

УДК 541.183; 541.128 : 543.42

## МЕТОД ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА В АДСОРБЦИИ И КАТАЛИЗЕ

*Голубев В. Б., Лунина Е. В., Селивановский А. К.*

Обсуждены результаты применения метода парамагнитного зонда для исследования гетерогенных систем. Анализ спектров ЭПР адсорбированных зондов — нитроксильных радикалов — позволяет получить информацию об их взаимодействии с поверхностью силикагеля, окиси алюминия, алюмосиликатов и т. д. Основное внимание уделено образованию донорно-акцепторных комплексов с координационно-ненасыщенными катионами поверхности и подвижности молекул в адсорбционном слое.

Библиография — 53 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	792
II. Взаимодействие нитроксильных радикалов с поверхностью окисных катализаторов . . . . .	793
III. Исследование взаимодействия донорных молекул с акцепторными центрами $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	798
IV. Применение окиси азота в качестве парамагнитного зонда . . . . .	800
V. Определение концентрации акцепторных центров $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	801
VI. Исследование каталитических процессов . . . . .	804
VII. Исследование динамики адсорбционного слоя . . . . .	806

### I. ВВЕДЕНИЕ

Фундаментальными вопросами адсорбции и катализа являются формирование адсорбционного слоя, природа и количество адсорбционных и каталитически активных центров, характер взаимодействия с ними адсорбированных молекул, динамика адсорбционного слоя. Определенные успехи в решении этих проблем достигнуты при использовании спектроскопических методов и, в частности, метода ЭПР. Метод ЭПР широко применяется для исследования катализаторов, содержащих в качестве активных центров парамагнитные ионы и радиационные дефекты, и взаимодействия различных молекул с этими центрами, а также радикальных и ион-радикальных состояний, возникающих при взаимодействии некоторых адсорбатов с активной поверхностью твердых тел [1, 2].

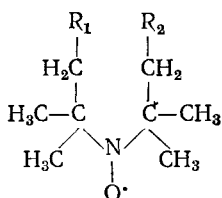
Для исследования катализаторов и адсорбентов, не содержащих парамагнитных центров, в частности таких широко распространенных, как силикагель, окись алюминия и некоторые другие окислы, алюмосиликаты, цеолиты, в последнее время нашел применение метод парамагнитного зонда. Сущность его состоит в том, что в исследуемую систему вводят парамагнитные частицы (зонды), изменения спектров ЭПР которых отражают свойства окружающей их среды. В настоящем обзоре в основном рассматриваются результаты, полученные при использовании в качестве зондов стабильных нитроксильных радикалов. Теория спектров ЭПР этих радикалов достаточно хорошо разработана [3, 4]. Анализ спектров ЭПР адсорбированных нитроксильных радикалов позволяет су-

доть о взаимодействии этих молекул с адсорбционными центрами поверхности и в ряде случаев непосредственно наблюдать сам адсорбционный центр. Представляет большой интерес также возможность оценить скорость вращательной и поступательной подвижности адсорбированных молекул, т. е. изучать динамику адсорбционного слоя.

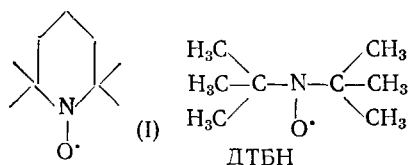
Нитроксильные радикалы представляют собой удобную модель донорных адсорбатов. Общим для них является наличие фрагмента  $>\text{N}-\dot{\text{O}}$ , который, с одной стороны, несет неспаренный электрон, а с другой — является обычной донорной группой. Кроме группы  $>\text{N}-\dot{\text{O}}$  радикалы могут содержать и другие донорные группы, способные к специфическим взаимодействиям с активными центрами адсорбента. Наличие неспаренного электрона позволяет следить за поведением этих молекул в адсорбционном слое методом ЭПР, но не вносит никаких изменений в характер адсорбции. Поэтому результаты исследования адсорбционных процессов, полученные методом парамагнитного зонда, качественно справедливы для большого числа адсорбатов, широко используемых на практике.

## II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Спектр ЭПР нитроксильных радикалов, имеющих в молекуле фрагмент

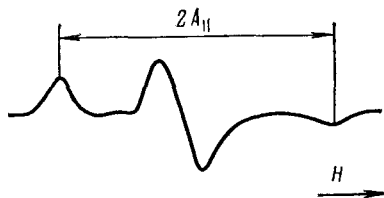


например, 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (I) и ди-*трет*-бутилнитроксила (ДТБН)



состоит из трех компонент сверхтонкой структуры (СТС), обусловленных взаимодействием неспаренного электрона с ядром  $^{14}\text{N}$  (спин ядра

Рис. 1. Определение анизотропной константы сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядром  $^{14}\text{N}$  ( $A_{||}$ ) из спектров ЭПР хаотически ориентированных «замороженных» нитроксильных радикалов [5]



$I_N=1$ ). Анизотропная константа  $A_{||}$  сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного электрона с ядром  $^{14}\text{N}$  (см. рис. 1) зависит только от электронно-спиновой плотности на атоме азота. Если группа  $>\text{N}-\dot{\text{O}}$  вступает в какое-либо взаимодействие, например в донорно-акцепторное или

ТАБЛИЦА 1

Значения  $A_{\parallel}$  (Э) спектров ЭПР нитроксильных радикалов  
в различных системах

Система	ДТБН [6]	Радикал (I) [7]
Стеклообразная матрица		
n-Гексан	34,1	—
Толуол	34,6	34,6
Пиридин	35,2	35,3
Водно-глицериновая смесь	—	37,8
Фенол	38,3	—
$H_3PO_4$ (10—40%)	—	39,5
Адсорбция на силикагеле		
Чистая поверхность	38,6	38,0
Образец залит толуолом	—	38,0
Адсорбирован монослой пиридина	—	36,2
Образец залит пиридином	35,2	—

образует водородную связь, то электронно-спиновая плотность на атоме азота меняется; меняется и  $A_{\parallel}$  [4, 6]. Это видно из табл. 1. Когда таких взаимодействий нет или они очень малы, как например в застеклованных при 77 К растворах в неполярных растворителях или пиридине,  $A_{\parallel}$  составляет 34—35 Э. При образовании водородной связи  $A_{\parallel}$  возрастает до 38 Э, а при протонировании — почти до 40 Э.

При исследовании взаимодействия радикалов (I) и ДТБН с поверхностью  $SiO_2$  и гидроксильрованной  $Al_2O_3$  обнаружено, что константа  $A_{\parallel}$  увеличена (38 Э), что характерно для образования водородной связи с ОН-группами. Этот результат не является неожиданным, так как образование водородной связи донорных молекул с ОН-группами поверхности многократно наблюдалось методом ИК-спектроскопии [8]. Существенно, что метод ЭПР позволяет проследить за изменением характера взаимодействия радикалов с поверхностью при адсорбции других адсорбатов. Это представляет особый интерес, поскольку методы оптической спектроскопии, как правило, не дают такой информации.

Избыток неполярных молекул (толуол,  $CCl_4$ ) не разрушает связи радикала (I) с ОН-группами поверхности ( $A_{\parallel}$  не меняется). Донорные молекулы, например пиридин, вытесняют радикалы с ОН-групп поверхности в результате конкурентной адсорбции, о чем свидетельствует уменьшение константы  $A_{\parallel}$ . Так, при монослойном заполнении поверхности пиридином значение  $A_{\parallel}$  радикала (I) составляет 36,2 Э. Вытесненный радикал, по-видимому, взаимодействует с полярными структурными элементами поверхности, так как значение  $A_{\parallel}$  остается большим, чем для неполярных растворителей. Вытесненные со специфических адсорбционных центров радикалы будут далее условно называться физически адсорбированными.

В [9] анализ величин констант  $A_{\parallel}$  использовался для исследования характера взаимодействия различных нитроксильных радикалов с модифицированной поверхностью силикагеля.

Информация о природе адсорбционного центра может быть получена не только из анализа  $A_{\parallel}$ . Известно, что при образовании комплексов  $>N-O$ -группы с кислотами Льюиса, ядра катионов которых имеют ненулевой спин, в спектрах ЭПР может появляться дополнительная сверх-

тонкая структура [10—12]. На  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (температура активации  $T_a > 150^\circ\text{C}$ ) радикал (I) связывается с акцепторными центрами (координационно-ненасыщенными ионами  $\text{Al}^{3+}$ ) в поверхностный комплекс строения  $\text{>N}-\dot{\text{O}}\rightarrow\text{Al}<$  [13]. В спектре ЭПР комплекса появляются компоненты от взаимодействия неспаренного электрона с ядром  $^{27}\text{Al}$  ( $I_{\text{Al}} = 5/2$ , рис. 2а). Этот спектр полностью аналогичен спектру комплекса радикала (I) с  $\text{AlCl}_3$  в застеклованном растворе в толуоле (рис. 2б).

