

Спектроскопия ЯМР высокого разрешения в твердом теле в исследовании превращений углеводородов и спиртов на цеолитах[†]

А.Г.Степанов

Институт катализа им. Г.К.Борескова Сибирского отделения Российской академии наук
630090 Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 5, факс (383) 234–3056

Рассмотрены достижения спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердом теле на ядрах ^1H и ^{13}C в исследованиях превращений углеводородов и спиртов на цеолитных катализаторах кислотной природы. Показаны возможности спектроскопии ЯМР в изучении механизмов химических реакций и анализе образующихся *in situ* соединений.

Библиография — 134 ссылки.

Оглавление

I. Введение	619
II. Олигомеризация олефинов	620
III. Дегидратация спиртов	623
IV. Реакции олефинов и спиртов с оксидом углерода и ацетонитрилом	627
V. Анализ углеводородных продуктов и интермедиатов, образующихся из олигомеров олефинов	629
VI. Активация алканов при низких температурах. Изотопный водородный (H/D) обмен между алканами и кислотными OH-группами цеолита	632
VII. Активация алканов при низких температурах. Карбонилирование	633
VIII. Природа интермедиатов в реакциях превращений алканов, алкенов и спиртов	635
IX. Заключение	635

I. Введение

Спектроскопия ЯМР как метод исследования твердых гетерогенных катализаторов и химических реакций, протекающих на их поверхности, используется уже в течение нескольких десятилетий.¹ Однако только с появлением специальных методик записи спектров ЯМР и с созданием сверхпроводящих магнитов, обладающих сильными магнитными полями (7–18 Тл), в этой области был достигнут значительный прогресс. Так, применение методики вращения исследуемого образца под «магическим углом» ($57^\circ 44' 8''$)^{2–4} относительно внешнего магнитного поля с большой скоростью (2–35 кГц) позволило значительно сузить наблюдаемые с помощью ЯМР сигналы ядер как твердых катализаторов (^1H , ^{17}O , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{51}V), так и органических молекул, адсорбированных на их поверхности (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P), а применение методики записи спектров ЯМР с кросс-поляризацией и одновременным высокомоощным протонным подавлением^{5–7} позволило повысить чувствительность метода ЯМР в сотни раз и сделало возможным

наблюдение сигналов молекул, удерживаемых поверхностью катализатора.

В настоящее время спектроскопия ЯМР высокого разрешения в твердом теле широко используется как для характеристики строения гетерогенных катализаторов,^{1,8–13} так и для изучения превращений органических молекул на их поверхностях.^{13–17} Во многих случаях спектроскопия ЯМР оказалась единственным и уникальным физическим методом, позволяющим получать информацию о механизмах реакций, надежно анализировать образующиеся вещества *in situ*, определять их состав и строение, а также делать выводы о химических процессах, протекающих на поверхности катализатора. Таким образом, появилась возможность перейти от гипотетических представлений о механизмах реакций к пониманию их истинного механизма.

Особенно полезной спектроскопия ЯМР оказалась при исследовании каталитических превращений при низких для традиционного органического катализа температурах, например, при изучении низкотемпературного превращения олефинов на цеолитах. Из-за трудностей, возникающих при анализе образующихся недесорбирующихся соединений, эта область потенциально важных низкотемпературных химических превращений оставалась практически неизученной.

Возросший в последние годы интерес к применению метода ЯМР для исследования превращений углеводородов и спиртов на цеолитах обусловлен следующими практическими задачами:

А.Г.Степанов. Кандидат химических наук, руководитель группы спектроскопии ЯМР каталитических превращений углеводородов ИК СО РАН.

Телефон: (383)239–7350, e-mail: a.g.stepanov@catalysis.nsk.su
Область научных интересов: спектроскопия ЯМР твердого тела, гетерогенный катализ, механизмы реакций с участием углеводородов на твердых кислотах, динамика молекул в порах цеолитов.

Дата поступления 23 октября 1998 г.

[†] Посвящается памяти академика К.И.Замараева.

— поиском путей повышения селективности выхода олефинов C_4 – C_5 в процессе каталитического крекинга на основе цеолитных катализаторов (HY, USY, H-ZSM-5);

— получением моторного топлива из метанола на цеолите H-ZSM-5.¹⁸

Еще одним стимулом к применению спектроскопии ЯМР для исследования превращений углеводородов явилась продолжающаяся в течение последнего десятилетия дискуссия о роли различных интермедиатов — алкоксидов и карбениевых ионов — в каталитических превращениях углеводородов на твердых кислотах (цеолиты, аморфные алюмосиликаты).

В настоящем обзоре приведены наиболее интересные результаты изучения превращений различных углеводородов на твердых цеолитных катализаторах кислотной природы, проводимых в ведущих лабораториях мира, полученные с использованием метода ЯМР. Дается сравнительный анализ первых результатов исследований превращений углеводородов (олефинов) с результатами, полученными различными исследовательскими группами за последние пять лет. Обсуждаются возможности других методов (в основном ИК-спектроскопии) в исследовании превращений углеводородов.

В данном обзоре приводятся только результаты химических исследований,[‡] полученные с помощью метода ЯМР.

II. Олигомеризация олефинов

1. Адсорбированные продукты низкотемпературной олигомеризации олефинов

Природа углеводородных продуктов, образующихся при низкотемпературной олигомеризации олефинов (этилен, пропилен, изобутилен) на кислотных формах цеолитов (например, на цеолите H-ZSM-5), до недавнего времени оставалась неясной и являлась предметом дискуссии.^{21–38} Разумно было предположить, что олигомеризация олефина в присутствии кислотного катализатора должна приводить к образованию олефина с длинной углеводородной цепью. Однако в ИК-спектрах адсорбированных олигомерных продуктов^{21–24, 27–29, 31, 33} ожидаемые для двойных олефиновых связей сигналы при 1660–1670 $[v(C=C)]$ и 3020–3090 cm^{-1} $[v(=C-H)]$ ³⁹ не были обнаружены. В спектрах ЯМР ^{13}C сигналы с химическим сдвигом в области 110–140 м.д., характерные для олефиновых двойных связей,⁴⁰ также не наблюдались.^{24–26, 30, 32, 34–38} Единственными идентифицируемыми сигналами были исключительно сигналы от насыщенных углеводородных фрагментов олигомерных продуктов.^{21–38}

Отсутствие в ИК- и ЯМР-спектрах сигналов от олефиновых фрагментов объясняли в рамках двух альтернативных гипотез. Согласно одной из них, адсорбированные олигомеры представляют собой углеводородные фрагменты, ковалентно связанные с атомами кислорода цеолитной решетки, т.е. постулируется образование олигомерных алкоксидов (алкилсилильных эфиров), которые не содержат двойных олефиновых связей.^{32–34, 38} Согласно второй гипотезе, адсорбированные олигомеры представляют собой олигомерные алифатические карбениевые ионы,^{27, 28, 37} также не содержащие двойных связей. К сожалению, обе гипотезы не лишены противоречий. Действительно, если олигомерами являются алкоксиды, тогда в спектрах ЯМР ^{13}C должны наблюдаться сигналы при 70–90 м.д. от атомов углерода фрагмента $C-O-Si$.^{40, 41} Однако о наличии таких сигналов в работах^{24–26, 30, 32, 34–38} вообще не сообщается, а в рабо-

тах^{15, 35, 38, 42–48} эти сигналы наблюдались только в случае малых углеводородных фрагментов (Me , Pr^i , Bu^i , Bu^t), связанных с каркасом цеолита.

То же самое относится и к карбениевым ионам с длинными углеводородными фрагментами — для них следовало ожидать появления сигналов при 300–330 м.д. (углерод, несущий положительный заряд)^{49–51} в спектре ЯМР ^{13}C или при 1260–1295 cm^{-1} (валентное колебание $\nu(^+C-C)$)^{52, 53} в ИК-спектре. Однако такие сигналы никогда не наблюдались ни в ИК-спектрах, ни в спектрах ЯМР.

а. Алкоксидная природа адсорбированных олигомеров

На рис. 1 представлен спектр КП/ВМУ ЯМР ^{13}C § продуктов олигомеризации этилена на цеолите H-ZSM-5 при 296 К.⁵⁴ В целом спектр идентичен полученному ранее ван-ден-Бергом с соавт.³⁰ для олигомеров этилена. Сигналы при 14, 22 и 33 м.д. были отнесены к концевым CH_3 -группам, к соседним с ними CH_2 -группам и внутренним CH_2 -группам линейных углеводородных фрагментов олигомеров соответственно.

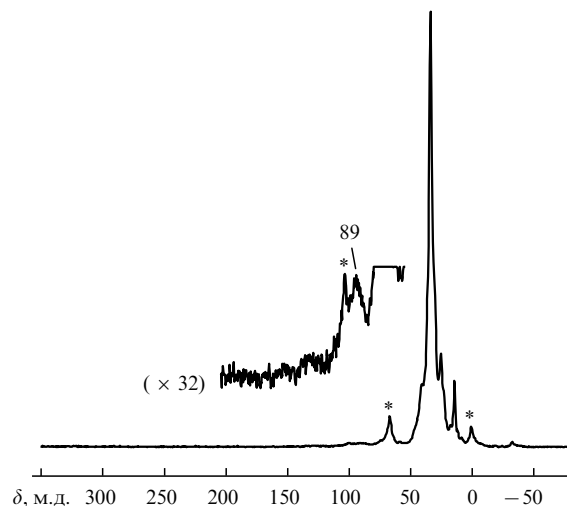


Рис. 1. Спектр КП/ВМУ ЯМР ^{13}C продуктов олигомеризации этилена ($^{13}CH_2=CH_2$, 40%-ное обогащение изотопом ^{13}C) на цеолите H-ZSM-5 при 296 К. Здесь и далее звездочками помечены полосы от вращения образца.

В спектре нет сигналов заметной интенсивности при 110–140 м.д. (от олефиновых фрагментов)⁴⁰ или при 300–330 м.д. (от карбениевых ионов),^{49–51} однако значительное усиление спектра позволило обнаружить слабый широкий сигнал при 89 м.д., который свидетельствует о наличии в адсорбированных олигомерах атомов углерода, связанных с атомами кислорода цеолитного каркаса, т.е. о наличии фрагментов $C-O-Si$.^{41–45} Аналогичный сигнал при 86 м.д. от $C-O-Si$ -фрагментов, но значительно большей интенсивности, наблюдался для олигомеров изобутена, образующихся при дегидратации *трет*-бутилового спирта на цеолите H-ZSM-5.^{35, 38} Таким образом, получены свидетельства алкоксидной природы адсорбированных олигомеров.[¶]

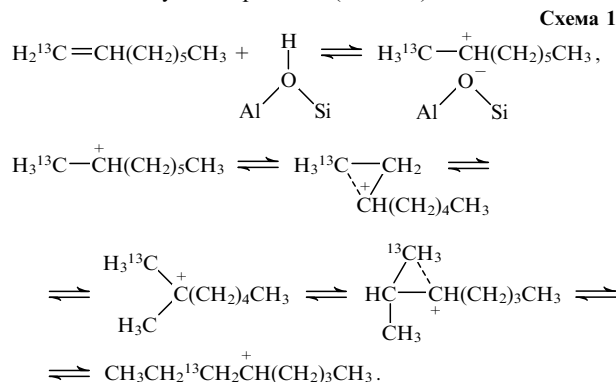
§ Спектр КП/ВМУ ЯМР ^{13}C записан с применением методики вращения образца с частотой 2500–5000 Гц под «магическим углом» (ВМУ) с использованием кросс-поляризации (КП).

¶ Объяснение причин малой интенсивности сигнала углерода фрагмента $COSi$ у адсорбированных олигомеров этилена будет дано ниже при интерпретации спектров.

‡ Особенности осуществления эксперимента, а также описание различных возможностей спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердом теле для характеристики катализаторов и процессов, протекающих на их поверхности, можно найти в работах^{10–13, 16, 19, 20}.

6. Карбений-ионные свойства адсорбированных олигомеров

Интересный эксперимент, позволяющий глубже понять природу адсорбированных олигомеров, описан в работе³⁷. При изучении одного из возможных продуктов олигомеризации этилена — октена-1, селективно меченного изотопом углерода ^{13}C в концевой $=\text{CH}_2$ -группе, — адсорбированного на цеолит H-ZSM-5, обнаружено, что сразу после адсорбции концевая олефиновая $=^{13}\text{CH}_2$ -группа октена-1 превращается в меченую концевую метильную группу (рис. 2). С течением времени наблюдалось уменьшение интенсивности сигнала углерода концевой метильной $^{13}\text{CH}_3$ -группы при 14.3 м.д. и увеличение интенсивности сигналов внутренних CH_2 -групп октена-1 при 30.0 м.д. Это свидетельствует о переходе селективной углеродной метки ^{13}C из метильной группы октена-1 в его CH_2 -группы с характерным временем полупревращения $\tau_{1/2} \sim 4$ ч (при 290 К). Полное перераспределение углеродной метки в адсорбированном октене-1 происходило за $t > 20$ ч. Известно, что процесс перераспределения углеродных меток характерен только для карбениевых ионов, существующих в виде устойчивых частиц в растворах суперкислот.^{49–51, 55–57} На этом основании сделан вывод об образовании карбениевых ионов при адсорбции октена-1 на цеолит H-ZSM-5. Наблюдаемые в спектре ЯМР изменения можно объяснить протеканием следующих реакций (схема 1):



При адсорбции октена-1 на цеолит протон кислотной OH-группы цеолита переносится на молекулу октена-1, при этом концевая олефиновая $=\text{CH}_2$ -группа переходит в концевую CH_3 -группу с одновременным образованием карбениевого иона. В образовавшемся катионе происходит перераспределение ^{13}C -метки через формирование протонированных циклопропановых интермедиатов,^{49, 50, 55–57} это приводит к уменьшению со временем интенсивности сигнала CH_3 -

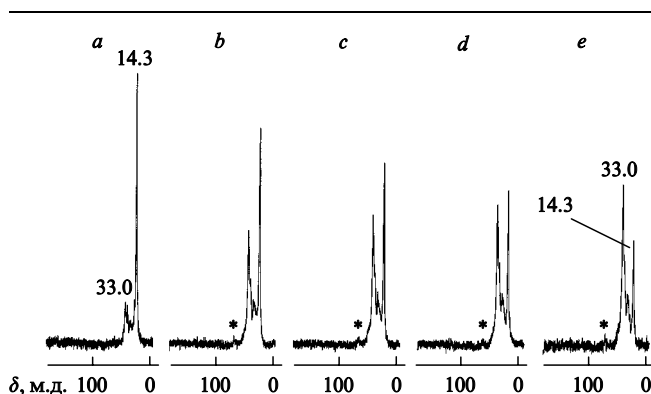
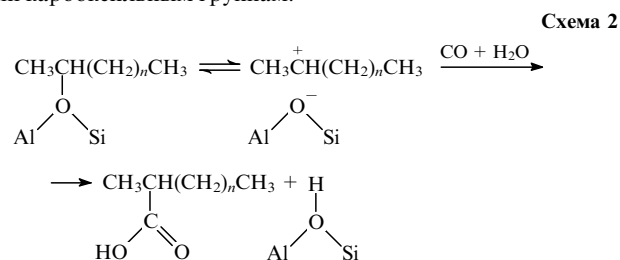


Рис. 2. Изменение со временем спектра КП/ВМУ ЯМР ^{13}C октена-1 (меченного изотопом ^{13}C в терминальной $=\text{CH}_2$ -группе), адсорбированного на цеолит H-ZSM-5 ($T = 290$ К).³⁷ Время, ч: 0.17 (a), 2.83 (b), 6.17 (c), 12.83 (d), 53 (e).

группы и увеличению интенсивности сигналов внутренних CH_2 -групп (рис. 2).

Несмотря на характерное только для карбениевых ионов перераспределение метки, сигналов при 300–330 м.д., свидетельствующих о присутствии в системе карбениевых ионов, в спектре обнаружено не было. Из чего был сделан вывод, что либо концентрация образующихся катионов слишком мала, либо они представляют собой короткоживущие неустойчивые соединения.

Вывод о существовании в небольших количествах карбениевых ионов среди находящихся в адсорбированном состоянии олигомеров позже был подтвержден протеканием при комнатной температуре с участием адсорбированных олигомеров химической реакции, характерной для карбениевых ионов. Известно, что карбениевые ионы легко взаимодействуют с монооксидом углерода в растворах сильных кислот^{58, 59} с образованием карбоновых кислот. Поэтому можно было ожидать, что образующиеся среди олигомерных продуктов карбениевые ионы будут взаимодействовать с CO и водой с образованием карбоновых кислот. Действительно, совместная адсорбция CO и воды на образце цеолита, содержащий олигомеры этилена, привела к превращению олигомеров в смесь соответствующих олигомерных карбоновых кислот (схема 2), о чем свидетельствует сигнал при 189 м.д. в спектре КП/ВМУ ЯМР ^{13}C (рис. 3), принадлежащий карбоксильным группам.^{60, 61}



Образование карбоновых кислот и перераспределение селективной метки ^{13}C определенно указывают на существование карбениевых ионов среди адсорбированных олигомеров. Более того, после проведения реакции олигомеров с CO и H_2O в спектре ЯМР ^{13}C сигналы от олигомерных алкоксидов при 89 м.д. уже не наблюдаются (ср. рис. 1 и 3), что свидетельствует о превращении алкоксидов в кислоты. Совокупность полученных данных позволила сделать вывод, что алкоксиды находятся в равновесии с олигомерными карбениевыми ионами. И хотя концентрация последних слишком мала, чтобы они могли быть детектируемыми с помощью спектроскопии КП/ВМУ ЯМР ^{13}C , тем не менее реакционная способность олигомеров определяется реакционной способностью равновесных карбениевых ионов.

