

УДК 543.42.062:541.128

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ В ИЗУЧЕНИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

*Х. Ф. Лефтин и М. К. Хобсон**

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	938
II. Исследования физической адсорбции	939
А. Окись кремния и другие окислы	939
Б. Ионные соли	941
В. Катализаторы крекинга	944
III. Исследования химической адсорбции	953
А. Окислы и соли	953
В. Катализаторы крекинга	956

I. ВВЕДЕНИЕ

Смещения частоты полос поглощения отражают изменения относительного положения уровней двух энергетических состояний данного перехода: либо вращательного, либо колебательного, либо электронного. Образование водородной связи и изменение полярности растворителя может вызвать сдвиг частоты. Описаны многочисленные примеры и исследования такого сольватохромного эффекта, и было выполнено несколько теоретических разработок для растворенных систем. Можно ожидать в спектрах адсорбированных молекул подобных спектральных смещений, вызванных двумя причинами: общей полярностью поверхности и образованием специфической водородной связи с поверхностью. Сдвиги могут быть в сторону более длинных или более коротких длин волн (соответственно: bathochromный и hypsochromный сдвиги) в зависимости, прежде всего, от природы перехода, отвечающего за отдельные полосы поглощения. Величина сдвига будет зависеть также от природы адсорбента. Как направление, так и величина сдвига частоты, вызванные воздействием поверхности, были объяснены, исходя из энергии адсорбции, с помощью диаграмм потенциальной энергии, изображенных на рис. 1 и 2¹.

Для любого оптического перехода, в котором молекула из основного состояния A переводится в возбужденное состояние A' , $h\nu = \Delta E$.

В результате адсорбции энергия перехода изменяется из-за различия энергий адсорбции молекулы в основном и возбужденном состояниях. Таким образом, для адсорбированной молекулы уравнение (1) будет:

$$h\nu = \Delta E + Q_A - Q_{A'}, \quad (2)$$

* H. Leftin, M. Hobson, Adv. in Catalysis, 14, 115 (1963). Сокращенный перевод с англ. Е. И. Котова и В. А. Барачевского под ред. А. Н. Теренина.

После выхода в свет обзора Лефтина и Хобсона опубликован обзор A. Terenin, Electronic Spectroscopy of Adsorbed gas Molecules, Adv. Catalysis, 15, 227 (1964). Прим. ред.

где Q_A — энергия адсорбции для основного состояния A . $Q_{A'}$ — энергия адсорбции для возбужденного состояния A' .

В соответствии с уравнением (2) частота полосы поглощения будет зависеть от величин энергий Q_A и $Q_{A'}$. При этом могут рассматриваться три случая: а) Q_A меньше, чем $Q_{A'}$, сдвиг в длинноволновую сторону, в этом случае молекула в возбужденном состоянии адсорбируется более сильно,

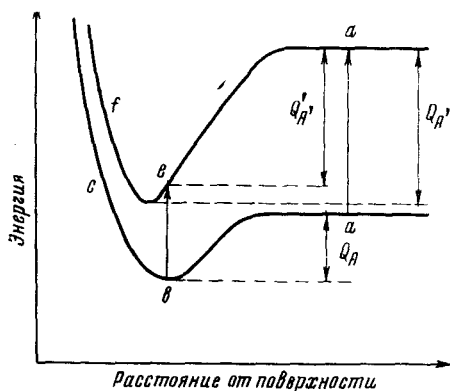


Рис. 1. Кривые потенциальной энергии для случая батохромного сдвига
 $h\nu(\text{газ}) = ad$, $h\nu(\text{адс.}) = be$

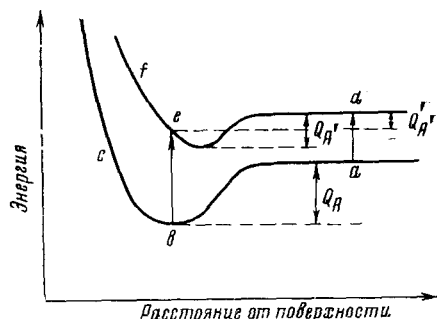


Рис. 2. Кривые потенциальной энергии для случая гипсохромного сдвига
 $h\nu(\text{газ}) = ad$, $h\nu(\text{адс.}) = be$

чем в основном состоянии; б) $Q_A = Q_{A'}$, сдвига максимума поглощения нет по сравнению с обычным максимумом соединения; в) Q_A больше $Q_{A'}$, имеется сдвиг в сторону более коротких длин волн. Ниже описаны некоторые примеры этих типов спектральных изменений на поверхностях.

II. ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ

Исследования действия физической адсорбции на оптические спектры адсорбатов немногочисленны. Однако было опубликовано несколько наблюдений, касающихся возмущений молекул электрическим полем поверхности, приводящих к изменениям симметрии и поляризации.

А. Окись кремния и другие окислы

Ароматические соединения

Соединения, которые могут действовать как акцепторы протона при образовании водородной связи, сильно адсорбируются на кремниевой кислоте. Полагают, что свободные гидроксильные группы на поверхности действуют как доноры протона при образовании водородной связи с каким-либо центром высокой электронной плотности в адсорбированной молекуле. Поэтому кислотно-основное взаимодействие между «кислотным» протоном и системой π -электронов считалось ответственным за избирательность силикагелей по отношению к ароматическим системам². Переход 260 нм в бензоле предоставляет возможность проверить это предположение. Из-за симметрии шестого порядка системы π -электронов этот переход теоретически запрещен, однако полоса наблюдается, так как колебания углеродного скелета вводят некоторую асимметрию.

Если протон кремниевой кислоты взаимодействует с π -электронами бензола в точке, которая не лежит на оси шестого порядка, то это искажит систему, понижая ее симметрию, и в результате приведет к повышению поглощения. Спектр бензола, адсорбированного на кремниевой кислоте, не показал повышения интегральной интенсивности полосы 260 нм^3 , указывая, что такие взаимодействия были скорее слабыми.

Для ряда монозамещенных бензолов, адсорбированных на кремниевой кислоте из раствора в циклогексане, полосы поглощения были расширены и несколько смещены в сторону коротких длин волн (гипсохромное смещение)³. Эти смещения составляли $\sim 1\%$ полной энергии перехода и подобны смещению, наблюдаемому для спектра бензола, адсорбированного на прозрачном силикагеле из паров⁴. Расширение спектральных полос при адсорбции можно объяснить статистическим распределением энергетических состояний молекулы в поле полярного адсорбента. Спектральные смещения могут быть вызваны образованием водородной связи или изменением полярности среды. Так, электронный спектр анилина в воде по сравнению со спектром в циклогексане обнаруживает смещение в сторону коротких длин волн порядка 1000 см^{-1} ⁵. Такое смещение можно объяснить образованием водородной связи с водой, действующей как донор протона, несвязывающим электронам NH_2 -группы. Водородная связь уменьшает взаимодействия между эти-

ТАБЛИЦА 1

Сравнение спектров соединений в циклогексановом растворе и в адсорбированном состоянии на кремниевой кислоте

Соединение	λ , нм В циклогексановом растворе	λ , нм Адсорбирован на кремниевой кислоте	ϵ (циклогексан) ϵ (кремниевая кислота)
Анилин	288	274	1,9
Бензол	261	259	1,7
	255	254	1,8
	249	248	2,2
	243	243	3,5
Хлорбензол	272	271	1,3
	265	264	1,2
N, N-Диметиланилин	251	237	4,7
4-Нитроанилин	323	374—382	3,6
Пиридин	276	—	—
	261	261	0,71
	256	256	0,72
	251	251	0,88
Тиофенол	280	280	1,0
	238	234	1,1

ми двумя p_z -электронами и кольцом и, таким образом, смещает поглощение в сторону коротких длин волн. Повышение кислотности среды при адсорбции анилина на кремниевой кислоте приводит к дальнейшему смещению в сторону коротких длин волн благодаря возросшей протон-донорной способности кремниевой кислоты по отношению к такой же способности воды. Предельным случаем был бы раствор анилина в растворе кислоты, где основным поглотителем света является скорее ион анилина, чем молекула анилина. В этом случае первоначально неподеленные электроны прочно локализованы в связи N—H и поэтому недоступны взаимодействию с кольцом. Спектр в этом случае возвращается к спектру бензола.

Из отобранных данных, приведенных в табл. 1, можно видеть, что коэффициенты экстинкции или возрастают, или уменьшаются при адсорбции на кремниевой кислоте. Эти изменения не могут быть целиком обязаны различию в полярности циклогексана и поверхности кремниевой кислоты, так как соответствующие изменения в растворах не известны. Однако они могут быть результатом своеобразных ориентаций молекул на поверхности.

Б. Ионные соли

Де Бур с сотрудниками изучали электронные спектры некоторых соединений, адсорбированных на сублимированных в вакууме пленках галоидных солей щелочноземельных металлов. Хотя эта работа была кратко уже изложена (см. ⁶), желательно, даже ценой некоторого повторения, дать подробное описание этих исследований, так как они представляют важный вклад в рассматриваемый здесь предмет. Приемы эксперимента детально описаны не будут, так как они не имеют широкого применения для многих твердых тел, представляющих интерес для катализа.

1. Пара-нитрофенол

Пара-нитрофенол сильно и обратимо адсорбируется на фтористом кальции. Это бесцветное соединение, будучи адсорбированным, становится желтым в результате bathochromного смещения его спектра. Допуск паров воды приводит к обесцвечиванию поверхности, но окраска обратимо восстанавливается при откачке. Адсорбция обусловлена ион-дипольным взаимодействием между поверхностным ионом фтора и диолом гидроксильной группы. Электростатическое поле поверхности, взаимодействуя с водородом гидроксильной группы, влияет на спектр в таком же направлении, как это наблюдалось бы при удалении этого водорода при депротонировании молекулы. Изменения спектрального сдвига в зависимости от степени покрытия поверх-

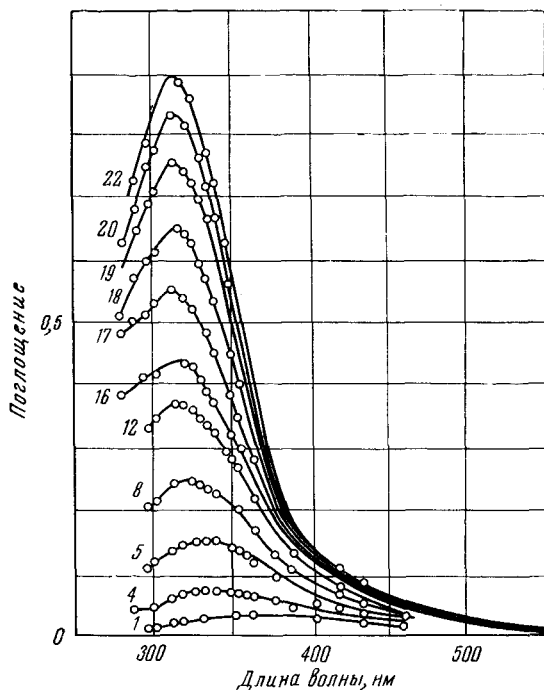


Рис. 3. Спектр *p*-нитрофенола, адсорбированного на CaF_2 за различные интервалы времени после введения адсорбата

ности были изучены детально ⁷. На рис. 3 показаны спектры, измеренные через различные интервалы времени после экспозиции адсорбирующей пленки в парах *p*-нитрофенола при 0°. При самых низких покрытиях, при которых можно было делать оптические измерения, в спектре проявляет-

ся максимум поглощения при 370 нм, в то время как исходное соединение имеет максимум поглощения при 316 нм. Равновесие было достигнуто после 1200 час. (рис. 3, кривая 16). Адсорбция была затем продолжена при более высоком давлении поднятием температуры резервуара, содержащего веще-

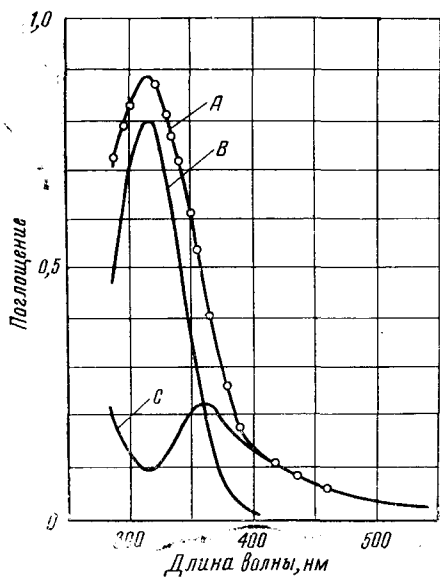


Рис. 4. *p*-Нитрофенол, адсорбированный на CaF_2 . Разделение спектра на составляющие кривые: *A* — экспериментальная кривая, *B* — спектр типа β , *C* — спектр типа α

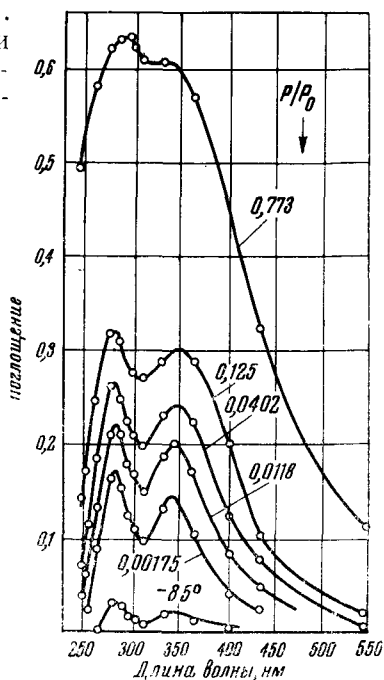


Рис. 5. Спектр I_2 , адсорбированного на CaF_2 , при различных степенях покрытия поверхности

ство, до 21° . В течение всего хода этой адсорбции длина волны максимума поглощения смещалась по направлению к максимуму поглощения чистого *p*-нитрофенола до тех пор, пока не было достигнуто второе равновесие. Покрытие при первом равновесии соответствовало 57% монослоя, в то время как при втором равновесии было достигнуто покрытие, соответствующее 95% монослоя.

В каждом из полученных спектров можно было выделить два типа кривых, вызванных двумя типами адсорбции: тип α , соответствующий оптически возмущенному образованию, и тип β — невозмущенному. Результат такого разделения на составляющие показан на рис. 4. При дальнейшем анализе этих данных было установлено, что при первом равновесии 63% молекул были адсорбированы как тип α и 37% как тип β , в то время как при втором равновесии их доли примерно равны.

2. Иод

Иод, адсорбированный на сублимированном в вакууме фтористом кальции, имеет коричневую окраску, и его спектр смещен в сторону коротких длин волн по сравнению со спектром обычного твердого иода⁸. На фтористом барии поверхностная окраска более желтая, свидетельствующая о том, что спектр еще более смещен в синюю сторону. Визуально наблюдаемая окраска обусловлена наложением полос поглощения невозмущенного иода и электростатически адсорбированных

поверхностных образований. Спектр иода на фтористом кальции при малом покрытии резко выражен и состоит из двух полос при 360 и 280 нм (рис. 5). Так как раствор иодистого калия имеет подобный же спектр, де Бур пришел к выводу, что ион I^- в растворе и ион F^- на поверхности оказывают сходное влияние на спектр молекулы иода. Де Бур приписал смещение спектра поляризации молекулы иода электростатическим полем отрицательных ионов фтора, находящихся на внешней поверхности. Однако близкое сходство со спектром иона I_3^- наводит на мысль, что, возможно, это есть более, чем электростатическая поляризация. Действительно, хемосорбция путем образования комплексного трехгалогидного иона может, по-видимому, согласоваться с этими наблюдениями.

