

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 фожазита	61
III. Природа радикалов, образующихся при адсорбции олефинов на мордените	68
IV. Превращения радикальных частиц при повышенных температурах на НМ и других цеолитах	74
V. Влияние добавок на образование радикальных частиц и их высокотемпературные превращения на цеолите НМ	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 карбкатионов 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 CCl_4 на РЗЭ, Са- и Се-формах цеолита Y, предварительно прокаленных при 500°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 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 октена-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 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.

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°C на цеолите CaY (степень обмена 91,8%) приводит к

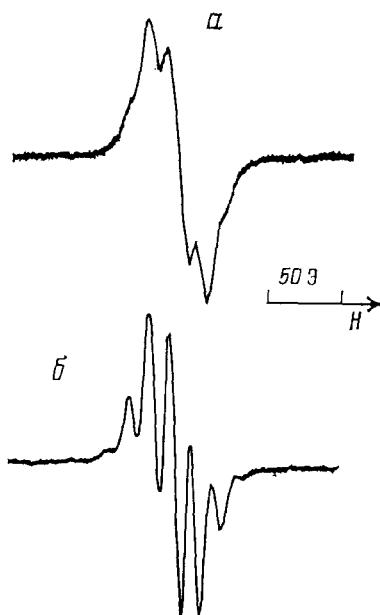


Рис. 1. Спектры ЭПР, возникающие при адсорбции октена-1 (а) и пентена-2 (б) из раствора в CCl_4 на редкоземельной форме цеолита Y [6]

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°C и давлении бутена-1 (p) от 0,065 до 160 мм рт. ст. стационарное значение концентрации образовавшихся радикалов N выражается уравнением:

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

где $N_s = 2 \cdot 10^{11}$ спин/ см^2 , $K = K_0 \exp(\Delta H/RT) = 0,9$ (мм рт. ст.) $^{-1}$ (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 удается обнаружить присутствие октана, октена, бутана, 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 Н от OH -группы цеолита на молекулу бутена-1 с образованием 2-бутильного

радикала¹, поскольку интенсивность спектра ЭПР возрастает в 15 раз при уменьшении температуры дегидратации от 600 до 250°C. Увеличение интенсивности сигнала при добавлении H₂O, по мнению авторов [7], подтверждает предложенный механизм, а образование октана при температуре >100°C и уменьшение интенсивности сигнала ЭПР при вакуумировании обусловливается рекомбинацией 2-бутильных радикалов. Семь эквидистантных линий спектра ЭПР объясняны 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 H₂O 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 H₂O пропорционально изменению интенсивности сигнала ЭПР; отметим, что при изменении интенсивности сигнала ЭПР в ~4 раза степень изомеризации изменяется незначительно;
- 4) при добавлении O₂ 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°C на цеолите НУ (степень обмена 86%), подвергнутом вакуумной термообработке в интервале 400—650°C, изучено влияние на ее скорость промоторов (CCl₄, SiCl₄, GeCl₄, SnCl₄ и HCl) и скорость реакции сопоставлена с концентрацией радикалов, образующихся на исходном и промотированном цеолитах. Оказалось, что скорость изомеризации на цеолите, вакуумированном при 650°C, резко возрастает в присутствии предварительно адсорбированного

¹ Здесь и далее радикал CH₃CH₂·CHNCH₃.

ТАБЛИЦА 1

Зависимость степени конверсии (α) бутена-1 и концентрации радикалов (N_s) от типа использованного цеолита (β -степень обмена) [7]

Катализатор	β , %	$10^{-15} N_s$, спин/100 мг	α , %	Катализатор	β , %	$10^{-15} N_s$, спин/100 мг	α , %
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 ₄ Y	90,5	9	72	TlX	100	Нет	следы
SrY	97,6	4	65	NaY	100	Нет	следы

* Возможно, сигнал ЭПР от радикала не наблюдается из-за перекрытия с сигналом от катиона Cu²⁺

CCl₄. Промотирующее действие CCl₄ проявляется лишь для цеолитов, подвергнутых термообработке при температуре выше 500° С. ИК-Спектроскопическое исследование взаимодействия CCl₄ с кислотными OH-группами цеолита, термообработанного при 650° С, показало, что это взаимодействие слабое и обратимое: весь адсорбированный CCl₄ удаляется откачкой при комнатной температуре.

В то же время данные, представленные в табл. 2, показывают, что CCl₄, предварительно адсорбированный на вакуумированном при 650° С 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 $a_H=14,5$ Гц, и практически идентичен сигналам, наблюдавшимся авторами работ [6, 7], причем из всех исследованных хлорсодержащих соединений только CCl₄ индуцирует резкое увеличение интенсивности спектра ЭПР. Образец, вакуумированный при 400° С, не испытывает промотирующего влияния CCl₄ 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 CCl₄. 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 CCl₄ промотировать образование радикалов при адсорбции олефина связана, по мнению авторов [8], с возможностью диссоциации CCl₄ на радикалы CCl₃ и Cl (не обнаружены методом ЭПР) на центрах, возникших при высокотемпературном дегидроксилировании. Стабилизированные на акцепторном центре радикалы CCl₃ или Cl способствуют образованию частично заряженного 2-бутильного радикала при взаимодействии олефина с кислотной OH-группой. Предполагаемая схема взаимодействия представлена ниже:

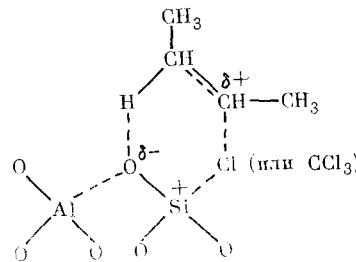


ТАБЛИЦА 2

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 ₄ +бутен	17*
CCl ₄ +бутен	280
SnCl ₄ +бутен	21
GeCl ₄ +бутен	5
SiCl ₄ +бутен	13
HCl+бутен	5
Бутен	7
Бутен	23**