Принимая во внимание, что при конверсии олефинов $\text{C}_2\text{--C}_4$ в проточном реакторе при $T < 450$ К образуются олефины состава $\text{C}_6\text{--C}_{18}$,^{62, 63} т.е. олигомерные продукты в

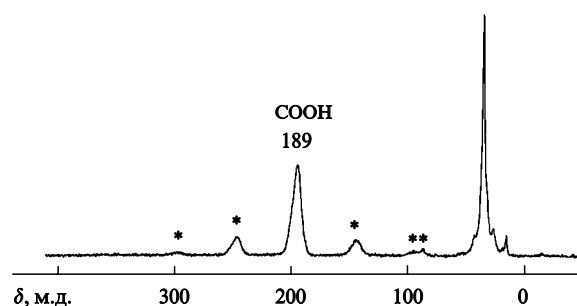
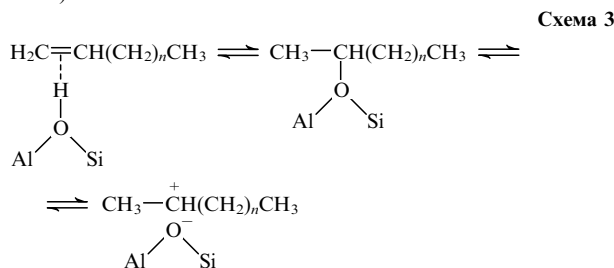


Рис. 3. Спектр КП/ВМУ ЯМР ^{13}C продуктов, образующихся после дополнительной адсорбции $^{13}\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ на цеолит, содержащий олигомеры этилена.

определенных условиях могут десорбироваться в виде олефинов,[†] был сделан вывод, что среди адсорбированных олигомерных продуктов в небольшом количестве присутствуют и олефины, однако их концентрация настолько мала, что они «невидимы» для метода ЯМР, как и карбениевые ионы.

Таким образом, данные спектроскопии ЯМР позволили сделать вывод, что адсорбированные на кислотной форме цеолитов олигомерные продукты низкотемпературной конверсии олефинов существуют в виде трех взаимно превращающихся форм: алкоксиды, карбениевые ионы и олефины (схема 3).



Основной адсорбированной формой являются олигомерные алкоксиды.

2. Состав и структура продуктов олигомеризации олефинов на цеолите H-ZSM-5

В первых исследованиях олигомеризации олефинов на цеолите H-ZSM-5 на основании анализа положения сигналов CH_3 - и CH_2 -групп в спектрах ВМУ ЯМР ^{13}C делались качественные выводы об образовании из олефинов (этилена, пропилена, изобутилена) олигомеров линейного строения,^{25, 26, 30, 34} содержащих приблизительно 16 атомов углерода в цепи.³⁰ Однако сигналы CH_2 -групп линейных фрагментов и сигналы CH_3 -групп разветвленных фрагментов олигомеров находятся в одной области спектра ЯМР ^{13}C при 20–30 м.д.⁴⁰ Поэтому делать заключения о структуре и длине углеводородных цепей олигомерных продуктов, основываясь исключительно на положении сигналов в спектрах ЯМР ^{13}C , было не корректно.

В работе⁵⁴ для установления состава и строения олигомерных продуктов, образующихся из этилена на цеолите H-ZSM-5, предложено использовать двумерную (2D) J -спектроскопию ВМУ ЯМР ^{13}C с последующим анализом олигомеров, извлеченных из цеолита, с помощью ГХ-МС и обычной спектроскопии ЯМР ^{13}C высокого разрешения в растворе.

а. Данные двумерной J -спектроскопии ВМУ ЯМР ^{13}C

Преимущества двумерной J -спектроскопии ВМУ ЯМР перед одномерной состоят в том, что с ее помощью можно получать информацию не только о химическом сдвиге сигналов атомов углерода олигомера, но и одновременно определять мультиплетность сигналов, которая возникает из-за спин-спинового взаимодействия ядер углерода ^{13}C с соседними протонами (константы спин-спинового взаимодействия $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$).^{64, 65} В 2D-спектре отнесение сигнала к определенным химическим сдвигом в направлении F2 к CH_n -группе осуществляется простым подсчетом числа пиков этого сигнала в направлении F1.^{36, 38, 64–66} Таким образом, исключается неоднозначность в отнесении сигналов углерода и появляется возможность определения действительной структуры олигомеров, находящихся в адсорбированном состоянии.

[†] Сигналы от двойных олефиновых связей в спектре ЯМР адсорбированного олигомера также не наблюдаются.

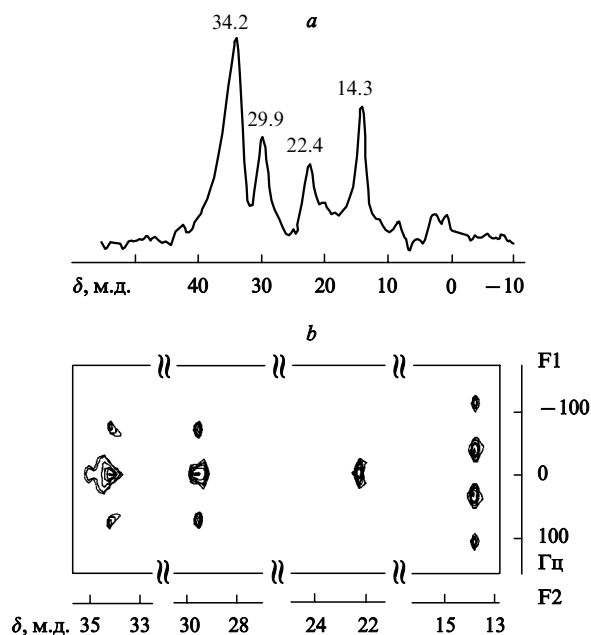


Рис. 4. Обычный одномерный спектр ВМУ ЯМР ^{13}C спинного эха (а) и контурное представление двумерного J -спектра ВМУ ЯМР ^{13}C (b) продуктов олигомеризации этилена на цеолите H-ZSM-5 при 296 К. Наблюдаемая величина скалярной константы спин-спинового взаимодействия $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ в направлении F1 равна половине реальной величины $J(^{13}\text{C}-^1\text{H})$ вследствие особенности используемой методики записи двумерного спектра.⁶⁵

На рис. 4, b приведено контурное представление двумерного J -спектра ВМУ ЯМР ^{13}C олигомеров этилена на цеолите H-ZSM-5 и соответствующий одномерный спектр. Из рис. 4, b можно видеть, что сигналы при 30 и 34 м.д. представляют собой триплеты с константой $J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 140 \pm 16$ Гц, что дает основание отнести эти сигналы к CH_2 -группам олигомеров. Сигнал при 22 м.д. представляет собой синглет, характерный для четвертичного атома углерода, однако он располагается не в области химических сдвигов четвертичного атома углерода алканов (30–40 м.д.⁴⁰), а в области, характерной либо для концевых CH_3 -групп разветвленных олигомеров (в этом случае сигнал должен представлять собой кватер в направлении F1⁶⁶), либо для CH_2 -группы (триплет в направлении F1⁶⁶), соседней с концевой CH_3 -группой линейного фрагмента углеводородной цепи.⁴⁰ Наблюдение синглета, а не дублета, при 22 м.д. дало основание заключить, что этот сигнал представляет собой триплет, для которого в спектре выше уровня шумов наблюдается только наиболее интенсивная центральная компонента.^{35, 67} Таким образом, был сделан вывод, что сигнал при 22 м.д. принадлежит CH_2 -группам олигомеров. Четыре пика в направлении F1 для сигнала 14 м.д. указывают на его принадлежность концевым CH_3 -группам олигомера.

Итак, анализ мультиплетности сигналов адсорбированных олигомеров позволил сделать вывод, что сигналы в области от 22 до 34 м.д. принадлежат CH_2 -группам, т.е. образующиеся олигомеры представляют собой углеводородные фрагменты с линейными цепями.

б. Данные спектроскопии ЯМР ^{13}C высокого разрешения в растворе

Для подтверждения выводов о структуре олигомеров, образующихся из этилена, образец цеолита H-ZSM-5 с адсорбированными олигомерами растворяли в 10%-ном растворе NaOH⁶¹ и высвободившиеся углеводородные продукты

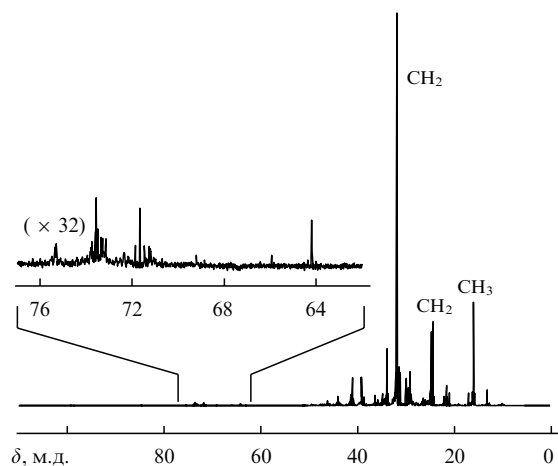


Рис. 5. Спектр ЯМР ^{13}C высокого разрешения (в бензоле- d_6) олигомеров этилена, экстрагированных с цеолита H-ZSM-5 после растворения цеолита в растворе NaOH.

экстрагировали с помощью диэтилового эфира. Затем их растворяли в бензоле- d_6 и анализировали с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C высокого разрешения. Наблюдаемый спектр десорбированных с цеолита продуктов (рис. 5) по основным характеристикам (химические сдвиги, соотношения интенсивностей сигналов, мультиплетности основных, наиболее интенсивных, сигналов) идентичен спектру адсорбированных олигомеров (см. рис. 1). Наиболее интенсивные сигналы при 22 и 33–34 м.д. представляют собой триплеты с $J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 125$ Гц, а сигналы при 10–14 м.д. — квартеты с $J(^{13}\text{C}-^1\text{H}) = 125$ Гц.

Интенсивности сигналов при 60–80 м.д. от экстрагированных продуктов так же малы, как и интенсивности сигналов адсорбированных олигомеров. Идентичность соотношений сигналов адсорбированных и экстрагированных продуктов и наличие сигналов от атомов углерода фрагмента CH_x-OH спиртов указывают, что олигомеры экстрагированы из цеолита в виде спиртов, а структура экстрагированных спиртов аналогична структуре адсорбированных алкоксидных олигомеров. Оценка соотношения сигналов при 14, 22 и 33 м.д. на рис. 5 указывает, что средняя линейная олигомерная цепь состоит из семи атомов углерода $-(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$, связанных с атомом кислорода каркаса цеолита.

Из спектра, приведенного на рис. 5, следует, что на цеолите H-ZSM-5 образуются не только линейные олигомеры, но и разветвленные, о чем свидетельствуют сигналы при 35–50 м.д., принадлежащие вторичным и третичным атомам углерода,^{30, 68} однако линейные олигомеры преобладают. Их преобладание, по-видимому, объясняется специфической структурой и размером каналов цеолита H-ZSM-5.⁶⁹ Наблюдение в спектре ЯМР ^{13}C (см. рис. 5) более 20 сигналов в области 60–80 м.д. от спиртов указывает, что при адсорбции этилена на цеолит H-ZSM-5 образуется смесь не менее чем 20 олигомерных алкоксидов, содержащих преимущественно линейные фрагменты. Для смеси адсорбированных олигомеров наблюдается только один широкий сигнал малой интенсивности при 89 м.д. (см. рис. 1), указывающий на алкоксидную природу адсорбированных олигомеров.⁵⁴ Ранее^{30, 32, 34, 70, 71} этот сигнал не удавалось идентифицировать по нескольким причинам. Во-первых, адсорбированные олигомеры представляют собой смесь (> 50, согласно данным ГХ-МС-анализа⁵³) олигомерных алкоксидов; во-вторых, сигналы от олигомерных алкоксидов обладают большой шириной, но малой интенсивностью; в-третьих, химические сдвиги сигналов колеблются в диапазоне > 15 м.д.

Иногда сигналы при 87–89 м.д., наблюдаемые для различных олефинов (Pr^i , Bu^i),^{35, 45, 48, 72} приписывались малым углеводородным фрагментам, связанным с атомом кислорода каркаса цеолита. Однако идентичность химических сдвигов сигналов алкоксидов, наблюдаемых при олигомеризации пропилена на цеолите HY^{45, 73} или H-ZSM-11⁴⁸ и изобутилена — на H-ZSM-5,³⁵ позволяет сделать вывод, что сигналы при 87–89 м.д. (см. работы^{35, 45, 48}) следует относить к олигомерным алкоксидам, а не к коротким углеводородным фрагментам.

в. Данные ГХ-МС-анализа

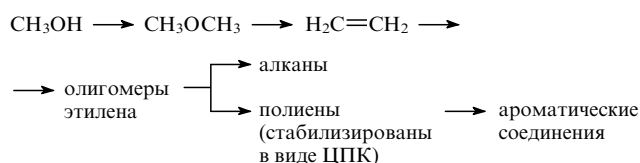
Состав образующихся олигомеров этилена определяли также с помощью ГХ-МС-анализа, для этого адсорбированные олигомеры сначала переводили в смесь соответствующих карбоновых кислот по схеме 2. Затем карбоновые кислоты извлекали из цеолита, растворяя последний в 10%-ном растворе щелочи. Последующая обработка смеси кислот диазометаном⁶¹ позволила превратить смесь кислот в легко разделяемую и анализируемую с помощью ГХ-МС-анализа смесь соответствующих метиловых эфиров карбоновых кислот. Было установлено, что в экстрагируемой смеси присутствует > 50 различных олигомерных продуктов, содержащих в своем составе углеводородные фрагменты C_5-C_{14} .

III. Дегидратация спиртов

1. Метиловый спирт

Интерес к исследованию превращения спиртов на цеолитах с помощью спектроскопии ЯМР возник сразу же после открытия компанией «Mobil» реакции превращения метанола в моторное топливо на цеолите H-ZSM-5.^{74, 75} Уже в первом ЯМР-исследовании⁷⁶ превращения метанола была продемонстрирована возможность применения спектроскопии ВМУ ЯМР ^{13}C для анализа интермедиатов и продуктов реакции; получены свидетельства превращения метанола сначала в диметиловый эфир, а затем в смесь углеводородов через образование промежуточных карбений-ионных интермедиатов, а не карбенов, как было ранее предположено Чаном и Силвестри.¹⁸ В работах^{77, 78} указывается на различие в составе продуктов, присутствующих в газовой фазе и находящихся в порах цеолита (так, ароматические продукты состава C_{10} никогда не наблюдались среди десорбированных продуктов, но были обнаружены *in situ* в порах цеолита). На этом основании был сделан вывод, что внутри пор цеолита продукты образуются в условиях равновесной реакции, при этом состав десорбирующихся продуктов определяется размером пор цеолита. Таким образом, экспериментально продемонстрировано влияние внутреннего специфического размера и строения пор на состав десорбирующихся продуктов.

В работе⁷⁹, посвященной превращению метанола, указывается на образование этилена, как важного промежуточного продукта. Отмечается также, что при проведении реакции в условиях, близких к проточному реактору, при малых временах контакта образуются промежуточные C_4 -олефины и циклопентенильные катионы (ЦПК).⁸⁰ Ниже приведена схема превращения метанола в смесь углеводородов на цеолите H-ZSM-5.



2. *трет*-Бутиловый спирт

С целью получения более детальной информации о механизме реакции дегидратации изучено превращение алифатических спиртов C_3 – C_4 на цеолитах кислотной природы. Размеры молекул этих спиртов соизмеримы с размерами пор цеолита.

Дегидратация спиртов C_3 – C_4 начинается при существенно более низкой температуре (300–400 К), чем метанола (550–700 К). Это позволяет на основании данных спектроскопии ЯМР получать более детальную информацию о природе образующихся интермедиатов, а следовательно, делать выводы о механизме этих реакций. Кроме того, появилась возможность проследить, как влияют размеры пор цеолита на протекание реакции дегидратации изомерных спиртов, и проанализировать последующее превращение продуктов, образующихся при первичной дегидратации. В данном обзоре мы подробно остановимся на результатах, полученных при исследовании дегидратации изомерных бутиловых спиртов.

