

УДК 535.343 : 541.183

**ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ
ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Паукштис Е. А., Юрченко Э. Н.

Рассмотрены возможности применения ИК-спектроскопии адсорбированных молекул для количественной оценки кислотно-основных свойств поверхности гетерогенных катализаторов. Проанализированы величины, которыми наиболее целесообразно характеризовать силу протонных, апротонных и основных центров поверхности. Описаны использующиеся в литературе способы определения числа и силы поверхностных центров.

Библиография — 135 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	426
II. Исследование апротонных центров	428
III. Исследование протонных кислотных центров	434
IV. Методы исследования основных центров	449
V. Заключение	451

I. ВВЕДЕНИЕ

Твердые кислоты и основания широко используются для ускорения многих реакций, протекающих на границе раздела фаз твердое тело — газ или жидкость. Основой для понимания механизма каталитического действия для прогнозирования активности и селективности этих катализаторов должна служить количественная информация о числе и силе кислотных и основных центров поверхности [1—3]. В 50-х годах для этой цели были предложены индикаторный метод определения силы кислотных центров [4] и метод индикаторного титрования для определения числа кислотных центров [5], основанные на изучении взаимодействия молекул-индикаторов (зондов) с поверхностью. Позднее подобные методики начали использоваться для характеристики основных центров [6, 7].

Физико-химическим обоснованием получения количественных оценок с помощью указанных методов явилось предположение, что взаимодействие кислотных центров на поверхности с основаниями аналогично кислотно-основным равновесиям в растворах. Однако в дальнейшем были выяснены некоторые принципиальные отличия твердых кислот и оснований от растворов. Во-первых, на поверхности одновременно присутствуют фиксированные, не взаимодействующие между собой кислотные (апротонные — L, протонные — OH и основные — B_o) центры, неоднородные по своей силе. Во-вторых, при этом протекают независимые, параллельные и часто неравновесные реакции между молекулами используемого зонда и перечисленными центрами. В таких условиях методики [4—7] не могут дать количественной характеристики кислотно-основных свойств отдельных центров поверхности.

Попытки разработки более совершенных методов изучения кислотно-основных свойств предпринимались неоднократно [2, 8], но к успеху не привели. Однако они позволили сформулировать следующие требования, которым должны удовлетворять количественные методики исследования кислотно-основных свойств поверхности: 1) надежно идентифицировать взаимодействие молекул-зондов дифференцированно с протонными, апротонными и основными центрами; 2) позволять численно, в

ТАБЛИЦА 1

Поверхностные кислотно-основные центры и требования, предъявляемые к молекулам-зондам при ИК-спектроскопических исследованиях

Тип центров	Дьюсовские (L) центры	Бренстедовские (OH) центры	Основные (B_s) центры
Тип комплекса с зондом	донорно-акцепторный комплекс	H-связь	H-связь
Спектральный признак образования комплекса	изменение частот характеристических колебаний молекулы В ($\Delta\nu_B$)	изменение $\nu_{\text{ОН}}$	исчезновение $\nu_{\text{ОН}}$, появление $\nu_{\text{BН}^+}$ и $\delta_{\text{BН}^+}$
Наиболее корректный метод оценки силы центров	по изменению частот характеристических колебаний ($\Delta\nu_B = \nu_B - \nu_{\text{газ}}$), выраженному в шкале теплот адсорбции; $Q = 10,5 + 0,5\nu_{\text{CO}}$ для CO	по $\nu_{\text{ОН}}$, в шкале сродства к протону; $\text{PA}_{\text{OH}} = 1390 - \frac{\lg(\Delta\nu_{\text{OH}}/\Delta\nu_{\text{OH}^{\text{SI}}})}{0,00226}$	по теплотам образования ионных пар
Метод оценки концентрации центров	по интенсивности характеристических полос молекул В	по интенсивности полосы $\nu_{\text{ОН}}$	по интенсивности наиболее характерных полос спектра
Необходимые физико-химические свойства зондов	Для полной характеристики центров необходима вариация зондов по дипольным моментам (μ) и наличие функциональных группировок, для которых при комплексообразовании $\Delta\nu_B$ больше ширины линии ν_B (чаще CN, CO)	отсутствие группы OH	Полоса $\nu_{\text{BН}^+}$ не должна перекрываться с полосами ν_B , H-комплекса и $M^{n+} : B$ полоса $\nu_{\text{НХ}}$ не должна перекрываться с полосами $\nu_{\text{ОН}}$, $\nu_{\text{СН}}$
Наиболее распространенные зонды	ацетон, пиридин, аммиак, ацетонитрил, бенzonитрил, окись углерода	нитрометан, ацетонитрил, бенzonитрил, ацетон, диоксан, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, пиридин и его замещенные, анилин, амины	аммиак, пиридин и его производные
			действированный хлороформ

* При этом может наблюдаться изменение числа и положения полос поглощения молекулы В.

определенной шкале, характеризовать силу отдельных центров; 3) быть пригодными для независимого нахождения концентрации каждого типа поверхностных центров.

Наилучшим образом этим требованиям отвечают спектроскопические методы, в частности, ИК-спектроскопическое изучение адсорбированных молекул. Несмотря на это в обзорах, опубликованных к настоящему времени [2, 8, 9], применению ИК-спектроскопии для изучения кислотных и основных центров уделялось недостаточно внимания. Целью данной работы является частичное восполнение этого пробела.

В основе применения ИК-спектроскопии для исследования кислотно-основных свойств поверхности лежит метод спектрального зонда; о свойствах центров адсорбции судят по спектрам поглощения адсорбированных молекул, а также по наблюдающемуся при адсорбции изменению положения и интенсивности полос поглощения, которые принадлежат функциональным группам поверхности. Особенности применения этого метода для изучения различных типов центров кратко суммированы в табл. 1. В ней представлены типы комплексов молекул-зондов с OH-, L- и B-центрами, указано, какие колебания используются для определения силы и числа поверхностных центров, отмечены наиболее существенные физико-химические и спектральные свойства, которыми должны обладать молекулы-зонды для получения наиболее достоверной информации о свойствах центров, перечислены широко используемые зонды-основания (B) для изучения кислотных и зонды-кислоты (HX) для изучения основных центров. Табл. 1 может служить ориентиром для поиска новых зондов и для выбора приемлемого метода характеристики кислотно-основных свойств исследуемых катализаторов. Остановимся более подробно на каждом из методов.

II. ИССЛЕДОВАНИЕ АПРОТОННЫХ ЦЕНТРОВ

1. Физико-химические основы метода

Наиболее корректной характеристикой силы апротонного центра является свободная энергия (ΔG), а также энталпия (ΔH) реакции взаимодействия его с основанием [10]:



Из-за присутствия на поверхности одновременно протонных и апротонных центров определение указанных величин непосредственным измерением теплот реакции невозможно, так как большинство зондов взаимодействует и с L- и с OH-центрами. Поэтому в работе [11] было предложено силу L-центров характеризовать величиной $\Delta v_B = v_B^{\text{адс}} - v_B^{\text{газ}}$, где $v_B^{\text{адс}}$ — смещающаяся полоса поглощения в спектре адсорбируемого зонда, в предположении, что Δv_B пропорционально степени взаимодействия L с B в донорно-акцепторном (D—A) комплексе. Основная сложность использования такого допущения состоит в том, что при образовании D—A-комплексов происходит перестройка и электронной, и геометрической структур молекулы зонда, а изменение v_B в колебательном спектре отражает интегрально изменение обоих.

В отдельных случаях это предположение подтверждено как экспериментально [12], так и теоретически [13]. Нами [14] проведено ИК-спектроскопическое исследование корреляции между теплотами адсорбции окиси углерода и Δv_{CO} на катионах металлов для ряда силикатных и окисных систем. На рис. 1 представлена найденная корреляция для катионов непереходных металлов, а также Zr^{4+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} . Аналитически корреляцию можно представить уравнением:

$$Q, \text{ кДж/моль} = 10,5 + 0,5 \Delta v_{\text{CO}} \quad (1)$$

де $\Delta v_{\text{CO}} = v_{\text{CO}}^{\text{адс}} - 2143 (\text{см}^{-1})$. С помощью этого уравнения по величине Δv_{CO} адсорбированной окиси углерода можно определить силу апротонных центров в шкале теплот адсорбции.

В работе [17] мы провели изучение корреляции теплоты адсорбции пиридина на окиси алюминия и окиси циркония с частотой наиболее чувствительной к координации полосы колебания пиридинового кольца ν_{8a} [18] ($\nu_{8a}^0 = 1580 \text{ см}^{-1}$). Оказалось, что для комплексов с апротонными центрами, образованными катионами одного металла, ν_{8a} линейно зависит от теплоты адсорбции. Например, для Al^{3+} (рис. 2, кривая 1) корреляция описывается уравнением

$$Q, \text{ кДж/моль} = 6,55 \cdot (\nu_{8a} - 1580) - 86 \quad (2a)$$

в то время как для катиона Zr^{4+} подобная корреляция описывается другим уравнением (рис. 2, кривая 2):

$$Q, \text{ кДж/моль} = 7 \cdot (\nu_{8a} - 1580) - 26 \quad (2b)$$

Это означает, что в случае пиридина положение полосы ν_{8a} в D—A-комплексе с апротонным центром может являться мерой силы центра только в пределах одного катиона металла.

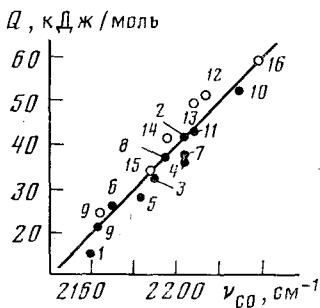


Рис. 1

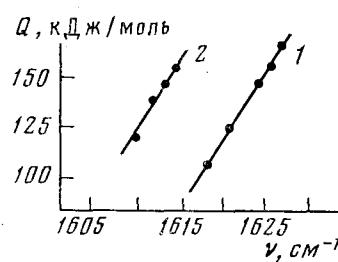


Рис. 2

Рис. 1. Корреляция между ν_{CO} и теплотой адсорбции Q окиси углерода на поверхности: 1 — MgO , 2, 3 — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 4, 5 — ZrO_2 , 6 — Ga_2O_3 , 7, 8 — BeO , 9 — NaY , 10 — Н-эрионит, 11 — TiO_2 , 12 — ZnY , 13 — MnY , 14 — CaY , 15 — Al_2O_3 , 16 — Al_2O_3 . Данные 1—11 взяты из [14]; 9, 12—15 — из [15]; 16 — из [16]. Чёрные кружки отвечают ИК-спектроскопическим, а белые — калориметрическим данным; точки 2, 3; 4, 5; 7, 8 соответствуют различным комплексам зонда на одном адсорбенте

Рис. 2. Связь изостерической теплоты адсорбции пиридина с частотой ν_{8a} на окиси алюминия и цеолите (1) и окиси циркония (2) [17]

Таким образом, при использовании какого-либо соединения в качестве спектроскопического зонда для определения силы апротонных центров необходимо предварительное исследование корреляции между $\Delta\nu_b$ и Q .

Хотя ряд силы апротонных кислот, полученный в растворах для одного основания, обычно не совпадает точно с рядом силы для другого основания, можно выделить два класса оснований, дающих близкие ряды силы апротонных кислот: «жесткие» основания, обладающие, как правило, высоким дипольным моментом (μ), и «мягкие» основания, которые не имеют высокого дипольного момента и легко поляризуются [19]. Естественно ожидать, что подобные закономерности будут иметь место и при образовании комплексов на поверхности. Некоторые свойства представителей мягких и жестких оснований, которые можно использовать для оценки силы центров, рассмотрены в табл. 2.

Данные, полученные в работах [14, 16, 20, 21, 22], показывают, что для одного и того же катиона металла, находящегося в различном координационном окружении, даже в одном и том же катализаторе значения $\Delta\nu_{CO}$ могут отличаться весьма заметно; для Al^{3+} , например, ν_{CO} меняется в пределах от 2190 до 2240 см^{-1} . Даже для простых окислов обычно наблюдаются несколько типов комплексов CO с L-центрами [14, 16].

Свойства молекул зондов, используемых для изучения льюисовских кислотных центров

ТАБЛИЦА 2

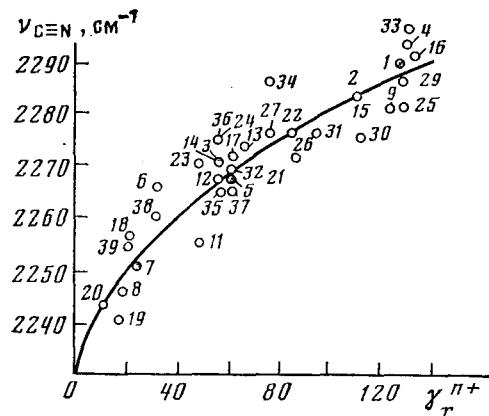
№ п/п	Зонд	$\mu, \text{Д}$	Взаимодействие с льюисовскими центрами			Примечание
			Комплекс	Частота, используемая для определения силы центров	Частота, используемая для определения концентрации центров	
1	Ацетон	2,82	$M^{n+} : O=C\begin{array}{l} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	$\nu_{CO} (\nu_{CO}^0 = 1720 \text{ см}^{-1})$ понижается, $\Delta\nu \leq 150 \text{ см}^{-1}$	нет данных	образуется H-комплекс, при этом ν_{CO} понижается на $20-40 \text{ см}^{-1}$
2	Аммиак	1,48	$M^{n+} : N\begin{array}{l} H \\ \\ H \\ \\ H \end{array}$	$\delta_{NH_3} (\delta_{NH_3}^0 = 968 \text{ см}^{-1})$ повышается, $\Delta\nu \leq 300 \text{ см}^{-1}$	по интенсивности δ_{NH_3} , $\delta^0 = 1620-1640 \text{ см}^{-1}$	образуется H-комплекс, имеющий $\delta_{NH_3} \approx$ $\approx 1620-1640 \text{ см}^{-1}$ мало пригоден из-за частичного аминирования поверхности
3	Пиридин	2,20	$M^{n+} : N\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	$\nu_{CC(N)} = \nu_{8a} (\nu_{8a}^0 = 1583 \text{ см}^{-1})$ повышается, $\Delta\nu \leq 40 \text{ см}^{-1};$ $\nu_{CC(N)} (\nu_{CC(N)}^0 = 1445 \text{ см}^{-1})$ повышается, $\Delta\nu \leq 20 \text{ см}^{-1}$	по интенсивности $\nu_{CC(N)} = 1583 \text{ см}^{-1},$ $\nu_{CC(N)} = 1445 \text{ см}^{-1}$	образуется H-комплекс, $\nu_{CC(N)} = 1445-1450 \text{ см}^{-1}$, ионная пара дает перекрывающиеся полосы $\nu_{CC(N)}$ $1610-1640 \text{ см}^{-1}$ корреляция между $\Delta\nu$ и ΔH имеет место для комплексов с одним и тем же катионом
4	Ацетонитрил	3,94	$M^{n+} : N\equiv C-CH_3$	$\nu_{CN} (\nu_{CN}^0 = 2275 \text{ см}^{-1})$ повышается, $\Delta\nu \leq 60 \text{ см}^{-1}$	по интенсивности ν_{CN}	образуется H-комплекс, $\Delta\nu_{CN} \approx 5-10 \text{ см}^{-1}$ лучше использовать дейтероацетонитрил, так как для полосы ν_{CN} имеет место резонанс Ферми с полосой $\nu_{CC} + \delta_{CH_3} = 2290 \text{ см}^{-1}$
5	Бензонитрил	4,39	$M^{n+} : N\equiv C-Ph$	$\nu_{CN} (\nu_{CN}^0 = 2229 \text{ см}^{-1})$ повышается, $\Delta\nu \leq 65 \text{ см}^{-1}$	по интенсивности ν_{CN}	образуется H-комплекс, $\Delta\nu_{CN} \approx 5-10 \text{ см}^{-1}$ удобен вследствие высокой интенсивности ν_{CN}
6	Окись углерода	0,1	$M^{n+} : C\equiv O$	$\nu_{CO} (\nu_{CO}^0 = 2143 \text{ см}^{-1})$ повышается, $\Delta\nu \leq 100 \text{ см}^{-1}$	по интенсивности ν_{CO}	образуется H-комплекс, $\Delta\nu_{CO} \approx 30 \text{ см}^{-1}$ очень малостабильные комплексы; необходима адсорбция при низких температурах

* С учетом резонанса Ферми.