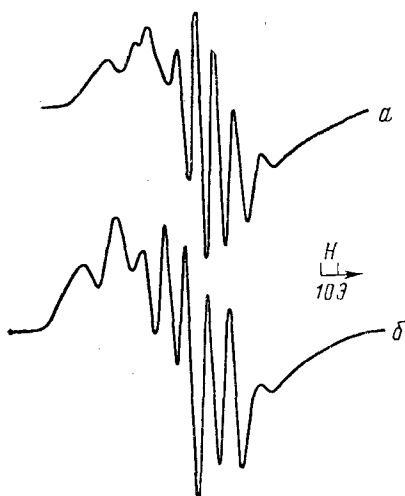


Рис. 2

Рис. 2. Спектры ЭПР нитроксильного радикала (I) [11]: а — комплекс с координационно-ненасыщенными ионами  $\text{Al}^{3+}$  активированной  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $20^\circ\text{C}$ ; б — комплекс с  $\text{AlCl}_3$  в толуоле,  $-110^\circ\text{C}$

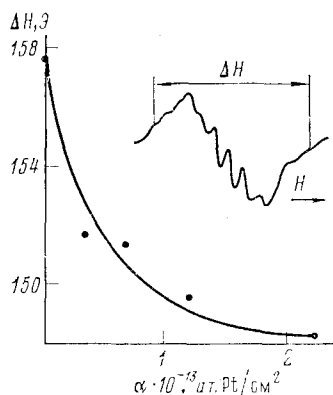


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость параметра  $\Delta H = 2A_{\text{H}}^{\text{N}} + 5A_{\text{H}}^{\text{Al}}$  спектра ЭПР адсорбированного радикала (I) от концентрации платины на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Аналогичные спектры комплекса радикала (I) с акцепторными центрами наблюдались не только на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , но и на алюмосиликатах, фторированной окиси алюминия [11], цеолите типа НУ [14] (комплекс с ионом  $\text{Al}^{3+}$ ) и на  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [11] (комплекс с ионом  $\text{Ga}^{3+}$ ). Таким образом, радикал (I) является селективным индикатором на центры такого типа. Это — тот, пока еще достаточно редкий случай, когда спектрально удается наблюдать непосредственно сам адсорбционный центр.

Спектры ЭПР комплекса с координационно-ненасыщенным ионом  $\text{Al}^{3+}$  наблюдались также при использовании в качестве парамагнитного зонда ДТБН [6]. Путем моделирования экспериментальных спектров на ЭВМ авторам удалось показать, что значения констант анизотропного сверхтонкого взаимодействия с ядрами  $^{14}\text{N}$  и  $^{27}\text{Al}$  для разных катализаторов несколько различаются (табл. 2). Различия в константах авторы связывают с различной силой акцепторных центров этих катализаторов.

В литературе широко распространено представление не только о различной силе кислотных центров на разных катализаторах, но и о наличии распределения кислотных центров (в том числе акцепторных) по силе на любом катализаторе [15]. В таком случае степень смещения электронной плотности от донора (нитроксильный радикал) к акцептору

ТАБЛИЦА 2

Значения констант ( $\mathcal{A}$ ) анизотропного сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядрами  $^{14}\text{N}$  и  $^{27}\text{Al}$  комплекса ДТБН с ионами  $\text{Al}^{3+}$  поверхности различных катализаторов [6]

Константа	$\text{Al}_2\text{O}_3$	Цеолит типа HY	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
$A_{\parallel}^{\text{N}}$	42,5	44,6	45,3
$A_{\parallel}^{\text{Al}}$	14,6	14,8	16,4
$A_{\perp}^{\text{Al}}$	11,2	12,5	14,2

(ион  $\text{Al}^{3+}$ ) должна быть различна на разных центрах одной поверхности. Следовательно, наблюдаемый спектр ЭПР комплекса нитроксильного радикала с акцепторным центром должен представлять собой суперпозицию спектров, отличающихся значениями констант СТВ неспаренного электрона с ядрами  $^{14}\text{N}$  и  $^{27}\text{Al}$ . При моделировании спектров комплексов нитроксильного радикала с ионами  $\text{Al}^{3+}$  поверхности различных катализаторов в [6] распределение акцепторных центров по силе не учитывалось, т. е. каждый спектр характеризовался единственным значением анизотропных констант СТВ. При варьировании этих констант удалось добиться удовлетворительного совпадения модельных спектров с экспериментальными. Именно эти значения констант СТВ и приведены в табл. 2.

Недавно было показано<sup>1</sup>, что спектры ЭПР радикала (I), связанного в комплекс с координационно-ненасыщенными ионами  $\text{Al}^{3+}$  поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , действительно являются суперпозицией спектров (I), связанного в комплекс с акцепторными центрами разной силы. Следовательно, параметр  $\Delta H$ , соответствующий согласно [6]  $\Delta H = 2A_{\parallel}^{\text{N}} + 5A_{\parallel}^{\text{Al}}$ , является усредненной величиной, характеризующей данное распределение акцепторных центров по силе (рис. 3). Существенно, что изменение силы акцептора приводит к симбатному изменению обеих констант  $A_{\parallel}^{\text{N}}$  и  $A_{\parallel}^{\text{Al}}$ . Это позволяет использовать параметр  $\Delta H$  для оценки влияния на характер распределения акцепторных центров по силе различных факторов, например, изменения температуры активации или модификации поверхности.

Так, оказалось, что при нанесении платины на поверхность  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  значение параметра  $\Delta H$  уменьшается (рис. 3), что свидетельствует о смещении распределения акцепторных центров по силе в сторону слабых центров, т. е. об ослаблении акцепторных свойств поверхности в результате взаимодействия металл — носитель. Повышение температуры активации  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  приводит к увеличению вклада сильных акцепторных центров.

При адсорбции малых количеств радикала (I) на активированной поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдается практически полное связывание радикала в комплекс с акцепторными центрами. Этот результат согласуется с общепринятыми представлениями, что ионы  $\text{Al}^{3+}$  являются более сильными адсорбционными центрами донорных молекул, чем ОН-группы. Аналогичные данные для адсорбции ДТБН при комнатной температуре получены также Лозосом и Хоффманом [6]. Поэтому несколько неожиданным представляется наблюдавшееся этими авторами обратимое перемещение ДТБН с акцепторных центров на ОН-группы при понижении

<sup>1</sup> Бычкова Т. В., Лунина Е. В., Селивановский А. К., Страхов Б. В. Ж. физ. химии, в печати.

температуры образца до  $-78^{\circ}\text{C}$  (переход спектра комплекса в триплетный). По их оценке изменение энтальпии при перемещении радикала с ОН-группы на акцепторный центр составляет  $\sim +5$  ккал/моль. Для объяснения полученного результата авторы используют представление [16] о возможности образования комплекса координационно-ненасыщенного иона  $\text{Al}^{3+}$  с гидроксильной группой поверхности. В таком случае для образования комплекса радикала с акцепторным центром необходимо разрушение связи ОН-группы с ионом  $\text{Al}^{3+}$ , что требует затрат энергии. При воспроизведении опытов Лозоса и Хоффмана авторы данного обзора не получили такого результата: охлаждение образцов, содержащих ДТБН или радикал(I) на активированной  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и длительное выдерживание их при  $-78^{\circ}\text{C}$  не привело к изменению вида спектра ЭПР; он соответствовал радикалу, связанному в комплекс с ионами  $\text{Al}^{3+}$ .

Неполярные адсорбаты не разрушают комплекс радикала(I) с акцепторными центрами (характерный спектр (рис. 2а) сохраняется при введении в систему избытка толуола). Полярные донорные адсорбаты (пиридин, *n*-бутиламин, спирты, вода, аммиак) вытесняют радикал(I) с акцепторных центров, на что указывает появление вклада триплетного спектра [13, 17, 18].

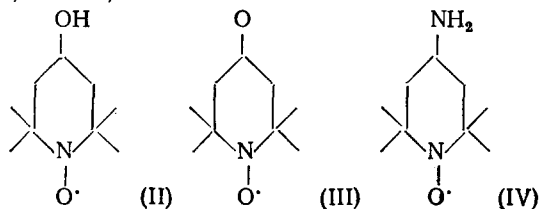
Вытеснение радикала(I) с акцепторных центров начинается при небольших степенях заполнения поверхности донорными адсорбатами (10–30% монослоя) [18]. Вытесненные с акцепторных центров молекулы(I) закрепляются на ОН-группах, о чем говорит переход спектра комплекса в триплетный с  $A_{\parallel} \approx 38 \text{ Э}$ .

Поверхность фторированной  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и алюмосиликатов содержит, как известно, кислотные центры двух типов — протонные и апротонные. Спектр ЭПР радикала(I), адсорбированного на этих поверхностях, содержит вклад спектра комплекса радикала с ионами  $\text{Al}^{3+}$  [11]. Следовательно, радикал(I) «обнаруживает» акцепторные центры независимо от протонной кислотности катализатора. Однако спектры ЭПР всегда содержат и вклад триплета с  $A_{\parallel} \approx 40 \text{ Э}$  [19]. Столь большое значение  $A_{\parallel}$ , практически совпадающее со значением  $A_{\parallel}$  в фосфорной кислоте (39,5 Э), указывает на комплексобразование  $>\text{N}-\text{O}$ -группы радикала с протонными центрами поверхности. Такая интерпретация триплета с  $A_{\parallel} = 40 \text{ Э}$  подтверждается также тем фактом, что при подавлении протонной кислотности фторированной  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обменом на ионы  $\text{Na}^+$  вклад триплета с  $A_{\parallel} = 40 \text{ Э}$  в спектре ЭПР адсорбированного радикала(I) уменьшается.