Дегидратация *трет*-бутилового спирта на цеолите H-ZSM-5 протекает при комнатной температуре.⁸¹ Изучение с помощью метода ЯМР этой реакции, не осложненной вторичными процессами крекинга образующихся продуктов, представляет значительный интерес для понимания механизмов дегидратации и последующей олигомеризации образующегося при дегидратации изобутилена.^{35, 38, 46, 70} В работе⁴⁶ обнаружено, что в процессе дегидратации Bu^tOH с меченым четвертичным атомом углерода на цеолите H-ZSM-5 с Si:Al = 36 наблюдается полное перераспределение метки в олигомерных продуктах реакции. На основании этого были сделаны выводы об участии в процессе дегидра-

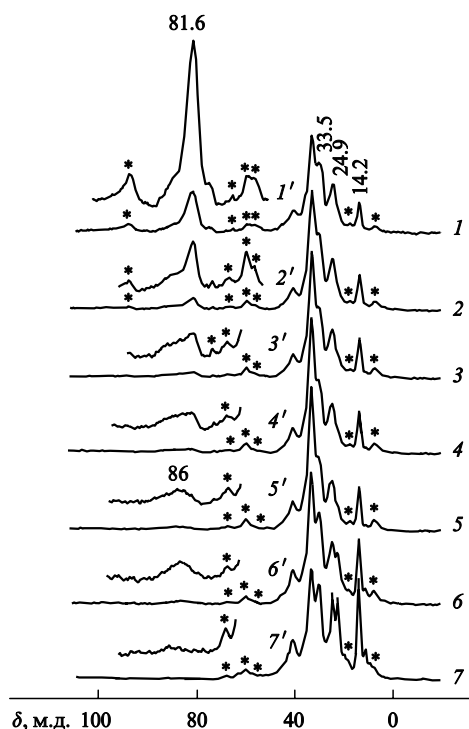


Рис. 6. Изменение со временем спектров КП/ВМУ ЯМР ^{13}C *трет*-бутилового спирта, селективно меченного изотопом ^{13}C в С–ОН-группе, при 296 (1–5), 373 (6) и 448 К (7) после адсорбции на цеолит H-ZSM-5 (Si:Al = 24). Спектры 1'–7' в области 60–110 м.д. даны с усилением в 4 раза. Время, ч: 1 — 0.33, 2 — 2.83, 3 — 5.5, 4 — 8.0, 5 — 15.5, 6 — 1, 7 — 1. Сигнал при ~82 м.д. принадлежит группе ^{13}C –ОН непрореагировавшего исходного спирта.

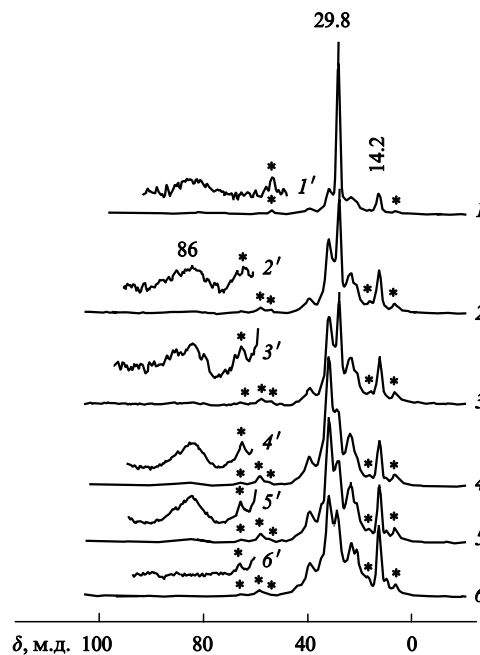


Рис. 7. Изменение со временем спектров КП/ВМУ ЯМР ^{13}C *трет*-бутилового спирта, селективно меченного изотопом ^{13}C в CH_3 -группе, при 296 (1–4), 373 (5) и 448 К (6) после его адсорбции на цеолит H-ZSM-5 (Si:Al = 24). Спектры 1'–6' в области 60–110 м.д. даны с усилением в 8 раз. Время, ч: 1 — 0.33, 2 — 2.83, 3 — 5.5, 4 — 15, 5 — 1, 6 — 1. Сигнал при 29.8 м.д. принадлежит $^{13}CH_3$ -группе исходного спирта.

тации спирта карбений-ионных интермедиатов, а также об образовании устойчивого интермедиата — *трет*-бутилсилильного эфира (ТБСЭ), т.е. *трет*-бутильного фрагмента, ковалентно связанного с атомом кислорода цеолитного каркаса. Авторы⁴⁶ считали, что на образование ТБСЭ указывает сигнал при 77 м.д., который отвечает атому углерода, связанному с кислородом цеолита,[‡] а также необычно большой химический сдвиг атома углерода, связанного с атомом кислорода цеолитного каркаса, по сравнению с химическим сдвигом этого углерода в исходном Bu^tOH , обычно наблюдаемым в жидком спирте или в нейтральных средах.

Последующие исследования^{33, 35} показали ошибочность сделанных в работах^{46, 70} выводов об образовании ТБСЭ в качестве устойчивого интермедиата. Специальное ЯМР-исследование³⁵ показало, что дегидратация Bu^tOH на цеолите H-ZSM-5 с Si:Al = 24 при комнатной температуре протекает медленно и осуществляется за время > 15 ч (рис. 6 и 7). При использовании же цеолита H-ZSM-5 с соотношением Si:Al = 36, т.е. с меньшей в 1.5 раза концентрацией активных кислотных ОН-групп, время протекания реакции дегидратации могло только увеличиться. Таким образом, был сделан вывод, что за 1.5 ч (время проведения эксперимента в работе⁴⁶) спирт не мог полностью дегидратироваться, и поэтому сигнал при 77 м.д. может принадлежать только исходному непрореагировавшему спирту.³⁵ Изменения величины химического сдвига углерода С–О-фрагмента в адсорбированном спирте (82 м.д. в работах^{35, 70} и 77 м.д. в работе⁴⁶) более чем на 12 м.д. по сравнению с величиной химического сдвига этого атома углерода в исходном растворе (68.97 м.д.)⁴⁰ следует относить к специфическому взаимодействию спирта с центрами его адсорбции (бренстедовскими кислотными ОН-группами), а также к возможному изменению геометрии спирта при его адсорбции в каналах цеолита.⁸²

[‡] Предполагалось, что полная дегидратация спирта на цеолите H-ZSM-5 с соотношением Si:Al = 36 осуществлялась за ~1.5 ч.

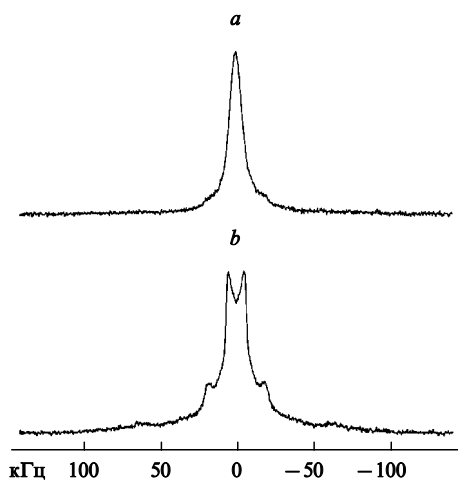


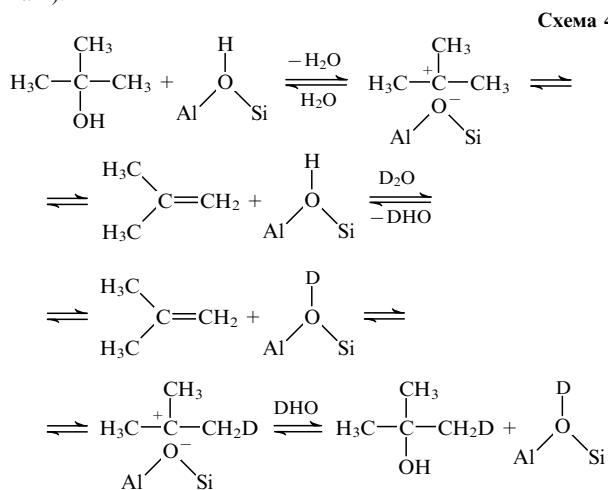
Рис. 8. Статический спектр ЯМР ^2H , наблюдаемый после адсорбции D_2O на образец цеолита H-ZSM-5 с предварительно адсорбированным Bu^4OH , через 5 мин (a) и через 1 ч (b) после адсорбции D_2O ($T = 296 \text{ K}$).

a — форма линии спектра соответствует дейтерированной воде; b — форма линии спектра соответствует суперпозиции трех сигналов: $(\text{CD}_3)_3\text{C}$ -фрагменту спирта с наблюдаемым квадрупольным расщеплением $Q_3 \approx 10 \text{ кГц}$; CD_3 - и CD_2 -группам (слабые сигналы) олигомеров с $Q_2 \approx 38$ и $Q_1 \approx 123 \text{ кГц}$ соответственно.

ИК-спектроскопические исследования³³ показали, что скорость олигомеризации и изомеризации выделившегося при дегидратации изобутена существенно превышает скорость его дегидратации, поэтому наблюдаемые в спектре ЯМР продукты представляют собой олигомеры изобутена.

Идентичность спектров олигомеров изобутена, полученных из Bu^4OH , селективно меченного изотопом ^{13}C в CH_3 -группе и в $\text{C}-\text{OH}$ -группе, указывает на полное перераспределение селективной ^{13}C -метки (ср. рис. 6 и 7) и подтверждает выводы Аронсона⁴⁶ об участии карбений-ионных интермедиатов в процессе дегидратации и олигомеризации Bu^4OH .

На образование в качестве интермедиатов *трет*-бутильного карбениевого иона (ТБКИ) и изобутена, находящихся в равновесии с исходным спиртом,³⁵ указывали экспериментальные данные по проникновению дейтериевой метки из D_2O в метильную группу *трет*-бутилового спирта, предварительно адсорбированного на цеолит (рис. 8, схема 4).



Было также показано, что при использовании цеолита с меньшим числом кислотных OH -групп, т.е. при более медленной дегидратации спирта, наблюдается проникновение селективной углеродной ^{13}C -метки из $\text{C}-\text{O}$ -группы спирта в

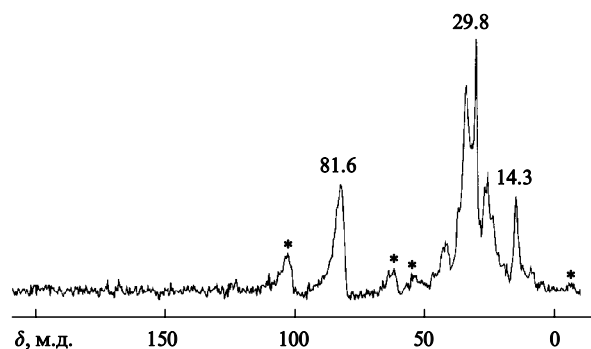
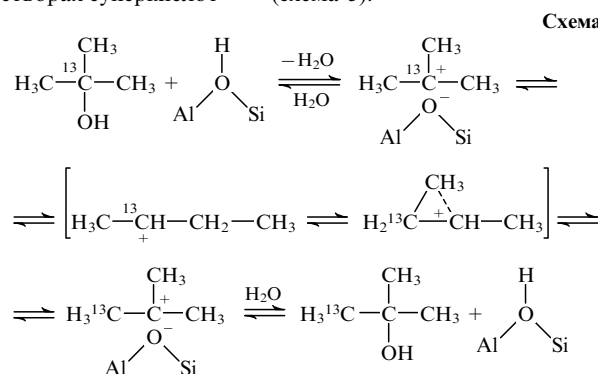


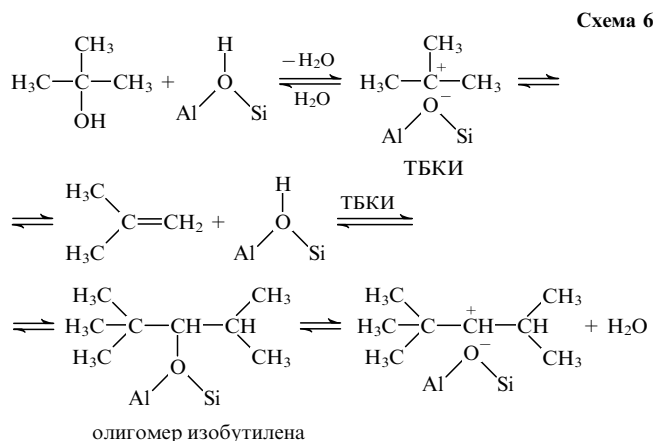
Рис. 9. Спектр ЯМР ^{13}C *трет*-бутилового спирта, селективно меченного изотопом ^{13}C в $\text{C}-\text{OH}$ -группе, снятый через 4 ч после его адсорбции на цеолит H-ZSM-5 ($\text{Si}:\text{Al} = 44$). Сигнал при 82 м.д. принадлежит $\text{C}-\text{OH}$ -группе непрореагировавшего спирта. Узкий сигнал при 29.7 м.д. на фоне сигналов олигомеров при 14–40 м.д. обусловлен проникновением ^{13}C -метки из $\text{C}-\text{OH}$ -группы в CH_3 -группу спирта.

его CH_3 -группу (рис. 9).³⁸ Такое перераспределение ^{13}C -метки являлось подтверждением образования в процессе дегидратации промежуточного ТБКИ, находящегося в равновесии с исходным спиртом. Аналогичное перераспределение углеродных меток наблюдалось у карбениевых ионов в растворах суперкислот^{49,50} (схема 5).



Несмотря на представленные выше экспериментальные свидетельства образования ТБКИ, сигнал при 330 м.д., характерный для карбениевого иона, не наблюдался.⁵¹ Поэтому был сделан вывод, что образующийся в цеолите катион либо неустойчив, либо его количества не достаточны для обнаружения методом ЯМР ^{13}C .

Наблюдающийся в спектре ЯМР ^{13}C в процессе дегидратации Bu^4OH сигнал при 86 м.д. первоначально был отнесен к образующемуся в процессе реакции устойчивому *трет*-бутилсилильному эфиру (см. рис. 6 и 7).³⁵ Однако было обнаружено, что этот сигнал появлялся одновременно с сигналами от олигомеров и не исчезал после завершения реакции дегидратации. Он исчезал только при температуре выше 373 K, когда происходил крекинг олигомеров, сопровождающийся превращением их в смесь алканов и циклопентильных катионов³⁸ (см. ниже). Поэтому был сделан вывод, что сигнал при 86 м.д. следует относить к $\text{C}-\text{O}$ -группам олигомеров, ковалентно связанных с атомами кислорода цеолитного каркаса. На этом основании было предположено, что дегидратация Bu^4OH на цеолите H-ZSM-5 осуществляется по схеме 6 с образованием промежуточного ТБКИ, который при взаимодействии с образующимся из ТБКИ изобутиленом дает олигомерные продукты. Эти продукты в адсорбированном состоянии представляют собой олигомерные алкоксиды, находящиеся в равновесии с олигомерными карбениевыми ионами. Именно к алкоксидам и относится сигнал при 86 м.д.



3. Изобутиловый спирт

ИК-спектроскопическое исследование кинетики дегидратации изобутилового спирта на цеолите H-ZSM-5 (Si:Al = 20)⁸³ показало, что при температуре 373 К спирт полностью дегидратируется за 30 мин. Находящийся в адсорбированном состоянии интермедиат сохраняет структуру углеводородного скелета исходного спирта. На этом основании был сделан вывод, что интермедиатом является диизобутиловый эфир. Однако анализ спектров ЯМР ¹³C показал, что этим интермедиатом является изобутилсилильный эфир (ИБСЭ).⁴⁷ Химические сдвиги атомов углерода CH₃- и CH-групп алкоксидного интермедиата (19.2 и 30.5 м.д. соответственно) совпадают с химическими сдвигами атомов углерода аналогичных групп исходного спирта, а химический сдвиг атома углерода CH₂-группы

(73.0 м.д., рис. 10,с) близок к химическому сдвигу CH₂-группы исходного спирта (74.9 м.д., рис. 10,а), но сильно отличается (~10 м.д.)⁴⁷ от сдвига атома углерода CH₂-группы диизобутилового эфира (84.6 м.д.).⁴⁷

Длительное выдерживание адсорбированного на цеолите ВuOH при 373 или 398 К приводило к росту интенсивности сигналов при 19.2 и 30.5 м.д. (рис. 10,с,д), обусловленному перераспределением селективной ¹³C-метки в ИБСЭ, что свидетельствует об образовании промежуточного карбениевого иона в качестве интермедиата. При этом рост сигнала при 19.2 м.д. обусловлен проникновением селективной углеродной метки из CH₂- в CH₃-группу ИБСЭ,⁴⁷ а рост сигнала при 30.5 м.д. — преимущественным образованием ТБКИ и его стабилизацией в виде ТБСЭ, метильная группа которого имеет химический сдвиг 30.5 м.д., близкий к химическому сдвигу метильной группы *tert*-бутилового спирта (31 м.д.³⁵). Первоначально рост сигнала при 30.5 м.д. относили к проникновению селективной ¹³C-метки в CH₃-группу ТБСЭ⁴⁷ или в CH-группу ИБСЭ⁸⁴ через образование термодинамически более устойчивого в цеолите линейного второбутильного катиона.⁸⁵ Однако последующее исследование взаимодействия изобутилового спирта с оксидом углерода на цеолите показало, что в этой реакции селективно образуется триметилуксусная кислота⁶¹ (см. ниже), что однозначно указывает на преимущественное образование ТБКИ при взаимодействии ИБСЭ с оксидом углерода. Вследствие этого рост сигналов при 19.2 и 30.5 м.д. на рис. 10,с,д разумно было связать с существованием на цеолите равновесий, представленных на схеме 7.

