

УДК 535.343 : 541.183

ХИМИЯ

В. В. БЕРЕНЦВЕЙГ, А. П. РУДЕНКО, А. А. КУБАСОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЕЙТЕРОТОЛУОЛОВ СО СТРУКТУРНЫМИ ГИДРОКСИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ ДЕКАТИОНИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 21 VII 1971)

К настоящему времени в литературе накоплен богатый материал о структурных гидроксильных группах как декатионированных, так и различных понообменных форм цеолитов (¹). В некоторых случаях удалось не только оценить подвижность водорода в различных гидроксильных группах путем обмена с дейтерием (²) или тяжелой водой (³) из газовой фазы, но и обнаружить различия в доступности этих групп при адсорбции HCN и NH₃ (⁴). Однако в литературе практически отсутствуют спектральные данные, характеризующие Н—D обмен между гидроксильными группами и углеводородами, содержащими дейтерий в различных положениях. Такие исследования весьма интересны, так как дают возможность выявить структуру хемосорбционных комплексов и оценить взаимодействие молекул в них.

Таблица 1

Физико-химические свойства дейтеротолуолов

Свойство	2,3,4,5,6-D ₅ -толуол	Метил-D ₃ -толуол
Температура кипения, °C	109	109—110
Степень обогащения, ат. %	98,1	99
Состав по массам	96 m/e — 10,1 % 97 m/e — 89,3 % 98 m/e — 0,6 %	95 m/e — 97,1 % 94 m/e — 2,09 %

В настоящей работе при помощи метода и.-к. спектроскопии впервые было исследовано взаимодействие 2,3,4,5,6-D₅- и метил-D₃-толуолов с декатионированным цеолитом типа Y, что позволило показать различие в поведении водорода ароматического кольца и метильных групп в реакции Н—D обмена.

В качестве адсорбента был использован цеолит Na_{0,4}H_{0,6}(AlO₂') (SiO₂)_{2,13}. В качестве адсорбатов — перегнанный и тщательно высушенный толуол, и готовые препараты дейтеротолуолов, характеристики которых приведены в табл. 1. Для регистрации и.-к. спектров использовали спектрофотометр UR-20 (Цейс). Методика снятия и.-к. спектров и аппаратура для проведения адсорбции аналогична использованной в работе (⁵).

Перед адсорбцией каждого из толуолов катализатор прокаливали при 550° в течение 2,5 час. на воздухе и 2,5 час. в вакууме порядка 10⁻⁴—10⁻⁵ мм рт. ст. При такой обработке катализатора с него практически полностью удалялись органические примеси и адсорбированная вода. Для изучения Н—D обмена катализатор выдерживали при комнатной температуре в парах толуола в течение 12 час. и по 1 часу для изучения обмена при 150 и 300°.

Как следует из рис. 1, *I*, декатионированный цеолит имеет три типа гидроксильных групп, поглощающих вблизи 3745, 3690 и 3610 см^{-1} . Согласно (⁶), полоса при 3745 см^{-1} отвечает колебаниям силанольных групп; полоса 3690 см^{-1} — колебаниям групп OH, связанных с атомами Al, а полоса при 3610 см^{-1} — гидроксильным группам, образовавшимся в результате декатионирования цеолитов. В последнем случае гидроксильная группа, по-видимому, связана с атомом Si, находящимся вблизи трехкоординационного атома Al (⁴).

При адсорбции D_5 -, метил- D_3 - и обычного толуола на цеолите NaHY при комнатной температуре наблюдается лишь сильное возмущение всех трех видов гидроксильных групп и появление в области 3750—3400 см^{-1} широкой полосы поглощения, свидетельствующей об образовании водородных связей между гидроксильными группами и адсорбатом. Полос поглощения, соответствующих валентным колебаниям OD-групп, в спектрах еще не наблюдается. После одночасовой адсорбции D_5 -толуола при 150 и 300° в и.-к. спектре цеолита появляются полосы вблизи 2770, 2730 и

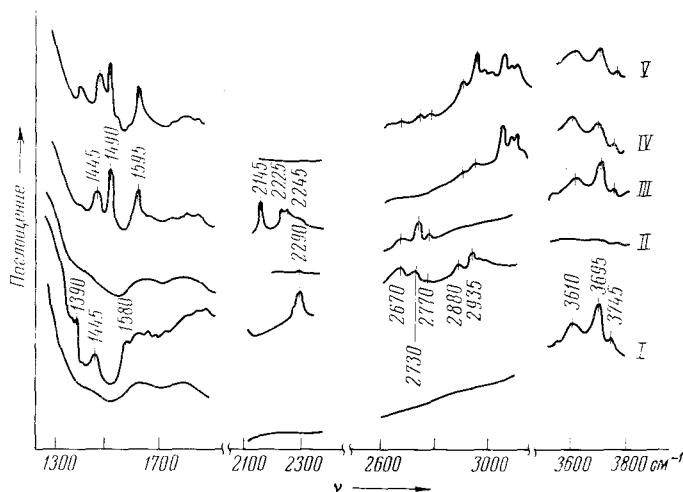


Рис. 1. И.-к. спектры декатионированного цеолита до и после взаимодействия с молекулами толуола; *I* — спектр исходного декатионированного цеолита; *II* — после взаимодействия с 2,3,4,5,6- D_5 -толуолом при 300° С; *III* — отрегенированный образец цеолита после *II*; *IV* — после взаимодействия *III* с метил- D_3 -толуолом при 300° С; *V* — после взаимодействия *III* с обычным толуолом при 300° С

