

УДК 541.128 : 549.67 : 547.313 : 543.422.27

## РАДИКАЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ АДСОРБЦИИ ОЛЕФИНОВ НА ЦЕОЛИТАХ

Слинкин А. А., Кучеров А. В.

Рассмотрено образование и превращения радикальных частиц при взаимодействии олефинов с цеолитами разных типов. Обсуждена природа окислительно-восстановительных центров, механизм термического превращения радикалов и возможная роль радикальных структур в каталитических процессах на цеолитах.

Библиография — 37 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	61
II. Образование радикалов при адсорбции олефинов на цеолитах типа фо- жазита	61
III. Природа радикалов, образующихся при адсорбции олефинов на мордените	68
IV. Превращения радикальных частиц при повышенных температурах на HM и других цеолитах	74
V. Влияние добавок на образование радикальных частиц и их высокотемпе- ратурные превращения на цеолите HM	76
VI. Образование и превращения радикалов на цеолитах типа ZSM	82

### I. ВВЕДЕНИЕ

Каталитические превращения и механизм адсорбции олефинов на цеолитах различных типов давно являются предметом многочисленных работ, и полученные результаты обобщены в ряде монографий [1—3]. В подавляющем большинстве работ каталитические и адсорбционные процессы с участием олефинов обсуждаются с учетом образования в качестве промежуточных частиц карбокатионов или карбанионов на льюисовских или бренстедовских центрах.

Значительно меньше работ посвящено исследованию радикальных частиц, возникающих при взаимодействии олефинов с цеолитами различной структуры, изучению природы центров, инициирующих образование радикалов, механизма термического превращения радикалов и их возможной роли в каталитических процессах. Особый интерес эта проблема приобрела в последние годы в связи с обнаруженными уникальными свойствами высококремнистых цеолитов превращать олефины в ароматические соединения [4, 5]. Цель настоящего обзора — обобщить имеющиеся данные о механизмах образования и превращения радикалов при адсорбции олефинов на цеолитах, а также обсудить природу центров, ответственных за процесс одноэлектронного переноса заряда.

### II. ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛОВ ПРИ АДСОРБЦИИ ОЛЕФИНОВ НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА ФОЖАЗИТА

По-видимому, впервые спектры ЭПР, возникающие при адсорбции олефинов (2-метилбутен-2, 4-метилпентен-2, пентен-2, октен-1) на цеолите, представлены в [6] (рис. 1); адсорбцию проводили из раствора в  $\text{CCl}_4$  на PЗЭ, Са- и Се-формах цеолита Y, предварительно прокаленных при  $500^\circ\text{C}$  в токе сухого воздуха. Те же спектры, но несколько уширенные за счет высокой концентрации радикалов, наблюдались при адсорбции чистых олефинов. Удаление растворенных газов из  $\text{CCl}_4$  (вакуумирование) не меняет спектров ЭПР, т. е. кислород, содержащийся в растворе, не влияет на их характеристики.

Соотношение интенсивностей компонент спектра (1:6:15:20:15:6:1) (рис. 1, б) хорошо согласуется со спектром ЭПР для случая шести эквивалентных протонов с константой сверхтонкой структуры (СТС)  $a_H=13,5$  Э. Спектр ЭПР для октана-1 с соотношением интенсивностей компонент 1:4:6:4:1 и  $a_H=12,0$  Э соответствует частице с четырьмя эквивалентными протонами. Спектры ЭПР, наблюдавшиеся при адсорбции 2-метилбутена-2 и 4-метилпентена-2, содержат соответственно 7 и 5 плохо разрешенных компонент с примерно биномиальным отношением интенсивностей. Приведенные выше значения  $a_H$ , равные примерно половинам соответствующих величин для протонов  $\text{CH}_3$ -группы в этильных радикалах (26,87 Э), по мнению авторов работы [6], свидетельствуют о том, что неспаренный электрон в образовавшихся радикалах может быть делокализован по двум атомам С. Довольно трудно понять, как из упомянутых выше адсорбированных олефинов образуются радикалы с пятью или шестью эквивалентными протонами. Авторы [6] считают, что возникающий сигнал ЭПР может быть связан с продуктами изомеризации или полимеризации олефинов. Во всяком случае, экстрагированный из цеолита полимер, образовавшийся после адсорбции пентена-2, дал такой же спектр ЭПР, какой наблюдался и при адсорбции пентена-2. В работе [6] не было высказано соображений ни о природе центров, на которых образуются радикальные частицы, ни о строении образующихся радикалов.

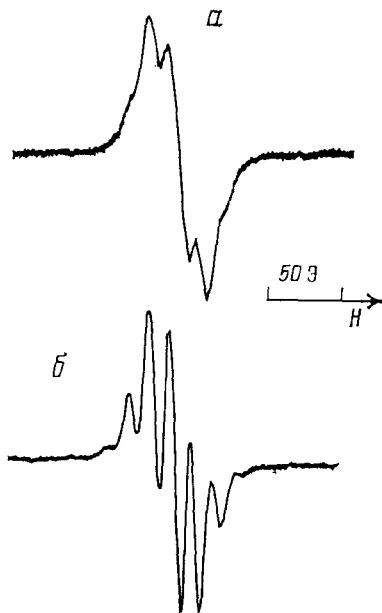


Рис. 1. Спектры ЭПР, возникающие при адсорбции октана-1 (а) и пентена-2 (б) из раствора в  $\text{CCl}_4$  на редкоземельной форме цеолита Y [6]

Авторы работы [7] продолжили изучение свойств радикалов, возникающих при адсорбции олефина (бутена-1) из газовой фазы на катион-замещенных (Ce, Mg, Ca, Sr, Zn) цеолитах Y и сопоставили скорость образования радикалов со скоростью изомеризации бутена-1. Адсорбция бутена-1 при  $25^\circ\text{C}$  на цеолите CaY (степень обмена 91,8%) приводит к

появлению спектра, полностью идентичного представленному на рис. 1, б, с  $a_H=14,7$  Э и  $g=2,002$ . При температуре от  $-16$  до  $25^\circ\text{C}$  и давлении бутена-1 ( $p$ ) от 0,065 до 160 мм рт. ст. стационарное значение концентрации образовавшихся радикалов  $N$  выражается уравнением:

$$N = N_s \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad (1)$$

где  $N_s=2 \cdot 10^{11}$  спин/см<sup>2</sup>,  $K=K_0 \exp(\Delta H/RT)=0,9$  (мм рт. ст.)<sup>-1</sup> (при  $T=25^\circ\text{C}$  и  $\Delta H=4,1$  ккал/моль), причем  $N_s$  составляет  $10^{-3}$  от количества адсорбированных молекул бутена-1, т. е. в радикалы превращается 0,1% адсорбированных молекул олефина. Особенность поведения образовавшихся радикалов состоит в том, что они стабильны, если в газовой фазе имеются молекулы бутена-1, но рекомбинируют при вакуумировании (сигнал ЭПР постепенно исчезает), причем кинетика этого процесса описывается уравнением второго порядка. Если после исчезновения сигнала ЭПР провести термодесорбцию, то удастся обнаружить присутствие октана, октана, бутана, бутена, пропилена и пропана.

Опыты, проведенные авторами [7] по влиянию температуры дегидратации цеолита на интенсивность спектра ЭПР, позволили им высказать соображения о механизме образования радикалов. Так, допускается возможность образования радикала за счет перехода атома H от ОН-группы цеолита на молекулу бутена-1 с образованием 2-бутильного

радикала<sup>1</sup>, поскольку интенсивность спектра ЭПР возрастает в 15 раз при уменьшении температуры дегидратации от 600 до 250°С. Увеличение интенсивности сигнала при добавлении H<sub>2</sub>O, по мнению авторов [7], подтверждает предложенный механизм, а образование октана при температуре >100°С и уменьшение интенсивности сигнала ЭПР при вакуумировании обуславливается рекомбинацией 2-бутильных радикалов. Семь эквидистантных линий спектра ЭПР объяснены взаимодействием неспаренного электрона с шестью эквивалентными атомами Н образовавшегося радикала. Если это так, то, как справедливо указывают авторы [7], константа СТС должна быть такой же, как для α- и β-протонов в бутильном радикале в жидкой фазе, т. е. примерно вдвое больше измеренного значения (14,7 Э). Авторы полагают, что это противоречие не может быть устранено принятием допущения об образовании аллильного радикала за счет отрыва атома Н от молекулы бутена-1, поскольку в этом случае трудно объяснить влияние температуры дегидратации и добавок H<sub>2</sub>O на интенсивность сигнала ЭПР.

Итак, авторы работы [7] постулируют образование 2-бутильного радикала, причем заниженное значение константы СТС может быть обусловлено либо возмущением волновой функции неспаренного электрона под влиянием электростатического поля решетки цеолита, либо уменьшением электронной плотности неспаренного электрона на атоме С радикала за счет частичного перехода электрона к цеолиту, т. е. образованием частично заряженного 2-бутильного радикала.

Другим важным направлением работы [7] является попытка сопоставить концентрацию радикалов со степенью изомеризации бутена-1 и показать, что 2-бутильный радикал может быть промежуточной частицей в процессе изомеризации. Такое представление, казалось бы, подтверждается четырьмя найденными фактами:

1) число радикалов на различных катион-замещенных формах цеолита Y коррелирует со степенью превращения бутена-1 (табл. 1);

2) зависимость скорости изомеризации от давления углеводорода того же типа, что и соответствующая зависимость интенсивности сигнала ЭПР образующихся радикалов, описываемая уравнением (1);

3) при постоянном давлении степень изомеризации бутена-1 меняется при добавлении H<sub>2</sub>O пропорционально изменению интенсивности сигнала ЭПР; отметим, что при изменении интенсивности сигнала ЭПР в ~4 раза степень изомеризации изменяется незначительно;

4) при добавлении O<sub>2</sub> реакция изомеризации подавляется и 2-бутильные радикалы превращаются в перокси-радикалы.

Однако авторы работы [7], измерив скорость изомеризации и скорость образования радикалов с применением смеси дейтерированных и недейтерированных бутенов-1, показали, что скорость изомеризации выше, т. е. 2-бутильный радикал не является промежуточным продуктом и не находится в равновесии с промежуточным продуктом реакции изомеризации. Допускается все же, что небольшая часть 2-бутильных радикалов на внешней поверхности цеолита может быть промежуточным продуктом процесса изомеризации.

Хотя в работе [7], казалось бы, было доказано, что радикалы, образующиеся при адсорбции бутена-1 на катион-замещенных цеолитах Y, не являются промежуточными частицами в реакции изомеризации, эта идея снова была подвергнута обсуждению в [8]. В этой работе исследована реакция изомеризации *цис*-бутена-2 при 25°С на цеолите HY (степень обмена 86%), подвергнутом вакуумной термообработке в интервале 400—650°С, изучено влияние на ее скорость промоторов (CCl<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub> и HCl) и скорость реакции сопоставлена с концентрацией радикалов, образующихся на исходном и промотированном цеолитах. Оказалось, что скорость изомеризации на цеолите, вакуумированном при 650°С, резко возрастает в присутствии предварительно адсорбированного

<sup>1</sup> Здесь и далее радикал  $\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_3$ .

ТАБЛИЦА 1

Зависимость степени конверсии ( $\alpha$ ) бутена-1 и концентрации радикалов ( $N_s$ )  
от типа использованного цеолита ( $\beta$ -степень обмена) [7]

Катализатор	$\beta$ , %	$10^{-15} N_s$ , спин/100 мг	$\alpha$ , %	Катализатор	$\beta$ , %	$10^{-15} N_s$ , спин/100 мг	$\alpha$ , %
CeY	91,8	200	88	ZnY	91,8	2	20
MgY	72,5	80	80	CuX	—	*	13
CeY	67,5	60	68	CoX	83,3	Нет	5
CaY	93,2	10	58	MgX	96,8	Нет	Следы
CeX	—	10	37	ZnX	100	Нет	следы
NH <sub>4</sub> Y	90,5	9	72	TiX	100	Нет	следы
SrY	97,6	4	65	NaY	100	Нет	следы

\* Возможно, сигнал ЭПР от радикала не наблюдается из-за перекрывания с сигналом от катиона  $\text{Cu}^{2+}$

$\text{CCl}_4$ . Промотирующее действие  $\text{CCl}_4$  проявляется лишь для цеолитов, подвергнутых термообработке при температуре выше  $500^\circ\text{C}$ . ИК-Спектроскопическое исследование взаимодействия  $\text{CCl}_4$  с кислотными ОН-группами цеолита, термообработанного при  $650^\circ\text{C}$ , показало, что это взаимодействие слабое и обратимое: весь адсорбированный  $\text{CCl}_4$  удаляется откачкой при комнатной температуре.