Дальнейшее повышение температуры (рис. 10,д–f) указывало на последующие превращения ИБСЭ и ТБСЭ через промежуточное образование олигомеров бутенов в смесь алканов (рис. 10,г) и ЦПК (см. ниже схему 12).³⁸

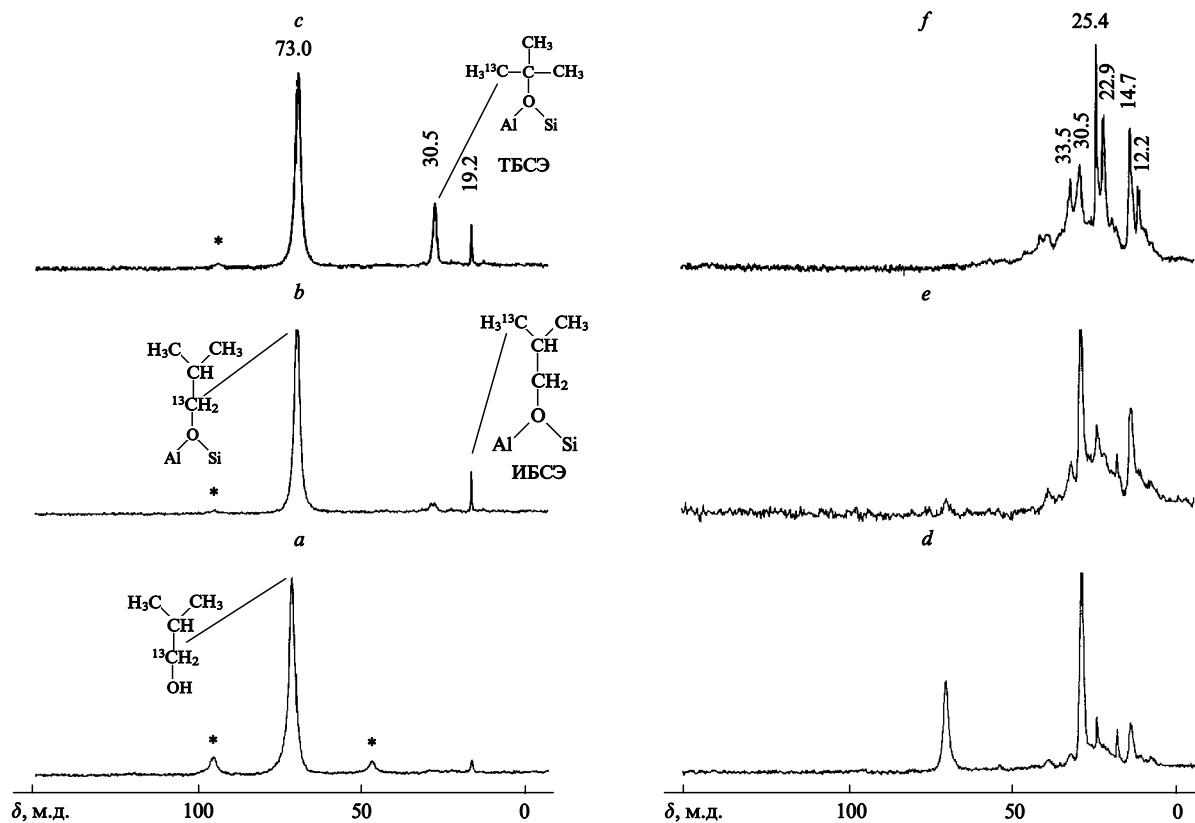
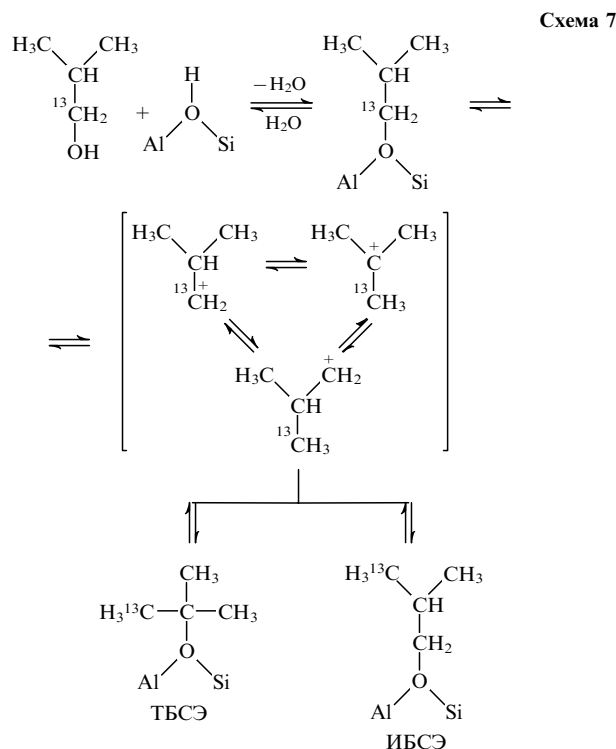


Рис. 10. Изменение спектра ЯМР ¹³C адсорбированного на цеолит H-ZSM-5 (Si:Al = 24) изобутилового спирта, селективно меченного изотопом ¹³C в CH₂-группе, при последовательном нагревании образца при различных температурах.

Температура, К (время прогрева, мин): а — 296 (без нагревания), б — 343 (70) + 373 (30), в — 398 (40), д — 413 (60), е — 428 (60), ф — 448 (60).



IV. Реакции олефинов и спиртов с оксидом углерода и ацетонитрилом

Полученные на основании данных ЯМР экспериментальные свидетельства об участии карбениевых ионов в реакциях превращения олефинов и спиртов на цеолитах нашли свое дальнейшее подтверждение при изучении ряда химических реакций, протекающих на цеолитах в мягких условиях.^{49, 50, 86}

1. Реакция Коха

В работах^{60, 61} с использованием спектроскопии ЯМР ^{13}C обнаружено селективное превращение изомерных бутиловых спиртов в присутствии оксида углерода, а также олефинов (этилена, изобутилена, октена-1) в присутствии CO и воды на цеолите H-ZSM-5 в карбоновые кислоты (реакция Коха^{59, 87}) при более низких температурах (20–100°C) по сравнению с обычно используемыми (300–500°C) в каталитических реакциях на цеолитах. Действительно, применение меченых реагентов (спиртов, олефинов, CO) для анализа продуктов их взаимодействия на цеолите H-ZSM-5 убедительно показало селективное превращение спиртов и олефинов в карбоновые кислоты. Так, при реакции Bu⁴OH с CO при комнатной температуре наблюдались следующие изменения в спектрах ЯМР ^{13}C (рис. 11): при использовании Bu⁴OH, меченого в четвертичном атоме углерода, наблюдался сигнал при 40.7 м.д. от четвертичного атома углерода триметилуксусной кислоты (ТМУК) (рис. 11,а); при использовании Bu⁴OH, меченого изотопом ^{13}C в CH_3 -группе, — сигнал при 27.8 м.д. от метильной группы кислоты (рис. 11,б), а при использовании меченого оксида углерода наблюдался сигнал при 186–194 м.д. от карбоксильной группы (рис. 11,с). Образование ТМУК на цеолитном катализаторе при комнатной температуре из Bu⁴OH и CO хорошо согласуется с общими представлениями о механизме этой реакции в растворах кислот и суперкислот.^{58, 59} В обоих случаях ключевым промежуточным является карбениевый ион (схема 8).

Особая роль оксида углерода в этой реакции заключается в том, что он выполняет роль ловушки ТБКИ, образуя

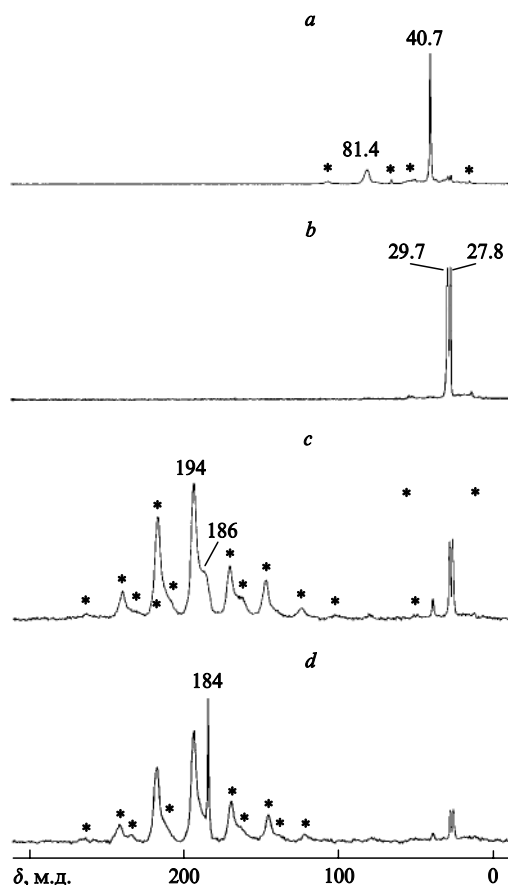
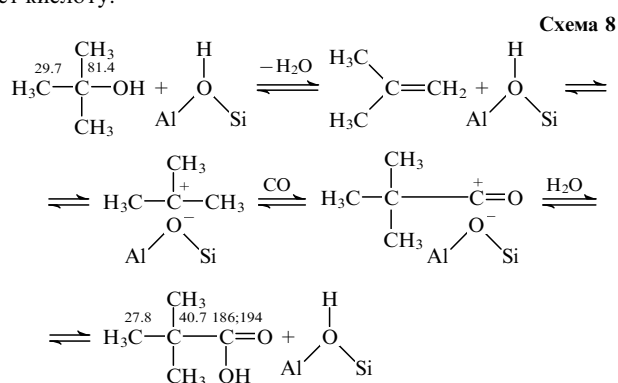


Рис. 11. Спектры КП/ВМУ ЯМР ^{13}C продукта, образующегося при адсорбции Bu⁴OH и CO на цеолит H-ZSM-5 при 296 К. Использован Bu⁴OH, меченный изотопом ^{13}C в четвертичном атоме углерода (а); Bu⁴OH, меченный изотопом ^{13}C в метильной группе (б), и меченый CO (с). Спектр (d) есть спектр (с), но записан без КП.

ствует быстрой олигомеризации ТБКИ,^{35, 38, 46} переводя его в ацилиевый катион, который при взаимодействии с водой дает кислоту.



Здесь и далее цифры над атомами углерода отвечают их химическим сдвигам.

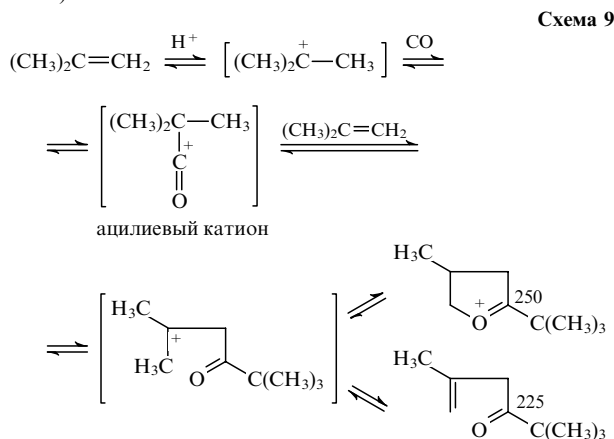
Триметилуксусная кислота селективно образуется также из Bu⁴OH и изобутилена, что является свидетельством присутствия ТБКИ. Этилен селективно превращается в 2-метил-2-этилбутановую кислоту, что указывает на быструю олигомеризацию этилена до карбениевого иона состава C_6 , после чего происходит обрыв растущей цепи олигомера оксидом углерода.

Последующие ЯМР-исследования показали также возможность карбонилирования бензола в бензойную кислоту на цеолите НУ⁸⁸ и сульфатированном оксиде циркония.⁸⁹

2. Ацилирование олефинов по Фриделю–Крафтсу

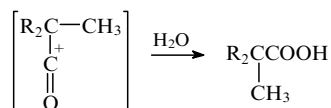
Образующийся при адсорбции олефинов на цеолит алкильный катион в отсутствие на цеолите адсорбированной воды взаимодействует с СО, давая ацилиевый катион, который, реагируя с другой молекулой олефина, дает ненасыщенный кетон. В этом случае становится возможным проведение реакции ацилирования олефинов по Фриделю–Крафтсу,^{90–92} причем ацилирующий агент образуется *in situ* на цеолите из олефина и СО.

Действительно, при совместной адсорбции изобутилена и ¹³СО на цеолит Н-ZSM-5 в спектре ЯМР ¹³С продукта наблюдаются два интенсивных сигнала при 225 и 250 м.д. от ¹³С-меченой карбонильной группы⁹³ (рис. 12,а,б). Сигнал при 225 м.д. принадлежит образующимся в результате реакции ненасыщенным кетонам, а сигнал при 250 м.д. — устойчивым циклическим пятичленным карбоксониевым ионам (схема 9).⁹⁴



На рис. 12,с,д представлены спектры КП/ВМУ ЯМР ¹³С продуктов, образующихся после адсорбции меченых этилена и СО на цеолит Н-ZSM-5.

Если образец цеолита выдерживали на воздухе, т.е. подвергали действию атмосферной влаги, сигнал от карбоксониевого иона при 250 м.д. исчезал, а сигнал от ненасыщенных кетонов смещался в слабое поле до 217 м.д., одновременно появлялся сигнал при 186 м.д. от карбоновых кислот (рис. 12,е). На этом основании был сделан вывод, что в присутствии влаги карбоксониевые ионы разрушаются, равновесие на схеме 9 смещается в сторону образования ацилиевых катионов, которые при взаимодействии с водой дают карбоновые кислоты.



Оксикетоны — продукты взаимодействия ненасыщенных кетонов или карбоксониевых ионов с водой — в данной реакции обнаружены не были.

3. Реакция Риттера

С момента открытия в 1948 г. реакции спиртов и олефинов с нитрилами (реакция Риттера)^{95–98} считалось, что образование *N*-алкиламидов происходит через стадию формирования промежуточного *N*-алкилнитрилевого катиона $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}^+\text{R}$.

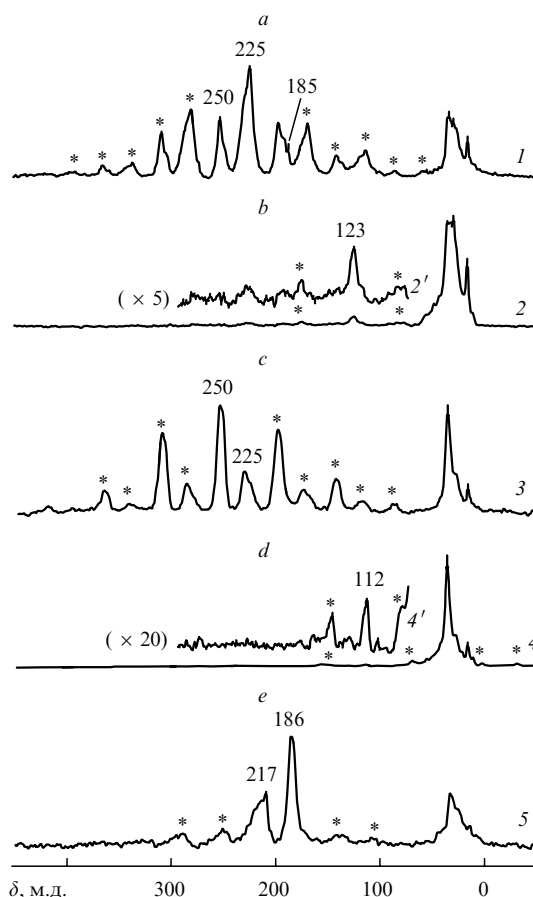
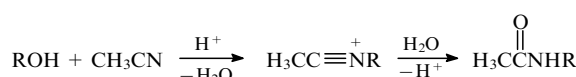


Рис. 12. Спектры КП/ВМУ ЯМР ¹³С продуктов, образующихся после адсорбции олефинов и СО на цеолит Н-ZSM-5 в отсутствие воды при 296 К.

а — $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + ^{13}\text{CO}$; б — $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{CO}$; в — $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + ^{13}\text{CO}$; д — $^{13}\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CO}$; е — $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2 + ^{13}\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$. Кривые 1–5 — без усиления; 2' — с усилением в 5 раз; 4' — с усилением в 20 раз.