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

** Через 24 часа, оставшуюся—через 1 час.

ТАБЛИЦА 3

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

Тип цеолита	T_a , °С	β , %	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: β —число катионов Ce³⁺ 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 O₂. Предполагается, что переход электрона на молекулу олефина происходит с катиона Ce³⁺ 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 (цикlopентен 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°C 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 O₂, CO₂ и H₂O: выдерживание образцов на воздухе в течение нескольких дней не приводит к гибели радикалов;
- 5) адсорбция H₂O, проводимая до адсорбции олефина или одновременно с ней, ингибитирует 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 Рг, 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 (ΔH), равной 7,2–7,4 Гц) возникал 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, 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, $S_{I'}$ и $S_{II'}$ в содалитовых ячейках).

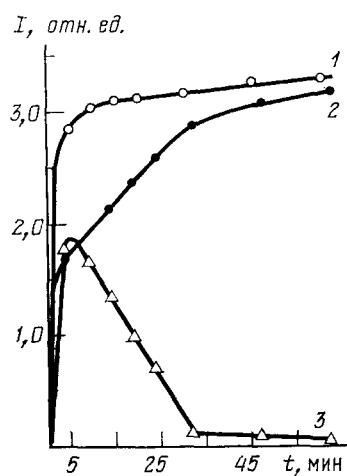
Существенное влияние на концентрацию образующихся радикалов оказывают условия термической обработки и атмосфера, в которой она производится. Для декатионированных цеолитов и цеолитов CaY и CeY при степенях обмена, гарантирующих локализацию катионов в больших полостях, увеличение температуры активации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

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

большими степенями обмена способствует 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 большее 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°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 CeNaX концентрация анион-радикалов O^- вначале резко возрастает, а затем убывает (рис. 2). Это явление объясено превращением диамагнитных форм анионов кислорода (O^{2-} или O_2^{2-}) в парамагнитную (O^-) при взаимодействии с молекулами бутена, а затем уменьшением концентрации O^- с одновременным возрастанием концентрации органических радикалов. Таким образом, в первый момент адсорбции молекулы олефинов являются акцепторами электронов (появление парамагнитной формы O^-) и превращаются в анион-радикалы, а затем происходит уменьшение концентрации анион-радикалов O^- либо за счет образования нейтральной формы O и дальнейшего увеличения концентрации органических анион-радикалов, либо за счет превращения O^- в O^{2-} , в последнем случае молекулы олефина являются донорами электронов. В [12] не обсуждается, какой из этих процессов приводит к уменьшению концентрации 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 противоречивые 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 O_2 существенно увеличивает интенсивность сигнала ЭПР при последующей адсорбции олефина [9, 11, 12], но данные по влиянию O_2 и H_2O на образование радикалов противоречивы. Так, в работах [6, 10] показано, что присутствие O_2 не влияет ни на параметры сигнала ЭПР, ни на его стабильность, а одновременная с олефином или предварительная адсорбция H_2O ингибирует образование радикалов. В [7] установлено, что H_2O промотирует образование радикалов, а под влиянием O_2 изменяется форма сигнала, что связывается с образованием перокси-радикалов.

2. Согласно [7, 8], при адсорбции олефинов на фожазитах за счет перехода атома H от OH-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 O_2 и значительное увеличение интенсивности сигнала ЭПР на катионных формах цеолитов (особенно Ce-формах) по сравнению с H-формой. Не могут быть радикалообразующими донорными центрами и катионы Ce^{3+} и Fe^{2+} [9, 11], поскольку в окисленных формах цеолитов они отсутствуют. Катион 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 Mg^{2+} , Ca^{2+} , 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 изменившееся 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 *цикло*- и *транс*-бутена-2 на НМ при низких температурах. Он представляет собой секстет триплетов, возникающий за счет взаимодействия с α - и β -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>цикло</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 Н в α -положении, причем небольшое расщепление на α -атомах Н обусловлено неплоской конформацией алкенового катион-радикала.

Адсорбция тетраметилэтилена на НМ при 25° С 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° С, что обусловлено свободным вращением радикала.

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

Адсорбция пропилена, бутена-1 и пентена-1 при 20° С 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_5H_6 образуется радикал вида $\text{CH}_3 - \overset{\beta}{\text{CH}_2} \dot{\text{CH}} = \overset{\alpha}{\text{CH}} = \overset{\alpha}{\text{CH}} \text{CH}_3$ и существуют

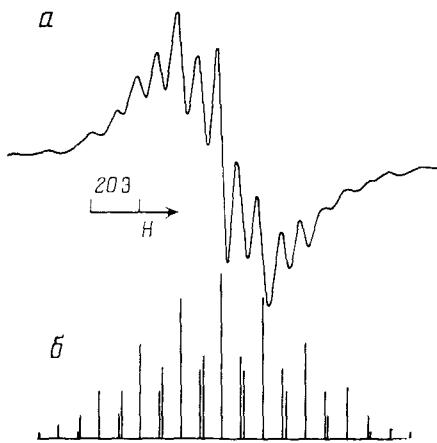


Рис. 3

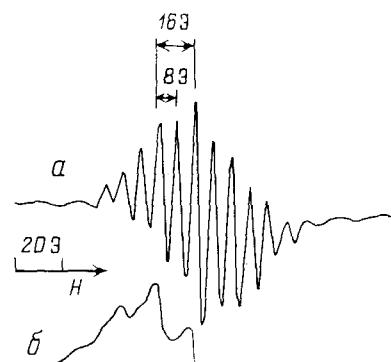


Рис. 4

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

Рис. 4. Спектры ЭПР, полученные через 3 мин (*а*), через 1,5 ч (*в*) 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 β -протона с одним протоном фиксированной CH_3 -группы (триплет с $a_H = 33,6 \text{ Гц}$); 2) взаимодействие одного β -протона с двумя α -протонами и с одним протоном CH_3 -группы (квинтет с $a_H = 16,8 \text{ Гц}$); 3) взаимодействие центрального протона с последним протоном CH_3 -группы (триплет с $a_H = 8,1 \text{ Гц}$). Нагревание до 100°С приводит к уменьшению расщепления до 4,3 Гц, а при 200°С наблюдается уширенный синглет с $\Delta H \sim 15 \text{ Гц}$. 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 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