3. Ализарин

Когда ализарин (1,2-диоксиантрахинон) адсорбируется на галогидных солях щелочноземельных металлов, наблюдается химическая реакция, так как при нагревании десорбируется галогидоводород, а спектр адсорбированного ализарина смещается в длинноволновую сторону⁹. Электронный спектр ализарина, адсорбированного на хлористом барии, систематически изменяется при нагревании. При 100° соединение, по существу, находится в состоянии физической адсорбции, о чем свидетельствует желтый цвет и подобие его спектра спектру чистого ализарина. Смещение в сторону длинных волн, которое сначала обнаруживается после нагревания до 300°, продолжается при дальнейшем нагревании до тех пор, пока полоса не достигнет 485 нм (рис. 6), что представляет собой спектр ализарина в адсорбированном состоянии. Аналогичное поведение наблюдалось также на фтористом стронции и фтористом барии. Интересно здесь отметить, что величина батохромного смещения также зависит от химической природы примененного щелочноземельного галогенида. Наибольшее смещение наблюдалось для фтористого бария и наименьшее — для фтористых стронция и кальция.

В процессе нагревания, которое приводит к образованию длинноволновых полос поглощения, выделяется фтористый или хлористый водород, а ализарин не десорбируется. Таким образом, ализарин после нагревания находится на поверхности не в состоянии физической адсорбции, но скорее прочно связан с поверхностью в результате химической реакции. Дополнительное подтверждение того, что это не есть физическая адсорбция (физисорбция), следует из того факта, что ализарин не был обнаружен в растворе при экстрагировании его с поверхности фтористого кальция безводным амиловым спиртом. Адсорбированное на поверхности образование, кроме того, не восприимчиво к щелочным растворам. Однако при обработке разбавленной кислотой красно-фиолетовая окраска адсорбированного ализарина быстро изме-

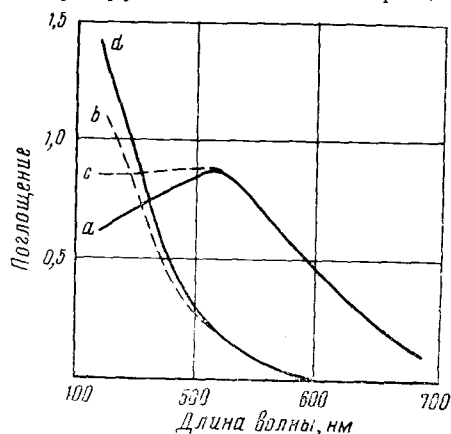


Рис. 6. Спектр ализарина, адсорбированного на $BaCl_2$, *a* и *b* — в состоянии физической адсорбции, *c* — смесь физической и хемосорбции, *d* — в хемосорбированном состоянии

няется в желтую окраску чистого ализарина. На вытеснение ализарина с поверхности указывает тот факт, что после обработки кислотой адсорбированное вещество может быть удалено амиловым спиртом в раствор, спектр которого является спектром чистого ализарина. Ализарин, который был напрег до промежуточной температуры (кривые *b* и *c*), отвечает на обработку этими реагентами так, как следовало ожидать для поверхности, содержащей смесь адсорбированных образований. Вымывание спиртом приводит к частичному удалению и сопровождается изменением окраски, сходным с полученным при нагревании до более высоких температур. Очевидно, что при этих промежуточных температурах поверхность занимается ализарином в состоянии как физической, так и химической адсорбции. Спектр в этих условиях должен представлять собой наложение двух полос, обязанных двум видам адсорбированных продуктов. Как вначале, сильно адсорбированный ализарин может быть десорбирован после обработки кислотой. Де Бур заключил, что происходит реакция на поверхности при высокотемпературной обработке адсорбированного ализарина. В случае физической адсорбции молекула ализарина адсорбируется на поверхности (рис. 7, струк-

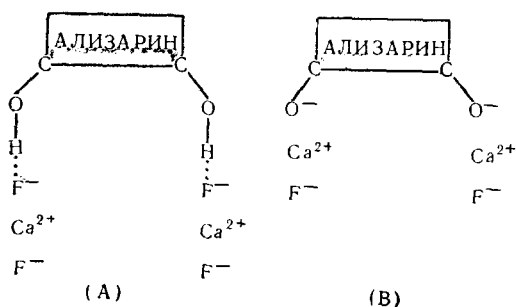


Рис. 7.

тура A) с ориентацией периферийных диполей гидроксильных групп по направлению к отрицательному поверхностному слою галоидных ионов. При нагревании высвобождается HF, и на поверхности образуется кальциевая соль ализарина (рис. 7, структура B). Это подтверждается далее тем фактом, что окраска ализарина на фтористом барии, фтористом стронции и фтористом кальции качественно подобна окраске щелочного раствора ализарина. Изменение длины волны спектра хемосорбированного ализарина в зависимости от радиуса иона щелочноземельного металла, а именно 482, 495 и 520 нм для фтористых кальция, стронция и бария соответственно, служит указанием на сильную поляризацию ализариновых ионов поверхностными катионами.

Было показано, что реакция ализарина с этими фторидами ограничивается поверхностным слоем и что каждая молекула ализарина замещает два поверхностных иона галонда. Эта химическая реакция ализарина с поверхностью щелочноземельных галогенидов должна представлять собой хемосорбцию, согласно нашему определению.

В. Катализаторы крекинга

1. Визуальные изменения окраски

Связанные с адсорбцией визуальные изменения окраски играют важную роль во многих научных и технических ценных процессах таких, как хроматография, окраска тканей и фотография. Исходя из этих измене-

ний окраски, были сделаны некоторые теоретические выводы, касающиеся природы поверхности адсорбента. Качественные наблюдения изменения окраски при адсорбции самых разнообразных нейтральных неполярных органических соединений и полярных молекул красителей на поверхности силикагеля и активированной окиси алюминия были давно опубликованы¹⁰. Среди исследованных соединений были некоторые производные трифенилхлорметана. Адсорбция на поверхности окиси алюминия заставляет эти молекулы принимать окраску, сходную с окраской продуктов их ионизации в растворах сильных кислот. Эти результаты приписывали ионизации неполярных соединений под влиянием полярной поверхности. Допуская правильность такой интерпретации, эти наблюдения можно расценивать как первую качественную демонстрацию образования карбониевых ионов на поверхности активированной окиси алюминия и, таким образом, они могут быть приняты в качестве доказательства кислотной природы поверхности использованного препарата окиси алюминия. Хотя ионизация могла иметь место в некоторых случаях изменений окрасок, из результатов де Бура следует, что выводы, основанные единственно на визуальных наблюдениях, следует принимать с оговоркой.

Большой интерес для катализа представляет использование видимых изменений окраски с целью определения кислотной природы каталитических поверхностей. Кислотные свойства, присущие поверхностям многих твердых тел, давно считались неразрывно связанными с каталитической активностью, ионным обменом и явлениями адсорбции. Хотя химическое действие кислотных центров широко исследовалось и выгодно использовано во многих промышленных процессах, природа этой кислотности еще полностью не понятна. Следует рассматривать две измеряемые величины, а именно поверхностную плотность кислотных центров и их силу кислотности. На первую из них обращали гораздо большее внимание в прошлом.

Так как литература, касающаяся различных методов оценки поверхностной плотности кислотных центров, слишком обширна для того, чтобы быть процитированной здесь, отсылаем читателя к двум прекрасным обзорам^{11, 12}. Несколько значительных работ, посвященных оценке последней величины, основано на распространении Уоллингом¹³ функции кислотности H_0 Хамметта¹⁴ на твердые кислоты.

Функция кислотности Хамметта H_0 — это мера способности различных сред отдавать протон нейтральному основанию, определяемая как

$$H_0 = -\log \alpha \text{H}^+ \cdot \frac{f \text{B}}{f \text{BH}^+} = pK_{\text{BH}^+} - \log \frac{\text{BH}^+}{\text{B}}, \quad (3)$$

где αH^+ — активность иона водорода, а величины f — коэффициенты активности нейтрального основания и сопряженной с ним кислоты. Поскольку теории функций кислотности обсуждались в нескольких превосходных обзорах¹⁵, дальнейшее обсуждение, касающееся обоснования и справедливости уравнения (3), в данном случае не требуется.

Согласно расширению Уоллингом метода H_0 Хамметта, способность поверхности превращать нейтральное адсорбированное основание в сопряженную с ним кислоту принимается за меру кислотности поверхности. Уоллинг использовал пять красителей-индикаторов, перекрывающих диапазон pK_{A} от +4,0 до +0,43. Эти красители были адсорбированы на отдельных образцах катализаторов или другой твердой кислоте из изооктановых растворов. Превращение адсорбированного красителя в кислотную форму наблюдали визуально и присваивали им определенное

относительное значение кислотности. Один из этих красителей был использован в качестве конечного индикатора бутиламинового титрования катализаторов крекинга, взятых в виде суспензии в безводной среде^{12, 16}, а совсем недавно Бенеш¹⁷ развил эту работу дальше, используя серию красителей. При проведении бутиламиновых титрований до конечных точек, характерных для данной серии красителей Хамметта, было получено распределение по кажущейся степени поверхностной кислотности для нескольких синтетических катализаторов крекинга и глинистых минералов^{18, 19}. Недавно предложенная модификация метода позволяет использовать его для сильно окрашенных твердых веществ²⁰.

Хотя результаты этих исследований, как и предполагали, кажутся качественно согласующимися с другими свойствами поверхностей, тем не менее количественные и теоретические выводы следует делать осторожно, так как метод в основном базируется на визуальном наблюдении качественного изменения цвета адсорбированных молекул. Поскольку и кислотная, и основная формы красителя адсорбируются одновременно, то визуальное наблюдение изменения окраски ограничивает метод лишь использованием только тех красителей, которые наиболее ярко окрашены в кислотной форме. Таким образом, число полезных красителей-индикаторов жестко ограничено, и метод дает значения кислотности, лежащие в широких интервалах. Значительно важнее то, что нельзя быть уверенным в том, что изменения окраски действительно обусловлены передачей протона от поверхности к адсорбированному красителю. Как было показано работами де Бура, изменения окраски могут происходить из-за смещения спектра нейтральной формы красителя под воздействием сильно полярной поверхности без переноса протона. В своей исходной работе Бенеш¹⁷ не нашел доказательства, свидетельствующего о том, что наблюдаемые цветные реакции были обязаны чему-либо отличному от переноса протона, однако известны сходные изменения цвета, производимые кислотой типа Льюиса²¹. Более того, поскольку цвет продукта реакции основного красителя с протоном не должен очень отличаться от цвета продукта реакции с центром, имеющим дефицит электрона, т. е. кислотой Льюиса, необходимо подчеркнуть, что еще нет доказательства того, что титрование измеряет только число протонов на поверхности катализатора. Известно, что изменения окраски, сходные с изменениями окраски при реакциях с протоном, могут быть вызваны другими агентами, например, аминоазокрасители дают в присутствии сильной щелочи окраску, похожую на окраску в присутствии кислоты²². Следует ожидать, что хемосорбированный кислород и катионы переходных металлов могут также изменять цвет адсорбированных красителей. С уверенностью можно сказать только, что титрование измеряет количество основания, необходимое для возмущения спектра адсорбированной молекулы красителя.

2. Спектры адсорбированных красителей Хамметта

Ввиду неточности, присущей методу определения поверхностной кислотности визуальным способом с помощью индикаторов Хамметта, было проведено исследование спектрального поведения красителей, адсорбированных на алюмосиликатных катализаторах и силикагеле²³. Были исследованы влияния содержания воды в катализаторе, концентрации красителя, состава катализатора и предварительной обработки на спектры адсорбированных красителей. Красители-индикаторы, использованные Хамметтом, и соответствующие им значения pK_a сведены в табл. 2. Спектры сравнения были получены для основной формы

ТАБЛИЦА 2

Индикаторные красители Хамметта

Краситель	pK_A	Краситель	pK_A
Фенилазонафтиламин	+4,0	<i>p</i> -Нитроазобензол	—3,3
Аминоазобензол	+2,8	2,4-Динитроанилин	—4,4
Бензасодифениламин	+1,5	Бензальацетофенон	—5,6
<i>p</i> -Нитроанилин	+1,1	<i>p</i> -Бензоилдифенил	—6,2
<i>o</i> -Нитроанилин	—0,2	Антрахинон	—8,1
<i>p</i> -Нитродифениламин	—2,4	2, 4, 6-Тринитроанилин	—9,3

красителя в изооктановом растворе или растворе в хлористом метиле, а для кислотной формы — в водном растворе серной кислоты или в растворе хлористого водорода в этаноле. Красители адсорбировались из изооктановых растворов на тонкие оптически прозрачные пластинки катализаторов, которые были помещены в эвакуируемые кюветы. Образцы катализаторов, как правило, прокачивали в кислороде при 500°, для удаления любых органических загрязнений, а затем откачивали при той же температуре. Для исследования влияния различного содержания воды на спектры образцы регидратировали в атмосфере водных паров в течение 24 час. после прокалки и затем откачивали при более низкой температуре. Растворы красителей впускали через боковой ввод. Растворы разбавляли в соответствующей степени так, что поглощение света красителем, оставшимся в растворе, было либо ниже предела обнаружения, либо, в худшем случае, было совсем незначительным, и при дальнейшем разбавлении за счет полной адсорбции на катализаторе поглощение жидкой фазы не отличалось от поглощения чистого растворителя. Исследуемые катализаторы были получены гидролизом этилортосиликата и изопропоксида алюминия. Физические свойства и состав катализаторов приведены в табл. 3. Спектры записывали перио-

ТАБЛИЦА 3

Катализаторы, использованные в спектральных исследованиях

Обозначение	Название	Площадь поверхности m^2/g (БЭТ)
DGS-4	Силикагель	550
SA-11	Алюмосиликат (0,1% Al_2O_3)	525
DSA-1	Алюмосиликат (12% Al_2O_3)	280

дически в течение 24 час., после чего интенсивность поглощения мало изменялась, что свидетельствовало либо о достижении равновесия, либо о том, что все имевшиеся молекулы красителя были адсорбированы. Количество красителя в каждом случае было таковым, что на образцах, имеющих суммарную площадь порядка $5 m^2$, могло быть адсорбировано максимально от 10^{10} до 10^{12} молекул/ cm^2 .

В основном наблюдалось три случая, проявляющихся в спектрах красителей: а) превращение в кислотную форму на поверхности, б) адсорбция в нейтральной или основной форме и в) одновременное существование основной и кислотной форм на поверхности. Рис. 8 показывает типичную зависимость интенсивности поглощения от времени при длине волны, соответствующей главной полосе поглощения.