Однако отсутствие в течение длительного промежутка времени экспериментальных спектроскопических подтверждений образования *N*-алкилнитрилевого катиона поставило под сомнение существование интермедиата катионной природы.⁹⁸ Предположили, что интермедиатом в этой реакции является эфир серной кислоты $\text{CH}_3\text{C}(\text{OSO}_3\text{H})=\text{NR}$, в которой проводилась реакция.^{95,98}

В работах^{99,100} с помощью ВМУ ЯМР ¹³С и ¹⁵Н было показано, что реакцию Риттера можно проводить на цеолитных катализаторах. В этих работах получено первое экспериментальное подтверждение образования *N*-алкилнитрилевого катиона в качестве устойчивых интермедиатов реакции олефинов (или спиртов) с алкилнитрилами.

На рис. 13 показаны спектры ЯМР ¹³С промежуточного *N*-трет-бутилацетнитрилевого катиона и конечного *N*-трет-бутилацетамида, образующихся при взаимодействии Bu^tOH с CH_3CN на цеолите Н-ZSM-5. Было установлено, что в отсутствие влаги *N*-алкилнитрилевого катионы представляют собой долгоживущие устойчивые соединения.

Обнаружение с помощью метода ЯМР устойчивых *N*-алкилнитрилевого катионов в реакции Риттера на цеолите явилось дополнительным свидетельством в пользу предложенного механизма реакции. Молекула ацетонит-

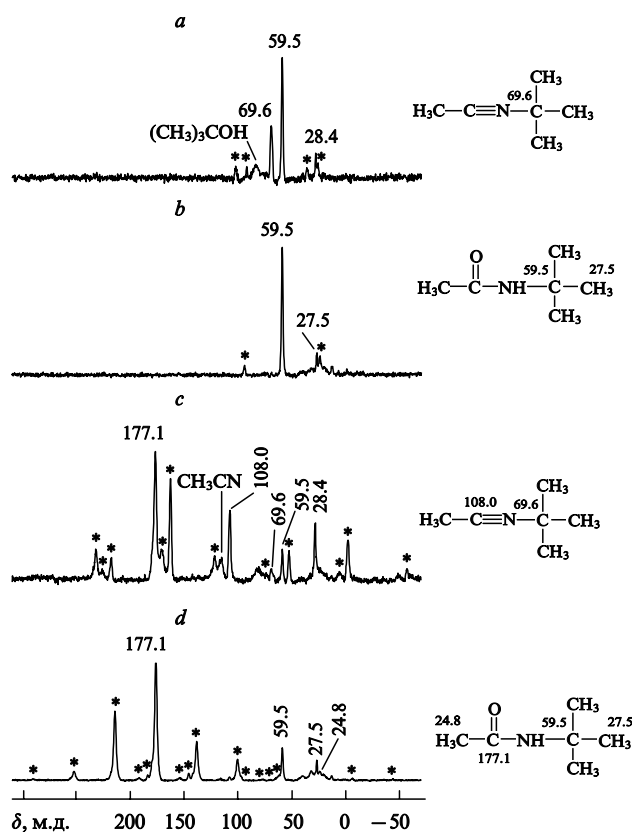
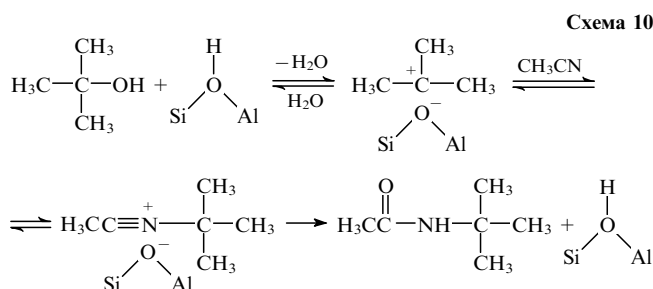


Рис. 13. Спектры ЯМР ^{13}C продуктов, образующихся при совместной адсорбции *tert*-бутилового спирта и ацетонитрила на цеолит H-ZSM-5 при 296 К; *a*, *b* — совместная адсорбция меченого в четвертичном атоме углерода Bu^tOH и CH_3CN ; *c*, *d* — адсорбция меченых Bu^tOH (10%-ное обогащение изотопом ^{13}C) и CH_3CN (80%-ное обогащение изотопом ^{13}C); *a*, *c* — спектры сняты через 4 ч после адсорбции, *b*, *d* — через 4 дня после адсорбции.

рила в реакции Риттера ведет себя аналогично молекуле CO в реакции Коха, т.е. выступает в качестве ловушки алкильного карбениевого иона, стабилизируя неустойчивый алкильный катион (схема 10) и предотвращая протекание вторичных реакций с участием высокореакционноспособного алкильного катиона (олигомеризация, крекинг).



Идентификация устойчивых *N*-алкилнитрильных катионов подтвердила сделанные ранее предположения о возможной стабилизации алкильных карбениевых ионов в цеолите посредством их взаимодействия с молекулами ацетонитрила $^{101-103}$ и опровергла высказанное в работе 104 предположение об образовании на цеолите сильных льюисовских центров с координированными на них молекулами ацетонитрила.

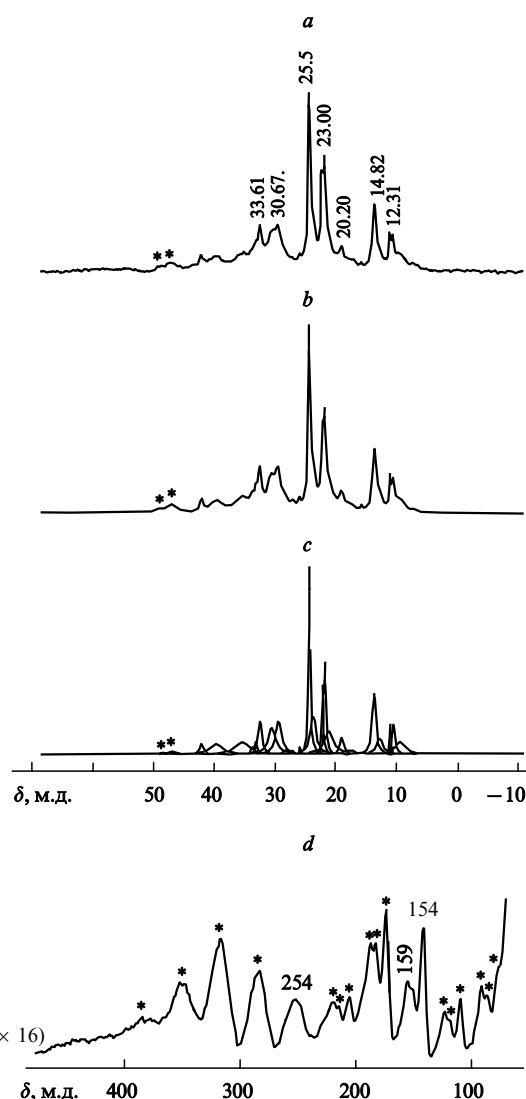


Рис. 14. Спектры ВМУ ЯМР ^{13}C продуктов превращения Bu^tOH на цеолите H-ZSM-5 при 448 К в области 10–60 м.д. (*a*–*c*) и в области 100–450 м.д. (*d*).

a — экспериментальные данные, *b* — модельный спектр, полученный суперпозицией 25 сигналов от смеси 11 углеводородов, *c* — спектры 11 углеводородов, *d* — спектр цикlopентенильного катиона (16-кратное усиление интенсивности сигналов).

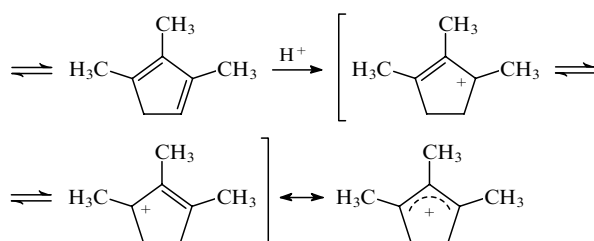
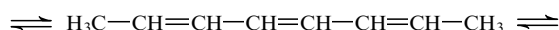
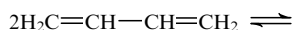
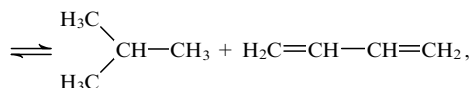
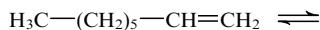
V. Анализ углеводородных продуктов и интермедиатов, образующихся из олигомеров олефинов

В работе 38 на примере исследования дегидратации Bu^tOH на цеолите H-ZSM-5 в широком интервале температур (296–673 К) с помощью КП/ВМУ ЯМР ^{13}C проведен *in situ* анализ адсорбированных углеводородных продуктов. Установлено, что прогревание образца цеолита с адсорбированным на нем спиртом при 448 К приводит к появлению в спектре ЯМР ^{13}C двух групп сигналов в областях 10–40 и 150–250 м.д. (рис. 14). Спектр в области 10–60 м.д. отвечает смеси ациклических алканов (рис. 14, *a*), а спектр в области 100–450 м.д. — устойчивым цикlopентенильным катионам (рис. 14, *d*). Одновременное образование алканов и ЦПК из олигомеров изобутилена, образующегося на первой стадии при дегидратации *tert*-бутилового спирта, происходит в результате крекинга олигомеров (например, окт-1-ена, схема 11). Получающийся при крекинге олефина диен подвергается дальнейшей димеризации и циклизации с образо-

ванием алкилзамещенных циклопентадиенов, которые внутри каналов цеолита H-ZSM-5 стабилизируются в виде ЦПК.

Одновременное образование ациклических алканов и ЦПК на цеолите H-ZSM-5 указывает на сходство механизмов превращения олефинов на цеолитах и в серной кислоте.

Схема 11



Действительно, еще в 1936 г. Ипатьев и Пайнс^{105,106} показали, что пропускание при 0°C изобутена через концентрированную серную кислоту приводит к образованию смеси алканов и циклоолефинов. Последние, как было показано методом ЯМР, существуют в 96%-ном растворе H₂SO₄ в виде алкилзамещенных устойчивых ЦПК.¹⁰⁷

Применение двумерной *J*-спектроскопии ВМУ ЯМР ¹³C для анализа мультиплетности сигналов при 10–40 м.д. от образующихся углеводородных продуктов (рис. 15) позволило определить количество атомов водорода, связанных с атомом углерода в группах CH_{*n*} (*n* = 0–3).

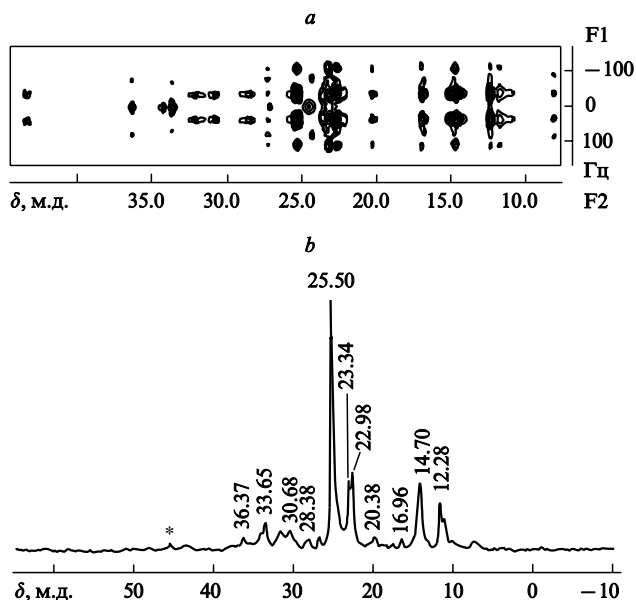


Рис. 15. Контурное представление двумерного *J*-спектра парафиновых продуктов превращения Bu^tOH на цеолите H-ZSM-5 при 448 К (а). Спектр ЯМР ¹³C спинного эха (б), соответствующий спектру обычного одноимпульсного возбуждения (см. рис. 14,а). Наблюдаемая величина константы спин-спинового взаимодействия *J*(¹³C–¹H) в направлении F1 равна половине истинного значения *J*(¹³C–¹H) вследствие применения особой методики регистрации двумерного спектра ЯМР.^{35, 61, 63}

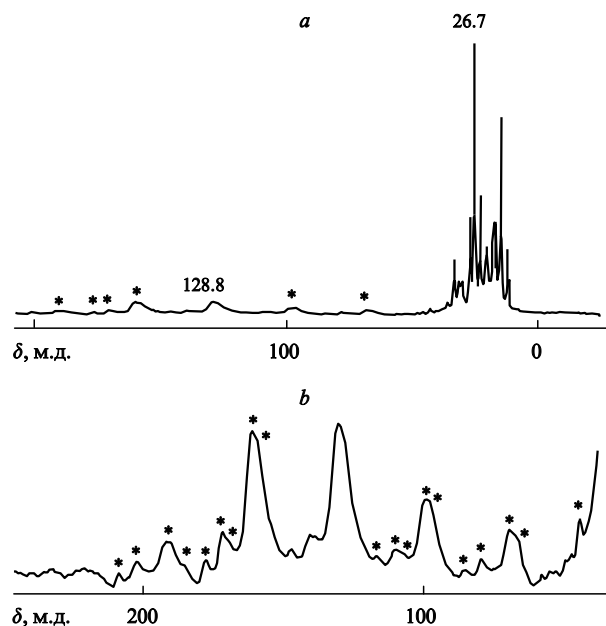


Рис. 16. Спектры КП/ВМУ ЯМР ¹³C продуктов превращения Bu^tOH на цеолите H-ZSM-5 при 573 К (спектр б дан с восьмикратным усилением интенсивности сигналов в области 40–240 м.д.).

На основании анализа химических сдвигов ядер ¹³C, относительной интенсивности сигналов (см. рис. 14) и мультиплетности (см. рис. 15) было установлено образование при температуре 448 К смеси углеводородов и определено относительное количество углеводородов, находящихся в адсорбированном состоянии (табл. 1).

Повышение температуры реакции до 573 К приводит к перераспределению интенсивностей сигналов от алканов в области 10–40 м.д. (рис. 16). Преобладающими алканами становятся пропан и бутаны (табл. 1), сигналы от ЦПК при 150 и 250 м.д. исчезают, но появляется сигнал при 128 м.д., принадлежащий смеси простых и конденсированных ароматических углеводородов с преобладанием последних. Наблюдаемые изменения в спектре ЯМР ¹³C указывают на протекание реакции крекинга алканов, образовавшихся при 448 К. При дальнейшем повышении температуры до 673 К основными продуктами реакции являются C₂–C₄-алканы (с преобладанием пропана) и ароматические углеводороды — толуол и ксилолы (рис. 17).

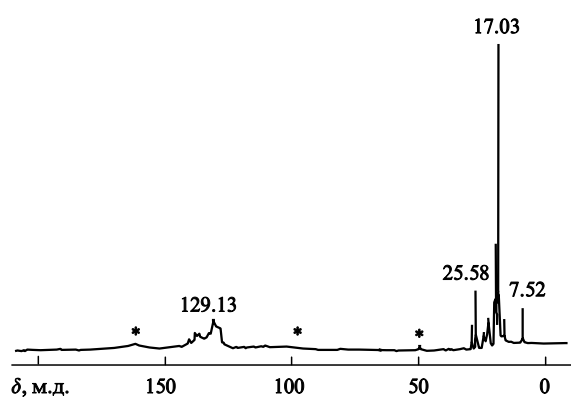


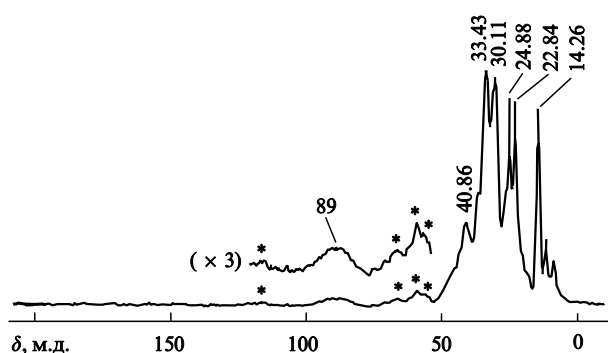
Рис. 17. Спектр ВМУ ЯМР ¹³C продуктов превращения Bu^tOH на цеолите H-ZSM-5 при 673 К.

Таблица 1. Отнесение сигналов в спектре ЯМР ^{13}C и относительное количество алканов, олигомеров изобутена и ароматических углеводородов, образовавшихся при превращении Bu^iOH на цеолите H-ZSM-5 при 373–673 К.

