

УДК 541.128; 541.183; 543.422.25

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА МЕТОДОМ  
ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА*Мастихин В. М., Замарев К. И.*

Рассмотрено использование современных фурье-спектрометров ЯМР для исследования гетерогенных катализаторов и молекул, адсорбированных на их поверхности. Суммированы данные, полученные при исследовании ванадиевых катализаторов окисления диоксида серы; состояния алюминия и кремния в оксидах алюминия, кремния и в цеолитах; гидроксильных групп; платины в нанесенных платиновых катализаторах, а также первые данные по ЯМР  $^{17}\text{O}$  оксидных катализаторов. Обсуждены результаты изучения адсорбированных молекул, в том числе с использованием спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердых телах.

Библиография — 158 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| I. Введение . . . . .  | 387 |
| II. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения для изучения твердых тел . . . . . | 388 |
| III. Исследование гетерогенных катализаторов . . . . .                       | 393 |
| IV. Исследование адсорбированных молекул и их превращений . . . . .          | 403 |

## I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ядерный магнитный резонанс (ЯМР) является одним из основных современных физических методов исследования в химии. Высокая чувствительность к изменениям структуры молекул и к межмолекулярным взаимодействиям, возможность проведения количественного анализа, простота и надежность интерпретации спектров сделали метод ЯМР важным инструментом в изучении строения и реакционной способности веществ в растворах.

В гомогенном катализе метод ЯМР уже длительное время широко используется для установления структуры каталитически активных комплексов, изучения процессов обмена лигандами, внутримолекулярных перегруппировок, внутрисферной и внешнесферной координации молекул катализатора молекулами растворителя, образования промежуточных комплексов между катализатором и субстратом и т. п. (см. обзор [1] и цитированную в нем литературу). Однако в гетерогенном катализе метод ЯМР до последнего времени применялся значительно реже, так как исследование твердых катализаторов и адсорбированных молекул этим методом осложнено вследствие значительно большей (примерно в  $10^3$ — $10^4$  раз) ширины линий ЯМР в случае твердых тел по сравнению с жидкостями. Сильное уширение линий, во-первых, резко снижает чувствительность метода и, во-вторых, приводит, как правило, к потере информации о таких важнейших характеристиках спектров ЯМР, как химические сдвиги и константы спин-спинового взаимодействия. Снижение чувствительности особенно существенно, поскольку гетерогенные катализаторы часто состоят из элементов, для которых ядра магнитных изотопов либо характеризуются малым естественным содержанием (например, 0,037% для  $^{17}\text{O}$ , 8,6% для  $^{119}\text{Sn}$  и т. п.), либо имеют небольшой магнитный момент ( $^{27}\text{Al}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^9\text{Be}$ ,  $^{71}\text{Ga}$  и другие). С другой стороны, исследование адсорбированных молекул часто затруднены из-за малого количества изучаемого вещества в образце.

Между тем, в принципе спектры ЯМР твердых тел несут гораздо больше информации о строении вещества, чем спектры жидкостей. Это связано с тем, что многие взаимодействия, которые усредняются в жид-

костях вследствие теплового движения молекул, в полной мере проявляются в спектрах твердых тел; это дает возможность получать ценную информацию о строении кристаллов и о химической связи в них. Например, диполь-дипольное взаимодействие не проявляется в спектрах жидкостей; в случае твердых тел оно несет информацию о взаимном расположении атомов. Анализ зависимости дипольного вклада в ширину линии от температуры позволяет изучать различного рода движения ядер в твердых телах. Квадрупольные взаимодействия также усредняются в жидкостях, а их изучение в твердых телах позволяет получить сведения о распределении зарядов вокруг ядра. В спектрах жидкостей химический сдвиг описывается одним параметром — изотропной константой магнитного экранирования, а в спектрах твердых тел он характеризуется тремя компонентами тензора магнитного экранирования, т. е. содержит значительно больше информации о химической связи, чем можно получить из спектров ЯМР жидкостей.

Особенностью спектров ЯМР является то, что в твердых телах взаимодействия разных типов часто имеют близкий порядок величины. Поэтому для получения нужной информации необходимо выделять из спектра параметры, характеризующие взаимодействия определенного типа. Это требует проведения дополнительных экспериментов — измерений на разных частотах и в диапазоне температур, расчетов спектров на ЭВМ и т. д. Создание нового поколения ЯМР-спектрометров, позволяющих проводить измерения в сильных магнитных полях ( $\sim 7$  Т) с использованием фурье-преобразования сигнала ЯМР, а также применение различных приемов сужения линий (спектроскопия ЯМР высокого разрешения твердых тел) качественно изменили возможности метода ЯМР в исследовании гетерогенных катализаторов и адсорбированных молекул.

Прежде всего, применение сильных магнитных полей и метода быстрого накопления сигналов при использовании фурье-преобразования вместе со значительным увеличением объема образца резко повысило чувствительность метода, что позволило перейти к систематическим исследованиям ЯМР на ядрах различных элементов, входящих в состав катализаторов и адсорбированных молекул. Принципиально новые возможности для исследования катализаторов появились в результате применения методов спектроскопии ЯМР высокого разрешения твердых тел, таких как вращение образцов с высокой частотой под магическим углом к внешнему полю (русское сокращенное название метода — ВМУ, английское — MAS) и применение импульсных последовательностей, приводящих к сужению линии в спектрах твердых тел. Использование этих методов позволяет усреднять одни взаимодействия, оставляя неизменными другие, что дает возможность по отдельности анализировать взаимодействия разного типа. В ряде случаев эти приемы позволяют получать спектры, сопоставимые по разрешению со спектрами жидкостей.

Столь значительное расширение возможностей метода привело к появлению в последнее время большого числа работ по изучению адсорбции и гетерогенного катализа при помощи спектроскопии ЯМР. В данном обзоре рассмотрены основные результаты исследований в этой области, выполненных с 1976 по 1983 г. Обзор более ранних исследований содержится в работах [2--4]. Наряду с демонстрацией современных возможностей ЯМР-спектроскопии в указанной области, обсуждаются также новые данные о строении ряда важных катализаторов и о механизмах адсорбции и катализа, полученные этим методом.

## II. СПЕКТРОСКОПИЯ ЯМР ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Это быстро развивающаяся область спектроскопии ЯМР [4—10] существенно расширяет возможности метода в области изучения катализаторов и адсорбированных молекул.

Ниже изложены основы методик спектроскопии ЯМР высокого разрешения твердых тел, которые наиболее часто применяются при исследовании катализаторов и адсорбированных молекул.

## 1. Основные взаимодействия в спектроскопии ЯМР

Гамильтониан  $\mathcal{H}$ , описывающий эффект ЯМР в твердых телах, состоит из нескольких слагаемых [11, 12]:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_Q + \mathcal{H}_D + \mathcal{H}_\sigma + \mathcal{H}_E + \mathcal{H}_{rf} \quad (1)$$

Здесь  $\mathcal{H}_z$  — зеемановский член, характеризующий взаимодействие магнитного момента ядра с внешним магнитным полем;  $\mathcal{H}_Q$  — гамильтониан квадрупольного взаимодействия, существенный для ядер с  $I > 1/2$ ; спектральные параметры, обусловленные этим членом, несут информацию о градиенте электрического поля в месте нахождения ядра;  $\mathcal{H}_D$  — гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия; обусловленные им параметры несут информацию о взаимном расположении ядер;  $\mathcal{H}_\sigma$  — гамильтониан химического сдвига, характеризующий экранирование ядер электронами; измерение параметров, обусловленных этим членом, позволяет идентифицировать химическое состояние атома;  $\mathcal{H}_E$  — гамильтониан, описывающий взаимодействие магнитных моментов ядер с магнитными моментами неспаренных электронов; он важен для парамагнитных образцов; параметры, обусловленные этим членом, содержат сведения о взаимном расположении ядер и неспаренных электронов и о характере химической связи;  $\mathcal{H}_{rf}$  — гамильтониан радиочастотного поля, которое используется для наблюдения ЯМР (и для изменения среднего значения других слагаемых уравнения (1)).

Разная зависимость членов гамильтониана (1) от угловых координат приводит к тому, что они по-разному изменяются под влиянием молекулярного движения, вследствие вращения образца или при воздействии радиочастотных импульсов. Эти изменения зависят от частоты и анизотропии усредняющего воздействия. Основная идея метода спектроскопии ЯМР высокого разрешения твердых тел состоит в наложении на систему ядерных спинов сильного возмущения, организованного таким образом, чтобы подавить (усреднить) некоторые из взаимодействий, и тем самым позволить изучать другие взаимодействия в более чистом виде. Если применять разные возмущения, то, в принципе, появляется возможность получать детальную информацию о каждом из взаимодействий в отдельности.

Прежде чем описывать методы спектроскопии ЯМР высокого разрешения, рассмотрим несколько более подробно основные взаимодействия, существенные для описания спектров ЯМР твердых тел; при этом для простоты ограничимся случаем диамагнитных кристаллов.

### а) Диполь-дипольное взаимодействие

Гамильтониан прямого диполь-дипольного взаимодействия между ядрами, обладающими магнитными моментами, в сильном магнитном поле имеет вид [11]:

$$\mathcal{H}_D = \sum_{i < j} \frac{1}{2} \gamma_i \gamma_j \hbar^2 r_{ij}^{-3} (1 - 3 \cos^2 \theta_{ij}) [\vec{\mu}_i \vec{\mu}_j - 3 (\mu_z)_i (\mu_z)_j] \quad (2)$$

Здесь  $\gamma_i, \gamma_j$  — гиромагнитные отношения ядер  $i$  и  $j$ ;  $r_{ij}$  — расстояние между ядрами;  $\theta_{ij}$  — угол между направлением внешнего магнитного поля и вектором, соединяющим ядра  $i$  и  $j$ ;  $\vec{\mu}_i, (\mu_z)_i$  — вектор магнитного момента ядра  $i$  и его проекция на направление внешнего магнитного поля,  $\hbar$  — постоянная Планка. Гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия сильно зависит от взаимного расположения ядер; поэтому спектральные параметры, характеризующие это взаимодействие, несут информацию о взаимном расположении ядер в твердом теле. Движение ядер приводит к изменению  $\mathcal{H}_D$  во времени и может изменить спектр ЯМР (при достаточно высокой частоте движения). Вследствие этого диполь-дипольное взаимодействие используется также для изучения динамических процессов в твердом теле (диффузии, заторможенных вращений и т. п.).

Исследования, использующие прямое диполь-дипольное взаимодействие для получения информации о расположении ядер и об их движении

в твердом теле, составляли до недавнего времени большую часть работ по спектроскопии ЯМР твердых тел. Однако на практике получаемые данные удается количественно интерпретировать в терминах межатомных расстояний обычно лишь для твердых тел с простой структурой или в тех случаях, когда в твердом теле существуют изолированные группы из небольшого числа ядер, для которых гамильтониан имеет сравнительно простую форму. При увеличении числа взаимодействующих ядер форма спектра сильно усложняется, а его ширина возрастает. Вследствие сильной ориентационной зависимости гамильтониана  $\mathcal{H}_D$  особенно значительно уширены спектры поликристаллических образцов; чаще всего в этих случаях спектр ЯМР характеризуют лишь одним параметром — вторым моментом спектра. Эту область исследований называют обычно ЯМР-спектроскопией низкого разрешения или ЯМР-спектроскопией широких линий.

#### б) Химическое экранирование

За счет движения электронов, окружающих ядро, появляется дополнительное магнитное поле, которое, складываясь с внешним магнитным полем  $H_0$ , создает эффективное поле  $H_{eff}$  в месте расположения ядра [11]. Для учета этого факта в выражение для гамильтониана химического сдвига вводится тензор магнитного экранирования  $\hat{\sigma}$ :

$$\mathcal{H}_\sigma = -\mu(1 - \hat{\sigma})H_0 \quad (3)$$

Тензор магнитного экранирования — это тензор второго ранга; его часто называют также тензором химического сдвига. Он содержит информацию об электронном окружении ядра и о химической связи в кристалле. Тензор химического сдвига описывается шестью независимыми параметрами — тремя главными значениями тензора и тремя углами, которые характеризуют положение главных осей тензора относительно осей кристалла. Все эти величины могут быть получены только из спектров ЯМР для монокристаллов. Из спектров поликристаллических образцов можно определить лишь три параметра — главные значения тензора  $\hat{\sigma}$ .

Систематические измерения тензоров химического сдвига для твердых тел стали возможными лишь после появления методов спектроскопии высокого разрешения, поскольку чаще всего химические сдвиги меньше дипольных уширений и по этой причине не проявляются при обычных способах регистрации спектров ЯМР твердых образцов. В жидкостях, где за счет быстрого молекулярного движения усредняются дипольные взаимодействия, измерение химических сдвигов не встречает препятствий. Молекулярное движение усредняет тензор химического сдвига таким образом, что измеряется лишь среднее его значение; однако значение даже средней величины тензора оказывается исключительно информативным.

Методы ЯМР-спектроскопии твердых тел позволяют измерять все три главные значения тензора  $\hat{\sigma}$ , что повышает информативность метода. Например, отклонение распределения электронной плотности вокруг ядра от сферически симметричного отражается на разности между главными значениями  $\hat{\sigma}$ , в то время как среднее значение химического сдвига несет лишь косвенную информацию о таком отклонении. Кроме того, измерения зависимости анизотропии  $\hat{\sigma}$  от температуры позволяет обнаружить и изучать разнообразные движения внутри твердых тел, в особенности, движений анизотропных.

#### в) Квадрупольное взаимодействие

Гамильтониан квадрупольного взаимодействия дает информацию о градиенте  $V$  электрического поля в месте нахождения ядра с  $I > 1/2$  [11]:

$$\mathcal{H}_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3I_z^2 - I^2 \eta (I_x^2 - I_y^2)] \quad (4)$$

Здесь  $eq = V_{zz}$ ,  $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ ,  $eQ$  — квадрупольный момент ядра, ось  $z$  направлена вдоль внешнего магнитного поля  $I_+ = I_x + iI_y$ . Обычно энергия квадрупольного взаимодействия гораздо меньше энергии зеемановского взаимодействия, и влияние квадрупольного взаимодействия на спектры сказывается в первом и втором порядке теории возмущений. В первом порядке зеемановские уровни сдвигаются на величину, зависящую от проекции магнитного момента ядра на направление внешнего поля. Это приводит к появлению  $2I$  линий в спектре ЯМР. Для ядер с полуцелым спином центральный переход ( $-1/2 \leftrightarrow 1/2$ ) не изменяется в первом порядке теории возмущений. Во втором порядке теории возмущений происходят расщепление центрального перехода и сдвиг его центра тяжести; величины расщепления и сдвига обратно пропорциональны величине внешнего магнитного поля.

Гамильтониан квадрупольного взаимодействия может быть столь большим, что сдвиги второго порядка будут близки (или больше) к величинам химического сдвига и дипольного вклада в ширину линии, особенно при измерениях на низких частотах. Главная трудность регистрации спектров ЯМР при наличии больших квадрупольных вкладов состоит в сильном уширении линий из-за неоднородности электрического поля в разных точках образца, а также из-за угловой зависимости энергии квадрупольного взаимодействия (в случае поликристаллических образцов). В таких случаях для ядер с полуцелым спином информация может быть получена из измерений эффектов второго порядка для центрального перехода.

## 2. Методы сужения линий в спектрах твердых тел

### а) Вращение образца под магическим углом

Быстрое вращение образца вокруг оси, направленной под так называемым «магическим» углом  $54^\circ 44'$  к внешнему магнитному полю, может значительно сузить линии в спектрах ЯМР [9, 13—17]. Это следует из рассмотрения выражений, описывающих гамильтонианы  $\mathcal{H}_D$ ,  $\mathcal{H}_s$  и  $\mathcal{H}_Q$  в уравнении (1).