В то же время данные, представленные в табл. 2, показывают, что  $\text{CCl}_4$ , предварительно адсорбированный на вакуумированном при  $650^\circ\text{C}$  цеолите, индуцирует резкое увеличение интенсивности сигнала ЭПР при последующей адсорбции *цис*-бутена-2. Адсорбция олефина на чистом образце сопровождается появлением лишь слабого сигнала ЭПР. Следует отметить, что этот сигнал представляет собой спектр из 7 компонент с  $g=2,003$  и  $a_H=14,5$  Э, и практически идентичен сигналам, наблюдавшимся авторами работ [6, 7], причем из всех исследованных хлорсодержащих соединений только  $\text{CCl}_4$  индуцирует резкое увеличение интенсивности спектра ЭПР. Образец, вакуумированный при  $400^\circ\text{C}$ , не испытывает промотирующего влияния  $\text{CCl}_4$  на интенсивность сигнала ЭПР от адсорбированного олефина, а также на каталитическую активность.

В соответствии с предположением, высказанным в [7], авторы работы [8] считают, что наблюдавшийся при адсорбции *цис*-бутена-2 спектр ЭПР обусловлен образованием частично заряженного 2-бутильного радикала, являющегося промежуточной частицей в реакции изомеризации, и именно с этим связано увеличение скорости реакции изомеризации под влиянием  $\text{CCl}_4$ . Обнаруженное авторами [8] возрастание скорости реакции изомеризации под влиянием других хлорсодержащих добавок, не индуцирующих увеличение сигнала ЭПР, объясняется модифицированием бренстедовских кислотных центров. Уникальная способность именно  $\text{CCl}_4$  промотировать образование радикалов при адсорбции олефина связана, по мнению авторов [8], с возможностью диссоциации  $\text{CCl}_4$  на радикалы  $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$  и  $\dot{\text{C}}\text{Cl}$  (не обнаружены методом ЭПР) на центрах, возникших при высокотемпературном дегидроксилировании. Стабилизированные на акцепторном центре радикалы  $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$  или  $\dot{\text{C}}\text{Cl}$  способствуют образованию частично заряженного 2-бутильного радикала при взаимодействии олефина с кислотной ОН-группой. Предполагаемая схема взаимодействия представлена ниже:

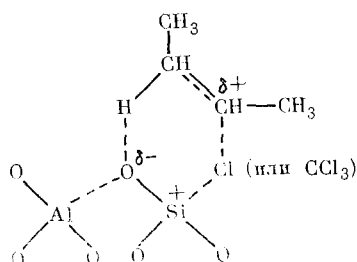


ТАБЛИЦА 2

Относительные интенсивности сигналов ЭПР (I) радикалов, образовавшихся в системе *цис*-бутен-2+ хлорсодержащее соединение+цеолит НУ при 25°C [8]

Адсорбаты	I, отн. ед.
CCl <sub>4</sub> +бутен	17*
CCl <sub>4</sub> +бутен	280
SnCl <sub>4</sub> +бутен	21
GeCl <sub>4</sub> +бутен	5
SiCl <sub>4</sub> +бутен	13
HCl+бутен	5
Бутен	7
Бутен	23**

\* Температура предварительной обработки цеолита 400° С, в остальных случаях 650°С.

\*\* Через 24 часа, остальные—через 1 час.

ТАБЛИЦА 3

Влияние степени обмена ( $\beta$ ) и температуры активации ( $T_a$ ) цеолитов на их способность к образованию радикалов [11]

Тип цеолита	$T_a$ , °С	$\beta$ , %	$n$
CeX	300	40	11,3
CeX	450	45	12,7
CeX	550	56	15,8
CeY	300	15	2,8
CeY	450	20	3,7
CeY	550	55	10,3

Обозначение:  $n$ —число катионов  $Ce^{3+}$  на элементарную ячейку.

Результаты детальных исследований взаимодействия различных олефинов с катион-замещенными цеолитами типа фожазита изложены в работах [9—12]. В [9] подчеркивается, что адсорбция олефинов на цеолитах приводит к возникновению спектров ЭПР с нечетным числом компонент, что, по мнению автора [9], нельзя объяснить присоединением (или отрывом) атомов Н к молекуле олефина, так как сигнал такого радикала имел бы четное число компонент (если все атомы Н, принадлежащие молекуле, участвуют в образовании СТС). Поэтому предполагается, что радикальная частица возникает за счет перехода электрона из решетки цеолита на молекулу олефина. В качестве примера в [9] приведены данные по образованию радикала при адсорбции бутена-1 на CeX (68% обмена). Возникающий спектр ЭПР содержит 7 компонент ( $g=2,0037$ ,  $a_H=14$  Э); интенсивность сигнала оказывается значительно больше в том случае, когда адсорбция проводится на образце, активированном в вакууме и затем обработанном O<sub>2</sub>. Предполагается, что переход электрона на молекулу олефина происходит с катиона  $Ce^{3+}$  или с восстановительного центра.

Дальнейшим развитием цитированной выше работы было исследование [10] образования радикалов при адсорбции различных олефинов (пропилен, изобутилен, *цис*- и *транс*-бутен-2, бутен-1, *цис*- и *транс*-пентен-2). После адсорбции перечисленных олефинов возникают спектры ЭПР, содержащие 7 или 9 компонент с биномиальным распределением интенсивности ( $g=2,0023\pm 0,0005$ ,  $a_H=14$  Э). Автор [10] предполагает, что радикальные частицы не имеют аллильной структуры, поскольку 3,3-диметилбутен-1, не образующий такой структуры, дает идентичный спектр ЭПР. Циклические олефины (циклопентен и циклогексен) дают интенсивные сигналы ЭПР с плохо выраженной СТС.

На примере радикалов, образующихся при адсорбции изобутилена, можно отметить следующие свойства радикальных частиц:

- 1) радикалы устойчивы при комнатной температуре;
- 2) повышение температуры до 50°С приводит к увеличению интенсивности сигнала, которая снижается при дальнейшем росте температуры;
- 3) охлаждение до комнатной температуры вновь приводит к появлению сигнала с СТС, но меньшей интенсивности;
- 4) радикалы устойчивы к действию O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O: выдерживание образцов на воздухе в течение нескольких дней не приводит к гибели радикалов;
- 5) адсорбция H<sub>2</sub>O, проводимая до адсорбции олефина или одновременно с ней, ингибирует образование радикалов.

Более детально влияние различных замещающих катионов в цеолитах X и Y, а также условий термической обработки изучено в [11]. Появление спектра из 7 компонент описанного выше типа при адсорбции пропилена на цеолитах X и Y, содержащих катионы Ce, La и Pr, происходит, как полагает автор [11], за счет перехода электрона с катиона РЗЭ (особенно в случае  $Ce^{3+}$ ) на молекулу пропилена. Такой же механизм образования радикала предлагается для цеолита FeY, содержащего катионы  $Fe^{2+}$ , способные перейти в  $Fe^{3+}$ . Однако цеолиты, содержащие  $Co^{2+}$ , не дают радикалов при адсорбции олефина, так же как и цеолит CaX. При адсорбции на цеолите CaY наблюдается сигнал ЭПР небольшой интенсивности. Интересным оказалось поведение цеолитов AgX и AgY [11]. В этом случае сигнал ЭПР (интенсивный синглет с  $g=2,0025$  и шириной ( $\Delta H$ ), равной 7,2—7,4 Э) возникал и при адсорбции этилена, чего не наблюдалось при исследовании других цеолитов.

Необходимо отметить, что для цеолитов CeX и CeY существует пороговая степень обмена, зависящая от температуры активации и типа цеолита,

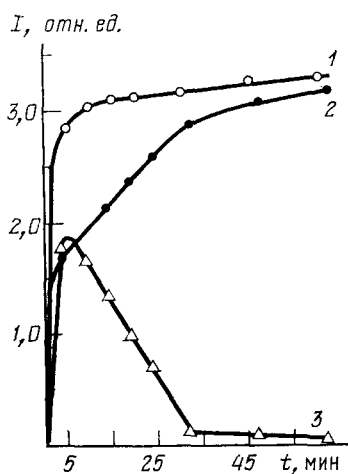


Рис. 2. Зависимость интенсивности  $I$  сигналов ЭПР радикалов от времени  $t$  для цеолита CeNaX-68, обработанного в  $N_2O$  при  $500^\circ C$  (1, 3) и при  $200^\circ C$  (2); кривые 1, 2 — радикалы, образовавшиеся при адсорбции бутена, 3 — радикалы  $O^-$ .

ниже которой не происходит образования радикалов при адсорбции олефина. В табл. 3 соответствующие данные приведены для образования радикалов при адсорбции бутена-1. Характерно, что для цеолита CeY пороговая концентрация ниже, чем для цеолита CeX (особенно при низких температурах активации). Этот факт объяснен в [11] меньшей миграцией катионов Ce в цеолите Y к труднодоступным для взаимодействия с олефинами центрам ( $S_I$  в гексагональных призмах,  $S_{II'}$  и  $S_{III'}$  в содалитовых ячейках).

Существенное влияние на концентрацию образующихся радикалов оказывают условия термической обработки и атмосфера, в которой она производится. Для декатионированных цеолитов и цеолитов CaY и CeY при степенях обмена, гарантирующих локализацию катионов в больших полостях, увеличение температуры активации от  $200$  до  $600^\circ C$  сопровождается ростом интенсивности сигнала ЭПР, возможно за счет увеличения числа дефектов при дегидратации. С другой стороны, в случае цеолитов CeX с

большими степенями обмена высокая температура активации может способствовать миграции катионов к недоступным центрам и уменьшать концентрацию образующихся радикалов.

Активация цеолита в атмосфере  $O_2$  резко увеличивает концентрацию образующихся при адсорбции олефина радикалов [11], причем чем выше температура активации, тем больше интенсивность сигнала ЭПР. Эффект активации возрастает как при увеличении степени обмена, так и при увеличении давления  $O_2$  при данной температуре. При обработке активированных в  $O_2$  цеолитов водородом интенсивность сигнала ЭПР от образующихся при последующей адсорбции олефинов радикалов уменьшается тем больше, чем выше температура обработки в  $H_2$ . Для цеолитов, содержащих Ce, активирующее влияние  $O_2$  объясняется появлением катионов Ce в высших валентных состояниях (например,  $Ce^{4+}$ ), участвующих в одноэлектронном переносе.

Более детально влияние  $O_2$  на процесс образования радикалов при адсорбции бутена на цеолите CeNaX исследовано в работе [12]. Автору удалось показать, что если обработка цеолита в  $O_2$  при  $200^\circ C$  сопровождается появлением анион-радикала  $O_2^-$ , то концентрация последнего

уменьшается при адсорбции бутена. Предполагается, что молекула бутена превращается в радикал, отбирая электрон у анион-радикала кислорода. Автор [12] наблюдал также следующий весьма интересный эффект: при адсорбции бутена на  $\text{CeNaX}$  концентрация анион-радикалов  $\text{O}^-$  вначале резко возрастает, а затем убывает (рис. 2). Это явление объяснено превращением диамагнитных форм анионов кислорода ( $\text{O}^{2-}$  или  $\text{O}_2^{2-}$ ) в парамагнитную ( $\text{O}^-$ ) при взаимодействии с молекулами бутена, а затем уменьшением концентрации  $\text{O}^-$  с одновременным возрастанием концентрации органических радикалов. Таким образом, в первый момент адсорбции молекулы олефинов являются акцепторами электронов (появление парамагнитной формы  $\text{O}^-$ ) и превращаются в анион-радикалы, а затем происходит уменьшение концентрации анион-радикалов  $\text{O}^-$  либо за счет образования нейтральной формы  $\text{O}$  и дальнейшего увеличения концентрации органических анион-радикалов, либо за счет превращения  $\text{O}^-$  в  $\text{O}^{2-}$ , в последнем случае молекулы олефина являются донорами электронов. В [12] не обсуждается, какой из этих процессов приводит к уменьшению концентрации  $\text{O}^-$ .