а

б

Рис. 3

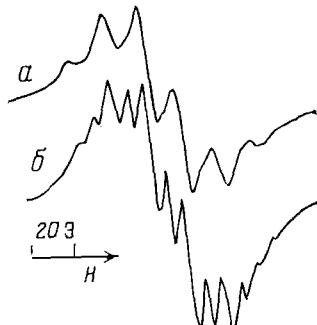


Рис. 5

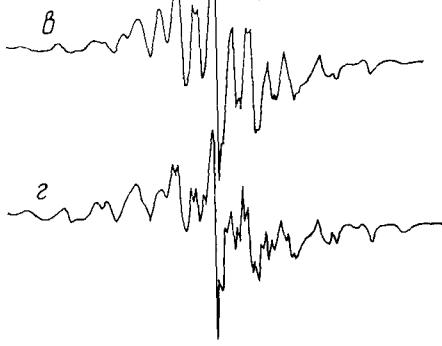


Рис. 4

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°C . Сразу после адсорбции C_3H_6 появляется изотропный спектр (рис. 4, а); охлаждение образца до -196°C сопровождается обратимым переходом этого спектра в спектр, показанный на рис. 4, б. При 20°C происходит медленное превращение спектра рис. 4, а в спектр 4, в (за $\sim 1,5$ 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 OD-группами цеолита НМ даже при -78°C .

При адсорбции всех изученных олефинов, кроме циклических, при 20°C 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°C 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°C . Обнаружено, что после адсорбции C_2H_4 на цеолите НМ при -78°C 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°C , характер спектра не меняется в течение 5 ч при -78°C . Снижение температуры до -196°C сопровождается увеличением интенсивности широкой линии и одинаковым уширением всех компонент СТС. Медленное повышение температуры от -78°C приводит к необратимому изменению спектра ЭПР (см. рис. 5, б), который при 20°C трансформируется в спектр типа показанного на рис. 4, а и далее 4, г.

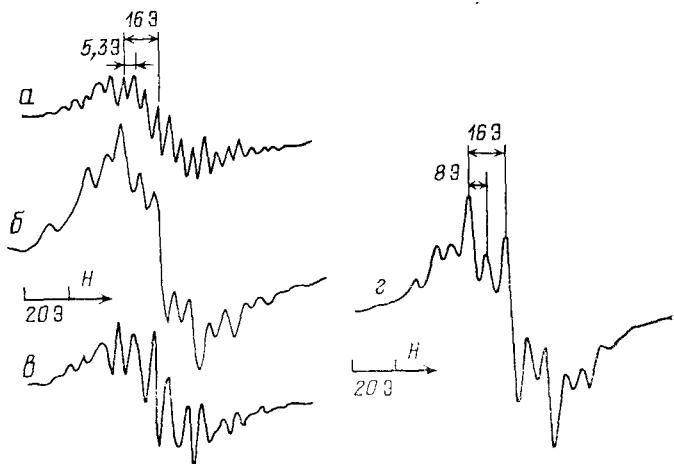
Адсорбция изобутилена при -78°C дает спектр ЭПР, представленный на рис. 6, а; охлаждение образца до -196°C приводит к обратимому переходу к спектру рис. 6, б. И в этом случае постепенное повышение температуры образца сопровождается необратимыми изменениями спектра (рис. 6, в). На рис. 6, г показан спектр,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

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

сивностей, при -196°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 $a_H=16$ Э), сигнал от которых незначительно уширяется при -196°C ; 2) группа из двух эквивалентных протонов (расщепление 8 Э), для которых сигнал сильно уширяется при -196°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°C : а — через 1 ч после адсорбции, б — после охлаждения до -196°C , в — после кратковременного нагревания от -78°C до 20°C и повторного охлаждения до -78°C



Тот факт, что при 20°C идентичные спектры ЭПР (рис. 4, а) возникают при адсорбции различных олефинов, в которых число заместителей при двойной связи изменяется от нуля (C_2H_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°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°C , обусловлены образованием первичных радикалов. Отсутствие сигнала ЭПР при адсорбции C_2H_4 при этой температуре свидетельствует о том, что радикал-образующий центр в цеолите НМ не обладает достаточным сродством к электрону для ионизации молекулы C_2H_4 вследствие ее высокого потенциала ионизации по сравнению с замещенными олефинами, а появление в случае адсорбции этилена при 20°C спектра ЭПР типа рис. 4, а однозначно указывает на протекание реакции олигомеризации.

Спектр ЭПР, отвечающий адсорбции пропилена при -78°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 C_3H_8 , вероятно, имеет аллильную структуру, в которой в результате делокализации π -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°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 $a_H=16$ Э и появлением вместо него группы из двух атомов Н ($a_H=8$ 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 α -протонами аллильной системы, а $a_H = 8$ Э — с двумя β -протонами. Тот факт, что спектр ЭПР радикала, образующегося в процессе адсорбции пентена-1 при -78°C , идентичен спектру рис. 4, *a*, по-видимому, подтверждает предложенное выше строение вторичной радикальной частицы.