Рассмотрим прежде всего гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия (2). При вращении образца угол  $\theta_{ij}$  между внешним магнитным полем и вектором  $\vec{r}_{ij}$  зависит от времени, и разность  $(1 - 3 \cos^2 \theta_{ij})$  принимает как положительные, так и отрицательные значения. Анализ выражения (2) показывает, что вращение образца вокруг оси, совпадающей с направлением поля, не влияет на спектр, вращение вокруг оси, перпендикулярной полю, уменьшает ширину линии в два раза, а вращение вокруг оси, составляющей угол  $54^\circ 44'$  с направлением поля ( $\cos^2 54^\circ 44' = 1/3$ ), усредняет диполь-дипольное взаимодействие до нуля. Физический смысл этого явления заключается в том, что при достаточно быстром вращении, когда  $h\nu$  (где  $\nu$  — частота вращения,  $h$  — постоянная Планка) выше энергии диполь-дипольного взаимодействия, ядра «чувствуют» лишь среднее значение энергии диполь-дипольного взаимодействия, которое при вращении образца под магическим углом равно нулю. Это приводит к сильному сужению линии. С другой стороны, как показано в [13], второй момент спектра не изменяется при вращении образца под магическим углом. В результате спектр состоит из узкой центральной линии и системы боковых полос, находящихся от нее на расстояниях, кратных частоте вращения.

Аналогичным образом быстрое вращение под магическим углом усредняет и анизотропию химического сдвига, что приводит к изотропному спектру со средним значением  $\sigma = 1/3(\sigma_{zz} + \sigma_{yy} + \sigma_{xx})$ .

Квадрупольное взаимодействие первого порядка также эффективно усредняется при вращении образца под магическим углом [15]. В отличие от этого, квадрупольные взаимодействия второго порядка усред-

няются при таком вращении не полностью. В ряде случаев это осложняет получение хорошо разрешенных спектров.

В работе [17] исследовано влияние молекулярного движения на эффективность сужения линии за счет вращения образца под магическим углом. Показано, что возможность сужения линии зависит от типа молекулярного движения. Если имеет место быстрое ограниченное движение, например случайная реориентация молекул или отдельных функциональных групп вокруг одной оси, то происходит частичное сужение линии, а быстрое вращение под магическим углом усредняет оставшееся уширение. Если же молекулярное движение хаотично, то его скорость еще не достаточна для получения узких линий, близких по ширине к линиям в спектрах жидкостей, то вращение образца с частотой несколько кГц не вызывает сужения линий. Сужение произойдет, если частота вращения будет выше частоты молекулярного движения, что чаще всего практически неосуществимо. Такое ограничение в получении спектров высокого разрешения справедливо и при других методах сужения линий в твердых телах [2—5].

#### б) Многоимпульсные последовательности

В случае очень сильных дипольных взаимодействий, когда вращение образца под магическим углом с достижимыми скоростями не дает результата, для сужения линий можно использовать многоимпульсные последовательности [2—5]. Обычно в многоимпульсном эксперименте используют четырехимпульсный цикл [5]. В результате обращаются в нуль средние значения гамильтонианов дипольного и квадрупольного взаимодействий. Действие последовательности радиочастичных импульсов на спиновую систему состоит в том, что ядерные спины начинают вращаться вокруг оси, составляющей магический угол с направлением поля, и во вращающейся системе координат вектор намагниченности системы оказывается ориентированным под этим углом к внешнему полю. В результате диполь-дипольные взаимодействия исчезают. Гамильтониан дипольного взаимодействия (2) может быть представлен в виде:

$$\mathcal{H}_D = \sum_{i < j} \gamma_i \gamma_j \hbar^2 r_{ij}^{-5} (\vec{r}_{ij} \vec{r}_{ij} - 3z_{ij} z_{ij}) [\vec{\mu}_i \vec{\mu}_j - 3(\mu_z)_i (\mu_z)_j] \quad (5)$$

В выражении (5) зависимости  $\mathcal{H}_D$  от координат вектора  $\vec{r}_{ij}$  и от ориентации спиновых моментов ядер одинаковы, откуда следует, что вращение образца и вращение ядерных спинов под одним и тем же углом к направлению поля приведут к одинаковому результату.

В результате действия соответствующим образом подобранной последовательности радиочастотных импульсов можно уменьшить до нуля не только диполь-дипольное взаимодействие, но и квадрупольные взаимодействия первого порядка [5]. Эффекты химического сдвига при этом сохраняются, хотя и уменьшаются в  $3^{1/2}$  раз, поскольку проекция вектора намагниченности на направление внешнего поля уменьшается в такое же число раз. Спин-спиновое взаимодействие через химическую связь, которое не зависит от величины угла, не изменяется. Таким образом, при помощи последовательности радиочастотных импульсов можно получить для твердых образцов спектры ЯМР высокого разрешения.

Эффективность сужения линий в многоимпульсных экспериментах очень сильно зависит от точности настройки импульсов. Такие факторы, как конечная длина импульсов, неоднородность радиочастотного поля, неточность настройки фаз и искажение формы импульсов сильно влияют на ширину получаемых спектров. Эти трудности можно частично преодолеть, усложняя последовательности [18, 19]. Почти все более сложные импульсные последовательности строятся на основе четырехимпульсной таким образом, чтобы экспериментальные ошибки не накапливались от цикла к циклу.

В работах [18, 19] проанализировано влияние различных факторов на эффективную ширину линии в многоимпульсных экспериментах; по-

казано, что вид спектра высокого разрешения очень сильно зависит от условий эксперимента и даже от самой величины химического сдвига. Это может затруднять интерпретацию спектров и определение компонент тензора экранирования. Другая проблема заключается в том, что многоимпульсные эксперименты не снимают полностью гетероядерные дипольные взаимодействия, т. е. взаимодействия между ядрами разного типа. Как и анизотропия химического сдвига, гетероядерное дипольное взаимодействие уменьшается в четырехимпульсном эксперименте в  $3^{1/2}$  раз. Для подавления этого взаимодействия необходимо применять методы, основанные на двойном резонансе, например метод кросс-поляризации.

#### в) Метод кросс-поляризации

Метод кросс-поляризации [20] наиболее широко используют для получения спектров высокого разрешения на ядрах  $^{13}\text{C}$ . Наряду с подавлением дипольных взаимодействий, метод позволяет также увеличить в  $\sim 4$  раза интенсивность сигналов ЯМР  $^{13}\text{C}$  за счет переноса поляризации от протонов на ядра углерода.

Первые эксперименты по регистрации спектров ЯМР с использованием кросс-поляризации были выполнены в работах [21, 22]. Затем этот метод существенно усовершенствовали авторы работы [20], где была экспериментально показана возможность подавления скалярных спин-спиновых и дипольных взаимодействий между спинами двух сортов ( $I_1$  и  $I_2$ ) путем регистрации спектра ЯМР спинов  $I_1$  в условиях, когда спины  $I_2$  облучают сильным электромагнитным полем, частота которого равна их ларморовой частоте. В этих условиях не только подавляются скалярные и дипольные взаимодействия между спинами  $I_1$  и  $I_2$ , но в результате обмена энергией между ними может также уменьшаться время релаксации для ядерных спинов  $I_1$ . При этом сокращается время регистрации спектра ядер  $I_1$  и тем самым повышается чувствительность метода за счет накопления сигнала.

При экспериментах по кросс-поляризации полностью подавляются скалярное спин-спиновое и дипольное взаимодействия, в то время как анизотропия химического сдвига не изменяется, что позволяет изучать ее в чистом виде. Как правило, для ядер  $^{13}\text{C}$  разность между компонентами тензора химического сдвига достигает нескольких сотен миллионных долей. В результате спектр оказывается сильно растянутым в большом диапазоне частот. В этом случае можно использовать комбинацию кросс-поляризации с вращением образца под магическим углом. Зачастую такой прием позволяет получить для твердых образцов спектры, сопоставимые по разрешению со спектрами жидкостей.

Таким образом, с помощью специальных приемов (вращение образца под магическим углом, применение многоимпульсных последовательностей и метода кросс-поляризации) можно подавлять взаимодействия, приводящие к уширению линий, и получать для твердых тел спектры ЯМР высокого разрешения. Надо заметить, что наибольшие трудности вызывает подавление квадрупольных взаимодействий второго порядка. Здесь основной прием состоит в повышении резонансной частоты за счет использования все более сильных магнитных полей. Кроме того, можно использовать методику, основанную на регистрации многоквантовых переходов между уровнями, на которые не влияют квадрупольные эффекты первого порядка [23—27]. Что касается диполь-дипольных взаимодействий, то их довольно часто удается подавить при помощи рассмотренных выше методов вращения под магическим углом, использования многоимпульсных последовательностей и кросс-поляризации.

### III. ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В данном разделе рассмотрены результаты исследования строения гетерогенных катализаторов и их активных центров методом ЯМР на ядрах различных элементов с использованием приемов сужения линий, описанных в предыдущем разделе.

# 1. Исследование ванадиевых катализаторов окисления диоксида серы методом ЯМР $^{51}\text{V}$ , $^{17}\text{O}$ , $^{23}\text{Na}$

Кислородсодержащие соединения ванадия входят в состав многих промышленно важных катализаторов окисления. Однако строение активных центров и механизмы действия этих катализаторов изучены пока недостаточно. В настоящем разделе на примере изучения катализаторов окисления диоксида серы демонстрируются возможности метода ЯМР на ядрах  $^{51}\text{V}$  (естественное содержание  $\approx 100\%$ ) и некоторых других элементов в исследовании строения и механизмов формирования ванадиевых катализаторов.

Как известно, катализаторы, используемые для окисления диоксида серы, представляют собой сульфатные и пиросульфатные соединения ванадия и щелочных металлов, нанесенные на пористый носитель, чаще всего силикагель или алюмосиликат. В этих соединениях, как следует из рентгенографических исследований, ванадий окружен атомами кислорода, образующими правильный или искаженный тетраэдр или искаженный октаэдр.

При измерениях на низких частотах спектры ЯМР  $^{51}\text{V}$  обычно имеют очень сложную форму из-за одновременного влияния дипольных, квадрупольных взаимодействий и эффектов химического сдвига, которые могут быть одного порядка величины [28]. Однако при переходе к высоким резонансным частотам  $\nu_0 \sim 79$  МГц, что достигается использованием магнитов с полем  $H_0 \sim 7$  Т, влияние квадрупольных эффектов второго порядка становится незначительным, спектры сильно упрощаются и становится возможным измерить анизотропию химического сдвига.

Прежде всего были изучены спектры ряда индивидуальных соединений ванадия с известной структурой [29], и на большом числе этих модельных веществ было показано, что анизотропия химического сдвига может служить характеристикой структуры кислородного окружения атомов ванадия. На рис. 1 показаны типичные спектры ЯМР  $^{51}\text{V}$  для атомов ванадия в правильном тетраэдрическом окружении (ортованадаты и пированадаты), в искаженном тетраэдрическом (метаванадаты) и в бипирамидальном (искаженном октаэдрическом) окружениях (пентоксид

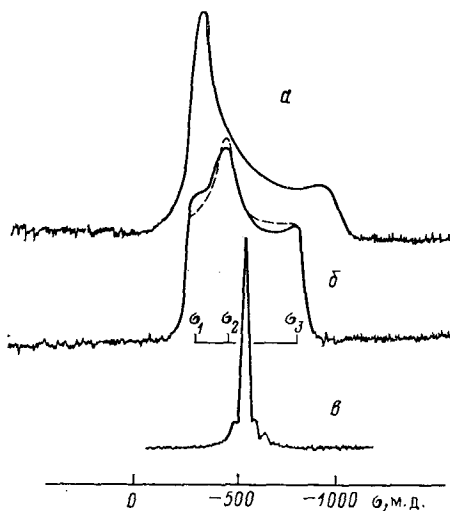


Рис. 1

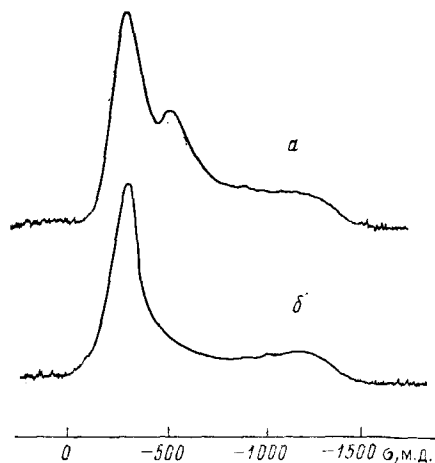


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЯМР  $^{51}\text{V}$  соединений ванадия с различным кислородным окружением; химические сдвиги приведены относительно  $\text{VOCl}_3$  [29]: а —  $\text{V}_2\text{O}_5$  (искаженный октаэдр), б —  $\text{KVO}_3$  (искаженный тетраэдр), в —  $\text{K}_3\text{VO}_4$  (правильный тетраэдр)

Рис. 2. Сравнение спектра катализатора окисления диоксида серы типа ИК-1 (а) со спектром оксосульфатованадата калия  $\text{K}_3\text{VO}_2\text{SO}_4\text{S}_2\text{O}_7$  (б); химические сдвиги приведены относительно  $\text{VOCl}_3$  [31]



ванадия, оксосульфованадаты). Для орто- и пированадатов спектр близок к изотропному. Спектр метаванадатов свидетельствует о трехосной анизотропии тензора химического сдвига (соответствующий спектр, полученный путем расчета с использованием оптимально подобранных значений  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  и  $\sigma_3$ , показан на рис. 1 пунктирной линией). Ванадий в бипирамидальном окружении дает спектры с почти аксиальной симметрией тензора  $\sigma$ . Для метаванадатов щелочных металлов наблюдается корреляция между анизотропией химического сдвига и степенью искажения тетраэдра [29].

Спектры ЯМР  $^{51}\text{V}$  различных промышленных катализаторов окисления  $\text{SO}_2$  (марки КС, БАВ, ИК-1) до проведения каталитической реакции сильно различаются и зависят от метода приготовления катализаторов. Однако обработка катализаторов в условиях каталитической реакции в сильной степени сглаживает эти различия [30]. Отсюда следует, что активный компонент во всех изученных катализаторах формируется в ходе самой каталитической реакции. Хотя химическая природа соединений, ответственных за каталитические свойства ванадиевых катализаторов, пока окончательно не выяснена, уже сейчас можно сделать некоторые предварительные заключения. Так, сравнение спектров ЯМР  $^{51}\text{V}$  катализаторов со спектрами оксосульфованадатов (см. рис. 2) показывает, что в промышленных катализаторах присутствует в качестве одного из главных компонентов оксосульфованадат  $\text{K}_3\text{VO}_2\text{SO}_4\text{S}_2\text{O}_7$ .

Помимо линий от сульфованадата калия, в спектрах промышленных катализаторов обычно наблюдают линию с  $\sigma \approx -500$  м. д. относительно  $\text{VOCl}_3$ , которая характерна для атомов ванадия в правильном тетраэдрическом окружении (см. рис. 2). Эта линия была отнесена к атомам ванадия, которые взаимодействуют с носителем — силикагелем или алюмосиликатом [31]. Действительно, для пентоксида ванадия, нанесенного на силикагель, наблюдалась та же линия [31]; ее интенсивность возрастала по мере увеличения поверхности силикагеля при постоянном количестве пентоксида ванадия. Эти данные показывают, что носитель химически взаимодействует с активным компонентом. Можно полагать, что взаимодействия такого типа могут быть ответственны за наличие зависимости каталитической активности от типа носителя.