Итак, мы рассмотрели работы, в которых наблюдалось образование органических радикалов при адсорбции олефинов на декатионированных и различных катионных формах цеолитов типа фожазита. Анализ полученных данных показывает, что в настоящее время отсутствует какая-либо единая точка зрения как на природу образовавшихся радикалов, так и на центры, ответственные за их возникновение, а также на их роль в каталитических процессах. Отметим лишь наиболее важные вопросы, которые пока что не решены или на которые получены противоречащие друг другу ответы в работах различных авторов.

1. Показано, что адсорбция различных олефинов как из раствора [6], так и из газовой фазы [7—12] на катионных и декатионированных формах фожазитов приводит к появлению сигналов ЭПР, практически идентичных по параметрам. Однако неясно, относится ли этот спектр к первичному радикалу, к олигомерному радикалу или он характерен для полимерных продуктов, которые можно экстрагировать с поверхности цеолита [6]. Установлено, что термообработка цеолита в атмосфере  $\text{O}_2$  существенно увеличивает интенсивность сигнала ЭПР при последующей адсорбции олефина [9, 11, 12], но данные по влиянию  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на образование радикалов противоречивы. Так, в работах [6, 10] показано, что присутствие  $\text{O}_2$  не влияет ни на параметры сигнала ЭПР, ни на его стабильность, а одновременная с олефином или предварительная адсорбция  $\text{H}_2\text{O}$  ингибирует образование радикалов. В [7] установлено, что  $\text{H}_2\text{O}$  промотирует образование радикалов, а под влиянием  $\text{O}_2$  изменяется форма сигнала, что связывается с образованием перокси-радикалов.

2. Согласно [7, 8], при адсорбции олефинов на фожазитах за счет перехода атома Н от ОН-группы цеолита на молекулу олефина образуются алкильные радикалы, стабилизированные за счет частичного переноса электронной плотности на решетку цеолита. Неясно, достаточен ли такой механизм для стабилизации высокореакционноспособных алкильных радикалов и, кроме того, при таком допущении трудно объяснить сильное активирующее влияние обработки в  $\text{O}_2$  и значительное увеличение интенсивности сигнала ЭПР на катионных формах цеолитов (особенно Се-формах) по сравнению с Н-формой. Не могут быть радикалообразующими донорными центрами и катионы  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  [9, 11], поскольку в окисленных формах цеолитов они отсутствуют. Катион  $\text{Ce}^{4+}$  как акцепторный центр также нельзя в общем случае считать ответственным за образование радикалов, поскольку последние образуются и на декатионированных формах, а также на цеолитах, содержащих катионы  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  [7], которые не являются акцепторными центрами. Анион-радикалы кислорода, образующиеся в весьма специфических условиях на поверхности фожазитов [13], также не могут считаться причиной возникновения радикалов при адсорбции олефинов, поскольку в большинстве случаев они не были обнаружены ни после окислительной обработки цеолита, ни в процессе адсорбции олефина.

3. По нашему мнению, в настоящее время нет убедительных доказательств того, что на фожазитах рассмотренные выше органические радикалы являются промежуточными частицами, например в реакции изомеризации олефинов [7, 8]. Это предположение по существу было отвергнуто в [7], хотя к нему вновь обратились позднее авторы работы [8]. Поскольку доля образовавшихся радикалов от общего числа адсорбированных молекул олефина составляет 0,1%, то очевидно, что измерившееся на опыте количество продуктов изомеризации обусловлено превращением молекул, не образовавших радикалы.

Далее мы перейдем к рассмотрению механизмов образования и превращения радикалов, возникающих при адсорбции олефинов на высококремнистых цеолитах, поскольку в этом случае имеющиеся данные позволяют более детально проанализировать природу радикал-образующих центров и структуру радикальных частиц.

### III. ПРИРОДА РАДИКАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ АДСОРБЦИИ ОЛЕФИНОВ НА МОРДЕНИТЕ

В немногочисленных работах, посвященных исследованию образования радикалов при адсорбции олефинов на морденитах, изучался в основном характер конформации и вращения радикальной частицы в каналах цеолита. В работе [14] получен спектр ЭПР при адсорбции *цис*- и *транс*-бутена-2 на НМ при низких температурах. Он представляет собой секстет триплетов, возникающий за счет взаимодействия с  $\alpha$ - и  $\beta$ -атомами водорода, с расщеплениями  $a_{H\alpha}$  и  $a_{H\beta}$ , приведенными ниже:

Олефин	$a_{H\beta}$ , Э	$a_{H\alpha}$ , Э	T, °C
<i>цис</i> -Бутен-2	$16,2 \pm 0,4$	$8,2 \pm 0,4$	-30
<i>транс</i> -Бутен-2	$16,2 \pm 0,4$	$8,2 \pm 0,4$	-50

Авторы [14] предполагают, что расщепление в  $16,2$  Э обусловлено двумя идентичными  $CH_3$ -группами, а расщепление в  $8,2$  Э — атомами H в  $\alpha$ -положении, причем небольшое расщепление на  $\alpha$ -атомах H обусловлено неплоской конформацией алкенового катион-радикала.

Адсорбция тетраметилэтилена на НМ при  $25^\circ C$  сопровождается появлением спектра ЭПР, который состоит из 13 эквидистантных компонент с расщеплением  $17,5$  Э, соответствующих взаимодействию неспаренного электрона с 12 эквивалентными протонами [15]. Характер спектра мало меняется в интервале от  $-196$  до  $25^\circ C$ , что обусловлено свободным вращением радикала.

В этой же работе [15] получен спектр ЭПР при адсорбции на НМ циклического олефина — цикlopентена. При  $-125^\circ C$  возникает спектр, который можно объяснить расщеплением за счет взаимодействия с четырьмя эквивалентными  $\beta$ -атомами H ( $a_{H\beta} = 37$  Э) и двумя эквивалентными  $\alpha$ -атомами H ( $a_{H\alpha} = 14,5$  Э). Характерно, что в данном случае расщепление на  $\alpha$ -атомах больше, чем в случае бутенов-2 [14], и это связано с жесткой плоской конформацией цикlopентена. Наблюдавшийся спектр ЭПР от катион-радикала цикlopентена [15] объяснен в предположении, что вращение молекулы происходит вокруг оси, перпендикулярной пятичленному кольцу. Расчет методом Хюккеля показал, что неспаренный электрон находится на  $\pi$ -связывающей орбитали и его плотность распределена поровну между двумя атомами углерода. Таким образом, наблюдаемая для цикlopентена величина расщепления  $a_{H\alpha} = 14,5$  Э близка к рассчитанной по соотношению Макконнелла:  $a_H = Q_{CH} \cdot \rho_C$  ( $Q_{CH}$  — константа пропорциональности,  $\rho_C$  —  $\pi$ -электронная спиновая плотность на атоме углерода), если  $Q_{CH} = 29,9$  Э ( $\rho_C = 0,5$ ).

Адсорбция пропилена, бутена-1 и пентена-1 при  $20^\circ C$  на НМ изучена в [16]. Все три углеводорода дают спектр ЭПР, состоящий из 19 линий с  $a_H = 8,1$  Э (рис. 3). Спектр был описан в предположении, что из  $C_3H_6$  образуется радикал вида  $CH_3-\overset{\beta}{CH_2}-\overset{\alpha}{CH}=\overset{\alpha}{CH}=\overset{\alpha}{CH}CH_3$ , и существуют



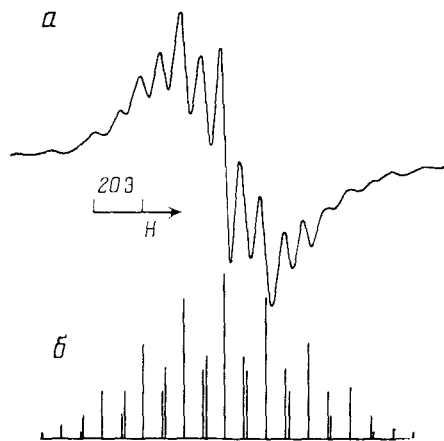


Рис. 3

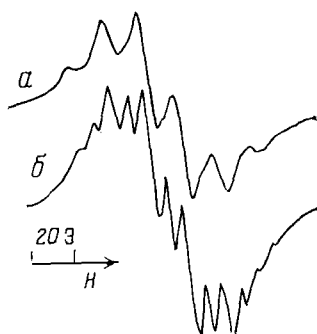


Рис. 5

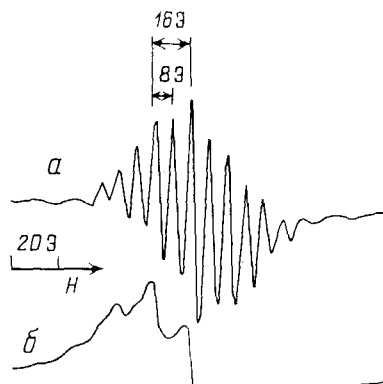


Рис. 4

Рис. 3. Спектр ЭПР, возникающий при адсорбции пропилена на цеолите НМ; *а* — эксперимент, *б* — расчет

Рис. 4. Спектры ЭПР, полученные через 3 мин (*а*), через 1,5 ч (*б*) и через 8 ч (*г*) после адсорбции пропилена на НМ при 20° С; *б* — спектр образца, охлажденного после адсорбции до -196° С

Рис. 5. Спектры ЭПР, возникающие при адсорбции пропилена на НМ при -78° С; *а* — через 2 ч после адсорбции, *б* — после кратковременного размораживания образца и повторного охлаждения до -78° С

следующие взаимодействия: 1) взаимодействие одного  $\beta$ -протона с одним протоном фиксированной  $\text{CH}_3$ -группы (триплет с  $a_H = 33,6$  Э); 2) взаимодействие одного  $\beta$ -протона с двумя  $\alpha$ -протонами и с одним протоном  $\text{CH}_3$ -группы (квинтет с  $a_H = 16,8$  Э); 3) взаимодействие центрального протона с последним протоном  $\text{CH}_3$ -группы (триплет с  $a_H = 8,1$  Э). Нагревание до 100° С приводит к уменьшению расщепления до 4,3 Э, а при 200° С наблюдается уширенный синглет с  $\Delta H \sim 15$  Э. По нашему мнению, описание спектра, данное автором [16] и основанное на представлениях об образовании линейного димера и о наличии трех неэквивалентных атомов Н в одной из  $\text{CH}_3$ -групп, является в определенной мере произвольным. Надо отметить, что полученный спектр не является достаточно хорошо разрешенным. Однако обнаруженное в [16] совпадение спектров ЭПР, появляющихся при адсорбции различных линейных олефинов при 20° С, представляет собой важный результат.

К сожалению, рассмотренные выше исследования образования радикалов при адсорбции олефинов на цеолитах НМ оставляют в стороне ряд существенных вопросов: а) не проанализирована природа первичных радикалов, образующихся при адсорбции различных олефинов, характер их термических превращений и влияние различных соединений на эти

процессы; б) не обсуждается структура центров, ответственных за образование и превращение радикальных частиц.

Эти проблемы более подробно рассмотрены в работах [17—19]. Было исследовано образование радикалов при взаимодействии с НМ этилена, пропилена, бутена-1, изобутилена, пентена-1 и пентена-2, октена-1, 2-метилгептена-2, циклопентена и циклогексена. На рис. 4 представлены спектры ЭПР, наблюдавшиеся при адсорбции пропилена при 20°С. Сразу после адсорбции  $C_3H_6$  появляется изотропный спектр (рис. 4, а); охлаждение образца до —196°С сопровождается обратимым переходом этого спектра в спектр, показанный на рис. 4, б. При 20°С происходит медленное превращение спектра рис. 4, а в спектр 4, в (за ~1,5 ч) и далее в спектр 4, г (через ~8 ч). Характерно, что максимальной интенсивности спектр рис. 4, а достигает через 5 мин после адсорбции, а затем интенсивность сигналов не меняется в течение ~6 ч и соответствует концентрации спинов  $8 \cdot 10^{17}$  спин/г (или одна радикальная частица на ~250 элементарных ячеек НМ). Как показали опыты с адсорбцией  $C_3H_6$  на дейтерированной поверхности НМ [17], Н-атомы радикальных частиц быстро обмениваются с ОD-группами цеолита НМ даже при —78°С.

При адсорбции всех изученных олефинов, кроме циклических, при 20°С наблюдаются спектры ЭПР, аналогичные представленным на рис. 4. Имеются лишь некоторые различия в интенсивностях сигналов, а в случае  $C_2H_4$  спектр с СТС наблюдается на фоне более широкой линии [20]. Эти результаты подтверждают данные, приведенные ранее в [16].