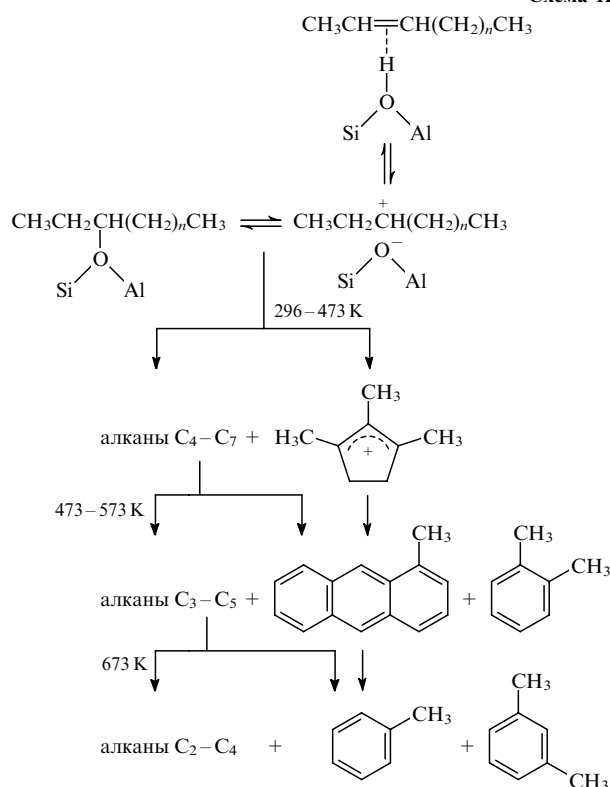
Углеводород	δ , м.д. ^a					Относительное количество (мол.%) при различных температурах (К)			
	$^{13}\text{CH}_3-$	$-^{13}\text{CH}_2-$	$^{13}\text{CH}_3\text{CHCH}_3$ 	$-^{13}\text{CH}<$ 	$-^{13}\text{C}-$ 	373	448	573	673
Этан	7.5 (5.7)					—	—	—	8.7
Пропан	17.0 (15.4)	18.0 (15.9)				< 1	1.0	29.8	59.2
<i>n</i> -Бутан	14.7 (13.1)	27.1 (24.9)				—	< 1.7	18.5	5.3
Изобутан			25.5 (24.3)	25.5 (25.0)		6	17.2	19.6	5.3
<i>n</i> -Пентан	14.7 (13.7)	24.5; 36.6 (22.6; 34.6)				—	17.2	3.7	—
Изопентан	11.8 (11.4)	33.6 (31.7)	23.0 (21.9)	30.7 (29.7)		5	17.9	11.7	—
Неопентан					31.8 (31.4)	—	0.7	—	—
<i>n</i> -Гексан	14.7 (13.7)	24.5; 33.7 (22.8; 31.9)				—	6.9	—	—
2-Метилпентан	14.7 (14.0)	20.2; 40.9 (20.5; 41.6)	23.5 (22.4)	28.4 (27.6)		7	4.1	—	—
2,3-Диметилбутан			20.2 (19.1)	34.9 (33.9)		—	3.4	—	—
2,2-Диметилбутан	8.5 (8.5)	36.6 (36.5)			30.7 (30.2)	—	2.1	—	—
Алканы (от C_7 и выше) + олигомеры изобутена	10.6 11.8 13.9	22.3; 23.4; 30.7; 34.2; 36.6; 40.9		43.4 30.7		82	27.8	—	—
<i>o</i> - и <i>n</i> -Ксилолы	20.7 (19.6; 20.9)					—	—	16.7 ^b	13.4 ^b
Толуол + <i>m</i> -ксилол	22.5 (32.3)					—	—	—	8.1 ^b

Примечание. Отнесение проводили относительно общего количества углеводородов, CH_n -сигналы которых наблюдаются в интервале химических сдвигов 10–40 м.д. ^a Химические сдвиги CH_n -групп адсорбированных углеводородов взяты из спектров, представленных на рис. 14–17 (точность определения ± 0.5 м.д.). Химические сдвиги тех же углеводородов в растворе взяты из работы⁴⁰ (приведены в круглых скобках). ^b Значения определены только из интенсивности CH_3 -групп без учета интенсивностей углерода бензольного кольца толуола или ксилолов.

При температурах 373 и 296 К также происходит образование алканов из олигомеров изобутена,³⁸ однако при этих температурах основными продуктами превращения Bu^iOH на H-ZSM-5 являются олигомеры изобутена, ковалентно связанные с атомами кислорода цеолитного каркаса (алкоксиды), о чем свидетельствует широкий сигнал при 89 м.д. от C—O-связей в спектре олигомерных продуктов (рис. 18).

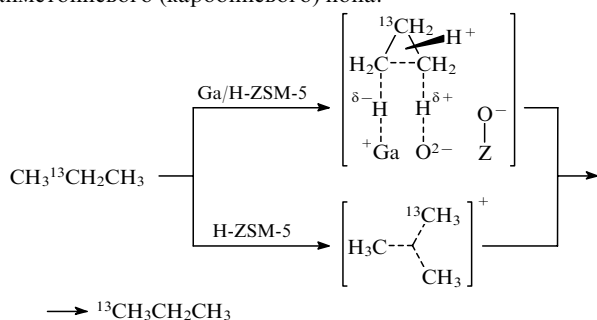
**Рис. 18.** Спектр КП/ВМУ ЯМР ^{13}C продуктов превращения Bu^iOH на цеолите H-ZSM-5 при 373 К.

Последовательность превращений (по данным ВМУ ЯМР ^{13}C) олигомеров олефинов, адсорбированных на кислотный цеолит, в интервале температур 296–673 К представлена на схеме 12.³⁸

Схема 12

VI. Активация алканов при низких температурах. Изотопный водородный (H/D) обмен между алканами и кислотными OH-группами цеолита

Результаты исследований^{108–112} демонстрируют особую информативность и уникальность метода ЯМР в изучении превращения малых алканов (пропана, изобутана) на кислотных цеолитах при низких для традиционного превращения алканов на цеолитах температурах (350–550 К). В работе¹⁰⁸ обнаружено проникновение селективной ^{13}C -метки из CH_2 - в CH_3 -группу пропана, адсорбированного на цеолит Ga/H-ZSM-5 при 573 К. Перераспределение селективной углеродной метки по данным работ^{50, 55–57} указывает на образование на цеолите в качестве интермедиата изопропильного карбениевого иона, осуществляющего это перераспределение, хотя авторы работы¹⁰⁸ считают, что наблюдаемое перераспределение метки в случае Ga/H-ZSM-5 протекает с участием переходного комплекса пропана с атомом Ga,¹⁰⁸ а в случае чистого цеолита H-ZSM-5¹⁰⁹ — с участием C-этанметониевого (карбониевого) иона.¹¹³



Наблюдаемое перераспределение ^{13}C -метки в пропане является свидетельством его активации и возможности вступать в последующие химические превращения (крекинг, алкилирование¹¹⁴).

Другим примером использования метода ЯМР для исследования активации алканов при низких температурах является изучение изотопного обмена^{110, 111} и активации алканов в присутствии CO и H_2O .¹¹² Реакции изотопного H/D-обмена между алканами и кислотными OH-группами цеолитов протекают при сравнительно низких температурах (20–200°C), когда алканы еще не вступают в реакции изомеризации и крекинга.^{115–121} Изотопный обмен, включающий стадии разрыва и образования C—H-связей в алкане и O—H-связей в цеолите свидетельствует об активации алкана. Поэтому не удивительно, что большое количество экспериментальных^{115–124} и теоретических^{121–124} работ посвящено выяснению механизма водородного обмена. Недавно для исследования кинетики и механизма H/D-обмена алканов была использована спектроскопия ВМУ ЯМР ^1H .^{110, 111}

1. Пропан

При исследовании кинетики изотопного H/D-обмена между дейтерированным пропаном и кислотными группами цеолита H-ZSM-5 (150–250°C) удалось проследить одновременно за проникновением протия в метильные HO-групп в дейтерированные метильную и метиленовую группы пропана. Обнаружено, что со временем происходит рост интенсивности сигналов при 1.0 и 1.45 м.д. от CH_3 - и CH_2 -групп пропана в спектре ВМУ ЯМР ^1H (рис. 19). При анализе кинетики проникновения протия в метильные и метиленовые группы пропана обнаружено заметное различие в скоростях водородного обмена для метильных и метиленовой групп (рис. 20). Соответствующие скорости, вычисленные из кинетического уравнения $I_t = I_\infty[1 - \exp(-Rt)]$ (I_t и I_∞ — интегральные интенсивности сигналов CH_n -групп ($n = 2, 3$))

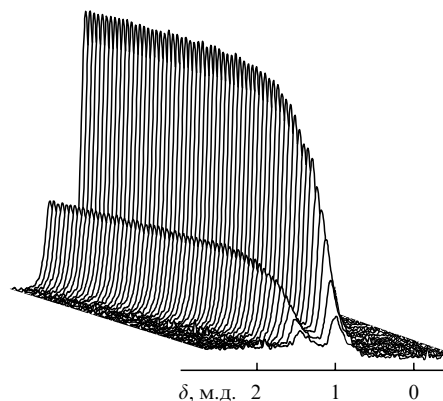


Рис. 19. Изменение со временем интенсивностей сигналов метильной (1.0 м.д.) и метиленовой (1.45 м.д.) групп при 519 К в спектре ВМУ ЯМР ^1H пропана C_3D_8 , адсорбированного на цеолит H-ZSM-5. Первый спектр (внизу) записан через 3 мин, последний — через 5 ч после начала адсорбции. Время между последовательной записью спектров составляло 5 мин.

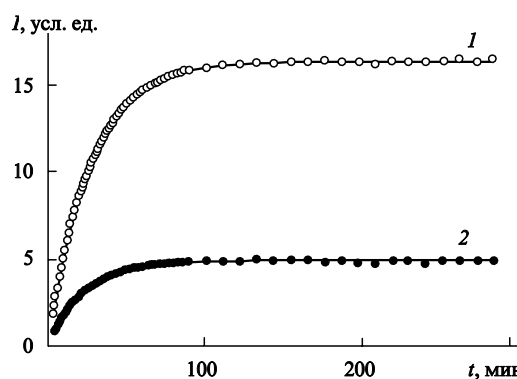
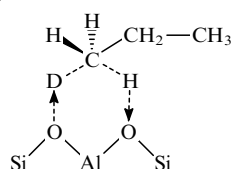


Рис. 20. Кинетическая кривая переноса протона из кислотных OH-групп цеолита в метильные (кривая 1) и метиленовую (кривая 2) группы пропана C_3D_8 при 519 К.

в спектре ВМУ ЯМР ^1H при времени t и $t = \infty$ (равновесие)), равны $R(\text{CH}_3) = 0.03816 \text{ мин}^{-1}$ и $R(\text{CH}_2) = 0.0436 \text{ мин}^{-1}$. Время $t = 0$ соответствует началу эксперимента, когда температура была повышена от комнатной до 519 К. Из зависимости скорости реакции водородного обмена от температуры (в аррениусовских координатах) (рис. 21) были определены энергии активации водородного обмена для метильной ($E_{\text{CH}_3} = 118 \pm 2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и метиленовых групп ($E_{\text{CH}_2} = 117 \pm 4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$).¹¹⁰

Принимая во внимание отсутствие селективного или преимущественного обогащения протием метильных групп и отсутствие торможения H/D-обмена оксидом углерода, а также учитывая, что наблюдаемые энергии активации близки к теоретически рассчитанным для метана и этана,^{122–124} был сделан вывод, что H/D-обмен с кислотными OH-протонами осуществляется для каждой из групп независимо (без образования единого карбений-ионного интермедиата или переходного состояния), через образование промежуточного пятивалентного переходного состояния, в котором обменивающиеся атомы водорода находятся «на половине пути» между углеродным атомом метильной (метиленовой) группы и атомами кислорода цеолита.



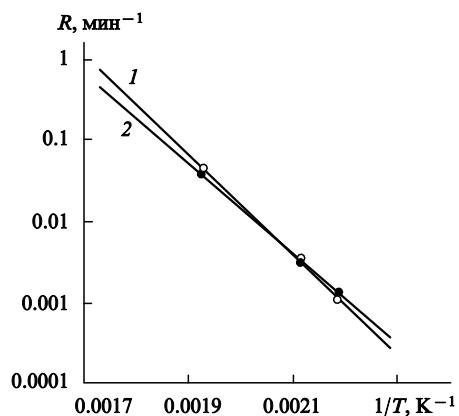


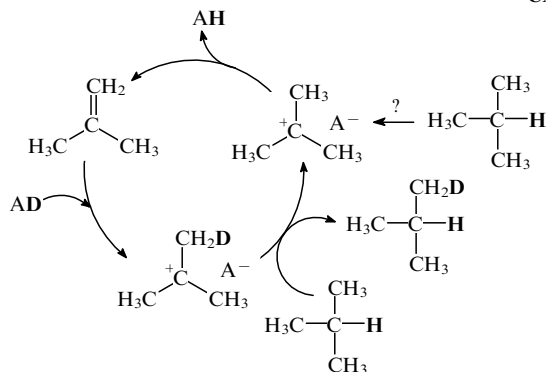
Рис. 21. Зависимость скорости Н/Д-обмена для метильных (1) и метиленовой групп (2) пропана на цеолите H-ZSM-5 в аррениусовских координатах.

Полученные данные не противоречат и образованию карбониевого иона, как двухэлектронного трехцентрового промежуточного состояния, участвующего в водородном обмене в системе пропан–суперкислота DF–SbF₅.¹²⁵ Различия в скоростях обмена для метильных и метиленовой групп было объяснено различием в σ-основности С–Н-связей первичной (CH₃) и вторичной (CH₂) групп алкана.¹²⁶

2. Изобутан

Иная картина водородного обмена наблюдается в случае изобутана (рис. 22): здесь только метильные группы подвергаются Н/Д-обмену,^{118–120, 127} что выражается в росте интенсивности сигнала при 1.0 м.д. (рис. 22, б),¹¹¹ ожидаемого роста сигнала при 1.85 м.д. от СН-группы (рис. 22, с) не наблюдается. Измерение скоростей водородного обмена в диапазоне температур 80–150°C позволило определить энергию активации обмена (50 ± 2 кДж·моль⁻¹), которая оказалась в 2 раза ниже, чем для пропана. Было также обнаружено полное торможение стереоспецифичного водородного обмена оксидом углерода (рис. 22, а). Механизм стереоспецифичного водородного обмена для изобутана был объяснен в рамках каталитического цикла,^{118, 120} представленного на схеме 13.

Схема 13



Стереоспецифичность Н/Д-обмена достигается благодаря образованию в качестве интермедиатов ТБКИ и изобутена, находящихся в равновесии друг с другом. Присутствующий в системе оксид углерода взаимодействует с ТБКИ, давая оксокарбониевый ион. Последний теряет способность к обратимому депротонированию и образованию олефина, что приводит к полнейшему торможению водородного обмена.

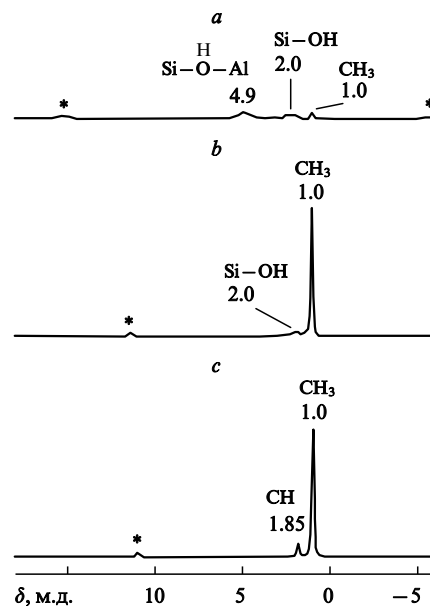
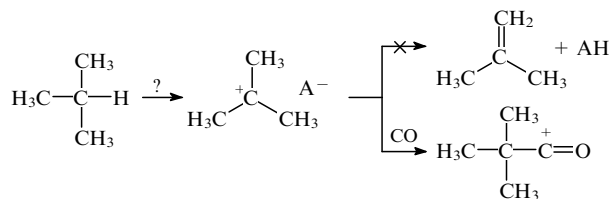


Рис. 22. Спектры ВМУ ЯМР ¹H изобутана, адсорбированного на цеолит H-ZSM-5 при 295 K.

а — спектр изобутана-*d*₁₀ перед повышением температуры до 425 K или изобутана-*d*₁₀ в присутствии СО после выдерживания образца при 457 K в течение 10 ч; б — спектр изобутана-*d*₁₀ после выдерживания образца при 425 K в течение 70 мин; с — спектр недеирированного изобутана.



VII. Активация алканов при низких температурах. Карбонилирование

Помимо водородного обмена у алканов при 20–200°C метод ЯМР позволил зафиксировать протекание реакции карбонилирования при 100–200°C,¹¹² что также свидетельствует о возможности активации алканов на цеолитах кислотной природы при низких температурах.

Основываясь на предположении об образовании из алканов карбониевых ионов и олефинов^{118, 119, 127} в качестве интермедиатов при водородном обмене при низких температурах, а также принимая во внимание способность олефинов (карбониевых ионов) взаимодействовать с оксидом углерода и водой на цеолитах⁶¹ с образованием карбоновых кислот, было высказано предположение о возможности получения карбоновых кислот из алканов при низких температурах,¹¹² при которых наблюдается водородный обмен, но не происходит крекинг алканов.

