

УДК 543.422 : 541.128

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА

В. Я. Вольфсон и Л. Н. Ганюк

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1648
II. Реакции спаривания и распаривания электронов	1649
1. Реакция дейтерообмена в молекулярном водороде	1649
2. Реакции гидрирования — дегидрирования	1654
3. Радикальная полимеризация этилена	1657
III. Реакции с переносом электронов	1663
1. Реакции разложения перекиси водорода и засыпи азота	1664
2. Реакции окисления органических веществ	1665
IV. Реакции обобщения и разобщения электронной пары	1669

I. ВВЕДЕНИЕ

Сущность метода ЭПР (электронного парамагнитного резонанса) подробно освещена в многочисленных монографиях и обзорах¹⁻⁶.

Эффективность этого метода при изучении катализаторов определяется тем, что в большинстве случаев катализаторы парамагнитны. Природа парамагнитных центров может быть различной, но все они, в конечном итоге, обусловлены неспаренными электронами, дающими сигналы ЭПР. По интенсивности и форме линий спектра ЭПР можно судить о концентрации и состоянии парамагнитных центров, с которыми принято связывать каталитическую активность контактов (во всяком случае в отношении реакций, протекающих по радикальному механизму). При этом следует иметь в виду, что в ЭПР находят отражение как объемные, так и поверхностные свойства. Известно, что парамагнетизм катализаторов, изучаемых чаще всего в изолированном состоянии при комнатной температуре, не полностью отражает парамагнитное состояние контакта во время катализа. Более того, в процессе катализа могут возникать новые парамагнитные центры. Поэтому при сопоставлении динамического парамагнетизма контактов с их каталитической активностью следует учитывать, что корреляции здесь будут правомерны при учете сделанных выше замечаний.

В ряде исследований было показано, что облучение катализаторов γ -лучами, потоком нейтронов и т. д. изменяет их каталитическую активность⁷. В других же работах, выполненных зачастую на тех же объектах, установлено, что такое облучение, как правило, приводит к созданию в катализаторе дефектов, которые могут обнаруживаться с помощью методики ЭПР. Целесообразно сопоставить полученные разными авторами данные об изменении после облучения каталитической активности, с одной стороны, и параметров сигналов ЭПР одного и того же катализатора,— с другой. Это тем более необходимо сделать, что исследований, в которых одновременно сопоставляются эти два параметра, очень мало.

При рассмотрении фактического материала мы воспользовались классификацией каталитических реакций, предложенной Полякиным⁸.

который делит все катализитические реакции на три основных типа: реакции спаривания и распаривания электронов; реакции, протекающие с переносом электронов (окислительные реакции), и реакции обобщения и разобщения электронной пары (реакции кислотно-основного типа).

II. РЕАКЦИИ СПАРИВАНИЯ И РАСПАРИВАНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ

К этому типу, из числа изученных методом ЭПР, относятся реакции дейтерообмена в молекулярном водороде, гидрирования, дегидрирования и радикальной полимеризации*. Для осуществления этих реакций в большинстве случаев кажется необходимым, чтобы на поверхности катализатора имелись парамагнитные центры («свободные валентности»¹²) или, по крайней мере, чтобы эти центры легко возникали в условиях катализа, под воздействием реакционной смеси и нагревания. Взаимодействие между поверхностными парамагнитными центрами в данном случае несущественно. Поскольку для осуществления акта катализа в такого рода процессах не требуется переноса электронов, катализаторами здесь могут быть и диэлектрики (например, SiO_2 , Al_2O_3), имеющие парамагнитные центры на поверхности. Если катализитический акт осуществляется на тех парамагнитных центрах, которые обнаруживаются методом ЭПР, следует ожидать симбатности между интенсивностью этих сигналов и каталитической активностью.

1. Реакция дейтерообмена в молекулярном водороде.

Реакция $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ протекает с удовлетворительной скоростью на ряде катализаторов. В последние годы она исследовалась на силикагеле и на оксидах алюминия как модельная реакция, служащая для определения влияния облучения этих окислов на их катализическую активность.

Установлено¹³, что тщательно, обезвоженный и отожженный (8 час., 200—300°, в вакууме) силикагель, содержащий менее 0,1% Fe и Al, после облучения при комнатной температуре γ -лучами Co^{60} (5—10 Мрад) обнаруживает относительно слабый сигнал ЭПР (квинтет, g -фактор его равен g -фактору дифенилпикрилгидразила (ДФПГ), расщепление составляет 22 Гц). Предполагается, что наблюдаемый парамагнитный центр образуется при отщеплении атома водорода от поверхностной гидроксильной группы, а сверхтонкая структура (СТС) обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с протонами соседних OH-групп или адсорбированных молекул воды. Авторы считают, что повышенная катализическая активность облученного силикагеля в реакции изотопного обмена $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ может быть связана с этими парамагнитными центрами. Авторы предполагают, что в спектре ЭПР после облучения обнаружаются не все парамагнитные центры, возникающие после облучения.

Обезгаженный при 500° и затем облученный при комнатной температуре той же дозой силикагель дает узкий синглет (g -фактор = 2,0004). По мнению Молина и Воеводского¹⁴, разделенному Казанским, этот сигнал обусловлен электронами, уловленными на кислородных вакансиях решетки. Кон¹⁵ также изучал парамагнитное резонансное поглощение силикагеля, обезгаженного при температуре ~500° и затем облученного при 50° γ -излучением Co^{60} (доза 10^{19} еВ/г) или рентгеновским излучением с энергией 50 кеВ. Работу вели с силикагелем, содержание

* Не рассматривается процесс $o\text{-H}_2 \rightleftharpoons p\text{-H}_2$, так как он идет, как известно, на всех парамагнитных телах⁹⁻¹¹.

В опытах Казанского при впуске кислорода линия ЭПР не расширялась, из чего делался вывод о том, что сигнал обусловлен объемными дефектами. Кон же обнаружил, что этот сигнал исчезает при добавлении кислорода («кислородный эффект»). Совокупность этих данных заставляет предполагать, что часть парамагнитных центров находится и на поверхности контакта.

Кон и Тейлор¹⁹ изучали изменение каталитической активности обезгаженного при 450—600° и γ -облученного (доза, примерно, 10^{19} еВ/г) силикагеля (содержание примесей — Fe, Al, Mg — менее 0,1—0,01%) в отношении реакции $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ при комнатной температуре (статическая методика) и установили, что после облучения силикагель в 100—2000 раз активней, чем до облучения. Энергия активации понижается при этом с 9 до 2 ккал/моль. Отсюда можно было бы сделать вывод, что повышение каталитической активности силикагеля после облучения связано с генерированием дефектов, обусловливающих появление узкого сигнала ЭПР. Однако в одной из последних своих работ Тейлор¹⁸, ссылаясь на результаты Кона²⁰, указывает, что после прогрева силикагеля при температуре, близкой к температуре плавления, его каталитическая активность приближается к активности облученного коктакта. Прогрев проводили²⁰ в течение 16 часов при 920°. После такой обработки константа скорости реакции $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ на продажном силикагеле даже при -78° равнялась $5 \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ (для сравнения укажем, что константа скорости реакции $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ при комнатной температуре на силикагеле аналогичного образца, после облучения γ -лучами Co^{60} (мощность 600 кюри, в течение 1 мин., при 35°) равна $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$. К сожалению, Кон не приводит значения константы скорости на силикагеле, прогретом при 920°, при комнатной температуре, что затрудняет сравнение. На других же модификациях SiO_2 такая термическая обработка дает еще больший эффект: константа скорости на кварце равняется $10^{-3} \text{ мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$, на кварцевом стекле и на кристаболите — $10^{-4} \text{ мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ (эти вещества имели поверхность примерно $6-8 \text{ м}^2/\text{г}$).

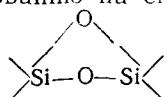
Кон²⁰ показал также, что катализитическая активность силикагелей прямо пропорциональна содержанию алюминия в них. После обезгаживания при высокой температуре и облучения (35° , 600 кюри, γ -излучение Co^{60} , 1 мин.) константа скорости при 25° на силикагеле, не содержит

жашем, по данным спектрального анализа, алюминия, равнялась $3,7 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$, а у образцов силикагелей, содержащих 0,01% Al^{3+} , 0,1% Al^{3+} и 0,5% Al^{3+} — $3,5 \cdot 10^{-5}$, $5,5 \cdot 10^{-5}$, $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ соответственно. Аналогичная прямая зависимость активности от содержания алюминия наблюдается и у образцов силикагеля, обезгаженных при 500 и 625°, только абсолютные величины констант скорости здесь на 1—2 порядка ниже. (Факт увеличения каталитической активности силикагеля после введения в него добавочных количеств Al был установлен Коном и Тэйлором¹⁷.) Отмечается также, что предельно чистый силикагель даже после сильного облучения ($6 \cdot 10^{20} \text{ eV}/\text{e}$) адсорбирует очень мало водорода, примерно в 100 раз меньше, чем также облученный продажный силикагель^{16, 17}.

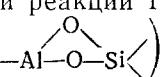
Учитывая эти факты, Кон²⁰ высказывает предположение, что повышенная каталитическая активность облученного силикагеля обусловлена комплексом, состоящим из адсорбированного водорода и положительной дырки, уловленной на атоме алюминия. Однако он сам считает это предположение лишь грубым приближением, поскольку оно не объясняет ряда фактов: роста активности после облучения УФ светом^{16, 17}, после облучения γ -лучами, а затем УФ светом^{16, 17}, отравления катализатора сухим кислородом²¹.

Факты говорят о том, что каталитически активный центр в силикагеле содержит алюминий. По мнению Тейлора и Кона¹⁷, нельзя считать, что примесь алюминия в силикагеле образует фазу $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и что именно присутствие этой фазы определяет каталитическую активность силикагеля. Этого нельзя утверждать, прежде всего, потому, что чистая $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, прокаленная при 520°, после облучения практически не меняет своей активности, в то время как каталитическая активность силикагеля, содержащего примесь алюминия и прогретого при той же температуре, после облучения увеличивается, как мы видели, в 100—2000 раз. Очевидно, отмечают Тейлор и Кон¹⁷, алюминий должен внедриться в структуру силикагеля. В то же время, несомненно и то, что прокаливание (обезвоживание) силикагеля увеличивает его активность, причем величины каталитической активности после высокотемпературного прогрева и облучения, как мы видели, однотипны. Принимая это во внимание, Тейлор¹⁸ высказал предположение о том, что наблюдаемые изменения каталитической активности связаны скорее с сорбированными молекулами, чем с самым твердым телом (т. е. с удалением воды или с взаимодействием радиации с комплексом катализатор — «яд»).

Принято считать²², что термическая дегидратация силикагеля приводит к образованию на его поверхности так называемых «силоксановых мостиков»



Можно предположить, что каталитически активными центрами силикагеля в отношении реакции $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ являются алюмосилоксановые «мостики»



($-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-$), образующиеся при термическом или радиационном обезвоживании контакта. На этих напряженных, богатых энергией, образованиях может, вероятно, активироваться водород.

Способность этих «мостиков» активировать водород должна, естественно, уменьшаться с понижением температуры катализа. При температуре жидкого азота эти «мостики», по-видимому, практически инертны в этой реакции. В то же время, γ -облучение предварительно прокаленного силикагеля, осуществляющееся при температуре жидкого азота, бу-

дет, вероятно, активировать эти «мостики», делать их способными активировать водород даже при -196° . При низких температурах катализа следует, поэтому, ожидать, что предварительно прокаленные образцы силикагеля будут значительно менее каталитически активными, чем прокаленные, а затем облученные контакты. Различие в каталитической активности силикагеля после термической обработки, а также после термической обработки и последующего облучения (при температуре жидкого азота) должно увеличиваться с понижением температуры катализа. Именно поэтому, вероятно, наблюдается такая большая разница в каталитической активности силикагеля при -196° после термической обработки, с одной стороны, и после облучения при температуре жидкого азота, с другой. Действительно, например, константа скорости реакции дейтерообмена на силикагеле, содержащем 0,01% алюминия, после облучения в течение 16 час. при -196° превышает $3 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ (при -196°), а у того же образца силикагеля после прогрева при 900° составляет менее $3 \cdot 10^{-7} \text{ мин}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$.