Спектры на рис. 1, 2 сняты при комнатной температуре, когда активный компонент катализаторов и модельные соединения находятся в твердом состоянии. В условиях же окисления диоксида серы (400—500°С) активный компонент катализаторов находится в расплавленном состоянии и образует очень тонкий слой жидкой пленки на твердом носителе. При этом химический состав катализаторов, которые были быстро охлаждены до комнатной температуры, может отличаться от состава при высокой температуре. В связи с этим были проведены исследования спектров ванадиевых катализаторов при 500°С в атмосфере реакционной среды [32]. Спектры ЯМР  $^{51}\text{V}$  при этой температуре не удается наблюдать из-за их большой ширины, что связано, по-видимому, с малым временем спин-решеточной релаксации для ядер ванадия. По этой причине расплавы изучались методами ЯМР  $^{17}\text{O}$  и  $^{23}\text{Na}$ . На рис. 3 приведены концентрационные зависимости химического сдвига и ширины линии спектра ЯМР  $^{17}\text{O}$  расплавов состава пентоксид ванадия — пиросульфат калия, которые в течение длительного времени выдерживали при 500°С в атмосфере равновесной смеси  $\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  при давлении  $\text{SO}_3$ , равном 400 мм рт. ст. [32]. Видно, что химический сдвиг и ширина линии сильно зависят от концентрации ванадия в расплаве. Это указывает на образование координационной связи между катионами ванадия и анионами пиросульфата или сульфата. Характер зависимостей на рис. 3 можно объяснить тем, что в расплаве происходит обмен сульфатных и пиросульфатных анионов, не связанных с ванадием, с анионами, имеющими координационную связь с ванадием. Изменение наклона линий на рис. 3 при концентрации ванадия  $\sim 1$  моль/л отражает изменение состояния ванадиевых комплексов, возможно, в результате их димеризации.

При замещении калия на натрий становится возможным исследовать также и спектры ЯМР  $^{23}\text{Na}$  этих расплавов [32]. В качестве типичного примера на рис. 4 приведена зависимость химического сдвига  $^{23}\text{Na}$  от отношения концентраций натрия и ванадия, полученная для расплавов состава пентоксид ванадия — пиросульфат натрия при  $500^\circ\text{C}$ . Эти данные свидетельствуют о координации части катионов натрия с сульфатными (или пиросульфатными) соединениями ванадия. Относительно небольшие изменения  $\sigma$  и небольшая ширина линии ( $\sim 300$  Гц) хорошо согласуются с моделью внешнесферной координации ионов натрия.

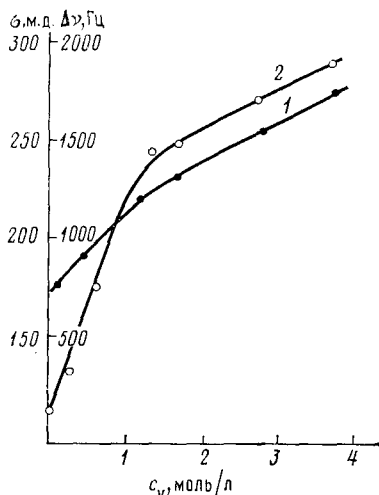


Рис. 3

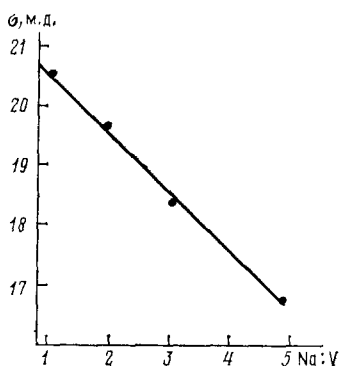


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость химического сдвига  $\sigma$  (1) и ширины линии  $\Delta\nu$  (2) спектров ЯМР  $^{17}\text{O}$  системы  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{—V}_2\text{O}_5$  ( $500^\circ\text{C}$ , атмосфера  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) от концентрации ванадия; химический сдвиг измерен относительно  $\text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  [32]

Рис. 4. Зависимость  $\sigma$  от отношения  $\text{Na} : \text{V}$  для расплава  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7\text{—V}_2\text{O}_5$  при  $500^\circ\text{C}$ . Химический сдвиг измерен относительно  $\text{NaCl}$  [32]

Таким образом, изучение ванадиевых катализаторов окисления  $\text{SO}_2$  показывает, что метод ЯМР  $^{51}\text{V}$  может быть с успехом использован для идентификации соединений ванадия в гетерогенных катализаторах и для обнаружения химического взаимодействия между активным компонентом и носителем. Метод ЯМР  $^{17}\text{O}$  даже при естественном содержании этого изотопа (0,037%) позволяет исследовать расплавы активного компонента катализатора непосредственно в условиях проведения каталитической реакции.

## 2. Исследование состояния алюминия в оксидах алюминия и цеолитах по спектрам ЯМР $^{27}\text{Al}$

Алюминий в окружении атомов кислорода содержится во многих промышленных катализаторах. Есть веские основания считать, что нередко он входит в состав их активных центров. Поэтому изучение состояния алюминия в катализаторах по спектрам ЯМР  $^{27}\text{Al}$  (естественное содержание 100%) представляет несомненный интерес.

Спин ядра  $^{27}\text{Al}$  равен  $5/2$ . В спектрах ЯМР  $^{27}\text{Al}$  порошков обычно наблюдается линия лишь от центрального перехода ( $^{1/2} \leftrightarrow -^{1/2}$ ), положение которой определяется химическим сдвигом и квадрупольным эффектом второго порядка. При увеличении рабочей частоты ( $\nu_0$ ) химические сдвиги возрастают прямо пропорционально  $\nu_0$ , а квадрупольные сдвиги второго порядка уменьшаются обратно пропорционально  $\nu_0$ . Например, для порошков цеолитов и кристаллических оксидов алюминия уже при

$\nu_0 \sim 78$  МГц (магнитное поле 7 Т) сдвиги второго порядка значительно меньше ширины линии и типичных химических сдвигов, которые возникают в результате изменения симметрии кислородного окружения ионов алюминия. Химические сдвиги алюминия в тетраэдрическом и октаэдрическом кислородном окружении в растворах отличаются на 80 м. д. [33]. В твердых телах величина  $\sigma$  также характеризует координационное состояние алюминия, в то время как константа квадрупольного взаимодействия мало зависит от координации алюминия (кислородные тетраэдры или октаэдры) [34]. При вращении образцов под магическим углом удается получать спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  высокого разрешения и наблюдать в этих спектрах раздельно линии от алюминия в тетраэдрическом и октаэдрическом кислородном окружении. Методы анализа спектров ЯМР высокого разрешения для ядер с квадрупольным моментом разработаны в работах [35—38], где описаны основные приемы извлечения спектральных параметров из спектров ядер со спином  $I > 1/2$ .

Обзор результатов изучения состояния алюминия в гетерогенных катализаторах методом ЯМР  $^{27}\text{Al}$  начнем с рассмотрения оксидов алюминия [39]. Из рис. 5, на котором изображены спектры порошков различных оксидов алюминия в кристаллическом состоянии, следует, что вращение образцов под магическим углом приводит к сильному сужению линий. Например, для  $\gamma$ -оксида алюминия ширина линии уменьшается в шесть раз, причем разрешаются две линии, соответствующие тетраэдрической и октаэдрической координациям атомов алюминия. Сравнение их положения с положением линий для модельных кислородсодержащих соединений алюминия позволяет отнести линию, расположенную в слабом поле, к атомам алюминия в тетраэдрическом, а линию в сильном поле — в октаэдрическом кислородном окружении. Такое отнесение подтверждается спектром  $\alpha$ -оксида алюминия, который, как и следовало ожидать на основании известной структуры этого соединения, состоит из одной линии, химический сдвиг которой соответствует атомам алюминия в октаэдрической координации. Сравнительно хорошее разрешение в спектрах позволяет в принципе определять относительное содержание алюминия в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении. Однако точные количественные измерения затрудняются из-за появления при вращении образца боковых полос, которые частично перекрываются с линией от атомов «тетраэдрического» алюминия. Боковые полосы отмечены на рис. 5 звездочками.

В случае цеолитов линии от атомов алюминия в тетраэдрическом и октаэдрическом кислородном окружении удается разрешить, даже не прибегая к вращению образцов под магическим углом [30]. Из спектров ЯМР  $^{27}\text{Al}$  видно [30], что при гидротермальной обработке цеолита  $\text{NH}_4\text{Y}$ , приводящей к образованию цеолита  $\text{HY}$ , часть атомов алюминия выходит из своих тетраэдрических позиций в решетке цеолита и переходит в полости, где приобретает октаэдрическую координацию. Обработка образцов при высокой температуре ведет к разрушению структуры цеолита и в спектре появляется широкая линия.

Измерения интегральной интенсивности спектров ЯМР  $^{27}\text{Al}$  позволили определить относительное число атомов алюминия, оставшихся в решетке цеолитов типа А и Y и вышедших в полости при различных видах гидротермальной обработки и последующей дегидратации цеолитов [40, 41]. Образцы цеолитов помещали в раствор ацетилацетона в этаноле и сопоставляли интенсивности широкого сигнала от атомов алюминия, оставшихся в ре-

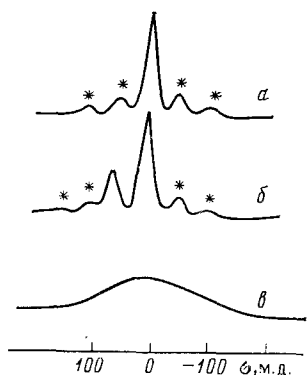


Рис. 5. Спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  оксидов алюминия при вращении образца под магическим углом (а —  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , б —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) в —  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  — без вращення. Химический сдвиг измерен относительно  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  [39]

шетке, и узкого сигнала от подвижных атомов алюминия в полостях. Оказалось, что лишь небольшая часть атомов алюминия ( $\sim 10\%$ ) находится вне решетки при обработке образцов в тонком слое (shallow bed). При обработке образцов в толстом слое (deep bed) число атомов алюминия вне решетки возрастает с увеличением температуры. Так, после обработки образцов при  $400^\circ\text{C}$  в толстом слое  $\sim 50\%$  атомов алюминия выходит из решетки. Спектры высокого разрешения  $^{27}\text{Al}$  для цеолитов, которые после гидротермальной обработки и дегидратации были вновь регидратированы, содержат дополнительную линию от атомов подвижного гидратированного алюминия, находящегося вне решетки. Доля этой формы алюминия составляет до  $70\%$  от всего алюминия, вышедшего из каркаса цеолита после обработки при  $300^\circ\text{C}$ . Повышение температуры обработки до  $700^\circ\text{C}$  снижает эту долю до  $3\%$ . Сопоставление интенсивности линий ЯМР  $^{27}\text{Al}$  с интенсивностью сигналов ЯМР  $^1\text{H}$  от ОН-групп после обработки катализаторов при разных температурах показывает, что схема дегидроксилирования цеолитов [42], предполагающая образование трехкоординированного алюминия, неверна. В действительности дегидроксилирование в парах воды идет одновременно с деалюминированием [40].

Сопоставление спектров ЯМР  $^{27}\text{Al}$  для цеолитов А, Х и Y позволило установить, что в цеолите А нет связей  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ ; тем самым было подтверждено выполнение для цеолита А правила Ловенштейна [43].

Таким образом, исследование спектров высокого разрешения на ядрах  $^{27}\text{Al}$  дает возможность определять координационное состояние алюминия в оксидах и цеолитах и следить за процессом деалюминирования цеолитов. Можно надеяться, что дальнейшее увеличение рабочей частоты спектрометров позволит различать по спектрам ЯМР  $^{27}\text{Al}$  тетраэдрические атомы алюминия, занимающие разные позиции в структуре цеолита.

### 3. Исследование состояния кремния в силикатных системах по ЯМР $^{29}\text{Si}$

Оксиды кремния, как и оксиды алюминия, широко используются в гетерогенном катализе. Изотоп  $^{29}\text{Si}$  (естественное содержание  $4,7\%$ ) имеет ядерный спин  $I=1/2$ . Поэтому в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  отсутствуют квадрупольные эффекты, так что получить спектры ЯМР высокого разрешения твердых образцов для ядер  $^{29}\text{Si}$  обычно проще, чем для ядер  $^{27}\text{Al}$ .

Одним из первых применений ЯМР  $^{29}\text{Si}$  к исследованию катализаторов было изучение поверхности силикагеля с использованием кросс-поляризации и вращения образца под магическим углом [44]. Применение этих методик позволило наблюдать в спектрах силикагеля линии с химическими сдвигами  $-109,3$ ;  $-99,8$  и  $-90,6$  м. д. относительно тетраметилсилана (ТМС), которые в разной степени изменяли свою интенсивность при переносе поляризации с протонов на ядра кремния. В результате сравнения этих спектров со спектрами растворов силикатов линии с химическими сдвигами при  $-99,8$  и  $-90,6$  м. д. были отнесены к структурам  $\text{HOSi}(\text{SiO}_4)_3$  и  $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{SiO}_4)_2$ , а линия при  $-109,3$  м. д. — к группировкам  $\text{Si}(\text{SiO}_4)_4$ . Первые две структуры относятся к поверхностным атомам кремния, связанным с одной или двумя гидроксильными группами, а третья — к атомам кремния в объеме. Эти результаты иллюстрируют возможность различать методом ЯМР химически неэквивалентные, а также поверхностные и объемные атомы кремния в катализаторах.

В дальнейшем подобный подход был использован при изучении процессов дегидратации и регидратации силикагеля [45]. Эти процессы сильно зависят от взаимного расположения ОН-групп; метод ЯМР  $^{29}\text{Si}$  был использован для определения количества геминальных групп, т. е. структур типа  $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{SiO}_4)_2$ . Результаты, полученные в работе [45], показали, что ни одна из ранее предложенных моделей не объясняет всех закономерностей изменения структуры поверхности при дегидратации и

регидратации. Оказалось, что поверхность силикагеля неоднородна и может содержать участки, по структуре напоминающие грани (111) и (100) кристобалита. Авторы [45] пришли к выводу, что процесс регидратации на обоих типах участков определяется в большей степени кинетическими, чем термодинамическими факторами.

Среди наиболее эффективных применений ЯМР высокого разрешения на ядрах  $^{29}\text{Si}$  следует отметить исследование распределения кремния и алюминия в цеолитах. Использование рентгеноструктурного анализа для этих целей часто ограничено. В то же время распределение катионов в цеолитах существенно влияет на их каталитические свойства.

В работе [46] продемонстрированы возможности спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$  высокого разрешения в определении упорядочения кремния в силикатах разного состава. Было найдено, что спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  в растворах и твердых телах близки и зависят от конденсации тетраэдров  $\text{SiO}_4^{4-}$ . В алюмосиликатах химические сдвиги монотонно изменяются при изменении степени замещения кремния алюминием в тетраэдрах, ближайших к рассматриваемому тетраэдру  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Из спектров, полученных для цеолитов типа А, следовало, что каждый тетраэдр  $\text{SiO}_4^{4-}$  окружен тремя тетраэдрами  $\text{AlO}_4^{5-}$  и одним тетраэдром  $\text{SiO}_4^{4-}$ , и наоборот, каждый тетраэдр  $\text{AlO}_4^{5-}$  окружен тремя тетраэдрами  $\text{SiO}_4^{4-}$  и одним тетраэдром  $\text{AlO}_4^{5-}$  (упорядочение 3 : 1). Такое расположение тетраэдров противоречит правилу чередования алюмо- и кремнийкислородных тетраэдров (упоминавшееся выше правило Ловенштейна [43]). Поэтому авторы работ [47] предположили, что принятая ранее модель структуры цеолита А неверна, и предложили, с привлечением данных нейтронографии и электронной микроскопии высокого разрешения, новую модель структуры цеолита А, в которой имеются связи  $\text{Al—O—Al}$  [47]. Возник вопрос, в какой мере правило Ловенштейна можно использовать для анализа распределения алюминия и в других цеолитах [48]. Высказывались гипотезы о возможных причинах нарушения этого правила.

В дальнейшем более детальное исследование спектров ЯМР цеолитов типа ZK-4, в которых атомы алюминия, как и в цеолите А, находятся в двойных четырехчленных кольцах, показало, что спектр ЯМР  $^{29}\text{Si}$  зависит не только от числа соседних групп  $\text{AlO}_4^{5-}$ , но и от угла  $\text{Si—O—Si}$  или  $\text{Si—O—Al}$  [49]. Напряжение связей в структурах с четырехчленными кольцами, где имеются почти линейные связи  $\text{Si—O—Al}$ , как оказалось, приводит к сдвигу резонанса по сравнению с другими структурами такого же химического состава. В результате сигналы, которые ранее относились к атомам Si, имеющим во второй координационной сфере три атома Al, оказались принадлежащими атому Si, связанному с четырьмя атомами Al в соседних тетраэдрах, как это и должно быть для структуры цеолита А, подчиняющейся правилу Ловенштейна.