Однако для частицы, дающей спектр типа приведенного на рис. 4, *a*, нельзя исключить и иной вариант структуры, а именно: она может представлять собой алkenовый радикал, возникающий без отщепления атома Н, в спектре которого $a_H = 8$ Э обусловлено взаимодействием с двумя α -протонами, а $a_H = 16$ Э — с четырьмя β -протонами. Спектры ЭПР алkenовых радикалов с числом β -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°C . Спектр ЭПР из 21 эквидистантной линии с $a_H = 5,3$ Э (рис. 6, *a*) можно интерпретировать, если считать, что при адсорбции изобутилена образуется алkenовый катион-радикал, в котором шесть эквивалентных β -протонов дают септет с $a_H = 16$ Э, а два α -протона — триплет с $a_H = 5,3$ Э. Снижение температуры образца до -196°C приводит к торможению вращения радикала, значение a_H от α -протонов возрастает до 8 Э и спектр типа 6, *a* вырождается в спектр типа 6, *b* (15 эквидистантных линий с $a_H = 8$ Э). Нужно отметить, что спектр типа 6, *a* нельзя объяснить образованием радикальной частицы со структурой аллильного типа, т. е. при адсорбции изобутилена, в отличие от адсорбции C_3H_6 , образуется алkenовый катион-радикал.

Спектр ЭПР, возникающий при адсорбции бутена-1 (рис. 6, *g*), как указано выше, идентичен спектрам адсорбированных *цис*- и *транс*-бутена-2 [14], и его СТС обусловлена септетом от шести β -протонов и триплетом от двух α -протонов с a_H , равными 16,3 и 8,2 Э соответственно. Интересно отметить, что спектр для бутена-1 (рис. 6, *g*) идентичен спектру, полученному при адсорбции изобутилена при -196°C (рис. 6, *b*), что свидетельствует о наличии в обоих радикалах шести эквивалентных протонов в двух CH_3 -группах и подтверждает одинаковый характер радикалов в этих двух случаях.

По нашему мнению, радикал с аллильной структурой образуется лишь при адсорбции C_3H_6 при -78°C , а в случае остальных олефинов образование радикалов алkenового 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°C , уже при 20°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°C (рис. 4, *a*, *b*, *g*). Данные по адсорбции C_3D_6 при 20°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, *b*, *g* 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°C изотропный спектр (рис. 4, а) сильно меняет форму (рис. 4, б), а спектр 4, в при таком же охлаждении практически не изменяется. Таким образом, можно предполагать, что при 20°C вначале быстро формируются ради-

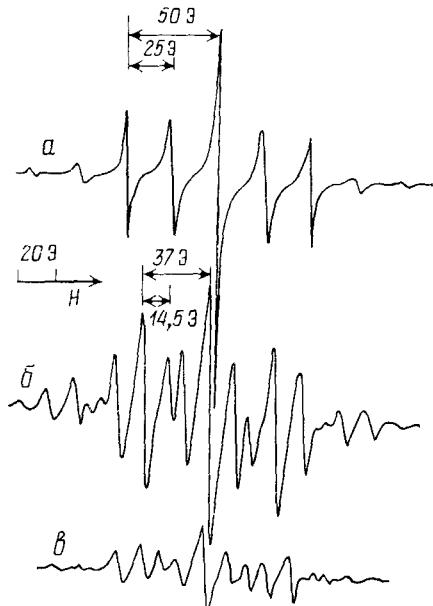


Рис. 7

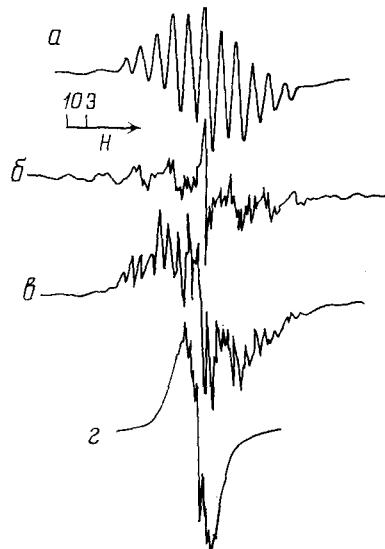


Рис. 8

Рис. 7. Спектры ЭПР, наблюдавшиеся при адсорбции цикlopентена на НМ: а — через 3 мин после адсорбции при -78°C , б — после охлаждения до -196°C , в — при 20°C

Рис. 8. Спектры ЭПР, возникающие при прогреве образца НМ с адсорбированным при 20°C пропиленом: а — при 20°C , 5 мин; б — при 90°C , 50 мин; в — при 200°C , 15 мин; г — при 300°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 C_5H_8 на НМ при 20°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 (цикlopентена и циклогексена) при изменениях температуры. На рис. 7 представлены спектры ЭПР, возникающие при адсорбции цикlopентена на цеолите НМ. Адсорбция C_5H_8 при -78°C сопровождается быстрым появлением спектра рис. 7, а, не меняющегося во времени. Замораживание образца до -196°C приводит к обратимому переходу сигнала в спектр рис. 7, б. Повышение температуры образца до 20°C сопровождается необратимым переходом от спектра рис. 7, а к спектру 7, в, который не меняется затем при 20°C по крайней мере в течение 18 ч. Существенно, что исчезновение сигнала от адсорбированного катион-радикала C_5H_8 при воздействии O_2 обратимо: в отличие от катион-радикалов олефинов, спектр рис. 7, в полностью восстанавливается при откачке системы при 20°C в течение 2—4 ч.

