
15. C. Naccache, Y. Ben Taarit, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 69, 1475 (1973).
16. N. N. Tikhomirova, I. V. Nikolaeva, V. V. Demkin, E. N. Rosolovskaja, K. V. Topchieva, J. Catal., 29, 105 (1973).
17. N. N. Tikhomirova, I. V. Nikolaeva, V. V. Demkin, E. N. Rosolovskaja, K. V. Topchieva, Там же, 29, 500 (1973).
18. N. N. Tikhomirova, I. V. Nikolaeva, E. N. Rosolovskaja, V. V. Demkin, K. V. Topchieva, Там же, 40, 61 (1975).
19. N. N. Tikhomirova, I. V. Nikolaeva, Там же, 40, 135 (1975).
20. Н. Н. Тихомирова, И. В. Николаева, Е. Н. Россоловская, К. В. Топчиева, I Всесоюзн. конф. по применению цеолитов в катализе, ч. II, Новосибирск, 1976, стр. 151.
21. О. М. Тарануха, П. Н. Галич, Я. С. Лебедев, ДАН УССР, 5, 610 (1970).
22. Ф. М. Бобонич, М. А. Пиантковская, А. М. Еременко, О. М. Тарануха, И. Е. Неймарк, П. Н. Галич, ДАН СССР, 205, 1374 (1972).
23. О. М. Тарануха, П. Н. Галич, Я. С. Лебедев, Теор. и эксперим. химия, 10, 697 (1974).
24. М. А. Пиантковская, О. М. Тарануха, П. Н. Галич, А. М. Еременко, Первая Всесоюзная конференция по применению цеолитов в катализе, ч. II, Новосибирск, 1976, с. 140.
25. L. S. Singer, D. N. Stamires, J. Chem. Phys., 42, 3299 (1965).
26. B. D. McNicol, G. T. Pott, Chem. Commun., 1970, 438.
27. B. D. McNicol, G. T. Pott, J. Catal., 25, 223 (1972).
28. В. К. Нестеров, И. Д. Михейкин, Ю. С. Ходаков, В. Б. Казанский, Х. М. Миначев, Кинетика и катализ, 14, 1348 (1972).
29. В. К. Яцимирский, М. А. Пиантковская, Л. С. Кузьменко, М. А. Дубовик, И. В. Матяш, В. П. Иванющкий, Т. П. Козлова, Там же, 17, 1303 (1976).
30. J. M. Jermyn, T. J. Johnson, E. F. Vansant, J. H. Lunsford, J. Phys. Chem., 77, 2964 (1973).
31. S. Krzyzanowski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., 24, 165 (1976).
32. S. Krzyzanowski, Там же, 24, 231 (1976).
33. S. Krzyzanowski, Там же, 24, 737 (1976).
34. S. Krzyzanowski, Там же, 24, 743 (1976).
35. S. Krzyzanowski, Chem. Commun., 1974, 1036.
36. S. Krzyzanowski, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 72, 1573 (1976).
37. T. Imia, H. W. Habgood, J. Phys. Chem., 77, 925 (1973).
38. K. Klier, Adv. Chem. Ser., 101, 480 (1971).
39. K. Klier, R. Kellerman, P. J. Hutta, J. Chem. Phys., 61, 4224 (1974).
40. В. А. Сильченко, Н. Н. Пафомов, И. В. Матяш, М. А. Пиантковская, Ю. А. Браташевский, Ж. структ. химии, 16, 913 (1975).
41. В. А. Сильченко, Н. Н. Пафомов, И. В. Матяш, М. А. Пиантковская, Ю. А. Браташевский, ДАН УССР, сер. А, 6, 904 (1971).
42. P. E. Riley, K. Seiff, Chem. Commun., 1972, 1287.
43. B. Wichterlova, P. Jiru, A. Curinova, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), 88, 180 (1974).
44. B. Wichterlova, S. Beran, F. Jiru, React. Kinet. and Catal. Letters, 5, 367 (1976).
45. С. С. Дьяконов, А. В. Киселев, Н. М. Кузьменко, В. И. Лыгин, Ж. физ. химии, 49, 3173 (1975).
46. С. С. Дьяконов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, I Всесоюзн. конф. по применению цеолитов в катализе, ч. II, Новосибирск, 1976, с. 106.
47. S. Yoshida, M. Nakajima, K. Naito, Y. Koshimidzu, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 52, 567 (1974).
