

УДК 541.67

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Г. МАКСИМОВ, В. Ф. АНУФРИЕНКО, К. Г. ИОНЕ

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ Э. П. Р. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ Cu^{2+} С АММИАКОМ В CuY -ЦЕОЛИТАХ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 19 II 1973)

Представляется интересным детально исследовать состояние катионов переходных металлов в цеолитном каркасе с помощью изучения характера их взаимодействия с молекулами различной координирующей силы.

В данной работе медь вводилась в цеолит NaY ионным обменом из раствора тетрааммиаката меди (¹, ²). Концентрация ее менялась в пределах 0,2–9%, что соответствует степени ионного обмена 2–100%. Адсорбция аммиака производилась при температурах 25, 100, 200, 400°С. Цеолиты

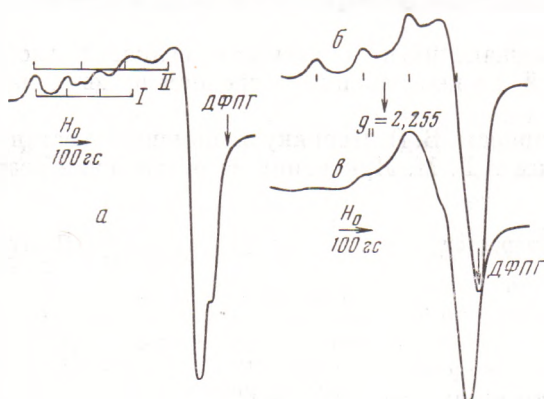


Рис. 1. Спектры э.п.р. ионов Cu^{2+} в Y -цеолите, содержащем 1,5% меди: *a* — образец, эвакуированный при 100°С, *б* — после адсорбции аммиака на образце *a* — при 25 и 100°С (измерения э.п.р. при 77°К), *в* — то же, что и *б*, но измерения э.п.р. при 300°К

предварительно откачивались при 100 и 400°С в течение 10–12 час. до остаточного давления 10^{-5} тор. Спектры э.п.р. снимались на спектрометре JES-3BQ при 77 и 300°К. Значения g -факторов определялись сравнением с эталоном ДФПГ.

После эвакуирования образцов с малым содержанием меди (<1,5%) наблюдались спектры э.п.р. (³, ⁴) (рис. 1, *a*), соответствующие гидратированному ($g_{||} = 2,382$, $g_{\perp} = 2,077$, $A = 137 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹, $B \leq 16 \cdot 10^{-4}$ см) и дегидратированному ($g_{||} = 2,328$, $g_{\perp} = 2,06$, $A = 171 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹, $B = 26 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹) состояниям иона Cu^{2+} — ионы I и II типа (¹, ²). Для образцов с большим содержанием меди (>1,5%) после дегидратации, кроме изолированных ионов I и II типа, наблюдаются (рис. 2, *a*) спектры э.п.р. ионов в магнитных ассоциатах (рис. 2, *в*), которые также были найдены для меди в X- и A-цеолитах (⁵), а позднее (⁶) и в цеолитах типа Y.

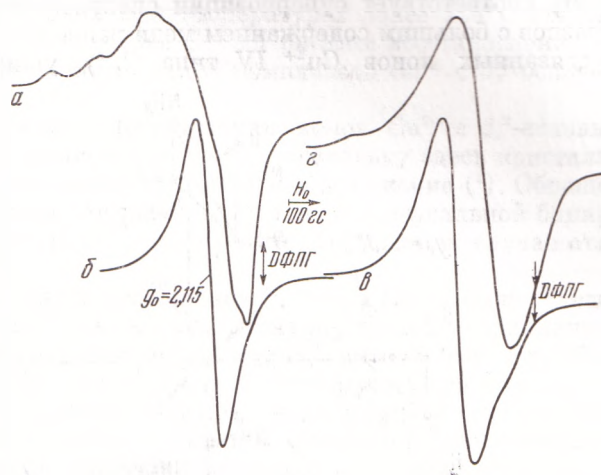
После семикратной обработки Cu -цеолитов раствором NH_4Cl (для проведения обратного ионного обмена) в образцах остается 0,2÷0,4% меди. Сигналы э.п.р. этой меди по интенсивности соответствуют указанным количествам, а по характеру — изолированным ионам I типа, что свидетельствует о полноте связывания меди в цеолитах в ионном виде.