Предположение о возможной роли алюмосилоксановых «мостиков» на поверхности силикагелевого катализатора как активных центров реакции $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ нельзя, конечно, считать доказанным. Несомненно, однако, что чем выше температура прокалки, т. е. чем полнее происходит дегидратация силикагеля, тем выше каталитическая активность в отношении реакции $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$. Силикагель после термической обработки не обнаруживает сигналов ЭПР, следовательно, катализ, в данном случае, не связан с парамагнитными центрами.

Аналогичные закономерности наблюдаются и для катализа реакции $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$ на окиси алюминия. Здесь также установлено, что чем выше температура предварительного прогрева (активации) катализатора в вакууме, тем меньше проявляется эффект последующего облучения^{18, 23-25} (облучение осуществлялось в вакууме в течение 3 мин., при -78° , от источника Co^{60} мощностью $2 \cdot 10^{17} \text{ eV/g} \cdot \text{мин}$. Измерения каталитической активности проводились также при -78°). Катализатор же, предварительно прокаленный при 650° , после облучения даже понижает свою активность примерно вдвое. При этом чем ниже температура предварительной прокалки катализатора, тем быстрее происходит спад индуцированной облучением каталитической активности: у катализатора, прогретого при 400° — за 2—4 дня (при комнатной температуре), а у катализатора, прокаленного при 200° — за несколько часов, даже при -78° ²³ («отжиг»). В то же время окись алюминия, после облучения, дает интенсивный сигнал ЭПР (как после облучения при температуре жидкого азота в вакууме²⁶, так и после облучения γ -лучами Co^{60} с энергией 1,25 MeV при комнатной температуре²⁵).

Казанский²⁶ отметил симбатность уменьшения интенсивности одной из компонент сложного сигнала ЭПР, наблюдавшегося при -196° , и падения после отжига индуцированной каталитической активности у катализаторов, предварительно прогретых при $200-500^{\circ}$. На этом основании было высказано предположение, что «дополнительная активность облученного алюмогеля и лабильный сигнал ЭПР обусловлены одним и тем же центром»¹. Вполне вероятно, что облучение $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, предварительно прогретой при 650° , также приведет к появлению сигналов ЭПР. В то же время каталитическая активность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после такого прогрева, как уже отмечалось, падает. Есть, поэтому, основания полагать приведенное выше предположение ошибочным.

Тейлор¹⁸ считает, что не только на силикагеле, но и на всех неметаллических контактах повышение каталитической активности после облучения связано с удалением с поверхности сорбированных молекул «ядов»,

например, воды. Это, в частности, относится и к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Колбановский с сотрудниками²⁵ также указывает, что наиболее вероятной причиной активации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ является удаление с катализатора достаточных количеств воды.

Можно принять, что дегидратация поверхности алюмогеля приводит к образованию алоксановых «мостиков» ($-\text{Al} \begin{array}{c} \backslash \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \backslash \end{array} \text{Al}-$), которые могут, вероятно, быть активными центрами реакции $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$. Такое допущение позволяет объяснить наблюдаемые закономерности. Действительно, если предварительный прогрев $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходил при недостаточно высокой температуре, это приводило к образованию на поверхности контакта определенного количества алоксановых «мостиков» и, тем самым, к появлению определенной стабильной катализитической активности. Если затем облучить такой катализатор при низкой температуре (-78 , -196°), то произойдет образование новых алоксановых «мостиков», сопровождаемое выделением воды. Катализитическая активность при этом, очевидно, возрастет. Однако вода в этих условиях, надо полагать, останется в катализаторе. Алоксановые «мостики», вероятно, менее прочны, чем алюмосилоксановые. (Для ориентировочной оценки прочности связей укажем, что энергия разрыва связи $\text{Al}-\text{O}$ — при 298° равна 116 ккал/моль, а связь $\text{Si}-\text{O}$ — равна 193 ккал/моль²⁷; скорость регидратации прокаленного алюмогеля превышает скорость регидратации прокаленного алюмосиликата и, тем более, силикагеля²⁸). Можно, поэтому, предположить, что алоксановые «мостики» будут легче, чем алюмосилоксановые взаимодействовать с водой, оставшейся в катализаторе, особенно при повышении температуры (так называемый «низкотемпературный отжиг»). Если же прогрев осуществлять до практически полного удаления воды и максимального образования алоксановых «мостиков» на поверхности, то в этом случае последующее облучение может только разрушить их и, тем самым, понизить катализитическую активность. При такой трактовке становится понятным, почему эффект облучения тем больше, чем меньше температура предварительного прогрева катализатора. С другой стороны, можно понять, почему облучение прогретых при 650° образцов алюмогеля приводит к снижению катализитической активности. Становится также понятным и явление «отжига» индуцированной катализитической активности.

Из проведенного рассмотрения следует, что наблюдаемое в ряде случаев повышение катализитической активности в отношении реакции дейтерообмена в молекулярном водороде на силикагеле и алюмогеле после облучения не обусловливается дефектами, дающими сигнал ЭПР. Наблюдаемый же здесь в ряде случаев симбатный ход изменения интенсивности сигнала и катализитической активности не отражает их связи как причины и следствия, а говорит лишь о том, что оба эти параметра имеют общую причину (радиационную дегидратацию, в данном случае). Не исключено, однако, что некоторые парамагнитные центры, возникающие в ходе облучения, могут катализировать реакции изотопного обмена.

Параллелизма между интенсивностью сигнала и катализитической активностью в отношении реакции $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ не наблюдается и на сахарных углях²⁹. Максимальной активностью обладает уголь, прогретый при 905° , интенсивность сигнала ЭПР у которого минимальна. Максимальная же интенсивность (и минимальная ширина) сигнала ЭПР — у угля, прогретого при 607° . По мнению Туркевича и Лароша, причина высокой активности угля, прогретого при температуре выше 607° , заключается в том, что после такого прогрева в угле возникают антиферро-

магнитные участки, на которых легко хемосорбируется водород. На этих же участках происходит, по-видимому, и активация водорода при катализе реакции $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$.

Симбатность между интенсивностью индуцированного облучением сигнала ЭПР и активностью в отношении реакции $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ наблюдается на двух катализаторах: ZnO и TiO_2 (анатаз). Так, Тейлор и Кон³⁰ показали, что чистая окись цинка после облучения γ -лучами Co^{60} ($10^{18} - 10^{29}$ еВ/с, —78°) увеличивает свою активность в отношении этой реакции в 3—10 раз, причем время падения вдвое индуцированной активности превышает месяц. Теренин же с сотрудниками³¹ обнаружили появление двух сигналов ЭПР во время и после облучения окиси цинка УФ светом (и даже видимым светом) при 77°К, на воздухе: один сигнал характеризуется следующими параметрами — g -фактор 1,964, ширина линии $\Delta H = 4,5$ гс, а второй — g -фактором, равным 2,018 и $\Delta H = 3,0$ гс. Аналогичные сигналы обнаружаются во время, после облучения и в вакууме при той же температуре.

Шнайдер³² также обнаружил сигнал ЭПР с g -фактором 1,657 и $\Delta H = 4,6$ гс при облучении окиси цинка УФ светом в вакууме при комнатной температуре.

Теренин³¹ полагает, что синглет с g -фактором 1,914 обусловлен освобожденными от кислорода при фотодесорбции центрами — неспаренными электронами на донорных уровнях, а синглет с g -фактором 2,018 — хемосорбированными атомами кислорода. Интенсивность этих сигналов быстро падает после прекращения облучения.

Можно видеть, что мягкое, не приводящее к смещению атомов в решетке, облучение, с одной стороны, повышает каталитическую активность ZnO в реакции $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$, а с другой — индуцирует в катализаторе сигналы ЭПР.

В работе Мищенко, Борескова и других³⁸ установлена четкая симбатность между интенсивностью индуцированного γ -облучением Co^{60} (вакуум, —196°, интегральная доза $1,7 \cdot 10^7$ рентген) сигнала ЭПР двуокиси титана (анатаз) и ее каталитической активностью в реакции дейтерообмена в молекулярном водороде при —196°. Интересно отметить, что Тейлор и Кон³⁰ обнаружили повышение каталитической активности TiO_2 (рутин) в отношении той же реакции только после воздействия реакторного излучения. Они, однако, проводили катализ при —78°, т. е. при существенно более высокой температуре.

Проведенное рассмотрение позволяет высказать предположение, что в чистых ZnO и TiO_2 (анатаз) центры, ответственные за появление сигналов ЭПР, являются одновременно и центрами активации водорода в реакции $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$.

2. Реакции гидрирования — дегидрирования

В последние годы появился ряд работ, в которых сопоставляются парамагнитные свойства, влияние облучения и каталитическая активность платиновых, палладиевых катализаторов, нанесенных на различные носители, а также других катализаторов, в отношении реакций гидрирования — дегидрирования.

а. Реакции гидрирования

Николау с сотрудниками³⁴ изучал гидрирование паранитроанизола и кротоновой кислоты на катализаторе 5% Pt на диамагнитном угле. Он показал, что этот катализатор обнаруживает узкий сигнал ЭПР (синглет, $\Delta H = 2 - 5,4$ гс). Ранее Николау с сотрудниками³⁵ установил, что этот сигнал обусловлен вхождением электронов платины в так на-

зывающий «псевдосендвичевый» комплекс с углеродом. Как показано в рассматриваемой работе, не все электроны платины входят в такого рода комплексы, поскольку наблюдаемая интенсивность сигнала примерно на 4 порядка меньше расчетной.

Образцы катализатора прогревали на воздухе при температуре от 50 до 500°. Оказалось, что чем выше температура предварительного отжига, тем меньше интенсивность сигнала ЭПР и тем ниже катализическая активность. После прогрева при 500° обе величины падают до нуля. Налицо четкая симметричность между катализической активностью в отношении гидрирования указанных соединений и концентрацией неспаренных электронов, связанных в «псевдосендвичевые» комплексы.

Грэхэм³⁶ при гидрировании нитробензола и пара-нитротолуола на катализаторах Ni на цеолите, 1% Pt на активированном угле и 5% Pd на саже обнаружил повышение активности этих катализаторов после их облучения лучами Рентгена, β-лучами, дейtronами или нейтронами. Он отмечает, что чем ниже температура плавления металла-катализатора, тем легче он активируется при облучении, и тем быстрее спадает эта индуцированная катализическая активность. По мнению Грэхэма, генерирование активных центров заключается в создании дефектов на поверхности, а спад катализической активности обусловлен их уничтожением при поверхностной диффузии и отжиге. Вполне вероятно, что эти дефекты при соответствующих условиях могут проявляться в спектре ЭПР, хотя Грэхэм, к сожалению, не проводил таких измерений.

В то же время Миначев³⁷ не обнаружил повышения катализической активности катализатора 0,5% Pt на алюмосиликате в отношении реакции гидрирования циклогексана после облучения контакта γ-лучами Co⁶⁰ (энергия γ-квантов 0,6 MeV).

Параллелизм между появлением узкого сигнала ЭПР и катализической активностью в отношении реакции гидрирования наблюдается у двуокиси титана.