2670 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям OD-групп. На рис. 1, *II*, представлен и.-к. спектр цеолита после одночасовой адсорбции D_5 -толуола при 300° и последующего вакуумирования в течение 1 часа при 150° для удаления первой фазы и слабо адсорбированного толуола (остаточное давление порядка 10^{-3} — 20^{-4} мм рт. ст.). При адсорбции обычного и метил- D_3 -толуолов в аналогичных условиях на катализаторе, имеющем как OH-, так и OD-группы (рис. 1, *III*), наблюдается исчезновение полос поглощения, отвечающих колебаниям OD-групп (рис. 1, *IV*, *V*).

Во всех случаях, как это видно из рис. 1, *II*, *IV* и *V*, в оставшихся на катализаторе молекулах толуола интенсивность полосы поглощения валентных колебаний C—C ароматического кольца (1500 см^{-1} для обычного и метил- D_3 -толуолов и 1390 см^{-1} для D_5 -толуол) превышает интенсивность полосы поглощения валентных колебаний C—H или C—D ароматического кольца (3030 см^{-1} для двух первых толуолов и 2290 см^{-1} для D_5 -толуола). Такое соотношение интенсивностей для этих полос, как следует из (⁷), характерно в случае электронодонорного взаимодействия молекулы адсорбата с поверхностью катализатора. В и.-к. спектре адсорбированного

D₃-толуола (рис. 1, II) отсутствуют полосы поглощения при 3030 см⁻¹, а в спектре метил-D₃-толуола (рис. 1, IV) — полосы поглощения при 2290 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям C—H и C—D ароматического кольца.

Отсюда следует, что молекулы толуола, адсорбированные на электроноакцепторных центрах декаатионированного цеолита, участия в обмене водорода ароматического кольца не принимают. Напротив, в этом случае наблюдается обмен H—D в метильных группах. Так, в спектре метил-D₃-толуола появляются полосы поглощения при 2935 и 2885 см⁻¹, характерные для колебаний C—H в метильных группах. Отсутствие полос поглощения в области 2230 и 2145 см⁻¹, соответствующих колебаниям C—D в метильных группах адсорбированного D₃-толуола, не могут служить доказательством отсутствия аналогичного обмена H—D в метильных группах из-за слабой интенсивности соответствующих полос даже в спектре жидкого метил-D₃-толуола. Полученные результаты согласуются с данными (8), где было показано, что на алюмосиликатах наблюдается обмен H—D между газообразным дейтерием и водородом ароматического кольца и в значительно меньшей степени происходит обмен с водородом метильных групп в молекулах толуола.

Таким образом, можно заключить, что декаатионированные цеолиты обладают двумя типами центров различной породы для адсорбции толуола. Одни центры — структурные гидроксильные группы, взаимодействующие с молекулой адсорбата за счет образования слабой водородной связи с π-электронами кольца. На этих центрах протекает реакция обмена H—D с водородом или дейтерием ароматического кольца. В обмене принимают участие все три типа структурных гидроксильных групп. Связь между молекулой адсорбата и гидроксильной группой довольно слабая и легко разрушается в результате вакуумирования при 150°. При этом обмен H—D между гидроксильными группами и водородом (или дейтерием) метильных групп толуола не наблюдается.

Второй тип центров — координационно ненасыщенные атомы металла, образующие электроноакцепторные связи с ароматическим кольцом. Молекулы толуола, адсорбированные на этих центрах, полностью не десорбируются в результате вакуумирования при 150°. В этом случае обмена водорода ароматического кольца не наблюдается, но отмечен незначительный обмен водорода метильных групп толуола. Наличие такого обмена, возможно, связано с межмолекулярным взаимодействием молекул толуола в насыщенном адсорбционном слое или с взаимодействием молекулы толуола, адсорбированной на координационно насыщенном атоме металла, с соседней гидроксильной группой.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
14 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. W. Ward, II Intern. Conf. on Molecular Sieves, Washington, 1970, p. 36.
² P. E. Eberly, J. Phys. Chem., **71**, 1717 (1967). ³ J. K. White, A. N. Jelli et al., Trans. Farad. Soc., **63**, 461 (1967). ⁴ C. L. Angell, P. C. Schaffer, J. Phys. Chem., **69**, 3463 (1965). ⁵ К. В. Топчиева, А. А. Кубасов, А. Н. Ратов, ДАН **184**, № 2, 383 (1969). ⁶ J. L. Carter, P. J. Lucchesi, D. J. C. Yates, J. Phys. Chem., **68**, 1385 (1965). ⁷ В. Н. Абрамов, А. В. Киселев, В. И. Лыгин, ЖФХ **37**, 1156 (1963). ⁸ R. McCosh, C. Kemball, J. Chem. Soc., A7, 1555 (1968).