После адсорбции аммиака можно выделить четыре типа сигналов (рис. 1–3). Первый с $g_{||} = 2,255$, $g_{\perp} = 2,040$ и $A = 176$ гс (I_A), близкий по параметрам к аммиачному комплексу в Y-цеолитах (⁷), второй с параметрами $g_{||} = 2,23$, $g_{\perp} = 2,043$, $A = 185$ гс (II_A), третий с $g_{||} = 2,27$, $g_{\perp} = 2,05$,

$A = 170$ гс (III_A). Для четвертого (IV_A) параметры э.п.р. ($g_{\parallel} = 2,00$), $g_{\perp} = 2,20$, $A = 133$ гс и $B \approx 40$ гс) существенно отличаются от параметров тетрагональных комплексов меди.

После дегидратации при 100°C адсорбция аммиака при 25° и равновесном давлении 450 тор на образцах с малым содержанием меди ($\leq 1,5\%$)

Рис. 2. Спектры э.п.р. ионов Cu^{2+} в Y -цеолите, содержащем 9% меди: *a* — образец, эвакуированный при 100°C , *б* — адсорбция аммиака на образце *a* при 25° и 100°C , *в* — эвакуированный при 400°C , *г* — адсорбция аммиака на образце *в* при 25°C



приводит к появлению в спектрах э.п.р. при 77°K сигналов I_A (рис. 1, б), полученных также в работе (⁷). Повышение температуры измерений приводит к плавному возрастанию $g_{\perp}$, смазыванию с.т.с. вблизи $g_{\parallel}$. Для компонент с.т.с. вблизи $g_{\parallel}$ при этом проявляется зависимость ΔH от m_1 и наблюдается

симметричная фоновая линия с $g_0 = 2,11$, и ее появление более заметно при 300°K (рис. 1, в).

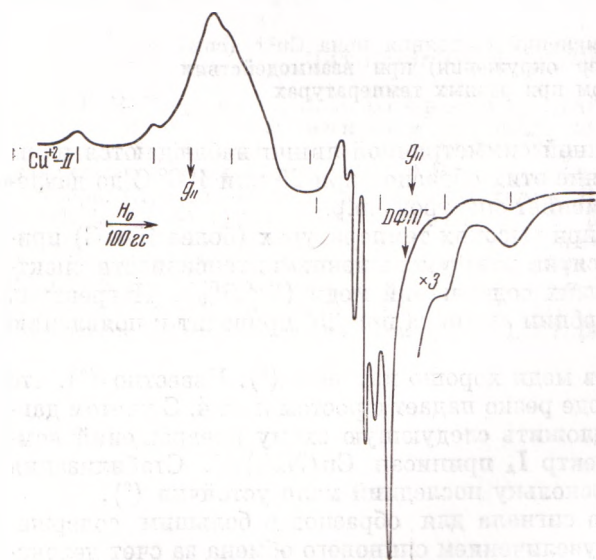


Рис. 3. Спектр э.п.р. ионов Cu^{2+} в Y -цеолите (9% меди) после выдержки в присутствии аммиака при 200°C . Отмечен обращенный спектр

Адсорбция аммиака на образцах с большим содержанием меди ($\approx 5\%$) сопровождается появлением симметричной линии с $\Delta H = 144$ гс и $g_0 = 2,11$ при 300°K , ширина которой возрастает с понижением температуры измерений, и спектр принимает асимметричный вид при 77°K . С дальнейшим ростом содержания меди ширина симметричного сигнала уменьшается, и для 9% меди при 300°C $\Delta H = 90$ гс, а при 77°K $\Delta H = 110$ гс (рис. 2, б). Если после адсорбции аммиака при 25°C образцы эвакуировались до давления $1 \cdot 10^{-3}$, происхо-