По данным Грея с сотрудниками³⁸, предельно чистый TiO₂ не является катализатором гидрирования бензола, а Честер³⁹ указывает, что в тщательно окисленной двуокиси титана не обнаруживается сигнал ЭПР. Частично восстановленный водородом TiO₂ — удовлетворительный катализатор синтеза Фишера—Тропша³⁸. Такой катализатор дает при температуре 4,2—2,16° К спектр ЭПР, состоящий из 2—4 линий ($\Delta H = 18\text{--}30 \text{ erg}$)³⁹. С повышением температуры сигнал переходит в ассиметричный синглет. (Отметим, что Николау тоже обнаружил узкий синглет у TiO₂ при комнатной температуре⁴⁰.) Природа этого сигнала неясна. По мнению Честера³⁹, сигнал может быть обусловлен ионами Ti³⁺ в междуузлиях или в узлах решетки Ti, возмущенных кислородными вакансиями вблизи них. Кроме того, он может быть связан с электронами, «самоуловленными» в междуузлиях. Не исключено также, что этот сигнал дают какие-то неидентифицированные центры, возникшие из-за внедрения водорода (но не H и OH). Во всяком случае, сигнал от катализатора, обогненного кислородом в результате прогрева в вакууме, совершенно иной.

Выше уже упоминалось, что катализическая активность чистой окиси цинка в отношении реакции $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$ после облучения повышается. В то же время, предварительно облученная окись цинка (источник Co⁶⁰, 6—10 тысяч рентген в минуту, в вакууме, при $15 \pm 5^\circ$) даже понижает свою катализическую активность в реакции гидрирования этилена при 0°, по сравнению с необлученной⁴¹. Это скорее всего связано с тем, что на центрах активации водорода, индуцированных облучением и проявляющихся в спектре ЭПР, не происходит активация этилена, необходимая для его гидрирования.

Известно также⁴², что облучение окиси цинка во время катализа (источник Co^{60} , $2,5 \cdot 10^{19}$ еВ/г·час) увеличивает ее катализическую активность в реакции синтеза метанола из водорода и окиси углерода: при самой низкой температуре катализа (201°) эффект был максимальным — катализическая активность возросла примерно в 4—5 раз.

Тейлор и Кон¹⁷ пытались проводить гидрирование этилена на облученном промышленном силикагеле. Было обнаружено появление весьма умеренной активности. Например, после облучения (1 г силикагеля, мощность дозы $2 \cdot 10^{17}$ еВ/г·мин) весь этилен прогидрировался за 4 дня при комнатной температуре (катализическая активность измерялась статическим методом в системе объемом 30 см³, молярное отношение водорода и этилена в смеси равнялось 2 : 1). Связывать эту индуцированную катализическую активность с наведенным облучением сигналом ЭПР, наблюдаемым при комнатной температуре, вряд ли имеет смысла. Известно⁴³, что этильные радикалы, адсорбированные на поверхности облученного силикагеля, гибнут уже при -70° .

Симбатность между интенсивностью узкого сигнала ЭПР и катализической активностью наблюдается не всегда. Определяющую роль играет химическая природа парамагнитного центра. Только тогда, когда парамагнитные центры химически способны катализировать гидрирование (дегидрирование) определенного вещества, будет наблюдаться симбатность между интенсивностью их сигналов ЭПР и катализической активностью. Помимо рассмотренных выше случаев отсутствия такой симбатности, не наблюдается также никакого параллелизма между интенсивностью узкого и широкого сигналов алюмохромовых катализаторов и их активностью в отношении гидрирования этилена. Максимальная активность к этой реакции у окиси хрома, прогретой при 700° и обладающей антиферромагнитными свойствами⁴⁴. Интенсивность же сигнала ЭПР такого катализатора мала, а ширина его равна примерно 500 Гц.

6. Реакции дегидрирования

При дегидрировании циклогексана на силикагеле, окиси алюминия, алюмосиликатном катализаторе, ZrO_2 , MgO , ZnO , NiO , облученных электронами (энергия 0,8 MeV) или γ -излучением Co^{60} (мощность дозы 400 рентген в секунду) установлена симбатность между появлением сигнала ЭПР и индуцированной катализической активностью⁴⁵. Облучению подвергались ампулы, содержащие катализатор и циклогексан (ампулы предварительно эвакуировались и прогревались при 400°). После такой обработки в SiO_2 , Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ был обнаружен сигнал радикала C_6H_4 ; в ZrO_2 , MgO — неидентифицированные слабые сигналы, а в ZnO , NiO сигнал ЭПР не был обнаружен. Отсюда делается вывод, что SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ обладают максимальной катализической активностью; ZrO_2 — меньшей, а у ZnO и NiO наведенная катализическая активность практически отсутствует. В то же время, как указывают авторы статьи, NiO и ZnO обладают высокой «термической» катализической активностью (при 300°) в отношении дегидрирования циклогексана, а остальные из рассмотренных окислов вообще не катализируют эту реакцию при той же температуре.

Николау⁴⁶ показал, что платина, нанесенная на носитель, содержащий диамагнитный уголь (предварительно носитель погружали в раствор сахара, а затем нагревали 1 час при 800°), интенсивно катализирует реакцию дегидроциклизации 1,1,3- trimетилцикlopентана, а катализическая активность $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pt/SiO_2 — в 3,5—9 раз меньше. Катализическая активность контакта $\text{Pt}/\text{C}+\text{Al}_2\text{O}_3$ выше, чем $\text{Pt}/\text{C}+\text{SiO}_2$.

Существенно, что только контакты, содержащие уголь, дают сигналы ЭПР (концентрация парамагнитных центров $9 \cdot 10^{16}$ спин/г; $\Delta H = 10$ гс; $2,3 \cdot 10^{16}$ спин/г, $\Delta H = 12$ гс, соответственно). Можно видеть, что и в этом случае наблюдается симбатность между интенсивностью узкого сигнала ЭПР и катализической активностью в отношении реакции дегидрирования.

Суммируя результаты рассмотрения реакций гидрирования — дегидрирования можно отметить, что здесь в большинстве случаев наблюдается параллелизм между интенсивностью узких сигналов ЭПР и катализической активностью. Подчеркнем, однако, еще раз, что определяющую роль играет химическая природа центра, ответственного за появление сигнала. Так, центры, ответственные за катализ дегидрирования циклогексана на SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, очевидно, не идентичны центрам, которые ответственны за катализ $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$. Действительно, реакция $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$, как было показано, протекает на предварительно прогретых силикагеле, алюмогеле, не дающих сигнала ЭПР, а дегидрирование циклогексана не идет на таких контактах даже при высокой температуре. Водород и циклогексан активируются, по-видимому, на различных центрах этих катализаторов.

Облученная окись цинка неактивна, как уже отмечалось, в отношении дегидрирования циклогексана, но хорошо катализирует дейтерообмен в молекулярном водороде (см. выше). И здесь, вероятно, центры активации водорода, возникающие во время облучения, не способны активировать циклогексан (ссылка на то, что здесь дело заключается в быстром спаде интенсивности сигналов ЭПР окиси цинка⁴⁵, по-видимому, несостоятельна, так как облучению в данном случае подвергается вся система катализатор — углеводород).

3. Радикальная полимеризация этилена

Катализ полимеризации этилена идет, как известно⁴⁷, на ряде катализаторов, содержащих ионы переходных металлов. Некоторые из этих контактов в последнее время изучены методом ЭПР. Наиболее подробно исследованы в этом отношении окиснохромовые катализаторы. Эти катализаторы обычно готовят пропиткой носителей (окись алюминия, алюмосиликат), раствором хромовой кислоты с последующей активацией.

Для активации катализатор в одних работах сначала прокаливали в течение 4 час. при 350° , а затем восстанавливали водородом при той же температуре^{48, 49}; в других исследованиях катализатор для активации прогревали на воздухе: при 500° 4 час.⁵⁰, при 350° ⁵¹; или в вакууме: при 350° 4 час.⁵¹; при 400° 3 час.⁵²; в отдельных работах катализатор обрабатывали органическими растворителями^{53, 54}. О'Рейли и Мак Ивер⁵⁵ готовили алюмохромовый катализатор пропиткой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ нитратом хрома с последующей прокалкой и восстановлением при 500° . Некоторые восстановленные образцы активировали путем прогрева при 500° . Аналогичный катализатор может быть получен также и при соосаждении нитратов хрома и алюминия с последующей прокалкой при $500 - 1400^\circ$. В этой работе⁵⁶ некоторые образцы восстанавливали водородом при 500° .

Содержание хрома в контактах варьировалось от 0,5 до ~ 67 вес. %, в пересчете на Cr_2O_3 . Однако в большинстве работ суммарное содержание хрома составляло 2,5—3 вес. %. В этом случае у катализаторов, приготовленных методом пропитки, после активации путем прогрева на воздухе или в вакууме, в спектре ЭПР, снимаемом при комнатной температуре, одновременно обнаруживаются сигналы двух типов: широкая линия ($\Delta H = 500 - 1300$ гс, g -фактор $1,97 \div 1,98$) и узкая линия — ($\Delta H =$

$\gamma = 16,7 - 50 \text{ гс}$, g -фактор $1,97 \pm 1,99$ ^{2, 48, 49, 51-53, 55}. В восстановленном алюмохромовом катализаторе, приготовленном методом пропитки (концентрация хрома, в пересчете на Cr_2O_3 , в этой работе варьировалась от 0,078 до 10,1 вес. %) О'Рейли и Мак-Ивер⁵⁵ обнаружили еще асимметричный сигнал, параметры которого они не приводят (указывается только, что при работе на частоте 9,5 кГц этот сигнал имеет максимум вблизи 1500 гс). Интенсивность этого сигнала максимальна при низких концентрациях хрома, он мало меняется при окислении. Кроме того, количество хрома, ответственное за этот сигнал, не зависит от температуры в интервале от -195 до $+162^\circ$.

В спектре ЭПР соосажденного алюмохромового катализатора⁵⁶, при концентрациях Cr_2O_3 8,05—66,4 вес. %, наряду с широкой линией поглощения, обнаруживается еще один сигнал, имеющий параметры: $\Delta H = 200 - 750 \text{ гс}$, g -фактор $1,975 \pm 0,01$. После прокалки при $500 - 900^\circ$ образцов с низкой концентрацией Cr_2O_3 (8,05 вес. %) обнаруживается только наиболее широкая линия, а у образцов с высокой концентрацией Cr_2O_3 (66,4 вес. %) — только относительно более узкая линия поглощения ($\Delta H = 200 - 750 \text{ гс}$). После же прокалки при 1400° , при всех концентрациях Cr_2O_3 обнаруживается только этот последний сигнал.

Рассмотрим теперь, как различные авторы объясняют генезис наблюдавшихся сигналов ЭПР. Широкий сигнал пропитанных контактов, как полагают^{1, 48, 49, 51, 53}, обусловлен микрокристаллитами Cr_2O_3 . О'Рейли и Мак-Ивер⁵⁵ считают, что состояние $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$, ответственное за широкий сигнал, ближе соответствует гелю Cr_2O_3 , который парамагнитен при комнатной температуре (как известно⁵⁷, $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ антиферромагнитна и имеет точку Кюри $+30^\circ$). У соосажденного катализатора широкий сигнал также, по мнению Мак-Ивера с сотрудниками⁵⁶, обусловлен рентгеноаморфными микрокристаллитами Cr_2O_3 . Менее широкий сигнал ($\Delta H = 200 - 750 \text{ гс}$), наблюдаемый только у соосажденного контакта, дает твердый раствор⁵⁶ Cr_2O_3 в Al_2O_3 .