В работах [50, 51] детально изучено распределение алюминия в цеолитах X и Y и показано, что закономерности изменения интенсивности линий в спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  при изменении содержания алюминия соответствуют правилу Ловенштейна.

В работах [30, 52] методом спектроскопии ЯМР  $^{29}\text{Si}$  изучали процесс выхода атомов алюминия из каркаса цеолитов типа Y при гидротермальной обработке. Спектры высокого разрешения для деалюминированных образцов состоят из четырех линий с  $\sigma$  от  $-85$  до  $-105$  м. д. относительно ТМС [30]. Согласно [46], эти линии соответствуют атомам Si, имеющим 3, 2, 1 и 0 атомов Al во второй координационной сфере. Деаммонирование цеолита приводит к увеличению интенсивности линий, соответствующих атомам Si с меньшим числом атомов Al во второй координационной сфере, и к уменьшению интенсивности линий, соответствующих большему числу атомов Al во второй координационной сфере. Такое поведение спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$  подтверждает выход атомов алюминия из решетки цеолита, обнаруженный по спектрам ЯМР  $^{27}\text{Al}$  (см. предыдущий раздел) [30, 52].

В [53] изучены спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  цеолитов типа Y, деалюминированных путем термохимической обработки в присутствии паров воды. Из

спектров было рассчитано содержание групп  $\text{Si}(\text{O}_4\text{Si})_4-n(\text{O}_4\text{Al})_n$ . Результаты показывают, что процесс деалюминирования ускоряется при увеличении степени обмена  $\text{Na}^+$  на  $\text{NH}_4^+$  в исходных образцах, а также при повышении температуры обработки и парциального давления паров воды.

Известно, что распределение алюминия и кремния в решетке деалюминированных цеолитов оказывает влияние на их каталитическую активность, адсорбционную способность, кислотность, стабильность и т. д. В [54] обнаружено, что, если деалюминирование идет при достаточно высокой температуре, то распределение кремния и алюминия зависит главным образом от конечного соотношения между числом атомов Si и Al в решетке, а не от условий и типа процесса деалюминирования. При этом для заданного отношения Si/Al распределение алюминия одинаково как в цеолитах, полученных прямым синтезом, так и в деалюминированных образцах, которые имели более высокое исходное содержание алюминия. Отсюда следует, что конечное распределение кремния и алюминия сравнительно мало чувствительно к условиям приготовления образца, а определяется минимумом энергии всей решетки. Это указывает на наличие перераспределения атомов Si и Al в цеолите в процессе деалюминирования. Если же деалюминирование идет при относительно низких температурах, то вакансии решетки, которые образуются при выходе атомов Al, не занимаются атомами Si, а вблизи них располагаются четыре гидроксильные группы (по-видимому, по одной OH-группе около каждого из четырех соседних атомов Si). Это следует из экспериментов по кросс-поляризации, в которых наблюдали усиление сигналов от атомов Si, имеющих по соседству одну OH-группу [55].

В [56] спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  использованы для изучения состояния кремния в решетке цеолитов ZSM-5 и ZSM-11 с разным содержанием алюминия (отношение Si/Al изменялось от 30 до 1000). Линия с  $\sigma = -105$  м. д. была отнесена к атомам Si, связанным с одним атомом Al во второй координационной сфере, поскольку интенсивность этой линии снижалась при уменьшении количества алюминия в цеолитах. Интенсивность линии с  $\sigma = -115$  м. д. была в два раза выше в спектрах цеолитов ZSM-11, чем цеолитов ZSM-5. Это позволило отнести данную линию к атомам Si, расположенным в четырехчленных кольцах, поскольку элементарная ячейка цеолита ZSM-5 содержит четыре четырехчленных кольца, а ячейка ZSM-11 — восемь четырехчленных колец. Линия с  $\sigma = -103$  м. д. в спектрах цеолитов ZSM-11 была отнесена к силанольным группам Si—OH. Авторы [56] полагают, что замещение кремния алюминием в этих цеолитах происходит в пятичленных кольцах.

Таким образом, спектроскопия ЯМР  $^{29}\text{Si}$  высокого разрешения позволяет различать и идентифицировать различные состояния кремния в силикатных структурах, получать данные о распределении кремния в цеолитах, исследовать поверхностные атомы Si в силикагеле и цеолитах.

#### 4. Исследование нанесенной платины методом ЯМР $^{195}\text{Pt}$

В связи с широким использованием катализаторов на основе платины во многих промышленных процессах, большой интерес представляют первые работы по использованию ЯМР  $^{195}\text{Pt}$  для изучения высокодисперсной платины, нанесенной на оксид алюминия [57—59].

Ядро  $^{195}\text{Pt}$  (естественное содержание 33%, спин  $1/2$ ) имеет наибольший среди металлов сдвиг Найта (3,37%), что позволяет отдельно наблюдать сигналы от поверхностных атомов платины, связанных с носителем или с адсорбированными молекулами, и от объемных атомов металлической платины. Очень большой диапазон значений  $\sigma$ , значительная анизотропия тензора химического сдвига, а также наличие набора состояний платины на поверхности определяют появление в спектре широкой линии от поверхностных атомов платины ( $\sim 0,45$  Т). Это примерно в  $10^3$  раз больше типичной ширины линий в спектрах твердых тел.

Для регистрации таких исключительно широких и поэтому малointенсивных линий использовался метод накопления сигналов спинового эха на постоянной частоте при последовательном изменении магнитного поля. Исследовали образцы с содержанием платины  $\sim 10\%$ , имевшие разный размер частиц платины [57]. Оказалось, что форма линии ЯМР сильно зависит от средних размеров частиц и чувствительна к химической обработке поверхности платины. Времена спин-спиновой и спин-решеточной релаксации,  $T_1$  и  $T_2$ , изменялись при переходе от одного участка спектра к другому, но были одинаковыми для данного значения магнитного поля и для данного типа обработки поверхности независимо от степени дисперсности образцов. Для образца с наиболее крупными частицами платины наблюдался узкий пик от металлической платины [57, 58]. После обработки образцов водородом или воздухом в спектрах наблюдали интенсивный пик с химическим сдвигом, характерным для диамагнитных соединений платины. Этот пик был отнесен к поверхностным атомам Pt, химически связанным с водородом или кислородом. В пользу такого отнесения свидетельствовало и большое ( $\sim 0,1$  с) время релаксации  $T_1$ , зависимость которого от температуры и от поля имела иной характер, чем для металлов.

Для образцов высокодисперсной платины на оксиде алюминия после хемосорбции оксида углерода при использовании двойного резонанса на ядрах  $^{13}\text{C}$  и  $^{195}\text{Pt}$  удалось разделить сигналы от атомов Pt в поверхностном слое и в объеме [59]. Это возможно, поскольку облучение образца на частоте резонанса  $^{13}\text{C}$  влияет лишь на спектр тех атомов Pt, которые находятся в непосредственной близости от атомов C. Оказалось, что константа спин-спиновой взаимодѣйствия между ядрами углерода и платины близка по величине к аналогичной константе для диамагнитных молекул карбониллов платины. Отсюда следует, что оксид углерода связан с нанесенной платиной через атом углерода, как и в карбонилах платины.

## 5. Исследование оксидов методом ЯМР $^{17}\text{O}$

В связи с широким использованием оксидных соединений в качестве катализаторов большой интерес представляет возможность их исследования методом ЯМР  $^{17}\text{O}$ . Единственный изотоп кислорода с неравным нулю магнитным моментом,  $^{17}\text{O}$ , имеет очень малое естественное содержание (0,037%). Вследствие этого до недавнего времени исследования спектров ЯМР  $^{17}\text{O}$  проводили только для растворов и преимущественно на обогащенных образцах, а работы по ЯМР  $^{17}\text{O}$  в кристаллических образцах отсутствовали. Повышение чувствительности метода позволило перейти к рутинным измерениям спектров ЯМР  $^{17}\text{O}$  в растворах и начать исследование ЯМР  $^{17}\text{O}$  для твердых оксидов.

В [60] впервые удалось получить спектры ЯМР  $^{17}\text{O}$  для  $\text{MgO}$  и твердых растворов  $\text{Ni}_x\text{Mg}_{1-x}\text{O}$  с естественным содержанием изотопа  $^{17}\text{O}$ . Был измерен химический сдвиг для кислорода в  $\text{MgO}$  и показано, что параметры ЯМР (ширина линии, время спин-решеточной релаксации) могут быть использованы для анализа распределения парамагнитных ионов  $\text{Ni}^{2+}$  в решетке  $\text{MgO}$ . При анализе обогащенных (обогащение по  $^{17}\text{O}$  до 20%) образцов  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  [61] удалось, применяя вращение под магическим углом, разрешить в спектрах ЯМР линии от структурно неэквивалентных атомов O. Так, в спектре  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  наблюдали три линии от неэквивалентных атомов O, в то время как спектр  $^{29}\text{Si}$  состоял лишь из одной линии. Наличие у ядра  $^{17}\text{O}$  квадрупольного момента позволяет получать дополнительную информацию о симметрии окружения кислорода в решетке путем изучения квадрупольных эффектов в спектрах ЯМР.

Таким образом, первые работы по спектроскопии ЯМР  $^{17}\text{O}$  твердых оксидов демонстрируют большие возможности метода для структурных исследований на основе измерения как химических сдвигов, так и параметров квадрупольного взаимодействия.

## 6. Исследование поверхностных ОН-групп методом ЯМР $^1\text{H}$

Структура гидроксильного покрова поверхности катализаторов играет важную роль в гетерогенных каталитических процессах и, вследствие этого, интенсивно исследовалась многими методами, главным образом, методом ИК-спектроскопии [62]. Большое число работ выполнено и методом ЯМР в его традиционных вариантах [2]. Применение методов сужения линий ЯМР позволяет наблюдать отдельные линии от гидроксильных протонов разной химической природы, что открывает возможность найти связь между протонодонорными свойствами гидроксильных групп и характером их химической связи с поверхностью.

Действительно, уже первые работы по применению многоимпульсных последовательностей для исследования ОН-групп силикагеля и алюмосиликатов [63, 64] показали, что такая техника позволяет уменьшить ширину и измерить компоненты тензора химического сдвига для ОН-групп. Для алюмосиликатов сигнал свободной индукции состоял из двух компонент — одна спадала более быстро, другая медленнее; первая группа относилась к ОН-группам, связанным с алюминием, вторая — к группам  $\text{Si}-\text{OH}$ . Это позволило количественно определить содержание ОН-групп разных типов.

В [65] в спектрах протонного резонанса дегидратированного в вакууме аэросила А-300 при вращении под магическим углом наблюдались две линии с  $\sigma=2,0$  и  $2,9$  м. д., отвечающие группам  $\text{Si}-\text{OH}$  и  $\text{Si}(\text{OH})_2$  соответственно. Это позволило определить содержание групп каждого типа в отдельности. После выдерживания образца во влажном воздухе в спектре появились новые линии двух типов, принадлежащие, как полагают авторы [65], воде в гексагональных порах (сигнал с  $\sigma=1,1$  м. д.) и воде, связанной водородными связями (сигналы с  $\sigma$  в пределах  $4,2-4,4$  м. д.).

Для гигроскопических адсорбентов и катализаторов измерения спектров ОН-групп обычно проводят в запаянных ампулах, поскольку адсорбированная на поверхности катализаторов влага воздуха может сильно исказить результаты. Первые эксперименты по исследованию спектров ЯМР ОН-групп при вращении образцов под магическим углом в запаянных ампулах проведены в работе [66]. Для силикагеля удалось получить линию шириной  $170$  Гц, для других образцов ширина больше ( $\sim 900$  Гц для цеолитов).

В спектрах ЯМР ОН-групп цеолитов HZSM-5 с разным отношением  $\text{Si}/\text{Al}$  [68] в отсутствие вращения образца ширина линии составляет  $\sim 4$  кГц. При вращении образца ширина линии уменьшается в 6 раз; это позволяет разрешить в спектре две линии с  $\sigma=1,4$  м. д. и  $4,3$  м. д. Поскольку интенсивность сигнала с  $\sigma=4,3$  м. д. увеличивалась с ростом содержания алюминия в цеолите, эту линию приписали ОН-группам, химически связанным с алюминием. Линия с  $\sigma=1,4$  м. д. принадлежит группам  $\text{Si}-\text{OH}$ ; это заключение подтверждается тем, что в спектре силикагеля ОН-группы характеризуются почти таким же  $\sigma$  ( $1,7$  м. д.) [68]. Следует отметить, что для аморфных алюмосиликатов, в том числе и для образцов с таким же содержанием алюминия, как и в цеолитах HZSM-5, не наблюдалось линии с  $\sigma=4,3$  м. д., которая соответствует гидроксильным группам, связанным с алюминием. Это указывает на значительно большую концентрацию таких ОН-групп в цеолитах по сравнению с аморфными алюмосиликатами того же состава. Фосфатные катализаторы имеют несколько гидроксильных групп разных типов:  $\text{P}-\text{OH}$  и  $\text{Э}-\text{OH}$ , где  $\text{Э}$  — второй элемент в фосфатах. Линии с  $\sigma$  в пределах  $3,1-4,4$  м. д. относятся к группам  $\text{P}-\text{OH}$ ; в спектрах некоторых образцов наблюдаются линии групп  $\text{P}-\text{OH}$ , связанных водородной связью, которая сдвигает сигнал ОН-групп в слабое поле (линии с  $\sigma=5,7$  м. д. и  $8$  м. д. для  $\text{ВРО}_4$  и  $5,8$  м. д. для фосфата олова). Заметим, что для фосфата кальция найдено наибольшее экранирование протонов ( $\sigma=-0,3$  м. д.); возможно, это отражает высокую основность групп  $\text{Ca}-\text{OH}$ .



# Сопоставление химических сдвигов ОН-групп и зарядов на протонах

| ОН-группа        | $\sigma$ , м.д. | $q$ , е [68] | ОН-группа | $\sigma$ , м. д. | $q$ , е [68] |
|------------------|-----------------|--------------|-----------|------------------|--------------|
| Ион $H^+$ в газе | 31 [67]         | 0,0          | Si—ОН     | 1,7              | 0,72         |
| P—ОН             | 3,1             | 0,7          | Al—ОН     | 1,2              | 0,76         |
| Al—O(H)—Si       | 4,3             | 0,71         | B—ОН      | 1,1              | 0,76         |

Обозначения:  $\sigma$ —химический сдвиг относительно ТМС,  $q$ —относительная плотность заряда на протоне.

Как известно, величина химического сдвига в спектрах ЯМР  $^1H$  является суммой трех составляющих, которые возникают вследствие эффектов экранирования протонов электронной оболочкой (так называемая электронная составляющая), магнитной анизотропии химических связей и поляризации электронных оболочек зарядами соседних ионов. В работе [68] значения  $\sigma$  для ОН-групп разной природы сопоставлены с величинами зарядов на протонах поверхностных ОН-групп, рассчитанными методом МЧПДП/3, который обычно хорошо передает распределение заряда; результаты сопоставления приведены в таблице. Из таблицы видна тенденция к сдвигу сигнала в сильное поле при увеличении отрицательного заряда на протоне. Это может свидетельствовать о том, что изменение химического сдвига определяется в значительной мере изменением электронной составляющей.

В [69] исследованы спектры ЯМР  $^1H$  цеолитов ZSM-5 после термовакуумной обработки при 200 и 350° С. Обнаружено, что эти образцы содержат гидроксильные группы двух типов; сигнал в слабом поле отнесен к протонам группы Si—O(H)—Al, а сигнал в сильном поле — к протонам группы Si—ОН.