Идентичность спектров ЭПР, полученных при адсорбции различных олефинов, говорит о том, что уже при 20°С протекают быстрые химические превращения и что спектр рис. 4, а является спектром радикала со вторичной структурой, одинаковой для разных исходных олефинов. Поэтому существенный интерес представляют данные, полученные при изучении адсорбции олефинов при низкой температуре, когда можно ожидать образования радикалов из неизмененных молекул исходного олефина. С этой целью в [17] было изучено образование радикалов при адсорбции  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ , бутена-1, изобутилена, пентена-1 и циклопентена при —78°С. Обнаружено, что после адсорбции  $C_2H_4$  на цеолите НМ при —78°С сигнал ЭПР не появляется по крайней мере в течение 3 ч. Спектр ЭПР, возникающий при адсорбции  $C_3H_6$ , показан на рис. 5, а. Его интенсивность заметно меньше, чем при адсорбции при 20°С, характер спектра не меняется в течение 5 ч при —78°С. Снижение температуры до —196°С сопровождается увеличением интенсивности широкой линии и одинаковым уширением всех компонент СТС. Медленное повышение температуры от —78°С приводит к необратимому изменению спектра ЭПР (см. рис. 5, б), который при 20°С трансформируется в спектр типа показанного на рис. 4, а и далее 4, г.

Адсорбция изобутилена при —78°С дает спектр ЭПР, представленный на рис. 6, а; охлаждение образца до —196°С приводит к обратимому переходу к спектру рис. 6, б. И в этом случае постепенное повышение температуры образца сопровождается необратимыми изменениями спектра (рис. 6, в). На рис. 6, г показан спектр, полученный при адсорбции бутена-1 при —78°С; этот спектр полностью совпадает со спектром для того же олефина, приведенным в [14]. При адсорбции пентена-1 при —78°С возникает спектр ЭПР типа показанного на рис. 4, а, характерный для адсорбции  $C_3H_6$  при 20°С. Изменения спектра при повышении температуры идентичны изменениям, представленным на рис. 4, а—г.

Необходимо отметить, что спектры ЭПР, возникающие в результате взаимодействия всех изученных олефинов с НМ [17], устойчивы только в отсутствие кислорода: введение  $O_2$  при 20°С приводит к мгновенному необратимому исчезновению спектра.

Проанализируем более детально результаты работы [17], касающиеся первой стадии адсорбции олефинов при 20°С. Изотропный спектр (рис. 4, а), состоящий из 11 эквидистантных компонент с расщеплением ~8 Э между компонентами и небиномиальным соотношением их интен-

сивностей, при  $-196^{\circ}\text{C}$  превращается в спектр 4, б, содержащий 5 эквидистантных компонент с расщеплением 16 Э и соотношением интенсивностей, близким к биномиальному. Можно полагать, что в образовавшейся при адсорбции радикальной частице имеются две группы протонов: 1) группа из четырех эквивалентных протонов (взаимодействию с которыми соответствует  $a_{\text{H}}=16$  Э), сигнал от которых незначительно уширяется при  $-196^{\circ}\text{C}$ ; 2) группа из двух эквивалентных протонов (расщепление 8 Э), для которых сигнал сильно уширяется при  $-196^{\circ}\text{C}$ . Спектр ЭПР из 11 эквидистантных компонент, рассчитанный на основе таких предположений, по соотношению интенсивностей близок к наблюдаемому.

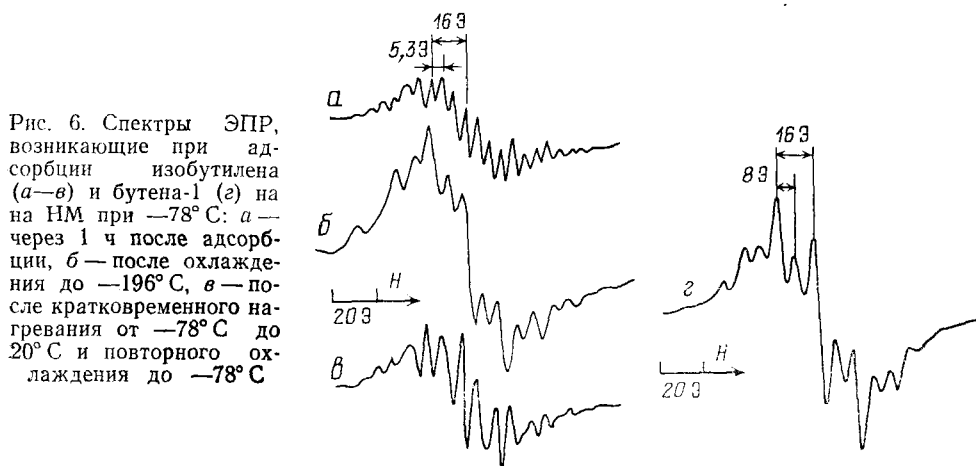


Рис. 6. Спектры ЭПР, возникающие при адсорбции изобутилена (а—в) и бутена-1 (г) на НМ при  $-78^{\circ}\text{C}$ : а — через 1 ч после адсорбции, б — после охлаждения до  $-196^{\circ}\text{C}$ , в — после кратковременного нагревания от  $-78^{\circ}\text{C}$  до  $20^{\circ}\text{C}$  и повторного охлаждения до  $-78^{\circ}\text{C}$

Тот факт, что при  $20^{\circ}\text{C}$  идентичные спектры ЭПР (рис. 4, а) возникают при адсорбции различных олефинов, в которых число заместителей при двойной связи изменяется от нуля ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) до трех (2-метилгептен-2), можно объяснить образованием одного и того же радикального углеводородного фрагмента, определяющего структуру спектра ЭПР.

Совокупность данных, полученных при адсорбции олефинов при  $-78^{\circ}\text{C}$ , подтверждает предположение о вторичной природе радикала, дающего спектр типа, показанного на рис. 4, а, и позволяет представить себе следующую схему превращений и строение радикальной частицы. Очевидно, что спектры ЭПР, возникающие в процессе адсорбции олефинов при  $-78^{\circ}\text{C}$ , обусловлены образованием первичных радикалов. Отсутствие сигнала ЭПР при адсорбции  $\text{C}_2\text{H}_4$  при этой температуре свидетельствует о том, что радикал-образующий центр в цеолите НМ не обладает достаточным сродством к электрону для ионизации молекулы  $\text{C}_2\text{H}_4$  вследствие ее высокого потенциала ионизации по сравнению с замещенными олефинами, а появление в случае адсорбции этилена при  $20^{\circ}\text{C}$  спектра ЭПР типа рис. 4, а однозначно указывает на протекание реакции олигомеризации.

Спектр ЭПР, отвечающий адсорбции пропилена при  $-78^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 5, а), свидетельствует об образовании в этих условиях радикала, содержащего пять эквивалентных протонов. Такой радикал, образующийся за счет отщепления одного атома Н от молекулы  $\text{C}_3\text{H}_6$ , вероятно, имеет аллильную структуру, в которой в результате делокализации  $\pi$ -связи и быстрого обмена все атомы Н эквивалентны. Хотя в свободном аллильном радикале атомы Н не являются эквивалентными [21], для частицы, стабилизированной в структуре цеолита НМ, ситуация может быть иной. Как уже указывалось выше, размораживание образца с адсорбированным при  $-78^{\circ}\text{C}$  пропиленом сопровождается исчезновением спектра 5, а и появлением спектра типа показанного на рис. 4, а. Формально эти изменения в спектре можно объяснить исчезновением одного из пяти эквивалентных атомов Н, которому отвечает  $a_{\text{H}}=16$  Э и появлением вместо него группы из двух атомов Н ( $a_{\text{H}}=8$  Э). С точки

зрения химических превращений такое изменение спектра, вероятно, связано с алкилированием аллильной структуры и образованием частицы, в спектре которой  $a_H = 16$  Э связано с четырьмя  $\alpha$ -протонами аллильной системы, а  $a_H = 8$  Э — с двумя  $\beta$ -протонами. Тот факт, что спектр ЭПР радикала, образующегося в процессе адсорбции пентена-1 при  $-78^\circ\text{C}$ , идентичен спектру рис. 4, а, по-видимому, подтверждает предложенное выше строение вторичной радикальной частицы.

Однако для частицы, дающей спектр типа приведенного на рис. 4, а, нельзя исключить и иной вариант структуры, а именно: она может представлять собой алкеновый радикал, возникающий без отщепления атома Н, в спектре которого  $a_H = 8$  Э обусловлено взаимодействием с двумя  $\alpha$ -протонами, а  $a_H = 16$  Э — с четырьмя  $\beta$ -протонами. Спектры ЭПР алкеновых радикалов с числом  $\beta$ -протонов от четырех до шести мало отличаются друг от друга, распределение интенсивностей для 11 средних компонент в этих трех случаях близки, а компоненты на краях спектра слабы.

Рассмотрим теперь возможную структуру радикалов, образующихся при адсорбции изобутилена и бутена-1 при  $-78^\circ\text{C}$ . Спектр ЭПР из 21 эквидистантной линии с  $a_H = 5,3$  Э (рис. 6, а) можно интерпретировать, если считать, что при адсорбции изобутилена образуется алкеновый катион-радикал, в котором шесть эквивалентных  $\beta$ -протонов дают септет с  $a_H = 16$  Э, а два  $\alpha$ -протона — триплет с  $a_H = 5,3$  Э. Снижение температуры образца до  $-196^\circ\text{C}$  приводит к торможению вращения радикала, значение  $a_H$  от  $\alpha$ -протонов возрастает до 8 Э и спектр типа 6, а вырождается в спектр типа 6, б (15 эквидистантных линий с  $a_H = 8$  Э). Нужно отметить, что спектр типа 6, а нельзя объяснить образованием радикальной частицы со структурой аллильного типа, т. е. при адсорбции изобутилена, в отличие от адсорбции  $\text{C}_3\text{H}_6$ , образуется алкеновый катион-радикал.

Спектр ЭПР, возникающий при адсорбции бутена-1 (рис. 6, г), как указано выше, идентичен спектрам адсорбированных *цис*- и *транс*-бутена-2 [14], и его СТС обусловлена септетом от шести  $\beta$ -протонов и триплетом от двух  $\alpha$ -протонов с  $a_H$ , равными 16,3 и 8,2 Э соответственно. Интересно отметить, что спектр для бутена-1 (рис. 6, г) идентичен спектру, полученному при адсорбции изобутилена при  $-196^\circ\text{C}$  (рис. 6, б), что свидетельствует о наличии в обоих радикалах шести эквивалентных протонов в двух  $\text{CH}_2$ -группах и подтверждает одинаковый характер радикалов в этих двух случаях.

По нашему мнению, радикал с аллильной структурой образуется лишь при адсорбции  $\text{C}_3\text{H}_6$  при  $-78^\circ\text{C}$ , а в случае остальных олефинов образование радикалов алкенового типа без отщепления атома Н является, вероятно, более предпочтительным.

Из совокупности рассмотренных данных можно сделать вывод, что первичные радикалы, образовавшиеся из различных адсорбированных олефинов при  $-78^\circ\text{C}$ , уже при  $20^\circ\text{C}$  за счет протекания быстрых реакций изомеризации двойной связи, скелетной изомеризации и олигомеризации могут давать различные по структуре и молекулярному весу олигомеры, в которых имеется идентичный по химической структуре радикальный фрагмент, обуславливающий появление одинаковых спектров ЭПР. Эти идентичные по структуре радикальные фрагменты локализованы в участках решетки морденита с определенной геометрией, и в этом проявляется своеобразный «матричный» эффект цеолита.