Наконец, асимметричный сигнал, по мнению Мак-Ивера с сотрудниками^{55, 56}, на обоих типах контактов обусловлен слабо взаимодействующими между собой ионами Cr^{3+} , расположенными в узлах решетки носителя как на поверхности Al_2O_3 , так и вблизи нее.

Однако наибольший интерес, с точки зрения каталитических свойств нанесенных окиснохромовых контактов, представляет, как будет показано далее, узкий сигнал ЭПР. Поэтому на его природе мы остановимся более подробно.

На алюмогеле узкая линия симметрична, а на $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ асимметрична⁵¹. О'Рейли², а также Коссе и Ван-Рейн⁵³ считают, что узкая линия обусловлена ионами Cr^{5+} . О'Рейли считает, что эта линия не может быть обусловлена разбавленными ионами Cr^{3+} или Cr^{4+} , так как в этих случаях должна была бы наблюдаться тонкая структура спектров, что не имеет места. Коссе и Ван-Рейн⁵³, наблюдавшие при осторожном восстановлении (кипячение в органических растворителях) CrO_3 , нанесенной на окись алюминия, только узкий сигнал, установили, что эти образцы имеют магнитный момент, очень близкий значению, соответствующему одному спину неспаренного электрона. Поэтому эти авторы заключают, что узкий сигнал обусловлен ионами пятвалентного хрома. Казанский с сотрудниками⁵¹ в своих последних работах также пришли к выводу о том, что этот сигнал обусловлен ионами Cr^{5+} . Обоснованно считая доказательство О'Рейли недостаточным, они приводят дополнительные данные в пользу этого заключения. Постоянство величины g -фактора при разных частотах (3,2 см и 21,8 см) может наблюдаться только в том случае, если узкий сигнал обусловлен ионами Cr^{5+} . Если

бы сигнал был обусловлен ионами Cr^{4+} или Cr^{3+} , то при переходе от больших магнитных полей к малым величина g -фактора должна была бы расти. Обнаружение СТС узкого сигнала на алюмосиликатном катализаторе⁵⁸ — также веский аргумент в пользу того, что узкая линия обусловлена ионами Cr^{5+} . Действительно, СТС говорит об отсутствии сильного обменного взаимодействия. Следовательно, тонкая структура, если бы она была (в том случае, если бы сигнал был обусловлен ионами Cr^{3+} или Cr^{4+}), должна была бы четко проявиться.

Дополнительным доказательством такого заключения о генезисе узкой линии в спектре ЭПР окиснохромового катализатора полимеризации этилена может служить установленный рядом авторов факт отсутствия узкого сигнала у катализатора после интенсивного восстановления водородом^{50, 51, 55} и появления этого сигнала после окисления ранее полностью восстановленных контактов^{51, 55}. Известно, кроме того, что без носителя узкого сигнала от активированной Cr_2O_3 никогда не наблюдалось. Происходит, следовательно, стабилизация ионов Cr^{5+} на поверхности носителя^{51, 52}.

В пользу того, что ионы Cr^{5+} располагаются на поверхности носителя свидетельствует обнаруженный Казанским с сотрудниками⁵¹ кислородный эффект (в случае узкого сигнала ЭПР). Кроме того, Николау и Том⁵⁹ установили, что при неизменной величине поверхности носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) интенсивность узкого сигнала остается постоянной при варьировании концентрации хрома от 1 до 20 вес. %. По их мнению, это говорит о том, что парамагнитные центры, ответственные за сигнал, находятся в основном на поверхности контакта. Что касается того, в каком состоянии находятся ионы Cr^{5+} на поверхности алюмохромового катализатора, то по этому поводу в литературе нет единого мнения. О'Рейли⁶⁰, на основании постоянства ширины узкой линии при варьировании концентрации хрома в алюмохромовом катализаторе, полагает, что ионы Cr^{5+} образуют фазу. Казанский с сотрудниками⁵¹ соглашаются с этим заключением, приводя в его подтверждение тот факт, что рассчитанная ими для случая алюмохромового катализатора константа Вейсса равна +25, т. е. больше нуля. Это значит, что между ионами Cr^{5+} имеется обменное взаимодействие, а следовательно, они образуют фазу⁵¹.

Мак-Ивер⁵⁵ отмечает, что ионы Cr^{5+} представляют собой ионы Cr^{6+} , на которых «уволен» электрон. В случае соосажденных алюмохромовых контактов⁵⁶ он приводит некоторые доказательства того, что ионы Cr^{6+} находятся в маленьких кристаллах Cr_2O_3 на поверхности носителя. Максимальная интенсивность узкого сигнала наблюдается при содержании хрома, равной 4,55 вес. %, т. е. как раз при максимальной поверхности Cr_2O_3 . Интенсивность сигнала падает при концентрации хрома, превышающей 7,6 вес. % Cr_2O_3 , т. е. именно в той области, в которой происходит заметное укрупнение зерен Cr_2O_3 . Мак-Ивер с сотрудниками установили далее, что асимметричный сигнал, приписываемый изолированным ионам Cr^{3+} , не меняется в условиях, в которых происходит восстановление ионов Cr^{5+} . Оба факта, по их мнению, говорят о том, что ионы Cr^{5+} располагаются на поверхности катализатора не изолированно, а в небольших кристаллитах Cr_2O_3 . Мы уже отмечали, однако, что узкий сигнал от активированной Cr_2O_3 без носителя никем не наблюдался. По нашему мнению, этот факт можно согласовать с предположением Мак-Ивера о том, что ионы Cr^{5+} располагаются на поверхности Cr_2O_3 только в том случае, если предположить, что ионы Cr^{5+} размещаются на границе раздела микрокристаллитов Cr_2O_3 и носителя.

На основании сопоставления результатов статистических расчетов с экспериментальными данными, в частности с данными по ЭПР алюмо-

хромовых катализаторов, установлено⁵⁶ хорошее совпадение эксперимента с расчетом для модели с беспорядочным распределением изолированных ионов Cr^{5+} на поверхности.

Таким образом, результаты работ Мак-Ивера, в противоположность предположениям О'Рейли и Казанского, говорят о том, что ионы Cr^{5+} на поверхности окиси алюминия не образуют фазы.

На поверхности алюмосиликатного носителя ионы Cr^{5+} , как уже отмечалось⁵⁸, дают СТС и, следовательно, не образуют фазы. Сигнал же в этом случае анизотропен. Для объяснения этих фактов в работе⁵⁸ постулируют, что происходит внедрение ионов Cr^{5+} в алюмосиликатную подложку, т. е. замещение части ионов Si^{4+} ионами Cr^{5+} в тетраэдрах поверхностного слоя алюмосиликата. Ионы пятивалентного хрома образуют поверхностное соединение с алюмосиликатной подложкой⁵⁴. Количество ионов Cr^{5+} , образующихся в алюмосиликатном катализаторе после его активации, невелико⁵²: оно составляет 3—4%; 85—88% хрома остается в виде ионов Cr^{6+} .

Можно видеть, таким образом, что на алюмосиликатном носителе ионы пятивалентного хрома находятся в виде твердого разбавленного раствора на поверхности, а на окиси алюминия, по мнению одних авторов, образуют фазу, по мнению же других — фазы не образуют. Доводы в пользу отсутствия фазы Cr^{5+} на поверхности алюмохромового катализатора представляются более убедительными.

Действительно, ионы Cr^{5+} могут быть расположены на поверхности достаточно близко, чтобы между ними происходило наблюдавшееся обменное взаимодействие⁵¹, но в то же время на таком расстоянии друг от друга, что образование фазы еще не имеет места. Ионы Cr^{5+} могут, например, образовывать достаточно «концентрированный» двухмерный поверхностный раствор. Очевидно, кроме того, что если появление СТС однозначно свидетельствует о том, что ионы Cr^{5+} находятся в виде твердого разбавленного раствора, то отсутствие СТС нельзя считать доказательством того, что эти ионы образуют фазу.

Рассмотрим связь между сигналами ЭПР нанесенных окиснохромовых катализаторов и их каталитической активностью в отношении реакции полимеризации этилена⁵³.

Коссе и Ван-Рейн⁵³ впервые высказали предположение о том, что ионы Cr^{4+} или Cr^{5+} , дающие узкий сигнал ЭПР, являются активными центрами катализатора. В последнее время получены экспериментальные данные о наличии корреляции между интенсивностью узкого сигнала ЭПР исходных хромалюмосиликатных катализаторов и их катализической активностью в отношении полимеризации этилена. Казанский с сотрудниками⁵² показал, что максимальной катализической активностью обладают катализаторы, содержащие 2,5—4 вес.% хрома. Именно они дают наиболее интенсивный узкий сигнал ЭПР (речь идет об исходных контактах). Симбатность изменения катализической активности и интенсивности узкого сигнала ЭПР установили также Антуфьев с сотрудниками⁶¹. Ионы Cr^{5+} является, по мнению этих авторов, активным компонентом хромовых катализаторов полимеризации этилена. Этот вывод подтверждается данными по хемосорбции компонентов реакции на катализаторе. Именно ионы Cr^{5+} , как показано в недавней работе Казанского с сотрудниками⁵⁸, являются центрами хемосорбции этилена, с одной стороны, и паров воды — яда, ингибирующего полимеризацию, — с другой.

Существенно отметить, что в рассмотренных работах проводилось сопоставление с катализической активностью интенсивности узкого сигнала исходных активированных катализаторов. В то же время, из данных

работы⁵² видно, что интенсивность узкого сигнала за три часа после начала реакции уменьшается примерно вдвое, достигая стационарного, для данных условий опыта, значения.

Установлено, что ионы шестивалентного хрома не участвуют в катализе полимеризации этилена: исчезновение ионов Cr^{6+} в катализаторе практически не меняет его активности^{52, 61}. Не являются активным компонентом и промежуточные окислы хрома: их присутствие в катализаторе также не сказывается на каталитической активности контакта⁵². Катализатор без носителя, содержащий после активации только Cr_2O_3 , — неактивен в отношении полимеризации этилена^{52, 61}. Трехокись хрома, следовательно, также инертна в этой реакции. В соответствии с этим, катализаторы, в которых после восстановления водородом исчезает узкий сигнал ЭПР, каталитически инертны⁵⁰.

В последнее время метод ЭПР был применен и для изучения нанесенных молибденовых катализаторов полимеризации этилена⁶². Было высказано предположение, что каталитически активным компонентом здесь являются ионы пятивалентного молибдена, образующиеся при восстановлении контактов. Следует отметить, что и здесь, как и при изучении хромовых катализаторов, измерения ЭПР проводились до катализа. В ходе же катализа происходит дальнейшее восстановление контакта. Однако, по данным авторов, это довосстановление невелико.

Образование ионов Mo^{5+} авторы связывают с взаимодействием окислов молибдена с носителем, в ходе которого эти ионы стабилизируются. Отмечается, что природа носителя заметно влияет на форму линии поглощения: так, на алюмогеле сигнал (концентрация молибдена 8 вес. %) симметричной формы (g -фактор = 1,933, $\Delta H = 80 \text{ Гц}$), а на алюмосиликатном носителе — асимметричной ($\Delta H = 60 \text{ Гц}$, $g_{\parallel} = 1,879$, $g_{\perp} = 1,933$). Асимметричные сигналы обнаружаются также и в катализаторах на основе ZrO_2 и $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$.

В случае алюмомолибденовых и молибденоалюмосиликатных катализаторов наблюдается четкая симбатность между каталитической активностью этих контактов и интенсивностью исходного сигнала ЭПР. Обе величины достигают максимума при 20% MoO_3 в контактах.