Таким образом, радикал(I) применим для качественного обнаружения кислотных центров обоих типов — протонных и апротонных (акцепторных).

Донорные молекулы пиридина вытесняют радикал(I) и с протонных и с апротонных кислотных центров. Об этом свидетельствует уменьшение константы  $A_{\parallel}$  триплета и уменьшение вклада спектра комплекса при увеличении заполнения поверхности алюмосиликата пиридином [19].

Варьируя структуру нитроксильных радикалов, можно моделировать взаимодействие с поверхностью адсорбатов различных типов [7]. Так, радикалы(II) — (IV) содержат кроме  $>\text{N}-\text{O}$ -группы вторую донорную группу (окси, оксо, amino):



В этом случае возможна конкуренция за специфический адсорбционный центр двух донорных групп одной молекулы. Оказалось, что при адсорбции радикалов (II)—(IV) на активированной поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  спектр комплекса  $>\text{N}-\dot{\text{O}}$ -группы с ионами  $\text{Al}^{3+}$  не наблюдается. Следовательно, донорные свойства  $>\text{N}-\dot{\text{O}}$ -группы выражены слабее, чем окси-, оксоили аминогрупп. Величина  $A_{\parallel}=36$  Э свидетельствует о взаимодействии парамагнитной группы с полярными участками поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В случае адсорбции радикалов (II)—(IV) на  $\text{SiO}_2$ , как и на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в образовании связи со специфическими адсорбционными центрами (ОН-группами поверхности  $\text{SiO}_2$ ) принимает участие вторая донорная группа, а не  $>\text{N}-\dot{\text{O}}$ -группа ( $A_{\parallel}=36,8$  Э). Величина  $A_{\parallel}$  свидетельствует о том, что парамагнитная группа, по-видимому, взаимодействует с полярными элементами поверхности  $\text{SiO}_2$ .

Таким образом, для «двухцентровых» молекул (II)—(IV) следует предположить двухточечную модель адсорбции.

Избыток неполярных молекул толуола не оказывает влияния на связь  $>\text{N}-\dot{\text{O}}$ -группы радикалов (II)—(IV) с поверхностью  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (значение  $A_{\parallel}$  не меняется). Пиридин разрушает эту связь (при монослойном заполнении поверхности  $A_{\parallel}$  уменьшается до 34,6 Э) [7].

О взаимодействии нитроксильных радикалов со специфическими адсорбционными центрами можно судить также по вращательной подвижности этих радикалов на поверхности [7]. Анализ этих данных показывает, что для вытеснения со специфических адсорбционных центров радикалов (II)—(IV), содержащих значительно более сильные донорные группы, необходимы большие концентрации донорных адсорбатов, чем в случае радикала (I). Радикал (IV) вытесняется со специфических адсорбционных центров труднее, чем (II); это является отражением более сильных электронодонорных свойств аминогруппы по сравнению с оксигруппой.

Приведенные результаты показывают, что методом парамагнитного зонда удастся проследить за распределением типичных донорных молекул — нитроксильных радикалов — по адсорбционным центрам трех типов (гидроксильные группы, протонные и апротонные кислотные центры) и за изменением этого распределения при адсорбции веществ различной природы.

### III. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДОНОРНЫХ МОЛЕКУЛ С АКЦЕПТОРНЫМИ ЦЕНТРАМИ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

То обстоятельство, что радикал (I) вытесняется с акцепторных центров донорными молекулами (см. выше), может быть использовано для исследования взаимодействия самих донорных молекул с акцепторными центрами [18]. После адсорбции небольших количеств донорных молекул на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  остаются свободные акцепторные центры. Радикал (I) (его количество много меньше числа акцепторных центров) связывается с этими центрами в комплекс и дает спектр ЭПР, приведенный на рис. 2а. Если молекулы донорного адсорбата блокируют все акцепторные центры, начинается конкуренция между радикалом (I) и донорным адсорбатом за акцепторные центры. При этом часть молекул радикала (I) адсорбируется на ОН-группах, и в спектре ЭПР адсорбированного радикала (I) появляется вклад триплета<sup>2</sup>. Следовательно,

<sup>2</sup> Спектры ЭПР регистрировались после длительного (~5 суток) выдерживания образцов при комнатной температуре, когда заканчиваются процессы перераспределения адсорбатов по адсорбционным центрам (см. ниже).

ТАБЛИЦА 3

Поверхностная концентрация донорных молекул ( $\alpha$ ),  
необходимая для заполнения акцепторных центров  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   
( $T_a = 470^\circ\text{C}$ ) [18]

Основание	$\alpha \cdot 10^{-13}, \text{см}^{-2}$	$\theta^*, \% \text{ монослоя}$
Пиридин	$3 \pm 0,5$	8
<i>n</i> -Бутиламин	$3 \pm 0,5$	6
Аммиак	$7 \pm 1$	9
Изопропанол	$7 \pm 1$	20
<i>n</i> -Бутанол	$8 \pm 1$	25
<i>трет</i> -Бутанол	$7 \pm 1$	22
Вода	$16 \pm 2$	17

\*  $\theta$  — степень заполнения поверхности.

применяя радикал (I) как индикатор на свободные акцепторные центры, можно определить количество различных донорных молекул (оснований), необходимое для заполнения акцепторных центров.

Из табл. 3 видно, что для заполнения всех акцепторных центров  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  требуются различные поверхностные концентрации оснований. Выяснение причин этого различия для каждого из оснований требует самостоятельного исследования. Одной из причин может быть различная избирательность оснований по отношению к адсорбционным центрам поверхности. Так, пиридин избирательно адсорбируется на акцепторных центрах [20]. Молекулы воды могут прочно удерживаться на ОН-группах и склонны к ассоциации на поверхности [21]. Малая эффективность действия спиртов обусловлена, по-видимому, хемосорбцией на ОН-группах с образованием алкоголятов [22].

Из числа изученных донорных адсорбатов наибольший интерес представляет вода, так как практически ни одна каталитическая система не свободна от ее присутствия, а количество и форма адсорбированной воды может влиять на активность гетерогенных кислотных катализаторов. Для заполнения всех акцепторных центров  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  требуется  $(16 \pm 2) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  воды (табл. 3). Это количество не зависит от температуры адсорбции в интервале  $20\text{--}250^\circ\text{C}$  [23]. Однако вода, адсорбированная при  $20^\circ\text{C}$ , удаляется с поверхности значительно легче, чем вода, адсорбированная при высоких температурах. По данным [23] для образцов, обработанных насыщенными парами воды при  $20^\circ\text{C}$  (2 сут) и затем активированных при температуре  $300^\circ\text{C}$  в вакууме ( $10^{-5}$  мм рт. ст.) в течение 4 ч, концентрация акцепторных центров составила  $2,0 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ <sup>3</sup>. Акцепторная способность образцов, подвергавшихся регидроксилированию при более высокой температуре ( $300^\circ\text{C}$ , 2 ч, в атмосфере водяного пара) и затем активированных в тех же условиях ( $300^\circ\text{C}$ ,  $10^{-5}$  мм рт. ст., 4 ч), оказалась значительно меньше —  $0,8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . По-видимому, с изменением температуры адсорбции меняется форма адсорбции воды: при низких температурах преобладает молекулярная форма, при высоких — диссоциативная с образованием ОН-групп, что согласуется с данными ИК-спектроскопических исследований [24].

Аммиак — один из наиболее распространенных зондов, используемых в методе ИК-спектроскопии для анализа кислотных свойств поверхности окисных катализаторов [8]. Количество хемосорбированного аммиака

<sup>3</sup> Концентрация акцепторных центров определялась титрованием пиридином с использованием радикала (I) в качестве индикатора [20].



принимают за меру концентрации кислотных центров катализаторов, в частности апротонных центров  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [25]. Однако корректность такого допущения нуждается в обосновании: аммиак, как было показано методом ИК-спектроскопии [24], взаимодействует не только с электроноакцепторными (апротонными кислотными) центрами, но и с поверхностными ионами кислорода  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Низкая избирательность адсорбции аммиака на акцепторных центрах  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  может также быть показана методом парамагнитного зонда [53]. На поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержащей  $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  акцепторных центров, было адсорбировано  $2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  пиридина. Для заполнения оставшихся свободными  $0,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  акцепторных центров потребовалась адсорбция  $4,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  аммиака. Следовательно, по крайней мере  $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  аммиака адсорбируется на центрах иной природы.