Попытаемся проанализировать с протеканием какого процесса могут быть связаны медленные изменения структуры спектров ЭПР при  $20^\circ\text{C}$  (рис. 4, а, в, г). Данные по адсорбции  $\text{C}_3\text{D}_6$  при  $20^\circ\text{C}$  показывают, что интегральная интенсивность сигнала ЭПР не меняется в течение нескольких часов, т. е. изменения в СТС спектра не связаны с изменением концентрации радикальных частиц. Анализ СТС спектров рис. 4, в, г позволяет предположить, что они являются анизотропными, т. е. их изменения не связаны с изменением строения образовавшихся радикальных фрагментов. В таком случае постепенный переход от изотропного

(рис. 4, а) к анизотропным (рис. 4, в, г) спектрам может быть обусловлен процессом перехода от начального разупорядоченного расположения радикальных частиц к пространственно упорядоченному их расположению в геометрически правильной структуре морденита. Процесс упорядочения сопровождается торможением вращения радикальных частиц, о чем свидетельствует тот факт, что при охлаждении до  $-196^{\circ}\text{C}$  изотропный спектр (рис. 4, а) сильно меняет форму (рис. 4, б), а спектр 4, г при таком же охлаждении практически не изменяется. Таким образом, можно предполагать, что при  $20^{\circ}\text{C}$  вначале быстро формируются ради-

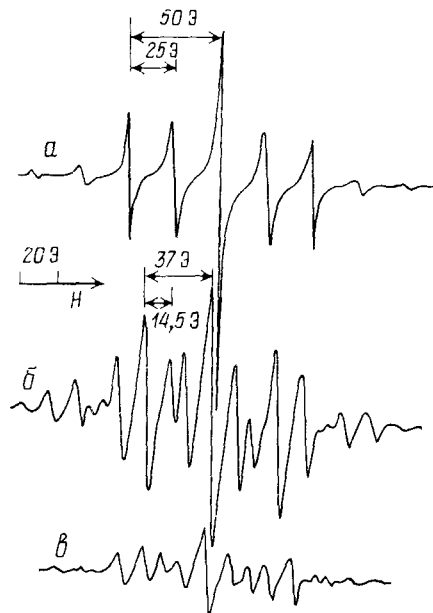


Рис. 7

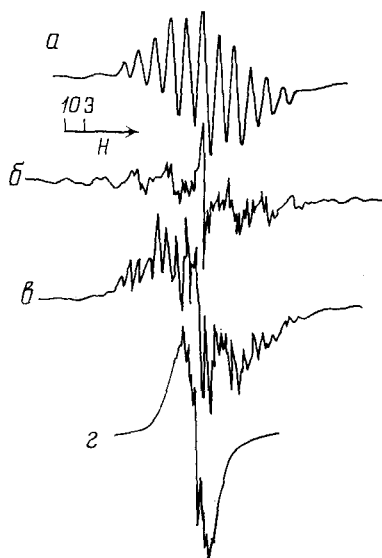


Рис. 8

Рис. 7. Спектры ЭПР, наблюдавшиеся при адсорбции циклопентена на НМ: а — через 3 мин после адсорбции при  $-78^{\circ}\text{C}$ , б — после охлаждения до  $-196^{\circ}\text{C}$ , в — при  $20^{\circ}\text{C}$

Рис. 8. Спектры ЭПР, возникающие при прогреве образца НМ с адсорбированным при  $20^{\circ}\text{C}$  пропиленом: а — при  $20^{\circ}\text{C}$ , 5 мин; б — при  $90^{\circ}\text{C}$ , 50 мин; в — при  $200^{\circ}\text{C}$ , 15 мин; г — при  $300^{\circ}\text{C}$ , 20 мин

кальные фрагменты, которые затем постепенно размещаются в правильно расположенных в структуре морденита элементах решетки с определенной геометрией и образуют «подрешетку» упорядоченных радикалов.

В работе [16] при адсорбции  $\text{C}_3\text{H}_6$  на НМ при  $20^{\circ}\text{C}$  был зарегистрирован спектр ЭПР, идентичный показанному на рис. 4, в, но хуже разрешенный, т. е. его можно рассматривать как промежуточную форму медленно меняющегося сигнала.

В работе [17] описаны также необычные изменения в структуре спектров ЭПР циклических олефинов (циклопентена и циклогексена) при изменениях температуры. На рис. 7 представлены спектры ЭПР, возникающие при адсорбции циклопентена на цеолите НМ. Адсорбция  $\text{C}_5\text{H}_8$  при  $-78^{\circ}\text{C}$  сопровождается быстрым появлением спектра рис. 7, а, не меняющегося во времени. Замораживание образца до  $-196^{\circ}\text{C}$  приводит к обратимому переходу сигнала в спектр рис. 7, б. Повышение температуры образца до  $20^{\circ}\text{C}$  сопровождается необратимым переходом от спектра рис. 7, а к спектру 7, в, который не меняется затем при  $20^{\circ}\text{C}$  по крайней мере в течение 18 ч. Существенно, что исчезновение сигнала от адсорбированного катион-радикала  $\text{C}_5\text{H}_8$  при воздействии  $\text{O}_2$  обратимо: в отличие от катион-радикалов олефинов, спектр рис. 7, в полностью восстанавливается при откачке системы при  $20^{\circ}\text{C}$  в течение 2—4 ч.

Полученные результаты были объяснены авторами [17] следующим образом. Возникающий в процессе адсорбции  $\text{C}_3\text{H}_6$  при  $-78^{\circ}\text{C}$  спектр из

9 линий (рис. 7, а) с соотношением интенсивностей, отличным от биномиального, обусловлен образованием алкеновой радикальной частицы, в которой имеются две группы протонов: два эквивалентных  $\alpha$ -протона (которым отвечает  $a_H=50$  Э) и четыре эквивалентных  $\beta$ -протона ( $a_H=25$  Э). Спектр рис. 7, б хорошо согласуется с полученным ранее [15] при адсорбции  $C_3H_6$  на НМ при  $-125^\circ C$ . Этот спектр принадлежит алкеновому радикалу и состоит из 15 компонент СТС; в нем можно выделить квинтет ( $a_H=37$  Э) от четырех  $\beta$ -протонов и триплет ( $a_H=14,5$  Э) от двух  $\alpha$ -протонов. Спектр рис. 7, в, возникающий при  $20^\circ C$ , по СТС мало отличается от спектра 7, б; следовательно, при температуре от  $-196$  до  $20^\circ C$  химическая структура циклического алкенового катион-радикала остается неизменной, меняется лишь степень свободы его вращения.

Для понимания механизма процессов превращения олефинов на высококремнистых цеолитах чрезвычайно важно рассмотреть характер термических превращений радикальных частиц, образовавшихся при адсорбции различных олефинов на цеолите НМ; существующие сведения об этих превращениях обсуждаются в следующем разделе.

#### IV. ПРЕВРАЩЕНИЯ РАДИКАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ НА НМ И ДРУГИХ ЦЕОЛИТАХ

В работе [18] на Н-формах цеолитов, характеристики которых приведены ниже

Цеолит	$SiO_2/Al_2O_3$	Степень декатионирования, %
НМ	10	92
НМ-26	26	99
НУ	4,3	70
НKL	5,2	82
Н-Цезит	5,2	95

в интервале  $20-300^\circ C$  изучены превращения олефинов  $C_2-C_8$ , циклопентена, циклогексена, а также ряда соединений существенно иной химической структуры: ацетилен, бутадиена, хлористого аллила, аллилового спирта, *n*-гексана, циклогексана и метилового спирта.

Спектры ЭПР, наблюдавшиеся при прогреве в вакууме образца НМ с адсорбированным при  $20^\circ C$  пропиленом, представлены на рис. 8. Показанные на рис. 8 изменения СТС типичны для всех олефинов состава  $C_2-C_8$ . Отметим, что введение  $O_2$  приводит к немедленному исчезновению спектров рис. 8, а—в, а спектр рис. 8, г в присутствии кислорода не только не исчезает, но сильно увеличивается по интенсивности, сохраняя СТС. В случае адсорбции олефинов на нагретом до  $300^\circ C$  образце НМ сразу возникает спектр рис. 8, г. Адсорбция олефинов на воздухе не сопровождается появлением сигнала ЭПР, но последующий прогрев системы в присутствии  $O_2$  при  $250-300^\circ C$  приводит к появлению интенсивного сигнала вида рис. 8, г. Такой же спектр ЭПР появляется при прогреве цеолита НМ с адсорбированными циклопентеном и циклогексеном при  $300^\circ C$ .

Адсорбция на НМ ацетилен и хлористого аллила при  $20^\circ C$  с последующей термообработкой при  $300^\circ C$  приводит также к появлению спектра рис. 8, г. Аналогичный процесс идет и в том случае, если на НМ адсорбированы бутадиен и аллиловый спирт с последующим прогревом при  $300^\circ C$ . Примечательно, что спектр ЭПР вида рис. 8, г возникает и в случае прогрева при  $250-300^\circ C$  образца НМ с такими насыщенными соединениями, как *n*-гексан, циклогексан и метиловый спирт.

Таким образом, для всех перечисленных выше соединений, адсорбированных на НМ, прогрев при  $250-300^\circ C$  приводит к появлению одного и того же спектра ЭПР типа показанного на рис. 8, г: для спектров ЭПР, возникших при превращении различных соединений, СТС идентична и имеются лишь незначительные отличия в разрешении отдельных компонент [18].

Для понимания природы возникшего сигнала было исследовано взаимодействие с цеолитом НМ при 300°С бензола и толуола. В обоих случаях при этой температуре возникают интенсивные симметричные синглеты с  $\Delta H = 3,7$  и 7 Э соответственно.

Помимо цеолита НМ в [18] были изучены спектры ЭПР, возникающие при высокотемпературном (до 450°С) взаимодействии бензола, *n*-гексана и метанола с цеолитами НУ, НКЛ и Н-цезит. В отличие от НМ в случае всех исследованных цеолитов при прогреве до высокой температуры возникают синглетные спектры ЭПР без какой-либо СТС. Только на мордените с более высоким модулем (НМ-26 получен прямым синтезом) *n*-гексан и метанол дают после прогрева при температуре 350°С спектр ЭПР типа рис. 8, а с несколько худшим разрешением компонент СТС по сравнению с НМ.

Итак, только цеолит НМ обладает уникальной способностью при адсорбции соединений различных классов (ненасыщенных и насыщенных) селективно при 250—300°С формировать структуру, дающую характерный спектр ЭПР. Рассмотрим вопрос о том, какова природа радикала, дающего такой спектр ЭПР.

В [17] было показано, что при адсорбции олефинов различного типа на цеолите НМ при 20°С быстро образуется один и тот же радикальный фрагмент, который затем подвергается дальнейшим превращениям при подъеме температуры. Исчезновение сигнала ЭПР, возникающего при нагревании образца до 200°С, при добавлении O<sub>2</sub> связано, вероятно, с сохранением образующимися радикалами алкеновой (или аллильной) структуры. Однако появление при 250—300°С радикальных частиц, устойчивых к действию O<sub>2</sub> (спектр рис. 8, а), говорит о том, что их химическая природа принципиально изменилась. Известно, что устойчивыми к действию O<sub>2</sub> являются радикалы, образующиеся при адсорбции на цеолитах ароматических соединений [22]. Уже в работе [16] было высказано предположение, что высокотемпературная обработка адсорбированного на НМ пропилена сопровождается образованием таких радикалов. Как было показано в [18], бензол и толуол после адсорбции с последующей высокотемпературной обработкой на всех исследованных цеолитах дают синглетный спектр ЭПР. В [18] представлены также спектры ЭПР, полученные при адсорбции на цеолите НМ изомерных ксилолов при 20°С; обращает на себя внимание тот факт, что спектр ЭПР, появляющийся при адсорбции *o*-ксилола, полностью идентичен спектру рис. 8, а, возникающему при термообработке образцов НМ с адсорбированными на них различными соединениями. Характерно, что спектр ЭПР, возникающий при адсорбции *o*-ксилола, чрезвычайно устойчив при температуре до 300°С в окислительной атмосфере и полностью сохраняет СТС. Спектры ЭПР для *m*- и *n*-ксилола, адсорбированных на НМ, при нагревании до 200°С переходят в спектр типа рис. 8, а.

Таким образом, можно видеть, что при адсорбции соединений различных классов на цеолите НМ при 250—300°С селективно образуются 1,2-диалкилфениленовые адсорбированные радикалы. Мы условно называем 1,2-диалкилфениленовыми радикалы, дающие спектр типа рис. 8, а, поскольку они спектрально идентичны радикалам, образующимся при адсорбции *o*-ксилола, спектр ЭПР которых не изменяется при нагревании от 20 до 300°С. Следует отметить, что спектр ЭПР рис. 8, а с эквидистантными компонентами и  $a_H = 1,8$  Э нельзя описать, пользуясь известными константами СТС для протонов фенильного кольца и  $\text{CH}_3$ -групп анион-радикалов *o*-ксилола [23]. Это может быть обусловлено изменением химического состава адсорбированного радикала по сравнению с молекулой *o*-ксилола, или изменением констант СТВ атомов Н для адсорбированного радикала по сравнению с радикалом в жидкой фазе.

При анализе полученных данных возникают следующие вопросы:

1) каков может быть общий химический механизм превращений, приводящий к образованию ароматических молекул из соединений различных классов на НМ;

2) каковы причины селективного образования на НМ при высоких температурах адсорбированных радикалов определенной структуры.