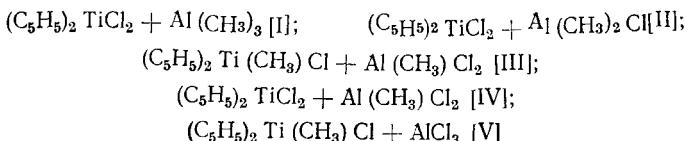
Симбатность между интенсивностью узкого сигнала ЭПР и каталитической активностью наблюдалась не только в случае хромовых и молибденовых контактов, но и при полимеризации этилена на катализаторе Циглера⁶³ $[\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}]$.

За ходом взаимодействия TiCl_4 с $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ следили непрерывно: реакционная смесь — $\text{TiCl}_4 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ в гептане, при комнатной температуре — циркулировала через резонатор. При этом через некоторое время обнаруживался узкий сигнал (синглет) ЭПР. Установлено, что в этой системе идет восстановление TiCl_4 до TiCl_3 ; при этом TiCl_3 частично выпадает в осадок. Этот осадок не дает (при комнатной температуре) сигнала ЭПР. Авторы пытаются объяснить это возможной димеризацией TiCl_3 в твердой фазе, однако не исключают и того, что отсутствие резонансного поглощения осадком при комнатной температуре может быть связано и со слишком быстрой спин-решеточной релаксацией ионов Ti^{3+} . В этой связи интересно отметить следующее: в недавно опубликованной работе⁶⁴, посвященной изучению аналогичной системы, было показано, что осадок, выпавший через 0,5 часа после слияния компонентов TiCl_4 и $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, не содержит алюминия, имеет состав $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{Cl}_3$ и не дает сигнала ЭПР при комнатной температуре. В то же время осадок, отобранный через 4 часа после слияния компонентов, описывается суммарной формулой $\text{Ti}_3\text{Cl}_6\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)$, содержит Ti^{3+} и дает сигнал ЭПР при комнатной температуре.

Отмечается, что «кривые зависимости скорости полимеризации этилена от времени и изменения во времени концентрации неспаренных электронов имеют идентичную форму». Добавление 10% воды или кислорода (по отношению к алюминию) увеличивает интенсивность сигнала примерно вдвое. Такие же количества воды и кислорода, по патентным данным⁶⁵, на которые ссылаются авторы, обеспечивают максимальное повышение выхода полимера.

Природа сигнала рассмотрена авторами в последующих работах. При исследовании системы $TiCl_4 + Al(C_2H_5)Cl_2$ в гептане⁶⁶ [$TiCl_4 = 0,108 \text{ M/l}$, $[Al(C_2H_5)Cl_2] = 0,055 \text{ M/l}$] было обнаружено, что и здесь через некоторое время после слияния компонентов (при комнатной температуре) появляется сигнал (синглет) ЭПР. Интенсивность этого сигнала составляет примерно 2% от концентрации алкиалюминийхлорида. Этот сигнал состоит из двух накладывающихся синглетов: симметричного, с $\Delta H = 22 \text{ Гц}$, g -фактором 1,925 и более слабого асимметричного с ΔH примерно 10 Гц, g -фактором 1,933. Интенсивность сигнала после слияния компонентов вначале растет очень сильно, а затем, после выпадения осадка $TiCl_3$, который в этом случае дает сигнал ЭПР,— очень слабо. Рассмотрев возможные механизмы, авторы приходят к выводу, что наблюдаемые сигналы ЭПР обусловлены ионами Ti^{3+} , которые образуются благодаря комплексообразованию $TiCl_4$ с алкилгалогенидами и восстановления $TiCl_4$ в этом комплексе до Ti^{3+} . Чем больше сила алкилгалогенида алюминия как льюисовской кислоты [кислотность растет в ряду $Al(C_2H_5)_2Cl$, $Al(C_2H_5)Cl_2$, $AlCl_3$], тем больше концентрация этого растворимого комплекса и тем больше интенсивность сигнала ЭПР.

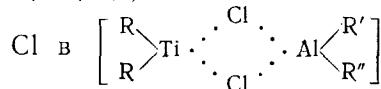
Симметричный сигнал авторы приписывают комплексу $(TiCl_3)_2 \cdot [Al(C_2H_5)Cl_2]$, а асимметричный — комплексу $TiCl_3 \cdot [Al(C_2H_5)Cl_2]$, получающемуся при разложении первого комплекса, особенно в том случае, если Al/Ti меньше единицы. При изучении же близких систем⁶⁷:



было показано, что аналитически определяемая концентрация ионов Ti^{3+} равняется концентрации неспаренных электронов, по данным измерения интенсивности сигнала, и, тем самым, получено экспериментальное доказательство того, что сигнал ЭПР в этих системах обусловлен ионами Ti^{3+} . При высокой концентрации комплекса (не менее 100 мМ/л) в спектре наблюдается синглет, а при низкой (меньше 10 мМ/л) — обнаруживается СТС (ранее СТС в аналогичных системах при низких концентрациях комплекса наблюдали Шилов с сотрудниками⁶⁸, а также Маки и Рэндел⁶⁹). Переход СТС в синглет при повышенной концентрации комплекса сопровождается обратимым уменьшением ширины линии.

При работе с разбавленными растворами комплекса ($\leq 10 \text{ мМ/л}$) наблюдается интересное явление. По мере постепенной замены у алюминия атомов Cl на группу CH_3 форма спектра меняется от имеющей четкую СТС через размытую СТС к широкому синглету (наблюдаемая СТС, состоящая из шести компонент, свидетельствует о большой электронной плотности у ядра алюминия, у которого, как известно, спин равен $5/2$). Можно считать, поэтому, что локализация неспаренных электронов на алюминии понижается по мере понижения кислотности комплекса, т. е. алкильные группы увеличивают делокализацию неспаренных электронов в комплексе.

Из практического постоянства g -фактора в различных исследованных комплексах авторы делают вывод, что электрон в комплексе мало локализован на R , R' , R'' , а его плотность максимальна на Ti , Al ,



Детальному выяснению природы активного компонента катализатора Циглера посвящена работа Вароди, Цветковой и Чиркова⁶⁴. Ими установлено, что растворимость в углеводородах упоминавшихся выше осадков, выпадающих в системе $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_2Cl$ мала, но увеличивается, примерно, в 1000 раз в присутствии $TiCl_4$. При растворении происходит образование комплексного соединения типа $(C_2H_5)TiCl_3 \cdots \vdash Al(C_2H_5)Cl$. Это комплексное соединение находится в фильтрате после отделения осадка.

Суспензия осадка в гептане катализитически неактивна. Катализическая инертность системы сохраняется также и после добавления $TiCl_4$. Мало активна и система осадок + $Al(C_2H_5)_2Cl$. Катализическая активность резко (примерно в 3 раза) возрастает только после смешения осадка с фильтратом, содержащим, как уже упоминалось, растворимое комплексное соединение. В то же время катализическая активность самого фильтрата также невелика.

Катализической активностью, следовательно, обладает вся система осадок — растворимый комплекс, причем присутствие в системе $TiCl_4$ играет особо важную роль, способствуя максимальному образованию растворимого комплексного соединения, являющегося активным кокатализатором.

Как можно видеть, на всех трех типах катализаторов полимеризации этилена, изученных методом ЭПР, удалось установить, что катализически активный компонент контактов включает ионы M^{n-1} , где n — высшая валентность переходного металла. Вполне вероятно, что эта закономерность окажется общей, хотя объяснить ее мы сейчас не можем.

III. РЕАКЦИИ С ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНОВ

Типичные реакции этой группы — разложение перекиси водорода, окиси азота, а также окисление молекулярным кислородом. Катализаторы реакций рассматриваемого типа, как известно⁷⁰, обладают высокой электропроводностью, которая необходима для того, чтобы обеспечить возможность переноса электрона между реагирующими на поверхности катализатора молекулами (от окисляющейся молекулы к кислороду или от одной молекулы H_2O_2 (N_2O) к другой) через катализатор. Парамагнетизм же (или ферромагнетизм) не является обязательным свойством катализаторов этой группы реакций. Действительно, в последние годы показано, что существует целый класс катализаторов окислительных реакций — полупроводники, не содержащие переходных элементов, — которые не обладают парамагнетизмом⁷¹. Известен, кроме того, ряд окислительных процессов на окислах переходных металлов (в частности, на пятиокиси ванадия), которые протекают без восстановления V_2O_5 , и в которых, очевидно, парамагнитные ионы (например, ионы V^{4+}) не играют существенной роли⁷². Однако большинство реакций окисления, во всяком случае ароматических веществ и олефинов, протекает в стационарном состоянии на частично восстановленных окислах, которые имеют неспаренные электроны и, следовательно, проявляются в спектре ЭПР. Изучение этих спектров может дать некоторые сведения

о структуре и свойствах таких катализаторов. Так, например, в работе Николау и Тома⁴⁰ проведено сравнительное изучение спектров ЭПР порошков окислов марганца (MnO_2 , Mn_2O_3) и тех же окислов, нанесенных на γ -окись алюминия. Электроны проводимости могут приводить к расширению линий парамагнитного резонансного поглощения у порошков окислов, находящихся не в высшей валентности. Действительно, ширина спектра поглощения порошка MnO_2 составляет 1600 $g\cdot s$ (сигнал обнаруживает СТС, содержащую 4 компонента); у порошка Mn_2O_3 ΔH также равняется 1600 $g\cdot s$. Нанесение этих окислов на γ - Al_2O_3 приводит к резкому сужению сигналов ЭПР (MnO_2/γ - Al_2O_3 ; $\Delta H=8$ $g\cdot s$, Mn_2O_3/γ - Al_2O_3 , $\Delta H=5$ $g\cdot s$), исчезновению СТС (в случае MnO_2) и уменьшению интенсивности сигналов (в случае MnO_2 — с 10^{17} до 10^{16} и у Mn_2O_3 — с 10^{17} до 10^{13} неспаренных электронов на грамм). Такое резкое изменение параметров сигналов связано, по мнению авторов, с диспергированием парамагнитных окислов в виде агрегатов (агломератов) по поверхности γ - Al_2O_3 . При этом сужение линий объясняется магнитным разбавлением MnO_2 диамагнитным γ - Al_2O_3 , а особенно резкое падение интенсивности сигнала в случае Mn_2O_3 , — в первую очередь, образованием ковалентной связи между ионами Al^{3+} и Mn^{3+} .

Общая черта наблюденных Николау и Томом сигналов — асимметричность. Эта асимметричность, по их мнению, обусловлена анизотропией кристалла, а также влиянием активного кислорода. К сожалению, авторами не проведено сравнительное изучение катализитических свойств различных марганцевых катализаторов.

1. Реакции разложения перекиси водорода и закиси азота

Многие органические полимерные материалы обладают малой энергией активации электропроводности, т. е. являются полупроводниками с узкой запрещенной зоной. Они представляют собой, следовательно, модель полупроводникового окисла. Полупроводники же, как известно, хорошо катализируют реакцию разложения перекиси водорода. Не удивительно поэтому, что органические полупроводники, например полиаценилон (ПАХ), полиакрилнитрил (ПАН), полифталоцианин меди (ПФМ), полиаминохиноны — оказались активными катализаторами реакции разложения перекиси водорода^{73, 74}.

Разложение закиси азота также идет на органических полупроводниках⁷⁴, причем максимальной активностью обладает ПАН, пиролизованный при 350° в атмосфере аргона. ПАН, пиролизованный на воздухе, весьма мало активен в отношении этого процесса. Кислород, таким образом, оказывает здесь существенное влияние на катализитические свойства этого полупроводника. В таком случае можно считать вероятным, что по мере протекания реакции активность должна падать из-за хемосорбции кислорода, являющегося одним из продуктов разложения N_2O . Интересно, что при разложении H_2O_2 нет указаний на разницу в активности ПАН, пиролизованного на воздухе и в атмосфере аргона. Вероятно H_2O_2 сорбируется на поверхности не менееочно, чем кислород, и последний не может вытеснить H_2O_2 с поверхности катализатора.