а. *Кислотная форма.* Те индикаторные красители, pK_A , которых равно или больше, чем H_0 , характерное для кислотной поверхности, будут превращаться при адсорбции в кислотную форму. Однако если число имеющихся молекул красителя превышает число сильно кислотных центров, то основная форма красителя будет также адсорбирована. В приводимых здесь примерах концентрация красителя поддерживалась до-

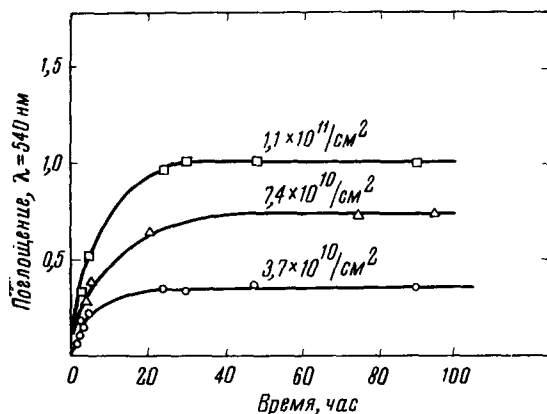


Рис. 8. Предельное поглощение как функция времени. Бензоазодифениламин, адсорбированный на алюмосиликате DSA-1 из изооктанового раствора при 25°

статочно низкой, чтобы предотвратить физическую адсорбцию последнего типа. Рис. 9 показывает поглощение фенилазонафтиламина ($pK_A = +4,0$) на алюмосиликатных катализаторах DSA-1 и SA-11, содержащих 12 и 0,1% окиси алюминия соответственно. Кривые А и В представляют собой спектры основной и кислотной форм этого красителя, измеренные в изооктановом и кислотном растворах соответственно. Ясно, что на обоих катализаторах этот краситель адсорбируется исключительно в кислотной форме. Ширина полос адсорбированных образований, как и следовало ожидать, несколько больше, чем в растворе. Длина волны максимума поглощения оказывается сдвинутой в красную сторону по сравнению с кислотной формой в растворе. Рис. 10 показывает аналогичные спектры, полученные с бензоазодифениламином ($pK_A = +1,5$). Здесь снова краситель адсорбируется на 12%-ном алюмосиликатном катализаторе полностью в кислотной форме и без заметного сдвига главной полосы по сравнению с кислотным раствором. Эти результаты согласуются с переносом поверхностного протона (кислота Бренстеда) к молекуле красителя с образованием сопряженной кислоты красителя, которая удерживается поверхностью силами электростатического притяжения. Очевидно, это есть случай хемосорбции. Существует другая возможность, которая пока еще не исключена, а именно представление пары несвязывающих электронов красителя электронодефицитному центру, обладающему сродством к электрону (кислота Льюиса) на поверхности. Не следует ожидать, что на основании спектров красителей, использованных в этом исследовании, может быть найдена какая-либо большая спектральная разница между продуктами реакции красителей с кислотой Бренстеда и с кислотой Льюиса. В этом отношении может быть знаменательным, что сдвиг 12 нм, наблюдаемый в спектре сопряженной кислоты 4-аминоазобензола, полученной при реакции с хлористым оловом или хлористым железом²⁴, может служить указанием на существование малой, но определенной спектральной разницы между сопряженными кислотами индикаторных красителей Хамметта, полученными с кислотой Бренстеда или кислотой Льюиса. На этом основании сдвиг в 12 нм в спектре хемосорбированного фенилазонафтиламина может служить указанием на то, что сильно кислотные центры на алюмосиликатных катализаторах носят скорее характер кислоты Льюиса,

чем Бренстеда. Однако в этом случае сдвиг может быть обусловлен менее специфическими эффектами полярной поверхности.

Спектры бензоазодифениламина, адсорбированного на DSA-1, были получены при поверхностных концентрациях в пределах от 0 до $1 \cdot 10^{11}$ молекул красителя на 1 см^2 , подвергая один и тот же образец катализатора различным концентрациям красителя. Рис. 11 показывает соот-

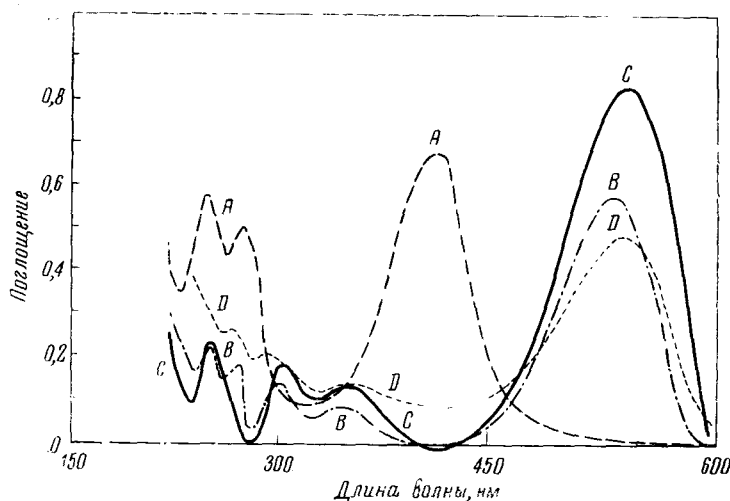


Рис. 9. Спектр фенилазонафтиламина. А — в изоктане, В — в этаноле, с HCl, С — адсорбирован на алюмосиликате DSA-1, D — адсорбирован на алюмосиликате SA-11

ветствие закону Бееера в этом диапазоне концентраций, указывая на то, что при таких низких поверхностных концентрациях молекулярный коэффициент экстинкции остается постоянным. Вычисленный для хемосорбированного красителя молярный коэффициент экстинкции равен, в пределах ошибок измерения, коэффициенту экстинкции этого красителя в кислотной форме.

6. *Кислотная и основная формы.* В то время, как бензоазодифениламин, адсорбированный на DSA-1, обнаруживает только полосу, характерную для его сопряженной кислоты (рис. 10, кривая D), он же, будучи адсорбирован на менее кислотном катализаторе SA-11, при приближении к той же поверхности показывает в спектре сосуществование основной формы (физическая адсорбция) и кислотной формы (хемосорбция). В этом случае хемосорбированная форма проявляется на кривой в виде плеча в области 540 нм, в то время как физически адсорбированная форма проявляется очень слабым плечом в области 400 нм. Явный максимум поглощения на кривой E у 450 нм получается в результате наложения кривых этих двух форм. В принципе разделение этих кривых на индивидуальные составляющие максимумы вместе со знанием молярных коэффициентов экстинкции позволило бы определить индикаторное отношение, требуемое в уравнении (3) и, таким образом, точное значение H_0 поверхности. Хотя существующие данные дают для упомянутого катализатора значение $H_0 = +1,3$, необходимо заметить, что такая обработка данных не может быть оправдана, поскольку индикаторное отношение будет сильно зависеть от степени покрытия поверхности. Единственная количественная информация, которая может

быть получена из этих данных, есть мера количества красителя, адсорбированного в виде его сопряженной кислоты. Это может служить мерой общего числа кислотных центров, кислотность которых достаточна для превращения красителя. В исследованной системе это составляет

$\sim 0,2$ ммоль/г или $\sim 1 \cdot 10^{12}$ кисл. центров/см². Очевидно, что спектр поглощения сопряженной кислоты не будет подчиняться закону Бееера, кроме тех случаев очень низких покрытий поверхности, когда поглощение при этой длине волны не увеличивается за счет поглощения красителем в основной форме.

в. *Основная форма.* Физическая адсорбция красителя в основной форме наблюдалась во всех случаях, когда кислотность поверхности была слишком мала для возникновения хемосорбции или когда поверхностное покрытие превышало число доступных кислотных центров. На рис. 12 и 13 показаны

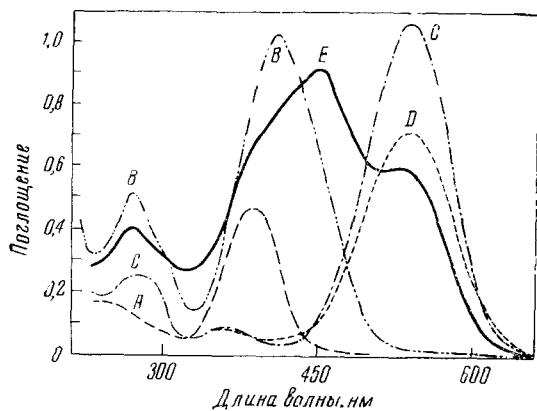


Рис. 10. Спектр бензоазодифениламина. А — в изооктане, В — в этаноле, С — в этаноле с HCl, D — адсорбирован на алюмосиликате DSA-1, E — адсорбирован на алюмосиликате SA-11

заны два типичных примера спектров физически адсорбированных красителей. Наиболее интересным в этих данных является довольно большой спектральный сдвиг между красителем в растворе и в адсорбированном состоянии. Этот сдвиг составляет 48 нм для полосы 372 нм *о*-нитроанилина и 96 нм для полосы 342 нм *р*-нитродифениламина по сравнению с соответствующими спектрами в изооктановых растворах. Эти специфические сдвиги очень напоминают наблюдения де Бура и его сотрудников, упомянутые выше. В их исследованиях спектральные сдвиги наблюдались в таком направлении, что спектр адсорбированной молекулы находился между спектром молекулы в растворе и спектром ионизованной формы. Это выглядит так, как если бы адсорбированное образование было сильно поляризовано поверхностью, но не ионизовано полностью.

Из описанных выше исследований алюмосиликатных катализаторов ясно, что поляризация поверхностью не приводит к молекуле, которая частично превращена в кислотную форму, поскольку длина волны физически адсорбированного красителя сдвигается в направлении, противоположном сдвигу для его сопряженной кислоты.

Было найдено, что величина сдвига зависит, по крайней мере частично, от свойств поверхности. Для данного красителя, например, *р*-нитродифениламина (рис. 13), найдены спектральные сдвиги 96 и 60 нм при

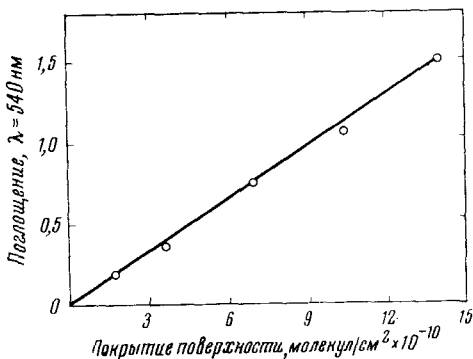


Рис. 11. График закона Бееера. Бензоазодифениламин, адсорбированный на алюмосиликате DSA-1

его адсорбции на DSA-1 и SA-11 соответственно. Необходимо указать, что когда полоса поглощения основного красителя граничит с видимой частью спектра, сдвиг, который сопутствует физической адсорбции этого красителя, может быть оценен ошибочно как кислотная реакция или

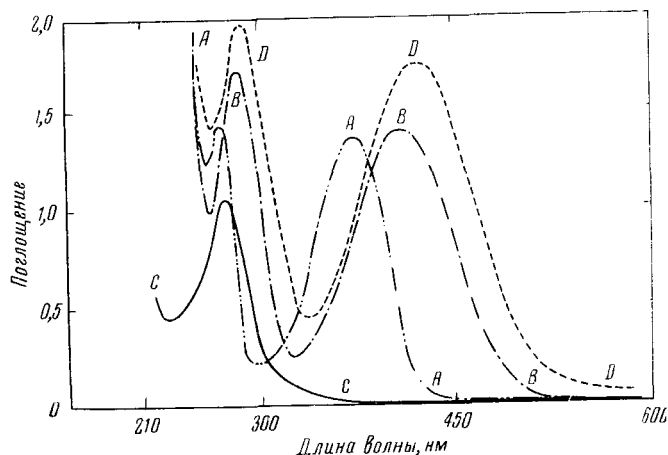


Рис. 12. Спектр *o*-нитроанилина. А — в изооктоне, В — в воде, С — в 50%-ной H_2SO_4 , D — адсорбирован на алюмосиликате DSA-1

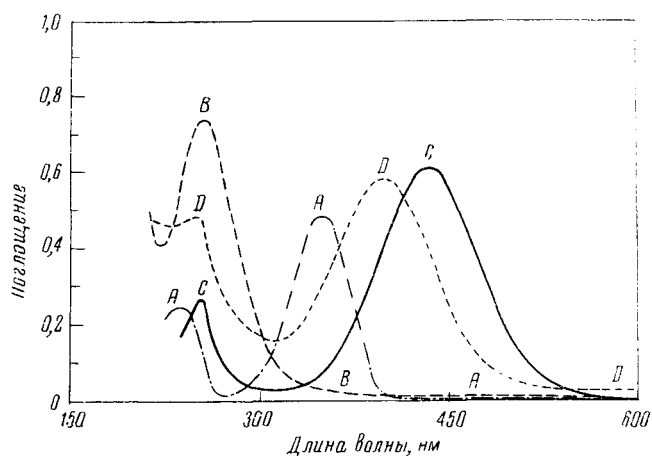


Рис. 13. Спектр *p*-нитродифениламина. А — в изооктоне, В — в 80%-ной H_2SO_4 , С — адсорбирован на алюмосиликате DSA-1, D — адсорбирован на алюмосиликате SA-11

может дать «неправильный» цвет, если этот краситель используется по методу Уоллинга или Бенеша.

Для *o*-нитроанилина, адсорбированного на алюмосиликате DSA-1 (рис. 14), полоса поглощения смещается в сторону коротких длин волн с возрастанием поверхностного покрытия в диапазоне от $3 \cdot 10^{11}$ до $3 \cdot 10^{12}$ молекул/см². Очевидно, что с возрастанием покрытия среднее возмущение, создаваемое полем поверхности, в среднем уменьшается. Соответствие закону Беера при высоких покрытиях ($1-3 \cdot 10^{12}$) ука-

зывается прямой линией на диаграмме (рис. 15), которая экстраполируется к началу координат. При более низких покрытиях, однако, наблюдается некоторое отрицательное отклонение от закона Беера. Хотя это можно объяснить изменением молекулярного коэффициента экстинкции со степенью покрытия, альтернативное объяснение может быть по-

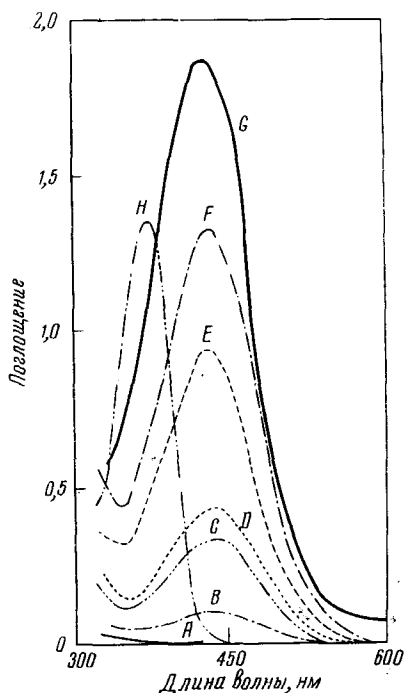


Рис. 14. Спектр *о*-нитроанилина на алюмосиликате DSA-1 при различных покрытиях поверхности

лучено из рассмотрения характерного спектра этого красителя. Сопряженная кислота *о*-нитроанилина имеет главную полосу поглощения в УФ области (274 нм), в то время как основная форма имеет максимумы у 370 и 268 нм. Прямое измерение кислотной формы этого красителя не может быть проведено из-за наложения полосы 268 нм основного красителя. Полоса в области 415—435 нм для адсорбированного красителя соответствует полосе 370 нм основного

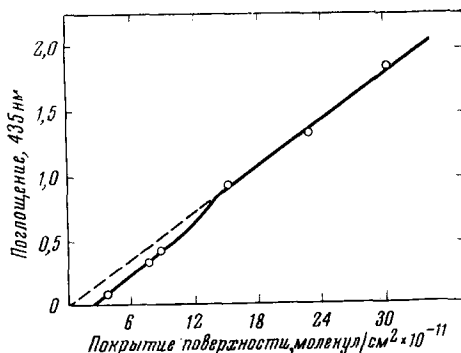


Рис. 15. График закона Беера. *о*-нитроанилин, адсорбированный на алюмосиликате DSA-1

красителя, смещенной в длинноволновую сторону полем полярной поверхности. Поэтому любая доля красителя, которая превращается в сопряженную кислоту при взаимодействии с поверхностными кислотными центрами, не повлияет на интенсивность поглощения, измеряемого в области 415—435 нм. Как только все поверхностные центры становятся занятыми, последующая адсорбция будет физической адсорбцией основной формы красителя; при возрастании покрытия относительный вклад кислотной формы в наблюдаемую интенсивность поглощения будет уменьшаться до тех пор, пока не станет совсем незаметен на фоне ошибок измерения. Видно, что линейная экстраполяция для экспериментальных точек, полученных при малых покрытиях, пересекает ось концентраций $\sim 2 \cdot 10^{11}/\text{см}^2$ поверхности. Следовательно, это должно соответствовать общему числу кислотных центров катализаторов, которые способны переводить *о*-нитроанилин в сопряженную кислоту.