Полученные результаты были объяснены авторами [17] следующим образом. Возникающий в процессе адсорбции C_5H_8 при -78°C спектр из

9 линий (рис. 7, *a*) с соотношением интенсивностей, отличным от биномиального, обусловлен образованием алкеновой радикальной частицы, в которой имеются две группы протонов: два эквивалентных α -протона (которым отвечает $a_H=50$ Э) и четыре эквивалентных β -протона ($a_H=25$ Э). Спектр рис. 7, *b* хорошо согласуется с полученным ранее [15] при адсорбции C_5H_8 на НМ при -125°C . Этот спектр принадлежит алкеновому радикалу и состоит из 15 компонент СТС; в нем можно выделить квинтет ($a_H=37$ Э) от четырех β -протонов и триплет ($a_H=14,5$ Э) от двух α -протонов. Спектр рис. 7, *c*, возникающий при 20°C , по СТС мало отличается от спектра 7, *b*; следовательно, при температуре от -196 до 20°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	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Степень декатионирования, %
НМ	10	92
НМ-26	26	99
НY	4,3	70
НKL	5,2	82
Н-Цезит	5,2	95

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

Спектры ЭПР, наблюдавшиеся при прогреве в вакууме образца НМ с адсорбированным при 20°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, *a*—*c*, а спектр рис. 8, *d* в присутствии кислорода не только не исчезает, но сильно увеличивается по интенсивности, сохраняя СТС. В случае адсорбции олефинов на нагретом до 300°C образце НМ сразу возникает спектр рис. 8, *e*. Адсорбция олефинов на воздухе не сопровождается появлением сигнала ЭПР, но последующий прогрев системы в присутствии O_2 при 250 — 300°C приводит к появлению интенсивного сигнала вида рис. 8, *e*. Такой же спектр ЭПР появляется при прогреве цеолита НМ с адсорбированными циклопентеном и циклогексеном при 300°C .

Адсорбция на НМ ацетилена и хлористого аллила при 20°C с последующей термообработкой при 300°C приводит также к появлению спектра рис. 8, *e*. Аналогичный процесс идет и в том случае, если на НМ адсорбированы бутадиен и аллиловый спирт с последующим прогревом при 300°C . Примечательно, что спектр ЭПР вида рис. 8, *e* возникает и в случае прогрева при 250 — 300°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°C приводит к появлению одного и того же спектра ЭПР типа показанного на рис. 8, *e*: 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 взаимодействия 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 HY, HKL 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 метanol дают после прогрева при температуре 350° С спектр ЭПР типа рис. 8, г 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 O₂ связано, вероятно, с сохранением образующимися радикалами алкеновой (или аллильной) структуры. Однако появление при 250—300° С радикальных частиц, устойчивых к действию O₂ (спектр рис. 8, г), говорит о том, что их химическая природа принципиально изменилась. Известно, что устойчивыми к действию O₂ 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 ксиолов при 20° С; обращает на себя внимание тот факт, что спектр ЭПР, появляющийся при адсорбции *o*-ксиола, полностью идентичен спектру рис. 8, г, возникающему при термообработке образцов НМ с адсорбированными на них различными соединениями. Характерно, что спектр ЭПР, возникающий при адсорбции *o*-ксиола, чрезвычайно устойчив при температуре до 300° С в окислительной атмосфере и полностью сохраняет СТС. Спектры ЭПР для *m*- и *n*-ксиола, адсорбированных на НМ, при нагревании до 200° С переходят в спектр типа рис. 8, г.

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 радикалами, дающие спектр типа рис. 8, г, поскольку они спектрально идентичны радикалам, образующимся при адсорбции *o*-ксиола, спектр ЭПР которых не изменяется при нагревании от 20 до 300° С. Следует отметить, что спектр ЭПР рис. 8, г с эквидистантными компонентами и $a_H = 1,8$ Э нельзя описать, пользуясь известными константами СТС для протонов фенильного кольца и CH₃-групп анион-радикалов *o*-ксиола [23]. Это может быть обусловлено изменением химического состава адсорбированного радикала по сравнению с молекулой *o*-ксиола, или изменением констант СТС 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 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- $2\text{-}^{13}\text{C}$ 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 ИХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ЦЕОЛИТЕ НМ

Сначала рассмотрим экспериментальные результаты, полученные в работе [19] при исследовании влияния добавок O_2 , NH_3 , H_2O и SO_2 на адсорбцию олефина (C_3H_6) и ароматического соединения (C_6H_6) на цеолите НМ.

На рис. 9 представлены спектры ЭПР, возникающие при последовательном взаимодействии C_3H_6 , C_6H_6 и O_2 с цеолитом НМ при 20°C . Адсорбция C_3H_6 приводит к появлению описанного выше 11-компонентного сигнала. После откачки газовой фазы и адсорбции C_6H_6 не наблюдается появления сигнала от катион-радикала бензола. Последующий напуск O_2 приводит к немедленному исчезновению сигнала рис. 9, *a* и к появлению характерного интенсивного семикомпонентного сигнала (рис. 9, *b*) от катион-радикала бензола.