Интенсивно идет разложение N_2O и на полизопренхлориле (ПИХА) и полибензимидазоле (ПБИА). Все три полимера — ПАН, ПИХА и ПБИА — полупроводники с длинной системой сопряженных двойных связей и атомами азота, имеющими свободную пару электронов. Фталоцианины (свободный и ПФМ), а также полиаценилон — практически не катализируют разложение N_2O . По-видимому, это свя-

зано — у фталоцианинов — с отсутствием длинной системы сопряженных двойных связей, а у полиаценинона — с отсутствием атомов \ddot{N} , являющихся, по-видимому, центрами хемосорбции молекулы закиси азота.

2. Реакции окисления органических веществ

Как уже отмечалось, окисление углеводородов на окислах переходных металлов высшей валентности сопровождается частичным восстановлением последних. Активность катализатора при этом растет, а концентрация парамагнитных центров также увеличивается. Действительно, примеры такого параллелизма известны: например⁷⁵, максимальной каталитической активностью в отношении окисления бензола (проточнно-циркуляционный метод) обладает ванадий-молибденовый катализатор, содержащий 30% молибдена, и именно у такого катализатора — максимальная интенсивность и ширина сигнала (синглета) ЭПР, наблюдаемого при комнатной температуре ($\Delta H = 190 \text{ гс}$). При содержании молибдена менее 30% MoO_3 образует с V_2O_5 твердый раствор. Для сохранения электронейтральности системы или ионы Mo^{6+} должны перейти в ионы Mo^{5+} , или часть ионов V^{5+} в V^{4+} . При содержании Mo менее 5% в спектре ЭПР контакта обнаруживается анизотропная СТС (2 группы линий по восемь компонент в каждой, $g_{\perp} = 1,99$; $g_{\parallel} = 1,90$; $\Delta H_{\perp} = 50 \text{ гс}$; $\Delta H_{\parallel} = 145 \text{ гс}$), характерная⁷⁶ для иона V^{4+} . Отсюда авторы делают вывод, что осуществляется второй механизм, т. е. в катализаторе, в результате добавления ионов Mo^{6+} , появляются ионы V^{4+} в количестве, примерно равном, при концентрации $\text{MoO}_3 \leqslant 30\%$ числу добавленных ионов Mo^{6+} . При более же высоком содержании MoO_3 последний образует с V_2O_5 химическое соединение, в котором лишь каждый пятый ион ванадия переходит в V^{4+} . Ионы V^{4+} , считают авторы, служат примесными уровнями, влияющими на электронные свойства полупроводника (V_2O_5) и, тем самым, на его каталитическую активность. Полученные результаты служат, по мнению Иоффе и Воеводского с сотрудниками⁷⁵, экспериментальным доказательством «общего положения о влиянии дефектов решетки на каталитические свойства полупроводниковых катализаторов».

Добавление ионов высшей валентности, например ионов Mo^{6+} в V_2O_5 , не нужно, считает Иоффе, при окислении на V_2O_5 нафталина, *o*-ксилола потому, что в этих случаях, благодаря интенсивному восстановлению катализатора, происходит самопроизвольное генерирование дефектов (в виде ионов V^{4+}), ответственных за повышение каталитической активности окиснованадиевого катализатора⁷⁷.

Ионы V^{4+} служат, по-видимому, центрами активации молекул окисляющегося углеводорода (в частности бензола⁷⁸). Для осуществления этой активации, т. е. для смещения электронной плотности от углеводорода к катализатору, необходимо еще обеспечить достаточно глубокое залегание уровня Ферми катализатора⁷⁸. Эти условия выполняются, как показано в работе⁷⁸, при окислении бензола на ванадиймолибденовом катализаторе, представляющем собой твердый раствор MoO_3 в V_2O_5 .

В принципе, вероятно, можно, вводя примесные шестивалентные ионы (например Mo^{6+}), создать такую концентрацию ионов V^{4+} в решетке V_2O_5 , что скорость перехода электронов от углеводорода (бензола, нафталина) к катализатору станет равной скорости перехода электронов от катализатора к кислороду. В таком случае катализатор будет работать (при окислении данного углеводорода), стационарно, не меняя своего химического и фазового состава. Но то количество (~30 мол. %)

ионов Mo^{6+} (и, следовательно, эквивалентное количество ионов V^{4+}), которое можно ввести в V_2O_5 , сохранив ее кристаллическую структуру, недостаточно для такого уравнивания скоростей донорной и акцепторной стадий при окислении ароматических углеводородов: об этом свидетельствует частичное восстановление ванадиймолибденового катализатора при окислении бензола⁷⁹, нафталина и ксиола⁷⁷. Именно поэтому каталитическое окисление бензола, ксиола, нафталина и, очевидно, других ароматических углеводородов, протекает в стационарном состоянии, на низших окислах. Они, следовательно, являются активным компонентом окиснованадиевых катализаторов при окислении ароматики. Об этом свидетельствуют также данные по изучению окисления нафталина на натрий-ванадиевой бронзе. Эта бронза имеет кристаллическую структуру, близкую к структуре пятиокиси ванадия, обладает высокой электропроводностью, содержит ионы⁸⁰ V^{4+} и дает в спектре ЭПР сигнал, аналогичный сигналу частично восстановленного окиснованадиевого катализатора⁸¹ и оптимального ванадиймолибденового контакта⁷⁵. Тем не менее, натрийванадиевая бронза совершенно неактивна в отношении окисления нафталина (в обычных условиях катализа для этого процесса), пока не произойдет ее частичное восстановление с образованием фазы низших окислов на поверхности⁸⁰. Было показано далее, что активным компонентом окиснованадиевого катализатора является смесь окислов: V_2O_4 и V_6O_{13} , причем V_2O_4 принадлежит ведущая роль⁸². Из двух изученных модификаций четырехокиси ванадия — серой кристаллической и черной рентгеноаморфной — серая более каталитически активна, чем черная. В то же время именно черная модификация обнаруживает интенсивное резонансное поглощение при комнатной температуре (синглет, $\Delta H = 166 \text{ ккал}$), а серая — сигнала в аналогичных условиях не дает⁸³. Наконец, в самой работе Иоффе с сотрудниками⁷⁵ подчеркивается, что ширина линии сигнала ЭПР работавших окиснованадиевых контактов практически не зависит от химического состава катализатора. Авторы связывают это с тем, что в ходе катализа происходит диффузия ионов V^{4+} на поверхность контакта, с образованием на поверхности фазы низших окислов.

Все эти факты, на наш взгляд, говорят о том, что активность окиснованадиевого катализатора в отношении окисления нафталина обусловлена не просто наличием дефектов в его структуре, даже если этими дефектами являются ионы V^{4+} , а образованием на поверхности катализатора химически определенных соединений: V_2O_4 и V_6O_{13} , «дефектность» кристаллической решетки которых для катализа не существенна.

Судя по литературным данным, природа наблюдаемых при комнатной температуре сигналов (синглетов) ЭПР пятиокиси ванадия, частично восстановленного окиснованадиевого катализатора, рентгеноаморфной четырехокиси ванадия, ванадиевой бронзы — окончательно не установлена. Иоффе и Воеводский с сотрудниками⁷⁵, обнаружившие при комнатной температуре сигнал ЭПР ванадий-молибденовых катализаторов, связывают, как мы видели, его с ионами V^{4+} .

Рэгль⁸⁴, считает, что сигналы (синглеты) ЭПР от продажной пятиокиси ванадия, ванадиевых бронз, частично восстановленных ванадиевых контактов, наблюдаемые при комнатной температуре, обусловлены электроном, локализованным вблизи ванадия. Отсутствие СТС объясняется подвижностью этих электронов. Аналогичный вывод о природе параметрических центров в V_2O_5 сделан в работе⁸⁵.

Однако так нельзя объяснить различное поведение кристаллической и рентгеноаморфной V_2O_4 . По нашему мнению, его можно связать с различной дисперсностью этих модификаций V_2O_4 .

Кристаллическая V_2O_4 антиферромагнитна при комнатной температуре⁸⁶. В аморфной же V_2O_4 , в силу ее высокой дисперсности и значительных нарушений упорядоченности структуры, антиферромагнетизм, вероятно, частично снимается, что и обеспечивает возможность наблюдения сигналов ЭПР от ионов V^{4+} при комнатной температуре.

Такая трактовка объясняет и некоторые другие факты. Как известно, в ходе катализа происходит разрыхление, аморфизация поверхности окиснованадиевого катализатора, ее увеличение примерно в два раза⁸⁷. Разрыхление поверхности катализатора сопровождается увеличением интенсивности сигнала ЭПР, причем катализатор может при этом химически не восстанавливаться. Например, интенсивность сигнала от V_2O_5 после катализа окисления фталевого ангидрида увеличивается примерно в 30 раз⁸⁸, а восстановления катализатора не наблюдается⁸⁹. Больше того, было установлено, что интенсивность сигнала ЭПР аморфной V_2O_4 возрастает после катализа примерно вдвое, при одновременном частичном окислении контакта (опыты проводились в безградиентных условиях и были приняты меры для устранения возможного влияния внутридиффузационного торможения, которое, как известно⁸⁹, могло бы привести к окислению V_2O_4 внутри зерна). Специальными опытами было показано, что интенсивность сигнала V_2O_5 после переплавки уменьшается: у V_2O_5 «чда» примерно в два раза, а у V_2O_5 «ч» — в 5 раз. В то же время, содержание ионов V^{4+} в окислах уменьшается, соответственно, лишь в 1,5 и 2 раза. «Отжиг» дефектов происходит, следовательно, значительно легче, чем уменьшение концентрации ионов V^{4+} . Все эти факты можно объяснить, только связав наблюдаемые при комнатной температуре сигналы ЭПР также и с наличием в катализаторе дефектов (дислокаций), являющихся центрами локализации электронов.

То обстоятельство, что сигнал максимальной интенсивности наблюдается именно от аморфной V_2O_4 , а не от других изученных окислов, можно объяснить, во-первых, тем, что только V_2O_4 удалось получить в наиболее дисперсном состоянии, а, во-вторых, тем, что этот окисел имеет максимальное количество подвижных электронов, определенная доля которых может локализоваться на дислокациях твердого тела.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что природа наблюдаемых при комнатной температуре сигналов является дискуссионной. Для нас, однако, существенно, что интенсивность этих сигналов не коррелирует с активностью окиснованадиевых катализаторов в отношении окисления ароматических углеводородов.

Метод ЭПР был применен также для исследования ванадий-калий-сульфатосиликагелевого (ВКСС) (так называемого «сложного») катализатора окисления нафталина во фталевый ангидрид⁹⁰. Этот катализатор готовят путем пропитки крупнопористого силикагеля водным раствором сульфата ванадила и сульфата калия с последующей прокалкой контакта при температуре порядка 400°. Ранее было принято считать, что после такой прокалки сульфат ванадила полностью переходит в V_2O_5 ^{91, 92}. Поэтому в принципе для приготовления контакта можно, как полагали, брать любую растворимую соль ванадия, например, метаванадат аммония. Сульфат же ванадила удобен просто потому, что он наиболее равномерно пропитывает силикагель и обеспечивает равномерное образование V_2O_5 по всему объему носителя. Согласно этим представлениям, высокая избирательность процесса окисления нафталина во фталевый ангидрид на ВКСС-катализаторе связана с особенно благоприятным распределением в объеме носителя окислов ванадия. Сульфат же ванадила служит лишь исходным веществом для их образования.