Механизм химических превращений, приводящих к образованию ароматических соединений на Н-формах высококремнистых цеолитов из ненасыщенных и насыщенных углеводородов пока не известен. Ясно лишь, что он должен быть сложным, поскольку на этих цеолитах не идут реакции гидрирования — дегидрирования. Можно предположить, что процесс идет путем сложного диспропорционирования исходных молекул с образованием, с одной стороны, легких насыщенных соединений, а с другой — ненасыщенных соединений. В результате на активном центре на поверхности цеолита может формироваться нециклический углеводородный фрагмент с большой степенью ненасыщенности, например тетраен, циклизация которого приводит к образованию алкилированного ароматического соединения. Образование ароматических молекул может идти таким путем не только из ненасыщенных, но и из ряда насыщенных соединений, которые сначала путем отщепления (в виде  $\text{CH}_4$ ) концевой группы превращаются в олефины.

Такое представление о характере процесса согласуется с выводами работы [24], в которой был изучен синтез на НМ соединений из меченого изобутилена-2- $^{13}\text{C}$  и высказано предположение, что формирование ароматических молекул идет через промежуточные стадии димеризации и образования триена. Анализ превращений на НМ *n*-гексана, циклогексана и циклогексена при адсорбции на НМ также свидетельствует о том, что в высокотемпературных превращениях определяющую роль играют реакции крекинга и олигомеризации. Для указанных соединений, в особенности для циклогексена, можно было ожидать образования бензола, который в результате термической обработки дал бы продукты, характеризующиеся узким синглетом ( $\Delta H = 3,7$  Э) в спектре ЭПР. Однако эксперименты показали, что эти соединения образуют 1,2-диалкилфениленовые радикалы; это указывает на сложный характер образования ароматического кольца. В случае циклогексана, например, процесс должен протекать путем раскрытия кольца с образованием олефина, его олигомеризации, за чем следуют крекинг с получением полиенов и их замыкание в ароматическую систему.

Из имеющихся в настоящее время данных пока нельзя сделать окончательного вывода о том, что образование ароматических соединений из различных исходных веществ на высококремнистых цеолитах является радикальным процессом, однако не исключено, что промежуточные радикальные частицы являются важными участниками этого процесса.

Крайне важным для уяснения механизма процесса образования ароматических соединений на высококремнистых цеолитах является понимание природы центров, ведущих этот процесс. Попытка подойти к решению этого вопроса предпринята в работе [19].

#### **V. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ОБРАЗОВАНИЕ РАДИКАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ И ИХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ЦЕОЛИТЕ НМ**

Сначала рассмотрим экспериментальные результаты, полученные в работе [19] при исследовании влияния добавок  $\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SO}_2$  на адсорбцию олефина ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) и ароматического соединения ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) на цеолите НМ.

На рис. 9 представлены спектры ЭПР, возникающие при последовательном взаимодействии  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{O}_2$  с цеолитом НМ при  $20^\circ\text{C}$ . Адсорбция  $\text{C}_3\text{H}_6$  приводит к появлению описанного выше 11-компонентного сигнала. После откачки газовой фазы и адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_6$  не наблюдается появления сигнала от катион-радикала бензола. Последующий напуск  $\text{O}_2$  приводит к немедленному исчезновению сигнала рис. 9, а и к появлению характерного интенсивного семикомпонентного сигнала (рис. 9, б) от катион-радикала бензола.

Данные [19] по влиянию предварительной адсорбции  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на концентрацию радикальных частиц, образующихся при взаимодействии



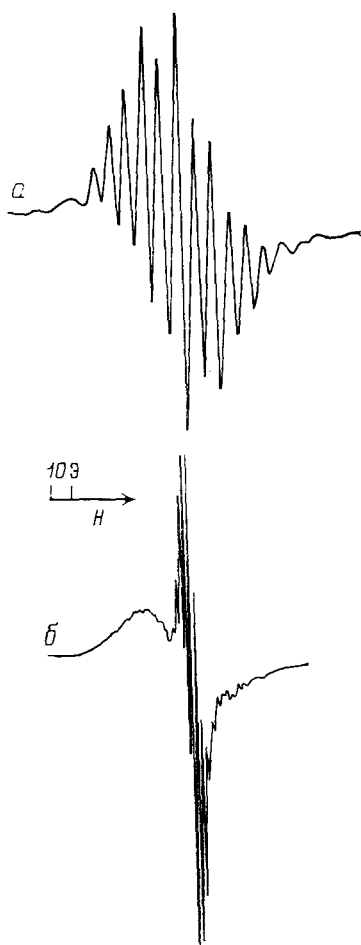


Рис. 9

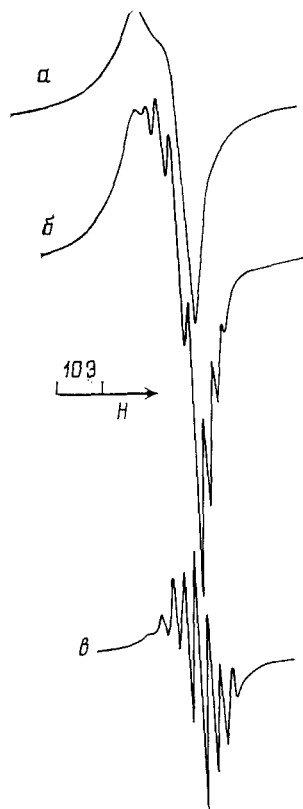


Рис. 11

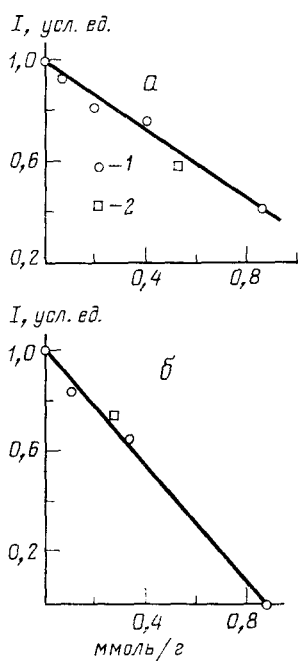


Рис. 10

Рис. 9. Спектры ЭПР, наблюдаемые при последовательном взаимодействии пропилена, бензола и кислорода с цеолитом НМ при 20° С: *a* — НМ + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, *б* — (НМ + C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> + O<sub>2</sub>

Рис. 10. Зависимость интенсивности *I* сигналов ЭПР при адсорбции C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (*a*) и C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (*б*) при 20° С от количества NH<sub>3</sub> (1) и H<sub>2</sub>O (2), предварительно адсорбированных на НМ

Рис. 11. Спектры ЭПР, наблюдаемые при взаимодействии НМ с SO<sub>2</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> при 20° С: *a* — НМ + SO<sub>2</sub>, *б* — (НМ + SO<sub>2</sub>) + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, *в* — после напуска воздуха

$C_3H_6$  и  $C_6H_6$  с цеолитом НМ при  $20^\circ C$ , представлены на рис. 10. Видно, что адсорбция  $NH_3$  и  $H_2O$  вызывает лишь уменьшение интенсивности сигналов ЭПР, но не оказывает влияния на СТС спектров, возникающих при адсорбции  $C_3H_6$  и  $C_6H_6$ , т. е. влияет на количество, но не на структуру радикальных частиц; и  $NH_3$  и  $H_2O$  ингибируют образование катион-радикалов из молекул  $C_6H_6$  при  $20^\circ C$  заметно сильнее, чем образование радикальных частиц из  $C_3H_6$ .

Необходимо отметить, что при  $20^\circ C$  описанное выше ингибирующее действие молекул  $H_2O$  аналогично действию  $NH_3$ , тогда как при высокотемпературной ( $300^\circ C$ ) обработке НМ с хемосорбированным  $C_3H_6$  адсорбированные молекулы  $H_2O$  не препятствуют образованию 1,2-диалкилфениленовых радикалов, а молекулы  $NH_3$  оказывают сильное ингибирующее действие на этот процесс: адсорбция 0,86 ммоль  $NH_3$  на 1 г НМ полностью подавляет образование 1,2-диалкилфениленовых радикалов.

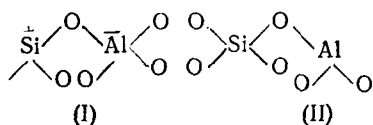
На рис. 11 представлены спектры ЭПР [19], возникающие при последовательном взаимодействии  $SO_2$  и  $C_6H_6$  с цеолитом НМ при  $20^\circ C$ . Адсорбция  $SO_2$  на вакуумированном образце НМ сопровождается появлением сигнала (11, а), аналогичного описанному в [25, 26] и интерпретируемого авторами этих работ как сигнал от анион-радикала  $SO_2^-$ . Адсорбция  $C_6H_6$  на образце НМ, содержащем предварительно адсорбированный  $SO_2$ , сопровождается очень быстрым переходом от спектра рис. 11, а к спектру рис. 11, б, представляющему собой суперпозицию спектра рис. 11, а от анион-радикала  $SO_2^-$  с неизменной интенсивностью и семикомпонентного сигнала от катион-радикала бензола. Последующая адсорбция  $O_2$  приводит к переходу спектра рис. 11, б в спектр 11, в, т. е. к сильному уменьшению интенсивности сигнала от  $SO_2^-$  при постоянной интенсивности спектра от  $C_6H_6^+$ .

Совершенно иная картина возникает при последовательном взаимодействии НМ с  $SO_2$  и  $C_3H_6$  при  $20^\circ C$ . В этом случае адсорбция  $C_3H_6$  индуцирует резкое увеличение интенсивности сигнала анион-радикала  $SO_2^-$  (в  $\sim 5$  раз), а интенсивность 11-компонентного спектра оказывается значительно меньше, чем в случае взаимодействия НМ с  $C_3H_6$  в отсутствие  $SO_2$ .

Наконец, адсорбция  $SO_2$ , в отличие от  $NH_3$ , не влияет на образование 1,2-диалкилфениленовых радикалов в процессе высокотемпературного превращения адсорбированных углеводородов [19].

Для понимания химической природы центров, на которых происходит образование олефиновых и ароматических радикалов, необходимо прежде всего обратить внимание на особенности влияния  $O_2$  на образование радикалов из олефинов и ароматических соединений. Следует отметить следующие факты: 1) для образования ароматических катион-радикалов необходимо, чтобы окислительный центр в НМ был активирован хемосорбированным  $O_2$  [22]; присутствие  $O_2$  в газовой фазе не мешает образованию ароматических катион-радикалов и не влияет на СТС спектров ЭПР; 2) образование радикалов из олефинов практически не требует активации окислительных центров на поверхности цеолита НМ кислородом; присутствие  $O_2$  в газовой фазе приводит к необратимой гибели этих радикалов.

Можно было бы предположить, что образование радикалов из олефинов и ароматических соединений при адсорбции происходит на двух различных типах окислительных центров, одни из которых не активированы, а другие активированы  $O_2$ , т. е. эти центры могут иметь разную химическую структуру. При исследовании цеолитов типа фожазита [27] обнаружено, что при их дегидроксигировании могут возникать льюисовские центры двух типов<sup>2</sup>:

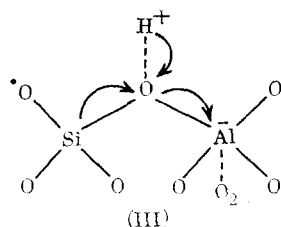


<sup>2</sup> Центр (II) более характерен для морденита, а не для цеолитов типа фожазита.

Предположим, что центры (I) и (II) одинаково доступны для молекул олефина ( $C_3H_6$ ) и для молекул ароматического углеводорода ( $C_6H_6$ ), причем на активированном центре ароматическая молекула адсорбируется сильнее молекулы олефина. Тогда на центрах (I) образуются ароматические, а на центрах (II)—олефиновые радикалы. Если бы это было так, то в условиях опыта (см. рис. 9) по последовательному взаимодействию  $C_3H_6$ ,  $C_6H_6$  и  $O_2$  с цеолитом НМ адсорбция  $C_3H_6$  на НМ привела бы к образованию олефиновых радикалов как на центрах (I), так и на центрах (II), а при последующей адсорбции  $C_6H_6$  его молекулы вытеснили бы олефиновые радикалы с центров (I). В результате интенсивность сигнала ЭПР должна была бы уменьшиться, однако такого эффекта не наблюдали. Трудно предположить, что сохранение интенсивности сигнала ЭПР от олефиновых радикалов после адсорбции  $C_6H_6$  обусловлено недоступностью центров (I) для молекул бензола. Более логично допустить, что образование олефиновых и ароматических радикалов происходит на окислительных центрах одной и той же природы.

