

Ю. С. МАРДАШЕВ, О. Г. ГРЕБЕНЩИКОВА, И. П. ЯКОВЛЕВ

**ПО ВОПРОСУ ОБ ЭФФЕКТЕ «ПАМЯТИ»  
ДЛЯ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

(Представлено академиком А. Е. Браунштейном 26 XII 1973)

Ранее нами (<sup>1-3</sup>) рассматривались серебряные катализаторы на ионных носителях разных кристаллических структур. Методика приготовления катализаторов описана в работах (<sup>2, 3</sup>).

Было отмечено (<sup>2</sup>), что катализаторы проявляют специфическую способность к «запоминанию» того органического комплексобразователя, из которого готовился данный контакт. Например, при сопоставлении серебряных контактов, полученных из комплексов с разными растворителями, наиболее активным в реакции дегидрирования изопропилового спирта оказался контакт, приготовленный из изопропанола.

В настоящей работе сопоставлялись специфичности катализаторов в реакции дегидрирования спиртов. Методика определения активности описана в работе (<sup>4</sup>). За меру специфичности в данной работе принимается разность степеней конверсии двух спиртов. Результаты исследования представлены в табл. 1, 2. Как легко видеть из данных табл. 1, контакт, полученный из *изо*-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH проявлял большую специфичность к этому субстрату. Аналогично, при сопоставлении активностей бутанольных и циклогексанольных контактов можно отметить (см. табл. 2) большую специфичность того контакта, которому привита специфичность к соответствующему субстрату.

Таблица 1\*

| Катализатор   | Т-ра, °С | Y <sub>изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH</sub> | Y <sub>изо-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH</sub> | $\Delta = Y_{\text{изо-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}} - Y_{\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}}$ |
|---|----------|---|--|---|
| 0,1% Ag/KCl<br>из <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH  | 330      | 26,8  | 32,4   | 5,6   |
| 0,5% Ag/KCl<br>из <i>изо</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH  | 302      | 28,3  | 39,2   | 10,9  |
| 0,1% Ag/KCl<br>из <i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH | 319      | 12,7  | 54,5   | 41,8  |
| 0,5% Ag/KCl<br>из <i>изо</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH | 314      | 21,7  | 64,7   | 42,8  |

\* Дегидрирование Y, %.

Таблица 2

| Катализатор Ag/CaF <sub>2</sub>                       | Т-ра, °С | Y <sub>n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH</sub> | Y <sub>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH</sub> | $Y_{n-C_4H_9OH} - Y_{C_6H_{11}OH}$ |
|---|----------|---|--|------------------------------------|
| 0,1% Ag из C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH          | 410      | 11  | 3  | 8                                  |
| 0,5% Ag из C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH          | 300      | 36  | 3  | 33                                 |
| 0,4% Ag из C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> OH          | 320      | 26  | 5  | 21                                 |
| 0,2% Ag из <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH | 360      | 44,5  | 1,5  | 43                                 |
| 0,2% Ag из <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH | 370      | 53  | 3,5  | 49,5                               |
| 0,3% Ag из <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH | 330      | 52  | 3,2  | 48,8                               |

Эффект «памяти» можно усиливать или гасить кратными пропитками. На рис. 1 показано влияние кратных пропиток на специфичность. Двойная пропитка одним и тем же спиртом усиливает эффект, перекрестная пропитка — гасит его.

Мы полагаем, что наблюдаемый эффект может быть объяснен на основе двух предположений: 1) возможно, что происходит облегчение энергетического обмена на контактах, полученных непосредственно из комплекса с данным субстратом (<sup>3</sup>), или 2) влияет специфический микрорельеф, со-

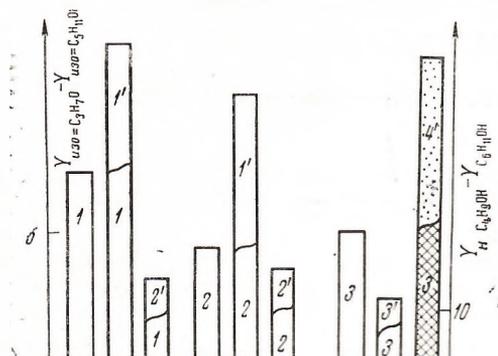


Рис. 1. Влияние кратных пропиток  $\text{CaF}_2$  раствором  $\text{AgNO}_3 \cdot$  комплексообразователя на специфичность катализа при  $325^\circ \text{C}$ . Комплексообразователи: 1 — *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , 2 — *изо*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ , 3 —  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{OH}$ , 4 — *н*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ;  $Y_k$  — превращение по субстрату  $k$  (в процентах), Цифры с штрихами — вторичная пропитка

здаваемый на поверхности катализатора, т. е. полости или микротрещины типа «отпечатков» Полякова (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>).