Следовательно, данная молекула-зонд, являющаяся мягким основанием, пригодна для идентификации различий в состоянии катионов одного и того же металла, находящихся в разном координационном окружении.

В случае «жестких» оснований-зондов обнаруживается иная картина. Найдено [23], что частоты ν_b для пиридина, бензонитрила и ацетонитрила — зондов, наиболее широко используемых для исследования электроакцепторных центров, — практически постоянны для катионов одного металла, находящихся в различных катализаторах: окислах, аморфных и кристаллических алюмосиликатах, фосфатах, германатах, молибдатах и антимонатах. Следовательно, положение ν_b определяется природой катиона. В качестве характеристики катиона можно использовать

Рис. 3. Зависимость ν_{CN} бензонитрила, адсорбированного на катализаторах, от γ_r^{n+} [24]: 1 — $Al_2O_3-SiO_2$, 2 — $Ga_2O_3-SiO_2$, 3 — ZrO_2-SiO_2 , 4 — $BeO-SiO_2$, 5 — $MgO-SiO_2$, 6 — $Y_2O_3-SiO_2$, 7 — $La_2O_3-SiO_2$, 8 — NaY , 9 — $HNaY$, 11 — $CoNaY$, 12 — $NiNaY$, 13 — $CuNaY$, 14 — ZrO_2-GeO_2 , 15 — $Ga_2O_3-GeO_2$, 16 — $BeO-GeO_2$, 17 — $MgO-P_2O_5$, 18 — $CaO-P_2O_5$, 19 — $SrO-P_2O_5$, 20 — $BaO-P_2O_5$, 21 — $Fe_2O_3-P_2O_5$, 22 — $Fe_2O_3-MoO_3$, 23 — $CoO-MoO_3$, 24 — $NiO-MoO_3$, 25 — $Al_2O_3-Sb_2O_5$, 26 — $Fe_2O_3-Sb_2O_5$, 27 — $Ga_2O_3-Sb_2O_5$, 29 — $\gamma-Al_2O_3$, 30 — Ga_2O_3 , 31 — TiO_2 , 32 — ZnO , 33 — BeO , 34 — Cr_2O_3 , 35 — ZrO_2 , 36 — NiO , 37 — MgO , 38 — ThO_2 , 39 — CaO . Данные 1—29 взяты из [23]; 30—39 — из [25]



вать γ_r^{n+} ; величина γ_r^{n+} определяется как отношение I^{n+}/r , где I^{n+} — соответствующий потенциал ионизации катиона металла (в эВ), и r — его орбитальный радиус (в Å) [24]. По своему физическому смыслу величина γ_r^{n+} близка к e/r , но учитывает разницу между катионами металлов, формально имеющих одну степень окисления [24]. На рис. 3 представлена зависимость ν_{CN} в спектре бензонитрила, адсорбированного на различных веществах [23, 25], от величины γ_r^{n+} катионов металлов, входящих в их состав. Эту зависимость можно описать уравнением:

$$\nu_{CN} = 2228 (\pm 3) + 5,18 (\pm 0,37) (\gamma_r^{n+})^{1/2} \quad (3)$$

с коэффициентом корреляции $|R| = 0,97$ и среднеквадратичным отклонением значений ν_{CN} , равным 5 см^{-1} .

Уравнение (3) может оказаться полезным при исследовании электроакцепторных центров сложных окисных систем с различными добавками. Рассмотрим пример антимоната железа [26]. Взяв табличные значения γ_r^{n+} для всех возможных катионов металлов поверхности (Fe^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}) и вычислив предполагаемые частоты ν_{CN} по уравнению (3), получаем значения $\nu_{\text{выч}}$, равные 2276 , 2255 и 2291 см^{-1} соответственно. Из их сопоставления с $\nu_{\text{эксп}}$ (2270 , 2247 см^{-1}) видно, что в антимонате железа в качестве апротонных центров вероятнее всего выступают катионы железа и сурьмы (III).

Объяснить причину наблюдаемой малой чувствительности положения полосы ν_b к изменениям электронного состояния катиона металла и в то же время большой чувствительности к природе катиона металла пока не удалось. Некоторые предположения на этот счет сделаны в [23].

Из изложенного выше следует, что для полной характеристики электроакцепторных центров поверхности катализаторов необходимо использовать хотя бы по одному представителю жестких и мягких оснований (см. табл. 1 и 2). С помощью жесткого зонда можно выявить

катионы каких металлов образуют электроноакцепторные центры; с помощью мягкого зонда — найти отличия в свойствах катионов одного металла.

2. Определение концентрации L-центров

Определение поверхностных концентраций основано на выполнении закона Бугера — Ламберта — Бэра в применении к некоторым полосам адсорбированных молекул. Наиболее удобно этот закон представить уравнением вида:

$$A = 10^{-3} \cdot A_0 c_s \rho \quad (4)$$

Здесь A — наблюдаемое интегральное поглощение для аналитической полосы в см^{-1} (аналогичное выражение можно записать и в отношении оптической плотности D); A_0 — интегральная интенсивность полосы для концентрации вещества равной 10^{-6} моль/л; c_s — концентрация центров на поверхности, выраженная в мкмоль/г катализатора; ρ — количество катализатора (в мг), приходящегося на 1 см^2 сечения светового потока. Величина $10^{-3} c_s \rho$ дает количество мкмоляд адсорбата на 1 см^2 сечения светового пучка. Для нахождения c_s необходимо знание величин A_0 или коэффициентов экстинкции ε , если пользоваться оптической плотностью D . В случае перекрывания полос, относящихся к разным формам адсорбции, что часто имеет место из-за неоднородности поверхностных центров, необходимо проводить разложение суммарного контура на индивидуальные компоненты.

К сожалению, только в немногих случаях удалось найти коэффициенты A_0 . В работе [22] эти коэффициенты найдены для комплексов CO с Zn^{2+} . Для окиси углерода, образующей D—A-комплексы с катионами ряда непереходных металлов, значения A_0 найдены в [27]. В работе [28] A_0 определены для комплексов пиридина с катионами алюминия, а в [29] проведены исследования величин A_0 для некоторых полос поглощения пиридина и 2,6-диметилпиридина, взаимодействующих с цеолитом NaY.

Таким образом, очевидно, что лишь в немногих случаях можно измерить абсолютные величины c_s для L-центров по ИК-спектрам поглощения адсорбированных молекул, и одной из важнейших задач в настоящее время является определение коэффициентов A_0 для различных индивидуальных полос молекул-зондов.

В тех случаях, когда необходимо исследовать серию близких по природе катализаторов, информацию об изменении концентрации центров можно получить без знания коэффициентов A_0 . При выполнении закона Ламберта — Бугера — Бэра величина A для какой-либо из полос v_b пропорциональна концентрации соответствующих центров и, следовательно, изменение A , нормированное к $\rho = 1$, отражает изменение концентрации поверхностных центров. Такой подход, например, широко использовался в работах [30—32] и позволил выявить природу каталитически активных центров некоторых цеолитов и цеолитсодержащих катализаторов.

Весьма важным при этом является вопрос об условиях, в которых сохраняется закон Ламберта — Бугера — Бэра. Анализ литературных данных [14, 22, 28, 33—35] показывает, что он не нарушается при одновременном выполнении двух условий: 1) сохранение положения v_b при изменении степени заполнения поверхности и 2) заполнение поверхности адсорбента молекулами адсорбата много меньше, чем монослойное. Рекомендуемые значения v_b для наиболее распространенных зондов приведены в табл. 2. При определении концентраций поверхностных центров по ИК-спектрам адсорбированного вещества-зонда дополнительно необходимо учитывать, что не всегда количество адсорбированных молекул на единицу поверхности равно концентрации центров адсорбции. Адсорбцию нужно проводить в таких условиях, чтобы заполнение исследуемых центров было близко к 100% (или, в худшем случае, чтобы заполнение от опыта к опыту было постоянным).

Таким образом, для количественных оценок поверхностной концентрации апротонных центров метод ИК-спектроскопии можно использо-

вать на трех отличающихся по сложности и надежности уровнях. Первый — для качественного выяснения характера изменения концентрации центров в сериях близких по природе катализаторов. При этом измеряется изменение интенсивности полосы v_B , отнесенной к 1 г катализатора. Такие эксперименты легко провести с помощью простейших установок, стандартизировав условия адсорбции зонда. Второй — для определения концентрации центров с использованием литературных значений A_0 . Адсорбцию зонда в таком случае надо проводить так, чтобы степень заполнения центров была близка к 100%; этого можно достичь, применяя высокое давление паров адсорбата или низкую температуру адсорбции. Как правило, в таких условиях имеет место несколько форм адсорбции зонда на поверхности и, следовательно, для определения величин c_s необходимо провести разложение суммарного контура перекрывающихся полос поглощения на индивидуальные компоненты. Третий уровень сложности измерений необходимо использовать для определения концентрации кислотных центров поверхности с применением любых зондов и определением величин A_0 . Для таких исследований необходимо, чтобы адсорбционная установка и ИК-кувета позволяли одновременно определять количество адсорбированных молекул и регистрировать спектры в широком интервале температур и давлений. В остальном третий уровень не отличается от второго; он является наиболее перспективным и в настоящее время привлекает все большее внимание.

Необходимо более подробно остановиться на экспериментальных методиках определения A_0 . Для того, чтобы найти значение A_0 , надо знать поверхностную концентрацию молекул-зондов, которая соответствует наблюдаемой интенсивности исследуемой полосы v_B . В ряде работ [36—40] о поверхностных концентрациях судят по данным, полученным в параллельных адсорбционных исследованиях. Как отмечалось в [41], такой подход может привести к существенным ошибкам из-за невозможности точного воспроизведения условий адсорбционных и ИК-спектроскопических экспериментов.

В работе [35] сделана попытка сблизить эти условия, приготавляя для обоих исследований одинаковые таблетки, а также подогревая таблетку в случае адсорбционных измерений до 50°С с целью моделирования нагрева образца ИК-излучением. Однако в работе [35] не приведено доказательств того, что количество адсорбируемого пиридина на обеих таблетках на одном и том же типе центров строго одинаково.

Несомненно, лучше всего определение поверхностной концентрации центров В и величины A для полосы v_B проводить на одном и том же образце и в одном эксперименте. В настоящее время с этой целью используются два основных подхода: объемный и гравиметрический.

Объемный метод. Часто объемный метод можно применять в форме титрования. В этом случае в кювету последовательно вводятся известные дозы адсорбата с последующей регистрацией спектра. Такой подход использовался в работе [28] для определения величин A_0 для полос v_B пиридина и пиперидина, сорбированных на декатионированном цеолите Y, окиси алюминия, аморфном алюмосиликате.

Применение объемного метода осложняется в некоторых случаях эффектом адсорбции молекул зонда на непрогреваемых частях кюветы. Количественный контроль за адсорбцией на стенах кюветы проводить сложно. Чтобы исключить этот эффект, всю кювету необходимо прогревать, адсорбцию проводить при давлениях, существенно более низких, чем давление насыщенных паров вещества-зонда при температуре стенок кюветы. Пренебрегая адсорбцией вещества-зонда на стенах без обогрева кюветы можно изучать объемным методом адсорбцию окиси углерода [14], амиака ($T_{кип}=239,6$ К), ацетона ($T_{кип}=329,6$ К) и ацетонитрила ($T_{кип}=353,2$ К) при давлениях до 10 мм рт. ст. В случае пириндида ($T_{кип}=388,4$ К) адсорбция на стенах кюветы, находящейся при 300 К, незначительна при давлениях ниже 10^{-4} мм рт. ст. Для бензонитрила ($T_{кип}=463,8$ К) объемный метод, вероятно, не применим,

так как при 300 К давление его насыщенных паров составляет 0,1 мм рт. ст.

Гравиметрический метод. Суть гравиметрического метода состоит в измерении веса образца до и после напуска адсорбата в кювету. Поскольку таблетки, используемые для регистрации ИК-спектра адсорбированных молекул, имеют небольшой вес, а средняя концентрация кислотных центров невелика, то точность измерения веса образца должна быть не ниже 10^{-7} Н [42—44]. Вследствие этого кюветы, использующиеся одновременно для гравиметрического и ИК-спектроскопических измерений, имеют сложную конструкцию. Подробное описание различных типов этих кювет можно найти в монографиях [18, 41]. Экспериментальная установка должна также иметь систему дозировки адсорбата и измерения давления.