При исследовании этого типа ванадиевых катализаторов было использовано то обстоятельство, что из всех соединений ванадия, присутствие которых можно было ожидать в ВКСС-катализаторе: сульфат ванадила, V_2O_5 , V_6O_{13} , V_2O_4 — только сульфат ванадила дает интенсивный сигнал ЭПР при комнатной температуре^{76, 77, 83}, окислы же ванадия, будучи нанесены на силикагель, как было установлено специальными опытами, практически не обнаруживаются при комнатной температуре в спектре ЭПР. Оказалось, что катализатор, приготовленный путем пропитки силикагеля водным раствором сульфата ванадила и сульфата калия, по составу отвечающий применяемому в промышленности, после прокалки при 400° обладает максимальной избирательностью по фталевому ангидриду и обнаруживает спектр ЭПР, обладающий СТС. Сигнал ЭПР сохраняется и после проведения катализа в течение длительного времени. Больше того, у контактов, приготовленных путем пропитки силикагеля раствором сульфата ванадила без сульфата калия, в которых после прокалки сигнал не обнаруживается и которые, следовательно, не содержат $VOSO_4$, уже после нескольких минут проведения катализа окисления нафталина появляется интенсивный широкий сигнал ЭПР. Появление этого сигнала можно связать с регенерацией в ходе катализа сульфата ванадила в катализаторе. Действительно, при окислении исходного сульфата ванадила до V_2O_5 на катализаторе выделяется SO_3 , который может удерживаться носителем. При восстановлении V_2O_5 в ходе катализа происходит взаимодействие образующейся V_2O_4 с сорбированным SO_3 с образованием сульфата ванадила.

Оказалось, что катализатор, приготовленный путем пропитки силикагеля раствором метаванадата аммония и сульфата калия, не содержащий сульфата ванадила и, поэтому, естественно, ни до, ни после катализа не обнаруживающий сигнала ЭПР при комнатной температуре, — остает крайне неизбирательно. Однако, после выдержки этого катализатора в парах SO_3 при комнатной температуре, он начинает окислять нафталин значительно мягче: содержание продуктов глубокого окисления резко уменьшается. Такой катализатор, подобно контакту, по составу отвечающему применяемому в промышленности, также обнаруживает сигнал, обладающий СТС*.

Наблюденные факты, на наш взгляд, свидетельствуют о том, что выдающиеся свойства ВКСС-катализатора обусловлены, в первую очередь, особенностями его химического состава, а именно присутствием сульфата ванадила (который дает сигнал ЭПР, наблюдаемый при комнатной температуре).

Поскольку в рассматриваемых катализаторах сульфат ванадила дает сигнал, обладающий СТС, он находится в катализаторе и на его поверхности в виде твердого разбавленного раствора. Однако и непрогретый ВКСС-катализатор, содержащий и до, и после катализа значительное количество исходного сульфата ванадила, проявляющегося в спектре ЭПР в виде интенсивного синглета, характерного для фазы $VOSO_4$, работает при катализе окисления нафталина совершенно аналогично предварительно прогретому контакту. Трактовать этот факт можно по-разному⁹⁰. Возможно, что для «оптимизации» ВКСС-катализатора не важно, в каком виде присутствует в нем $VOSO_4$ — в виде ли фазы, или в виде твердого разбавленного раствора, — а важно само его присутствие в системе.

* Обработка парами SO_3 , естественно, не может изменить распределение V_2O_5 в объеме носителя. Высокую избирательность по фталевому ангидриду ВКСС-катализатора нельзя поэтому объяснить только различной степенью равномерности распределения V_2O_5 в объеме носителя при пропитке его сульфатом ванадила и метаванадатом.

В последнее время в литературе появились указания на то, что катализаторами реакций окисления органических веществ могут быть также органические полупроводники. Так, упоминается о том, что в присутствии полиакрилонитрила осуществляется окисление тетралина барботирующим кислородом⁷⁴. По мнению авторов, действие полиакрилнитрила состоит в катализе разложения гидроперекисей, образующихся при автоокислении углеводорода.

IV. РЕАКЦИИ ОБОБЩЕНИЯ И РАЗОБЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПАРЫ

Катализаторами этого типа реакций являются протонные или апротонные кислоты или основания. Твердые апротонные катализаторы, как правило, не обладают ни электропроводностью, ни парамагнетизмом. Естественно, что возможности метода ЭПР в исследовании катализаторов рассматриваемого типа весьма ограничены. Однако и здесь в ряде случаев его использование может быть полезным, например, при рассмотрении влияния облучения на каталитическую активность силикагелевых и алюмосиликатных контактов в отношении реакций крекинга и изомеризации. В частности, Вейсс с сотрудниками⁹³ установил, что у чистого силикагеля, прогретого 16 часов при 550°, а затем облученного быстрыми и медленными нейтронами (20 часов, доза $7,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ у каждого вида нейтронов) не проявляется каталитической активности в отношении крекинга изопропилбензола (кatalитическая активность измерялась в реакторе Шваба при 420° и давлении 1 atm). В то же время активность в отношении реакции изомеризации гексена-1 в гексен-2 и гексен-3 (измерения в протоке при 350°) значительно увеличивается. В другой своей работе Вейсс с сотрудниками⁹⁴ показал, что облучение большой дозой нейтронов (10^{20} см^{-2}) увеличивает активность силикагеля в реакции изомеризации бутена-1 примерно в 50 раз, а алюмосиликатного контакта — в 1,5—3 раза (измерения каталитической активности проводились в проточном микрореакторе после шестимесячной выдержки, для снятия наведенной радиоактивности). Темплота активации на облученном алюмосиликате — 9,7 ккал/моль, в то время, как на исходном контакте она равняется 11,4 ккал/моль. Селективность процесса после облучения не меняется. Авторы отмечают также, что удельная поверхность облученных катализаторов на 10—20% меньше, чем у исходных.

В противоположность результатам Вейсса, в более ранней работе Лючези с сотрудниками^{95, 96} установлено падение каталитической активности прогретого при 540° (16 часов) и 675° (3 часа) алюмосиликатного контакта (87% SiO_2) в реакции изомеризации двойной связи в бутене-1 после электронного облучения (поток быстрых нейтронов: $8,9 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$, медленных — $6,1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$; доза γ -излучения $1,2 \cdot 10^{10}$ рентген). Измерение каталитической активности проводили через 30 дней после облучения при 65°.

Мы уже отмечали, что облучение обезвоженного силикагеля приводит к генерированию сигнала ЭПР, который можно связать с появлением дефектов в структуре контакта.

Панченков с сотрудниками⁹⁷ изучали крекинг изопропилбензола (в протоке, при 400°) на облученном алюмосиликатном катализаторе состава: 12,8% Al_2O_3 , 87,1% SiO_2 , 0,07% Fe_2O_3 . Проводили облучение протонами (энергия 1,5 MeV, интенсивность пучка 20 μA при температуре жидкого азота), γ -лучами (доза 48 млн рентген) при комнатной температуре и было установлено, что после облучения появляется сигнал ЭПР (синглет). В то же время, каталитическая активность, судя

по степени превращения, увеличивается после облучения протонами на 25—40%, а после γ -облучения — на 77—93%.

Сопоставляя результаты Вейсса и Панченкова, можно видеть, что облучение, генерируя сигналы ЭПР в рассматриваемых катализаторах, влияет на их активность в отношении реакций крекинга и изомеризации. Известно, что $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, являясь сильной апротонной и слабой протонной кислотой, относительно плохо катализирует реакцию крекинга, а алюмо-силикатные, кремний-циркониевые контакты, будучи сильными и протонными и апротонными кислотами, хорошо катализируют эту реакцию⁹⁸. Отсюда можно сделать вывод, что реакции крекинга активно протекают на протонизированных поверхностях и значительно хуже идут на апротонных контактах. Это объясняет инертность прокаленного облученного силикагеля (слабой протонной кислоты) в реакции крекинга изопропилбензола. Действительно, облучение создает дефекты в решетке (сигналы ЭПР), но оно не может создать протонизированную поверхность, необходимую для крекинга. Рост активности прокаленного облученного SiO_2 в отношении реакции изомеризации гексена-1 и бутена-1, вероятно, можно объяснить тем, что эта реакция, в отличие от реакции крекинга, протекает и на апротонном катализаторе, каковым и является SiO_2 . Облучение, «дефектируя» поверхность, способствует, естественно, увеличению числа апротонных активных центров на единице поверхности катализатора. Аналогично, облучение, как мы видели, повышает активность катализатора с протонной кислотностью — алюмо-силикатного контакта — в отношении процесса, катализируемого протонными поверхностями, т. е. в реакции крекинга.

Реакции разложения кислородсодержащих соединений — муравьиной кислоты и изопропилового спирта — это реакции, в ходе которых одновременно происходят и дегидрирование, и дегидратация исходного вещества. Дегидрирование, как мы отмечали, относится к реакциям, протекающим по радикальному механизму, а дегидратация осуществляется по кислотно-основному типу превращений. Поэтому естественно ожидать, что реакции разложения указанных веществ должны идти на катализаторах радикального типа⁹⁹, обладающих одновременно кислотными свойствами. Известно, например, что на силикагеле, являющемся относительно сильной апротонной кислотой, хорошо идут реакции дегидратации. Выше было показано, что облученный силикагель дает сильный сигнал ЭПР и катализирует реакцию дегидрирования циклогексана. Поэтому следовало ожидать, что облученный силикагель будет катализировать реакцию разложения кислородсодержащих соединений в двух направлениях — дегидрирования и дегидратации. Действительно, в работе¹⁰⁰ показано, что облученный силикагель (ксерогель Р) начинает катализировать не только реакцию дегидратации муравьиной кислоты, но и ее дегидрирования.

Слинкин с сотрудниками¹⁰¹ изучил сигналы ЭПР алюмохромовых катализаторов широкого диапазона составов (от 1,5 до 93 вес.% Cr) после прокалки при 450, 600, 1000°, а также после проведения катализа на этих контактах. Он, в соответствии с данными других авторов, показал, что в исходных контактах при комнатной температуре наблюдаются два сигнала: узкий ($\Delta H = 40 \div 55$ гс) и широкий ($\Delta H = 1000$ гс). После катализа, при концентрации хрома $\leqslant 14\%$, узкий сигнал (ионы Cr^{5+}) исчезает. Интенсивность широкой линии с ростом температуры прокаливания увеличивается, и ее ширина уменьшается до 500 гс. Авторы приходят к выводу, что активными центрами катализатора являются не ионы Cr^{5+} , а ряд центров, содержащих ионы Cr^{6+} , Al^{3+} и O^{2-} . Однако в статье не указано, какой же именно катализитический процесс изучался, а в пре-

дыущей работе, на которую ссылаются авторы, отмечается только, что исследовалось разложение изопропилового спирта. Что же именно при этом происходило — дегидрирование или дегидратация, или и то и другое — из текста не ясно. Можно предполагать, что на этом контакте, дающем и после катализа интенсивный сигнал ЭПР и содержащем сильную аprotонную кислоту — Al_2O_3 — должны протекать оба процесса.