48. P. J. Hutta, J. H. Lunsford, J. Chem. Phys., 66, 4716 (1977).
49. M. A. Heilbron, J. C. Vickerman, J. Catal., 33, 434 (1974).

50. H. Hoser, S. Krzyzanowski, F. Trifiro, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 71, 665 (1975).
51. E. F. Vansant, J. H. Lunsford, Chem. Commun., 1972, 830.
52. J. H. Lunsford, E. F. Vansant, J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 69, 1028 (1973).
53. E. F. Vansant, J. H. Lunsford, Adv. Chem. Ser., 121, 441 (1973).
54. R. F. Howe, J. H. Lunsford, J. Phys. Chem., 79, 1836 (1975).
55. R. F. Howe, J. H. Lunsford, J. Am. Chem. Soc., 97, 5156 (1975).
56. Н. Н. Пафомов, Ю. И. Тарасевич, В. А. Сильченко, Е. Г. Сивалов, Теор. и эксперим. химия, 12, 843 (1976).
57. Ю. И. Тарасевич, Е. Г. Сивалов, О. Н. Годованная, ДАН СССР, 233, 174 (1977).
58. R. Polak, V. Cermy, J. Phys. Chem. Sol., 29, 945 (1968).
59. K. Klier, R. Polak, Там же, 29, 591 (1968).
60. K. Klier, R. Polak, Там же, 30, 2231 (1969).
61. E. Garbowiski, Y. Kondratoff, M. Mathieu, B. Inelik, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 69, 1386 (1972).
62. E. Garbowiski, M. Mathieu, Compt. rend. (C), 280, 1125 (1975).
63. Y. Sendoda, Y. Ono, T. Keii, J. Catal., 39, 357 (1975).
64. P. Gallezot, Y. Ben Taarit, B. Imelik, Там же, 26, 481 (1972).
65. P. Gallezot, Y. Ben Taarit, B. Imelik, J. Phys. Chem., 77, 652 (1973).
66. В. Г. Шинкаренко, В. Ф. Ануфриенко, К. Г. Ионе, I Всесоюзн. конф. по применению цеолитов в катализе, ч. II, Новосибирск, 1976, с. 122.
67. В. Ф. Ануфриенко, Н. Г. Максимов, В. Г. Шинкаренко, А. А. Давыдов, Ю. Л. Лохов, Н. Н. Бобров, К. Г. Ионе, сб. Применение цеолитов в катализе, «Наука», Новосибирск, 1977, с. 113.
68. B. Coughlan, W. A. McCann, W. M. Carroll, J. Colloid Interface Sci., 62, 229 (1977).
69. P. Pichat, J. Vedrin, P. Gallezot, B. Imelik, J. Catal., 32, 190 (1974).
70. E. Garbowiski, M. Mathieu, M. Primet, Chem. Phys. Letters, 49, 247 (1977).
71. E. Garbowiski, M. Primet, M. Mathieu, ACS Symposium Series, 40, Washington D. C., 1977, p. 281.
72. E. Garbowiski, J. C. Vedrine, Chem. Phys. Letters, 48, 550 (1977).
73. D. Olivier, M. Richard, N. Che, Там же, 60, 77 (1978).
74. P. H. Kasai, R. J. Bishop, Jr., D. McLeod, J. Phys. Chem., 82, 279 (1978).
75. P. H. Kasai, R. J. Bishop, J. Am. Chem. Soc., 94, 5560 (1972).
76. P. H. Kasai, R. J. Bishop, J. Phys. Chem., 77, 2308 (1973).
77. В. А. Сильченко, Н. Н. Пафомов, И. В. Матяш, М. А. Пиантковская, Н. М. Дубровская, Ж. структ. химии, 16, 911 (1975).
78. В. А. Сильченко, Н. Н. Пафомов, И. В. Матяш, М. А. Пиантковская, Г. С. Шаменко, Доповіді АН УРСР, А, 10, 906 (1970).
79. Н. Н. Тихомирова, И. В. Николаева, Ж. структ. химии, 10, 547 (1969).
80. С. Кэндо, О. Иосиб, К. Томинага, Сёкубай, Shokubai Catalyst, 13, 188 (1971).
81. I. R. Leith, C. Kemball, H. F. Leach, Chem. Commun., 8, 407 (1971).
82. I. R. Leith, H. F. Leach, Proc. Roy. Soc. (London), A, 330, 247 (1972).
83. E. F. Vansant, Rev. trav. chim., 11, 1152 (1973).
84. P. Peigneur, J. H. Lunsford, W. Wilde, R. A. Schoonheydt, J. Phys. Chem., 81, 1179 (1977).
85. C. Naccache, M. Che, Y. Ben Taarit, Chem. Phys. Letters, 13, 109 (1972).
86. J. Turkevich, Y. Ono, Y. Soria, J. Catal., 25, 44 (1972).
87. W. Mörke, F. Vogt, H. Bremer, Z. anorg. allgem. Chem., 422, 273 (1976).
88. J. Soria, J. Marti, F. H. Cano, J. Phys. Chem., 80, 1776 (1976).
89. P. Gallezot, Y. Ben Taarit, B. Imelik, J. Catal., 26, 295 (1972).
90. Y. Jacobs, A. Peter, M. Tielen, J. P. Linart, J. B. Uytterhoven, H. Beyer, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 72, 2793 (1976).