дило увеличение ширины линии симметричного сигнала с $g_0 = 2,11$ для образцов с большой концентрацией меди ($\Delta H = 160$ гс для 9%), на фоне которого проявляются уширенные спектры э.п.р. ионов Cu^{2+} с $g_{\parallel} \approx 2,25$ (II_A). Для малых концентраций меди сильных температурных изменений в спектрах э.п.р. не наблюдается. Для образцов с большой концентрацией

меди, эвакуировавшихся при 100° после адсорбции аммиака (25°C), в основном наблюдается спектр э.п.р. с $g_{\parallel} = 2,00$ и $g_{\perp} = 2,20$ (⁷). Для малых концентраций спектр обусловлен, как правило, ионами Cu^{2+} II_A и III_A .

После дегидратации при 400°C адсорбция аммиака при 25° и давлении 450 тор на образцах с малым содержанием меди приводит к тому, что наблюдается слабая температурная зависимость спектров э.п.р. и в основном спектр соответствует суперпозиции спектров ионов типов II_A , III_A . Для образцов с большим содержанием меди ранее наблюдавшиеся линии обменно-связанных ионов Cu^{2+} IV типа (^{1, 2}) уширяются после адсорбции

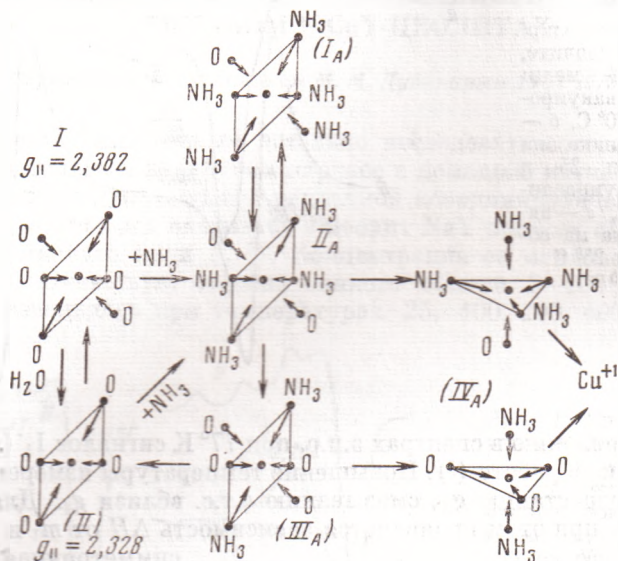


Рис. 4. Схема изменений состояния иона Cu^{2+} (симметрии и характер окружения) при взаимодействии с аммиаком при разных температурах

(рис. 2, з) и на фоне уширенной симметричной линии наблюдаются ионы с $g_{\parallel} = 2,25-2,26$. Эвакуирование этих образцов при 25 или 100°C до давления 10^{-3} тор существенно не меняет спектров э.п.р.

Взаимодействие аммиака при высоких температурах (более 150°C) приводит к значительному (в десятки раз) уменьшению интенсивности спектров э.п.р., особенно для больших содержаний меди ($>1,5\%$). Нагревание образцов при 200° после адсорбции аммиака при 25° приводит к появлению спектров IV_A (рис. 3).

Спектры э.п.р. аммиакатов меди хорошо изучены (⁸). Известно (⁹), что устойчивость $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ в воде резко падает с ростом n до 4. С учетом данных работ (^{8, 9}) можно предложить следующую схему превращений комплекса меди (рис. 4), где спектр I_A приписан $\text{Cu}(\text{NH}_3)_5^{2+}$. Стабилизация $\text{Cu}(\text{NH}_3)_6$ менее вероятна, поскольку последний мало устойчив (⁹).