Данные [19] по влиянию предварительной адсорбции NH_3 и H_2O на концентрацию радикальных частиц, образующихся при взаимодействии

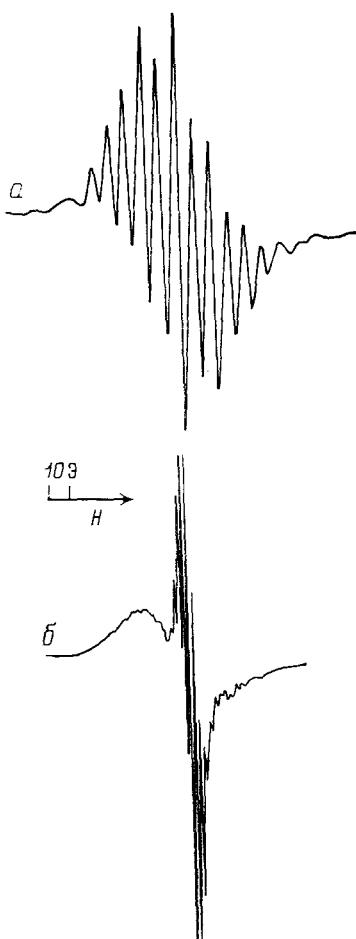


Рис. 9

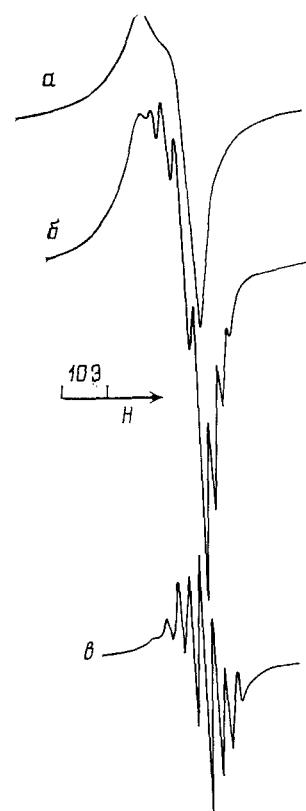


Рис. 11

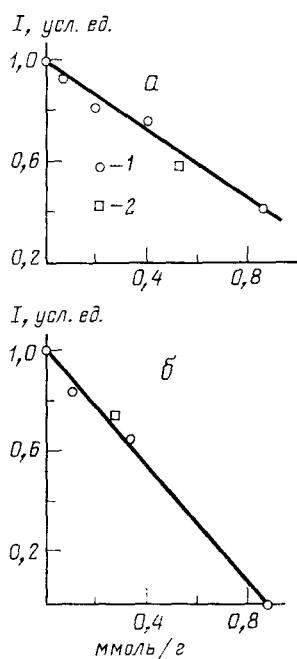


Рис. 10

Рис. 9. Спектры ЭПР, наблюдаемые при последовательном взаимодействии пропилена, бензола и кислорода с цеолитом НМ при 20°С: а — НМ + C₃H₆, б — (НМ + C₃H₆) + C₆H₆ + O₂

Рис. 10. Зависимость интенсивности *I* сигналов ЭПР при адсорбции C₃H₆ (а) и C₆H₆ (б) при 20°С от количества NH₃ (1) и H₂O (2), предварительно адсорбированных на НМ

Рис. 11. Спектры ЭПР, наблюдаемые при взаимодействии НМ с SO₂ и C₆H₆ при 20°С: а — НМ + SO₂, б — (НМ + SO₂) + C₆H₆, 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 ммоля NH_3 на 1 г НМ полностью подавляет образование 1,2-диалкилфениленовых радикалов.

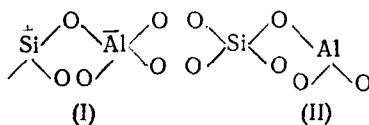
На рис. 11 представлены спектры ЭПР [19], возникающие при последовательном взаимодействии SO_2 и C_6H_6 с цеолитом НМ при $20^\circ C$. Адсорбция SO_2 на вакуумированном образце НМ сопровождается появлением сигнала (11, *a*), аналогичного описанному в [25, 26] и интерпретируемого авторами этих работ 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, *a* к спектру рис. 11, *b*, представляющему собой суперпозицию спектра рис. 11, *a* от анион-радикала SO_2^- с неизмененной интенсивностью и семикомпонентного сигнала от катион-радикала бензола. Последующая адсорбция O_2 приводит к переходу спектра рис. 11, *b* в спектр 11, *c*, 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 ~ 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 дегидроксилировании могут возникать льюисовские центры двух типов²:

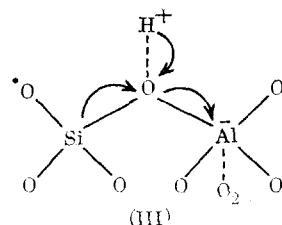


² Центр (II) более характерен для морденита, а не для цеолитов типа фожазита.

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.

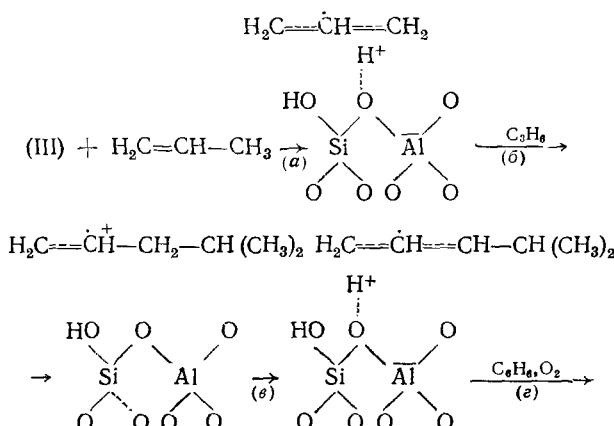
Прежде чем рассмотреть природу этого центра, отметим, что она должна отличаться от структуры центров (I) и (II), постулированных для фожазитов, поскольку на цеолите НY при адсорбции C_6H_6 катион-радикалы не образуются, а при адсорбции C_3H_6 возникает радикал, устойчивый к действию O_2 и дающий очень слабый спектр из 5 компонент с биномиальным распределением интенсивностей [6—8]. Кроме того, существенно, что нагревание образца НМ до 450°C вообще не сопровождается образованием льюисовских центров типа (I) и (II) [28].