Если спектральные сдвиги, получаемые при физической адсорбции красителей Хамметта, происходят из-за того, что молекулы в возбужденном состоянии сильнее адсорбируются, чем в нижнем состоянии, то разумно считать, что различие между энергиями адсорбции для этих двух уровней может объяснить большую долю уменьшения разности

энергии между ними. Отсюда энергия, соответствующая величине наблюдаемого спектрального сдвига, будет пропорциональна силовому полю твердого тела и дипольному моменту адсорбата. Для данного адсорбата, таким образом, можно было бы выявить различия в силовых полях разных твердых тел. Подтверждение этому можно видеть в том факте, что во всех случаях наибольшие спектральные сдвиги наблюдаются на катализаторе, содержащем 12% окиси алюминия, по сравнению с катализатором, содержащим 0,1%, что отражает большую полярность поверхности более активного катализатора.

Описание этого эффекта с помощью диаграмм потенциальной энергии было дано выше. Поскольку значения дипольных моментов этих красителей неизвестны, то невозможно рассчитать силовое поле этих поверхностей. Однако согласие по порядку величины с результатами Зеттлемойера и других²⁵ получается, если предположить, что дипольный момент равен $1,0 D$.

III. ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ АДсорбЦИИ

Наиболее значительная часть опубликованных работ, относящихся к применению спектров поглощения в области катализа, касается хемосорбции. Об изменениях в молекулах, возникающих в результате хемосорбции, судят по различиям в частотах и интенсивностях спектральных полос адсорбированной и «свободной» молекулы. Структуру адсорбированного образования можно надежно установить только при непосредственном сравнении полученных спектров с уже известными. Однако если, как часто случается, спектров реакционноспособных промежуточных соединений не имеется, тогда некоторые сведения об их структуре можно получить в результате изучения изменений спектра адсорбата, вызванных различными физическими и химическими воздействиями. Например, можно различать слабо и сильно адсорбированные соединения на основании результатов действия температуры и давления на их спектры поглощения.

А. Окислы и соли

1. Полярные молекулы

Кортюм и Фогель²⁶, применяя методику спектров отражения, исследовали спектр лактона *o*-карбоновой кислоты малахитового зеленого, адсорбированного на поверхности ряда щелочных галогенидов и щелочноземельных сульфатов. Хемосорбция этого соединения приводила к образованию амфотерного иона, возникающего в результате расщепления кольца (рис. 16), о чем свидетельствует сходство спектра адсорбированных молекул со спектром катиона малахитового зеленого (рис. 17).

Пары воды медленно вытесняли адсорбированное соединение, вызывая обесцвечивание образца и превращение ранее наблюдаемого спектра в спектр физически адсорбированных молекул.

На основании этих спектральных данных можно было сделать некоторые выводы относительно характера связи, осуществляющейся в этом процессе хемосорбции. Сходство спектра адсорбата со спектром катиона малахитового зеленого указывает на то, что сопряженная система, изображенная структурой (В) на рис. 16, должна сохраняться. Поскольку ковалентная связь положительного заряда в центре амфотерного иона с поверхностью нарушила бы эту сопряженную систему, карбониевый

ион, представляющий собою положительно заряженную половину амфотерного иона, не может вступать в ковалентную связь с анионом кристаллической решетки; в противном случае спектр адсорбата походил бы на спектр карбинола малахитового зеленого. Дальнейшие исследования показали, что между карбоксильной группой и катионами кристаллической решетки осуществляется более или менее полярная связь.

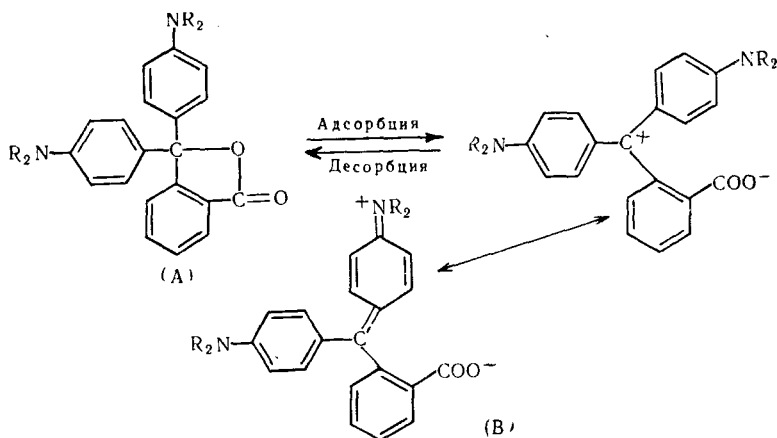


Рис. 16.

Если бы хемосорбция и одновременное расщепление кольца лактона происходили под влиянием поляризующего действия катионов, тогда положение равновесия между структурами (A) и (B) рис. 16 зависело бы от размера катионов и сдвигалось бы влево с увеличением размера катиона. Следовательно, на LiCl лактон хемосорбировался бы прочнее, чем на других щелочногалоидных соединениях. Как видно из рис. 18, интенсивность полосы амфотерного иона монотонно возрастает при переходе от CaCl до LiCl при соблюдении одинаковых экспериментальных условий. Для щелочноземельных сульфатов наблюдалась аналогичная зависимость интенсивности полосы от размера катиона. Однако в этом случае интенсивности полос были несколько больше, чем для щелочногалоидных соединений, указывая на то, что увеличение сил поляризации у дважды заряженных катионов сдвигало равновесие вправо. Это может быть частично обязано другим факторам, обусловленным различием между хлоридами и сульфатами. Даже несмотря на то, что интенсивности полос на окислах были больше, чем на соответствующих сульфатах, все же и они уменьшались с увеличением размера катионов.

Зависимость максимума интенсивности длинноволновой полосы от молярной доли (рис. 19) представлена в виде кривых 1 и 3, характеризующих изотермы хемосорбции соответственно для NaCl и KCl. Оказалось, что закон Беера выполняется до молярной доли $5 \cdot 10^{-4}$. При более высоких концентрациях изотермы достигают постоянной величины, которая затем не превышает. Путем экстраполяции, обозначенной на рис. 19 пунктирной линией, можно было определить, что насыщение хемосорбции наступает при молярной доле $8 - 9 \cdot 10^{-4}$, в хорошем согласии с величиной, ранее найденной для красителя масляного желтого на BaSO_4^{27} . Сравнение кривых 1 и 3 показывает, что максимальное количество хемосорбированных молекул на KCl в 25 раз меньше, чем на NaCl. Это еще раз указывает на дальнейший сдвиг равновесия реакции

вправо для NaCl. Зависимость интенсивности полосы 270 нм, характеризующей неионизованный лактон, изображена в виде кривой 2. Здесь мы имеем дело с физической адсорбцией, не достигающей насыщения, поскольку молекулы могут адсорбироваться одна на другой в виде полислоев. Спектры отражения показали, что оба типа адсорбции молекул лактона на поверхности происходят одновременно.

Адсорбция трифенилхлорметана на BaSO_4 совершенно аналогична²⁷. В этом случае связь C—Cl оказалась настолько сильно поляризованной, что спектр адсорбированных молекул (рис. 20) был тождествен спектру трифенилкарбониевого иона, наблюдаемого в растворе H_2SO_4 . На MgO трифенилхлорметан не хемосорбируется.

В предыдущих примерах спектральные данные указывают на осуществление поверхностной льюисовской кислотно-основной реакции, в которой щелочные или щелочпоземельные катионы действовали в качестве электронных акцепторов, а электронными донорами служили адсорбированные молекулы. Вполне естественно, что возможна и обратная ситуация, т. е. адсорбент может проявлять основные, а адсорбат — кислотные свойства, так что при хемосорбции перенос электрона будет осуществляться в обратном направлении. Несколько примеров такой адсорбции уже рассматривалось в этой главе. Кортюм²⁷ обнаружил еще другой пример при адсорбции симметричного тринитробензола на MgO и BaSO_4 . Тринитробензол, будучи бесцветным при адсорбции на CaF_2 или SiO_2 , принимал красную окраску с максимумом поглощения у 465 нм (рис. 21) при адсорбции на MgO . Спектр адсорбированного образования походил на спектр, полученный для щелочного раствора этого соединения в этаноле. Элюирование адсорбированного тринитробензола метанолом дало устойчивое бесцветное соединение. Сход-

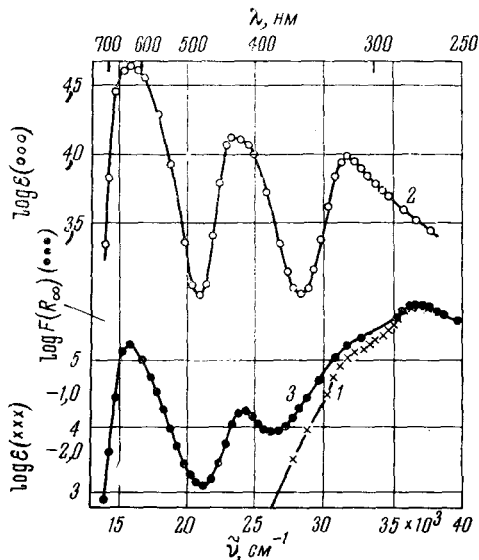


Рис. 17. Спектры отражения: 1 — лактон малахитового зеленого в метаноле, 2 — малахитовый зеленый в метаноле, 3 — лактон малахитового зеленого, адсорбированного на NaCl

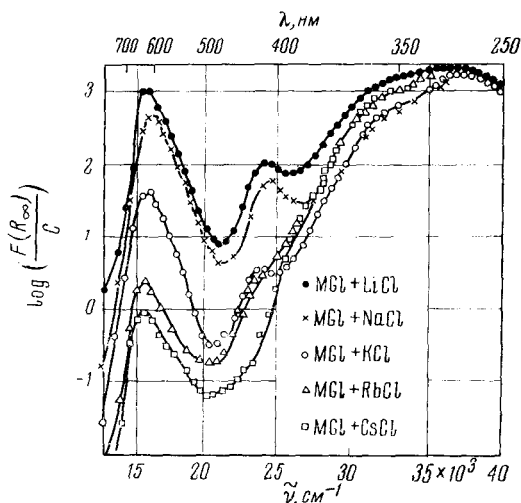


Рис. 18. Спектры отражения лактона малахитового зеленого, адсорбированного на высушенных щелочных хлоридах

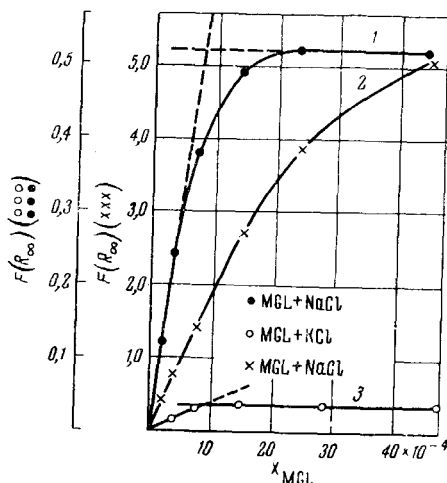


Рис. 19. Изотермы адсорбции лактона малахитового зеленого, определенные спектральным методом: 1 — хемосорбированный на NaCl, 2 — физически адсорбированный на NaCl, 3 — хемосорбированный на KCl

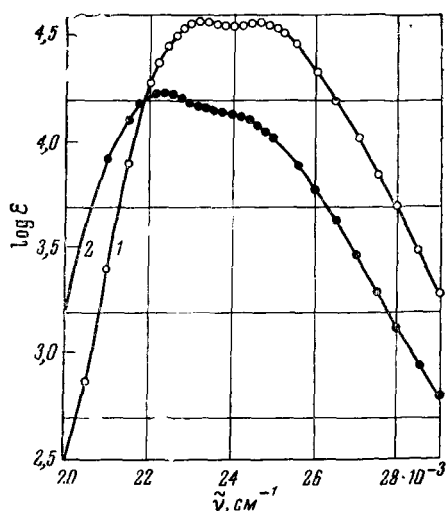


Рис. 20. Спектр трифенилхлорметана: 1 — спектр поглощения раствора в H_2SO_4 , 2 — спектр отражения трифенилхлорметана, адсорбированного на $BaSO_4$

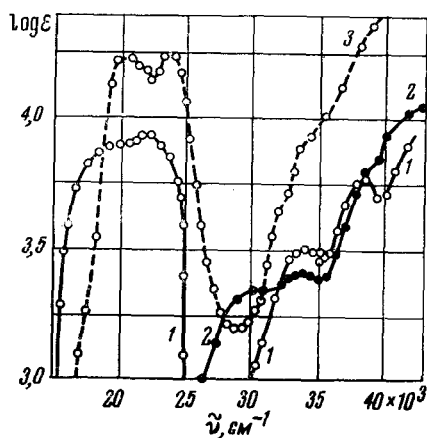


Рис. 21. Спектр 1,3,5-тринитробензола: 1 — адсорбированного на SiO_2 , 2 — адсорбированного на MgO , 3 — спиртового раствора с KOH

ство спектров щелочного раствора и адсорбата привело к заключению о том, что ионы кислорода в MgO действовали как основания в этом типе хемосорбции.

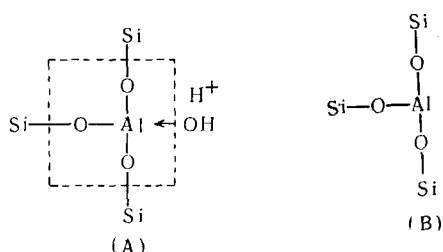
В. Катализаторы крекинга

1. Красители и полярные молекулы

а. *Кислотно-основные реакции.* Для анилина, адсорбированного на алюмосиликагеле при низких покрытиях, Котов²⁸ наблюдал только одну полосу поглощения у 260 нм. По мере адсорбции дополнительного коли-

чества анилина появлялась вторая полоса у 280 нм, интенсивность которой увеличивалась с покрытием. При наступлении капиллярной конденсации полоса у 280 нм уширялась и сдвигалась до 300 нм. Полоса у 260 нм совпадала с полосой поглощения бензола, адсорбированного на этом же катализаторе. Присутствие двух полос в спектре адсорбированного анилина принималось за указание на существование двух типов центров адсорбции на поверхности алюмосиликагеля. Поскольку полоса 280 нм наблюдается для раствора анилина в метаноле, она была приписана анилину, адсорбированному на гидроксильных ОН-группах поверхности. Взаимодействие адсорбированных молекул с центрами адсорбции, специфичными только для алюмосиликагеля, вызывало полосу у 260 нм, так как в спектре анилина, адсорбированного на силикагеле, присутствовала лишь полоса у 280 нм. На основании этих данных было сделано заключение, что адсорбция молекул на гидроксильных группах происходила только после того, как все специфические центры адсорбции заняты. Поскольку концентрация ОН-групп на поверхности алюмосиликагеля значительно больше концентрации других кислотных центров, естественно, что полоса 280 нм должна была иметь более высокую интенсивность, чем полоса у 260 нм.

