

А. А. СЛИНКИН, И. В. МИШИН, М. И. ЛОКТЕВ,
А. Л. КЛЯЧКО-ГУРВИЧ, А. М. РУБИНШТЕЙН

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ
ДЕКАТИОНИРОВАННЫХ И ДЕАЛЮМИНИРОВАННЫХ
МОРДЕНИТОВ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 12 V 1971)

В настоящее время уже известно большое число работ, посвященных исследованию методом э.п.р. окислительных центров Al_2O_3 и аморфных алюмосиликатов при адсорбции на них конденсированных ароматических соединений, тетрацианэтилена, нитробензолов и т. п. Основные полученные результаты суммированы в (1). Эти исследования были впоследствии распространены и на цеолиты, которые, как правило, значительно превосходят аморфные алюмосиликаты по каталитической активности, однако число выполненных работ невелико (2-5). Зависимость интенсивности сигнала э.п.р. при адсорбции перилена и антрацена от степени обмена иона Na в цеолите NaY на ионы NH_4 и Ca^{2+} , а также на ионы Mg^{2+} , La^{3+} , Y^{3+} была исследована в (4) и (5). Интенсивность сигнала э.п.р. при адсорбции антрацена возрастала с увеличением степени обмена, но адсорбция на исходном цеолите NaY не приводила к появлению сигнала э.п.р. В этом случае сигнал э.п.р. возникал лишь после длительного стояния образца на воздухе. В работе (4) особое внимание было уделено влиянию кислорода на возникновение сигнала э.п.р. и было показано, что введение O_2 приводит к увеличению интенсивности сигнала, причем максимальное количество молекул O_2 , хемосорбирующихся при $545^\circ C$ ($9 \cdot 10^{18}$ молек/г), соответствует максимальной интенсивности сигнала э.п.р.

Учитывая уникальные каталитические свойства морденитов (6), которые существенно меняются при декатионировании и деалюминировании, представляло интерес выяснить характер изменения концентрации окислительных центров в этих катализаторах. За исключением работы (7), в которой было показано, что адсорбция бензола на аммонийной форме морденита приводит к образованию радикалов бифенила, до сих пор не проведено изучение окислительных свойств морденитов.

Адсорбцию антрацена из бензольного раствора (10^{-2} мол/л) проводили на предварительно прогретый при 400° и охлажденный без доступа влаги образец. Вакуумная установка, соединенная непосредственно со спектрометром ЭПР РЭ-1301, позволяла провести откачку бензола на ампулы до вакуума 10^{-5} мм рт. ст., дальнейшую термическую обработку (до 400°) и адсорбцию O_2 в резонаторе спектрометра. Резкий рост интенсивности сигнала э.п.р. при адсорбции антрацена для декатионированных образцов наблюдается лишь при степени обмена 50%, а дальнейшее увеличение степени обмена не приводит к значительному возрастанию сигнала (табл. 1, №№ 1—6). При адсорбции на морденитах существенным является размер адсорбируемой молекулы. Размеры малых и больших эллиптических каналов в мордените составляют 3,8—4,7 Å и 5,8—7,0 Å соответственно. Узкие каналы ($\sim 4Å$) недоступны для молекулы антрацена. В процессе декатионирования происходит удаление ионов Na^+ из больших каналов, что увеличивает их эффективный диаметр (8), и таким образом рост интенсивности сигнала э.п.р. может быть обусловлен как возрастанием числа окислительных центров, так и большей доступностью объема цеолита

для молекул антрацена. Отчасти адсорбция антрацена может идти и на внешней поверхности цеолита, но в присутствии O_2 , о чем свидетельствует появление заметного сигнала э.п.р. ($5,3 \cdot 10^{16}$ спин/г) в обр. № 3 после воздействия воздуха в течение 24 час. Деалюминирование образца НМ

Таблица 1

Зависимость числа ион-радикалов (N) антрацена от степени декатионирования и деалюминирования морденита