Сопоставление объемного и гравиметрического методов определения поверхностных концентраций молекул В показывает, что последний метод имеет преимущество перед первым в следующих двух случаях:

1) при использовании слабоадсорбирующихся газов, например, олефинов [42], когда точности объемного метода недостаточно для правильного определения количества адсорбированного вещества. В качестве примера можно сопоставить результаты исследования адсорбции олефиновых углеводородов, приведенные в работах [42, 45];

2) при адсорбции веществ-зондов с высокой температурой кипения, когда велика адсорбция молекул В на холодных стенках кюветы.

Гравиметрический метод целесообразно применять при использовании в качестве адсорбатов пиридина [35] и, вероятно, бензонитрила. Описание свойств молекул-зондов, представленных в табл. 2 и особенностей их использования, можно найти в работах [3, 11, 14—16, 18, 23, 24, 30—32, 42, 46—54].

Очевидно, что отмеченные трудности определения поверхностных концентраций адсорбированных веществ по ИК-спектрам встречаются не только при исследовании аprotонных центров. Аналогичные описанным выше подходы могут быть использованы и при изучении протонных и основных центров. Поэтому ниже при обсуждении методов определения концентраций последних рассмотрены только некоторые конкретные примеры.

III. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОННЫХ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ

1. Понятия «сила кислоты», «кислотность» и единицы их измерения

Теория кислот и оснований наиболее полно развита для случая водных растворов [55]; в рамках этой теории сложилась определенная совокупность понятий, полезных для качественного и количественного описания свойств растворов. Среди таких понятий можно выделить три: сила кислоты (основания), кислотность раствора и эффект сольватации. По Гаммету [56], под силой кислоты или основания следует понимать степень превращения кислоты в анион или основания в сопряженную кислоту при некоторых стандартных условиях. Эта степень превращения характеризуется соответствующими константами равновесия или в единицах K_a .

Таким образом, «сила кислоты» есть термодинамическая величина, которая характеризует указанные свойства соединений по отношению к выбранной стандартной среде. Второе понятие — «кислотность раствора» — характеризует способность раствора как целого к передаче протона к основанию; она растет с возрастанием концентрации кислоты. В разбавленных водных растворах ее мерой служит pH , универсальной же величиной, менее зависящей от растворителя, является функция кислотности H_0 [56]. Если способность кислоты передавать протон основанию характеризовать состоянием протолитического равновесия основания-индикатора (Ind).



для которого можно записать:

$$K_a = \frac{a_{\text{H}} + f_{\text{Ind}}}{a_{\text{HInd}^+}} \quad \text{или} \quad pK_a^{\text{Ind}} = -\lg \frac{a_{\text{H}} + f_{\text{Ind}}}{f_{\text{HInd}^+}} + \lg \frac{[\text{HInd}^+]}{[\text{Ind}]}$$

где a — активность, а f — коэффициенты активности в данной среде, то она будет определяться выражением:

$$H_0 = pK_a^{\text{Ind}} - \lg \frac{[\text{HInd}^+]}{[\text{Ind}]} \quad (5)$$

Величина $H_0 \equiv -\lg a_{\text{H}^+} f_{\text{Ind}} / f_{\text{HInd}^+}$ есть мера кислотности среды. Для нас важно подчеркнуть, что шкала H_0 характеризует кислотность раствора, а не силу кислоты, так как зависит от концентрации кислоты; она применима в тех случаях, когда: 1) существует равновесие протонизации основания, описываемое уравнением (II), 2) свойства незаряженных молекул Ind таковы, что в данной среде отношение $f_{\text{Ind}} / f_{\text{HInd}^+}$ постоянно для любого индикатора. При равенстве концентраций протонированного и исходного оснований значение H_0 равно значению pK_a индикатора.

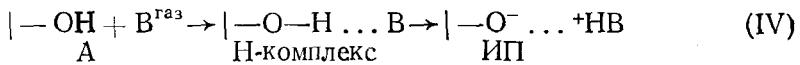
Позднее индикаторный метод был распространен Уолингом [4] на твердые кислоты. Было постулировано, что в шкале H_0 можно характеризовать способность поверхности переводить основание в протонированную кислоту. При этом поверхность рассматривали как среду с высокой диэлектрической проницаемостью, H_0 — как меру силы кислоты, которую оценивали по значению R_K самого слабого из протонирующихся оснований-индикаторов, адсорбируемых из неполярных растворителей. Вторым членом уравнения (5) пренебрегали. Таким образом, уже на ранней стадии разработки методов изучения кислотности твердых тел была допущена путаница в определении понятия «сила кислоты».

Потребность оценивать силу твердых кислот возникла в связи с развитием гетерогенного кислотно-основного катализа. Однако в условиях катализитических реакций реагент-основание находится в газовой фазе; поэтому правильнее было бы оценивать способность поверхности твердого катализатора протонировать основание, адсорбирующуюся из газовой фазы. Иными словами, если силу кислоты в водном растворе мы характеризуем константой равновесия диссоциации



то на поверхности такой диссоциации нет, и протонизацию основания нельзя описать простым уравнением (II).

Механизм взаимодействия молекулы газообразного основания В с протонным кислотным центром на поверхности твердого тела, согласно [57], может быть представлен следующей схемой:



где А — исходное состояние системы, Н-комплекс — комплекс, в котором В и кислотные OH-группы связаны между собой Н-связью, а ИП — ионная пара. Аналогично происходит взаимодействие между кислотой и основанием в неполярных растворителях [58]. В соответствии с этой схемой способность протонных кислотных центров к взаимодействию с основанием В можно оценивать, изучая реакции $A \rightarrow$ Н-комплекс или $A \rightarrow$ ИП. Ниже мы рассмотрим оба подхода, получивших соответственно названия «метод водородной связи» и «метод ионных пар».

В последние годы, благодаря многочисленным работам [59—74], установлено, что для определения силы бренстедовских кислот или оснований в газовой фазе наиболее корректной является величина протонного сродства РА (от «proton affinity»). Значение РА кислот определяется энталпийей (ΔH) реакции:



ТАБЛИЦА 3

Зонды, применяемые для исследования бренстедовских кислотных центров

№ п/п	Зонд	pK_a [75—78]	РА кДж/ моль 159, 60 68—74]	$\Delta v_{OH} \cdot cm^{-1}$		Признак образования ионной пары (ИП)
				SiO ₂	HNaY	
1	Аргон	—	377	8	34	не образует *
2	Кислород	—	423	12	37	»
3	Криптон	—	435	16	60	»
4	Ксенон	—	477	19	—	»
5	Азот	—	477	24	91	»
6	Циклогексан	—	586	45	—	»
7	Окись углерода	—	598	90	250	»
8	Хлорметан	—	670	110	—	»
9	Нитрометан	11, 93	753	160	550	»
10	Ацетальдегид	—	774	290	—	»
11	Метилэтилкетон	—7, 2	774	330	—	»
12	Диоксан	—3, 22	799	390	1000	»
13	Ацетон	—7, 2	816	340	900	»
14	Тетрагидрофуран	—2, 02	820	470	1000	»
15	Диэтиловый эфир	—2, 42	824	460	1000	»
16	Ацетофенон	—6, 15	833	320	—	»
17	Метилацетат	—	816	270	—	»
18	Диметилсульфоксид	0	870	550	1050	»
19	Бензонитрил	—10, 43	—	300	750	»
20	Ацетонитрил	—10, 13	783	300	750	»
21	Аммиак	9, 25	846	750	—	$\delta_{NH_4^+} = 1400—1450 \text{ см}^{-1}$
22	Трипропиламин	11, 0	940	990	—	—
23	Анилин	4, 81	874	500	—	—
24	Метилимидазол	6, 95	—	830	—	—
25	Диэтиламин	10, 7	929	930	—	—
26	Триметиламин	9, 67	929	990	—	—
27	Пиперидин	11, 22	933	980	—	—
28	Триэтиламин	11, 02	958	990	—	—
29	Перхлорпиридин	—8	—	270	850	$v_{NH} = 3250 \text{ см}^{-1}$
30	2,5-Дибромпиридин	—3	—	450	1000	$v_{CC(N)} = 1520 \text{ см}^{-3}$
31	2-Бромпиридин	0, 8	891	580	1150	$v_{CC(N)} = 1530 \text{ см}^{-3}$
32	3-Хлорпиридин	3, 6	891	630	—	—
33	Пиридин	5, 21	912	750	1250	$v_{CC(N)} = 1540 \text{ см}^{-1}$
34	2-Метоксипиридин	3, 28	912	550	—	—
35	2-Метилпиридин	5, 97	925	750	—	—
36	Сероводород	—	714	150	—	—
37	Диметилсульфид	—5, 25	824	370	—	—

Примечания. Деление на отдельные группы оснований в таблице сделано по следующим соображениям: № 1—№ 8 — соединения, не проявляющие основных свойств в водных растворах; № 9—№ 18 — кислородсодержащие основания; № 19—№ 28 — азотсодержащие основания; № 29—№ 35 — пиридин и его производные; № 36, № 37 — серусодержащие основания. Проверка означает отсутствие соответствующих данных. Для зондов № 1—№ 5 адсорбция при низких температурах; в случае № 13 применение осложняется легким окислением; № 21 — легко аминирует поверхность; кроме того, для № 21—№ 28 трудно различать донорно-акцепторные комплексы и протонированные молекулы; зонды № 29—№ 31 обладают низким давлением насыщенных паров.

* На протонных центрах с РА > 1200 кДж/моль ионных пар не образуется.

** Данные взяты из работ [41, 91—93, 96—98].

а РА оснований — энталпий реакции:



Обе реакции протекают в газовой фазе.

Экспериментально величины РА находят, изучая равновесные газофазные реакции перехода протона от кислоты к кислотному остатку или от протонированного основания к свободному. Изменение энталпий реакции определяется относительно эталонов; в частности, эталонным основанием является аммиак, значение РА которого определено непосредственно по реакции (VI) и составляет 846 кДж/моль [69].

Итак, для характеристики взаимодействия кислых OH-групп поверхности с газообразными молекулами В можно использовать значения РА, и задача состоит в нахождении функциональной связи между какимлибо измеряемым свойством системы, отражающим степень переноса протона и величинами РА_{AH} и РА_B; при этом РА_B всегда известно (см.

табл. 3). Однако в настоящее время во многих работах кислотно-основные свойства поверхности оцениваются в единицах pK_a , поэтому необходимо сопоставить свойства веществ в воде, т. е. в шкале pK_a , с найденными для них значениями РА. Данные по pK_a и РА можно найти в работах [59—78] и в ссылках к ним. В целом при увеличении РА оснований от 710 до 960 кДж/моль их pK_a возрастает от $-14 \div -11$ до $11 \div 12$. Отметим, однако, что в ряде случаев при одинаковом РА отличия в pK_a составляют 10 и более единиц, и наоборот, для веществ с близкими pK_a значения РА могут отличаться на 100—120 кДж/моль (табл. 3).

Поскольку величины pK_a в значительной мере определяются степенью сольватации ионизированных оснований, то их можно разбить на отдельные группы, исходя из специфики сольватации. В частности, следует ожидать, что основания, имеющие различное количество протонов у акцепторного атома, например, первичные, вторичные и третичные амины, будут образовывать разное число водородных связей с молекулами воды, и за счет этого при одной и той же основности будут различаться по энергиям сольватации ионов.

В соответствии с этим признаком на рис. 4 приведены корреляции между значениями РА и pK_a для соединений, содержащих одинаковое число протонов. Для каждой группы оснований существует отчетливая пропорциональная зависимость между РА и pK_a ; разброс значений в среднем составляет ~ 40 кДж/моль для РА и ~ 3 ед. для pK_a . Еще более строгие корреляции между pK_a и РА имеют место в рядах изоструктурных оснований [68, 72].

При подобном сопоставлении значений РА и pK_a кислот (рис. 4) все кислоты также можно разбить на несколько групп. В группу I попадают спирты и фенолы, в II — карбоксильные кислоты и в III — кислородсодержащие минеральные кислоты и вода; IV группу составляют галогениды водорода. Из приведенных данных видно, что только в случае оснований или кислот аналогичной природы величины pK_a , определенные для них в водном растворе, могут дать относительно правильный ряд их силы в газовой фазе; при этом в первом, самом грубом приближении можно пользоваться предложенным выше делением веществ на группы.

В работах [79—81] было предложено наряду с термодинамической характеристикой протонодонорной способности катализаторов использовать и кинетический критерий — энергию активации (E_a^H) перехода протона от поверхности к адсорбированной молекуле. Авторы разработали спектроскопический способ, с помощью которого можно, измеряя $\nu_{\text{он}}$ поверхности катализатора до и после адсорбции реагента, на основе установленной ими корреляции между $\Delta\nu_{\text{он}}$ и E_a^H вычислить значение E_a^H .

Рассмотрим каждый из перечисленных выше способов оценки протонодонорной способности твердых кислот подробнее.

2. Метод водородной связи (ВС)

а) Физико-химические основы

При попытке по свойствам Н-комплекса (см. сх. (IV)) охарактеризовать силу кислоты и основания возникают два вопроса: во-первых, можно ли выявить отдельно влияние на свойства комплекса силы кислоты и основания, и во-вторых, какие из свойств Н-комплекса и как связаны с термодинамикой реакции полного перехода протона.

Наиболее полно и точно в настоящее время исследованы энталпии образования Н-связи (ΔH_n) и изменение частот валентных колебаний ($\Delta\nu_{\text{их}}$, $\Delta\nu_{\text{он}}$) при образовании комплекса в неводных растворах [82]. Показано, что между этими величинами имеется однозначная корреляция [82—86]. Поскольку значение $\Delta\nu_{\text{их}}$ может быть непосредственно измерено при регистрации ИК-спектра, далее в качестве характеристики Н-комплексов будет рассмотрена только эта величина.