Учитывая сходство спектров адсорбированного анилина и бензола, можно сделать некоторые выводы относительно природы специфических центров алюмосиликагеля. Такие центры могут быть двух типов: либо кислоты Бренстеда, либо кислоты Льюиса, и могут быть изображены следующими структурами:



Структура (А) легко отдает свой слабо связанный протон и, следовательно, действует как кислота Бренстеда. Структура (В) обладает электроно-акцепторными свойствами из-за наличия атома алюминия, имеющего незаполненную *p*-орбиту. Возвращение спектра анилина к спектру бензола произойдет, если избыток электронной плотности, сообщенный в пользу амино-группы, локализуется на атоме азота. Так, присоединение протона к амино-группе анилина приводит к иону анилина, спектр которого очень похож на спектр бензола. Аналогичная картина наблюдается, когда пары анилина реагируют с безводным AlCl_3 . В этом случае электронный акцептор связывает неподеленную пару электронов, образуя комплекс типа кислоты Льюиса. Поскольку изменения в спектре анилина, адсорбированного на специфических центрах алюмосиликагеля, можно было объяснить таким образом, то, очевидно, такие центры обладают либо сильными электроно-акцепторными, либо протонно-донорными свойствами. Спектр нафтиламина, адсорбированного на бентоните, указал на присутствие тех же специфических центров, как и на алюмосиликагеле.

Для решения вопроса о том, на каких центрах происходит адсорбция тех или иных молекул, Котов²⁸ исследовал влияние катионного обмена и термического удаления протонов на спектры адсорбированных

анилина и нафтиламина. Катионный обмен, проведенный в 1*N* растворе NaCl, снизил число поверхностных протонов в 4 раза. Термическая обработка в течение 2 часов при различных температурах вплоть до 600° регулярно уменьшала число протонов. Спектры нафтиламина, адсорбированного на обмененных щелочью и термически обработанных катализаторах, показали, что степень кислотной реакции амина с поверхностью не уменьшилась даже после удаления 75% протонов. Это указывает на то, что электроно-акцепторные центры ответственны за адсорбцию амина. Поскольку спектры не позволяли различить продукты реакций амина с кислотами Бренстеда и Льюиса, Котов пришел к заключению, что для нетренированных образцов спектральные изменения связаны с наличием протоно-донорных, а для нагретых образцов — с наличием электроно-акцепторных центров.

б. *Процессы с переносом одного электрона.* Хотя хемосорбция многих основных азотистых красителей на алюмосиликате и других кислотных катализаторах приводит к образованию ожидаемых сопряженных кислот, в которых с поверхностью связывается неподеленная пара электронов атома азота, в некоторых случаях спектральные данные указывают на иной тип хемосорбции, сопровождающейся полным переносом одного электрона от молекулы красителя к поверхности. Для дифениламина и других диариламинов, адсорбированных на обезгаженных образцах бентонита и алюмосиликагеля, Сидорова и Теренин²⁹ показали полное соответствие между спектрами адсорбированных соединений и соответствующих положительных молекулярных ионов. Затем Котов³⁰ показал аналогичное поведение бензидина, адсорбированного на бентоните и алюмосиликагеле, а также на силикагеле в присутствии кислорода.

В отсутствие кислорода в спектре бензидина, адсорбированного как на алюмосиликагеле, так и на бентоните, наблюдались полосы у 300, 450, 760 и 850 *нм*. На бентоните, кроме того, появлялась дополнительная полоса у 600 *нм*, а на силикагеле — лишь одна полоса, присутствующая и в спектре спиртового раствора этого амина. Для способствования образованию иона молекулы на поверхности силикагеля в кювету вводили 10 *мл* рт. ст. O₂. Через 15 часов появлялись полосы у 410 и 850 *нм*, которые на основании сходства с полосами 450 и 850 *нм*, полученными для одного алюмосиликагеля, были приписаны положительному иону бензидина. Приписание полос положительному молекулярному иону было подтверждено путем сравнения со спектрами, полученными Льюисом и Липкиным³¹ при фотоионизации бензидина в замороженных матрицах.

Окраска бензидина, адсорбированного на бентоните, обратимо изменяется под влиянием адсорбции паров воды. Веденеева³² обнаружила, что интенсивная голубая окраска, наблюдаемая в присутствии избытка воды, превращалась в зеленую, желтую и, наконец, исчезала по мере удаления адсорбированной воды. Эта последовательность окрасок происходила в обратном порядке при добавлении влаги. Недавно Хасегава³³ вновь рассмотрел эту так называемую бензидиновую реакцию для бензидина и тетраметилбензидина, применив в качестве среды бензол для суспензии катализатора. Адсорбция бензидина на природной или обработанной кислотой глине сопровождалась зеленовато-желтой окраской и соответствующими спектрами (кривые А и В, рис. 22) с максимумами поглощения 440, 780 и 880 *нм* в хорошем согласии с результатами, полученными в вакуумных условиях³⁰. Эти спектры отличались от тех, которые обнаруживались на глине, обработанной в щелочи (рис. 22, кривая С), но совпадали со спектром глины, подвергнутой щелочному обмену, при котором обмен протонов на ионы щелочных металлов производился кипячением глины в 5*N* растворе NaCl. Следова-

но, спектральные различия между глинами, обработанными кислотой и щелочью, не связаны с замещением протонов на другие ионы. Поскольку, по существу, все протоны замещались ионами металла, поверхностные центры типа кислот Бренстеда могли быть ответственными за появление полос на природных и обработанных кислотой глинах. Аналогичные результаты были получены для тетраметилбензида. Для интерпретации полученных спектров были приготовлены два продукта

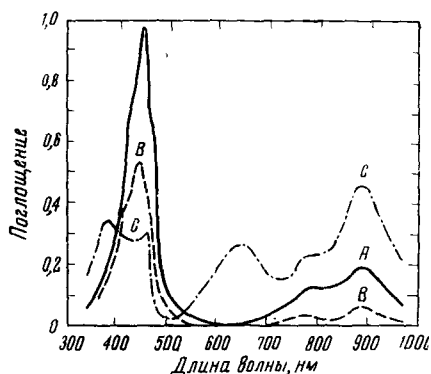


Рис. 22. Спектры поглощения адсорбированного бензида: А — на природной глине; В — на глине, обработанной кислотой; С — на глине, обработанной щелочью

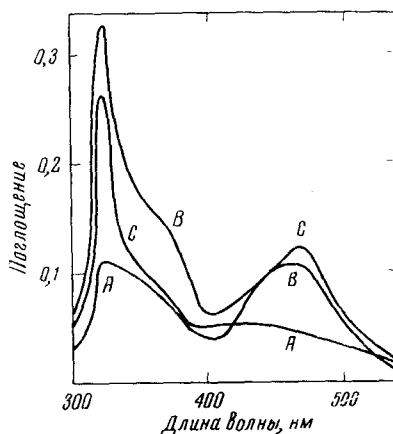


Рис. 23. Спектры *p*-фенилендиамина, адсорбированного на алюмосиликате: А — без термообработки; В — после нагревания при 110°, 3 часа; С — после нагревания при 430°, 3 часа

окисления тетраметилбензида с использованием FeCl_3 в качестве окисляющего агента. Эти продукты были отождествлены с хинонным и мерихионным (комплекс 1 : 1 основания и хинона) формами соединения, поглощающими соответственно у 470 и 880 нм. В случае кислых глин в спектрах доминировала хинонная, а в случае глин, обработанных щелочью, — мерихионная форма адсорбата.

Действие термической обработки катализатора на спектры аминов, адсорбированных на алюмосиликатных катализаторах, исследовали Окуда и Тачибана³⁴ с применением методики суспензий. Для бензоазодифениламина наблюдались две полосы. Полоса 440 нм была приписана основной форме красителя, а полоса у 538 нм — сопряженной кислоте, образованной в результате реакции основного красителя либо с протоном, либо с атомом алюминия как центрами Льюиса. Повышение температуры обработки катализатора вызывало увеличение интенсивности полосы поглощения кислотной формы, что свидетельствовало об увеличении числа действующих кислотных центров. Для решения вопроса о том, являются ли эти центры типа Льюиса, изучался спектр адсорбированного *p*-фенилендиамина. Это соединение, являющееся типичным донором электрона, оказалось удобным для определения электроноакцепторных свойств поверхности. Наблюдались полосы с максимумами у 324 и 468 нм. Первая из них на основании сравнения с полосой 312 нм спиртового раствора *p*-фенилендиамина была приписана «свободному» (физически адсорбированному) диамину. Полоса у 468 нм была приписана семихиноновому катион-радикалу $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)^+$, который в водном растворе имеет максимум поглощения у 462 нм. В частности, примечательно, что это образование катион-радикала на поверхности было под-

тверждено появлением сигнала электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Поскольку ни полосы поглощения, ни сигнала ЭПР не было получено при адсорбции *p*-фенилендиамина на силикагеле, содержащем на поверхности протонную кислоту, было высказано мнение, что за образование катион-радикала на поверхности алюмосиликата ответственны кислотные центры типа Льюиса *. Доказательство в пользу взгляда, что активные центры на алюмосиликатах принадлежат к электронно-акцепторным, но не протонным кислотам, следует также из спектрального «ответа» на предварительную термическую обработку катализатора, приведенного на рис. 23. Там кривые А, В и С представляют спектры *p*-фенилендиамина, хемосорбированного на образцах алюмосиликата, нагретых при возрастающих температурах. Регулярное увеличение интенсивности полосы у 468 нм катион-радикала катализатора рассматривалось как спектральное доказательство увеличения числа кислотных центров Льюиса. Хотя эти спектры качественно согласуются с известным действием термической обработки катализатора на относительное содержание кислот Льюиса и Бренстеда, исходя из них, нельзя сделать количественных выводов, так как одновременное увеличение производили не при постоянном покрытии поверхности.

2. Электронные спектры хемосорбированных углеводов

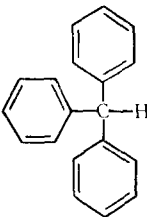
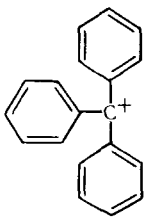
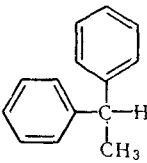
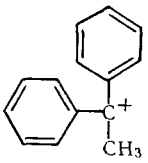
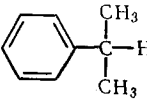
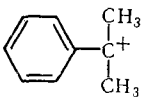
Все до сих пор рассмотренные спектры относились к гетероатомным органическим соединениям, адсорбированным на полярных поверхностях. Полученные данные привели к существенно новому взгляду на природу процесса хемосорбции, особенно на электронные свойства и характер специфических центров адсорбции. В следующих разделах мы ограничим изложение спектральными исследованиями хемосорбции углеводов на катализаторах крекинга. Эти исследования, кроме подтверждения ранее сделанных выводов о природе поверхностных активных центров, имеют принципиальное значение для выяснения механизмов реакций путем отождествления реакционноспособных промежуточных соединений. Главные работы в этой области выполнены Уэббом³⁶ и Лефтиным с сотрудниками^{23, 37–41}.

а. *Арилалканы*. Обнаружение поверхностной кислотности у катализаторов крекинга^{11, 12, 42}, в сочетании с изучением распределения продуктов⁴³ и изотопного обмена⁴⁴, привело исследователей к постулированию механизмов, различающихся в деталях, но предполагающих образования в первичном процессе хемосорбции адсорбированных карбониевых ионов. Поскольку детали процесса хемосорбции были неизвестны, было предложено множество возможных механизмов. Одно из главных препятствий построению приемлемого механизма хемосорбции парафинов заключается в том, что химическая природа активных поверхностных кислотных центров неизвестна. Поскольку кислотность поверхности в зависимости от гидратации катализатора может быть связана либо с наличием поверхностных протонов, или центров, обладающих дефицитом электронов, или совместно тех и других, следует рассмотреть, по крайней мере, два возможных механизма.

Первый вопрос, касающийся хемосорбции парафинов,— образуются ли в этом процессе карбониевые ионы? Для решения этого вопроса были получены электронные спектры соединений, перечисленных в табл. 4, адсорбированных на прозрачных алюмосиликатных пластинках в вакуумных условиях^{37, 38, 40}. Поскольку эти фенильные аналоги изобутана

* Еще ранее такие опыты и выводы были сделаны в СССР в работе Котова и Теренина с *N*-диметил-*p*-фенилендиаминном³⁵ (Прим. редак.).

ТАБЛИЦА 4

Углеводород	Карбониевый ион	Главная полоса поглощения, нм
 Трифенилметан	 Трифенил-карбониевый ион	404 ; 432
 1,1-Дифенилэтан	 Метилдифенил-карбониевый ион	423
 Кумол	 Диметилфенил-карбониевый ион	395

все имеют один третичный атом водорода, их можно считать предшественниками карбониевых ионов. Фенильные производные были выбраны ввиду того, что фенильные группы, как известно, стабилизируют карбониевые ионы, и независимое существование таких ионов вполне показано криоскопическими измерениями растворов соответствующих карбинолов в H_2SO_4 ^{45, 46}, а также измерениями проводимости растворов соответствующих галогенидов и перхлоратов в жидкой SO_2 ⁴⁷⁻⁴⁹. Кроме того, надежно установлены спектры ионов этих соединений⁵⁰⁻⁵⁴. Изобутан не включен в этот список, так как имеются лишь косвенные данные о независимом существовании третичного бутилового иона, и его электронный спектр все еще под сомнением. Исследования, касающиеся этого и других алифатических углеводородов, будут рассмотрены особо.

После впуска паров трифенилметана к алюмосиликатному катализатору (предварительно прокаленному в O_2 и откачанному при 500°) медленно появляется желтая поверхностная окраска³⁸. Сравнение спектра адсорбированных молекул (рис. 24, кривая А) с известным спектром (кривая В) трифенилкарбониевого иона (полученного в растворе карбинола в концентрированной H_2SO_4) убедительно подтвердило предположение об образовании этого иона на поверхности катализатора. С другой стороны, сопоставление полученного спектра с известными спектрами трифенилметильного иона⁵⁵ и трифенилметилового радикала⁵⁵ показало, что в процессе хемосорбции не образуется ни одно из этих соединений.

Из сравнения со спектром трифенилметана, адсорбированного на некислотной или слабокислотной поверхности силикагеля, видно, что полученный спектр является результатом химической реакции между уг-

леводородом и каталитически активной поверхностью алюмосиликата (хемосорбция), а не вызван обычным спектральным сдвигом на поверхности³⁸. Спектр силикагеля, подвергнутого действию паров трифенилметана в течение 1000 часов при 100° (рис. 25, кривая В), совпадал со спектром (кривая А) спиртового раствора этого углеводорода.

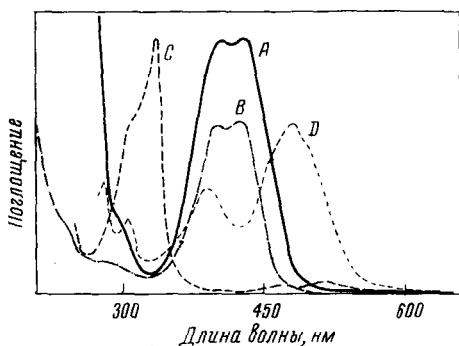


Рис. 24. Спектры поглощения: А — $\text{Ф}_3\text{СН}_3$, хемосорбированный на алюмосиликате; В — $\text{Ф}_3\text{СОН}$ в концентрированной H_2SO_4 ; С — $\text{Ф}_3\text{С}\cdot$ в эфире; D — $\text{Ф}_3\text{С}\cdot$ в эфире

Совпадение этих кривых указывает на физическую адсорбцию трифенилметана на силикагеле. Это тем более подтверждается заметным уменьшением интенсивности полосы трифенилметана, адсорбированного на силикагеле (кривая С) после откачки образца в течение 4 часов при 100°. Напротив, на алюмосиликате, на котором углеводород хемосорбировался в виде карбониевого иона, не было замечено никакого снижения поглощения даже после откачки в течение 48 часов при 275°. Эти данные представляют собой первое прямое доказательство образования карбониевого иона при хемосорбции «третичного» углеводорода

на поверхности катализатора крекинга в результате реакции, приводящей к разрыву алифатической С—Н-связи.