Следует отметить, что это количество ( $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ) не изменяется при повышении температуры активации  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  до  $700^\circ \text{C}$  и высокотемпературной обработке катализатора водородом. Ряд косвенных данных в совокупности с данными, полученными методом ИК-спектроскопии [24], позволяет предполагать, что помимо акцепторных центров, центрами адсорбции аммиака могут быть ионы кислорода поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

#### IV. ПРИМЕНЕНИЕ ОКИСИ АЗОТА В КАЧЕСТВЕ ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА

В ряде работ в качестве парамагнитного зонда была использована окись азота (NO). Как и нитроксильные радикалы, NO является индикатором на свободные акцепторные центры катализаторов. Адсорбируясь на этих центрах, NO дает спектр ЭПР, содержащий СТС от одного ядра  $^{27}\text{Al}$  (рис. 4а). Однако в отличие от радикала (I) для наблюдения спектра ЭПР NO необходимо, чтобы молекула зонда находилась в электростатическом поле с достаточно высоким градиентом [27]. Те молекулы NO, которые адсорбируются на центрах, не имеющих высокого

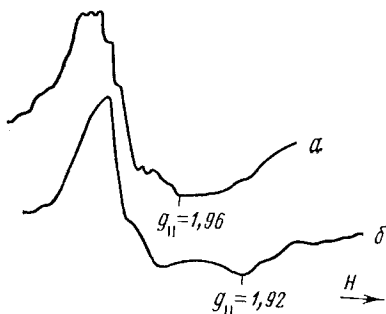


Рис. 4. Спектры ЭПР окиси азота, адсорбированной на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$   $-196^\circ \text{C}$  [29]: а — адсорбция на поверхности активированной  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; б — адсорбция на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержащей  $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  пиридина

градиента кристаллического поля, вклада в спектр ЭПР не дают. Это обстоятельство наряду с возможной димеризацией NO определяет невысокую интенсивность спектров ЭПР адсорбированной окиси азота, не соответствующую (в отличие от нитроксильных радикалов) числу адсорбированных молекул [27—29]. Второй особенностью NO, как парамагнитного зонда, является то, что при комнатных температурах молекулы NO слабо адсорбируются на таких поверхностях, как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , алюмосиликаты, цеолиты. Заметная адсорбция происходит лишь при понижении температуры до  $77 \text{ K}$ .

Последнее обстоятельство весьма существенно. Действительно, при количественном определении апротонной кислотности титрованием основаниями (или при исследовании заполнения акцепторных центров) с ис-

пользованием нитроксильных радикалов в качестве индикаторов возможна конкуренция между двумя основаниями (титрующим основанием, например пиридином, и нитроксильным радикалом) за акцепторный центр. Такая конкуренция может исказить результаты определения. При использовании в качестве зонда NO ее адсорбция происходит при таких низких температурах, когда заметная подвижность других адсорбированных молекул практически отсутствует. Поэтому, если такая конкуренция и возможна термодинамически, то она невозможна кинетически. Результаты определения концентрации акцепторных центров  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  титрованием пиридином с использованием в качестве индикаторов радикала(I) и NO ( $(3,0 \pm 0,5) \cdot 10^{13}$  и  $(4,0 \pm 0,5) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  соответственно) удовлетворительно согласуются друг с другом [29]. Это свидетельствует о том, что при определении числа акцепторных центров по адсорбции пиридина с применением радикала(I) в качестве индикатора конкуренция между основанием и индикатором существенной роли не играет.

При использовании NO в качестве парамагнитного зонда удалось показать [29], что 2,6-диметилпиридин, как и пиридин, избирательно адсорбируется на акцепторных центрах поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Однако наличие двух метильных заместителей в силу стерических препятствий существенно ослабляет связь молекул 2,6-диметилпиридина с акцепторными центрами по сравнению с пиридином.

При адсорбции NO на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  по спектрам ЭПР можно различать два типа центров [26, 29]. Первые — центры, содержащие координационно-ненасыщенный ион  $\text{Al}^{3+}$ ; им соответствует спектр ЭПР с СТС от ядра Al. Вторые — центры также со значительным градиентом кристаллического поля. Однако соответствующий спектр ЭПР не содержит СТС от ядра Al (рис. 4б).

Интересно, что при адсорбции пиридина сначала заполняются центры первого типа [29]. Пока концентрация пиридина не превышает  $3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  еще имеются свободные центры первого типа; NO адсорбируется на этих центрах и дает спектр ЭПР, представленный на рис. 4а. Концентрации пиридина, равной  $4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , достаточно, чтобы блокировать все центры первого типа. В этом случае NO адсорбируется на центрах второго типа и дает спектр ЭПР, показанный на рис. 4б. Таким образом, и пиридин, и NO в первую очередь адсорбируются на центрах первого типа, оставляя центры второго типа свободными. Аналогичная картина наблюдается для 2,6-диметилпиридина.

При адсорбции аммиака центры первого типа наблюдаются по спектрам ЭПР NO до тех пор, пока концентрация аммиака не станет равной  $8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ . При концентрации адсорбированного аммиака  $> 8 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  спектр ЭПР NO не наблюдается вовсе. Следовательно, в отличие от пиридина молекулы аммиака заполняют центры обоих типов, причем вероятность заполнения центров второго типа равна или даже больше, чем вероятность заполнения центров первого типа — координационно-ненасыщенных ионов  $\text{Al}^{3+}$ .

#### V. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АКЦЕПТОРНЫХ ЦЕНТРОВ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

При адсорбции малых количеств нитроксильного радикала(I) на активированной поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  все адсорбированные молекулы оказываются связанными с акцепторными центрами поверхности (наблюдается только спектр, приведенный на рис. 2а) [30]. Следовательно, радикал избирательно адсорбируется на акцепторных центрах. Если предположить, что ОН-группы являются существенно более слабыми адсорб-

ционными центрами, чем акцепторные центры, то можно ожидать, что при увеличении концентрации радикала на поверхности сначала будут заполняться акцепторные центры и лишь после их заполнения ОН-группы. Такая идеализированная зависимость изображена пунктиром на рис. 5. Близкая к этому картина наблюдается на опыте, хотя резкость изломов оказывается сглаженной (рис. 5). Поскольку в состав поверхностного комплекса входит одна молекула радикала (I) и один акцепторный центр, число акцепторных центров образца может быть определено как максимальное количество комплексно-связанного радикала (I).

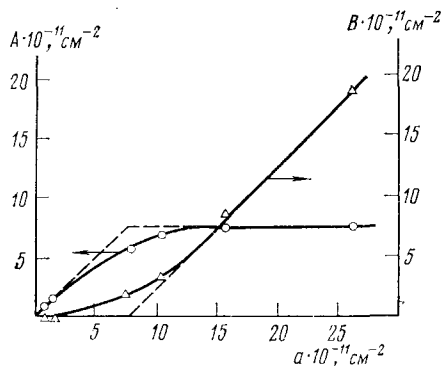


Рис. 5

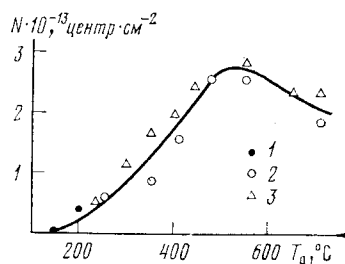


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость концентрации комплексно-связанного с ионами  $\text{Al}^{3+}$  радикала (I) (A) и концентрации радикала (I), не связанного в комплекс с ионами  $\text{Al}^{3+}$  (B), от общей концентрации адсорбированного радикала (I) (a) на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (активация  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  при  $300^\circ\text{C}$  на воздухе) [30]. Пунктир — идеализированная зависимость

Рис. 6. Зависимость концентрации акцепторных центров  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  от температуры активации катализатора [20]. Концентрация определялась: 1 — как предельное количество комплексно-связанного радикала; 2 — титрованием пиридином с радикалом (I) в качестве индикатора; 3 — по концентрации парамагнитного донорно-акцепторного комплекса с антрахиномом

Высокая чувствительность метода ЭПР позволяет определять малые концентрации акцепторных центров, например на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , активированной при низких температурах. Так, на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , вакуумированной при  $150^\circ\text{C}$ , она составляет  $\sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$  [30]. При температуре вакуумирования  $200^\circ\text{C}$  концентрация акцепторных центров возрастает до  $4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$  [30].

При дальнейшем увеличении температуры вакуумной активации концентрация акцепторных центров возрастает еще больше. Для определения больших концентраций приходится вводить большое количество радикалов. При этом возникает осложнение, заложенное в самом методе ЭПР: диполь-дипольное взаимодействие приводит к уширению компонент СТС спектра близко расположенных радикалов, и спектр превращается в широкую бесструктурную линию. В таком спектре весьма затруднительно выделить вклад спектра рис. 2а, т. е. определить количество радикала (I), связанного в комплекс, и следовательно, число акцепторных центров [30]. В этом случае может быть предложен другой подход. Суть его заключается в титровании акцепторных центров органическим основанием — пиридином с использованием радикала (I) в качестве индикатора [20]. Выбор пиридина обусловлен тем, что из всех изученных адсорбатов он обладает наибольшей эффективностью в заполнении акцепторных центров (см. табл. 3). За меру концентрации акцепторных цент-

ров принимается такая поверхностная концентрация пиридина, при которой завершается заполнение акцепторных центров. Этим методом была определена акцепторная способность  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , активированной в широком интервале температур; полученные результаты представлены на рис. 6.