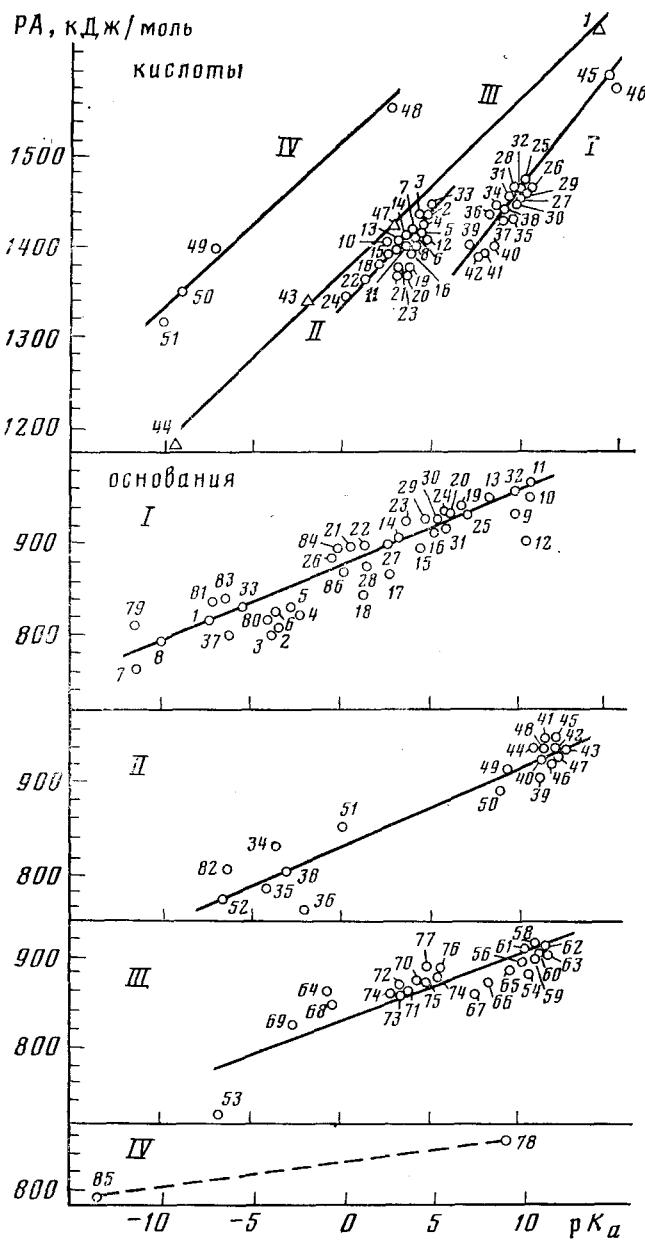


Рис. 4. Корреляция между РА и pK_a различных типов кислот и оснований. Основания: I — не содержат протонов у протоноакцепторного атома, II — один протон, III — два протона, IV — три протона у протоноакцепторного атома. Кислоты: I — спирты и фенолы, II — карбоксильные, III — минеральные кислородные, IV — галогеноводородные кислоты. Основания: I — ацетон, 2 — диоксан, 3 — диметиловый эфир, 4 — тетрагидрофуран, 5 — тетрагидропиран, 6 — диэтиловый эфир, 7 — нитрометан, 8 — ацетонитрил, 9 — trimетиламин, 10 — триэтиламин, 11 — три-*n*-пропиламин, 12 — *n*-метилцикlobутиламин, 13 — триаллиламин, 14 — трипропиламин, 15 — 2,2,2-трифторэтиламин, 16 — пиридин, 17 — 4-трифторметилпиридин, 18 — 4-нитропиридин, 19 — 4-метоксикирдин, 20 — 4-метилпиридин, 21 — 2-хлорпиридин, 22 — 2-бромпиридин, 23 — 2-метоксикирдин, 24 — 2-метилпиридин, 25 — 2-аминопиридин, 26 — 2-фторпиридин, 27 — 3-хлорпиридин, 28 — 3-цианпиридин, 29 — 3-метоксикирдин, 30 — 3-метилпиридин, 31 — 3-аминокирдин, 32 — 4-аминопиридин, 33 — диметилсульфид, 34 — трет-бутиanol, 35 — *n*-бутиanol, 36 — метанол, 37 — уксусная кислота, 38 — изопропанол, 39 — диметиламин, 40 — диэтиламин, 41 — *di-n*-пропиламин, 42 — димизопропиламин, 43 — ди-*n*-бутиламин, 44 — диметобутиламин, 45 — диметорбутиламин, 46 — циклопропиламин, 47 — циклобутиламин, 48 — циклопентиламин, 49 — дигаллиламин, 50 — дипропиламин, 51 — пиррол, 52 — метилсульфид, 53 — вода, 54 — метиламин, 55 — этиламин, 56 — *n*-пропиламин, 57 — изопропиламин, 58 — *n*-бутиламин, 59 — изобутиламин, 60 — вторбутиламин, 61 — трет-бутиламин, 62 — *n*-пентиламин, 63 — трет-этиламин, 64 — гидразин, 65 — аллиламин, 66 — пропиламин, 67 — 2-изоцианэтиламин, 68 — ацетамид, 69 —

Ответ на первый вопрос фактически содержится в работах [87—89], где проведено сопоставление различных характеристик Н-связи, в том числе и $\Delta\nu_{\text{H}}$, со свойствами кислот и оснований, вступающих во взаимодействие, и сформулировано следующее «правило факторов»: параметр, характеризующий любое свойство Н-связи можно представить как произведение функции, описывающей зависимость исследуемого параметра комплекса от природы i -й кислоты (P_i), и функции, описывающей его зависимость от природы j -го основания (E_j). Автор работ [86—88] нашел, что отношение значения $\Delta\nu_{\text{H}}$ любой кислоты, взаимодействующей с основанием В, к величине $\Delta\nu_{\text{OH}}$ фенола, выбранного в качестве стандарта, при действии того же В постоянно для разных оснований В и зависит только от природы НХ: $\Delta\nu_{\text{H}}^{\text{B}}/\Delta\nu_{\text{OH}(\text{PhOH})}^{\text{B}} = \text{const} = P_i$. Это свидетельствует о том, что природа основания одинаковым образом оказывается на значениях $\Delta\nu_{\text{H}}$ любой кислоты; таким образом, если вычислить значения P_i для ряда кислот, можно с точностью до постоянного множителя, определяемого выбором стандарта, получить зависимость $\Delta\nu_{\text{H}}$ от природы кислоты.

В свою очередь отношение смещения частоты ν_{H} для разных кислот НХ при действии на них одного и того же основания В к величине $\Delta\nu_{\text{H}}$ этих же кислот, но при действии какого-либо другого основания, выбранного за стандарт (в [87] в качестве стандарта выбран диэтиловый эфир) также постоянно и зависит только от природы В и выбранного стандарта: $\Delta\nu_{\text{H}}^{\text{B}}/\Delta\nu_{\text{H}}^{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}} = \text{const} = E_j$. Таким образом, изменение E_j в ряду В является функцией, описывающей зависимость $\Delta\nu_{\text{H}}$ от природы основания В с точностью до постоянной, определяемой выбором стандартного В.

В полном виде функция, описывающая зависимость $\Delta\nu_{\text{H}}$ любой кислоты под действием основания В (при указанных выше стандартах, PhOH и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$) запишется в следующем виде:

$$\Delta\nu_{\text{H}} = C \left(\frac{\Delta\nu_{\text{H}}^{\text{B}}}{\Delta\nu_{\text{OH}(\text{PhOH})}^{\text{B}}} \right) \cdot \left(\frac{\Delta\nu_{\text{H}}^{\text{B}}}{\Delta\nu_{\text{H}}^{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}}} \right)$$

где константа C отражает свойства выбранных стандартов. Легко вычислить, взяв НХ=PhOH, что $C = \Delta\nu_{\text{OH}(\text{PhOH})}^{(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}}$. Согласно [87], в данном случае $C=282 \text{ см}^{-1}$; тогда получим:

$$\Delta\nu_{\text{H}} = 282P_i \cdot E_j \quad (6)$$

Уравнение (6) позволяет, анализируя экспериментальные значения $\Delta\nu_{\text{H}}$, находить зависимость P_i от интересующего нас свойства кислоты и зависимость E_j от свойства основания. Непосредственных корреляций

формамид, 70 — анилин, 71 — 3-фторанилин, 72 — 3-хлоранилин, 73 — 4-хлоранилин, 74 — 3-метиланилин, 75 — 4-метиланилин, 76 — 3-метоксианилин, 77 — 4-метоксианилин, 78 — аммиак, 79 — бензонитрил, 80 — метилэтиловый эфир, 81 — бензальдегид, 82 — фенол, 83 — метилфениловый эфир, 84 — N,N-диметилацетамид, 85 — фосфин, 86 — диметилсульфоксид. Кислоты: 1 — вода, 2 — уксусная кислота, 3 — 4-метилбензойная кислота, 4 — 2-метоксибензойная кислота, 5 — 3-метилбензойная кислота, 6 — бензойная кислота, 7 — 3-метоксибензойная кислота, 8 — 2-метоксибензойная кислота, 9 — 2-метилбензойная кислота, 10 — фторуксусная кислота, 11 — 2-фторбензойная кислота, 12 — 3-фторбензойная кислота, 13 — 2-хлорбензойная кислота, 14 — 4-фторбензойная кислота, 15 — хлоруксусная кислота, 16 — 4-хлорбензойная кислота, 17 — 3-хлорбензойная кислота, 18 — 2-нитробензойная кислота, 19 — 3-нитробензойная кислота, 20 — 2-цианбензойная кислота, 21 — 3-цианбензойная кислота, 22 — дихлоруксусная кислота, 23 — 4-нитробензойная кислота, 24 — трифторуксусная кислота, 25 — 4-метилфенол, 27 — 3-метилфенол, 28 — фенол, 29 — 2-метилфенол, 30 — 2-метоксифенол, 31 — 3-метоксифенол, 32 — 4-фторфенол, 33 — пропионовая кислота, 34 — 2-фторфенол, 35 — 3-фторфенол, 36 — 2-хлорфенол, 37 — 4-хлорфенол, 38 — 3-хлорфенол, 39 — 2-нитрофенол, 40 — 3-цианфенол, 41 — 3-нитрофенол, 42 — 4-цианфенол, 43 — азотная кислота, 44 — хлорная кислота, 45 — метанол, 46 — этанол, 47 — азотистая кислота, 48 — фтористый водород, 49 — хлористый водород, 50 — бромистый водород, 51 — иодистый водород. Данные по РА взяты из [59, 60, 64, 65, 67] для кислот, из [60, 61, 68—71, 73, 74] для оснований, по pK_a — из [71, 75—78]

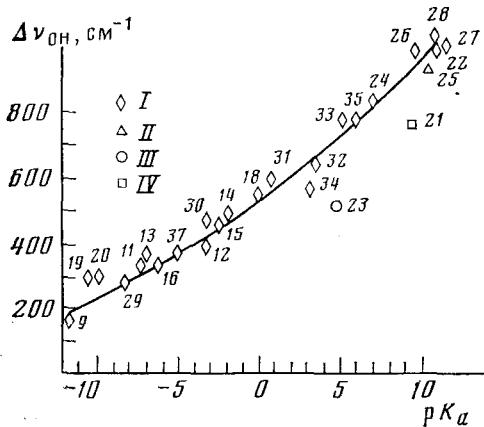


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ гидроксильных групп аэросила от pK_a адсорбируемых оснований: I — основания I группы; II — основания II группы; III — основания III группы; IV — аммиак. Номера точек соответствуют табл. 3

Рис. 6. Зависимость $\nu_{\text{ОН}}$ для Н-комплексов от РА оснований (I) для: трет-бутилола (a), 4-фторфенола (b), 4-нитрофенола (в); и от РА кислот (II) для: ацетона (а), пиридина (д) в неполярных растворителях. Номерам точек соответствуют основания: 1 — нитрометан, 2 — ацетонитрил, 3 — ацетон, 4 — диоксан, 5 — диэтиловый эфир, 6 — тетрагидрофуран, 7 — диметилфторамид, 8 — пиридин, 9 — триэтиламин; кислоты: 10 — трет-бутилол, 11 — уксусная кислота, 12 — хлоруксусная кислота, 13 — дихлоруксусная кислота, 14 — трифторуксусная кислота, 15 — 4-нитрофенол, 16 — 4-фторфенол.

Зависимость построена по данным [88, 89, 99, 100]

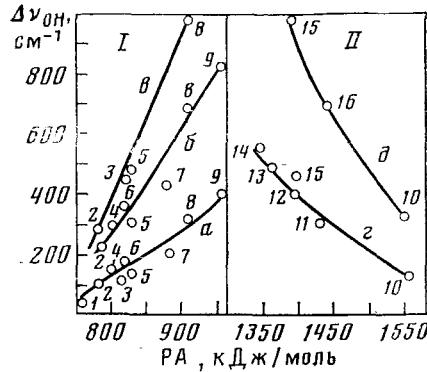


Рис. 6

между $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ в Н-комплексах и значениями K_p ($\lg K_p$) как термодинамической характеристики реакции перехода протона от кислоты к основанию пока не обнаружено. Однако в ряду разных В при одной и той же ОН-кислоте или в ряду разных кислот при одном и том же основании зависимости $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ от K_p с точностью до постоянного члена эквивалентна зависимость $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ от $pK_a^{\text{осн}}$ или от $pK_a^{\text{кисл}}$, поскольку $-\lg K_p = -pK_a^{\text{кисл}} - pK_a^{\text{осн}}$. Впервые такая зависимость $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ дейтерометанола от pK_a различных оснований была получена Гамметом [90], а от pK_b — Горди с сотр. (см. [77]). В соответствии с [77], зависимость $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ от $pK_a^{\text{осн}}$ может быть описана корреляционным уравнением:

$$\Delta\nu_{\text{ОН}}/\nu_{\text{ОН}}^0 = a + bpK_a^{\text{осн}} \quad (7)$$

Это соотношение было предложено в работах [91, 92] для случая сильной Н-связи, образующейся на аэросиле, фосфатах, цеолите HNaY. Для аэросила, например, $a = 0,145 \pm 0,004$, $b = 0,0096 \pm 0,0007$.

Дополненная данными работы [93] зависимость $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ аэросила от pK_a адсорбируемых оснований приведена на рис. 5. Оказалось, что для оснований I группы более точно, чем линейное, описывает зависимость $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ от $pK_a^{\text{осн}}$ показательное уравнение:

$$\Delta\nu_{\text{ОН}} = 530 (\pm 14) \cdot 10^{0,026(\pm 0,0015)pK_a^{\text{осн}}} \quad (8)$$

Согласно этому уравнению, можно оценить $pK_a^{\text{осн}}$ с точностью до $\pm 1,4$ ед. pK_a при условии, что $pK_a > -12$ и $\Delta\nu_{\text{ОН}} > 150 \text{ см}^{-1}$. Среднеквадратичное отклонение значений $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ не превышает $\pm 20 \text{ см}^{-1}$.

Данных по адсорбции оснований II—IV групп удалось найти немногого, но те, что имеются, дают величины $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ на 100 — 200 см^{-1} меньше, чем значения $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ для оснований I группы при том же значении pK_a . Это подтверждает сделанный выше вывод о том, что между значениями pK_a и характеристиками кислот (оснований) существует более или менее хорошая корреляция только в рамках одной группы соединений.