Состояние протонов в полостях цеолитов изучено в [70]. Сигнал протонного резонанса после  $\pi/2$ -импульса в гидратированных цеолитах NaA, NaX и NaY при комнатной температуре состоит из быстро ( $\leq 100$  мкс) и медленно ( $> 1$  мс) затухающих компонент. Первая компонента относится к протонам в  $\beta$ -полостях (кубооктаэдры); оставалось неясным, принадлежат ли протоны в этих полостях молекулам воды или к ОН-группам. Для выяснения этого вопроса были изучены содалиты, которые имеют только  $\beta$ -полости. Для них сигнал содержал лишь быстро затухающую компоненту, что позволило более детально провести исследование состояния протонов в  $\beta$ -полостях. Было найдено, что концентрация ОН-групп составляет всего 0,5 на 1 кубооктаэдр, и они появляются на начальной стадии гидратации цеолита после его активации при 400° С. Число ОН-групп не увеличивается с ростом степени заполнения полостей цеолита молекулами воды и не зависит от температуры в диапазоне —150÷150° С. Все остальные протоны принадлежат молекулам воды в кубооктаэдрах (~4 молекулы на кубооктаэдр). Исследование температурной зависимости спектров позволило проследить за подвижностью молекул воды [70]. В сравнительно небольшом температурном интервале —150÷0° С молекулы испытывают быстрое анизотропное вращение, при температуре выше 0° С вращение становится изотропным, а выше 80—130° С имеет место трансляционное движение молекул воды между разными кубооктаэдрами.

## IV. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Для получения спектров ЯМР высокого разрешения адсорбированных молекул можно использовать те же приемы сужения линий, что и при изучении катализаторов. Однако использование этого метода часто затруднено из-за сравнительно малой концентрации адсорбированных молекул. По этой причине для получения ЯМР-характеристик хемосорбированных частиц в ряде случаев применяют методику, основанную на регистрации спектров в условиях быстрого обмена молекул между центрами хемосорбции и физической адсорбции. Аналогичная методика бы-

строого обмена широко используется для изучения комплексов реагентов с металлокомплексными катализаторами [1]. Она позволяет определять параметры малоинтенсивных спектров ЯМР хемосорбированных частиц, исходя из концентрационных зависимостей параметров суммарного усредненного спектра ЯМР хемосорбированных и физически адсорбированных частиц. Интенсивность этого суммарного спектра может быть значительно повышена вследствие большой концентрации физически адсорбированных частиц.

Быстрый (в шкале времени ЯМР) обмен между хемосорбированным и физически адсорбированным состояниями молекул встречается довольно часто. Рассмотрим сначала особенности анализа спектров ЯМР в этих условиях, а затем перейдем к анализу результатов изучения методом ЯМР конкретных адсорбционных и каталитических процессов.

### 1. Спектры ЯМР при наличии обмена молекулами в адсорбированном слое

Основы анализа спектров ЯМР при наличии обмена в адсорбированном слое развиты в [71—76]. Пусть на поверхности катализатора молекулы находятся или в хемосорбированном состоянии, которое характеризуется химическим сдвигом  $\sigma_A$  и временем жизни  $\tau_A$ , или в состоянии слабой физической адсорбции с химическим сдвигом  $\sigma_0$  и временем жизни  $\tau_0$ . Предположим также, что между этими двумя состояниями существует обмен в результате теплового движения. При больших временах жизни, т. е. при  $\nu_0(\sigma_A - \sigma_0) \gg \tau_A^{-1}$  и  $\nu_0(\sigma_A - \sigma_0) \gg \tau_0^{-1}$ , где  $\nu_0$  — резонансная частота ядра, спектр ЯМР представляет собой суперпозицию сигналов от двух состояний. При малых временах жизни, если выполняется условие  $\nu_0(\sigma_A - \sigma_0) \ll \tau_A^{-1}$  и  $\nu_0(\sigma_A - \sigma_0) \ll \tau_0^{-1}$ , будет наблюдаться усредненный спектр, в котором величина химического сдвига будет средней для молекул в обоих состояниях.

В случае, если на поверхности имеется только один тип центров хемосорбции и если число центров адсорбции  $N_A$  значительно меньше общего числа молекул на поверхности  $N$ , выражение для величины химического сдвига  $\sigma$  имеет вид

$$\sigma = \sigma_A \frac{KN_A}{1 + KN} \quad (6)$$

где  $K$  — константа комплексообразования. Из измерений зависимости  $\sigma$  от  $N$  можно определить  $K$  и произведение  $\sigma_A N_A$ .

Химический сдвиг для молекулы в адсорбируемом слое часто измеряют относительно положения линии той же молекулы в газе. В этой ситуации существенное влияние на интерпретацию результатов измерений оказывает выбор значения химического сдвига  $\sigma_0$  в «свободном» состоянии. Известно [77, 78], что для одних и тех же молекул в жидкостях и газах химические сдвиги заметно отличаются вследствие межмолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий и самоассоциации. В общем случае наибольшие (5 м. д.) различия наблюдаются для ядер, которые находятся на периферии молекулы. Значения сдвигов для газовой фазы в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  в подавляющем большинстве случаев смещены в сильное поле по сравнению с жидкостями. При изучении хемосорбции молекул в качестве  $\sigma_0$  часто используют значение химического сдвига для тех же молекул на инертных (т. е. практически не имеющих центров хемосорбции) носителях, например, на силикагеле. При таком выборе значения  $\sigma_0$  одновременно удастся в значительной степени компенсировать влияние магнитной восприимчивости катализатора на величину химического сдвига сигнала адсорбированных молекул относительно молекул в газе. Как показывает опыт, различия в химических сдвигах за счет неодинаковых магнитных восприимчивостей силикагеля и катализатора (если он диамагнитен) обычно невелики ( $\approx 0,5$  м. д.).

## 2. Исследование адсорбции углеводов и СО методом ЯМР $^{13}\text{C}$

Использование резонанса ядра  $^{13}\text{C}$  (спин  $1/2$ , естественное содержание 1,1%) имеет ряд преимуществ по сравнению с протонным резонансом. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  имеют значительно (в 20—30 раз) больший диапазон значений химических сдвигов, т. е. обладают существенно более высокой чувствительностью к изменению электронного состояния молекулы. Это часто позволяет наблюдать в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  изменение химических сдвигов и в тех случаях, когда смещения линий в спектре протонного резонанса обнаружить не удастся. С другой стороны, величина магнитного момента ядра  $^{13}\text{C}$  в  $\sim 4$  раза меньше, чем протона. В результате уменьшается вклад дипольных взаимодействий в ширину линии. При этом дипольное взаимодействие между ядрами  $^{13}\text{C}$  невелико вследствие их малого естественного содержания, а дипольное взаимодействие этих ядер с протонами можно сильно уменьшить посредством широкополосного подавления спин-спинового взаимодействия. Поэтому спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  адсорбированных молекул имеют значительно лучшее разрешение, чем спектры ЯМР  $^1\text{H}$ . Эти обстоятельства обусловили широкое использование спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  для исследования адсорбции, несмотря на то, что вследствие малого естественного содержания интенсивность сигнала от ядер  $^{13}\text{C}$  примерно в  $1,8 \cdot 10^{-4}$  меньше, чем от протонов, а значительно большие, чем у протонов, времена релаксации требуют большого времени накопления и регистрации спектров.

В данном разделе излагаются результаты изучения адсорбции молекул углеводов и СО методами ЯМР без применения вращения под магическим углом. Таким способом удастся изучать сравнительно непрочные формы адсорбции, когда адсорбированные молекулы сохраняют еще способность к движению (перемещению по поверхности или вращению) и поэтому имеют сравнительно узкие линии ЯМР.

Впервые спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  адсорбированных молекул наблюдали авторы работ [79, 80]. В работах [79—84] исследованы спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  адсорбированных бутиленов и ряда других углеводов. Авторы работы [80] наблюдали изменение химических сдвигов и времен релаксации при адсорбции изомеров бутилена на цеолитах. Направление сдвигов и их величина свидетельствовали об участии электронов двойной связи во взаимодействии бутиленов с поверхностными активными центрами цеолитов.

В [82] получены спектры толуола, адсорбированного на цеолитах. Данные о химических сдвигах толуола и бутиленов при адсорбции на цеолитах были сопоставлены с результатами расчетов методом ППДП. При расчетах предполагалось, что углеводороды взаимодействуют с ионами натрия или с ОН-группами цеолитов. Однако согласия с экспериментом получено не было, возможно, из-за недостаточной точности квантовохимических расчетов. Авторы работы [83] изучали взаимодействие бутиленов с цеолитами  $\text{AgNaX}$  и  $\text{AgNaY}$  и нашли, что химические сдвиги такие же, как и для олефинов в водных растворах солей серебра. На этом основании авторы [83] заключили, что молекулы бутилена адсорбируются на катионах серебра с образованием  $\pi$ -комплексов. В [84] впервые по спектрам ЯМР  $^{13}\text{C}$  следили за протеканием реакции изомеризации бутилена-1 в бутилен-2. Почти одновременно с этими работами автор работы [86] наблюдал спектры диоксида углерода, этилена, дихлорэтана, этанола, ацетона, бутиленов, диметилового эфира, гексана, адсорбированных на силикагеле. Во всех случаях спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  были разрешены гораздо лучше, чем спектры ЯМР  $^1\text{H}$ . Для некоторых молекул наблюдались изменения химических сдвигов (до нескольких м. д.) относительно газовой фазы.

В [87] методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  изучена адсорбция метана, оксида углерода, ацетилена, этилена, пропилена, метилацетилена, карбонилсульфида, пропана, циклопропана и изобутана на цеолитах  $\text{NaA}$ ,  $\text{NaX}$ ,  $\text{NaY}$ ,  $\text{AgY}$  и силикагеле. Было исследовано влияние примесей же-

леза в катализаторах на ширину линии адсорбированных молекул. При содержании железа  $\sim 10^{-4}$  ат. % удалось получить очень узкие линии (шириной  $\sim 10$  Гц), что позволяет с высокой точностью определить изменения химических сдвигов ( $\pm 0,05$  м. д.) и констант спин-спинового взаимодействия ( $\pm 0,2$  Гц). Величина  $\sigma$  не зависела от степени покрытия. Сдвиги линий при адсорбции на цеолитах были объяснены взаимодействием с поверхностными центрами — катионами щелочных металлов и ОН-группами. Одной из основных причин изменения значений  $\sigma$  для молекул в адсорбированном состоянии авторы [87] считают влияние электрического поля поверхности. Уменьшение констант спин-спинового взаимодействия указывает на удлинение связей С—Н в этилене и пропилене при их адсорбции на цеолитах. Измерение температурных зависимостей ширины линии и времени спин-решеточной релаксации позволило авторам сделать вывод о том, что подвижность молекул в адсорбированном состоянии на цеолитах НУ ниже, чем на цеолитах NaY.

Изучены спектры ряда линейных и циклических олефинов, адсорбированных на оксиде цинка [88]. Для олефинов, в молекулах которых двойная связь легко доступна для взаимодействия с атомами поверхности, величина  $\sigma$  указывала на образование слабых  $\pi$ -комплексов. В замещенных олефинах возникают стерические препятствия для образования такой связи. В работе [88], как и в большинстве первых исследований, не была изучена зависимость химических сдвигов от покрытия, поэтому выводы авторов об относительной прочности связи различных олефинов с поверхностными активными центрами оксида цинка (предполагается, что ими являются расположенные на поверхности ионы  $Zn^{2+}$ ) нуждаются в дополнительной проверке.

Исследована адсорбция бутиленов на оксидах кремния и алюминия [89]; обнаружена корреляция между величинами  $\sigma$  и количеством ОН-групп на поверхности катализаторов. С другой стороны, спектральные исследования адсорбции бутиленов на силикагеле, модифицированном щелочью, показали, что олефины взаимодействуют не только с ОН-группами и ионами натрия, но и с другими центрами поверхности силикагеля, возможно, с анионами кислорода [90].

В работе [91] адсорбция муравьиной кислоты на диоксиде титана изучена методами ЯМР  $^{13}C$  и  $^1H$ . Авторы наблюдали значительные сдвиги линий ЯМР  $^1H$  в сильное поле и линий  $^{13}C$  в слабое поле, обусловленное взаимодействием с поверхностными парамагнитными ионами  $Ti^{3+}$ . Из зависимости величин  $\sigma$  от степени заполнения поверхности и из данных ЭПР о числе центров адсорбции были определены значения  $\sigma_d$  и спиновые плотности на протонах и ядрах углерода поверхностного комплекса. Квантовохимические расчеты переноса спиновой плотности с иона  $Ti^{3+}$  на  $\pi$ -орбитали адсорбированной молекулы показывают [91], что экспериментальные значения спиновых плотностей наилучшим образом объясняет модель адсорбции, в которой строение молекулы муравьиной кислоты искажено по сравнению с состоянием в газовой фазе — она терчет плоскую структуру.

Возможность наблюдать по спектрам ЯМР  $^{13}C$  за изменением концентрации каждого из продуктов реакции позволяет использовать этот метод для исследования кинетики превращения углеводородов на поверхности катализаторов и изучения промежуточных продуктов каталитических реакций. Авторам работы [92] удалось проследить за кинетикой реакции изомеризации бутилена-1 на оловосурьмяных катализаторах по изменению во времени интенсивности линий в спектрах ЯМР  $^{13}C$  от всех продуктов реакции. На основании кинетических данных авторы предложили модель поверхностного комплекса циклического типа, геометрия которого обеспечивает превращение бутилена-1 в бутилена-2 и *цис-транс*-изомеризацию бутилена-2.

Методом ЯМР  $^{13}C$  изучен [93] механизм конверсии метанола и этанола в углеводороды на цеолите ZSM-5. Анализ спектров ЯМР  $^{13}C$  дал возможность выяснить последовательность превращений спиртов в углеводороды. Были идентифицированы все промежуточные продукты (про-

стые эфиры, oleфины, ароматические углеводороды, циклические и насыщенные углеводороды) и предложена схема протекания реакции.

В связи с возрастающим интересом к исследованию реакции синтеза Фишера — Тропша появляется все больше работ по исследованию механизма этой реакции методом ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Такие работы посвящены изучению форм адсорбции CO и выяснению природы промежуточных продуктов реакции взаимодействия CO и  $\text{H}_2$ .

При использовании обогащенного по изотопу  $^{13}\text{C}$  оксида углерода ( $\sim 90\%$ ) удалось установить природу частиц, которые образуются при адсорбции CO или смеси  $\text{CO} + \text{H}_2$  на катализаторе  $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3$  [94].

Величина сдвига, наблюдаемая для CO, адсорбированного на  $\text{La}_2\text{O}_3$  (180—250 м. д.), характерна для углеродных атомов в карбонилах металлов или в альдегидных группах; это указывает на образование карбонилородных структур. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  оксида углерода, адсорбированного на  $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3$  при  $20^\circ\text{C}$  и  $150^\circ\text{C}$ , также типичны для карбонильных структур [94]. Нагревание этих образцов до  $200^\circ\text{C}$  приводит к образованию насыщенных углеводородов в результате взаимодействия карбонильных частиц с OH-группами поверхности. В аналогичном эксперименте с  $\text{Rh}/\text{SiO}_2$  образуется преимущественно этилен, причем степень превращения карбонилородов в углеводород значительно меньше, чем на  $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3$ .