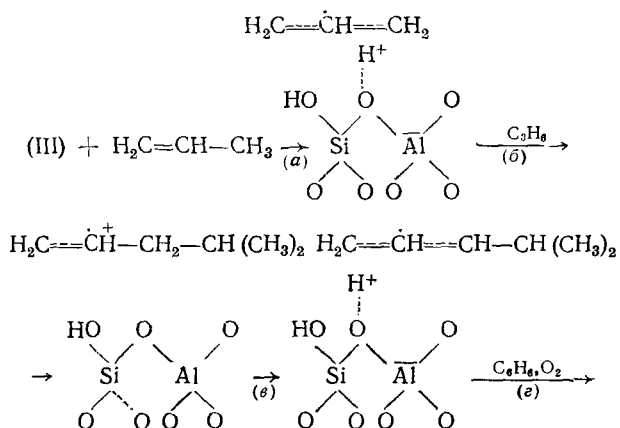
Прежде чем рассмотреть природу этого центра, отметим, что она должна отличаться от структуры центров (I) и (II), постулированных для фожазитов, поскольку на цеолите НУ при адсорбции  $C_6H_6$  катион-радикалы не образуются, а при адсорбции  $C_3H_8$  возникает радикал, устойчивый к действию  $O_2$  и дающий очень слабый спектр из 5 компонент с биномиальным распределением интенсивностей [6–8]. Кроме того, существенно, что нагревание образца НМ до  $450^\circ C$  вообще не сопровождается образованием льюисовских центров типа (I) и (II) [28].

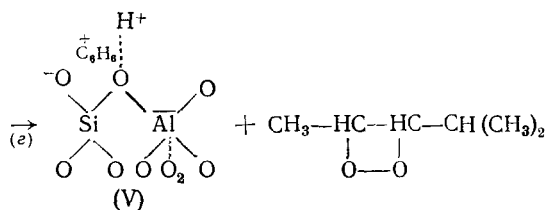
Таким образом, необходимо допустить существование в цеолите НМ принципиально иных по природе активных центров, возникающих при небольших температурах термической обработки (200—450°С). В [19] при анализе природы окислительного центра в НМ была рассмотрена следующая структура:



В ней имеется брэнстедовский центр, радикальный акцепторный центр и хемосорбированная на Al молекула  $O_2$ , играющая роль активатора при образовании ароматических катион-радикалов.

Возможность существования в  $\text{SiO}_2$  центров  $\text{Si}-\dot{\text{O}}$  и  $\dot{\text{Si}}$  и их реакционная способность изучены в работах [30–32]. Можно представить себе следующий механизм взаимодействия  $\text{C}_3\text{H}_6$  с центром (III):





На стадии (а) происходит образование аллильного радикала с переходом атома Н к радикальному центру, на стадиях (б) и (в) — димеризация с участием мостикового протона. После адсорбции бензола с последующей адсорбцией  $\text{O}_2$  происходит (на стадии (г)) окисление и гибель аллильного радикала и образование катион-радикала бензола. Нужно отметить, что димеризация может предшествовать образованию радикала, и для случая  $\text{C}_2\text{H}_4$  процесс должен идти именно в такой последовательности. Существенно, что взаимодействие центра (III) с  $\text{C}_3\text{H}_6$  сопровождается не только образованием аллильного радикала, но и, вероятно, удалением активирующего кислорода, поскольку в противном случае адсорбция  $\text{C}_6\text{H}_6$  на стадии (4, г) могла бы приводить к образованию катион-радикалов бензола без дополнительного введения  $\text{O}_2$  в систему. При адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_6$  на образце цеолита НМ, содержащем адсорбированные олефиновые радикалы, молекулы  $\text{C}_6\text{H}_6$ , по-видимому, локализованы в канале цеолита вблизи центра (IV) и после введения  $\text{O}_2$  в систему быстро превращаются в катион-радикалы с образованием центра (V).

Данные по ингибирующему действию  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  на образование радикалов из  $\text{C}_3\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$  (см. рис. 10) свидетельствуют о сложном строении окислительного центра и могут быть легко поняты, если предположить, что центр имеет структуру (III). Адсорбированная молекула  $\text{NH}_3$  взаимодействует с мостиковым ионом  $\text{H}^+$  центра (III), что препятствует образованию олигомерного радикала (стадия (б)). Сопоставление полученных данных с результатами, изложенными в работах [17, 18], позволяет несколько детализировать приведенную выше схему. Аллильные мономерные радикалы (стадия (а)) образуются при адсорбции  $\text{C}_3\text{H}_6$  на центрах (III) при  $-78^\circ\text{C}$  в небольшом количестве. Нагревание системы до  $20^\circ\text{C}$  сопровождается резким увеличением интенсивности спектра ЭПР и изменением его СТС за счет образования олигомерных радикалов [17]. Увеличение концентрации радикальных частиц в результате олигомеризации и снижения потенциала ионизации (например, от 9,94 эВ для  $\text{C}_3\text{H}_6$  до 8,9 эВ для 3-метилбутена-2) заставляет предположить наличие неоднородности центров (III) цеолита НМ по окислительной силе.

Отметим, что процесс олигомеризации не обязательно должен быть связан с участием наиболее кислых протонов. При участии в олигомеризации только наиболее сильных бренстедовских центров спектр ЭПР перестал бы наблюдаться уже при адсорбции  $\sim 0,35$  ммоль  $\text{NH}_3$  на 1 г НМ (центры, для которых теплота адсорбции  $\text{NH}_3$  равна 140 кДж/моль) [33]. Таким образом, для центра (III) не является обязательным сочетание наиболее сильных окислительных и кислотных свойств.

Адсорбция  $\text{NH}_3$  препятствует не только образованию радикалов из адсорбированных олефинов при  $20^\circ\text{C}$ , но и высокотемпературной ароматизации различных соединений с образованием 1,2-диалкилфениловых радикалов [18], что обусловлено сильным взаимодействием молекул  $\text{NH}_3$  с центрами типа (III) цеолита НМ.

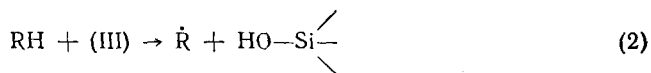
Механизм уменьшения интенсивности сигнала ЭПР от катион-радикала бензола при адсорбции  $\text{NH}_3$  (рис. 10, б) менее ясен, поскольку в этом случае  $\text{H}^+$  непосредственно не участвует в образовании радикала, хотя и может взаимодействовать с ароматическим кольцом, приводя к его частичной поляризации. Существенно, что уменьшение концентрации катион-радикалов бензола под влиянием адсорбции  $\text{NH}_3$  сопровождается и уменьшением интенсивности синглетного сигнала ЭПР, возникающего в процессе прогрева образцов при  $150\text{--}300^\circ\text{C}$ .

Адсорбция  $\text{H}_2\text{O}$ , так же как и  $\text{NH}_3$ , ингибирует образование радикалов как при адсорбции  $\text{C}_3\text{H}_6$ , так и при адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_6$ , по-видимому, за счет аналогичного блокирования центра (III). Характерно, что  $\text{H}_2\text{O}$ , в отличие от  $\text{NH}_3$ , десорбируется при повышении температуры и не препятствует превращению адсорбированного  $\text{C}_3\text{H}_6$  в 1,2-диалкилфениленовые радикалы.

Теперь обсудим влияние добавки  $\text{SO}_2$  на образование радикалов при адсорбции олефина и ароматического соединения. Имеются существенные различия во влиянии адсорбированной  $\text{SO}_2$  на концентрации этих радикалов.

С одной стороны, интенсивность сигнала ЭПР от анион-радикала  $\text{SO}_2^-$  не меняется при адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_6$ , и концентрация катион-радикалов  $\text{C}_6\text{H}_6^+$  не зависит от присутствия на образце НМ адсорбированных молекул  $\text{SO}_2$ . С другой стороны, адсорбция  $\text{C}_3\text{H}_6$  на образце НМ, содержащем адсорбированные молекулы  $\text{SO}_2$ , часть из которых, как и в предыдущем случае, находится в виде  $\text{SO}_2^-$ , сопровождается резким (в 5 раз) увеличением концентрации  $\text{SO}_2^-$  и значительным уменьшением концентрации олефиновых радикалов по сравнению с их концентрацией на чистом НМ [19].

Полученные результаты можно объяснить следующими процессами, протекающими при адсорбции  $\text{C}_3\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$ :



Реакция (2) протекает при адсорбции как  $\text{C}_3\text{H}_6$ , так и  $\text{C}_6\text{H}_6$ , но реакция (3) в случае катион-радикала  $\text{C}_6\text{H}_6^+$  не идет, поскольку его потенциал ионизации (9,90 эВ) выше потенциала ионизации молекулы  $\text{C}_6\text{H}_6$  (9,24 эВ) [34]; поэтому концентрация ионов  $\text{SO}_2^-$  при адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_6$  не меняется. Напротив, потенциал ионизации олефинового радикала меньше потенциала ионизации исходной молекулы, и реакция (3) в этом случае протекает, сопровождаясь увеличением концентрации анион-радикала  $\text{SO}_2^-$ . Существенно, что переход электрона на молекулу  $\text{SO}_2$  происходит именно от радикала олефина, а не из твердого тела, поскольку в последнем случае увеличение интенсивности сигнала от  $\text{SO}_2^-$  наблюдалось бы и в результате адсорбции  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Описанный процесс переноса электрона с радикала олефина на акцепторную молекулу очень похож на процесс образования радикала  $\text{O}_2^-$  на поверхности  $\text{MgO}$  при адсорбции  $\text{C}_3\text{H}_6$  [35]. В этой системе, вероятно, протекают следующие реакции:



Отличие этой последовательности реакций от предыдущей заключается в том, что адсорбция  $\text{C}_3\text{H}_6$  на НМ сразу приводит к образованию радикала, а не карбаниона, но при этом введение  $\text{O}_2$  сопровождается гибелью  $\dot{\text{R}}$  по реакции (6), поэтому в спектре ЭПР не удается наблюдать сигнал радикала  $\text{O}_2^-$ .

В работе [36] рассмотрено влияние введения в цеолит НМ различных катионов на образование радикальных частиц из разных соединений, в том числе и из олефинов. Показано, что введение  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  практически не оказывает влияния на окислительно-восстановительные свойства центров НМ. Найдено, что введение катионов  $\text{Cu}^{2+}$ , несмотря на их локализацию в большом канале и диполь-дипольное взаимодействие с хемосорбированными радикалами, незначительно снижает концентрацию радикальных частиц, образующихся при  $20^\circ\text{C}$  как из ароматических соединений, так и из  $\text{C}_3\text{H}_6$ . Введение в НМ ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ , которые локализуются в местах, труднодоступных для адсорбированных молекул, приводит к значительному (в 10–30 раз) уменьшению концен-

трации радикалов. В работе [36] высказано предположение, что формирование окислительно-восстановительных центров в НМ связано с разрывом сильно напряженных связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{Al})$ , причем катионы могут оказывать стабилизирующее действие на каркас морденита.

## VI. ОБРАЗОВАНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЕ РАДИКАЛОВ НА ЦЕОЛИТАХ ТИПА ZSM

Пока опубликована только одна работа, посвященная образованию и превращению радикалов при адсорбции ненасыщенных углеводородов на цеолите H-ZSM-5 [37]. Образец цеолита был предварительно прогрет в атмосфере  $\text{O}_2$  при  $500^\circ\text{C}$  в течение часа; затем реакционный объем был откачан при той же температуре в течение 2 ч, охлажден до комнатной температуры и в вакууме образец перенесен в ячейку ЭПР спектрометра, где и проводили адсорбцию паров алкенов и алкинов при низкой температуре.