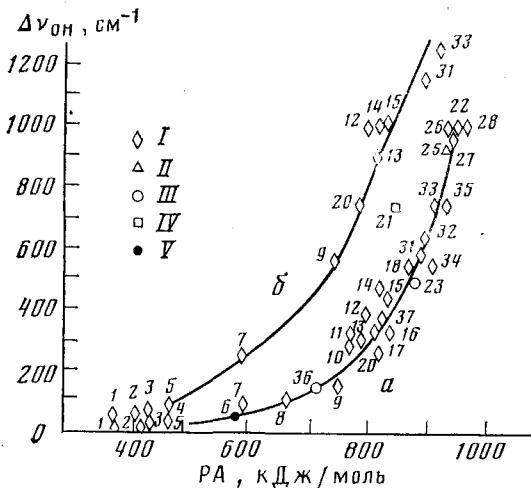


Рис. 7

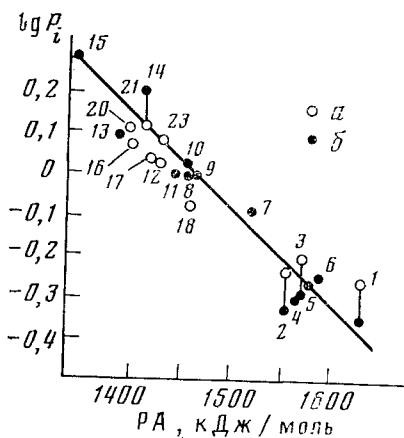


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ для Н-комплексов от РА адсорбируемых оснований. Кривая *a* получена для аэросила, кривая *b* для цеолита HNaY: *I* — основания I группы, *II* — основания II группы, *III* — основания III группы, *IV* — аммиак, *V* — циклогексан на аэросиле. Номера точек соответствуют табл. 3

Рис. 8. Корреляция между величинами $\lg P_i$ и РА соответствующих кислот: 1 — вода, 2 — трет-бутиловый спирт, 3 — изопропанол, 4 — n-пропанол, 5 — этанол, 6 — метанол, 7 — 2-трифторметанол, 8 — фенол, 9 — 4-метилфенол, 10 — 3-метилфенол, 11 — 4-фторфенол, 12 — 2-хлорфенол, 13 — 3-нитрофенол, 14 — бензойная кислота, 15 — трифтормукусная кислота, 16 — 4-хлорфенол, 17 — 3-хлорфенол, 18 — 4-метоксибензойная кислота, 19 — уксусная кислота, 20 — хлоруксусная кислота, 21 — 3-метоксибензойная кислота; *a* — по данным [87], *b* — по данным [102], значения РА взяты из [59, 66, 73]

Уравнение (8) аналогично по смыслу выражению (6), если принять во внимание, что множитель 530 см^{-1} определяется силой аэросила (или другой кислоты) и пропорционален величине P_i , а член $10^{0,028} \text{ PA}^{\text{осн}}$ пропорционален E_j .

До последнего времени попытки обнаружить корреляции между $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ Н-комплексов и РА кислот и оснований не предпринимались. На рис. 6 приведены зависимости $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ для Н-комплексов некоторых кислот от значений РА оснований (*I*) и некоторых оснований — от РА кислот (*II*) в неполярных растворителях, полученные по данным работ [89, 90, 99, 100]; значения РА взяты из работ [59—74]. Видно, что зависимости практически линейные, а значения $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ возрастают с увеличением РА оснований, причем при переходе от слабой кислоты трет-бутилового спирта (кривая *a*) к более сильным 4-фторфенолу (кривая *b*) и 4-нитрофенолу (кривая *c*) наклон кривых существенно увеличивается. С ростом РА кислоты значения $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ уменьшаются.

В работе [94] изучена корреляция между $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ аэросила и цеолита HNaY в качестве твердых кислот и РА адсорбируемых оснований (рис. 7). Для обоих кислот при $\Delta\nu_{\text{ОН}} < 400 \text{ см}^{-1}$ (слабая водородная связь) зависимость может быть описана уравнением

$$\Delta\nu_{\text{ОН}} = \alpha' \cdot 10^{0,0036(\pm 0,0002)\text{PA}^{\text{осн}}} \quad (9)$$

где α' — коэффициент, зависящий от свойств кислоты. При переходе от SiO_2 к более сильной кислоте — цеолиту HNaY значение α' возрастает. По своему характеру выражение (9) также подобно уравнению (6) при условии, что α' функционально связано с P_i , а член $10^{0,0036} \text{ PA}^{\text{осн}}$ связан с E_j . Уравнение (9) позволяет по величинам $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ находить РА оснований с точностью $\pm 20 \text{ кДж/моль}$.

Для $\Delta\nu_{\text{ОН}} > 400 \text{ см}^{-1}$ также отчетливо прослеживается корреляция между $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ и $\text{PA}^{\text{осн}}$. Для оснований с РА в пределах 850—960 кДж/моль, например, между значениями $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ аэросила и РА осно-

ТАБЛИЦА 4

Результаты определения силы бренстедовских кислотных центров разными методами

Используемый метод *	Цеолит HNaY и алюмосиликат	P_2O_5 на SiO_2 и на M_xO_y	SiO_2	MgO
Метод слабой Н-связи — в ед. рKa	—6	—0,4	+7	+15
Метод сильной Н-связи в ед. рKa	—9	—5	+7	—
Метод слабой Н-связи в шкале РА, кДж/моль	1200	1300	1390	1560(± 40)

* Методы см. далее, стр. 442.

ваний наблюдается хорошая линейная зависимость. Из рис. 7 видно, что кроме амиака точки для всех оснований (I—III групп) хорошо укладываются на зависимости a и b . Однако ввиду того, что наблюдение сильных водородных связей часто осложняется из-за резонанса Ферми [95] и так как для любой твердой кислоты можно подобрать основание, образующее с ней слабые водородные связи (см. табл. 3), мы отаем предпочтение рассмотрению последних.

Перейдем к анализу работ, где была установлена функциональная связь между значениями b , P_i , т. е. $\Delta\nu_{OH}$ и значениями pK_a или РА кислот. В работе [101] измерены значения $\Delta\nu_{OH}$ силикагеля, окиси магния, фосфорной кислоты, B_2O_3 (на силикагеле) при их взаимодействии с некоторыми ароматическими соединениями, CCl_4 , кислород- и азотсодержащими основаниями, а также значения $\Delta\nu_{OH(pHOH)}$ в растворе CCl_4 при действии тех же оснований для определения $\Delta\nu_{OH}^{TB}/\Delta\nu_{OH(pHOH)}$. Одновременно авторы нашли значения P_i для неводных растворов Н-комплексов кислот и оснований и проанализировали их зависимость от pK_a кислот. Затем, предположив, что такая зависимость сохраняется и для гетерофазных систем, из полученного графика в координатах P_i — pK_a и значений $\Delta\nu_{OH}^{TB}/\Delta\nu_{OH(pHOH)}$ определили значения pK_a для OH-групп аэросила и окиси магния; они оказались равными +7 и +15,6 соответственно.

Подобный подход, только с более широким набором значений P_i для растворов кислот, использован в работе [102] для оценки силы протонных центров аморфного алюмосиликата. Найдено, что pK_a наиболее кислых OH-групп алюмосиликата составляет $-(6 \pm 2)$.

В обсуждавшихся выше работах [91, 92] было найдено, что от силы кислотного центра практически зависит только величина a в уравнении (7). Это означало, что для сильной Н-связи значение $\Delta\nu_{OH}$ аддитивно зависит от силы кислоты и силы основания. Так как взаимосвязь между a и $pK_a^{kисл}$ для сильной Н-связи в растворе неизвестна, ее аппроксимировали выражением, аналогичным уравнению (7). Приняв по данным [101, 102] что pK_a для OH-групп аэросила равен ± 7 , авторы [91, 92] вывели соотношение, позволяющее находить силу кислотных OH-групп поверхности в шкале pK_a с точностью до $\pm 2,5$ ед. pK_a :

$$\frac{\Delta\nu_{OH}}{\nu_{OH}^0} = 0,216 - 0,0096 (\Delta pK_a) \quad (10)$$

где $\Delta pK_a = pK_a^{kисл} - pK_a^{осн}$.

С помощью выражения (10) были определены pK_a для OH-групп цеолита HNaY, фосфатов металлов (см. табл. 4).

В работе [94] была исследована корреляция между усредненными по многим основаниям значениями P_i в неводных растворах и величинами РА для ряда кислот (рис. 8). Для кислородных кислот в координатах $\lg P_i$ — РА зависимость хорошо аппроксимируется прямой:

$$\lg P_i = \lg \beta + 0,00226 (\pm 0,00016) RA^{kисл} \quad (11)$$

или в соответствии с определением P_i :

$$\Delta v_{\text{OH}}^{\text{B}} = \beta \cdot \Delta v_{\text{OH}(\text{PhO:H})}^{\text{B}} \cdot 10^{0,00226(\pm 0,00016)PA^{\text{кисл}}} \quad (12)$$

Следует отметить, что коэффициент β , как значение P_i при $PA=0$, не зависит от силы оснований В. Уравнение (12) справедливо для любого В, но при условии, что Δv_{OH} и $\Delta v_{\text{OH}(\text{PhO:H})}$ измерены при взаимодействии кислот с одним и тем же основанием. Это уравнение позволяет, измеряя Δv_{OH} и $\Delta v_{\text{OH}(\text{PhO:H})}$ в неводных растворах, находить РА кислот с точностью (определенной как среднеквадратичное отклонение P_i по рис. 8) не менее ± 25 кДж/моль. Получив уравнение (12), авторы [94] сделали допущение, что оно справедливо и для гетерофазной системы. Иначе говоря, они предположили, что на графике рис. 8 укладываются и те точки, для которых $P_i = \Delta v_{\text{OH}}^{\text{TB}} / \Delta v_{\text{OH}(\text{PhO:H})}$. Если записать выражение (2) для $\text{SiOH}(\text{SiO}_2)$ и для твердой кислоты OH^1 , то можно, поделив одно на другое, исключить член $\beta \cdot \Delta v_{\text{OH}(\text{PhO:H})}$, а решив относительно $PA^{\text{кисл}}$, прийти к уравнению для определения РА:

$$PA^{\text{OH}} = PA^{\text{SiOH}} - \frac{1}{0,00226} \lg \frac{\Delta v_{\text{OH}}^{\text{B}}}{\Delta v_{\text{OH}(\text{SiO}_2)}^{\text{B}}} \quad (13)$$

Переход к новому стандарту — аэросилу, для которого значение РА, определенное по уравнению (11) (рис. 8) при $P_i=1,2$ [102], составляет 1390 кДж/моль, позволяет не просто избежать оценок β и $\Delta v_{\text{OH}(\text{PhO:H})}$, при использовании того или иного основания В, но и существенно расширить ряд используемых оснований. Дело в том, что фенол плохо образует Н-комплексы с некоторыми широко используемыми для исследования твердых кислот основаниями, такими как СО, молекулы-зонды № 1—6 (табл. 3) и др.

Для оценки значений РА твердых кислот по уравнению (13) необходимо знать Δv_{OH} при действии основания В на SiO_2 и на исследуемую твердую кислоту. Как и (12), уравнение (13) применимо только для кислородных кислот. Точность определения РА по уравнению (13) равна ± 25 кДж/моль. В соответствии с данными, приведенными на рис. 7, выбор основания В не может быть произвольным, так как для $\Delta v_{\text{OH}} > > 400 \text{ см}^{-1}$ нарушается логарифмическая зависимость между РА оснований и Δv_{OH} . Исследование кислотности OH-групп твердофазных веществ с использованием уравнения (13) или корреляции $P_i - pK_a^{\text{кисл}}$, которая фактически охватывает диапазон значений Δv_{OH} от 0 до 400 см^{-1} , получило название метода слабой водородной связи, в то время как исследование согласно уравнению (10) — метода сильной водородной связи.

С помощью уравнения (13) в работе [94] было найдено, что значение РА для OH-групп декатионированного цеолита HNaY составляет 1200 кДж/моль. Разница в значениях РА аэросила и цеолита достаточно хорошо соответствует квантовомеханическим расчетам [103].

Таким образом, мы можем сопоставить описанные выше методики определения силы кислотных центров, сравнив полученные результаты для одних и тех же систем (табл. 4). В целом все использованные методики дают сопоставимую последовательность силы OH-групп для различных веществ, но последняя (с использованием (13)) имеет более высокую относительную точность определения измеряемой величины.

Таким образом, и с точки зрения величин, в которых характеризуется сила протонных центров, и с точки зрения точности более предпочтительным является метод слабой водородной связи с оценкой значений РА. Хотя все три способа содержат определенные допущения, наименее достоверными являются:

¹ Под этим понимается поверхность любого твердого вещества, содержащая кислотные OH-группы.

1) допущение об одинаковом масштабе «влияния» pK_a кислот и оснований на $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ [91, 92] в методе сильной водородной связи, что сильно уменьшает обоснованность уравнения (10);

2) построение зависимостей pK_a от P_i по трем группам кислот (I—III, рис. 4). Что же касается главного допущения третьего метода (имеющегося также и во втором) о том, что зависимости между P_i и $\text{PA}^{\text{кисл}}$ в случае P_i , полученных для неводных растворов, и при адсорбции оснований на твердой кислоте идентичны, то оно может быть подтверждено тем, что значения $\Delta\nu_{\text{ОН}}$, полученные в газовой фазе, мало отличаются от $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ в растворе для $\nu_{\text{ОН}}^0$ и $\nu_{\text{ОН}}^B$, измеренных в одном и том же растворителе.

б) Определение концентрации протонных центров

Концентрацию протонных центров при оценке силы центров методом водородной связи можно находить несколькими способами. Простейший из них заключается в определении интегральной интенсивности или оптической плотности полос $\nu_{\text{ОН}}$ (в условных единицах, нормированных к $\rho=1$) до их взаимодействия с молекулами основания В. Подобного рода подход использовали в работах [30, 31] при изучении влияния состава цеолитов на концентрацию гидроксильных групп, что позволило сделать вывод об участии OH-групп с $\nu_{\text{ОН}}=3640 \text{ см}^{-1}$ в протекании каталитических реакций. При изучении кислотных и каталитических (в реакции образования нитрила акриловой кислоты) свойств поверхности окисных катализаторов $\text{TiO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_5$ анализ изменения отношения D/ρ для полос $\nu_{\text{ОН}}$ позволил сделать заключение, что концентрация кислых OH-групп ($\nu_{\text{ОН}}=3730 \text{ см}^{-1}$) уменьшается с ростом содержания Sb_2O_5 , и что в каталитической реакции на указанных центрах более вероятно протекание деструктивного окисления пропилена [52]. Таким образом, даже такой простейший подход позволяет получить достаточно важную информацию о природе каталитически активных центров.

