

ПАРАМАГНИТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МОЛЕКУЛ-ЗОНДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Фионов А.В.

Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, кафедра физической химии

Методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) изучены парамагнитные комплексы 9,10-антрахинона (как обычного, так и дейтерированного) и 9-флуоренона, адсорбированных на поверхности ряда оксидов металлов, модифицированного Al_2O_3 и смешанных оксидов. Получена детальная информация о магнитно-резонансных параметрах (g -тензор и константы сверхтонкого взаимодействия), а также о влиянии адсорбированной воды на структуру этих комплексов. На поверхности оксидов, обладающих электронодонорными свойствами (CaO , MgO) образуются анион-радикалы, не взаимодействующие с льюисовскими кислотными центрами (ЛКЦ). В других случаях образуются парамагнитные комплексы анион-радикала антрахинона либо флуоренона с ЛКЦ – координационно-ненасыщенными (КН) катионами металла. Возможно образование нескольких типов подобных комплексов. Флуоренон способен образовывать комплексы только с одним ЛКЦ, в то время как антрахинон – и с одним, и с двумя ЛКЦ, как одинаковыми ($2 Al^{3+}$, $2 Ga^{3+}$, $2 Zr^{4+}$), так и различными (Al^{3+} и Ga^{3+} , Al^{3+} и Ce^{4+} , и другими). Проведено сопоставление данных ЭПР парамагнитных комплексов антрахинона и флуоренона с данными ЭПР адсорбированных нитроксильных радикалов, ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода, а также других методов. Предложены механизмы взаимодействия молекул-зондов с поверхностью оксидов металлов, позволяющие непротиворечиво объяснить совокупность накопленных экспериментальных данных.

Результаты данной работы дают основания для широкого применения метода ЭПР парамагнитных комплексов молекул-зондов в целях качественного и количественного определения электроноакцепторных и электронодонорных свойств поверхности различных оксидных катализаторов.