1. Пропан

Обнаружено, что прогревание при 373–473 K образца цеолита с адсорбированными на нем пропаном, СО и водой приводит к ряду изменений в спектрах ЯМР. При совместной адсорбции пропана, меченного изотопом ¹³C, оксида углерода и воды в спектре КП/ВМУ ЯМР ¹³C наряду с сигналами при 17.0 и 18.2 м.д. от исходного пропана наблюдается сигнал при 191 м.д. от карбоксильной группы образующейся изобутановой кислоты (рис. 23, а). Одновременно в спектре ВМУ ЯМР ¹H того же образца обнаружены сигналы при

0.25 м.д. от метана, а также сигналы при 1.0 и 1.45 м.д. от исходного пропана и при 6.2 м.д. от воды, адсорбированной на кислотных ОН-группах цеолита (рис. 23,с). В спектре ВМУ ЯМР ^{13}C при адсорбции меченого пропана-2- ^{13}C наблюдаются сигналы при 7.3 м.д. от этана-1- ^{13}C , при 36.4 м.д. от углерода ^{13}CH -группы изобутановой кислоты и сигналы при 18.2 и 185 м.д. от непрореагировавшего пропана-2- ^{13}C и CO соответственно (рис. 23,б). Эти изменения хорошо согласуются с активацией пропана-2- ^{13}C на цеолите и с протолитическим расщеплением $\text{C}-\text{C}$ -связи пропана с образованием $^{13}\text{CH}_4$, $^{13}\text{CH}_3\text{CH}_3$ и $(\text{CH}_3)_2^{13}\text{CHCOOH}$ по схеме 14. Действительно, в ходе реакции меченого пропана с CO и H_2O селективно меченная изотопом ^{13}C CH_2 -группа пропана превращается в ^{13}CH -группу изобутановой кислоты (химический сдвиг при 36.4 м.д.). Наблюдаемый только в спектре ВМУ ЯМР ^1H метан образуется на стадии (1) вследствие протолитической атаки на $\text{C}-\text{C}$ -связь пропана кислотной группы цеолита. Образующийся на этой же стадии этильный катион, взаимодействуя с другой молекулой меченого пропана, дает этан и изопропильный катион (стадия (2)), последний реагирует с CO и водой, превращаясь в изобутановую кислоту (стадия (3)).

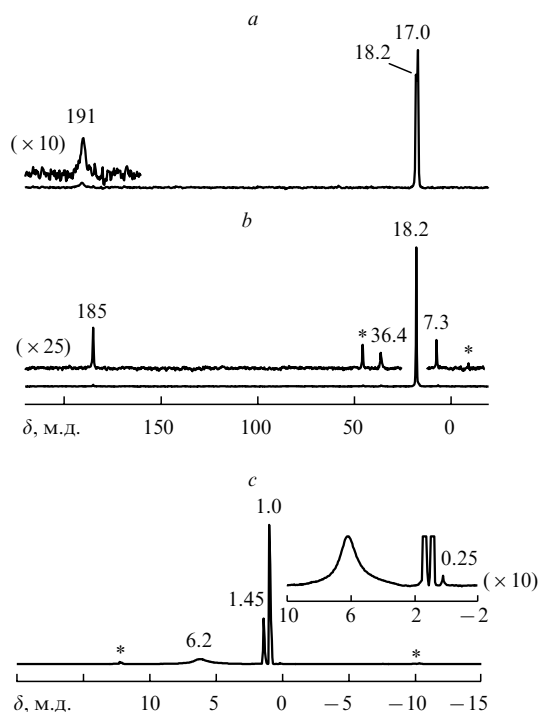
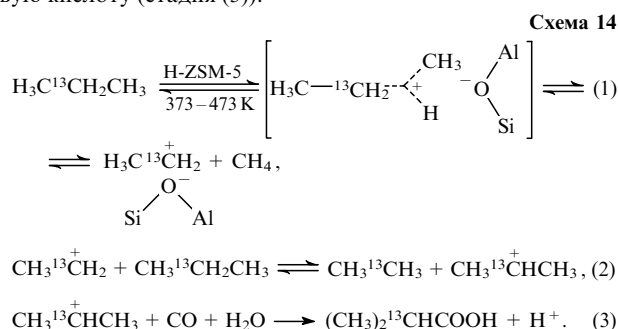


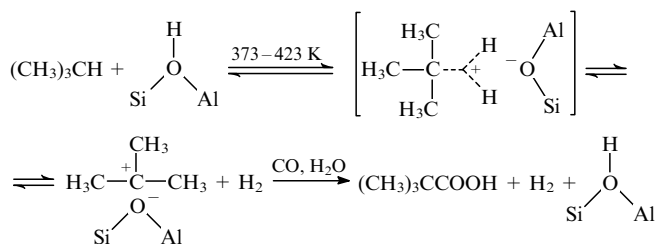
Рис. 23. Спектры ЯМР пропана, оксида углерода и воды, адсорбированных на цеолит H-ZSM-5 при 473 К. Образцы были прогреты при 473 К в течение 3 ч.

a — спектр КП/ВМУ ЯМР ^{13}C , совместная адсорбция пропана, ^{13}CO и воды; *b* — спектр ВМУ ЯМР ^{13}C , совместная адсорбция пропана-2- ^{13}C , CO и воды; *c* — спектр ВМУ ЯМР ^1H , совместная адсорбция пропана, ^{13}CO и воды.

2. Изобутан

Аналогично протекает реакция изобутана с оксидом углерода и водой на цеолите.¹¹² После прогревания образца цеолита с адсорбированными на нем изобутаном, ^{13}CO и водой при 423 К в течение 3 ч в спектре КП/ВМУ ЯМР ^{13}C наблюдались четыре сигнала: при 193 и 27.7 м.д. от ТМУК, при 25.5 м.д. от исходного изобутана и при 172 м.д. от интермедиата — $\text{Si}-\text{C}(\text{OOH})-\text{Al}$ (рис. 24). В спектре ВМУ ЯМР ^1H того же образца наблюдались сигналы при 1.0 и 1.8 м.д. от исходного изобутана, при 6.6 м.д. от $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}-\text{OH}-\text{Al}$ и два сигнала при 4.1 и 1.45 м.д. от продуктов реакции — H_2 и ТМУК (схема 15).

Схема 15



При специальном ЯМР-исследовании превращения пропана и изобутана на цеолите H-ZSM-5 в том же интервале температур в отсутствие CO и воды никакие продукты превращения обнаружены не были. Однако с применением газохроматографического анализа удалось обнаружить такие продукты крекинга этих алканов, как водород (в случае изобутана), этан и пропан (в случае пропана). Их количества настолько незначительны, что они не могли быть детектируемы методом ЯМР. Был сделан вывод, что в присутствии H_2O и CO (ловушки карбениевых ионов) равновесие реакции крекинга алканов смещается в сторону образования соответствующих кислот из CO и карбениевых ионов. При этом происходит накопление продукта реакции — карбоновой кислоты — до количеств, детектируемых методом ЯМР. Низкая степень превращения пропана и изобутана при 373–423 К в соответствующие кислоты (1–2%) объясняется присутствием в цеолите очень незначительных количеств суперкислотных центров (не более 1–2%).

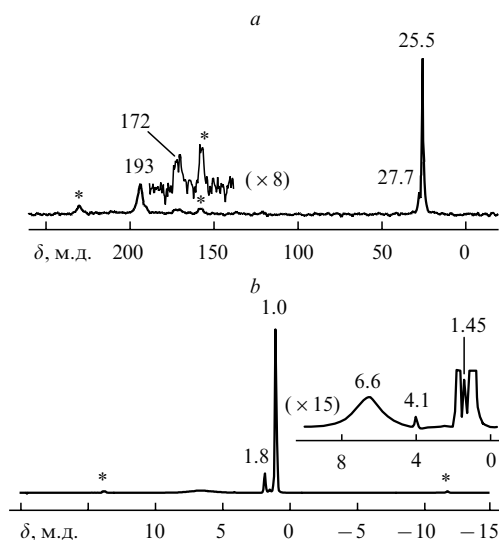


Рис. 24. Спектры ЯМР продуктов превращения изобутана, ^{13}CO и воды, адсорбированных на цеолит H-ZSM-5.

a — спектр КП/ВМУ ЯМР ^{13}C ; *b* — спектр ВМУ ЯМР ^1H .

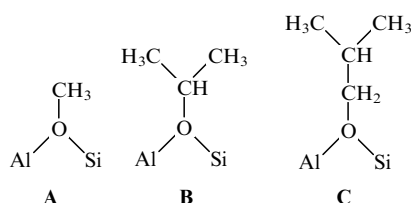
от общего количества кислых протонных центров), на которых осуществляется крекинг при таких низких температурах.

VIII. Природа интермедиатов в реакциях превращений алканов, алкенов и спиртов

Природа интермедиатов в реакциях углеводородов и спиртов на гетерогенных катализаторах кислотной природы является предметом дискуссии уже в течение продолжительного времени. Согласно классическим представлениям о превращениях органических молекул в присутствии кислот, активными интермедиатами в этих реакциях являются алкильные карбениевые ионы. Однако отсутствие прямых экспериментальных доказательств образования алкильных карбениевых ионов на кислотных центрах цеолитов поставило под сомнение возможность их образования в виде устойчивых частиц.

Первые квантово-химические расчеты^{128, 129} показали, что карбениевые ионы не находятся в локальном минимуме на поверхности потенциальной энергии, и их образование на цеолитах возможно только в качестве неустойчивого переходного состояния. Дальнейшие исследования^{130–132} показали, что ключевыми интермедиатами являются алкоксиды, а карбениевые ионы образуются при термическом возбуждении алкоксидов, когда происходит удлинение C—O-связи. Теоретические расчеты¹³³ также свидетельствуют о том, что кислотный катализ на цеолитах проходит с участием алкоксидных интермедиатов и без участия карбениевых ионов. При интерпретации некоторых данных ЯМР (например, полученных при изучении продуктов олигомеризации пропилена¹³⁴) участие карбениевых ионов в реакции также игнорировалось.

Однако в последнее время достигнут значительный прогресс в идентификации с помощью метода ЯМР различных интермедиатов (карбениевых ионов и алкоксидов) и в понимании их роли в превращениях на твердых кислотах. Были получены надежные доказательства образования алкоксидных интермедиатов для углеводородов с малым числом атомов углерода (Me,^{42–44} Prⁱ (см.¹³⁴), Buⁱ (см.⁴⁷)) и олигомерных алкоксидов,⁵⁴ а также выяснена их роль как интермедиатов. Метоксидный (A) и изобутоксидный интермедиаты (C) являются устойчивыми частицами при температурах 293–373 K, в то время как изопропоксидный интермедиат (B) олигомеризуется уже при 200 K.¹³⁴



По-видимому, это свидетельствует о том, что активным интермедиатом в реакции олигомеризации пропилена является изопропоксидный интермедиат, а не изопропильный карбениевый ион.¹³⁴ Однако эти выводы были сделаны без учета характерного времени углеродного перераспределения в карбениевых ионах, которое при 230 K составляет ~39 сут.¹³⁴ Учитывая, что процесс олигомеризации происходит значительно быстрее (в течение нескольких часов), нельзя исключить возможность образования из изопропильного алкоксида карбениевого иона, быстро вступающего в реакцию олигомеризации.

Перераспределение селективной ¹³C-метки при комнатной температуре в окт-1-ене, свидетельствующее об образовании карбениевых ионов, а также алкоксидная природа адсорбированных олигомеров олефинов⁵⁴ позволили сделать вывод о существовании равновесия между алкоксидными и карбений-ионными интермедиатами, причем

последние образуются в малых, недетектируемых методом ЯМР количествах.

Дальнейшим подтверждением образования карбениевых ионов на цеолитах послужило протекание в мягких условиях (комнатная температура) химических реакций, характерных для карбениевых ионов. Оказалось, что неустойчивые и недетектируемые методом ЯМР карбениевые ионы можно стабилизировать, введя их в реакцию с CO и CH₃CN. Образующиеся при этом алкилнитрильные^{99, 100} и циклические карбоксониевые катионы⁹³ уже определяются методом ЯМР. Водородный H/D-обмен между D₂O и метильными группами BuⁱOH^{35, 81} и перенос метки ¹³C от четвертичного атома углерода в метильную группу BuⁱOH (см.³⁸) также свидетельствуют об образовании карбениевого иона при дегидратации BuⁱOH на цеолите. Недавние квантово-химические расчеты⁸⁵ устойчивости адсорбированных на цеолите алкильных карбениевых ионов, учитывающие стабилизирующее влияние решетки цеолита (считалось, что в стабилизации образующегося интермедиата участвует 16 атомов кислорода, а не два, как было принято во всех предыдущих исследованиях^{128–133}), показали наличие локального минимума для карбениевых ионов. Было найдено, что стабильность алкильных карбениевых ионов на 10–20 кДж·моль⁻¹ ниже, чем соответствующих π-комплексов олефинов. Учитывая полученные методом ЯМР экспериментальные данные, можно заключить, что алкильные карбениевые ионы существуют в цеолитах как реальные структуры (хотя они крайне неустойчивы и высокореакционноспособны) наравне с более стабильными алкоксидными интермедиатами.

Еще одним типом карбокатионных интермедиатов, существующих в цеолитах, являются алкилзамещенные циклические пентенильные катионы.⁴⁵ Их образование из олефиновых олигомеров на цеолитах одновременно с алканами свидетельствует об аналогии превращения олефинов на цеолитах и в растворе концентрированной серной кислоты.³⁸ Эти катионы являются интермедиатами, из которых затем при более высоких температурах образуются ароматические углеводороды.

IX. Заключение

В последнее время достигнут значительный прогресс в понимании механизмов превращения углеводородов на поверхности цеолитов кислотной природы. Этот прогресс в значительной мере обусловлен успешным применением спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердом теле для анализа *in situ* образующихся интермедиатов и конечных продуктов в превращениях углеводородов. В некоторых случаях, когда ожидаемый интермедиат не наблюдается вследствие своей неустойчивости или малой концентрации (алкильные карбениевые ионы), он идентифицируется по характерным для него реакциям: перераспределение селективных углеродных меток или взаимодействие с ловушками катионов — CO или CH₃CN. На основании данных ЯМР были высказаны предположения о возможных путях превращения алкенов и спиртов на цеолитах при низких температурах. Изучено карбонилирование олефинов и спиртов (реакция Коха); ацилирование олефинов по Фриделю–Крафтсу, когда ацилирующий агент образуется непосредственно на цеолите из олефина и CO; реакция олефинов с ацетонитрилом с образованием N-алкиламидов (реакция Риттера). Интересно отметить, что N-алкилнитрильный катион, как устойчивый интермедиат в реакции Риттера, был впервые обнаружен и охарактеризован с помощью метода ЯМР в цеолите, а не в растворе. Таким образом, метод ЯМР твердого тела в настоящее время не только подтверждает или опровергает аналогию между механизмами превращения углеводородов в растворах и на поверхности твердых кислотных катализаторов, но и позволяет получать оригинальные данные о механизмах химических

превращений. Примерами могут служить впервые обнаруженные методом ЯМР реакция Фриделя–Крафтва между адсорбированными на цеолите олефином и СО с образованием ненасыщенных кетонов и карбонилирование алканов (пропана и изобутана) с образованием карбоновых кислот.

Возможность анализа с помощью метода ЯМР образующихся *in situ* на цеолитах продуктов позволяет глубже понять особенности влияния внутреннего строения пор цеолитов на их состав, что было ярко продемонстрировано на примере превращения метанола на цеолите H-ZSM-5. Большая информативность метода ЯМР по сравнению с ИК- и УФ-спектроскопией при анализе структуры адсорбированных углеводородов позволила идентифицировать и установить строение образующихся в цеолитах устойчивых алкилзамещенных циклопентенильных катионов, как интермедиатов на пути превращения алкенов в ароматические соединения. Исследование с помощью метода ЯМР *in situ* кинетики водородного обмена алканов позволяет сделать заключение о природе интермедиатов этого обмена.

Следует ожидать, что полученный с помощью метода ЯМР экспериментальный материал по превращениям углеводородов и выводы о механизмах этих превращений будут рационально использованы при разработке новых промышленно важных процессов превращения углеводородов, таких как алкилирование или изомеризация алкенов и алканов, а данные о природе интермедиатов смогут стать основой для квантово-химических расчетов.