Для смесей  $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 3$  на катализаторе  $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3$  взаимодействие CO с  $\text{H}_2$  начинается с образования карбонильных частиц с  $\sigma = 180\text{—}150$  м. д. Вплоть до  $80^\circ\text{C}$  никаких других частиц не было обнаружено. Нагревание при  $200^\circ\text{C}$  ведет к образованию спиртов. При  $240^\circ\text{C}$  спирты дегидратируются с образованием углеводородов (линии при 10—30 м. д.), которые в свою очередь превращаются в метан при  $260^\circ\text{C}$  [94]. При меньших парциальных давлениях водорода ( $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ ) и температуре  $230^\circ\text{C}$  образуются большие количества кислородсодержащих соединений с карбонильными группами (линии с  $\sigma \approx 180\text{—}220$  м. д.) и соединений типа формиатов (линии с  $\sigma \approx 150\text{—}180$  м. д.). При повышении температуры в продуктах реакции преобладают насыщенные углеводороды. Приведенные примеры демонстрируют возможности изучения промежуточных продуктов гетерогенных каталитических реакций между CO и  $\text{H}_2$  методом ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

При изучении спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  для CO и  $\text{CO}_2$ , адсорбированных на цеолитах [95], были обнаружены необычно большие сдвиги сигналов (на  $\sim 30\text{—}80$  м. д.) в слабое поле по отношению к газообразному CO. Сдвиги наблюдали после таких обработок цеолитов, которые приводят к их деалюминированию (нагрев при высокой температуре в толстом слое образца); на этом основании был сделан вывод, что молекулы CO взаимодействуют с центрами Льюиса, т. е. с атомами алюминия, вышедшими из решетки цеолита. Отметим, что для  $\text{CO}_2$  таких эффектов не наблюдалось. Модельный расчет взаимодействия CO с изолированным ионом  $\text{Al}^{3+}$  методом *ab initio* показал [96], что на поверхности потенциальной энергии имеются два минимума, которые соответствуют присоединению к иону  $\text{Al}^{3+}$  молекулы CO со стороны атома C или со стороны атома O с примерно одинаковыми энергиями стабилизации. Сравнение результатов расчета тензоров химического сдвига с экспериментальными данными привело к заключению, что в декатионированных цеолитах присоединение CO к  $\text{Al}^{3+}$  происходит предпочтительно со стороны атома O.

В [97, 98] исследовано состояние CO, адсорбированного на  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , и обнаружено наличие двух типов частиц, которые дают перекрывающиеся, но отличающиеся по времени спин-решеточной релаксации спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Метод ЯМР в данном случае позволяет дополнить результаты, полученные методом ИК-спектроскопии (который не позволяет наблюдать две формы адсорбции CO).

Для исследования прочно адсорбированных молекул в последнее время все более широко начинают применяться методы спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  высокого разрешения для твердых образцов — подавление ди-

полного взаимодействия с протонами, кросс-поляризация и вращение образцов под магическим углом.

Метод ЯМР  $^{13}\text{C}$  с использованием кросс-поляризации и подавления дипольного и скалярного взаимодействий с протонами был применен [99] для изучения взаимодействий метанола, толуола и этилбензола с модифицированными цеолитами типа X — катализаторами синтеза стирола. Результаты, полученные в этой работе [99], показывают, что введение катионов щелочных металлов ( $\text{NaX}$  и  $\text{CsX}$ ) вызывает изменение геометрии полостей цеолитов и состава промежуточных продуктов реакции. Изменение размеров «окон» в цеолитах при варьировании природы щелочного металла влияет на подвижность адсорбированных молекул (что проявляется в изменении ширины линии ЯМР) и на геометрию переходного состояния (что проявляется в образовании разных промежуточных продуктов реакции, регистрируемых по характерным сдвигам в спектрах ЯМР). Так, на цеолите  $\text{NaX}$  идет преимущественно дегидратация метанола, тогда как на  $\text{CsX}$  — в основном дегидрирование. На  $\text{NaX}$  формальдегид превращается в диметиловый эфир, а на  $\text{CsX}$  — в метанол.

Хемосорбция метанола на оксиде магния была изучена методом кросс-поляризации [100]. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  адсорбированного метанола имели аксиальную симметрию. Сопоставление их со спектрами метоксидов калия, кальция и магния позволило отнести линии, полученные при адсорбции  $6 \text{ мкмоль/м}^2$  метанола, к поверхностным метоксидам магния, прочно связанным с поверхностью катализатора. При больших покрытиях на поверхности образуются подвижные молекулы метанола, связанные водородными связями с ОН-группами.

В [101] метод ЯМР  $^{13}\text{C}$  использован для изучения конверсии метанола на цеолите  $\text{NaGeX-300}$ , имеющем структуру, близкую к структуре фожазита. Обнаружено образование диметилового эфира и частичное метоксилирование поверхности при  $300^\circ\text{C}$ . В присутствии воды поверхностные метоксигруппы легко превращаются в метанол при  $25^\circ\text{C}$ .

Важная информация может быть получена также из анализа формы линии в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ . В [102] было найдено, что при адсорбции бензола на цеолите  $\text{NaY}$  ширина линии достигает максимума при адсорбции четырех молекул бензола на одну большую полость. По мнению авторов [102], это указывает на взаимодействие бензола с четырьмя ионами натрия в большой полости.

Анализ формы линии спектров  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{COS}$ , адсорбированных на цеолитах, был использован для идентификации вероятных центров адсорбции этих молекул в морденитах [103]. Такая идентификация может быть сделана на основании изучения (по форме линии ЯМР) особенностей движения молекул, находящихся в цеолитах. Молекулы малоподвижны, если их размеры и размеры мест адсорбции совпадают, и весьма подвижны, если размеры полостей, в которых происходит адсорбция, значительно превышают размеры молекул. Например, данные, полученные в [103] для  $\text{CO}_2$ , адсорбированного на  $\text{Na}$ -мордените, указывают на наличие в цеолите трех типов молекул — неподвижных, вращающихся анизотропно и вращающихся изотропно. Эти результаты могут быть объяснены адсорбцией молекул  $\text{CO}_2$  в трех разных местах: внутри каналов из больших колец, внутри каналов из малых колец и на внешней поверхности соответственно. Для  $\text{K}$ ,  $\text{Cs}$  и  $\text{NH}_4$ -форм морденитов адсорбция газов в малых каналах не наблюдается. По-видимому, эти катионы сами занимают места в малых каналах, препятствуя адсорбции в них других молекул.

### **3. Применение метода вращения под магическим углом для исследования адсорбированных молекул**

Основная проблема, которая возникает при применении метода вращения под магическим углом для исследования адсорбированных молекул, связана с необходимостью вращать запаянные стеклянные ампулы.

Большие центробежные силы, которые возникают при вращении с частотой 2—4 кГц, часто приводят к разрушению ампул. В [104, 105] приведена конструкция ампулы и ротора для проведения измерений с запаянными ампулами при частоте вращения 2—2,5 кГц.

Эффективность использования вращения образца под магическим углом иллюстрирует рис. 6, где показаны спектры ЯМР  $^1\text{H}$  пропилена, адсорбированного на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [104]. В опытах без вращения образца ширина линии равна  $\sim 500$  Гц, что не позволяет разрешить линии от протонов групп  $\text{CH}$  и  $\text{CH}_2$ . При вращении под магическим углом ширина линии уменьшается примерно в  $\sim 20$  раз, причем разрешаются все линии пропилена и повышается точность измерения значений  $\sigma$  (до  $\pm 0,02$  м. д.). Для этой системы наблюдается смещение всех резонансных линий как

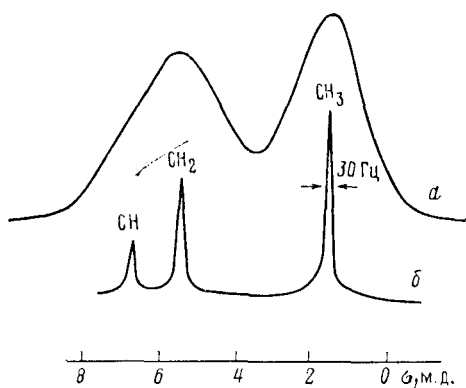


Рис. 6

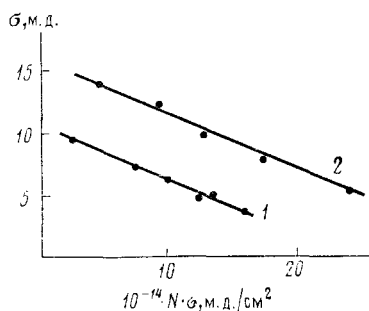


Рис. 7

Рис. 6. Влияние вращения образца под магическим углом на спектры ЯМР  $^1\text{H}$  пропилена, адсорбированного на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; спектры получены: *а* — без вращения, *б* — при вращении с частотой 2 кГц [104]

Рис. 7. Зависимость химического сдвига пропилена, адсорбированного на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , от  $N \cdot \sigma$  для различных температур обработки: 1 —  $400^\circ\text{C}$ , 2 —  $600^\circ\text{C}$  [105]

спектра ЯМР  $^1\text{H}$ , так и спектра ЯМР  $^{13}\text{C}$ , в слабое поле по сравнению со спектром газообразного пропилена; наибольший сдвиг наблюдался для группы  $\text{CH}$ .

Характер зависимости химического сдвига от степени покрытия поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  пропиленом для спектров ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  типичен для быстрого обмена между физически и химически адсорбированными молекулами олефина. Эти зависимости хорошо описываются формулой (6), которая соответствует хемосорбции пропилена на активном центре с образованием комплекса состава 1 : 1. На рис. 7 приведена зависимость химического сдвига от количества адсорбированного пропилена [105]. Из зависимости  $\sigma$  от покрытия была найдена константа комплексообразования, величина которой, как и ожидалось, была одинаковой для всех шести линий в спектрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Кроме того, были рассчитаны значения произведения химического сдвига сигнала молекул в адсорбированном состоянии на число центров хемосорбции. Было найдено, что константа комплексообразования не зависит от температуры предварительной вакуумной обработки, в то время как произведение  $\sigma_i N_A$  для всех линий возрастает с ростом температуры обработки (см. рис. 7). Это указывает на то, что центрами хемосорбции пропилена являются, скорее всего, координационно ненасыщенные ионы алюминия, число которых растет с повышением температуры обработки. Наблюдалось также заметное уменьшение величин констант спин-спинового взаимодействия  $J$  ( $^{13}\text{C}$ — $^1\text{H}$ ) для всех групп хемосорбированного пропилена по сравнению с газообразным пропиленом. Известно, что для углеводородов уменьшение значения константы  $J$  ( $^{13}\text{C}$ — $^1\text{H}$ ) отражает ослабление связи  $\text{C—H}$  [106]. На основании сравнения экспериментальных значений  $\sigma$  и  $J$  ( $^{13}\text{C}$ — $^1\text{H}$ ) с результатами расчетов методом МЧПДП/3 для различных способов

адсорбции предложена наиболее вероятная модель хемосорбции пропилена на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [105]. Согласно этой модели, молекулы пропилена связаны с поверхностью двумя типами взаимодействий — между  $\pi$ -электронами двойной связи пропилена и поверхностным атомом Al и между протонами метильной группы и поверхностными атомами O.

Еще один пример эффективного применения вращения под магическим углом для сужения линий от адсорбированных молекул имеется в [107], где получены спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  для метана, адсорбированного на цеолите HZSM-5. При вращении линии значительно сужаются, что позволяет измерять изменение не только химического сдвига, но и константы спин-спинового взаимодействия [107]. Сигнал от адсорбированного метана сдвинут относительно метана в газовой фазе в слабое поле. Найдено, что константа спин-спинового взаимодействия при адсорбции уменьшается на  $\sim 10$  Гц. Это указывает на образование связи между метаном и поверхностными центрами, что приводит, возможно, к удлинению связей C—H в адсорбированной молекуле.

В [108—110] методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  при подавлении спин-спинового взаимодействия с протонами изучена адсорбция обогащенного изотопом  $^{13}\text{C}$  этилена на цеолите HZSM-5 при комнатной температуре. Первоначально наблюдается характерный сигнал от этилена ( $\sigma = 122$  м. д.). С течением времени интенсивность этого сигнала уменьшается и, наконец, он полностью исчезает, что указывает на превращение этилена в продукты, не обнаруживаемые методом ЯМР. В спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$ , полученных при вращении образцов под магическим углом, сразу после исчезновения сигнала от этилена обнаруживаются две линии при 28,8 и 13,5 м. д., отнесенные к алифатическим  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -группам соответственно [111]. Оба сигнала уширены вследствие диполь-дипольного взаимодействия между ядрами углерода, но, несмотря на это, в них наблюдается тонкая структура, обусловленная присутствием неэквивалентных атомов углерода в продуктах реакции. Расчет относительной интенсивности сигналов от  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп позволил заключить [111], что этилен превращается в линейные алифатические углеводороды с длиной цепи в 9—10 углеводородных атомов. Сильное уширение линий и невозможность наблюдать их без вращения образца под магическим углом указывает на прочную связь молекул продуктов реакции с цеолитом.

В [112] метод ЯМР  $^{13}\text{C}$  с применением вращения образцов под магическим углом и кросс-поляризации также был использован для изучения олигомеризации олефинов на цеолите HZSM-5. Было найдено, что при комнатной температуре образуются в основном линейные олигомеры, а при повышенных температурах ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ) — разветвленные олигомеры. Это следует из сопоставления значений  $\sigma$  с данными для полимеров разного строения. В отличие от этого на цеолитах HY и H-мордениите и при комнатных температурах олефины превращаются преимущественно в разветвленные олигомеры. Эти различия объясняются, по-видимому, особенностями структуры цеолитов HZSM, имеющих поры меньшего диаметра.

#### 4. Исследование адсорбции на кислотных центрах катализаторов

В связи с большой ролью поверхностных кислотных центров в каталитических реакциях, адсорбция на них различных молекул интенсивно изучается в течение долгого времени разными физико-химическими методами, главным образом, методом ИК-спектроскопии [113, 114]. Поскольку спектроскопия ЯМР  $^{13}\text{C}$  позволяет различать молекулы в свободном и в адсорбированном состоянии, она также была использована для исследования поверхностных кислотных центров [115—117].

В [115] получены спектры ЯМР ряда аминов — пиридина, анилина и некоторых их производных, адсорбированных на  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и алюмосиликате. На  $\text{SiO}_2$  наблюдалось лишь слабое изменение  $\sigma$  для ядер аминов, за исключением N,N-диэтиланилина, для которого был обнаружен необычно большой сдвиг ( $-9$  м. д.) сигнала углерода C(4); это может



быть связано с изменением геометрии молекулы при адсорбции. Адсорбция аминов на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сопровождалась значительно более сильным взаимодействием, но в спектрах не было обнаружено больших химических сдвигов, которые обычно наблюдаются при протонировании соответствующих аминов в кислых растворах. Это может быть связано с блокировкой сильных кислотных центров на поверхности оксида алюминия. Для алюмосиликата значения  $\sigma$  были меньше, чем для соответствующих протонированных аминов в растворах, и возрастали с уменьшением степени покрытия поверхности. Последнее указывает на наличие быстрого обмена между хемосорбированным (протонированным) и «свободным» (физически адсорбированным) состоянием аминов. В работе [116] с помощью методики быстрого обмена изучена адсорбция пиридина на силикагеле, обработанном соляной кислотой; найдено, что значение  $\sigma$  для хемосорбированного пиридина близко к значению для иона пиридиния в водном растворе.

В простейшем случае при наличии обмена амина между двумя состояниями можно записать [116]:

$$\sigma = f_A \sigma_A + (1 - f_A) \sigma_0 \quad (7)$$

где  $\sigma$  — наблюдаемый химический сдвиг,  $\sigma_0$  и  $\sigma_A$  — химические сдвиги для свободного амина и для амина, связанного с кислотным центром,  $f_A = N_A/N$  — доля молекул амина, связанных с кислотными центрами. Если амин может быть связан как с льюисовским, так и с бренстедовским кислотным центром, обобщение формулы (7) дает выражение

$$\sigma = f_H \sigma_H + f_L \sigma_L + (1 - f_H - f_L) \sigma_0 \quad (8)$$

где индексы «H» и «L» относятся к бренстедовским и льюисовским центрам соответственно.

Для описания зависимости  $\sigma_H$  от степени покрытия поверхности в работе [116] в качестве  $\sigma_H$  было выбрано значение, измеренное для того же амина в кислом водном растворе, в качестве  $\sigma_L$  — значение химического сдвига для комплекса амина с льюисовской кислотой  $\text{BF}_3$ , в качестве  $\sigma_0$  — химический сдвиг для амина, адсорбированного на  $\text{SiO}_2$ , который, как полагают, не имеет на поверхности кислотных центров, способных протонировать амины. Анализ (с использованием уравнения (8)) зависимости  $\sigma$  от степени покрытия для адсорбции 4-этилпиридина на алюмосиликате показал хорошее согласие между значениями для общего числа кислотных центров алюмосиликата, полученными из спектров ЯМР и по адсорбции аммиака.