Однако метод титрования содержит некоторую неопределенность, так как титрант-основание может адсорбироваться не только на акцепторных, но и на других центрах адсорбции. Для оценки достоверности полученных результатов аналогичная серия образцов была проанализирована

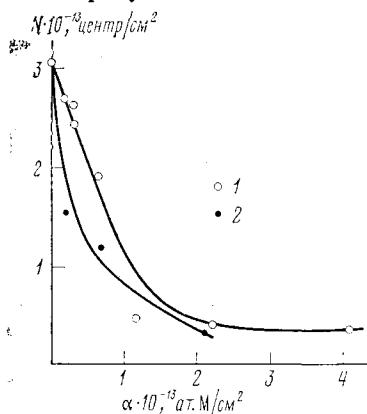


Рис. 7

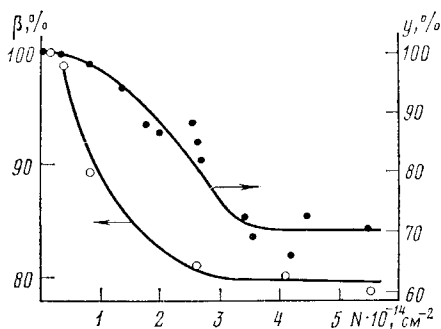


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость концентрации акцепторных центров на поверхности алюмоплатиновых и алюмопалладиевых катализаторов от содержания металла М: платины (1) и палладия (2)

Рис. 8. Зависимость каталитической активности и акцепторной способности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  от количества циклогексанола, дегидратированного на поверхности катализатора при 150°С [34];  $\gamma$  — степень превращения циклогексанола,  $\beta$  — акцепторная способность катализатора после каталитического опыта в условных единицах (вклад спектра комплекса радикала (I) с ионами  $\text{Al}^{3+}$  в общем спектре ЭПР адсорбированного радикала (I))

[20] независимым методом — по концентрации парамагнитного донорно-акцепторного комплекса антрахинона [31]. Эти данные также приведены на рис. 6. На этот же график нанесены значения концентраций акцепторных центров  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , активизированной при низких температурах [31]. Эти значения получены прямым методом, т. е. как предельные концентрации комплексно-связанного радикала (I) (см. выше). Как видно из рис. 6, данные, полученные тремя независимыми методами, находятся в хорошем согласии. При этом можно утверждать, что все обнаруживаемые этими методами акцепторные центры имеют одинаковую природу (координационно-ненасыщенные ионы  $\text{Al}^{3+}$ ). В этом существенное отличие полученных данных от известных литературных [15, 32], где приведенные значения носят скорее относительный характер.

Титрование пиридином с применением радикала (I) в качестве индикатора было использовано для определения концентрации акцепторных центров алюмоплатиновых и алюмопалладиевых катализаторов<sup>4</sup>. Результаты определения представлены на рис. 7; видно, что при нанесении металлов концентрация акцепторных центров значительно снижается, особенно резко — в интервале концентраций  $0,2 \div 1,0 \cdot 10^{13}$  ат. металла/

<sup>4</sup> Бычкова Т. В., Лунина Е. В., Селивановский А. К., Никель Е. А., Самгина Т. Ю., Страхов Б. В. Ж. физ. химии, в печати.

/см<sup>2</sup>. Уменьшение концентрации акцепторных центров обусловлено взаимодействием с поверхностью  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нанесенных металлов. Влияние металлов на акцепторную способность поверхности  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказалось весьма значительным. Действительно, даже если сделать крайнее допущение, что весь металл находится в атомарном состоянии и распределен по акцепторным центрам, то при концентрации  $1 \cdot 10^{13}$  ат. металла/см<sup>2</sup> каждый атом металла должен был бы блокировать два акцепторных центра. Однако известно, что в реальных системах нанесенные металлы образуют микрокристаллы. Следовательно, эффективность подавления атомами металла акцепторных центров поверхности должна быть значительно выше. Так, в образце, содержащем 1,7 масс. % платины, отдельный кристаллит (средний диаметр 10 Å) подавляет акцепторные свойства на площади, более чем в 100 раз превышающей его собственную, т. е. обладает определенным дальним действием. Как отмечалось выше, сила оставшихся акцепторных центров при этом значительно уменьшается.

Таким образом, применение метода парамагнитного зонда для исследования бифункциональных катализаторов (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) позволяет получить информацию о взаимодействии в системе металл — носитель, что представляет большой интерес для катализа.

На поверхностях, содержащих помимо акцепторных протонодонорные центры (например, на фторированной Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, алюмосиликатах, деацетонированных цеолитах [11, 19, 33]) радикал (I) неустойчив, что затрудняет определение концентрации акцепторных центров. Эту трудность можно обойти, уменьшив протонную кислотность обменом на ионы щелочных металлов. Такая обработка повышает устойчивость адсорбированного радикала (I) [19, 33], но не влияет на концентрацию акцепторных центров, по крайней мере при небольших концентрациях ионов щелочных металлов [33].

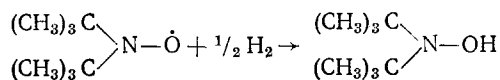
#### VI. ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Большой интерес представляет возможность исследования методом парамагнитного зонда состояния поверхности катализатора в ходе каталитического процесса или после его завершения. В [18, 34] радикал (I) использован как индикатор на изменение акцепторной способности катализатора в ходе реакции дегидратации спиртов. Реакция дегидратации изопропанола, *n*-бутанола и *трет*-бутанола проводилась в адсорбционном слое  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 100° С [18]. Количество адсорбированного спирта было достаточным для заполнения всех акцепторных центров или несколько большим. Оказалось, что в результате реакции дегидратации часть акцепторных центров освобождается: радикалы (I), присутствующие на поверхности, связываются с ними в комплекс. Освобождение части центров вызвано тем, что образующиеся олефины выделяются в газовую фазу, а вода заполняет акцепторные центры менее эффективно, чем спирты (см. табл. 3). Все акцепторные центры оказываются занятыми только тогда, когда количество предварительно адсорбированного спирта, а, следовательно, и количество выделившейся воды составляет  $(15 \pm 2) \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup>. Это значение практически совпадает с концентрацией молекул воды, необходимой для заполнения всех акцепторных центров.

Таким образом, при дегидратации спиртов акцепторная способность  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> определяется в основном концентрацией воды на поверхности. Этот вопрос подробно изучен в [34] на примере дегидратации циклогексанола на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что в ходе каталитического опыта достигаются стационарная каталитическая активность и стационарная концентрация акцепторных центров, зависящие только от температуры опыта (рис. 8). По-видимому, вода, образующаяся при дегидратации, частично

десорбируется с поверхности. В результате устанавливается стационарное состояние, при котором сохраняется определенная концентрация каталитически активных центров — ионов  $Al^{3+}$ . С понижением температуры каталитического опыта десорбция воды уменьшается, что приводит к падению концентрации свободных акцепторных центров и к падению каталитической активности образца.

В [35] исследовано каталитическое гидрирование ди-*трет*-бутилнитроксила на поверхности платинированных силикагеля и окиси алюминия при температуре  $-70^\circ C$ . Продуктом реакции был соответствующий гидроксилламин:



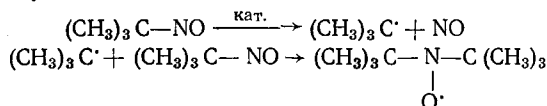
За ходом реакции следили методом ЭПР по убыви концентрации радикала. Основные результаты получены на  $SiO_2$  (удельная поверхность  $S=340 \text{ м}^2/\text{г}$ ), содержащем 1,2% Pt. По данным авторов, платина образует микрокристаллы, содержащие в среднем по 5400 атомов. В таком случае средние расстояния между кристаллами Pt на поверхности должны быть больше 1000 Å. (Авторы [35] ошибочно приводят значение 100 Å). Степень заполнения поверхности радикалом была достаточно велика ( $\theta \approx 0,25$ ). Таким образом, расстояния между кристаллами платины почти на два порядка превышали расстояния между радикалами. Поэтому можно было ожидать, что гидрированию будут подвергаться молекулы субстрата, находящиеся в непосредственной близости к кристаллам Pt. При этом средние расстояния между оставшимися радикалами не должны изменяться. Однако оказалось, что в ходе гидрирования (при  $-70^\circ C$ ) изменение вида спектра ЭПР соответствует равномерному уменьшению концентрации радикала по всей поверхности, т. е. увеличению среднего расстояния между радикалами. Этот результат указывает на достаточно высокую подвижность частиц в адсорбционном слое даже при  $-70^\circ C$ . Однако вопрос о том, какой из адсорбатов подвижен: радикал или какая-то активная форма водорода — пока остается открытым.

Нитрокислые радикалы могут не только вводиться в каталитические системы в качестве зондов или субстратов, но и возникать на поверхности в ходе некоторых процессов. Наиболее простой случай — окисление соответствующих гидроксилламинов. В [35] показано, что гидроксилламин, полученный восстановлением ди-*трет*-бутилнитроксила, адсорбированного на платинированных силикагеле или  $Al_2O_3$ , может быть окислен кислородом при  $25^\circ C$  до исходного радикала. При этом концентрация образующегося нитроксила не превышает 27% от концентрации исходного радикала. Интересно, что нитроксил, полученный окислением гидроксилламина на платинированный  $Al_2O_3$ , адсорбирован на гидроксильных группах, а не на ионах  $Al^{3+}$ . По-видимому, ионы  $Al^{3+}$ , с которыми исходный радикал взаимодействует, оказываются занятыми водой, выделяющейся при окислении.