Согласно первому предположению, при нанесении серебра на носитель из спиртовых растворов на поверхности контакта могут оставаться радикалоподобные алкогольные образования, прочно связанные с поверхностью и имеющие энергетические уровни, близкие к таковым в молекуле субстрата (<sup>4</sup>). В этом случае возможно облегчение активации молекул определенного субстрата. С целью проверки данного предположения были исследованы и-к. спектры катализаторов (см. табл. 3). Спектры снимались на

Таблица 3\*

| Комплексообразователь   | Частота, $\text{cm}^{-1}$ ** |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|   | 650                          | 250  | 880  | 1110 | 1200 | 1290 | 1400 | 1650 | 2190 | 3450 |
| <i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (прокаленный)                            | (3)                          | (3)  | (2)  | (8)  | (4)  | (14) | (56) | (4)  | (1)  | (5)  |
| <i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (отработавший)                           | 885                          | 1120 | 1285 | 1400 | 1450 | 1650 | 2190 | 3425 |      |      |
| <i>изо</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (прокаленный)                         | 840                          | 885  | 1125 | 1285 | 1400 | 1650 | 2930 | 2190 | 3440 |      |
| <i>изо</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (отработавший)                        | (4)                          | (1)  | (4)  | (10) | (52) | (8)  | (2)  | (1)  | (18) |      |
| <i>изо</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ (отработавший)                        | 625                          | 885  | 1120 | 1450 | 1650 | 1715 | 2190 | 3420 |      |      |
| $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{OH}$ (не прокаленный) частоты с поглощением $\geq 20\%$ | (3)                          | (3)  | (5)  | (18) | (4)  | (2)  | (8)  | (18) |      |      |
| $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{OH}$ (прокаленный)                                      | 830                          | 840  | 1380 | 1710 | 2870 | 2945 |      |      |      |      |
| $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{OH}$ (прокаленный)                                      | (20)                         | (20) | (76) | (66) | (22) | (32) |      |      |      |      |
| $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{OH}$ (прокаленный)                                      | 625                          | 840  | 880  | 1120 | 1290 | 1400 | 1600 | 1650 | 2190 |      |
|   | (3)                          | (8)  | (2)  | (5)  | (9)  | (48) | (3)  | (2)  | (10) |      |

\* Катализатор 0,1%  $\text{Ag/KCl}$ .

\*\* В скобках — % поглощения, отсчитанный от уровня фона.

спектрофотометре UR-20. Как следует из анализа спектров, пропитка носителя спиртовым раствором комплекса  $\text{AgNO}_3$  и последующие операции обработки контактов (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>) оставляют на поверхности катализатора алкогольные группировки. Полоса поглощения в области  $3450 \text{ cm}^{-1}$  характеризует OH-группу спирта (и следов воды, так как съемки проводились на воздухе). В пользу присутствия спирта свидетельствуют полосы в области  $2600\text{--}2900 \text{ cm}^{-1}$ , характеризующие C—H-связь. У всех образцов, прока-

ленных в токе водорода (или работавших), появляется довольно интенсивная полоса в области  $2190\text{ см}^{-1}$ . Эта полоса может быть идентифицирована как колебание связанной с поверхностью кетеной группы  $\text{>C=C=O}$ . Мы полагаем, что эта группировка может служить центром рекуперации энергии, ибо в ней имеется карбонильная группа, способная к резонансному тушению возбуждения  $\text{C=O}$ -колебания у молекул образующегося продукта (7).

Московский государственный  
педагогический институт  
им. В. И. Ленина

Поступило  
20 XII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. Г. Гребенщикова, Ю. С. Мардашев, Б. В. Ерофеев, ДАН БССР, т. 16, № 6, 518 (1972). <sup>2</sup> Ю. С. Мардашев, О. Г. Гребенщикова, ЖФХ, т. 48, № 3 (1974). <sup>3</sup> О. Г. Гребенщикова, Ю. С. Мардашев и др., Изв. АН БССР, сер. хим. наук, № 4, 14 (1973). <sup>4</sup> Ю. С. Мардашев, Изв. Болг. АН (отд. хим. наук), т. 6, 113 (1973). <sup>5</sup> М. В. Поляков, ЖФХ, т. 2, 799 (1931). <sup>6</sup> В. В. Пагрикеев, А. А. Баладин и др., ДАН, т. 132, 850 (1960). <sup>7</sup> Ю. С. Мардашев, ЖФХ, т. 39, 1817 (1965).