В некоторых случаях (например, для аморфных алюмосиликатных систем) разные по силе OH-группы имеют практически одинаковые значения $\nu_{\text{ОН}}$ и интенсивность соответствующей полосы отвечает суммарному количеству центров. В этом случае изменение концентрации отдельных центров можно обнаружить путем анализа интенсивности полос валентных колебаний OH-групп, которые смещаются за счет образования H-связи с молекулой В ($\nu_{\text{ОН}}^B$); такой анализ был выполнен в работе [104].

Абсолютную концентрацию OH-групп можно оценить в тех случаях, когда известны коэффициенты молярного интегрального поглощения (A_0) полос $\nu_{\text{ОН}}$. К сожалению, в настоящее время они известны только для ограниченного числа веществ. В работе [28] найдено, что для полос $\nu_{\text{ОН}}=3640 \text{ см}^{-1}$ цеолита HNaY значение A_0 составляет $12,2 \text{ см}/\text{мкмоль}$, а для полосы при 3550 см^{-1} оно равно $19,5 \text{ см}/\text{мкмоль}$. Для аэросила получено $A_0=9,8 \text{ см}/\text{мкмоль}$ [105].

Суммарное количество OH-групп можно находить по убыли веса катализатора при прокаливании [18], однако при этом невозможно отличить собственно OH-группы поверхности от координированной или физически адсорбированной воды. Концентрацию поверхностных OH-групп, доступных для адсорбируемых молекул, можно находить по специфическим химическим реакциям на воду; эти методы подробно описаны в [106]. Однако при этом удается определить только суммарное число OH-групп, и даже при условии сочетания таких способов с анализом спектров коэффициент A_0 для отдельных OH-групп определить невозможно.

В работе [28] значение A_0 для OH-групп цеолита определено методом «титрования» пиридином и пиперидином. К сожалению, в тех случаях, когда протонные центры недостаточно сильны, чтобы образовать ион пиридиния, или не доступны для молекул пиридинина, а также в присутствии большого числа аprotонных центров такой метод неприемлем. Интересны методики, использующие H—D-обмен. Зная общее ко-

личество дейтерия в кювете и степень обмена Н на D в OH-группах при достижении равновесия реакции изотопного обмена, можно найти концентрации последних. Подробно такие методы описаны в [107].

В тех случаях, когда для нахождения концентрации OH-групп необходимо использовать интенсивность полос валентных колебаний гидроксильных групп, смещенных за счет образования H-связи, необходимо знать зависимость A_0 от $\Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{B}}$. В настоящее время в литературе имеется достаточно много данных, из которых для широкого круга кислот и оснований следует существование функциональной связи между ΔA_0 (где $\Delta A_0 = A_0^{\text{H-связь}} - A_0$) и $\Delta\nu_{\text{OH}}^{\text{B}}$ [82, 89, 90, 99, 100, 105].

3. Метод ионных пар

а) Физико-химические основы метода

Как уже отмечалось, метод ионных пар заключается в исследовании процесса перехода протона к адсорбируемому основанию с образованием ионной пары, который условно можно представить реакциями (V), (VI) и последующей ассоциацией ионов A^- и HB^+ . Тогда теплота протонизации оснований на поверхности может быть описана выражением:

$$Q_{\text{ип}} = \text{PA}^{\text{осн}} - \text{PA}^{\text{кисл}} - \Delta H_{\text{acc}} \quad (14)$$

Рассмотрим на примере адсорбции пиридина на цеолите HNaY, каков возможный вклад каждого из членов в величину $Q_{\text{ип}}$ (по данным [108] $Q_{\text{ип}} = 170$ кДж/моль). Для пиридина $\text{PA} = 912$ кДж/моль (табл. 3), а для кислотных центров цеолита найденное методом слабой H-связи значение PA составляет 1200 кДж/моль. Тогда из (14) получен — $\Delta H_{\text{acc}} = 460$ кДж/моль, т. е. величина — ΔH_{acc} по порядку величины сопоставима с PA основания.

Можно ожидать, что в ряду близких по природе катализаторов при взаимодействии с одним и тем же основанием значение ΔH_{acc} будет практически постоянно. Тогда различие в $Q_{\text{ип}}$ для двух разных катализаторов будет примерно равно разнице в значениях PA их OH-групп.

Впервые подход, близкий к предложенному выше, использовался в работах [53, 109]. Непосредственно значения $Q_{\text{ип}}$ можно определять калориметрически [2], хотя при этом без спектроскопического контроля нельзя идентифицировать тип центров, на которых идет адсорбция молекул зонда. В работе [108] был предложен способ определения $Q_{\text{ип}}$ пиридина на основе анализа ν_{OH} поверхностных OH-групп (метод ИПТ). По изменению интенсивности частот валентных колебаний свободных OH-групп были измерены изобары адсорбции пиридина на цеолите HNaY и на фосфате циркония при давлении 4 мм рт. ст. и температурах 423—723 К. Теплота протонизации пиридина на цеолите составляет 170 ± 15 кДж/моль, а на фосфате циркония 65 ± 10 кДж/моль.

Однако исторически первым для изучения протонодонорных свойств твердых кислот был разработан уже упоминавшийся выше индикаторный метод [4]. Так как на поверхности, в отличие от растворов протонированный индикатор существует не в виде иона, сольватированного молекулами растворителя, а в виде ионной пары с анионом кислорода, мы рассматриваем его в соответствии с нашей классификацией как одну из разновидностей метода ИП. Окончательно основные положения индикаторного метода, в котором протонирование индикатора фиксировалось визуально по изменению его цвета, были сформулированы в работах [5, 110]. В дальнейшем он без изменений использовался в ряде исследований. Мы здесь отметим только те из них, в которых содержались принципиальные положения или результаты. В работах [111, 112], пожалуй, впервые была сделана попытка количественно проанализировать связь между значениями H_0 для OH-групп поверхности катализаторов и константой скорости гетерогенных каталитических реакций.

Примерно тогда же в работах [113, 114] было найдено, что в ряде случаев, в частности, для катализаторов крекинга (цеолитов) и алюмо-

силикатов, гамметовские индикаторы не позволяют различать протонные и апротонные центры, давая одинаковую окраску на обоих. Было предложено оценивать кислотность протонсодержащих центров поверхности, применяя индикаторы, которые образуют на поверхности ионы карбония, и использовать для оценки силы центра следующую функцию:

$$H_R = -\lg a_{H^+} + \lg a_{H_2O} + \lg (f_{RH}/f_{ROH}) \quad (15)$$

Аналогичные причины побудили других исследователей [115, 116] попытаться улучшить индикаторный метод путем отказа от визуального наблюдения изменения цвета, и проводя анализ спектров диффузного отражения поверхности катализатора с адсорбированным на нем основанием. В этих же работах [115, 116] впервые адсорбцию индикатора предложили проводить не из раствора в неполярном растворителе, а из газовой фазы. Наиболее детально этот подход рассмотрен в сообщении [117]. И в этих, и в последующих работах [118 и др.] силу кислотных центров определяли по минимальному значению pK_a протонирующегося основания; при этом вторым членом уравнения (5) либо пренебрегали без оговорок, либо как авторы [118] считали, что он близок к единице. Из данных, приведенных в [117], видно, что это скорее всего не так, и член $[BH^+]/[B]$ в уравнении (5) может быть весьма малым, в связи с чем значение H_0 , определяемое из равенства $H_0 = pK_a^{osc}$, будет сильно занижено, а кислотность OH-групп поверхности — сильно завышена. Необходимо заметить, что приравнивание значений pK_a кислоты к pK_a индикатора можно проводить тогда, когда количество молекул основания B в системе равно содержанию OH-групп, и последние ионизированы наполовину; практически выполнение этих условий не контролировалось. Впервые попытку учесть концентрационный член уравнения (5) предприняли авторы работы [119]; они получили результаты, из которых следовало, что шкала pK_a оснований не может служить основой для измерения кислотных свойств поверхности.

В ряде исследований [120, 121] была разработана ИК-спектроскопическая методика идентификации образования ионной пары. Она несомненно имеет преимущество по сравнению с методикой с использованием спектров в ультрафиолетовой и видимой частях спектра в том, что образование ИП, адсорбция на апротонных центрах и образование водородной связи молекулами B различаются по ИК-спектрам достаточно хорошо, а по анализу интенсивностей полос ν_{OH} и характеристических полос в спектре BH^+ в принципе можно оценить концентрации BH^+ и B. Однако практически оценка отношения $[BH^+]/[B]$ по ИК-спектрам затруднительна из-за отсутствия достаточно надежных данных по коэффициентам экстинкции (или A_0) для характеристических полос соответствующих форм адсорбции различных оснований B.

Необходимо отметить, что ни одно из цитированных здесь исследований (кроме [119]) не затрагивало принципов метода Бенеси по определению силы кислот. Хотя в целом ряде работ исследователи получали данные, свидетельствующие о некорректности метода Бенеси (см. ссылки в [122]), но впервые тщательно этот факт проанализировали Холл и сотр. [122]. Уместно напомнить, что индикаторный метод определения кислотности помимо неизменности отношения f_B/f_{BH^+} основывается на положениях о сохранении равновесия $B_{ad} + H^+ \rightleftharpoons BH_{ad}^+$ во времени и о независимости H_0 от концентрации B. Точными количественными исследованиями авторы [122] показали, что такого равновесия на поверхности нет. Если взять сильнооснование, *n*-бутиламин в количестве, намного меньшем, чем общее число OH-центров поверхности, то молекулы основания не распределяются по всей поверхности, протонируясь на самых кислых местах, а займут все те из кислотных центров и сильные, и слабые, которые первыми вступили в контакт с B; то же относится и к другим основаниям. Следовательно, количество протонирующегося основания, помимо прочего, является функцией физических условий (температуры, скорости потока и количества B, величины пор

поверхности и т. д.) эксперимента. Именно это и явилось причиной результата, полученного в [119] и других работах, и показало неприменимость подхода, разработанного в [4, 5, 110], для исследования свойств поверхности катализаторов.

Авторы работы [122] предложили определять силу кислотных центров по теплоте десорбции основания (E_d), которое предварительно адсорбировано на поверхности, причем необратимо для данной температуры. Концентрацию центров разной силы при этом можно оценивать по количеству необратимо адсорбированных молекул оснований В различной основности. Такой подход явился естественным развитием калориметрических методик, предложенных ранее (см. [123], а также ссылки в обзоре [3]).

Таким образом, к значениям H_0 кислотных центров поверхности, полученным в методе ионных пар, нужно относиться весьма критически. Эти величины нельзя рассматривать как меру силы кислотного центра поверхности. В лучшем случае они могут дать представление об относительной кислотности центра. Отдельные удачные примеры использования этого метода (например, [2, 118, 124]) объясняются тем, что авторы этих работ имели дело с близкими по концентрации кислотных центров катализаторами, в качестве молекул-зондов они обычно использовали соединения одного класса, условия адсорбции индикаторов были в значительной мере идентичными, и целью исследований являлось не получение достоверных значений H_0 , а определение места данной кислоты по силе ее центров в рассматриваемом ряду соединений.

К недостаткам предложенного в [122] метода определения силы твердой кислоты и количества центров определенной силы относится невозможность разделенного исследования различных форм адсорбции молекул оснований В. Если основание при обычных температурах будет необратимо адсорбироваться и на аprotонных центрах, то десорбция с них может исказить результаты измерения теплот десорбции с Н-центров. Кроме того, E_d не является столь универсальной величиной, как РА.

Поэтому более перспективным, на наш взгляд, является комбинированный подход, включающий изучение теплот адсорбции (или десорбции) оснований с ИК-спектроскопическим контролем за количеством и природой различных соединений молекул В с центрами поверхности. Ввиду того, что относительная точность определения Q методом ИПТ составляет $\pm 10\%$, целесообразно комбинировать этот метод с более точными, чисто калориметрическими исследованиями. Преимущества применения ИК-спектроскопии проявляются еще больше в случае работ, связанных с изучением механизмов реакций различных оснований-реактивов на поверхности катализаторов.

С точки зрения возможности индикации образования ионных пар подходящими являются азотные основания (см. № 21—37, табл. 3), так как по ИК-спектрам протонированные амины и пиридины легко отличить от непротонированных. С другой стороны, так как эти основания могут образовывать D—A-комpleksы с L-центрами, почти всегда присутствующими на поверхности, и ИК-спектры этих комплексов часто [28] близки к спектрам протонированных оснований, то сравнительно в немногих случаях можно однозначно идентифицировать образование ионной пары. В последнее время такая идентификация была осуществлена только при использовании аммиака, пиридина [18, 23] и некоторых его производных [121]. Использование и свойства ряда других зондов описано в работах [125—127].

б) Определение концентраций ионных центров

При исследовании протонных центров методом ИП концентрацию центров можно определить не только по интенсивности полос $\nu_{\text{опн}}$, что было рассмотрено выше, но и по интенсивности полос, относящихся к ионам BH^+ . В работе [28] найден коэффициент A_0 для полосы

1540 см⁻¹, принадлежащей ионам пиридиния. Используя значения A_0 , можно определить концентрацию протонных центров на цеолитах и цеолит-содержащих катализаторах.

В работе [29] найдены коэффициенты интегрального поглощения для некоторых полос поглощения 2,6-лутидина, адсорбированного на протонных центрах. Следует учесть, что при практических исследованиях адсорбцию необходимо проводить так, чтобы обеспечить полное заполнение всех протонных центров (если известна стехиометрия взаимодействия). Отметим, что возможность отклонения стехиометрического отношения OH:В от 1:1 показана в [33]. В ряде случаев просто исследование зависимостей интенсивности полосы при 1540 см⁻¹ адсорбированного пиридина от условий приготовления катализаторов одного и того же состава или серии близких по свойствам катализаторов различного состава позволяет выявить роль протонных центров в протекании некоторых каталитических реакций [30—32].