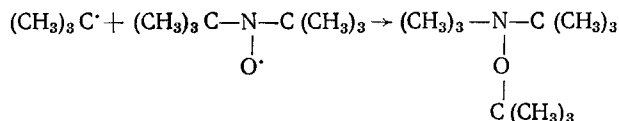
Другой, более интересный и гораздо более общий случай — образование нитрокислых радикалов из нитрозосоединений и нитронов путем захвата ими свободного радикала. Таким образом могут улавливаться короткоживущие радикалы, образующиеся на промежуточной стадии какой-либо реакции. Этот метод, применяемый для исследования гомогенных систем [36—38], получил название метода спиновой ловушки. Можно ожидать, что метод спиновой ловушки даст интересную информацию и при исследовании реакций в гетерогенных условиях.

В [39, 40] исследовано взаимодействие *трет*-нитрозобутана (ТНБ) с активированной поверхностью ряда окислов. В этом случае ТНБ слу-

жил одновременно и субстратом, подвергавшимся радикальному распаду, и спиновой ловушкой:



Опыты проводились при комнатной температуре в темновых условиях, чтобы исключить побочный процесс — распад ТНБ под действием света. Как известно, нитроксильные радикалы в свою очередь способны легко захватывать алкильные радикалы с образованием диамагнитных аддуктов:



Поэтому активность катализаторов в радикальном распаде ТНБ оценивалась по начальным участкам кинетических кривых накопления нитроксильных радикалов, когда вкладом последнего процесса можно пренебречь.

Каталитический процесс радикального распада ТНБ наблюдается на поверхности ряда окислов:  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}_2$ . Было показано [39, 40], что наиболее активно процесс протекает на поверхности окислов, обладающих полупроводниковыми свойствами, менее активно — на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и практически не наблюдается на силикагеле. Было высказано предположение: за процесс радикального распада ответственны электронодонорные центры поверхности. Структура захваченного бутильного радикала зависит от природы поверхности: на всех окислах, кроме  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , это — обычный *трет*-бутильный радикал, образовавшийся при распаде ТНБ. На поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  наблюдается изомеризация *трет*-бутильного радикала в изобутильный. Детальный механизм этого процесса пока не изучен.

Образующиеся в ходе процесса радикального распада ТНБ нитроксильные радикалы одновременно выполняют роль парамагнитных зондов, позволяющих судить о структуре поверхности. Так, в спектрах ЭПР этих радикалов, образующихся на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , проявляется дополнительная СТС от ядер  $^{27}\text{Al}$  ( $I_{\text{Al}}=5/2$ ),  $^{69,71}\text{Ga}$  ( $I_{\text{Ga}}=3/2$ ),  $^{45}\text{Sc}$  и  $^{139}\text{La}$  ( $I=7/2$ ) соответственно, т. е. наблюдается образование донорно-акцепторных комплексов. Следует отметить, что если на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  такие комплексы можно получить адсорбцией готового ди-*трет*-бутилнитроксила, то на  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  этого сделать не удается. Причина, вероятно, в том, что поверхностные катионы  $\text{Sc}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$  становятся доступными для адсорбции нитроксильных радикалов только в процессе каталитического распада ТНБ.

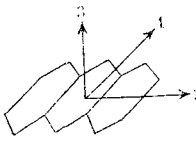
Приведенные данные показывают перспективность метода спиновой ловушки для исследования механизма каталитических реакций и структуры поверхности работающего катализатора.

## VII. ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ АДсорбЦИОННОГО СЛОЯ

Информация о динамике адсорбционного слоя чрезвычайно полезна для понимания адсорбционных и каталитических процессов. Так, например, в [41] показано, что при ограниченной поверхностной подвижности реагентов эффективная константа скорости гетерогенно-каталитической реакции оказывается функцией коэффициента поверхностной диффузии (скорости поступательной подвижности). Скорость вращения адсорби-

ТАБЛИЦА 4

Времена корреляции вращения катион-радикалов многоядерных углеводов, адсорбированных на алюмосиликате [45]



Адсорбат	$\tau_c \cdot 10^{10}, \text{с}$		
	$\tau_{c1}$	$\tau_{c2}$	$\tau_{c3}$
Перилен	27,5	3,9	2,75
Антрацен	21	2,1	2,1
Тетрацен	42	3,5	2,8

рованных молекул также, по-видимому, должна влиять на скорость каталитических бимолекулярных реакций. Для бимолекулярных реакций в жестких полимерных матрицах такая корреляция между скоростями реакции и вращения молекул установлена в [42—44]. На примере бимолекулярной реакции диспропорционирования нитроксильных радикалов, адсорбированных на алюмосиликате, показано, что скорость каталитического процесса определяется подвижностью адсорбированных молекул [19].

Исследование подвижности адсорбированных молекул — сложная экспериментальная задача. Определенный прогресс в этой области достигнут путем применения радиоспектроскопических методов, в частности ЭПР.

Интенсивность вращательного движения молекул принято характеризовать временем корреляции  $\tau_c = 1/\nu$ , где  $\nu$  — частота вращения [4]. Моделированием экспериментальных спектров на ЭВМ удастся получить значения времен корреляции, характеризующие вращательную подвижность адсорбированных молекул. Подобный анализ спектров ЭПР катион-радикалов многоядерных углеводов, адсорбированных на алюмосиликате, проведенный в [45], показал, что скорость их вращения достаточно велика и что вращение практически аксиально симметрично (табл. 4).

Развитие теории формы спектра ЭПР нитроксильных радикалов привело в настоящее время к созданию простых приемов, позволяющих определять времена корреляции вращения во всем доступном для метода ЭПР интервале:  $10^{-11} < \tau_c < 10^{-7}$  с [3, 4]. Время корреляции вращения  $\tau_c$  радикалов в невязких растворах меньше  $10^{-11}$  с. При адсорбции на поверхности  $\text{SiO}_2$  вращение нитроксильных радикалов значительно затормаживается по сравнению с раствором [6, 46]. Вращательная подвижность радикала (I) практически не зависит ни от структурных характеристик поверхности  $\text{SiO}_2$ , ни от температуры вакуумной активации адсорбента в интервале 150—800°С [23] (табл. 5). Здесь и далее учет анизотропии вращения адсорбированных нитроксильных радикалов не проводился.

Оказалось, что компоненты СТС спектров ЭПР радикала (I) для образцов, активированных при более низких температурах, имеют несколько большую ширину, чем для высокотемпературных образцов [23]. Уширение линий на низкотемпературных образцах, по-видимому, связано с тем, что наблюдаемый спектр представляет собой суперпозицию спектров, отвечающих разным значениям  $\tau_c$ . Это может быть следствием существования набора различных центров адсорбции. Сужение спектра при высокой температуре активации  $\text{SiO}_2$  свидетельствует о том, что характер адсорбционных центров при высокой температуре обработки носителя становится более однородным.



ТАБЛИЦА 5

Время корреляции вращения  $\tau_c$  радикала (I), адсорбированного из паров на  $\text{SiO}_2 \cdot 20^\circ \text{C}$  [23]

Адсорбент	S, м <sup>2</sup> /г	Радиус пор, Å	$\tau_c \cdot 10^9$ , с	
			$T_a = 170^\circ \text{C}$	$T_a = 470^\circ \text{C}$
Силикагель	660	15; 35	7,0	7,0
Силикагель	365	45	6,2	6,2
Силикагель	200	93	6,8	6,8
Аэросил	130	—	6,0	6,2

Распределение времен корреляции вращения ди-*трет*-бутилнитроксидла, адсорбированного на  $\text{SiO}_2$ , наглядно показано в [47]. При малых уровнях СВЧ-мощности (в отсутствие насыщения) в спектрах ЭПР преобладает вклад медленно вращающихся молекул радикала. При больших уровнях СВЧ-мощности (в условиях насыщения) основной вклад дают быстро вращающиеся молекулы, скорость вращения которых примерно в 5 раз выше. Методом быстрого адиабатического прохождения показано, что на поверхности  $\text{SiO}_2$  существуют радикалы, скорость вращения которых отличается более чем на четыре порядка: от  $\tau_c > 10^{-5}$  до  $\tau_c \approx 3 \cdot 10^{-9}$  с.

Энергия активации вращения радикала (I) на поверхности  $\text{SiO}_2$  составляет  $\sim 2$  ккал/моль [46]. Близкое к этому значение (1,9 ккал/моль) получено для ди-*трет*-бутилнитроксидла [6]. С учетом распределения молекул ди-*трет*-бутилнитроксидла по временам корреляции авторы [47] приводят значение 1,5 ккал/моль для энергии активации вращения быстро вращающихся молекул.