Появление симметричного сигнала для образцов с большим содержанием меди можно объяснить увеличением спинового обмена за счет делокализации спиновой плотности в водно-аммиачной среде. Значение $g_0 = 2,11$ указывает, что координация близка координации меди в образцах при малых ее концентрациях. Удаление аммиака, сопровождаемое ростом интенсивности ионов II_A при малых концентрациях меди и уменьшением обменных взаимодействий для больших концентраций, смещает равновесие $\text{Cu}(\text{NH}_3)_{n-1}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ влево при $n \leq 4$. Повышение температуры эвакуирования аммиака до 100°C приводит к появлению $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ (III_A), которые с последующим ростом температуры дают обращенный сигнал (IV_A) или переходят в ионы II типа. Появление ионов IV_A связано с даль-

нейшими перестройками в координационной сфере иона Cu^{2+} с образованием комплекса с d_z^2 -основной орбитой, за счет образования прочной связи с аммиаком. Появление спектров ионов II_A и III_A для образцов, дегидратированных при 400°C с последующей адсорбцией аммиака при 25° определяется более сильным связыванием дегидратированных ионов Cu^{2+} с решеткой цеолита ⁽²⁾. Наблюдающееся падение интенсивности сигналов после нагревания образцов с аммиаком при температурах более 150°C связано, по-видимому, с восстановлением ионов Cu^{2+} . При этом восстановление, вероятно, осуществляется через образование комплексов Cu^{2+} с d_z^2 -основной орбитой.

Наиболее вероятным местом локализации ионов Cu^{2+} с d_z^2 -основной орбитой в каркасе цеолита является место S_{II} , поскольку здесь кристаллическое поле иона Cu^{2+} должно иметь тригональное искажение ⁽⁴⁾. Обращенный спектр * возможен также для ионов Cu^{2+} в поле тригональной бипирамиды, подобно данным работы ⁽¹⁰⁾, но значение A_{II} в нашем случае отличается от найденного ⁽¹⁰⁾.

Таким образом, если обнаруженные ранее ^(1, 2) при гидратации — дегидратации переходы связаны с аксиальными возмущениями в координационной сфере меди в цеолитах, то изменение ее параметров при адсорбции аммиака соответствует смене лигандов и осей симметрии. При этом состояние меди теперь уже определяется в основном характером ее взаимодействия с аммиаком, который, за счет большей основности по сравнению с H_2O OH^- и ионов кислорода решетки, входит в экваториальную плоскость комплекса (рис. 4), а кислород цеолитного каркаса создает лишь аксиальное возмущение. В такой структуре орбита неспаренного электрона меди должна быть направлена на неподеленные пары электронов аммиака.

Институт катализа
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
7 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. К. Боресков, Н. Н. Бобров и др., ДАН, 201, 887 (1971). ² Н. Г. Максимов, В. Ф. Ануфриенко и др., ЖСХ, 13, 1020 (1972). ³ U. Kruecke, P. Jung, Zs. Phys. Chem. Frankfurt, 58, 53 (1968). ⁴ И. Д. Михайкин, Автореф. кандидатской диссертации, 1971. ⁵ В. А. Спльченко, Н. Н. Пафомов и др., В сборн. Строение молекул и квантовая химия, Киев, 1970. ⁶ J. Turkevich, J. Catalysis, 25, 44 (1972). ⁷ C. Nacchache, Y. B. Taarit, Chem. Phys. Let., 11, 11 (1971). ⁸ B. J. Hathaway, A. A. Tomlinson, Coord. Chem. Rev., 5, 1 (1970). ⁹ J. Bjerum, Metall Ammine Formation in Aqueous Solution, Haase, Copenhagen, 1957. ¹⁰ Г. А. Сенькова, И. Д. Михайкин, К. И. Замаев, ЖСХ, 11, 23 (1970). ¹¹ P. Gallezot, Y. B. Taarit, B. Imelik, C. R., 272, 261 (1971). ¹² А. А. Шкляев, В. Ф. Ануфриенко и др., ДАН, 207, 135 (1972).

* В связи со сказанным, результаты рентгеноструктурного изучения мест локализации ионов Cu^{2+} в Cu-Y -цеолитах ⁽¹¹⁾ нам представляются ошибочными, поскольку найденные расстояния Cu-N 3,02 Å в случае аммиачного комплекса и 2,2 Å для пиридината, согласно с данными ⁽¹²⁾, не соответствуют образованию какой-либо связи $\text{Cu}^{2+}-\text{N}$. Вероятно, авторы ⁽¹¹⁾ имели дело с ионами Cu^+ в Cu-Y -цеолите, образующимися в результате восстановления ионов Cu^{2+} .