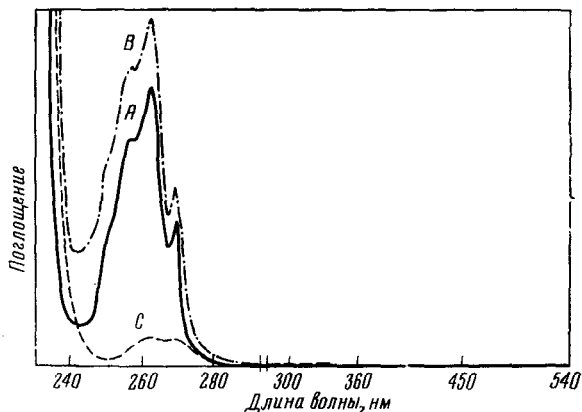
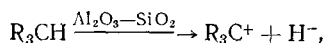


Рис. 25. Спектры поглощения трифенилметана: А — в этаноле; В — адсорбированного на SiO_2 -геле; С — образец В после 4 часов откачки при 100°

Общее значение процесса образования карбониевого иона при хемосорбции молекул парафинов на поверхности алюмосиликатного катализатора было показано сравнением спектров хемосорбированных 1,1-дифенилэтана и кумола (рис. 26) со спектрами карбониевых ионов метилдифенила и диметилфенила, наблюдаемыми в растворах соответствующих спиртов в H_2SO_4 . На основании вышеприведенных результатов суммарный ход реакции при хемосорбции третичных углеводородов должен быть следующим:



где ясно, что молекула углеводорода теряет отрицательный (гидридный) ион водорода (или его эквивалент) с образованием наблюдаемого третичного карбониевого иона. Последний не образует ковалентной связи между атомом углерода и поверхностью, как предполагалось ранее⁵⁶; это следует из того, что такая связь нарушила бы сопряженную систему, которая обуславливает стабильность и характерный спектр

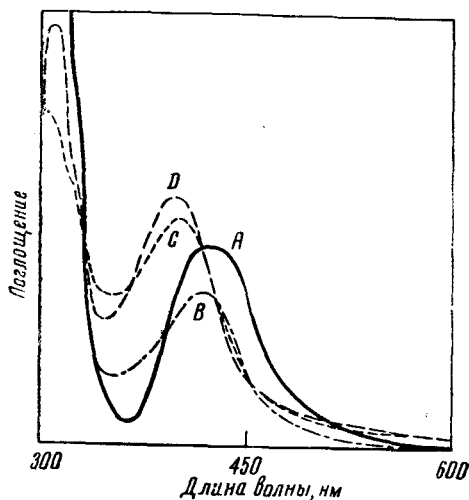


Рис. 26

Рис. 26. Спектры карбониевых ионов: А — 1,1-дифенилэтана, адсорбированного на алюмосиликате; В — 1,1-дифенилэтилена в 98%-ной H_2SO_4 , С — кумола, адсорбированного на алюмосиликате; D — 2-фенил-2-пропанола в H_2SO_4

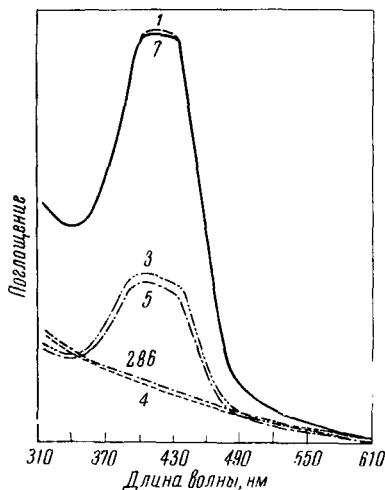


Рис. 27

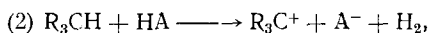
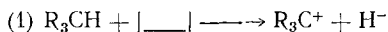
Рис. 27. Действие паров воды на хемосорбированный трифенилметан: 1 — Ph_3CH , хемосорбированный на алюмосиликате; 2 — после выпуска паров H_2O при 30° , 25 мм рт. ст. в течение 5 мин.; 3 — после откачки в течение 1 мин. при 30° ; 4 — после выпуска паров воды; 5 — после откачки в течение 1 мин. при 30° ; 6 — после выпуска паров воды; 7 — после откачки в течение 5 мин. при 30°

этих ионов. Карбониевые ионы должны удерживаться вблизи поверхности кулоновскими силами и могут рассматриваться в качестве положительно заряженной половины электрического двойного слоя. В состоянии хемосорбции ионы могут свободно вращаться и даже мигрировать в пределах ограниченных участков поверхности. Недавно полученные данные по ЯМР⁵⁷ и результаты исследования Халдемана и Эмметта⁵⁸ по протонному обмену до некоторой степени подтвердили подвижность хемосорбированных карбониевых ионов. В согласии с этой точкой зрения на хемосорбированное состояние, карбониевые ионы легко доступны молекулам углеводорода, поступающим на поверхность из газовой фазы. С ними карбониевые ионы могут испытать хорошо известную⁵⁹ реакцию переноса гидридного иона и, таким образом, могут выступать в качестве инициаторов цепи в каталитической реакции. Это простое рассмотрение, учитывающее образование двойного электрического слоя в процессе хемосорбции, согласуется также с теорией Кука и других⁶⁰ относительно ионообменной способности глиноподобных минералов и с недавно выдвинутыми представлениями о реакциях углеводородов на поверхности кислотных катализаторов.

Рассмотренные выше результаты впервые показали, что возможно образование карбониевых ионов при хемосорбции парафиновых молекул на алюмосиликате, под действием самой поверхности катализатора, об-

ладающей способностью отрывать гидридные ионы водорода непосредственно от третичных С—Н-связей. Важно отметить, что эти результаты не исключают участия механизмов в системах, содержащих примеси олефинов, где, вполне возможно, такой путь будет наиболее выгодным. Полученные данные показали только то, что механизм (А) достаточен для объяснения хемосорбции парафинов.

Механизм (А):



где $| ___ |$ — кислота Льюиса, HA — кислота Бренстеда.

Качественное поведение трифенилкарбониевого иона на алюмосиликате по отношению к парам воды при комнатной температуре показано на рис. 27. Кривая 1 представляет собой неизменный во времени спектр до впуска паров воды. После впуска паров воды при относительной влажности 80% и 30° характерный спектр полностью исчезал (кривые 2 и 6); получающиеся кривые совпадали со спектром фона. Откачка в течение только 1 мин. при комнатной температуре частично восстанавливала спектр (кривая 3), а полное восстановление наступало через 5 минут откачки (кривая 7). Это явление убедительно свидетельствует о легкой обратимости реакции паров воды с хемосорбированными карбониевыми ионами, а также показывает, что участвующая в реакции вода действительно сравнительно слабо связана с поверхностью.

Результаты более количественного рассмотрения этого эффекта паров воды представлены на рис. 28, на котором отражено поглощение при 405 нм в зависимости от количества воды, адсорбированной образцом. Первая порция воды вызвала незначительное уменьшение интенсивности полосы поглощения, после чего не происходило дальнейшего уменьшения, пока на поверхности не адсорбировалось около 17 молекул воды на один карбониевый ион. Последующее добавление воды вызывало очень быстрое уменьшение поглощения, вплоть до полного исчезновения спектра.

В случае NH_3 для вытеснения с поверхности одного карбониевого иона требовалась примерно 1 молекула аммиака. Однако в этом случае реакция была необратимой, и откачка в течение продолжительного времени при 100° приводила к десорбции белого вещества, конденсирующегося на холодных частях сосуда. Методом ИК спектров было установлено, что этот продукт — трифенилметан, а не трифениламин, как ожидалось.

б. *Арилалкены*. Из трех исследований электронных спектров адсорбированных арилзамещенных олефинов наиболее ранним было неопубликованное сообщение Эванса⁶¹, согласно которому при добавлении 1,1-дифенилэтилена (в дальнейшем сокращенно ДФЭ) к суспензии глины, обработанной кислотой, наблюдалось появление желтой окраски. На основании сходства спектра этой суспензии со спектром раствора ДФЭ в H_2SO_4 Эванс сделал заключение об образовании карбониевого иона $\Phi_3C^+—CH_3$ в результате переноса протона от глины к олефину. Более обширные исследования, проведенные Узббом и Лефтиным с сотрудниками^{39–41, 62}, обнаружили, что хемосорбция ДФЭ является гораздо более сложным процессом, чем простой механизм, предложенный Эвансом. Было обнаружено, что спектр ДФЭ, хемосорбированного на алюмосиликате (рис. 29), состоит из двух интенсивных полос поглощения, а не из одной, в отличие от суспензии глины. Одна из них у 423 нм ($\epsilon=3 \cdot 10^4$)

была приписана иону метилдифенилкарбония $\Phi_2C^+CH_3$ после сравнения со спектрами раствора ДФЭ, либо метилдифенилкарбинола в H_2SO_4 . В последних наличие иона было независимо установлено методами криоскопии⁴⁶ и ЯМР⁶³. Не было возможности различить, образуется ли этот ион в результате взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностным протоном или с льюисовским кислотным центром, так как в обоих случаях ионы имели очень сходные спектры.

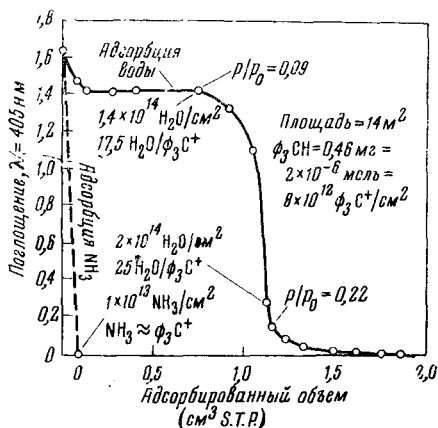


Рис. 28. Действие паров воды и аммиака на трифенилкарбониевые ионы, хемосорбированные на алюмосиликате

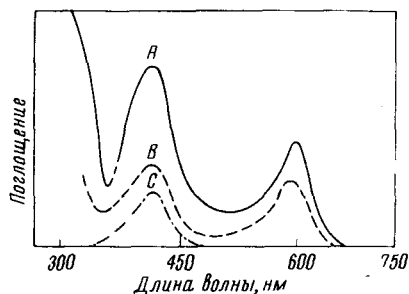


Рис. 29. Спектр поглощения 1,1-дифенилэтилена: А — хемосорбированного на алюмосиликате; В — в диметилсульфате + H_2SO_4 ; С — в 98%-ной H_2SO_4

Оказалось более сложным отождествить вторую интенсивную полосу (605 нм). Лаврушин⁵³ впервые сообщил о длинноволновых полосах, существенно сдвинутых в красную сторону по сравнению с полосами оживавшихся карбониевых ионов для ДФЭ и α -метилстирола в смешанных растворах уксусной и серной кислот. Не было предложено объяснений природы этих длинноволновых полос. Несколько лет позднее Эванс с сотрудниками^{64, 65} в ходе своих исследований по димеризации диарилолефинов вновь открыли это явление. В результате упрощенного процесса исключения авторы предположили, что эти полосы принадлежат неклассическим карбониевым ионам, или π -комплексам, образованным между протонами и π -электронными облаками молекул олефинов. Вскоре это объяснение Грейс и Саймонс⁶⁶ подвергли сомнению, обнаружив аналогичную полосу у кислых растворов соединений, не имеющих π -электронов, например, у дифенилметана. Несмотря на эту критику, Уэбб³⁶ принял гипотезу π -комплексов Эванса для объяснения своих спектральных данных, полученных на алюмосиликатах.

Спектры ДФЭ, хемосорбированного на алюмосиликате, чувствительны к процедуре обезвоживания катализатора. При хемосорбции ДФЭ (высушенном над NaH) на высушенном катализаторе (кривая А, рис. 30) Уэбб обнаружил лишь полосу у 423 нм карбониевого иона. Хемосорбция ДФЭ на гидратированном образце дала спектр (кривая В), в котором доминировала вторая длинноволновая полоса. При промежуточном содержании воды появлялись обе полосы. Полученные результаты Уэбб интерпретировал таким образом, что соединение, ответственное за длинноволновую полосу, есть π -комплекс (или комплекс переноса заряда), образовавшийся между олефином и поверхностной гидроксильной группой, возникшей в результате хемосорбции воды.

Лефтин и Холл⁴¹ нашли, что конечный спектр зависит как от степени поверхностного покрытия и старения, так и от содержания воды в катализаторе. Применение целлюлозно-стеклянной кюветы, в которой катализатор и реагент содержались в различных отделениях, разделенных пробиваемой стеклянной мембраной, позволило проследить за спектральными изменениями, сопровождающими увеличение степени поверхностного покрытия. При низких поверхностных покрытиях наблюдалась только полоса 423 нм (карбониевый ион) (рис. 31). Скорость развития этой полосы постепенно уменьшалась со временем, но по мере продолжения адсорбции появлялась полоса 605 нм, и скорость ее роста увеличивалась до тех пор, пока ее интенсивность не превысила интенсивности полосы 423 нм. При избытке реагента спектр терял разрешение, что указывало на наступление вторичных процессов таких, как димеризация. При впуске паров воды полоса карбониевого иона обратимо исчезала (рис. 32), подобно ранее отмеченному поведению трифенилкар-

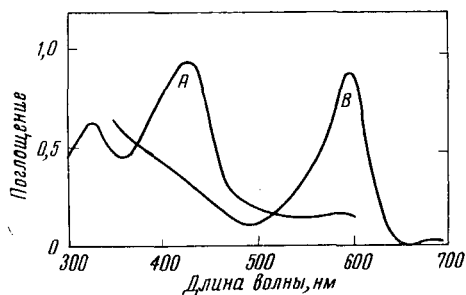


Рис. 30. Спектр $\text{Ph}_2\text{C}=\text{CH}_2$, адсорбированного на алюмосиликате: А — сухой катализатор; В — гидратированный катализатор

бониевого иона. С другой стороны, полоса 605 нм, сравнительно нечувствительная к воде, необратимо исчезала под действием NH_3 . Эти результаты показывают, что: а) обе полосы связаны с поверхностными кислотными центрами; б) эти кислотные центры различаются по силе. Сначала ДФЭ адсорбируется на более сильных центрах адсорбции с образованием карбониевых ионов, и эти центры могут реагировать с такими слабыми основаниями, как вода. После существенного заполнения этих сильных центров будет преобладать адсорбция молекул на слабых центрах с образованием соединений, поглощающих у 605 нм. Слабые центры,

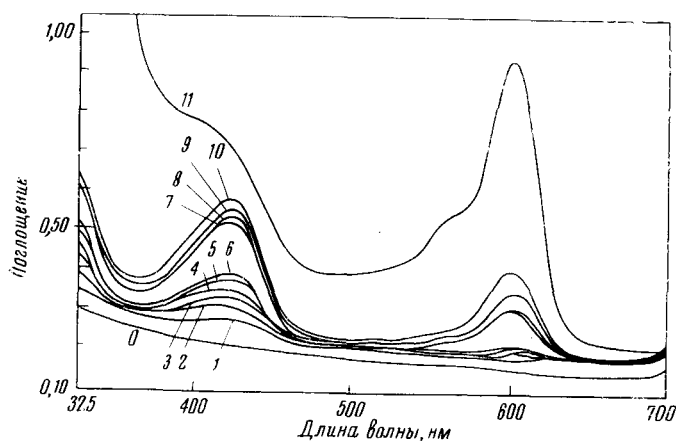


Рис. 31. Спектры 1,1-дифенилэтилена на поверхности алюмосиликата в зависимости от времени адсорбции; кривые: 0 — 0 мин., 1 — 2 мин., 2 — 5 мин., 3 — 8 мин., 4 — 11 мин., 5 — 14 мин., 6 — 17 мин., 7 — 41 мин., 8 — 44 мин., 9 — 54 мин., 10 — 68 мин., 11 — 22 часа

бониевого иона. С другой стороны, полоса 605 нм, сравнительно нечувствительная к воде, необратимо исчезала под действием NH_3 . Эти результаты показывают, что: а) обе полосы связаны с поверхностными кислотными центрами; б) эти кислотные центры различаются по силе. Сначала ДФЭ адсорбируется на более сильных центрах адсорбции с образованием карбониевых ионов, и эти центры могут реагировать с такими слабыми основаниями, как вода. После существенного заполнения этих сильных центров будет преобладать адсорбция молекул на слабых центрах с образованием соединений, поглощающих у 605 нм. Слабые центры,

нечувствительные к воде, могут реагировать с более сильным основанием, как NH_3 .