Неполярный растворитель (толуол) увеличивает вращательную подвижность адсорбированного радикала (I) ( $\tau_c$  уменьшается от  $7,0 \cdot 10^{-9}$  до  $2,5 \cdot 10^{-9}$  с [46]), по-видимому, за счет уменьшения неспецифического взаимодействия гидрофобной части радикала (I) с поверхностью.

Донорные адсорбаты, как уже отмечалось, вытесняют радикал (I) с ОН-групп поверхности. При степенях заполнения поверхности донорными молекулами  $\theta \leq 0,7$  наблюдаются две группы времен корреляции вращения [48], соответствующих медленному вращению специфически адсорбированных и быстрому вращению физически адсорбированных радикалов. С ростом  $\theta$  доля физически адсорбированных радикалов растет, соответственно чему уменьшается среднее значение  $\tau_c$  (рис. 9). При  $\theta > 0,7$  наблюдается одно значение  $\tau_c$ ; его величина уменьшается с ростом  $\theta$ .

В работе [9] исследована вращательная подвижность нитроксильных радикалов различной структуры, адсорбированных и «пришитых» к поверхности  $\text{SiO}_2$ , которая модифицирована «прививкой» к ОН-группам фрагментов типа  $-(\text{CH}_2)_n-\text{X}$ , где  $\text{X}=\text{N}$  или  $\text{NH}_2$ , а  $n=2-8$ . Оказалось, что с увеличением длины углеводородной цепи между парамагнитным фрагментом  $>\text{N}-\text{O}$  и адсорбционным центром энергия активации вращения уменьшается с 8—10 до 2—5 ккал/моль. Неполярный растворитель практически не влияет на скорость вращения метки (парамагнитного фрагмента). При введении полярного растворителя наблюдается увеличение вращательной подвижности. Эффект тем значительнее, чем больше степень заполнения поверхности полярным растворителем.

В [49] метод парамагнитного зонда применен для исследования адсорбции полимеров из раствора на  $\text{SiO}_2$ . По спектрам ЭПР полимеров,

«меченных» нитроксильными радикалами, удалось оценить долю сегментов, действительно адсорбирующихся на твердой поверхности. В спектре ЭПР таких систем наблюдаются два значения времени корреляции нитроксильной метки — большое, соответствующее медленным движениям метки, связанной с фиксированными на поверхности сегментами полимерной цепи, и малое, соответствующее быстрым движениям фрагментов цепи, не связанных с поверхностью.

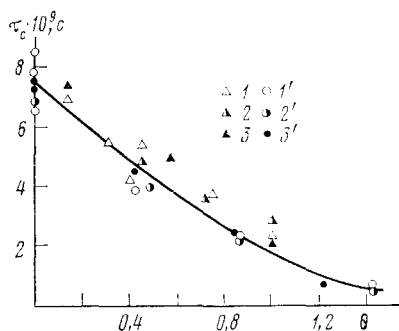


Рис. 9

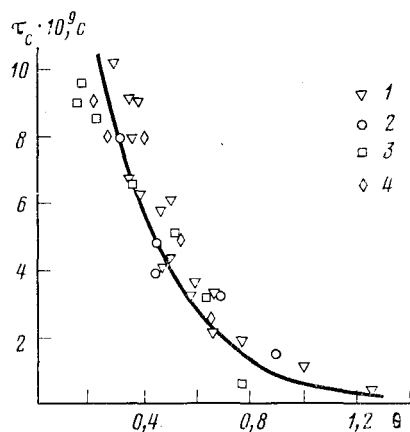


Рис. 10

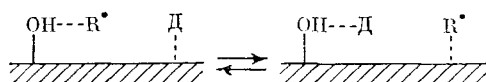
Рис. 9. Зависимость среднего времени корреляции вращения ( $\tau_c$ ) радикала I, адсорбированного на  $\text{SiO}_2$ , от степени заполнения поверхности донорными молекулами  $\theta$  (48); 1—3 — адсорбция воды, 1'—3' — адсорбция пиридина. Температура активации  $\text{SiO}_2$ :  $150^\circ\text{C}$  (1, 1');  $300^\circ\text{C}$  (2, 2');  $470^\circ\text{C}$  (3, 3')

Рис. 10. Зависимость среднего времени корреляции вращения ( $\tau_c$ ) радикала (I), адсорбированного на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $T_a = 470^\circ\text{C}$ ), от степени заполнения поверхности донорными молекулами  $\theta$  [48]. Адсорбция: 1 — воды, 2 — пиридина, 3 — *n*-бутиламина, 4 — аммиака

При адсорбции нитроксильных радикалов на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и алюмосиликатов, как уже отмечалось, образуется комплекс с ионами  $\text{Al}^{3+}$ , спектр ЭПР которого представлен на рис. 2а. По оценке авторов [6],  $\tau_c$  вращения ди-*трет*-бутилнитроксила в этом случае такого же порядка, как и на  $\text{SiO}_2$ , и составляет  $6 \cdot 10^{-9}$  с, а энергия активации вращения равна 1 ккал/моль, т. е. вдвое меньше энергии активации вращения на  $\text{SiO}_2$ .

Как и на  $\text{SiO}_2$ , вращательная подвижность радикала (I), адсорбированного на активированной  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , увеличивается в присутствии неполярного растворителя (толуола) [14]. При адсорбции донорных молекул радикал (I) вытесняется со специфических адсорбционных центров, сначала с акцепторных центров, затем — с OH-групп [48]. При степенях заполнения поверхности  $0,3 \leq \theta \leq 1$ , как и на  $\text{SiO}_2$ , наблюдаются две формы адсорбции — специфическая (на OH-группах) и физическая; им соответствуют два различных значения  $\tau_c$ . С увеличением  $\theta$  среднее значение  $\tau_c$  уменьшается за счет увеличения вклада быстро вращающихся физически адсорбированных молекул (рис. 10), а при  $\theta > 1$  наблюдается одно значение  $\tau_c$ .

Наблюдаемые явления (наличие одного или двух значений  $\tau_c$ , а вернее — двух групп значений  $\tau_c$ ) можно объяснить, если учесть, что между молекулами адсорбатов возможен обмен по схеме:



Здесь  $R^\cdot$  — радикал,  $D$  — молекула донорного адсорбата. Если такой обмен совершается достаточно быстро, то система будет характеризоваться одним средним значением  $\tau_c$  вращения. Скорость обмена можно уменьшить, понизив температуру образца. При этом по спектру ЭПР удастся определить два значения  $\tau_c$  [48]. Эта картина обратима: при повышении температуры спектр ЭПР можно снова охарактеризовать одним средним значением  $\tau_c$ .

Таким образом, при повышении температуры время жизни молекулы на адсорбционном центре и время корреляции вращения становятся соизмеримыми. В таком случае уже не имеет смысла говорить только о вращательном или только о поступательном движении молекул, а речь может идти о едином вращательно-поступательном движении. Если же молекула достаточно долго удерживается на своем адсорбционном центре и лишь изредка «перескакивает» с центра на центр, то эти два движения (вращательное и поступательное) можно рассматривать отдельно.

Спектры ЭПР, как известно, чувствительны к расстояниям между парамагнитными частицами. Из анализа диполь-дипольного уширения спектров можно определять средние расстояния между нитроксильными радикалами в пределах 10–60 Å [50]. Изменение во времени средних расстояний между адсорбированными радикалами позволило охарактеризовать их поступательную подвижность.

Анализ спектров адсорбированного на  $\text{SiO}_2$  радикала (I) показал [51], что в начальный момент адсорбция резко неравномерна, расстояния между радикалами значительно меньше средних. В результате поверхностной диффузии при комнатной температуре эти расстояния увеличиваются. Скорость поверхностной диффузии практически не зависит от пористости и удельной поверхности образца силикагеля. С увеличением температуры активации адсорбента скорость поверхностной диффузии заметно падает. Оценка коэффициентов поступательной диффузии адсорбированного на  $\text{SiO}_2$  радикала (I) по уравнению Эйнштейна — Смолуховского показала, что они на 12–15 порядков ниже, чем в невязких жидкостях, и составляют  $10^{-20}$ – $10^{-17}$   $\text{см}^2/\text{с}$  [23].

В присутствии донорных молекул (воды, пиридина, спиртов и т. д.) поступательная подвижность радикала (I) на поверхности  $\text{SiO}_2$  резко возрастает [48]. При степени заполнения поверхности донорными молекулами  $\theta \approx 0,8$  и среднем расстоянии между радикалами (I) около 40 Å частота соударений радикалов друг с другом становится настолько высокой, что в спектре проявляется обменное взаимодействие, как это наблюдается для растворов в невязких растворителях. Следовательно, подвижность молекул в адсорбционном слое становится соизмеримой с подвижностью молекул в растворе.

Из-за наличия акцепторных центров способность  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  к специфической адсорбции выражена значительно сильнее по сравнению с  $\text{SiO}_2$ . Радикал (I) адсорбируется на активированной поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  крайне неравномерно [52]. В результате поверхностной диффузии локальные концентрации радикала (I) уменьшаются. Однако, если на  $\text{SiO}_2$  этот процесс занимает при комнатной температуре не более нескольких часов, то на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  он не заканчивается в течение нескольких суток. Энергия активации поверхностной диффузии составляет  $29 \pm 6$  ккал/моль [23]. Эта величина, по-видимому, близка к энергии связи  $>\text{N}-\text{O}$ -группы с акцепторным центром, так как для «перескока» радикала (I) с центра на центр необходим разрыв этой связи.