91. E. F. Vansant, J. H. Lunsford, J. Phys. Chem., 76, 2860 (1972).
92. C. C. Chao, J. H. Lunsford, J. Chem. Phys., 57, 2890 (1972).
93. Y. Huang, E. F. Vansant, J. Phys. Chem., 77, 663 (1973).
94. D. K. Flentge, J. H. Lunsford, P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoven, Там же, 79, 354 (1975).
95. Е. Е. Дильмухаметов, А. В. Киселев, А. М. Кузьменко, В. И. Лыгин, М. А. Шубаева, Ж. физ. химии, 46, 240 (1972).
96. А. В. Киселев, А. М. Кузьменко, В. И. Лыгин, Там же, 49, 3043 (1975).
97. Г. К. Боресков, Н. Н. Бобров, Н. Г. Максимов, В. Ф. Ануфриенко, К. Г. Ионе, Н. А. Шестакова, ДАН СССР, 201, 887 (1971).
98. Н. Г. Максимов, В. Ф. Ануфриенко, К. Г. Ионе, Там же, 212, 142 (1973).
99. К. Г. Ионе, Н. Н. Бобров, Г. К. Боресков, Л. К. Востrikova, Там же, 210, 388 (1973).
100. Н. Г. Максимов, В. Ф. Ануфриенко, К. Г. Ионе, Н. А. Шестакова, Ж. структ. химии, 13, 1020 (1972).
101. Н. Н. Бобров, А. А. Давыдов, Н. Г. Максимов, К. Г. Ионе, В. Ф. Ануфриенко, Изв. АН СССР, сер. хим., 4, 748 (1975).

102. В. Г. Шинкаренко, В. Ф. Ануфриенко, Теор. и эксперим. химия, 12, 519 (1976).
103. В. Г. Шинкаренко, В. Ф. Ануфриенко, Г. К. Боресков, ДАН СССР, 223, 410 (1975).
104. C. Naccache, Y. Ben Taarit, Chem. Phys. Letters, 11, 11 (1971).
105. W. Wilde, R. A. Schoonheydt, J. B. Uytterhoeven, ACS Symposium Series 40, Washington D. C., 1977, p. 132.
106. A. В. Киселев, А. М. Кузьменко, В. И. Лыгин, Ж. физ. химии, 47, 164 (1973).
107. C. C. Chao, J. H. Lunsford, J. Phys. Chem., 76, 1546 (1972).
108. J. H. Lunsford, Catal. Rev., 12, 137 (1975).
109. J. H. Lunsford, ACS Symposium Series 40, Washington D. C., 1977, p. 473.
110. В. Д. Атанасова, Канд. дисс., ИОХ АН СССР, М., 1977.
111. B. Conghlan, W. M. Carrolle, W. A. Cann, Chem. and Ind., 12, 527 (1976).
112. В. Д. Атанасова, В. А. Швец, В. Б. Казанский, Кинетика и катализ, 18, 753 (1977).
113. V. D. Atanasova, V. A. Shvets, V. B. Kazansky, Reaction Kinet. and Catal. Letters, 9, 349 (1978).
114. В. Д. Атанасова, В. А. Швец, В. Б. Казанский, Кинетика и катализ, 20, 539 (1979).
115. C. Naccache, Y. Ben Taarit, M. Boudart, ACS Symposium Series 40, Washington D. C., 1977, p. 156.
116. C. Maccache, J. F. Dutel, M. Che, J. Catal., 29, 179 (1973).
117. C. Maccache, M. Primet, M. Mathieu, Adv. Chem. Ser., 121, 266 (1973).
118. P. Gallezot, B. Imelik, Там же, 121, 66 (1973).
119. M. Che, J. F. Dutel, P. Gallezot, M. Primet, J. Phys. Chem., 80, 2371 (1976).
120. E. Garbowksi, M. Mathieu, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 72, 1249 (1975).
121. E. Garbowksi, M. Primet, M. Mathieu, Там же, 75, 329 (1978).
122. K. M. Sancier, S. A. Inami, J. Catal., 11, 135 (1968).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР,
Москва