Исследовано методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  взаимодействие ацетона с дегидроксилированными и частично метилированными образцами силикагеля [118]. Обнаружен значительный сдвиг линий от группы  $\text{C}=\text{O}$  на частично дегидроксилированных образцах (на  $\sim 9$  м. д. в слабое поле) в результате образования водородной связи с ОН-группами. Сдвиги для метилированных образцов были значительно меньше. Было определено количество центров, взаимодействующих с ацетоном, и получено хорошее соответствие с результатами исследования ИК-спектров.

В перечисленных выше работах использовалась стандартная техника ЯМР высокого разрешения, которая позволяет получать хорошо разрешенные спектры только при наличии быстрого движения адсорбированных молекул по поверхности. Для получения спектров с хорошим разрешением в случае прочно адсорбированных частиц необходимо проводить измерения при достаточно высокой температуре. Это создает определенные экспериментальные трудности, которые можно преодолеть, используя для сужения линий методы вращения образцов под магическим углом и кросс-поляризации. В работах [119, 120] эти методики были впервые применены для исследования адсорбции N-бутиламина и пиридина на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Хорошо разрешенные спектры ЯМР N-бутиламина показали наличие на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  по крайней мере двух типов хемосорбированных частиц, что связано с существованием на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  двух типов центров, взаимодействующих с амином. Сопостав-

ление со спектрами твердых аддуктов N-бутиламина с  $\text{HCl}$  и  $\text{BCl}_3$  позволило отнести эти центры к бренстедовским и льюисовским кислотным центрам поверхности. Возможность раздельного наблюдения линий от амина, адсорбированного на этих центрах, позволяет в принципе использовать этот метод для количественных измерений числа кислотных центров разных типов.

Та же методика была применена при исследовании спектров пиридина, адсорбированного на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . При использовании обычной методики регистрации спектров пиридин дает широкие, плохо разрешенные линии даже при повышенных температурах и относительно высоких покрытиях. Использование методики вращения образца под магическим углом в сочетании с кросс-поляризацией позволяет наблюдать для пиридина, адсорбированного на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полностью разрешенный спектр от всех трех неэквивалентных атомов углерода. Значения  $\sigma$  совпадают с соответствующими значениями для жидкого пиридина, что указывает на слабую связь адсорбированных молекул пиридина с поверхностью. При применении кросс-поляризации наблюдались линии аномальной интенсивности, что можно объяснить особенностями динамики кросс-поляризации при наличии анизотропии движения молекул пиридина в адсорбированном состоянии. Результаты экспериментов согласуются с моделью, в которой молекула пиридина взаимодействует с поверхностью через атом азота и вращается преимущественно вокруг оси  $\text{C}_2$ .

Большие возможности для исследования кислотных центров открывает изучение спектров ЯМР  $^{15}\text{N}$  для адсорбированных оснований. Однако если спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  могут быть получены при естественном содержании изотопа, то значительно меньшая интенсивность сигнала от ядер  $^{15}\text{N}$  требует использования обогащенных препаратов. Исследование спектров ЯМР  $^{15}\text{N}$  адсорбированных оснований представляет особый интерес в связи с тем, что как протонирование этих веществ, так и образование ими водородной связи с поверхностными  $\text{OH}$ -группами часто идет непосредственно через атом азота. Вследствие этого различия в химических сдвигах сигналов  $^{15}\text{N}$  для протонированных и непротонированных молекул больше, чем для ядер  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$ . Однако работ, в которых использован метод ЯМР  $^{15}\text{N}$  для характеристики кислотных центров поверхности, пока немного.

В работе [121] изучены спектры ЯМР  $^{15}\text{N}$  аммиака, триметиламина, пиридина и ацетонитрила, адсорбированных на цеолитах. В спектрах пиридина на цеолите Y обнаружены сдвиги (на  $\sim 90$  м.д.) относительно сигнала пиридина, адсорбированного на  $\text{SiO}_2$ , что указывает на образование ионов пиридиния. Было определено число  $\text{OH}$ -групп, взаимодействующих с пиридином. Необычно большую величину сдвигов, полученных для ряда образцов, авторы объяснили образованием комплексов с Льюисовскими центрами поверхности.

Показано [122], что при адсорбции пиридина на модифицированных силикагелях значения  $\sigma$  в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  практически не изменялись, в то время как в спектрах ЯМР  $^{15}\text{N}$  наблюдались сдвиги на  $\sim 20$  м.д. в результате образования водородной связи пиридина с  $\text{OH}$ -группами силикагеля. В случае силикагеля, модифицированного фосфором, наблюдалось образование ионов пиридиния, по-видимому, за счет взаимодействия с группами  $\text{P}-\text{OH}$ .

В [123] при исследовании спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  ацетонитрила, адсорбированного на цеолитах с катионами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Ag}^+$ , было найдено, что обменные катионы выступают в роли центров адсорбции, и это приводит к сдвигам сигналов в спектрах ЯМР  $^{15}\text{N}$ . В [124] исследованы спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  и  $^{15}\text{N}$  пиридина, адсорбированного на алюмосиликате, с использованием кросс-поляризации и вращения под магическим углом. Взаимодействие пиридина с поверхностными центрами алюмосиликата в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  приводит к уменьшению разности химических сдвигов для  $\alpha$ - и  $\beta$ - и для  $\alpha$ - и  $\gamma$ -углеродных атомов пиридина. Сравнение этих величин с соответствующими значениями для пиридина, образующего водородную связь (раствор пиридина в воде), и для

пиридина, имеющего координационную связь с алюминием (соединение  $C_5H_5NAl(C_2H_5)_3$ ), позволило предположить, что при малых степенях покрытия пиридин адсорбируется в основном на льюисовских центрах; кроме того, оно позволило рассчитать долю пиридина, связанного с этими центрами, и определить их абсолютную концентрацию. При высоких степенях покрытия основная часть молекул пиридина связана водородными связями с ОН-группами.

Из анализа ширины линий ЯМР  $^{15}N$  сделано заключение о наличии движения адсорбированных молекул пиридина по поверхности [124]. Эксперименты по кросс-поляризации ядер  $^{13}C$  с изменяющимся временем теплового контакта между спиновыми системами показали, что это движение анизотропно. По-видимому, оно представляет собой вращение молекулы пиридина вокруг оси второго порядка.

## 5. Исследование адсорбции водорода

Метод ЯМР удобен для исследования адсорбированного водорода вследствие высокой чувствительности к электронному состоянию адсорбированной молекулы и к ее подвижности. Большое количество исследований было проведено методом ЯМР широких линий или методом ядерной магнитной релаксации для определения времени корреляции движения молекул по поверхности катализатора; обзор этих работ содержится в [2, 3]. В последнее время в связи с появлением спектрометров, работающих с использованием высоких полей, появилась возможность использовать спектроскопию ЯМР для измерения химических сдвигов адсорбированного водорода.

В [125] при исследовании спектров водорода, адсорбированного на катализаторе  $Rh/TiO_2$ , обнаружено две формы водорода. Для первой значение  $\sigma$  близко к таковому для ТМС; эту форму относят к водороду, связанному с родием. Вторая форма водорода характеризуется очень высокой подвижностью — водород взаимодействует в течение короткого времени с поверхностными парамагнитными ионами  $Ti^{3+}$ , что приводит к сдвигу сигнала в сильное поле. Возможно, что подвижная форма образуется при диссоциации молекул водорода на родии с последующим переносом активного водорода на поверхность катализатора. После совместной адсорбции  $CO$  и  $H_2$  сигнал от подвижного водорода исчезает, а общее поглощение водорода катализатором увеличивается за счет образования новых частиц, содержащих протоны [126].

Авторам работ [127, 128] исследование спектров ЯМР  $^1H$  восстановленных меднохромовых катализаторов парциального гидрирования ненасыщенных углеводородов позволило предположить присутствие в структуре восстановленных катализаторов атомарной формы водорода, вызывающей селективное гидрирование углеводородов. Частицы водорода в этих катализаторах, обладающих структурой шпинели, находятся вблизи парамагнитных ионов и обладают малой подвижностью, что приводит к сильному уширению их линий.

Исследованию адсорбции водорода на платине посвящена работа [129]. Известно, что водород на платине может находиться в двух состояниях: прочно (необратимо) связанном и слабо (обратимо) связанном. На основании первых результатов, полученных в [130] при высоких давлениях водорода, в [129] удалось обнаружить для платины, нанесенной на силикагель, два сигнала. Сигнал в высоком поле с  $\sigma \approx -50$  м. д. принадлежит необратимо адсорбированному водороду. Столь большое значение  $\sigma$  свидетельствует о сильном взаимодействии между водородом и платиной. Предполагается, что атомы водорода этой формы расположены в междоузлиях поверхностных частиц платины. Сигнал вблизи ТМС был отнесен к водороду, обратимо адсорбированному на изолированных атомах платины.

Более детальное исследование показало [131], что для чистых монодисперсных образцов платины, нанесенной на  $SiO_2$ , в спектре наблюдается только сигнал в высоком поле, а сигнал вблизи ТМС связан с нали-

нием в образцах загрязнений. Обнаружено также, что водород в присутствии нанесенной платины влияет на спин-решеточную релаксацию Si—ОН-групп носителя. Подобный эффект полностью отсутствует в случае SiO<sub>2</sub> без платины. Было высказано предположение о том, что релаксацию ОН-групп ускоряют парамагнитные атомы водорода, «перетекающие» с платины на носитель. Однако для более надежного выяснения причин этого эффекта нужны дополнительные исследования.

Большие сдвиги сигнала водорода в сильное поле, связанные, по-видимому, с образованием гидридоподобных структур, найдены и для других металлов группы платины — Ru, Rh, Pd, Os, Ir [132]. В случае палладия наблюдался усредненный сигнал от хемосорбированного и растворенного в палладии водорода. В случае Ru и Os химический сдвиг для водорода не зависел от покрытия, а в случае Rh он даже возрастал с увеличением заполнения поверхности водородом. Эти эффекты пока еще не получили удовлетворительного объяснения.

Исследованию адсорбции водорода на Rh/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> посвящена работа [133]. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, полученный в этой работе, состоит из трех линий — линии с  $\sigma = -(10 \div 15)$  м. д. от поверхностного гидрида, пейковского дублета с расщеплением  $\sim 44$  кГц от молекул воды, которая образуется при адсорбции водорода, и узкой линии от физически адсорбированного водорода. Из анализа спектра следует, что на катализаторе Rh/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> активация водорода идет с образованием гидрида. Последующее «перетекание» активированного водорода на носитель может приводить к частичному восстановлению поверхности носителя. Молекулы воды, которые образуются в этом процессе, прочно связаны с металлическим родием. Таким образом, метод спектроскопии ЯМР позволяет наблюдать активацию водорода на металлическом родии и его дальнейшую миграцию на носитель.

В работе [134] были исследованы спектры водорода, адсорбированного на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Наблюдалась единственная линия вследствие быстрого обмена между разными формами адсорбированного водорода.

В [135] при исследовании адсорбции водорода на оксиде цинка было высказано предположение о существовании слабо связанной с поверхностью формы H<sub>3</sub><sup>+</sup>, которая возникает при взаимодействии водорода с гидроксильной группой. Это предположение было сделано на основании выделения в спектре ЯМР <sup>1</sup>H слабой линии с  $\sigma \approx 15$  м. д. из суммарного спектра ОН-групп и физически адсорбированного водорода; оно нуждается в дополнительной проверке.

За время подготовки обзора к печати в литературе появились дополнительные данные по исследованию локального окружения кремния по спектрам ЯМР <sup>29</sup>Si [136—147], изучению кислотных свойств поверхности по спектрам ЯМР <sup>31</sup>P фосфорсодержащих оснований в цеолитах HY [148]. В работах [149—151] методом протонного магнитного резонанса высокого разрешения выполнены исследования брэнстедовских кислотных центров аморфных алюмосиликатов и цеолитов. Работы [152, 153] посвящены исследованию спектров высокого разрешения ЯМР <sup>17</sup>O в твердых оксидах и цеолитах. Изучение комплексов углеводов на поверхности катализаторов проведено в работах [154, 155]. Большой интерес в последнее время уделяется изучению алюмофосфатных катализаторов со структурой цеолитов [156, 157] методом ЯМР высокого разрешения на ядрах <sup>27</sup>Al, <sup>31</sup>P. Обзор работ по исследованиям гетерогенных катализаторов и процессов на их поверхности, проведенных в нашей стране, с использованием спектроскопии ЯМР высокого разрешения в твердом теле, содержится в [158].

\* \* \*

Приведенные данные показывают, что создание нового поколения высокочувствительных многоядерных ЯМР-спектрометров, а также разработка разнообразных методик, позволяющих получать для твердых образцов спектры ЯМР высокого разрешения, качественно изменили возможность метода ЯМР в изучении гетерогенного катализа. Стало

доступным систематическое исследование этим методом строения катализаторов, форм адсорбции реактантов, а также их превращений в ходе каталитических реакций.

Хорошо известно, какую важную роль в развитии органической и неорганической химии, в том числе гомогенного органического и металлокомплексного катализа, играют сегодня исследования веществ и процессов в растворах традиционным методом ЯМР высокого разрешения. На основании данных этого обзора можно ожидать, что в недалеком будущем метод ЯМР в его современных вариантах станет играть аналогичную роль и в развитии гетерогенного катализа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Замараев К. И. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 295.
2. Derouane E. G., Fraissard J., Fripiat J. J., Stone W. E. Catal. Rev., 1972, v. 7, p. 121.
3. Pfeijer H. NMR-Basic Principles and Progress, v. 7. N. Y.: Springer, 1972.
4. Pfeijer H. Phys. Reports, 1976, v. 26 C, p. 293.
5. Waugh J. S., Huber L. M., Haeberlen U. Phys. Rev. Letters, 1968, v. 20, p. 180.
6. Mehring M. NMR-Basic Principles and Progress. N. Y.: Springer 1976.
7. Haeberlen U. Adv. Magn. Resonance, 1976, Suppl. 1, p. 1.
8. Vaughan R. H. Ann. Rep. Phys. Chem., 1978, v. 29, p. 397.
9. Andrew E. R. Progr. NMR Spectroscopy, 1971, v. 8, p. 1.
10. Mansfeld P. Ibid., 1971, v. 8, p. 41.
11. Abragam A. The Principles of Magnetic Resonance. London: Oxford Univ. Press, 1961.
12. Slichter C. P. Principles of Magnetic Resonance. N. Y.: Harper and Row, 1963.
13. Andrew E. R., Bradbury A., Eades R. G. Nature, 1958, v. 182, p. 1659.
14. Andrew E. R., Bradbury A., Eades R. G. Ibid., 1959, v. 183, p. 1802.
15. Andrew E. R., Farnell L. G., Firth M., Gledhill T. D., Roberts I. J. Magn. Resonance, 1969, v. 1, p. 27.
16. Andrew E. R. Phil. Trans. Roy. Soc., 1981, v. A, 299, p. 505.
17. Andrew E. R., Jasinski A. J. Phys., 1971, v. C 5, p. 391.
18. Rhim W. K., Elleman D. D., Vaughan R. W. J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 3740.
19. Rhim W. K., Elleman D. D., Schreiber L. B., Vaughan R. W. Ibid., 1974, v. 60, p. 4559.
20. Pines A., Gibby M. G., Waugh J. S. Ibid., 1973, v. 59, p. 569.
21. Hartmann S. R., Hahn E. L. Phys. Rev., 1962, v. 128, p. 2048.
22. Lurie F. M., Slichter C. P. Ibid., 1964, v. 133 A, p. 1108.
23. Pines A., Rubner D. J., Vega S., Mehring M. Phys. Rev. Letters, 1976, v. 36, p. 110.
24. Vega S., Shattuck T. W., Pines A. Ibid., 1976, v. 37, p. 43.
25. Hatanaka H., Terao T., Hashi T. J. Phys. Soc. Japan, 1975, v. 39, p. 835.
26. Hatanaka H., Hashi T. Ibid., 1975, v. 39, p. 1139.
27. Hatanaka H., Ozawa T., Hashi T. Ibid., 1977, v. 43, p. 2089.
28. Johns W. H., Graham T. P., Barnes R. G. Phys. Rev., 1963, v. 132, p. 1898.
29. Mastikhin V. M., Lapina O. V., Krasilnikov V. N., Ivakin A. A. React. Kinet. Catal. Letters, 1984, v. 24, № 1—2, p. 119.
30. Мастихин В. М., Некупелов В. М., Замараев К. И. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 1323.
31. Mastikhin V. M., Lapina O. V., Simonova L. G. React. Kinet. Catal. Letters, 1984, v. 24, № 1—2, p. 127.
32. Mastikhin V. M., Lapina O. V., Simonova L. G. Ibid., 1984, v. 26, № 3—4, p. 431.
33. Akit J. W. Ann. Rep. NMR, 1973, v. 5, A, № 4, p. 465.
34. Müller D., Gessner W., Grimmer A.-R. Z. Chem., 1977, B. 12, S. 453.
35. Samoson A., Kundla E., Lippmaa E. J. Magn. Resonance, 1982, v. 49, p. 350.
36. Samoson A., Lippmaa E. Chem. Phys. Letters, 1983, v. 100, p. 205.
37. Samoson A., Lippmaa E. Phys. Rev., B, 1984, v. 28, p. 6567.
38. Tycko R. Phys. Rev. Letters, 1983, v. 51, p. 775.
39. Mastikhin V. M., Krivorutchko O. P., Zolotovskiy B. P., Buyanov R. A. React. Kinet. Catal. Letters, 1981, v. 18, № 1—2, p. 117.
40. Freude D., Fröhlich T., Pfeijer H., Scheler G. Zeolites, 1983, v. 3, p. 171.
41. Bosacek V., Freude D., Fröhlich T., Pfeijer H., Schmiedel H. J. Coll. Interface Sci., 1982, v. 85, p. 502.
42. Uyterhoeven J. B., Christner L. G., Hall W. K. J. Chem. Phys., 1965, v. 69, p. 2177.
43. Loewenstein W. Amer. Mineral., 1954, v. 39, p. 92.
44. Maciel G. E., Sindorf D. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 760.
45. Sindorf D. W., Maciel G. E. Ibid., 1983, v. 105, p. 1487.
46. Lippmaa E., Mägi M., Samoson A., Engelhardt G., Grimmer A.-R. Ibid., 1980, v. 102, p. 4889.
47. Engelhardt G., Zeigan D., Lippmaa E., Mägi M. Z. anorg. allgem. Chem., 1983, B. 468, S. 80.
48. Thomas J. M., Bursill L. A., Lodge E. A., Cheetham A. K., Fyfe C. A. Chem. Commun., 1981, p. 276.
49. Klinowski J., Thomas A. M., Fyfe C. A., Hartmann J. S. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 2590.
50. Melchior T. M., Vaughan D. E., Jacobson A. J. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 4859.