Измерения ЭПР в растворах ДФЭ в смешанных кислотных растворителях дали очень слабый сигнал. После обработки растворов ДФЭ в CH_2Cl_2 пятихлористой сурьмой была получена одиночная интенсивная линия шириной 10 гаусс, расположенная у $g=2,00$. Эти растворы оказались совершенно неустойчивыми, но кинетика образования соединений имела общее сходство с наблюдаемой в смеси кислот, т. е. полосы у 423 и 605 нм сначала быстро росли, а затем спадали. После обработки

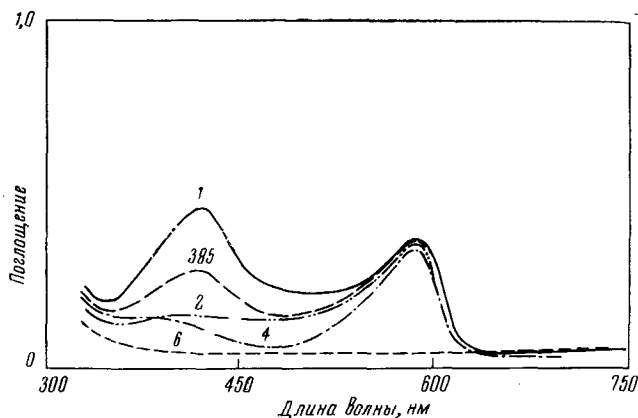


Рис. 32. Действие H_2O и NH_3 на спектр ДФЭ, хемосорбированного на алюмосиликате: 1 — ДФЭ, хемосорбированный на $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$; 2 и 4 — после впуска паров воды при 25° ; 3 и 5 — после откачки при 25° ; 6 — после впуска NH_3

раствора ДФЭ в CCl_4 пятихлористой сурьмой выпадал темно-голубой осадок парамагнитного комплекса, а раствор этого комплекса в хлористом метиле проявлял и полосу поглощения у 605 нм, и сигнал ЭПР. Это наблюдение сходно с тем, которое было описано для конденсированных ароматических соединений⁶⁷. В последнем случае на основании оптических данных и спектров ЭПР установлено⁶⁸, что в комплексах со SbCl_5 органическая составляющая является катион-радикалом.

Первоначальные попытки наблюдения сигнала ЭПР катион-радикала ДФЭ, хемосорбированного на алюмосиликате, либо были неудачными, либо приводили к очень слабым сигналам^{39, 41, 69}, тогда как для ион-радикалов адсорбированного антрацена и перилена сигналы ЭПР были обнаружены⁷⁰. Недавно ожидаемый сигнал ЭПР для хемосорбированного ДФЭ был наблюден, и он оказался тождественным сигналу для комплекса этого соединения со SbCl_5 и подобен сигналу для комплекса со щелочным металлом (анион-радикал углеводорода); кроме того, как оказалось, интенсивность сигнала ЭПР обратимо зависит от присутствия других адсорбированных газов. Адсорбированный кислород уменьшал интенсивность сигнала ЭПР и уширял его подобно тому, как это наблюдается для радикалов на черных углях^{71, 72}. Водород, аргон и пары воды оказывали противоположное влияние, причем последние усиливали сигналы ЭПР наиболее существенно. Эти газы и пары воды увеличивали интенсивность сигнала ЭПР. Влияние кислорода на сигнал ЭПР адсорбированного ДФЭ было обратным сообщенному Фого⁷³, который наблюдал увеличение сигнала ЭПР адсорбированного антрацена после впуска атмосферного воздуха. Учитывая значительное действие

паров воды, было предположено, что наблюдения Фого могли быть вызваны влиянием атмосферной влаги скорее, чем кислорода.

Длинноволновые полосы катион-радикалов также наблюдались при адсорбции α -метилстирола (560 нм) и 1,1,4,4-тетрафенилбутадиена (565 нм) на алюмосиликате. Эти наблюдения, сопоставленные с обнаружением образования поверхностных ион-радикалов при адсорбции конденсированных ароматических соединений⁷⁰, *p*-фенилендиамин³⁴, бензидина³⁰, можно рассматривать как существенное доказательство общности такого типа хемосорбции органических соединений на алюмосиликатном и других кислотных катализаторах.

Хотя, судя по вышеописанному, образование катион-радикалов на алюмосиликатах при хемосорбции арилалкенов, конденсированных ароматических соединений и некоторых ароматических аминов можно считать определенно установленным, все же остается вопрос, представляет ли собой это явление специфическое свойство поверхности катализатора, или же обязано присутствию постороннего окислителя, например хемосорбированного кислорода. Интересно, что кроме исследований методом ЭПР Лефтина, Хобсона и Лейга⁶², результаты которых, по-видимому, не подтверждают последнего предположения, Робертс, Бертер и Стоун⁷⁴ заметили появление полосы у 750 нм при адсорбции антрацена на алюмосиликате в анаэробных условиях. Хотя авторы не приписали эту полосу какому-либо носителю, она, вероятно, представляет собой полосу положительного ион-радикала антрацена, расположенную у 720 нм⁶⁷. Таким образом, возможно образование положительных ион-радикалов непосредственным воздействием поверхности алюмосиликата, по крайней мере, на рассматриваемые здесь ароматические доноры. В таком процессе адсорбции электроны предположительно переносятся на поверхность катализатора. Это не представляет затруднений; как уже было показано, поверхность алюмосиликата может удерживать $5 \cdot 10^{12}$ гидридных ионов на 1 см^2 , поэтому нет причины, почему эта поверхность не сможет принять эквивалентное число электронов.

Поскольку образование катион-радикалов при хемосорбции олефиновых углеводородов до сих пор в литературе по катализу не рассматривалось, природа реакций и механизмов образования таких соединений должна иметь существенное значение для выяснения механизма каталитических реакций. В частности, это имеет значение в связи с тем, что Уэбб³⁶ получил спектральное доказательство образования поверхностных соединений, отличных от карбониевых ионов, при адсорбции бутена-2 на алюмосиликате. В настоящее время нет возможности определить ни роль катион-радикалов в кислотном катализе, ни химическую природу электрофильных поверхностных центров, участвующих в их образовании.

в. *Алифатические углеводороды.* В двух опубликованных работах по электронным спектрам алифатических углеводородов, хемосорбированных на алюмосиликатах, получены взаимно исключающие результаты. Уэбб³⁶ сообщил, что в зависимости от поверхностного покрытия, содержания воды в катализаторе и термической обработки образцов после адсорбции, электронный спектр хемосорбированного бутена-2 (рис. 33) состоял из одной или нескольких полос. Коротковолновая полоса, максимум которой оказался перемещающимся в пределах между 310 и 330 нм, наблюдалась лишь при низких покрытиях поверхности. Нагревание образца в закрытой кювете при 100° в течение 30 минут привело к появлению дополнительных полос у 380, 465, 560 нм, отсутствовавших при нагревании и одновременной откачке образца. Полоса 310—330 нм была приписана третичному карбониевому иону полимера бутилена, а

длинноволновые полосы — π -комплексу, или комплексу с переносом заряда, по аналогии с интерпретацией (ныне опровергнутой) для адсорбированного дифенилэтилена.

В наших исследованиях ⁷⁵ хемосорбированных алифатических соединений мы не смогли получить длинноволновые полосы при вышеописанной обработке. После 5 минут пребывания алюмосиликата в присутствии 2,5 мм рт. ст. бутена-1 при 75° и часовой откачки при той же температуре, наблюдаемый УФ-спектр состоял из одной интенсивной полосы у 300 нм (рис. 34). По-видимому, она соответствует полосе 310—330 нм, наблюдаемой

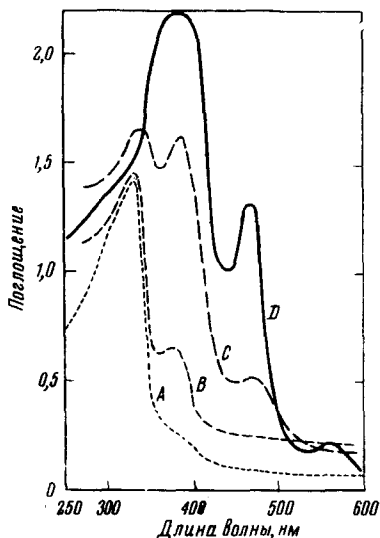


Рис. 33. Спектры бутена-2, адсорбированного на алюмосиликате: А — низкое покрытие и сухой катализатор; В — высокое покрытие и сухой катализатор; С — высокое покрытие и гидратированный катализатор; D — образец А + нагревание

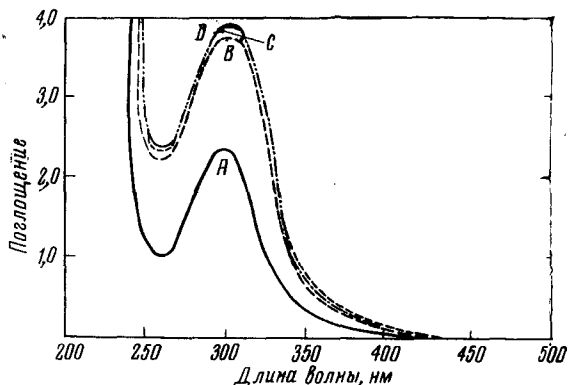


Рис. 34. Спектр бутена-1, хемосорбированного на алюмосиликате DSA-1: А — после откачки 1 час при 75°; В — после нагревания 1 час при 150°; С — после нагревания 1 час при 200°; D — после нагревания 1 час при 250°

для бутена-2. Нагревание и откачка вызывали увеличение интенсивности этой полосы. Дальнейшее нагревание в закрытой кювете в течение 1 часа при 150, 200 и 250° не привело к появлению указанных выше дополнительных полос и, несомненно, получился постоянный во времени спектр. Ключом для выяснения причины расхождений между данными исследования и работой Уэбба послужили данные Юринака и Фолмана ⁷⁶. Эти исследователи наблюдали видимую лавандовую цветную поверхностную окраску, когда к катализатору с хемосорбированным углеводородом был допущен воздух. В дальнейшем было обнаружено, что когда образец, с которым были получены данные, представленные на рис. 34, подвергнут действию воздуха, он принимал лавандовую окраску. Соответствующий спектр (рис. 35) состоял из полос у 380, 465, 560 нм и, следовательно, очень близко походил на спектр, наблюдавшийся Уэббом (рис. 33). Таким образом, можно было заключить, что ранее полученные результаты были искажены следами воздуха атмосферы, а поэтому приписание длинноволновых полос π -комплексу оказалось вдвойне спорным. Попутно следует заметить, что хотя причина появления этих полос еще не ясна, по-видимому, они имеют происхождение, подобное длинноволновым полосам хемосорбированного дифенилэтилена. Недавно сообщалось о получении анион-радикалов ^{77, 78, 79} в системах с алифатическими соеди-

нениями, имеющими сопряженные насыщенные связи. Возможно, что катион-радикалы также могут существовать в таких системах.

Хемосорбция разнообразных алифатических углеводородов на алюмосиликатах приводила к спектрам, почти не отличавшимся друг от друга и состоящих в основном из одной интенсивной полосы в области 300 нм. На рис. 36 представлены спектры изобутилена и изобутана. Аналогичные спектры были получены⁷⁵ при адсорбции 1,4-пентадиена, а также первичных, вторичных, третичных и изобутилового спиртов.

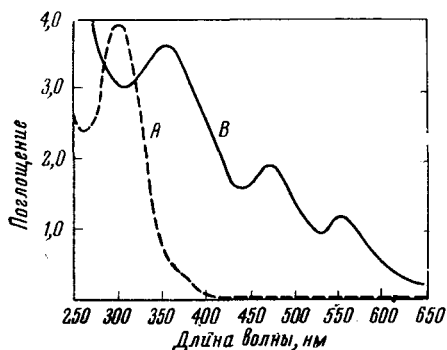


Рис. 35. Действие атмосферного воздуха на спектр бутена-1, хемосорбированного на алюмосиликате: А — бутен-1, хемосорбированный на алюмосиликате; В — после впуска атмосферного воздуха при 20°

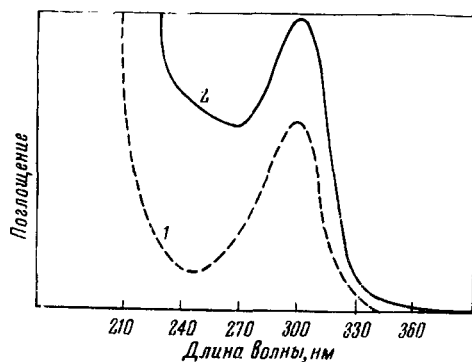


Рис. 36. Спектр изобутана (1) и изобутилена (2), хемосорбированных на алюмосиликате

В спектрах всех этих соединений присутствует вторая более коротковолновая полоса, существование которой указывалось резким увеличением поглощения в области короче 240 нм, но эта область слишком близка к коротковолновому краю собственного поглощения образцов катализатора; поэтому нельзя сделать более определенных выводов относительно природы такой полосы.

По аналогии с фенилзамещенными соединениями следовало ожидать, что хемосорбция изобутана будет происходить в результате отрыва гидридного иона с образованием третичного бутилового карбониевого иона. Поэтому было бы удобным приписать полосу у 300 нм этому иону. Хотя такие алкильные карбониевые ионы оказались полезными для описания механизма различных реакций углеводородов на гетерогенных кислотных катализаторах, в последние годы стали известны многочисленные наблюдения, которые, по-видимому, не согласуются с этим представлением. В этом отношении примечательна высокая степень стереоселективности в кислотно-катализируемой изомеризации двойной связи бутенов^{80, 81, 82}. Это и другие явления⁸³ привели к постулированию иных промежуточных соединений исключительно умозрительного характера.