Поступательная подвижность адсорбированных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  радикалов (I), как и в случае  $\text{SiO}_2$ , увеличивается при введении в систему донорных молекул [18, 52]. Донорные молекулы, как уже отмечалось, вытесняют

радикал (I) с акцепторных центров; в спектре ЭПР сразу после напуска небольших порций паров донорных веществ появляется вклад триплета, соответствующего адсорбированным, но не связанным в комплекс с ионами  $Al^{3+}$  радикалам (I). Мигрируя по поверхности, радикалы (I) снова связываются в комплекс с имеющимися свободными акцепторными центрами, и спектр, аналогичный приведенному на рис. 2а, постепенно восстанавливается. Распределение (I) по поверхности становится в результате более равномерным. После закрепления радикалов (I) на акцепторных центрах относительно быстрые изменения в системе заканчиваются.

При увеличении концентрации донорных молекул все акцепторные центры оказываются занятыми, и часть радикалов (I) остается не связанной в комплекс с ионами  $Al^{3+}$ ; этому состоянию соответствует появление в спектре ЭПР устойчивого вклада триплета. Окончательное соотношение количеств связанного в комплекс и вытесненного с акцепторных центров радикала (I) не зависит от порядка введения радикала и донорных молекул, а определяется лишь количеством и природой донорного адсорбата; т. е. с течением времени устанавливается близкое к равновесному распределение радикала (I) и второго донорного адсорбата по адсорбционным центрам  $\gamma-Al_2O_3$ .

Использование NO в качестве индикатора на свободные акцепторные центры позволяет получить информацию о подвижности молекул оснований на поверхности  $\gamma-Al_2O_3$  [29]. При адсорбции  $7 \cdot 10^{13}$  см<sup>-2</sup> пиридина, т. е. количества, почти вдвое большего, чем необходимо для заполнения всех акцепторных центров, в первые часы по спектрам ЭПР NO наблюдается значительное число свободных акцепторных центров. Следовательно, адсорбция пиридина заметно неравномерна, и значительное количество его молекул адсорбируется на внешней поверхности зерен адсорбента, тогда как более глубокие участки поверхности остаются свободными. С течением времени происходит перераспределение адсорбата по поверхности, и через несколько суток все акцепторные центры оказываются занятыми молекулами пиридина.

\* \* \*

В заключение следует сказать, что метод парамагнитного зонда является весьма перспективным при исследовании адсорбции и катализа. Он дает наглядные представления о формировании и динамике адсорбционного слоя и о характере взаимодействия адсорбированных молекул с активными центрами поверхности, т. е. позволяет решать важные вопросы физико-химии гетерогенного катализа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Lunsford J. H. Adv. Catalysis, 1972, v. 22, p. 265.
2. Кокс Р. В сб.: Экспериментальные методы исследования катализа. М.: Мир, 1972, с. 434.
3. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
4. Кузнецов А. Н. Метод спинового зонда. М.: Наука, 1976.
5. Edelstein N., Kwok A., Maki A. H. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 179.
6. Lozos G. P., Hoffman B. M. J. Phys. Chem., 1974, v. 78, p. 2110.
7. Лунина Е. В., Селивановский А. К., Голубев В. Б., Страхов Б. В. Вестник Моск. ун-та, сер. хим., 1979, № 2, с. 35.
8. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972.
9. Sistovaris N., Riede W. O., Sillescu H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1975, B. 79, S. 882.
10. Абакумов Г. А., Тихонов В. Д. Изв. АН СССР, ОХН, 1965, с. 769.
11. Евреин В. И., Лунина Е. В., Голубев В. Б. Ж. физ. химии, 1973, т. 47, с. 1018.
12. Cohen A. H., Hofman B. M. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 1484.

13. Евреинов В. И., Голубев В. Б., Лунин Е. В. Ж. физ. химии, 1973, т. 47, с. 215.
14. Евреинов В. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1974.
15. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973.
16. Fripiat J. J., Leonard A., Uytterhoeven J. B. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 3274.
17. Лунина Е. В., Смирнова И. В., Малькова М. П., Задымов В. В. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, с. 242.
18. Селивановский А. К., Димитров Н. И., Голубев В. Б., Лунина Е. В., Страхов Б. В. Там же, 1976, т. 50, с. 1920.
19. Селивановский А. К., Голубев В. Б., Лунина Е. В., Страхов Б. В. Там же, 1978, т. 52, с. 2811.
20. Селивановский А. К., Галкин В. П., Голубев В. Б., Лунина Е. В., Олешко В. П., Страхов Б. В. Вестник Моск. ун-та, сер. хим., 1976, № 6, с. 675.
21. Каливидзе В. И. В сб.: Связанная вода в дисперсных системах. М.: Изд. МГУ, 1970, вып. 1, с. 41.
22. Якерсон В. И., Лафер Л. И., Рубинштейн А. М. ДАН СССР, 1967, т. 174, с. 111.
23. Селивановский А. К. Дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1977.
24. Peri J. B., Nannan R. B. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 1526.
25. Топчиева К. В., Тхоанг Хо Ши. Активность и физико-химические свойства высококремнистых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов. М.: Изд. МГУ, 1976.
26. Lunsford J. H. J. Catal., 1969, v. 14, p. 379.
27. Lunsford J. H., Zingery L. W., Rosynek M. P. Ibid., 1975, v. 38, p. 179.
28. Lunsford J. H. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 4163.
29. Голубев В. Б., Лунина Е. В., Олешко В. П., Селивановский А. К. Всесоюзн. конф. по механизму каталитических реакций. Тезисы докл., т. 1. М.: Наука, 1979, с. 146.
30. Евреинов В. И., Голубев В. Б., Лунина Е. В., Ле Вьет Фу, Селивановский А. К. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, с. 684.
31. Галкин В. П., Лунина Е. В., Голубев В. Б. Там же, 1974, т. 48, с. 1747.
32. Флокхарт Б. Д., Анпал С. С., Лейт Н. Р., Пинк Р. К. IV Междунар. конгр. по катализу. М.: ИЛ, 1970, с. 361.
33. Селивановский А. К., Евреинов В. И., Лунина Е. В., Голубев В. Б., Антипина Т. В. Ж. физ. химии, 1975, т. 49, с. 553.
34. Лунина Е. В., Смирнова И. В., Малькова М. П., Задымов В. В. Там же, 1977, т. 51, с. 1122.
35. Mestdagh M. M., Lozos G. P., Burwell R. W. J. Phys. Chem. 1975, v. 79, p. 1944.
36. Lagercrantz C. Ibid., 1971, v. 75, p. 3466.
37. Фрейдлина Р. Х., Кандрор И. И., Гасанов Р. Г. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 509.
38. Зубарев В. Е., Белевский В. Н., Бугаенко Л. Т. Там же, 1979, т. 48, с. 1361.
39. Олешко В. П., Бычкова Т. В., Голубев В. Б., Лунина Е. В., Некрасов Л. И. Ж. физ. химии, 1978, т. 52, с. 1068.
40. Олешко В. П., Бычкова Т. В., Голубев В. Б., Лунина Е. В., Некрасов Л. И. Краткие тезисы докл. IV Респ. научно-техн. конф. молодых ученых. Грозный, 1977, с. 19.
41. Каминский В. А., Слинько М. Г. ДАН СССР, 1978, т. 238, с. 374.
42. Грива А. П., Денисов Е. Т. Там же, 1974, т. 219, с. 640.
43. Griva A. P., Denisov E. T. J. Polym. Soc., Polym. Chem. Ed., 1976, v. 14, p. 1051.
44. Грива А. П., Денисова Л. Н., Денисов Е. Т. ДАН СССР, 1977, т. 232, с. 1343.
45. Miha G. M. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 4840.
46. Евреинов В. И., Голубев В. Б., Лунина Е. В. Ж. физ. химии, 1975, т. 49, с. 966.
47. Mailer S., Hoffman B. M. J. Phys. Chem., 1972, v. 80, p. 842.
48. Селивановский А. К., Голубев В. Б., Лунина Е. В., Страхов Б. В. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, с. 1631.
49. Fox K. K., Robb I. D., Smith R. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1974, v. 70, p. 1168.
50. Кокорин А. И., Замаев К. М., Григорян Г. Л., Иванов В. П., Розанцев Э. Г. Биофизика, 1972, т. 17, с. 34.
51. Селивановский А. К., Головченко О. Ф., Лунина Е. В., Голубев В. Б. Вестник Моск. ун-та, сер. хим., 1976, № 1, с. 111.
52. Евреинов В. И., Селивановский А. К., Лунина Е. В., Голубев В. Б. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, с. 1217.
53. Голубев В. Б., Лунина Е. В., Селивановский А. К., Лукьянов Д. Б. Там же, 1980, т. 54, с. 1327.

Московский государственный университет  
им. М. Р. Ломоносова