51. Engelhardt G., Lohse U. E., Lippmaa E. M., Tarmak M., Mägi M. Z. *anorg. allgem. Chem.*, 1981, B. 482, S. 49.
52. Мاستухин В. М., Шубин А. А., Непинелов В. М., Замараев К. И. *Кинетика и катализ*, 1983, т. 24, с. 756.
53. Engelhardt G., Lohse U., Patzelova V., Mägi M., Lippmaa E. *Zeolites*, 1983, v. 3, p. 233.
54. Engelhardt G., Lohse U., Patzelova V., Mägi M., Lippmaa E. *Ibid.*, 1983, v. 3, p. 239.
55. Engelhardt G., Lohse U., Samoson A., Mägi M., Tarmak M., Lippmaa E. *Ibid.*, 1982, v. 2, p. 59.
56. Nagy J. B., Gajelica Z., Derouane E. G., Jacobs P. A. *Chem. Letters*, 1982, p. 2003.
57. Slichter C. P. *Surface Sci.*, 1981, v. 106, p. 382.
58. Makowka C. D., Slichter C. P., Sinjelt J. H. *Phys. Rev. Letters*, 1982, v. 49, p. 379.
59. Stokes H. T., Makowka C. D., Wang P. K., Rudaz L. S., Slichter C. P. *J. Mol. Catal.*, 1983, v. 20, p. 321.
60. Fedotov M. A., Gerasimova G. F. *React. Kinet. Catal. Letters*, 1983, v. 22, № 1—2, p. 113.
61. Shramm S., Kirkpatrick R. J., Oldfield E. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1983, v. 105, p. 2483.
62. Киселев А. В., Лыгин В. И. *Инфракрасные спектры адсорбированных молекул*. М.: Наука, 1972.
63. Vaughan R. W., Schreiber L. B., Schwarz J. A. II Symp. on Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science. San Francisco, 1976, Prep. № 24.
64. Schreiber L. B., Vaughan R. W. *J. Catal.*, 1975, v. 40, p. 226.
65. Липпмаа Э. Т., Самосон А. В., Брей В. В., Горлов Ю. И. *Докл. АН СССР*, 1981, т. 259, с. 403.
66. Freude D., Hunger M., Pfeifer H. *Chem. Phys. Letters*, 1982, v. 91, p. 307.
67. Carrington A., McLachlan A. D. *Introduction to Magnetic Resonance*. N. Y.: Harper, 1967.
68. Mudrakovsky I. L., Mastikhin V. M., Kotsarenko N. S., Karakchiev L. G., Pelmentschikov A. G., Zamaraev K. I. *React. Kinet. Catal. Letters*.
69. Sholle K. F. M. J., Veeman W. S., Post J. G., van Hooff J. H. C. *Zeolites*, 1983, v. 3, p. 215.
70. Ernst H., Pfeifer H., Zhdanov S. P. *Ibid.*, 1983, v. 3, p. 209.
71. Боровков В. Ю., Казанский В. Б. *Кинетика и катализ*, 1972, т. 13, с. 1356—1372.
72. Kazansky V. B., Borovkov V. Yu., Zhidomirov G. M. *J. Catal.*, 1975, v. 39, p. 205.
73. Боровков В. Ю., Казанский В. Б. *Кинетика и катализ*, 1974, т. 15, с. 705.
74. Боровков В. Ю., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. *Журн. структ. химии*, 1975, т. 16, с. 308.
75. Kibby C. L., Borovkov V. Yu., Kazansky V. B., Hall W. K. *J. Catal.*, 1977, v. 46, p. 275.
76. Bernstein T., Fink P., Michel D., Pfeifer H. J. *Colloid Interface Sci.*, 1981, v. 84, p. 310.
77. Tiffon B., Cans D. J. *Magn. Resonance*, 1977, v. 27, p. 147.
78. Gay I. D., Kriz J. F. *J. Phys. Chem.*, 1978, v. 82, p. 319.
79. Deininger D., Michel D. *Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig, Math. Naturw. Reihe*, 1975, B. 22, S. 55.
80. Michel D. *Surface Sci.*, 1974, v. 42, p. 453.
81. Geschke D., Hoffmann W. D., Deininger D. *Ibid.*, 1976, v. 57, p. 559.
82. Deininger D., Geschke D., Hoffmann W. D. *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, 1974, B. 255, S. 273.
83. Michel D., Meiler W., Hoppach D. *Ibid.*, 1974, B. 255, S. 3. 509.
84. Michel D., Meiler W., Pfeifer H. J. *J. Mol. Catal.*, 1975, v. 1, p. 85.
86. Gay I. D. *J. Phys. Chem.*, 1974, v. 78, p. 38.
87. Denney D., Mastikhin V., Namba S., Turkevich J. *Ibid.*, 1978, v. 82, p. 1752.
88. Ali T. I., Gay I. D. *Ibid.*, 1981, v. 85, p. 1251.
89. Kriz J. K., Gay I. D. *Ibid.*, 1976, v. 80, p. 2951.
90. Gay I. D. *Ibid.*, 1975, v. 79, p. 2145.
91. Enriquez M. A., Fraissard J. P. *J. Catal.*, 1982, v. 74, p. 89.
92. Nagy J. B., Abou A.-Kais A., Guetton M., Harmel J., Derouane E. G. *Ibid.*, 1982, v. 73, p. 1.
93. Derouane E. G., Nagy J. B., Naccache C. *Ibid.*, 1978, v. 53, p. 40.
94. Kuznetsov V. L., Remanenko A. V., Mudrakovsky I. I., Mastikhin V. M., Yermakov Yu. I. *React. Kinet. Catal. Letters*, 1984, v. 25, № 1—2, p. 147.
95. Michael A., Meiler W., Michel D., Pfeifer H. *Chem. Phys. Letters*, 1981, v. 84, p. 30.
96. Weller Th., Meiler W., Michael A., Kohler H. J., Lischka H., Holler R. *Chem. Phys.*, 1982, v. 72, p. 155.
97. Duncan T. M., Yates J. T., Vaughan R. W. *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 71, p. 3129.
98. Duncan T. M., Yates J. T., Vaughan R. W. *Ibid.*, 1980, v. 73, p. 975.
99. Sejcek M. D. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1979, v. 101, p. 2164.
100. Gay I. D. *J. Phys. Chem.*, 1980, v. 84, p. 3230.
101. Derouane E. G., Dejajee P., Nagy J. B. *J. Mol. Catal.*, 1978, v. 3, p. 453.
102. Borovkov V. Yu., Hall W. K., Kazansky V. B. *J. Catal.*, 1978, v. 51, p. 437.
103. Sejcek M. D., Schaffer J., Stejskal E. O. *Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science*. ACS Symposium Series. Washington, 1976, p. 34.
104. Mastikhin V. M., Mudrakovsky I. L. *React. Kinet. Catal. Letters*, 1982, v. 20, p. 351.
105. Mastikhin V. M., Mudrakovsky I. E., Pelmentschikov A. G., Zhidomirov G. M. *Surface Sci.*, 1984, v. 144, p. 550.

106. Emsley J. W., Feeney J. L., Sutcliffe L. H. High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. N. Y. Pergamon Press, 1966.
107. Мудраковский И. Л., Шепелев С. С., Мاستихин В. М., Ионе К. Г., Замираев К. И., Боресков Г. К. Кинетика и катализ, 1984, т. 25, с. 766.
108. Bolis V., Vedrine J. C., van den Berg J. P., Wolthuitzen J. P., Derouane E. G. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1980, v. 76, p. 1606.
109. Wolthuitzen J. P., van den Berg J. P., van Hooff J. H. C. Catalysis by Zeolites. Amsterdam: Elsevier, 1980, p. 85.
110. Vedrine J. C., Defajfe P., Naccache C., Derouane E. G. Proc. VII Int. Congress on Catalysis (Tokyo, 1981). Amsterdam: Elsevier, 1981, p. 724.
111. Derouane E. G., Gibson J. P., Nagy J. B. J. Mol. Catal., 1981, v. 10, p. 331.
112. Van den Berg J. P., Wolthuitzen J. P., Clague A. D. H., Hays G. R., Huis R., van Hooff J. H. C. J. Catal., 1983, v. 80, p. 130.
113. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. М.: Мир, 1969.
114. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973.
115. Gay I. D., Liang S. J. Catal., 1976, v. 44, p. 306.
116. Gay I. D. Ibid., 1977, v. 48, p. 430.
117. Liang S., Gay I. D. Ibid., 1980, v. 66, p. 294.
118. Bernstein T., Michel D., Pfeifer H. J. Coll. Interface Sci., 1981, v. 84, p. 310.
119. Dawson W. H., Kaiser S. W., Ellis P. D., Inners R. R. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 6780.
120. Dawson W. H., Kaiser S. W. J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 867.
121. Michel D., Germanus A., Pfeifer H. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1982, v. 78, p. 237.
122. Bernstein T., Kitaev L., Michel D., Pfeifer H. Ibid., 1982, v. 78, p. 761.
123. Junger I., Meiler W., Pfeifer H. Zeolites, 1982, v. 2, p. 310.
124. Maciel G. E., Haw I. F., Chuang I. S., Hawkins B. L., Early T. A., McKay D. R., Petrakis L. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 5529.
125. Apple T. M., Gajardo P., Dybowski C. J. Catal., 1981, v. 68, p. 103.
126. Apple T. M., Dybowski C. Ibid., 1981, v. 71, p. 316.
127. Aissi C. F., Daage M., Wroebel G., Guelton M., Bonnelle J. P. Applied Catal., 1982, v. 3, p. 187.
128. Aissi C. F., Daage M., Guelton M., Bonnelle J. P., Nagy J. B., Derouane E. G. J. Catal., 1982, v. 76, p. 231.
129. Bounardet J. L., Menroval L. C., Fraissard J. Proc. VI Congress on Catalysis. London: Chem. Soc. Publ., 1976, prepr. 22.
130. Ito T., Kadowaki T., Toya T. Japan J. Appl. Phys. Suppl. 2, 1974, Pt. 2, p. 257.
131. Tai-Cheng Sheng, Gay I. D. J. Catal., 1981, v. 71, p. 119.
132. Tai-Cheng, Gay I. D. Ibid., 1982, v. 77, p. 53.
133. Kuznetsov V. L., Romanenko A. V., Mudrakovsky I. L., Mastikhin V. M., Yermakov Yu. I. React. Kinet. Catal. Letters, 1984, v. 25, № 1—2, p. 137.
134. Cirillo A. C. Jr., Dereppe J. W., Hall W. K. J. Catal., 1980, v. 61, p. 170.
135. Watanabe M., Ito T. Japan J. Appl. Phys., 1980, v. 19, p. 1863.
136. Fyfe C. A., et al. Angew. Chem., 1983, B. 2, S. 259.
137. Klinowsky J. Progress in NMR Spectroscopy, 1984, v. 16, p. 237.
138. Hays G. R., van Erp W. A., Alma N. C. M., Couperus P. A., Huis R., Wilson A. E. Zeolites, 1984, v. 4, p. 377.
139. Schramm C. M., de Jong B. M. W. H., Parziale V. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 4396.
140. Fyfe C. A., et al. Ibid., 1984, v. 106, p. 4435.
141. Diddams P. A., Thomas J. M., Jones W., Ballantine J. A., Purnell J. H. Chem. Commun., 1984, p. 1340.
142. Thomas J. M. J. Mol. Catal., 1984, v. 27, p. 59.
143. Nagy J. B., et al. Ibid., 1983, v. 20, p. 327.
144. Grimmer A. R., Radeaglia R. Chem. Phys. Letters, 1984, v. 106, p. 262.
145. Thomas J. M., Klinowski J. K., Ramdas S., Hunter B. K., Tennakoon D. T. B. J. Chem. Phys., 1983, v. 102, p. 158.
146. Fyfe C. A., Gobby G. C., Kennedy G. J. J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 3248.
147. Fyfe C. A., Gobby G. C., Kennedy G. J. Ibid., 1985, v. 89, p. 277.
148. Rothwell W. P., et al. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 2452.
149. Hunger M., Freude D., Pfeifer H., Bremer H., Jahn M., Wendlandt K.-P. Chem. Phys. Letters, 1983, v. 100, p. 29.
150. Freude D., Hunger M., Pfeifer H. Ibid., 1984, v. 105, p. 427.
151. Sholle K. F. M., Kentgens A. P. M., Veeman W. S., Freunen P., van der Velden G. P. M. J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 5.
152. Schramm S., Oldfield E. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 2502.
153. Schramm S., Kirpatrick R. J., Oldfield E. Ibid., 1983, v. 105, p. 2483.
154. Bell V. A., Carver R. F., Dybowski C., Gold H. S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1984, v. 80, p. 831.
155. Duncan T. M., Winslow P., Bell A. T. Chem. Phys. Letters, 1983, v. 102, p. 163.
156. Belackwell C. S., Patton R. L. J. Phys. Chem., 1984, v. 88, p. 6135.
157. Müller D., Jahn E., Fahlke B., Ladwig G. Zeolites, 1985, v. 5, p. 53.
158. Zamaraev K. I., Mastikhin V. M. Colloids and Surface 1984, v. 12, p. 401.

Институт катализа СО АН СССР,  
Новосибирск