Были представлены данные в пользу приписания полосы 300 нм в растворах углеводородов в H_2SO_4 алкильному карбониевому иону. По-видимому, тот же вывод можно сделать и относительно полосы 300 нм, наблюдаемой на поверхности катализатора. Однако при этом возникает расхождение с ИК спектрами, известными для адсорбированных олефинов. Уэбб³⁶ привел сообщение, полученное им от Эйшенса и Плискина, согласно которому ИК спектр изобутилена, хемосорбирован-

ного на алюмосиликате, полностью соответствует насыщенному димерному или полимерному соединению. Для выяснения возможности согласования этих данных с ненасыщенным алкенильным карбониевым ионом, вытекающей из электронных спектров, прежде всего, необходимо было установить, принадлежат ли ИК и УФ спектры тому же соединению. Это было установлено путем записи спектров в обеих областях для одного и того же образца катализатора, в тождественных экспериментальных условиях с применением особой кюветы. ИК-спектр, соответствующий соединению, поглощающему у 300 нм, для бутена-1, хемосорбированного на алюмосиликате (рис. 37), состоял из полос 2960 и 2925 см^{-1} , которые, по-видимому, обязаны асимметричному валентному колебанию С—Н в метильной и метиленовой группах⁸⁴ соответственно, кроме того, наблюдалась менее интенсивная полоса в области 2880 см^{-1} , которая, вероятно, обязана неразрешенной комбинации частот С—Н. Действительно, этот спектр, по-видимому, согласуется полностью с насыщенным соединением, о чем, в частности, свидетельствует отсутствие заметного поглощения в частотах, больших 3000 см^{-1} , нормально ожидаемых для валентных С—Н-колебаний, присущих олефиновым соединениям. Отсутствие полос в этой области не связано с возмущениями, вызванными полярными силами адсорбции, так как для бутена-1, адсорбированного на некислотном силикате, наблюдалась отчетливая полоса у 3070 см^{-1} . На основе частот, расшифрованных в исследованиях нейтральных молекул, ИК данные могут быть интерпретированы как указывающие, что адсорбированное соединение есть насыщенный алкилкарбониевый ион. Однако такая интерпретация может и не быть верной, так как она полностью пренебрегает влиянием заряда на частоты валентных колебаний С—Н-связей в карбониевых ионах.

Поскольку дипольные моменты связей, образованных с заряженным sp_2 -атомом углерода карбониевого иона, должны заметно отличаться от дипольных моментов связей, образованных углеродом в нормальном sp_2 -состоянии, положительный заряд на атоме углерода вызовет сдвиг полосы валентных С—Н колебаний в сторону низких частот. В алкенильном карбониевом ионе заряд делокализован на трех атомах углерода из-за сопряжения выводимого из двух структур молекулы олефина:



Таким образом, в гибридном соединении дискретная двойная связь не существует. Следовательно, если даже пренебречь эффектом положительного заряда, полосы валентных колебаний сдвинулись бы в сторону низких частот из-за одной лишь делокализации двойной связи. Если к такому сдвигу добавить сдвиг, обусловленный положительным зарядом, то вполне возможно, что ожидаемая полоса олефина переместится в область, обычно приписываемую насыщенным соединениям.

К сожалению, нельзя оценить эти сдвиги теоретически достаточно убедительно, и, разумеется, вполне надежная интерпретация возможна лишь при непосредственном сравнении с известными спектрами для соответствующих соединений, обладающих заряженными атомами углерода. До сих пор в литературе не было данных об ИК спектрах известных алифатических карбониевых ионов; однако недавние исследования Боугена с сотрудниками^{85, 86} проложили прямой путь к получению таких данных. В результате криоскопических исследований и изучения проводимости они показали возможность получения стабильных растворов алифатических карбониевых ионов в расплавленном SbCl_3 через иониза-

Здесь кислота Льюиса (обозначенная [—]) отрывает гидридный ион от метиленовой группы смежной двойной связи. Приведенный механизм согласуется с существенно льюисовской кислотной природой поверхности алюмосиликата, а также с уже показанной ранее способностью этой поверхности отрывать гидридные ионы от третичных углеводородов. Поскольку алкенильный карбониевый ион стабилизирован сопряжением в большей степени, чем насыщенный карбониевый ион, вполне возможно, что он является наиболее стабильным соединением, образующимся при хемосорбции алифатического олефина или его предшественника. Таким образом, по-видимому, разумно предполагать, что такие соединения участвуют в гетерогенном кислотном катализе в большей мере, чем принято

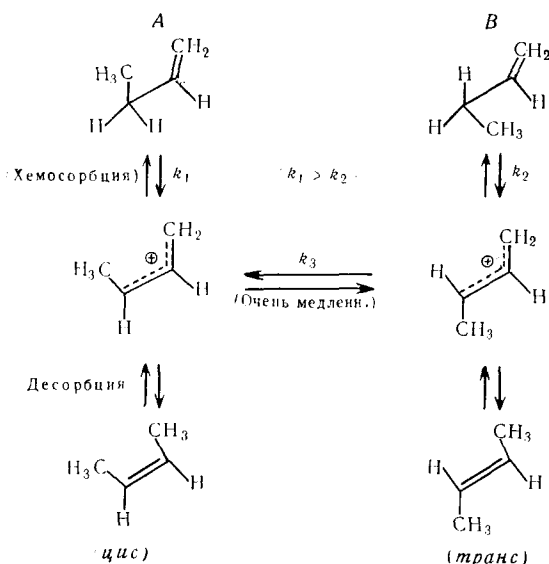


Рис. 39. Предлагаемая схема механизма стереоселективной изомеризации двойной связи бутена-1 на алюмосиликате

считать. Этот процесс хемосорбции, разумеется, не исключает общепринятое присоединение кислоты к двойной связи, что может иметь место при соответствующих условиях. Он, скорее, вводит иной путь развития процесса хемосорбции, который, возможно, оказывает значительное влияние на суммарный ход каталитических реакций. Так, например, поскольку замещенный аллильный карбониевый ион может превратиться в сопряженный диен в результате потери протона, он может оказаться важным промежуточным соединением в образовании «кокса» на поверхности катализатора. Известно несколько реакций, идущих на поверхности кислотных катализаторов, для которых насыщенные карбониевые ионы не могут дать адекватного объяснения, поэтому полезно рассмотреть некоторые из путей, на которых описанный тип олефиновой хемосорбции укладывается в представления гетерогенного катализа.

Предполагая, что хемосорбция приводит к образованию бутенильного карбониевого иона, можно объяснить стереоселективность изомеризации двойной связи бутена-1 на поверхности алюмосиликата и других кислотных катализаторов (рис. 39). Согласно приведенной схеме,

бутен-1 может хемосорбироваться с образованием либо цис- (путь А), либо транс-формы (путь В) карбониевого иона бутенила в зависимости от конформаций бутеновой молекулы, когда она приближается к поверхности катализатора.

Таким образом, оказывается, что стереоселективность изомеризации олефина может быть адекватно объяснена в рамках теории классических карбониевых ионов без привлечения таких сомнительных промежуточных соединений, как π -комплексы или циклические карбониевые ионы. Привлекательность вышеописанного механизма еще более усиливается его сходством с аллил-карбанионным механизмом, предложенным для объяснения изомеризации, катализируемой основаниями⁸⁸. Возможно, что не будет слишком далекой экстраполяцией предположить, что аналогичный механизм с участием аллильных радикалов может происходить на восстановленных металлических катализаторах.

Кондон⁸³, рассматривая образование 2,5-диметилгексана при реакции изобутана с $AlCl_3$ для объяснения изомеризации скелета иона 2,2,4-триметилпентила, постулировал образование промежуточного протонизированного циклопропана, образующегося, по его мнению, при воздействии *трет*-бутилового иона на изобутилен. В этой реакции изобутилен получался при удалении протона из первично образовавшегося *трет*-бутилового иона. Циклическое промежуточное соединение можно исключить из рассмотрения, если часть изобутилена сначала превращается в ионы бутенила, которые затем присоединяются к остальным молекулам изобутилена, приводя прямо к образованию скелета 2,6-диметилгексана.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. H. de Boer, Ztschr. physik. Chem., **B18**, 49 (1932).
2. А. В. Киселев, ДАН, **106**, 1046 (1956).
3. M. Robin, K. N. Trueblood, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5138 (1957).
4. Е. Н. Павлова, ДАН, **49**, 272 (1945).
5. L. Doub, J. M. Vandenbelt, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2714 (1947).
6. J. H. de Boer, Adv. in Catalysis, **8**, 79 (1956).
7. J. H. de Boer, J. F. H. Custers, Ztschr. physik. Chem., **B25**, 238 (1934).
8. J. H. de Boer, J. F. H. Custers, Там же, **B21**, 208 (1933).
9. J. H. de Boer, Там же, **B15**, 281 (1932).
10. E. Weitz, F. Schmidt, Ber., **72**, 1740 (1939).
11. A. G. Oblad, T. H. Milliken, мл., G. A. Mills, Adv. in Catalysis, **3**, 199 (1951).
12. M. W. Tamele, Disc. Faraday Soc., **8**, 270 (1950).
13. C. Walling, J. Am. Chem. Soc., **72**, 1164 (1950).
14. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, Там же, **54**, 2721 (1932).
15. M. A. Paul, F. A. Long, Chem. Revs., **57**, 1 (1957).
16. O. Johnson, J. Phys. Chem., **59**, 827 (1955).
17. H. A. Benesi, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5490 (1956).
18. H. A. Benesi, J. Phys. Chem., **61**, 970 (1957).
19. E. V. Ballou, R. T. Barth, R. A. Flinn, J. Phys. Chem., **65**, 1639 (1961).
20. S. E. Yoltz, A. E. Hirschler, A. Smith, Там же, **64**, 1594 (1960).
21. G. N. Lewis, J. Bigeleisen, J. Am. Chem. Soc., **65**, 1144 (1943).
22. A. A. Morton, F. H. Bolton, Там же, **75**, 1146 (1953).
23. Н. Р. Лефтин, Mellon Institute, 1958 (неопубликованные данные).
24. R. J. Shuba, S. T. Zenchelsky, J. Am. Chem. Soc., **82**, 4136 (1960).
25. A. C. Zettlemoyer, J. J. Chessick, C. M. Hollabaugh, J. Phys. Chem., **62**, 489 (1958).
26. G. Kortüm, J. Vogel, Ber., **93**, 706 (1960).
27. G. Kortüm, J. Vogel, W. Braun, Angew. Chem., **70**, 651 (1958).
28. Е. И. Котов, Оптика и спектр., **3**, 115 (1957).
29. А. И. Сидорова, А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 152.
30. Е. И. Котов, Оптика и спектр., **1**, 500 (1956).
31. G. N. Lewis, D. Lipkin, J. Am. Chem. Soc., **64**, 2801 (1942).
32. Н. Е. Веденесва, ЖФХ, **21**, 881 (1947).

33. H. Hasegawa, *J. Phys. Chem.*, **65**, 292 (1961).
34. М. Okuda, Т. Tachibana, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 863 (1960).
35. Е. И. Котов, А. Н. Теренин, *ДАН*, **124**, 865 (1959).
36. A. N. Webb, *Proc. 2nd Intern. Congr. Catalysis. Paris, 1960*, **1**, 1289 (1961).
37. H. P. Leftin, W. K. Hall, *Abstr. Papers 134th Meeting Am. Chem. Soc., Chicago, 1958*, p. 94—P.
38. H. P. Leftin, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1714 (1960).
39. H. P. Leftin, W. K. Hall, *Там же*, **64**, 382 (1960).
40. H. P. Leftin, W. K. Hall, *Proc. 2nd Intern. Congr. Catalysis, Paris, 1960*, **1**, 1307, 1353 (1961).
41. H. P. Leftin, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1457 (1962).
42. C. L. Thomas, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2564 (1949).
43. B. S. Greensfelder, H. H. Voge, G. M. Good, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2573 (1949).
44. H. H. Voge, in «Catalysis» (P. H. Emmett, ed.), Vol. VI, p. 435. Reinhold, N. Y., 1958.
45. L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1900 (1933).
46. V. Gold, B. W. V. Hawes, F. L. Tye, *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2167.
47. P. Waiden, *Ber.*, **35**, 2018 (1902).
48. М. Gomberg, *Там же*, **35**, 2397 (1902).
49. N. N. Lichtin, H. P. Leftin, *J. Phys. Chem.*, **60**, 164 (1956).
50. A. Hantzsch, *Ztschr. physik. Chem.*, **61**, 257 (1908).
51. G. Branch, H. Walba, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1564 (1954).
52. A. G. Evans, *J. Appl. Chem. (London)*, **1**, 240 (1951).
53. В. Ф. Лаврушин, *ЖОХ*, **26**, 2697 (1956).
54. N. C. Deno, J. J. Jaruzelski, A. Schriesheim, *J. Org. Chem.*, **19**, 155 (1954).
55. L. C. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1673 (1935).
56. G. Parravano, E. F. Hammel, H. S. Taylor, *Там же*, **70**, 2269 (1948).
57. H. P. Leftin, D. E. O'Reilly, W. K. Hall, 1957 (неопубликованные данные).
58. R. G. Haldeman, P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2917 (1956).
59. P. D. Bartlett, F. E. Condon, A. Schneider, *Там же*, **66**, 1531 (1944).
60. M. A. Cook, I. B. Cutler, G. R. Hill, M. E. Wadsworth, A. G. Oblad, *J. Phys. Chem.*, **57**, 1 (1953).
61. A. G. Evans, *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 302 (1950).
62. H. P. Leftin, M. C. Hobson, J. S. Leigh, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1214 (1962).
63. D. E. O'Reilly, H. P. Leftin, *Там же*, **64**, 1555 (1960).
64. A. G. Evans, N. Jones, J. H. Thomas, *J. Chem. Soc.*, **1955**, 1824.
65. A. G. Evans, P. M. S. Jones, J. H. Thomas, *Там же*, **1957**, 104.
66. J. A. Grace, M. C. R. Symons, *Там же*, **1959**, 958.
67. W. I. Aalbersberg, мл., G. J. Hooijtink, E. L. Mackor, W. P. Weijland, *Там же*, **1959**, 3049, 3055.
68. S. I. Weissman, E. de Boer, J. Conradi, *J. Chem. Phys.*, **26**, 963 (1957).
69. W. K. Hall, *J. Catalysis*, **1**, 53 (1962).
70. J. J. Rooney, R. C. Pink, *Proc. Chem. Soc. (London)*, **1961**, 70, 142.
71. D. E. G. Austen, D. J. E. Ingram, *Chem. a. Ind., (London)*, **1956**, 981.
72. L. N. Piette, in «NMR and EPR Spectroscopy» (J. Marling et al., eds.), Pergamon Press, N. Y., 1960, стр. 212.
73. J. K. Fogo, *J. Phys. Chem.*, **65**, 1919 (1961).
74. R. M. Roberts, C. Barter, H. Stone, *Там же*, **63**, 2077 (1959).
75. H. P. Leftin, *Abstr. Papers 140th Meeting. Am. Chem. Soc., Chicago, 1961*, 13—1.
76. J. J. Jurinak, D. H. Volman, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1373 (1959).
77. N. Hirota, S. I. Weissman, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4424 (1960).
78. K. Kuwata, K. Morigaki, K. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 891 (1959).
79. R. L. Ward, *J. Chem. Phys.*, **26**, 2230 (1962).
80. P. J. Lucchesi, D. L. Baeder, J. P. Longwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 3235 (1959).
81. N. F. Foster, R. J. Cvetanovic, *Там же*, **82**, 4274 (1960).
82. W. O. Haag, H. Pines, *Там же*, **82**, 2488 (1960).
83. F. E. Condon, *J. Org. Chem.*, **21**, 761 (1956).
84. L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Chap. 1—3. Wiley, N. Y., 1958.
85. G. B. Porter, E. C. Baughan, *J. Chem. Soc.*, **1958**, 744.
86. A. G. Davies, E. C. Baughan, *Там же*, **1961**, 1711.
87. H. P. Leftin, M. W. Kellogg Co. (неопубликованные данные), 1960.
88. W. O. Haag, H. Pines, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 387 (1960).