№№ образца	Тип цеолита	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	Степень обмена Na^+ на H^+ , %	$N \cdot 10^{-17}$, спин/г
1	NaM	10,14	—	Сигнала нет
2	То же	10,14	15,0	» »
3	» »	10,14	25,0	Оч. сл. сигнал
4	» »	10,14	50,0	2,2
5	» »	10,14	80,0	7,2
6	НМ	10,14	99,4	7,6
7	То же	13,3	99,4	10
8	» »	16,8	99,4	10
9	» »	20,6	99,4	15
10	» »	48,0	99,4	4,4
11	» »	55,0	99,4	6,7
12	» »	73,0	99,4	7,6

сопровождается увеличением интенсивности сигнала э.п.р., который достигает максимального значения для препарата с отношением $SiO_2/Al_2O_3 = 20,6$ и далее несколько уменьшается, а затем незначительно возрастает для обр. №№ 11 и 12 (табл. 1). Возможно, что максимум каталитической активности, обнаруженный в ряде работ для морденита с таким соотношением SiO_2/Al_2O_3 (^{9, 10}), каким-то образом связан с оптимальными окислительно-восстановительными свойствами этого катализатора. Анализ полученных данных показывает, что в основном окислительные центры возникают при декатионировании натриевого морденита, а деалюминирование образца НМ сопровождается еще двукратным увеличением концентрации этих центров (обр. № 9).

Особый интерес представляло исследование влияния кислорода на способность морденита к образованию ион-радикалов антрацена. С этой целью детально был исследован обр. № 8, и полученные данные представлены в табл. 2. Во всех случаях пуск O_2 ($p \approx 1-2$ мм рт. ст.) приводит к росту интенсивности сигнала э.п.р. без изменения формы и ширины линии ($\Delta H = 12$ э). Существенно отметить большую интенсивность сигнала э.п.р., даже если спектр снимали при 400° . В работе (¹¹) показано, что введение воды резко уменьшает интенсивность сигнала

э.п.р. от ион-радикалов антрацена, адсорбированных на аморфном алюмосиликате. Аналогичный эффект, по-видимому, наблюдается и в случае адсорбции на морденитах, но он существенно зависит от предварительной термической обработки образца. Напуск влажного воздуха на образец (табл. 2, № 1) приводит к росту интенсивности сигнала э.п.р. в 1,5 раза

Таблица 2

Влияние адсорбции O_2 и термической обработки на интенсивность сигнала э.п.р. антрацена (спин/г), адсорбированного на образце НМ $SiO_2:Al_2O_3 = 16,8$ при $T_{изм} = 22^\circ$

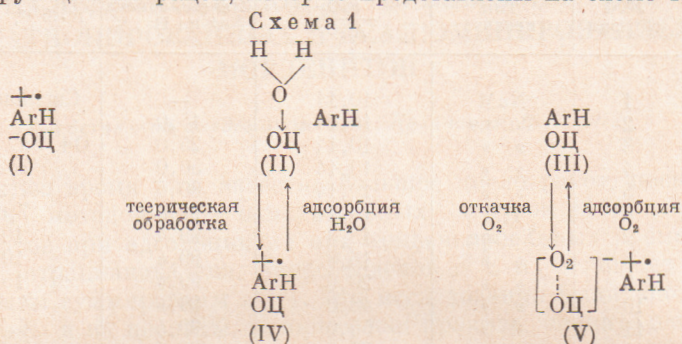
№№ п. п.	Т-ра образца * при пуске O_2 , $^\circ C$	В присутствии O_2	После откачки O_2
1	22	$1,3 \cdot 10^{18}$	$8,7 \cdot 10^{17}$
2	100	$1,3 \cdot 10^{18}$ **	—
3	150	$2,8 \cdot 10^{18}$	$2,3 \cdot 10^{18}$
4	200	$2,6 \cdot 10^{18}$	$3,7 \cdot 10^{18}$
5	300	$3,0 \cdot 10^{18}$	$2,7 \cdot 10^{18}$
6	400	$7,6 \cdot 10^{17}$ ***	$2,1 \cdot 10^{18}$

* До пуска O_2 образец откачивали в вакууме 10^{-5} мм рт. ст. при каждой данной температуре.