Недавно реакция разложения изопропилового спирта и циклогексанола была изучена на некоторых органических полупроводниках⁷⁴. На трех из них — полибензимидазоле, полиакрилонитриле, полизопренбензохиноне — разложение протекает одновременно и в сторону дегидратации, и в сторону дегидрирования, и лишь на самом «кислом» — полиаценихиноне — осуществляется практически только дегидратация спиртов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск, Изд. СО АН СССР, 1962, стр. 201.
2. D. E. O'Reilly, Adv. in Catalysis, **12**, 31 (1960).
3. K. Niigata, Kagaku, Chemistry (Japan), **16**, 86 (1961).
4. Д. Инграм, Электронный парамагнитный резонанс в свободных радикалах, М., ИЛ, 1961.
5. С. А. Альтшуллер, Б. М. Козырев, Электронный парамагнитный резонанс, Физматгиз, М., 1961.
6. В. Лоу, Парамагнитный резонанс в твердых телах, М., ИЛ, 1962.
7. В. Г. Бару, Усп. химии, **32**, 1340 (1963).
8. Ю. Л. Полякин, Труды Грозненского нефтяного ин-та, 1958, № 20, 14.
9. J. Leffler, Reaction intermediates in organic Chemistry, New York — London, Interscience Publishers, 1956.
10. J. Turkovich, P. W. Selwood, J. Am. Chem. Soc., **63**, 1077 (1941).
11. J. Turkovich, J. Maki, W. J. Thomas, Actes du 2. Congrès Internat. de Catalyse, Paris, Edition Technip, 1961, стр. 1815.
12. Ф. Волькенштейн, Проблемы кинетики и катализа, **8**, 79 (1955).
13. V. B. Kazansky, G. B. Parfissky, V. V. Voevodsky, Disc. Faraday Soc., № 31, 203 (1961).
14. Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский, ЖТФ, **28**, 143 (1958).
15. H. W. Kohn, J. Chem. Phys., **33**, 1588 (1960).
16. H. W. Kohn, Nature, **184**, 630 (1959).
17. H. W. Kohn, E. H. Taylor, см.¹¹, стр. 1461.
18. E. H. Taylor, Nucleonics, **20**, 53 (1962).
19. H. W. Kohn, E. H. Taylor, J. Phys. Chem., **63**, 966 (1959).
20. H. W. Kohn, J. Catalysis, **2**, 208 (1963).
21. H. W. Kohn, J. Phys. Chem., **66**, 1017 (1962).
22. А. В. Киселев, Коллоидн. ж., **2**, 17 (1936).
23. Е. Н. Taylor, H. W. Kohn, J. Am. Chem. Soc., **79**, 252 (1957).
24. H. W. Kohn, E. H. Taylor, J. Phys. Chem., **63**, 500 (1959).
25. Ю. А. Колбановский, И. М. Кустанович, Л. С. Полак, А. С. Щербакова, Тр. Ташкентской конф. по мирному использов. атомной энергии, Ташкент, 1959, Изд. АН УзССР, 1961, стр. 191.
26. В. Б. Казанский, Ю. И. Печерская, ЖФХ, **34**, 477 (1960).
27. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. М., 1962, Изд. АН СССР, стр. 44, 58.
28. Я. К. Сыркин, Усп. химии, **31**, 397 (1962).
29. J. Turkovich, J. Lagoche, Ztschr. phys. Chem., N. F., **15**, 399 (1958).
30. H. W. Kohn, E. H. Taylor, J. Catalysis, **2**, 32 (1963).
31. Э. В. Баранов, В. Е. Холмогоров, А. Н. Теренин, ДАН, **146**, № II, 125 (1962).
32. J. Schneide, A. Rauber, Naturforsch., **16a**, 712 (1961).
33. Ю. А. Мищенко, Г. К. Боресков, В. Б. Казанский, Г. Б. Парийский, Кинетика и катализ, **2**, 296 (1961).
34. C. Nicolaus, R. Wenker, E. Pobitschka, Ztschr. anorg. Chem., **311**, 127 (1961).
35. C. Nicolaus и другие, Trans. Faraday Soc., **55**, 1430 (1959).

36. D. Graham, J. Phys. Chem., **66**, 510 (1962).
37. X. M. Миначев, М. А. Марков, Ю. С. Ходаков, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1227.
38. T. J. Gray, C. C. Mc Coin, N. G. Massie, J. Phys. Chem., **63**, 472 (1959).
39. P. F. Chester, J. Appl. Phys. Suppl., **32**, 2233 (1961).
40. C. Nicolau, H. Thom, см. ¹¹, стр. 1923.
41. E. H. Taylor, J. A. Wetherington, J. Am. Chem. Soc., **76**, 971 (1954).
42. T. J. Barry, R. Roberts, Nature, **184**, 1061 (1959).
43. Б. Б. Казанский, Г. Б. Парицкий, Кинетика и катализ, **2**, 507 (1961).
44. Ю. И. Печерская, В. Б. Казанский, В. В. Воеводский, Там же, **3**, 111 (1962).
45. В. И. Владимирова, Г. М. Жаброва, Б. М. Каденаци, В. Б. Казанский, Г. Б. Парицкий, ДАН, **148**, 101 (1963).
46. C. Nicolau, K. H. Schnabel, Nature, **193**, 871 (1962).
47. A. B. Topchiev, B. A. Krenzle, A. I. Perelman, Усп. химии, **26**, 1355 (1957).
48. В. В. Воеводский, В. Б. Казанский, Ю. И. Печерская, Кинетика и катализ, **1**, 257 (1960).
49. Y. I. Petcherskaya, V. B. Kazansky, V. V. Voevodsky, см. ¹¹, стр. 2121.
50. Г. Б. Сергеев, Э. К. Шараев, К. В. Топчиеva, А. И. Перельман, В. В. Топчиеv, Нефтехимия, **2**, 18 (1962).
51. В. Б. Казанский, Ю. М. Печерская, Кинетика и катализ, **2**, 454 (1961).
52. Ф. М. Буканаева, Ю. И. Печерская, В. Б. Казанский, В. А. Дзисько, Там же, **3**, 358 (1962).
53. P. Kossee, L. L. van Reijen, см. ¹¹, стр. 11679.
54. Ф. М. Буканаева, Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, Кинетика и катализ, **4**, 493 (1963).
55. D. E. O'Reilly, D. S. MacIver, J. Phys. Chem., **66**, 276 (1962).
56. Ch. P. Poole, мл., W. L. Kehl, D. S. MacIver, J. Catalysis, **1**, 407, (1962).
- 57. E. P. Tronson, D. F. Bleil, R. K. Wongness, L. R. Maxwell, Phys. Rev., **79**, 542 (1955).**
58. В. Б. Казанский, Ю. И. Печерская, Кинетика и катализ, **4**, 244 (1963).
59. C. Nicolau, H. Thom, Hochfrequenzspektroskopie, Berlin, Acad. Verl., 1961, стр. 162.
60. D. E. O'Reilly, D. S. MacIver, Symposium on technique on study of Catalysis mechanism, Boston, April, 5—10, 1959.
61. В. В. Антуфьев, М. П. Вотинов, А. Г. Савин, Б. И. Сажин, А. С. Семенова, М. И. Лейтман, Кинетика и катализ, **3**, 353 (1962).
62. Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, В. М. Емельянова, Ю. И. Печерская, В. Б. Казанский, ДАН, **150**, 829 (1963).
63. E. H. Adema, H. J. M. Bartelink, J. Smidt, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **80**, 173 (1961).
64. Е. Вароди, В. И. Цветкова, Н. М. Чирков, ДАН, **152**, 908 (1963).
65. Пат. ФРГ 1022382 (9.01.1958); С. А., **54**, 13740a (1960).
66. E. H. Adema, H. J. M. Bartelink, J. Smidt, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **81**, 73 (1962).
67. H. J. Bartelink, H. Bos, J. Smidt, C. H. Vrinssen, E. H. Adema, Там же, **81**, 225 (1962).
68. А. Е. Шилов, А. К. Зефирова, Н. И. Тихомирова, ЖФХ, **33**, 310 (1959).
69. A. H. Maki, E. W. Rendall, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4109 (1960).
70. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, **8**, 110 (1955).
71. С. З. Рогинский, Кинетика и катализ, **1**, 15 (1960).
72. В. Я. Вольфсон, Там же, **6**, 553 (1965).
73. А. А. Берлин, Л. А. Блюменфельд, Н. Н. Семенов, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1689.
74. R. Sallé, J. Gallard, R. Traupnac, С. г., **256**, 2588 (1963).
75. В. Б. Казанский, З. И. Ежкова, А. Г. Любарский, В. В. Воеводский, И. И. Иоффе, Кинетика и катализ, **2**, 862 (1961).
76. B. M. Kozyrev, Disc. Faraday Soc., **19**, 135 (1955).
77. И. И. Иоффе, З. И. Ежкова, А. Г. Любарский, ЖФХ, **35**, 2348 (1961).
78. З. И. Ежкова, И. И. Иоффе, В. Б. Казанский, А. В. Крылова, А. Г. Любарский, Л. Я. Марголис, Кинетика и катализ, **5**, 861 (1964).
79. И. И. Иоффе, З. И. Ежкова, А. Г. Любарский, Кинетика и катализ, **3**, 194 (1962).
80. J. Gendell, R. M. Cotts, M. J. Sienko, J. Chem. Phys., **37**, 220 (1962).
81. В. Я. Вольфсон, Л. Н. Ганюк, Е. Ф. Тоцкая, Кинетика и катализ, **5**, 1100 (1964).
82. В. Я. Вольфсон, Я. В. Жигайло, Е. Ф. Тоцкая, В. В. Ракша, Там же, **6**, 162 (1965).

83. Л. Н. Ганюк, В. Я. Вольфсон, Сб. Труды Всес. конф. по методам исслед. катализаторов и каталитических реакций. Новосибирск, 1965, т. III, стр. 32.
84. J. L. Ragle, J. Chem. Phys., **38**, 2020 (1963).
85. В. А. Иоффе, И. Б. Патрина, Физ. тверд. тела, **6**, 3045 (1964).
86. I. S. Smart, Phys. Rev., **86**, 986 (1952).
87. Г. П. Корнейчук, В. П. Ушакова, Т. Г. Скорбилина, Кинетика и катализ, **2**, 931 (1961).
88. В. Я. Вольфсон, Г. П. Корнейчук, В. А. Ройтер, Укр. хим. ж., **26**, 306 (1960).
89. В. П. Ушакова, Г. П. Корнейчук, В. А. Ройтер, Я. В. Жигайло, Там же, **23**, 191 (1957).
90. В. Я. Вольфсон, Л. Н. Ганюк, Кинетика и катализ, **6**, 306 (1965).
91. Ота, Юки Госэй кагоку кекайси, **15**, 121 (1951).
92. H. Hoog, Chem. a. Ind., **1961**, 872.
93. P. B. Weisz, E. W. Swegler, J. Chem. Phys., **23**, 1567 (1955).
94. R. J. Mikovsky, P. W. Weisz, J. Catalysis, **1**, 345 (1962).
95. P. J. Lucchesi, D. L. Baeder, J. P. Longwell, M. C. Schroeder, J. Chem. Phys., **31**, 55 (1959).
96. P. J. Lucchesi, D. L. Baeder, J. P. Longwell, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3235 (1959).
97. Г. М. Панченков, В. И. Яковлев, Л. Л. Козлов, Ю. М. Жаров, Д. А. Кузовкин, ЖФХ, **36**, №113 (1962).
98. В. А. Дзисько, М. С. Борисова, Н. С. Коцаренко, Э. В. Кузнецова, Кинетика и катализ, **3**, 728 (1962).
99. Е. С. Докукина, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, А. В. Топчиев, М. А. Гейдерих, Б. Э. Давыдов, Б. А. Кренцель, ДАН, **135**, 603 (1960).
100. G. Dolmat, B. Imelik, M. Seguin, J. chim-phys. et ph.-chim. biol., **58**, 292 (1961).
101. А. А. Слинкин, Э. А. Федоровская, А. М. Рубинштейн, Кинетика и катализ, **4**, 230 (1963).

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
АН УССР