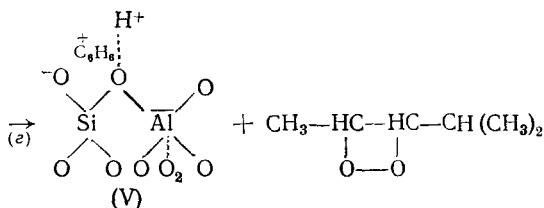
Таким образом, необходимо допустить существование в цеолите НМ принципиально иных по природе активных центров, возникающих при небольших температурах термической обработки (200—450°C). В [19] при анализе природы окислительного центра в НМ была рассмотрена следующая структура:



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

Возможность существования в SiO_2 центров $Si-O$ и $Si\cdot$ и их реакционная способность изучены в работах [30—32]. Можно представить себе следующий механизм взаимодействия C_3H_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 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 C_2H_4 процесс должен идти именно в такой последовательности. Существенно, что взаимодействие центра (III) с C_6H_6 сопровождается не только образованием аллильного радикала, но и, вероятно, удалением активирующего кислорода, поскольку в противном случае адсорбция C_6H_6 на стадии (4, г) могла бы приводить к образованию катион-радикалов бензола без дополнительного введения O_2 в систему. При адсорбции C_6H_6 на образце цеолита НМ, содержащем адсорбированные олефиновые радикалы, молекулы C_6H_6 , по-видимому, локализованы в канале цеолита вблизи центра (IV) и после введения O_2 в систему быстро превращаются в катион-радикалы с образованием центра (V).

Данные по ингибирующему действию NH_3 и H_2O на образование радикалов из C_3H_6 и C_6H_6 (см. рис. 10) свидетельствуют о сложном строении окислительного центра и могут быть легко поняты, если предположить, что центр имеет структуру (III). Адсорбированная молекула NH_3 , взаимодействует с мостиковым ионом 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 C_3H_6 на центрах (III) при -78°C в небольшом количестве. Нагревание системы до 20°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 C_3H_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 ~ 0.35 ммол NH_3 на 1 г НМ (центры, для которых теплота адсорбции NH_3 равна 140 кДж/моль) [33]. Таким образом, для центра (III) не является обязательным сочетание наиболее сильных окислительных и кислотных свойств.

Адсорбция NH_3 препятствует не только образованию радикалов из адсорбированных олефинов при 20°C , но и высокотемпературной ароматизации различных соединений с образованием 1,2-диалкилфениленовых радикалов [18], что обусловлено сильным взаимодействием молекул NH_3 с центрами типа (III) цеолита НМ.

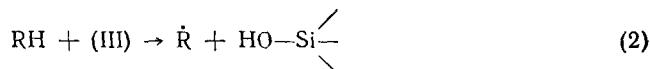
Механизм уменьшения интенсивности сигнала ЭПР от катион-радикала бензола при адсорбции NH_3 (рис. 10, б) менее ясен, поскольку в этом случае H^+ непосредственно не участвует в образовании радикала, хотя и может взаимодействовать с ароматическим кольцом, приводя к его частичной поляризации. Существенно, что уменьшение концентрации катион-радикалов бензола под влиянием адсорбции NH_3 сопровождается и уменьшением интенсивности синглетного сигнала ЭПР, возникающего в процессе прогрева образцов при 150—300°C.

Адсорбция H_2O , так же как и NH_3 , ингибитирует образование радикалов как при адсорбции C_3H_6 , так и при адсорбции C_6H_6 , по-видимому, за счет аналогичного блокирования центра (III). Характерно, что H_2O , в отличие от NH_3 , десорбируется при повышении температуры и не препятствует превращению адсорбированного C_3H_6 в 1,2-диалкилфениленовые радикалы.

Теперь обсудим влияние добавки SO_2 на образование радикалов при адсорбции олефина и ароматического соединения. Имеются существенные различия во влиянии адсорбированной SO_2 на концентрации этих радикалов.

С одной стороны, интенсивность сигнала ЭПР от анион-радикала SO_2^- не меняется при адсорбции C_6H_6 , и концентрация катион-радикалов C_6H_6^+ не зависит от присутствия на образце НМ адсорбированных молекул SO_2 . С другой стороны, адсорбция C_3H_6 на образце НМ, содержащем адсорбированные молекулы SO_2 , часть из которых, как и в предыдущем случае, находится в виде SO_2^- , сопровождается резким (в 5 раз) увеличением концентрации 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 C_3H_6 и C_6H_6 :



Реакция (2) протекает при адсорбции как C_3H_6 , так и C_6H_6 , но реакция (3) в случае катион-радикала C_6H_6^+ не идет, поскольку его потенциал ионизации (9,90 эВ) выше потенциала ионизации молекулы C_6H_6 (9,24 эВ) [34]; поэтому концентрация ионов SO_2^- при адсорбции C_6H_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 SO_2^- . Существенно, что переход электрона на молекулу SO_2 происходит именно от радикала олефина, а не из твердого тела, поскольку в последнем случае увеличение интенсивности сигнала от SO_2^- наблюдалось бы и в результате адсорбции C_6H_6 .