Литература

1. C.A.Fyfe. *Solid State NMR for Chemists*. CFC Press, Guelf, Ontario, 1983
2. E.R.Andrew. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **18**, 1 (1971)
3. M.M.Maricq, J.S.Waugh. *J. Chem. Phys.*, **70**, 3300 (1979)
4. E.R.Andrew. *Trans. Royal Soc. London*, **A 299**, 505 (1981)
5. S.R.Hartmann, E.L.Hahn. *Phys. Rev.*, **128**, 2042 (1962)
6. A.Pines, M.G.Gibby, J.S.Waugh. *J. Chem. Phys.*, **59**, 569 (1973)
7. D.E.Demco, J.Tegenfeldt, J.S.Waugh. *Phys. Rev.*, **B11**, 4133 (1975)
8. J.M.Thomas, J.Klinowski. *Adv. Catal.*, **33**, 199 (1985)
9. C.A.Fyfe, Y.Feng, H.Grondey, G.T.Kokotailo, H.Gies. *Chem. Rev.*, **91**, 1525 (1991)
10. V.M.Mastikhin, I.L.Mudrakovsky, A.V.Nosov. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **23**, 259 (1991)
11. O.B.Lapina, V.M.Mastikhin, A.A.Shubin, V.N.Krasilnikov, K.I.Zamaraev. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **24**, 457 (1992)
12. В.М.Мастихин, О.Б.Лапина, И.Л.Мудраковский. *Ядерный магнитный резонанс в гетерогенном катализе*. Наука, Новосибирск, 1992
13. *NMR Techniques in Catalysis*. (Eds A.Bell, A.Pines). Marcel Dekker, New York, 1994
14. О.В.Крылов, В.А.Матышак. *Успехи химии*, **63**, 585 (1994)
15. A.G.Stepanov. *Catal. Today*, **24**, 341 (1995)
16. J.F.Haw, J.B.Nicholas, T.Xu, L.W.Beck, D.B.Ferguson. *Acc. Chem. Res.*, **29**, 259 (1996)
17. И.И.Иванова. *Росс. хим. журн.*, **42**, 67 (1998)
18. C.D.Chang, A.J.Silvestri. *J. Catal.*, **47**, 249 (1977)
19. T.A.Carpenter, J.Klinowski, D.T.B.Tennakoon, C.J.Smith, D.C.Edwards. *J. Magn. Reson.*, **68**, 561 (1986)
20. L.W.Beck, J.L.White, J.F.Haw. *J. Magn. Reson.*, **99**, 182 (1992)
21. P.E.Eberly Jr. *J. Phys. Chem.*, **71**, 1717 (1967)
22. J.Nováková, L.Kubelková, Z.Dolejšek, P.Jirů. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **44**, 3341 (1979)
23. L.Kubelková, J.Nováková, Z.Dolejšek, P.Jirů. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **45**, 3101 (1980)
24. V.Bolis, J.C.Vedrine, J.P.van den Berg, J.P.Wolthuizen, E.G.Derouane. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **76**, 1606 (1980)
25. E.G.Derouane, J.-P.Gilson, J.B.Nagy. *J. Mol. Catal.*, **10**, 331 (1981)
26. E.G.Derouane, J.-P.Gilson, J.B.Nagy. *Zeolites*, **2**, 42 (1982)
27. J.Datka. *Zeolites*, **1**, 113 (1981)
28. J.Datka. In *Catalysis on Zeolites*. (Eds D.Kálló, Kh.M.Minachev). Akadémia Kiadó, Budapest, 1988. P. 467
29. J.Haber, J.Komarek-Htodzik, T.Romotowski. *Zeolites*, **2**, 179 (1982)
30. J.P.van den Berg, J.P.Wolthuizen, A.D.H.Clague, G.R.Hays, R.Huis, J.H.C.van Hooff. *J. Catal.*, **80**, 130 (1983)
31. A.K.Ghosh, R.A.Kydd. *J. Catal.*, **100**, 185 (1986)
32. J.-P.Lange, A.Gutsze, J.Allgeier, H.G.Karge. *Appl. Catal.*, **45**, 345 (1988)
33. C.Williams, M.A.Makarova, L.V.Malysheva, E.A.Paukshtis, E.P.Talsi, J.M.Thomas, K.I.Zamaraev. *J. Catal.*, **127**, 377 (1991)
34. K.P.Datema, A.K.Nowak, J.van Braam Houckgeest, A.F.H.Wielers. *Catal. Lett.*, **11**, 267 (1991)
35. A.G.Stepanov, K.I.Zamaraev, J.M.Thomas. *Catal. Lett.*, **13**, 407 (1992)
36. A.G.Stepanov, V.N.Zudin, K.I.Zamaraev. *Solid State NMR*, **2**, 89 (1993)
37. A.G.Stepanov, M.V.Luzgin, V.N.Romannikov, K.I.Zamaraev. *Catal. Lett.*, **24**, 271 (1994)
38. A.G.Stepanov, V.N.Sidelnikov, K.I.Zamaraev. *Chem. Eur. J.*, **2**, 157 (1996)
39. Л.М.Свердлов, М.А.Ковнер, Е.П.Крайнер. *Колебательные спектры многоатомных молекул*. Наука, Москва, 1972
40. E.Breitmaier, W.Voelter. *¹³C NMR Spectroscopy, Methods and Applications in Organic Chemistry*. Verlag Chemie, Weinheim, 1978
41. V.G.Malkin, V.V.Chesnokov, E.A.Paukshtis, G.M.Zhidomirov. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 666 (1990)
42. V.Bosaček. *J. Phys. Chem.*, **97**, 10732 (1993)
43. D.K.Murray, J.-H.W.Chang, J.F.Haw. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4732 (1993)
44. D.K.Murray, T.Howard, P.W.Goguen, T.R.Krawietz, J.F.Haw. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6354 (1994)
45. J.F.Haw, B.R.Richardson, I.S.Oshiro, N.D.Lazo, J.A.Speed. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2052 (1989)
46. M.T.Aronson, R.J.Gorte, W.E.Farneth, D.White. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 840 (1989)
47. A.G.Stepanov, V.N.Romannikov, K.I.Zamaraev. *Catal. Lett.*, **13**, 395 (1992)
48. I.I.Ivanova, A.Corma, Z.Gabelica. In *Proceedings of the 11th International Zeolite Conference. (Abstracts of Reports)*. Seoul, 1996. RP93
49. G.A.Olah. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **12**, 173 (1973)
50. G.A.Olah, A.M.White. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5801 (1969)
51. G.A.Olah, D.J.Donovan. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5026 (1977)
52. G.A.Olah, E.B.Baker, J.C.Evans, W.S.Tolgyesi, J.S.McIntyre, I.J.Bastein. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1360 (1964)
53. G.A.Olah, J.R.DeMember, A.Commeyras, J.L.Bribes. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 459 (1971)
54. A.G.Stepanov, M.V.Luzgin, V.N.Romannikov, V.N.Sidelnikov, E.A.Paukshtis. *J. Catal.*, **178**, 466 (1998)
55. M.Saunders, E.L.Hagen. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2436 (1968)
56. M.Saunders, P.Vogel, E.L.Hagen, J.Rosenfeld. *Acc. Chem. Res.*, **6**, 53 (1973)
57. M.Saunders, A.P.Hewett, O.Kronja. *Croat. Chem. Acta*, **65**, 673 (1992)
58. H.Hogeveen. *Advances in Physical Chemistry*, **10**, 29 (1973)
59. H.Bahrman. In *New Syntheses with Carbon Monoxide*. (Ed. J.Falbe). Springer-Verlag, Berlin, 1980. P. 372
60. A.G.Stepanov, M.V.Luzgin, V.N.Romannikov, K.I.Zamaraev. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3615 (1995)
61. A.G.Stepanov, M.V.Luzgin, V.N.Romannikov, V.N.Sidelnikov, K.I.Zamaraev. *J. Catal.*, **164**, 411 (1996)
62. W.E.Garwood. *ACS Symp. Ser.*, **218**, 383 (1983)
63. S.A.Tabak, F.J.Krambeck, W.E.Garwood. *AIChE J.*, **32**, 1526 (1986)
64. R.R.Ernst, G.Bodenhausen, A.Wokaun. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*. Oxford University, Oxford, 1987
65. A.E.Derome. *Modern NMR Techniques for Chemistry Research*. Pergamon Press, Oxford, 1987. P. 259
66. R.K.Harris. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. A Physicochemical View*. Pitman, London, 1983. P. 107
67. M.W.Anderson, J.Klinowski. *Chem. Phys. Lett.*, **172**, 275 (1990)
68. P.A.Couperus, A.D.H.Clague, J.P.C.M. van Dongen. *Org. Magn. Res.*, **8**, 426 (1976)

69. G.T.Kokotailo, S.L.Lowton, D.H.Olson, W.M.Meier. *Nature (London)*, **272**, 437 (1978)
70. N.D.Lazo, B.R.Richardson, P.D.Schettler, J.L.White, E.J.Munson, J.F.Haw. *J. Phys. Chem.*, **95**, 9420 (1991)
71. F.G.Oliver, E.J.Munson, J.F.Haw. *J. Phys. Chem.*, **96**, 8106 (1992)
72. I.I.Ivanova, D.Brunel, J.B.Nagy, E.G.Derouane. *J. Mol. Catal., A, Chemical*, **96**, 243 (1995)
73. J.L.White, N.D.Lazo, B.R.Richardson, J.F.Haw. *J. Catal.*, **125**, 260 (1990)
74. S.L.Meisel, J.P.McCullough, C.H.Lechthaler, P.B.Weisz. *CHEMTECH*, **6**, 86 (1976)
75. C.D.Chang. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **1**, 25 (1983)
76. E.G.Derouane, J.B.Nagy, P.Dejaifve, J.H.C.van Hoof, B.P.Spekman, J.C.Vedrine, C.Naccache. *J. Catal.*, **53**, 40 (1978)
77. M.W.Anderson, J.Klinowski. *Nature (London)*, **339**, 200 (1989)
78. M.W.Anderson, J.Klinowski. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 10 (1990)
79. E.J.Munson, A.A.Kheir, N.D.Lazo, J.F.Haw. *J. Phys. Chem.*, **96**, 7740 (1992)
80. P.W.Goguen, T.Xu, D.H.Barich, T.W.Skloss, W.Song, Z.Wang, J.B.Nicholas, J.F.Haw. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2650 (1998)
81. M.T.Aronson, R.J.Gorte, W.E.Farneth. *J. Catal.*, **98**, 434 (1986)
82. A.G.Stepanov, A.G.Maryasov, V.N.Romannikov, K.I.Zamaraev. *Magn. Reson. Chem.*, **32**, 16 (1994)
83. C.Williams, M.A.Makarova, L.V.Malysheva, E.A.Paukshtis, K.I.Zamaraev, J.M.Thomas. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 3473 (1990)
84. A.G.Stepanov, K.I.Zamaraev. *Catal. Lett.*, **19**, 153 (1993)
85. K.Teraishi. *J. Mol. Catal., A Chem.*, **132**, 73 (1998)
86. G.A.Olah, S.K.Prakash, J.Sommer. *Superacids*. Wiley, New York, 1985
87. H.Koch. *Brennstoff-Chemie*, **36**, 321 (1955)
88. T.H.Clingenpeel, A.I.Biaglow. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5077 (1997)
89. T.H.Clingenpeel, T.E.Wessel, A.I.Biaglow. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5469 (1997)
90. G.A.Olah. *Friedel–Crafts and Related Reactions. Vol. 1*. Wiley, New York, 1963
91. J.K.Groves. *Chem. Soc. Rev.*, **1**, 73 (1972)
92. G.A.Olah. *Friedel–Crafts Chemistry*. Wiley, New York, 1973
93. M.V.Luzgin, V.N.Romannikov, A.G.Stepanov, K.I.Zamaraev. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10890 (1996)
94. О.В.Любинская, В.А.Смит, А.С.Шашков, В.А.Чертков, М.И.Канищев, В.Ф.Кучеров. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **2**, 397 (1978)
95. J.J.Ritter, P.P.Minieri. *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 4045 (1948)
96. *Chemistry of Cyano Group*. (Ed. S.Patai). Interscience, New York, 1970
97. Е.Н.Зильберман. *Реакции нитрилов*. Химия, Москва, 1972
98. И.Д.Гриднев, Н.А.Гриднева. *Успехи химии*, **64**, 1091 (1995)
99. M.V.Luzgin, A.G.Stepanov. *Mendeleev Commun.*, 238 (1996)
100. A.G.Stepanov, M.V.Luzgin. *Chem. Eur. J.*, **3**, 47 (1997)
101. D.S.Bystrov. *Zeolites*, **12**, 328 (1992)
102. D.S.Bystrov, A.A.Tsyganenko, H.Förster. In *Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis*. (Eds L.Gucz, F.Solymosi, P.Tétényi). Akadémiai Kiadó, Budapest, 1993. P. 268
103. S.Jolly, J.Saussey, J.C.Lavalley. *Catal. Lett.*, **24**, 141 (1994)
104. A.S.Medin, V.Yu.Borovkov, V.B.Kazansky, A.G.Pelmentschikov, G.M.Zhidomirov. *Zeolites*, **10**, 668 (1990)
105. V.N.Ipatieff, H.Pines. *J. Org. Chem.*, **1**, 464 (1936)
106. H.Pines. *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversions*. Academic Press, New York, 1981
107. N.C.Deno, D.B.Boyd, J.D.Hodge, C.U.Pittman Jr., J.O.Turner. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1745 (1964)
108. E.G.Derouane, S.B.Abdul-Hamid, I.I.Ivanova, N.Blom, P.E.Hojlund-Nielsen. *J. Mol. Catal.*, **86**, 371 (1994)
109. I.I.Ivanova, E.B.Pomakhina, A.I.Rebrov, E.G.Derouane. *Top. Catal.*, **6**, 49 (1998)
110. A.G.Stepanov, H.Ernst, D.Freude. *Catal. Lett.*, **54**, 1 (1998)
111. J.Sommer, D.Habermacher, R.Jost, A.Sassi, A.G.Stepanov, M.V.Luzgin, D.Freude, H.Ernst, J.Martens. *J. Catal.*, **181**, 265 (1999)
112. M.V.Luzgin, A.G.Stepanov, J.Sommer. In *The II International Memorial G.K.Borokov Conference Catalysis on the Eve of XXI Century. Science and Engineering. Pt. 2. (Abstracts of Reports)*. Novosibirsk, 1997. P. 250
113. G.A.Olah. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 808 (1972)
114. I.I.Ivanova, N.Blom, E.G.Derouane. *J. Mol. Catal.*, **109**, 157 (1996)
115. A.Ozaki. *Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysis*. Kodansha, Tokyo, 1977
116. C.J.A.Mota, R.L.Martins. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 171 (1991)
117. C.J.A.Mota, L.Nogueira, W.B.Kover. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1121 (1992)
118. J.Sommer, M.Hachoumy, F.Garin, D.Barthomeuf, J.Vedrine. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1135 (1995)
119. J.Engelhardt, W.K.Hall. *J. Catal.*, **151**, 1 (1995)
120. J.Sommer, D.Habermacher, M.Hachoumy, R.Jost, A.Reynaud. *Appl. Catal.*, **146**, 193 (1996)
121. T.F.Narbeshuber, M.Stockenhuber, A.Brait, K.Seshan, J.A.Lercher. *J. Catal.*, **160**, 183 (1996)
122. G.J.Kramer, R.A.van Santen, C.A.Emeis, A.K.Nowak. *Nature (London)*, **363**, 529 (1993)
123. G.J.Kramer, R.A.van Santen. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1766 (1995)
124. S.R.Blaszkowski, M.A.C.Nascimento, R.A.van Santen. *J. Phys. Chem.*, **100**, 3463 (1996)
125. J.Sommer, J.Bukala. *Acc. Chem. Res.*, **26**, 370 (1993)
126. G.A.Olah, Y.Halpern, J.Shen, Y.Y.Mo. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1251 (1971)
127. S.G.Hindin, G.A.Mills, A.G.Oblad. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 278 (1951)
128. K.I.Zamaraev, G.M.Zhidomirov. In *Proceedings of the 5th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*. (Eds Yu.I.Ermakov, V.A.Likholobov). VNU Science, Utrecht, 1986. P. 23
129. А.Г.Пельменщиков, Н.У.Жанпейсов, Е.А.Паукштис, Л.В.Малышева, Г.М.Жидомиров, К.И.Замараев. *Докл. АН СССР*, **293**, 915 (1987)
130. V.B.Kazansky, I.N.Senchanya. *J. Catal.*, **119**, 108 (1989)
131. V.B.Kazansky. *Acc. Chem. Res.*, **24**, 379 (1991)
132. P.Viruela Martin, C.M.Zicovich-Wilson, A.Corma. *J. Phys. Chem.*, **97**, 13713 (1993)
133. M.V.Frash, V.B.Kazansky, A.M.Rigby, R.A.van Santen. *J. Phys. Chem.*, **101**, 5346 (1997)
134. J.F.Haw, J.B.Nicholas, T.Xu, D.Barich. *Top. Catal.*, **6**, 141 (1998)

HIGH-RESOLUTION SOLID STATE NMR SPECTROSCOPY IN THE STUDIES OF HYDROCARBONS AND ALCOHOLS CONVERSIONS ON ZEOLITES

A.G.Stepanov

G.K.Borokov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
 Prosp. Akad. Lavrentieva, 5, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)234–3056

Advances in the high-resolution ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy in the studies of transformations of hydrocarbons and alcohols on acidic zeolite catalysts are considered. The capacity of NMR spectroscopy in the study of the mechanisms of chemical reactions and analysis of compounds formed *in situ* are demonstrated.

Bibliography — 134 references.

Received 23th October 1998