На рис. 12 представлены спектры ЭПР, полученные при пониженной температуре для исходного образца цеолита ZSM-5 и образца после адсорбции бутена-2 и 3,3-диметилбутена-1. Последний спектр является изотропным ( $g=2,0028$  и  $a_H=17,5$  Э) и отнесен к радикалу 2,3-диметилбутена-2, возникшему при внутримолекулярной перегруппировке 3,3-диметилбутена-1. Сигнал ЭПР, появляющийся в результате адсорбции бутена-2 на ZSM-5 при  $-123^\circ\text{C}$ , состоит из семи компонент с  $a_H=10,0$  Э,

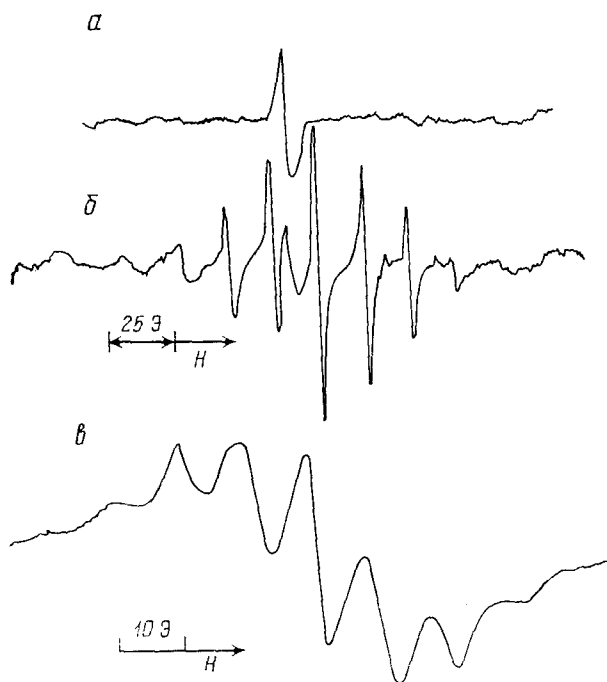
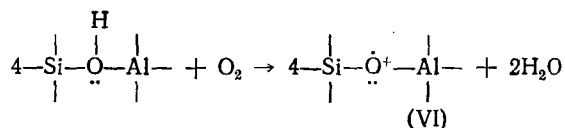


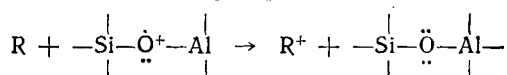
Рис. 12. Спектр ЭПР дефектов в решетке ZSM-5 при  $-150^\circ\text{C}$  (а), и спектры ЭПР, возникающие при адсорбции на ZSM-5 3,3-диметилбутена-1 при  $-150^\circ\text{C}$  (б) и бутена-2 при  $-123^\circ\text{C}$  (в)

что обусловлено наличием в молекуле двух эквивалентных  $\text{CH}_3$ -групп, почти свободно вращающихся в канале цеолита. При повышении температуры выше  $27^\circ\text{C}$  спектр рис. 12, в трансформируется в девятикомпонентный ( $g=2,009$  и  $a_H=6,60$  Э) и далее не изменяется при повышении температуры до  $200^\circ\text{C}$ .

Автор работы [37] предполагает, что спектр рис. 12, а для исходного образца цеолита обусловлен возникновением радикалов в процессе термической обработки цеолита на воздухе при  $500^\circ\text{C}$  до появления центров (VI), имеющих радикальную структуру:

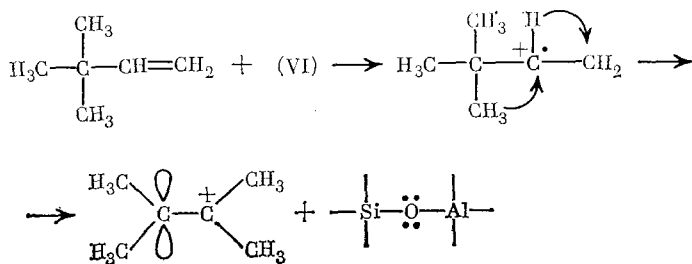


Получающийся таким образом центр (VI) является дыркой на атоме кислорода решетки цеолита. По мнению автора [37], неспаренный электрон занимает несвязывающую молекулярную орбиталь атома кислорода, поскольку при  $-196^\circ\text{C}$  не наблюдается сигнал с СТС, характерной для взаимодействия неспаренного электрона с ядерным спином атома Al. Кроме того,  $g$ -фактор сигнала рис. 12,  $a$ , составляющий 2,0092, равен  $g$ -фактору сигналов от изоэлектронных дырок, образующихся при рентгеновском облучении силикатных и боратных стекол. Предполагается, что энергия, требующаяся для появления подобного радикального центра, близка к энергии, необходимой для удаления электрона с несвязывающей орбитали атома O в молекуле  $\text{H}_2\text{O}$ , которая, согласно данным фотоэлектронной спектроскопии, равна 12,61 эВ. Если это соответствует действительности, то радикальный положительный центр является сильной акцепторной ловушкой, на которой адсорбированная молекула образует катион-радикал по механизму переноса заряда:

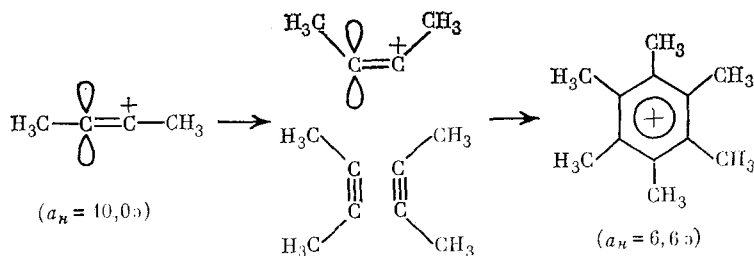


К сожалению, в работе [37] не указывается, какова концентрация таких дефектных центров в цеолите ZSM-5 и соответствует ли эта концентрация числу образовавшихся катион-радикалов. Необходимо отметить, что по существу природа центра (VI) и характер протекающих на нем процессов идентичны центру (V) в НМ и механизму образования катион-радикалов при адсорбции олефинов, рассмотренному выше.

В [37] предлагается следующий механизм образования радикала и его изомеризации при адсорбции 3,3-диметилбутена-1 на центре (VI):



Изменение структуры спектра ЭПР адсорбированного катион-радикала бутена-2 при повышении температуры объяснено в работе [37] протеканием процесса его тримеризации с образованием катион-радикалов гексаметилбензола, локализованных в цилиндрических каналах цеолита ZSM-5:



Итак, в этом случае, как и в рассмотренных выше примерах превращения олефинов на НМ, конечной структурой является ароматический катион-радикал. Однако предположение автора [37] о том, что катион-

радикал гексаметилбензола локализован внутри канала цеолита ZSM-5, по нашему мнению, является ошибочным, поскольку в цеолите ZSM-5 не радиус, как указано в [37], а диаметр канала равен 5,8—6,0 Å и в этих каналах не могут быть локализованы молекулы гексаметилбензола.

\*       \*

\*

Выше были рассмотрены результаты немногочисленных работ, касающихся образования и превращения радикалов, возникающих при адсорбции олефинов на цеолитах типа Y, HM и ZSM-5. Анализ имеющихся данных позволяет отметить, что адсорбция олефинов различных типов при комнатной температуре на катионных и декатионированных формах цеолитов типа фожазита сопровождается появлением практически идентичных по параметрам спектров ЭПР. На катионных, декатионированных и деалюминированных формах морденита в процессе адсорбции различных олефинов при 20°С также возникают одинаковые по структуре спектры ЭПР, но их параметры существенно отличаются от параметров, наблюдавшихся при адсорбции тех же олефинов на фожазитах.

При обсуждении полученных результатов показано, что радикалы, образующиеся при адсорбции олефинов на морденитах при 20°С, являются вторичными радикальными частицами, возникающими за счет процессов олигомеризации, и в образовании этих частиц участвуют как окислительные, так и брэнстедовские центры. Адсорбция олефинов на морденитах при низких температурах сопровождается образованием первичных радикалов, характеризующихся индивидуальными спектрами ЭПР. Важной особенностью морденитов является способность селективно формировать из соединений различных классов на определенных по геометрии элементах решетки цеолита ароматические структуры, дающие спектры ЭПР с характерной СТС.

Несмотря на достигнутые значительные успехи, многие вопросы еще остаются нерешенными. Не выяснена химическая природа радикалов, образующихся на фожазитах, и в частности неизвестно, являются ли эти радикалы первичными адсорбированными частицами или образуются позже в результате дальнейших химических превращений. Не установлен механизм активирующего влияния кислорода и не выяснена его роль в процессе образования радикалов. Кроме того, принципиальный вопрос о природе окислительных центров, участвующих в образовании радикалов, также остается пока открытым, особенно для фожазитов.

Решение этих проблем имеет существенное значение не только само по себе, но необходимо и для понимания механизма каталитических процессов с участием олефинов, в особенности на сверхвысококремнистых цеолитах, для которых нельзя исключить важную роль реакций с участием промежуточных радикальных частиц.

Следует отметить, что применение метода ЭПР для выяснения механизма термических превращений соединений различных классов, и в том числе олефинов, адсорбированных на цеолитах, имеет существенное значение и для анализа природы образующихся при этом «коксовых» отложений, играющих определяющую роль в дезактивации цеолитных катализаторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976.
2. Химия цеолитов и катализ на цеолитах, т. 1, 2/Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980.
3. Якобс П. Карбонийонная активность цеолитов. М.: Химия, 1983.
4. Chang C. D., Lang W. H., Selverstri A. J. J. Catal., 1979, v. 56, p. 169, 268.
5. Van den Berg J. P., Wolthuizen J. P., Clague A. D. H., Hays G. R., van den Hoof J. H. C. Ibid., 1983, v. 80, p. 130.
6. Hirschler A. E., Neikam W. C., Barmby D. S., James R. L. Ibid., 1965, v. 4, p. 628.
7. Suzuki J., Honda Y., Ono Y., Keii T. In: Proc. V Int. Congr. on Catalysis (Palm Beach, 1972), v. 2. North-Holland Publ. Comp., 1973, p. 1377.
8. Otsuka K., Nakata K., Morikawa A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1980, v. 76, p. 1196.
9. Krzyzanowski S. Chem. Commun., 1974, p. 1036.



10. Krzyzanowski S. Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. chim., 1976, v. 24, p. 165.
11. Krzyzanowski S. Ibid., 1976, v. 24, p. 231.
12. Krzyzanowski S. Ibid., 1976, v. 24, p. 737.
13. Krzyzanowski S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1976, v. 72, p. 1573.
14. Shih S. J. Catal., 1975, v. 36, p. 238.
15. Corio P. L., Shih S. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 3475.
16. Leith I. R. Chem. Commun., 1972, p. 1282.
17. Кучеров А. В., Слинкин А. А. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 1172.
18. Кучеров А. В., Слинкин А. А. Там же, 1983, т. 24, с. 947.
19. Слинкин А. А., Кучеров А. В. Там же, 1983, т. 24, с. 955.
20. Слинкин А. А., Кучеров А. В. Там же, 1981, т. 22, с. 796.
21. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970, с. 125.
22. Локтев М. И., Слинкин А. А. Успехи химии, 1976, т. 45, с. 1594.
23. Гертсон Ф. Спектроскопия ЭПР высокого разрешения. М.: Мир, 1973, с. 157.
24. Fajula F., Gault F. G. J. Catal., 1981, v. 68, p. 312; 1983, v. 81, p. 405.
25. Ono Y., Suzuki K., Keii T. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 218.
26. Ono Y., Tokunaga H., Keii T. Ibid., 1975, v. 79, p. 752.
27. Уорд Дж. В сб.: Химия цеолитов и катализ на цеолитах. т. 1/Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980, с. 173.
28. Капустин Г. И., Кустов Л. М., Глonti Г. О., Бруева Т. Р., Боровков В. Ю., Клячко А. Л., Рубинштейн А. М., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1984, т. 25, с. 1129.
29. Слинкин А. А., Локтев М. И., Клячко А. Л., Рубинштейн А. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, с. 1021.
30. Low M. J. D., Severdia A. G. J. Catal., 1978, v. 54, p. 219.
31. Радциг В. А., Быстриков А. В. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 713.
32. Радциг В. А. Там же, 1979, т. 20, с. 448, 456, 705, 1203, 1206.
33. Рухадзе А. Д., Капустин Г. И., Бруева Т. Р., Клячко А. Л., Рубинштейн А. М. Там же, 1981, т. 22, с. 474.
34. Стрейтвизер Э. В сб.: Современные проблемы физической органической химии. М.: Мир, 1967, с. 18, 24.
35. Garrone E., Zecchina A., Stone F. S. J. Catal., 1980, v. 62, p. 396.
36. Кучеров А. В., Слинкин А. А., Мишин И. В., Клячко А. Л. Кинетика и катализ, в печати.
37. Shih S. J. Catal., 1983, v. 79, p. 390.

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