Описанный процесс переноса электрона с радикала олефина на акцепторную молекулу очень похож на процесс образования радикала O_2^- на поверхности MgO при адсорбции C_3H_6 [35]. В этой системе, вероятно, протекают следующие реакции:



Отличие этой последовательности реакций от предыдущей заключается в том, что адсорбция C_3H_6 на НМ сразу приводит к образованию радикала, а не карбаниона, но при этом введение O_2 сопровождается гибеллю $\dot{\text{R}}$ по реакции (6), поэтому в спектре ЭПР не удается наблюдать сигнал радикала 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 Be^{2+} и Ce^{4+} практически не оказывает влияния на окислительно-восстановительные свойства центров НМ. Найдено, что введение катионов Cu^{2+} , несмотря на их локализацию в большом канале и диполь-дипольное взаимодействие с хемосорбированными радикалами, незначительно снижает концентрацию радикальных частиц, образующихся при 20°C как из ароматических соединений, так и из C_3H_6 . Введение в НМ ионов Na^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} и 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 Si—O—Si(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 O_2 при $500^\circ C$ в течение часа; затем реакционный объем был откачен 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 алканов 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 бутина-2 и 3,3-диметилбутена-1. Последний спектр является изотропным ($g = 2,0028$ и $a_H = 17,5 \text{ Э}$) и отнесен к радикалу 2,3-диметилбутена-2, возникшему при внутримолекулярной перегруппировке 3,3-диметилбутена-1. Сигнал ЭПР, появляющийся в результате адсорбции бутина-2 на ZSM-5 при $-123^\circ C$, состоит из семи компонент с $a_H = 10,0 \text{ Э}$,

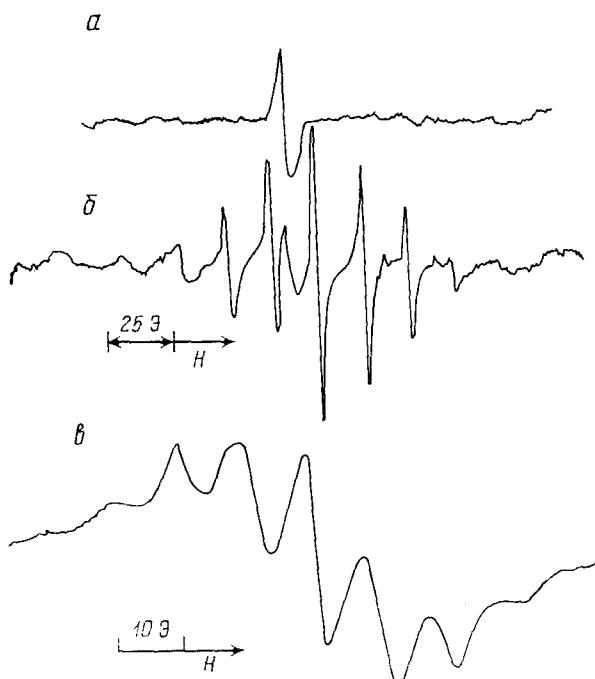
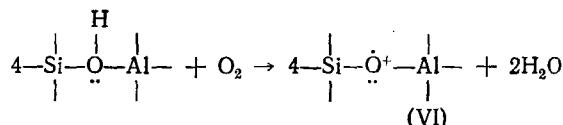


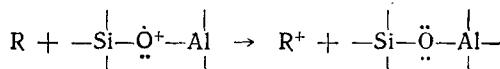
Рис. 12. Спектр ЭПР дефектов в решетке ZSM-5 при $-150^\circ C$ (a), и спектры ЭПР, возникающие при адсорбции на ZSM-5 3,3-диметилбутена-1 при $-150^\circ C$ (b) и бутина-2 при $-123^\circ C$ (c)

что обусловлено наличием в молекуле двух эквивалентных CH_3 -групп, почти свободно вращающихся в канале цеолита. При повышении температуры выше $27^\circ C$ спектр рис. 12, *в* трансформируется в девятикомпонентный ($g = 2,009$ и $a_H = 6,60 \text{ Э}$) и далее не изменяется при повышении температуры до $200^\circ C$.

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

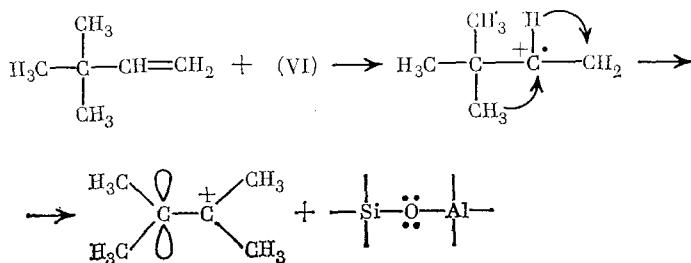


Получающийся таким образом центр (VI) является дыркой на атоме кислорода решетки цеолита. По мнению автора [37], неспаренный электрон занимает несвязывающую молекулярную орбиталь атома кислорода, поскольку при -196°C не наблюдается сигнал с СТС, характерной для взаимодействия неспаренного электрона с 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 H_2O , 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:

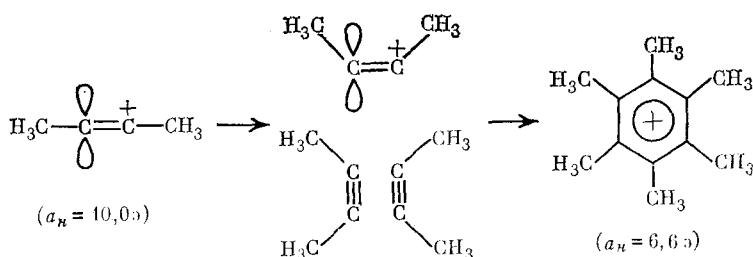


К сожалению, в работе [37] не указывается, какова концентрация таких дефектных центров в цеолите ZSM-5 и соответствует ли эта концентрация числу образовавшихся катион-радикалов. Необходимо отметить, что по существу природа центра (VI) и характер протекающих на нем процессов идентичны центру (V) в НМ 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 бутина-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, НМ 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 бренстедовские 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. Бреk 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., Selversfri A. J. J. Cafal., 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 З. 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. Герсон 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., Глонти 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 Б. А., Быстrikov A. B. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 713.
32. Радциг Б. 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