4. Метод оценки силы протонных центров в шкале энергии активации процесса перехода протона

Метод определения энергии активации перехода протона (E_a^H) от кислотного центра к основанию в H-комплексе, предложенный в [79—81, 128], основан на предположении, что зависимость потенциальной энергии системы от длины О—Н-связи можно аппроксимировать функцией Морзе и описать положение колебательных уровней в приближении изолированной двухатомной молекулы. В таком случае энергия, необходимая для полного отрыва водорода от кислорода (т. е. для диссоциаций), определяется выражением:

$$D_0 = \frac{\omega_e}{4x} - \frac{\omega_e}{2} \quad (16)$$

где x — коэффициент ангармоничности ($x = (2\omega_{0 \rightarrow 1} - \omega_{0 \rightarrow 2})/2\omega_e$), ω_e — гармоническая частота ($\omega_e = 3\omega_{0 \rightarrow 1} - \omega_{0 \rightarrow 2}$) и $\omega_{0 \rightarrow 1}$, $\omega_{0 \rightarrow 2}$ — наблюдаемые частоты основного ИК-перехода и первого обертона (использованы обозначения по [128]). Далее считается, что эти же зависимости позволяют определить энергию диссоциации водорода в комплексе —O—H...В ($D_{0, \text{эфф}}$) и вводится постулат о том, что $D_{0, \text{эфф}}$ является верхним пределом E_a^H . Величины $D_{0, \text{эфф}}$ были рассчитаны для некоторых H-комплексов аэросила с основаниями. Установлено, что при использовании оснований с РА < 700 кДж/моль ($\Delta\nu_{\text{ОН}} \leq 70$ см⁻¹) возмущение О—Н-связи мало и $D_{0, \text{эфф}}$ не зависит от силы оснований. В то же время для оснований, РА которых лежит в пределах от 700 до 850 кДж/моль ($\Delta\nu_{\text{ОН}} 200—350$ см⁻¹), наблюдалось уменьшение $D_{0, \text{эфф}}$ с ростом РА. Показано, что при вариации оснований ω_e меняется мало и было предложено считать значение ω_e постоянным; тогда величина $D_{0, \text{эфф}}$ могла быть оценена просто из корреляции между E_a^H и $\Delta\nu_{\text{ОН}}$. В рамках последнего приближения авторы рассчитали величины $D_{0, \text{эфф}}$ для некоторых H-комплексов оснований с OH-группами аэросила (505 кДж/моль) и цеолита (545 кДж/моль) и сопоставили их с энергиями активации перехода протона, найденными из каталитических данных. Энергия активации дейтероводородного обмена на OH-группах составляет 105—118 кДж/моль; расчеты E_a^H дали величину 126—146 кДж/моль.

Мы сопоставили данные по адсорбции различных аминов и изобутилового спирта. При адсорбции *n*-бутиламина на аэросиле величина $\Delta\nu_{\text{ОН}}$ составляет 1050 см⁻¹ [120], при адсорбции пиридина на цеолите HNaY—1250 см⁻¹ [52], спирт при взаимодействии с цеолитом смешает $\nu_{\text{ОН}}$ на 1000 см⁻¹ [120]. Расчет, согласно [79—81], дает для всех трех указанных случаев $E_a^H = 68—78$ кДж/моль, тогда как экспериментальные значения энергии активации перехода протона от цеолита к пиридину составляют ≤ 8 кДж/моль, к спирту 88 кДж/моль [120], а *n*-бутиламин на аэросиле вообще не протонируется.

Таким образом, как для больших величин $\Delta\nu_{\text{он}}$ ($\geq 1000 \text{ см}^{-1}$), так и для малых ($\leq 70 \text{ см}^{-1}$), расчеты, проведенные по этому методу, не дают удовлетворительного согласия с экспериментом. Для больших значений $\Delta\nu_{\text{он}}$ это, вероятно, связано с тем, что для прочных Н-комплексов уже нельзя пользоваться двухатомным приближением. В промежуточной области значений $\Delta\nu_{\text{он}}$ метод дает разумные величины E_a^{H} .

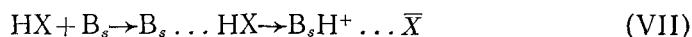
В заключение отметим, что несмотря на всю несомненную полезность информации о способности катализатора взаимодействовать с конкретным веществом, которую дает знание E_a^{H} , эта величина в значительной мере зависит от свойств адсорбата, и не может служить независимой характеристикой кислотных свойств поверхности. Относительный ряд протонодонорной способности различных твердых кислот по значению E_a^{H} составить, по-видимому, можно, используя одно и тоже основание В. Но, во-первых, таких данных в литературе пока нет, во-вторых, подобное построение делает основание В модельным по отношению к тем кислотам, которые по тем или иным причинам не являются катализаторами превращения В, что лишает данный критерий его основных преимуществ, и, наконец, в-третьих, использование E_a^{H} требует знания механизма исследуемого процесса.

Ввиду этого мы рассматриваем термодинамические способы решения проблемы как единственный путь, позволяющий оценить кислотные свойства поверхности с помощью некоторой константы, характеризующей вещество. Мы считаем, что только такая информация о свойствах поверхности может служить основой для выяснения их зависимости от состава и строения твердых катализаторов; кинетический подход весьма полезен, но уже на стадии изучения механизма конкретной кatalитической реакции.

IV. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ОСНОВНЫХ ЦЕНТРОВ

1. Общее рассмотрение проблемы

По-видимому взаимодействие кислот с основными центрами, так же как и оснований с кислотными центрами, протекает в два этапа:



По аналогии с методами определения кислотных свойств для изучения основности поверхности могут быть использованы метод Н-связи и метод ИП. В связи с этим силу основных центров также лучше оценивать величиной РА, а значения pK_a могут использоваться только внутри определенных групп кислот.

Таким образом, в смысле подходов к исследованию основности поверхности остается справедливым все то, что обсуждалось выше для кислотных центров. Существенным для разработки точных методов изучения основных свойств поверхности катализаторов является выбор молекул зондов. Использование карбоксильных кислот и фенолов усложняется целым рядом факторов. Во-первых, кислоты и фенолы обладают заметно выраженными основными свойствами (pK_a от —7 до —4 [77], РА = 750—800 кДж/моль [59]) и способны давать с аprotонными центрами прочные D—A-комpleksы. Во-вторых, наиболее часто используемые адсорбенты и катализаторы имеют на поверхности OH-группы, полосы поглощения которых в ИК-спектре перекрываются с чувствительными к взаимодействию с B_s полосами $\nu_{\text{он}}$ кислот и фенолов. В-третьих, при наличии на поверхности сильных протонных центров возможны процессы образования сложных поверхностных эфиров [129], подобных по спектральным характеристикам поверхностным комплексам B_s с кислотами и фенолами.

Для оценки протоноакцепторных свойств поверхности можно использовать NH-кислоты, в частности, пирил [130], который образует с основными центрами поверхности Н-связь. Однако из-за высокого срод-

ства азота пиррола к протону возможны осложнения, вызванные взаимодействием его с OH-группами.

В работе [131] показано, что подходящими зондами для исследования основных центров являются CH-кислоты, в частности, CDCl_3 . Предложенный метод основан на способности CDCl_3 к образованию H-комплексов с основаниями [82, 132]. Достоинством этого метода является то, что углеводороды и их галогенпроизводные являются слабыми основаниями и почти не взаимодействуют с апротонными и протонными центрами поверхности. Кроме этого, полосы ν_{CH} (ν_{CD}) не перекрываются с полосами поверхностных OH-групп и поэтому комплексы зондов с основными центрами легко идицировать.

Таким образом, в настоящее время получил распространение только метод H-связи, а среди возможных чаще всего используется CDCl_3 . Метод ионных пар в применении к исследованию основных центров пока не разработан. В целом необходимо констатировать, что проблема поиска зондов и разработки методик для изучения основных центров стоит существенно острее, чем в случае апротонных и протонных кислотных центров.

2. Физико-химические основы метода

Основываясь на литературных данных [133, 134], авторы работы [131] нашли корреляцию между значениями pK_a оснований и $\Delta\nu_{\text{CD}}$ дейтерохлороформа. Предполагается, что эту зависимость можно использовать в качестве калибровочного графика для определения pK_a основных

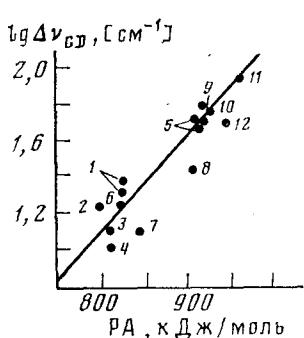


Рис. 9

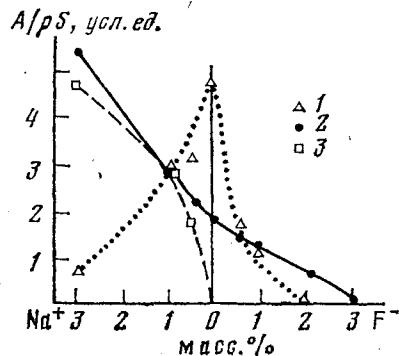


Рис. 10

Рис. 9. Зависимость $\lg \Delta\nu_{\text{CD}}$ ($\Delta\nu_{\text{CD}} = \nu_{\text{CD}} - \nu_{\text{CD}}^{\text{газ}}$) дейтерохлороформа от pA оснований, образующих с ним водородную связь, построенная по данным работ [60, 70, 71, 133—135]: 1 — диэтиловый эфир, 2 — диоксан, 3 — этил-ацетат, 4 — ацетон, 5 — пиридин, 6 — тетрагидрофуран, 7 — аммиак, 8 — метиламин, 9 — диметиламин, 10 — триметиламин, 11 — триэтиламин, 12 — 2,6-диметилпиридин. Точки 1, 5, 9 показывают разброс $\Delta\nu_{\text{CD}}$, приводимый в различных работах

Рис. 10. Зависимость относительной концентрации ($A/\rho \cdot S$) основных центров на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированной ионами Na^+ и F^- ; значение pA равно: 1 — 897, 2 — 810, 3 — 927 кДж/моль

центров поверхности. Таким способом было найдено, что сила основных центров окислов возрастает в ряду $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{MgO} \approx \text{BeO} < \text{CaO}$. Выявлено, что на поверхности этих окислов имеется по крайней мере два типа центров: слабые основные центры, в качестве которых, вероятно, выступают OH-группы, и сильные, скорее всего, обусловленные наличием мостикового атома кислорода M—O—M. С использованием шкалы pK_a в работе [26] были исследованы основные свойства катализаторов Fe/Sb; удалось также идентифицировать два типа центров.

Однако попытка распространить найденную в [131] корреляцию между значениями $\Delta\nu_{\text{CD}}$ и pK_a оснований на данные по $\Delta\nu_{\text{CD}}$ из работы

[135] показала, что в эту корреляцию не укладываются метиламин и аммиак, т. е. основания, принадлежащие к III и IV группам. Однако эти данные хорошо укладываются на единую зависимость $\Delta\nu_{\text{CD}}$ от РА (рис. 9), описываемую логарифмическим уравнением:

$$\lg \Delta\nu_{\text{CD}} = 0,0057 \text{ PA} - 3,54 \quad (17)$$

которое можно использовать для определения РА основных центров. Отклонения значений $\Delta\nu_{\text{CD}}$ от корреляции не превышают 15 см^{-1} .

3. Определение концентрации основных центров

В настоящее время отсутствуют данные по абсолютной интегральной интенсивности полос ν_{CD} адсорбированного дейтерохлороформа. Поэтому по кажущейся интегральной интенсивности полосы ν_{CD} , нормированной к $\rho=1$, можно оценивать только относительные концентрации основных центров одинаковой силы, т. е. имеющих одинаковую частоту ν_{CD} . Такой простой подход оказывается очень полезным. Это можно продемонстрировать на примере влияния обработки Al_2O_3 кислотами и щелочью. На рис. 10 приведена зависимость интенсивности полос ν_{CD} в спектре адсорбированного CDCl_3 , от типа модифицирующей добавки. Видно, что введение Na^+ увеличивает концентрацию основных центров с РА = 810 кДж/моль, центры с РА = 897 кДж/моль исчезают, но одновременно появляются центры с РА = 927 кДж/моль. Введение F^- приводит к уменьшению концентрации как сильных, так и слабых основных центров, причем в первую очередь исчезают наиболее сильные центры (РА = 897 кДж/моль). Такую детальную информацию о свойствах основных центров получить с помощью других методов в настоящее время невозможно.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный материал показывает, что ИК-спектроскопия адсорбированных молекул является информативным методом количественного исследования кислотных и основных свойств поверхности. С помощью этого метода, подбрав соответствующий зонд и установив функциональные зависимости между частотами его нормальных колебаний, чувствительных к взаимодействию с поверхностными центрами, и термодинамическими характеристиками этого взаимодействия, можно определить силу протонных, апротонных и основных центров. При использовании комбинированных ИК-спектроскопических и адсорбционных экспериментов также можно определять концентрации кислотных центров поверхности.

Исходя из нашего опыта, мы рекомендуем следующую последовательность паспортизации кислотно-основных свойств соединений.

1) Провести адсорбцию бензонитрила и по положению ν_{CN} в ИК-спектрах определить число и тип катионов, являющихся апротонными центрами.

2) Провести низкотемпературную адсорбцию CO , определить силу апротонных центров в шкале теплот адсорбции. Используя данные по A_0 для ν_{CO} , найти число апротонных центров.

3) По ИК-спектрам поглощения OH -групп исследуемого соединения выявить число различных типов протонных центров.

4) Провести адсорбцию подходящего слабого основания и по зависимости (13) найти значение РА протонного центра. Провести адсорбцию пиридина при различных температурах и по интенсивности полосы 1540 см^{-1} определить число Н-центров (если $\text{PA} \leq 1300 \text{ кДж/моль}$), а из температурной зависимости ее интенсивности — теплоту адсорбции и значения РА для Н-центров.

5) Провести адсорбцию CDCl_3 . Определить число типов основных центров, из величин $\Delta\nu_{\text{CD}}$ найти для них значения РА, а по интегральной интенсивности полос ν_{CD} определить относительное количество разных основных центров.

Для дальнейшего развития методик количественного определения кислотно-основных свойств поверхности и их эффективного использования наиболее существенным с нашей точки зрения, является, во-первых, нахождение коэффициентов интегрального поглощения для характеристических полос наиболее широко используемых зондов, а также для индивидуальных полос валентных колебаний различных ОН-групп; во-вторых, расширение круга молекул-зондов, пригодных для идентификации различных типов центров; в-третьих, установление корреляций между кислотно-основными и катализитическими свойствами поверхности катализаторов (что позволит уточнить практические возможности методов применительно к гетерогенному катализу).