** $T_{изм} = 100^\circ$.

*** $T_{изм} = 400^\circ$.

за счет адсорбции O_2 , а при напуске на обр. № 6, который термически обработан в вакууме при 400° , интенсивность сигнала э.п.р. уменьшается в 1,3 раза, хотя адсорбция сухого O_2 увеличивает интенсивность сигнала и в этом случае. Характерно, что напуск влажного воздуха на образец с предварительно адсорбированным кислородом приводит к значительно большему (5,8 раз) падению интенсивности сигнала, чем при напуске на образец без кислорода. Полученные результаты можно объяснить, если предположить наличие нескольких типов окислительных центров, по-разному адсорбирующих антрацен, которые представлены на схеме I.



Сильные окислительные центры I сразу дают ион-радикалы при адсорбции антрацена, на концентрацию которых не влияет адсорбция O_2 и H_2O . Центры типа II в термически необработанном образце блокированы водой и не дают сигнала э.п.р., который появляется лишь после удаления H_2O (IV). При регидратации центры IV превращаются в центры II. На центрах III, адсорбирующих нейтральные молекулы антрацена, ион-радикалы образуются только с участием молекулы кислорода, как это наблюдалось в случае Al_2O_3 (¹²). Разумеется, эта схема является лишь первым приближением, поскольку, кроме приведенных типов адсорбции конденсированных молекул, на поверхности могут находиться и дважды ионизированные молекулы (¹³), состояние которых может меняться при действии кислорода и воды. К сожалению, природа окислительных центров пока остается неясной. Образование дважды ионизированных молекул с переходом пары электронов может идти на льюисовских центрах, но участием этих центров трудно объяснить одноэлектронный перенос с образованием ион-радикалов. Вероятно, образование ион-радикалов можно рассматривать как процесс, аналогичный образованию комплексов с переносом заряда (¹⁴).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 V 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Литтл, Инфракрасные спектры адсорбированных молекул, М., 1969.
- ² D. N. Stamiers, J. Turkevich, J. Am. Chem. Soc., **86**, 749 (1964); J. Turkevich, F. Nozaki, D. N. Stamiers, Proc. Intern. Congr. Catalysis, 3rd, Amsterdam, **1**, 1965, p. 586.
- ³ A. E. Hirschler, W. C. Neikam, J. Catalysis, **4**, 628 (1965).
- ⁴ F. R. Dollish, W. K. Hall, J. Phys. Chem., **71**, 1005 (1967).
- ⁵ М. Н. Жаворонков, Е. Н. Росоловская и др., ДАН, **180**, 898 (1968).
- ⁶ Х. М. Миначев, В. И. Гаранин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 491.
- ⁷ Y. Kurita, T. Sonoda, M. Sato, J. Catalysis, **19**, 82 (1970).
- ⁸ B. W. Burbidge, I. M. Keen, M. K. Eyles, The Second Conference on Molecular Sieves, Worcester, Massachusetts, 1970, p. 582.
- ⁹ Л. И. Пигузова, Е. Н. Прокофьева и др., Кинетика и катализ, **10**, 315 (1969).
- ¹⁰ W. L. Kranich, J. H. Ma et al., The Second Conference on Molecular Sieves, Worcester, Massachusetts, 1970, p. 802.
- ¹¹ J. J. Rooney, R. C. Pink, Trans. Farad. Soc., **58**, 1632 (1962).
- ¹² B. D. Flockart, J. A. Scott, R. C. Pink, Trans. Farad. Soc., **62**, 730 (1966); B. D. Flockart, L. R. Leith, R. C. Pink, Trans. Farad. Soc., **65**, 542 (1969).
- ¹³ G. M. Muha, J. Phys. Chem., **74**, 2939 (1970).
- ¹⁴ Л. Эндрюс, Р. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, М., 1967.