ЛИТЕРАТУРА

1. Goldstein B. S. In: Experimental Methods in Catalysis Research. New York: Acad. Press, 1968, p. 361.
2. Tanabe K. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973.
3. Forni F. Catal. Rev., 1973, v. 8, p. 65.
4. Walling C. J. Am. Chem. Soc., 1950, v. 72, p. 1164.
5. Benesi H. A. J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 970.
6. Malinowski S., Szchepanska S. J. Catalysis, 1963, v. 2, p. 310.
7. Tanabe K., Yamaguchi T. J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 1964, v. 11, № 1, p. 179.
8. Комаров В. С., Степанова Е. А. Весні АН БССР, сер. хим., 1976, № 3, с. 5.
9. Топчиева К. В., Хо Ши Тхоанг. Современные проблемы физико-органической химии. М.: Изд. МГУ, 1975, т. 8, с. 3.
10. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм И. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973.
11. Филимонов В. Н., Быстров Д. С., Теренин А. Н. Оптика и спектроскопия, 1957, т. 3, с. 480.
12. Brown D. G., Drago R. S., Bolles T. F. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 5706.
13. Дильтумхамбетов Е. Е., Лыгин В. И. Ж. структ. химии, 1976, т. 17, с. 357.
14. Paukshitis E. A., Soltanov R. I., Yurchenko E. N. React. Kinet. Catal. Letters, 1981, v. 16, № 1, p. 93.
15. Egerton T. A., Stone F. S. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1973, v. 69, p. 22.
16. Della Gatta G., Fubini B., Chiotti G., Morterra C. J. Catalysis, 1976, v. 43, p. 90.
17. Paukshitis E. A., Soltanov R. I., Yurchenko E. N. React. Kinet. Catal. Letters, 1982, v. 19, № 1—2, p. 105.
18. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М.: Наука, 1972.
19. Pearson R. G. J. Chem. Ed., 1968, v. 45, p. 581, 643.
20. Ионе К. Г., Паукштис Е. А., Мастихин В. М., Степанов В. Г., Нефедов Б. К., Юрченко Э. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, с. 1717.
21. Peri J. B. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 2917.
22. Seanor D. A., Amberg C. H. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 2967.
23. Паукштис Е. А., Шинкаренко В. Г., Каракчев Л. Г. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 4, с. 1029.
24. Годовиков А. А. Орбитальные радиусы и свойства элементов. Новосибирск: Наука, 1977, с. 104.
25. Третьяков Е. Н., Филимонов В. Н. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, с. 803.
26. Zenkovets G. A., Paukshitis E. A., Tarasova D. V., Nikoro T. A., Khomicheva S. Ya. React. Kinet. Catal. Letters, 1981, v. 16, № 2—3, p. 143.
27. Солтанов Р. И., Паукштис Е. А., Юрченко Э. Н. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 164.
28. Hughes T. R., White H. M. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 2192.
29. Jacobs P. A., Heyden C. F. J. Catalysis, 1974, v. 34, p. 267.
30. Ward J. W. Ibid., 1967, v. 9, p. 225.
31. Ward J. W. Ibid., 1972, v. 26, p. 451.
32. Паукштис Е. А., Юрченко Э. Н., Пчелякова Л. Е., Зайдман Н. М. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, № 7, с. 1455.
33. Jacobs P. A., Theng B. K. G., Uytterhoeven J. B. J. Catalysis, 1972, v. 26, p. 191.
34. Watanabe Y., Habgood H. W. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 3066.
35. Степанова Е. А., Комаров В. С., Акулич Н. А. Тр. V Советско-японского семинара по катализу. Ташкент: ФАН, 1979, с. 132.
36. Borello E., Zecchina A., Morterra C. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 2938.
37. Zecchina A., Versino C., Appiana A., Occheina C. Ibid., 1968, v. 72, p. 1471.
38. Peri J. B. Ibid., 1965, v. 69, p. 231.
39. Low M. J. D., Ramasubramanian N. Ibid., 1967, v. 71, p. 730.
40. Галкин Г. А., Киселев А. В., Лыгин В. И. Ж. физ. химии, 1969, т. 43, с. 1992, 2309.
41. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969.
42. Peri J. B. Proc. II Int. Congr. on Catalysis. Paris: Ed. Technip, 1961, p. 1333.
43. Seanor D. A., Amberg C. H. Rev. Sci. Instr., 1963, v. 34, p. 917.

44. *Angell C. L.* In: Vacuum Microbalance Techniques, New York: Plenum Press, 1967, v. 6, p. 77.
45. *Little L., Klausner H. E., Amberg C. H.* Canad. J. Chem., 1961, v. 39, p. 42.
46. *Каракчев Л. Г., Коцаренко Н. С., Паукштис Е. А., Шинкаренко В. Г.* Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 1305.
47. *Peri J. B., Hannan B.* J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 1526.
48. *Purcell K. F., Drago R. S.* J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 919.
49. *Шувалова Е. В.* Оптика и спектроскопия, 1972, т. 33, с. 464.
50. *Angell C. L., Howell M. V.* J. Phys. Chem., 1969, v. 73, p. 2551.
51. *Капустин Г. И., Бруева Г. О., Клячко А. Л., Рубинштейн А. М.* Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 1561.
52. *Зенковец Г. А., Паукштис Е. А., Тарасова Д. В., Юрченко Э. Н.* Там же, 1981, т. 22, с. 1584.
53. *Дильмухамбетов Е. Е., Лыгин В. И.* Ж. структ. химии, 1976, т. 17, с. 357.
54. *Hush N. S., William M. L.* J. Mol. Spectrosc., 1974, v. 50, p. 349.
55. *King E. J.* Acid Base Equilibria. Oxford — London — New York — Paris: Pergamon Press, 1965.
56. *Гамметт Л.* Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972.
57. *Paukshitis E. A., Karakchiev L. G., Kotsarenko N. S.* React. Kinet. Catal. Letters, 1977, v. 6, p. 147.
58. *Szwarc M., Streitwieser A., Mowery P. J.* In: Ions and Ions Pairs in Organic Reactions. New York — Sydney — Toronto: John Wiley and Sons, 1974, v. 2, p. 151.
59. *Beauchamp J. L.* In: Interaction between Ions and Molecules. New York—London: Plenum Press, 1975, p. 413.
60. *Kebarle P.* Ann. Rev. Phys. Chem., 1977, v. 25, p. 445.
61. *McMahon T. B., Kebarle P.* J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 3399.
62. *Sullivan S. A., Beauchamp J. L.* Ibid., 1976, v. 98, p. 1160.
63. *Mackany G. J., Tanner S. D., Hopkinson A. C., Bohme B. H.* Canad. J. Chem., 1979, v. 57, p. 1518.
64. *Яцимирский К. Б.* Термохимия комплексных соединений. М.: Изд. АН СССР, 1951.
65. *Bell R. P.* Proton in Chemistry. Itaka — New York: Cornel. Univ. Press, 1973.
66. *McMahon T. B., Kebarle P.* J. Am. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 2222.
67. *Yamdagni R., Kebarle P.* Ibid., 1971, v. 93, p. 7139.
68. *Sumerhays K. D., Pollak S. K., Taft R. W., Hehre W. J.* Ibid., v. 99, p. 4585.
69. *Попов А. Ф., Пискунов Ж. П.* В сб.: Проблемы физико-органической химии. Киев: Наукова думка, 1978, с. 3.
70. *Aue D. H., Webb H. M., Bowers M. T., Liotta Ch. L., Alexander C. J., Hopkins H. P., Jr.* J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 854.
71. *Long J., Munson B.* Ibid., 1973, v. 95, p. 2427.
72. *Taugerera M., Henderson W. G., Brownlee R. T. C., Beauchamp J. L., Holtz D., Taft R. W.* Ibid., 1972, v. 94, p. 1369.
73. *Bartmess J. E., Scott J. A., McIver R. T., Jr.* Ibid., 1979, v. 101, p. 6046.
74. *Beauchamp J. L.* Ann. Rev. Phys. Chem., 1971, v. 22, p. 527.
75. *Альберт А., Сержент Е.* Константы ионизации кислот и оснований. М.—Л.: Химия, 1964.
76. *Liotta Ch. L., Perdue E. M., Hopkins H. P. (Jr.)* J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 2439.
77. *Арнэтт Е. М.* В сб.: Проблемы современной физической химии. М.: Мир, 1967, с. 195.
78. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика, М.: Мир, 1976.
79. *Казанский В. Б.* Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 1179.
80. *Казанский В. Б.* Известия по химии, Болг. АН, 1980, т. 13, кн. 1, с. 23.
81. *Казанский В. Б., Грицков А. А., Андреев В. В.* Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 136.
82. *Пиментал Дж., Мак-Келлан О.* Водородная связь. М.: Мир, 1964.
83. *Соколов Н. Д.* Водородная связь. М.: Наука, 1964, с. 7.
84. *Bratocz S.* Adv. in Quantum. Chem., 1967, v. 3, p. 209.
85. *Дозморов С. В.* Ж. прикл. спектр., 1976, т. 24, с. 359.
86. *Йогансен А. В.* Докл. АН СССР, 1965, т. 164, с. 610.
87. *Йогансен А. В.* Теор. эксп. химия, 1971, т. 7, с. 302.
88. *Йогансен А. В., Куркин Г. А., Фурман В. М., Глазунов В. П., Одиноков С. Е.* Ж. прикл. спектр., 1980, т. 33, с. 460.
89. *Афанасьев А. М., Перельгин И. С.* Там же, 1976, т. 26, с. 306.
90. *Hammatt L. J.* Chem. Phys., 1940, v. 8, p. 644.
91. *Paukshitis E. A., Karakchiev L. G., Kotsarenko N. S.* React. Kinet. Catal. Letters, 1978, v. 9, p. 265.
92. *Паукштис Е. А., Каракчев Л. Г., Коцаренко Н. С.* Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 202.
93. *Zundel G., Noller N., Mayerbok B.* Surf. Sci., 1972, v. 33, № 1, p. 82.
94. *Paukshitis E. A., Yurchenko E. N.* React. Kinet. Catal. Letters, 1981, v. 16, p. 131.
95. *Odinokov S. E., Jogansen A. V.* Spectrochim. Acta, 1972, v. 28A, p. 440.
96. *McDonald R. S.* J. Am. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 850.
97. *White J. L., Jelli A. N., Andre J. M., Fripiat J. J.* Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, p. 461.
98. *Rochester Ch., Terrell R. J.* J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1977, v. 73, p. 596.
99. *Глазунов В. П., Одиноков С. Е.* Ж. прикл. спектр., 1976, т. 25, с. 691.

100. Иогансен А. В., Рассадин Б. В., Султанов Б. Ю. Там же, 1977, т. 27, с. 101.
101. Hair M., Hertle W. J. *Phys. Chem.*, 1970, v. 74, p. 91.
102. Rouxhet P. G., Sempels R. E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1974, v. 70, p. 2021.
103. Михейкин Н. Д., Лумпов А. И., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. *Кинетика и катализ*, 1978, т. 19, с. 1053.
104. Sempels R. E., Rouxhet P. G. *J. Coll. Int. Sci.*, 1976, v. 55, p. 263.
105. Curthoys G., Davidov V. Ya., Kiselev S. A., Kuznetsov B. V. *Ibid.*, 1974, v. 48, p. 58.
106. Бозэм Х. П. В сб.: *Катализ, стереохимия и механизм органических реакций*. М.: Мир, 1961, с. 186.
107. Давыдов В. Я., Киселев А. В., Киселев С. А., Полотнюк В. О. В сб.: *Оптические методы в адсорбции и катализе*. Иркутск: Изд. ИГУ, 1980, с. 169.
108. Paukshtis E. A., Soltanov R. I., Yurchenko E. N. *React. Kinet. Catal. Letters*, v. 19, № 1—2, p. 119.
109. Bielanski A., Datka J. *J. Catalysis*, 1975, v. 37, p. 383.
110. Benesi H. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, v. 78, p. 5490.
111. Дзисько В. А., Борисова М. С. *Кинетика и катализ*, 1960, т. 1, с. 144.
112. Борисова М. С., Дзисько В. А., Чередник Е. М. Там же, 1962, т. 3, с. 784.
113. Hirschler A. E. *J. Catalysis*, 1966, v. 6, p. 1.
114. Hirschler A. E. *Ibid.*, 1963, v. 2, p. 428.
115. Terenin A. N. *Adv. in Catalysis*, 1964, v. 15, p. 527.
116. Коцаренко Н. С., Каракchiev Л. Г., Дзисько В. А. *Кинетика и катализ*, 1966, т. 7, с. 1109.
117. Коцаренко Н. С., Каракchieв Л. Г., Дзисько В. А. Там же, 1968, т. 9, с. 198.
118. Малышева Л. В., Коцаренко Н. С., Паукштис Е. А. Там же, 1980, т. 21, с. 536.
119. Kobayashi I., Higuchi J. *Shokubai* (Tokyo), 1968, v. 10, (23 Symp. Catal.), p. 23.
120. Паукштис Е. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1978.
121. Паукштис Е. А., Каракchieв Л. Г., Коцаренко Н. С. *Кинетика и катализ*, 1979, т. 20, с. 198.
122. Deeba M., Hall W. K. *J. Catalysis*, 1979, v. 60, p. 417.
123. Kubokawa Y. *J. Phys. Chem.*, 1963, v. 67, p. 769.
124. Dzisko V. A. *Proc. III Int. Congr. on Catalysis*. Amsterdam: North-Holland, 1965, v. 1, p. 422.
125. Arnett E. M., Chawla B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 214.
126. Benesi H. A. *J. Catalysis*, 1973, v. 28, p. 176.
127. Miyata H., Moffat J. B. *Ibid.*, 1980, v. 62, p. 357.
128. Казанский В. Б. В сб.: *Механизмы катализитических процессов. Сибирские чтения по катализу*. Новосибирск: Ин-т катализа, 1978, с. 7.
129. Bielanski A., Datka J. *J. Catalysis*, 1974, v. 32, p. 183.
130. Scokart P. O., Rouxhet P. G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 1980, v. 76, p. 1476.
131. Paukshtis E. A., Kotsarenko N. S., Karakchiev L. G. *React. Kinet. Catal. Letters*, 1979, v. 12, № 3, p. 315.
132. Шатенштейн А. И. *Успехи химии*, 1952, т. 21, с. 914.
133. Slejko F. L., Drago R. S., Brown D. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 9210.
134. Lord R. C., Nolin B., Stidham H. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, v. 77, p. 1365.
135. Hussein M. A., Millen D. J., Mines G. W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 1976, v. 72, p. 693.

Институт катализа СО АН СССР,
Новосибирск