

УДК 541.128

ПРИМЕНЕНИЕ ЭПР И УФ-СПЕКТРОСКОПИИ К ИССЛЕДОВАНИЮ КООРДИНАЦИОННО НЕНАСЫЩЕННЫХ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Швец В. А.

Кратко изложены методические особенности применения методов ЭПР и УФ-спектроскопии к исследованию гетерогенных катализаторов и реакций на их поверхности. Обсуждаются концепция координационно ненасыщенных ионов и причины, затрудняющие идентификацию этих ионов на поверхности катализаторов спектроскопическими методами. Рассмотрены работы, в которых с помощью методов ЭПР и УФ-спектроскопии в диффузно рассеянном свете исследовалось координационное и валентное состояние поверхностных координационно ненасыщенных ионов переходных элементов и их свойства. Проанализированы данные об образовании поверхностных комплексов координационно ненасыщенных ионов с адсорбированными молекулами.

Библиография — 190 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	427
II. Методические особенности применения методов ЭПР и УФ-спектроскопии к исследованию гетерогенных катализаторов	429
III. Ионы первого переходного периода	430
IV. Ионы второго и третьего переходных периодов	442
V. Заключение	444

I. ВВЕДЕНИЕ

Методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и оптической спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях спектра благодаря их высокой информативности получили большое распространение в химии. Они широко применяются и в гетерогенном катализе для исследования структуры и свойств катализаторов, адсорбции и механизма реакций. Как известно, большинство гетерогенных катализаторов содержит ионы переходных элементов. В данном обзоре будут рассмотрены именно такие катализаторы.

Для описания структуры поверхности гетерогенных катализаторов, свойств ионов переходных элементов в их составе и природы поверхностных соединений оказались применимы представления химии координационных соединений и теории поля лигандов и кристаллического поля, согласно которым центральный ион комплекса или ион переходного элемента катализатора находится в электрическом поле, создаваемом ближайшими лигандами. В рамках этих теорий можно достаточно хорошо описать зависимость оптических и ЭПР спектров ионов переходных элементов в составе катализаторов от симметрии их первой координационной сферы и природы химической связи иона с лигандами. Это открывает возможность определить на основании спектральных данных электронную и геометрическую структуру активных центров катализаторов, содержащих ионы переходных элементов, и ее изменения при адсорбции различных молекул.

В качестве активных центров катализаторов, содержащих ионы переходных элементов, в большинстве работ рассматриваются, так называемые, координационно ненасыщенные (КН) ионы. Концепция о существовании КН ионов естественно вытекает из развития наших знаний о

структуре решетки твердых тел и условий их активации, необходимых для появления каталитической активности. В самом деле, как правило, гетерогенные катализаторы приобретают активность после обработки при достаточно высоких температурах, т. е. в условиях когда происходит удаление, по крайней мере, частичное, поверхностных гидроксильных групп и адсорбированных молекул воды. Можно было предположить, что в результате этих процессов в координационной сфере поверхностных катионов появляются вакантные места. Естественность такого предположения привела к широкому использованию концепции КН ионов в гетерогенном катализе [1—4]. Однако исследование электронной структуры этих ионов, их координационного и валентного (в обзоре чаще употребляется этот термин, а не термин «состояние окисления», поскольку в литературе, посвященной гетерогенным катализаторам, он распространен шире) состояния стало возможным только в последние два десятилетия в результате применения для этих целей спектральных методов, в первую очередь, методов ЭПР и УФ-спектроскопии. В настоящее время разработаны достаточно надежные методические приемы обнаружения поверхностных КН ионов и изучения их электронной и геометрической структуры. Во многих работах подробно исследованы их свойства. Систематизации и обобщению работ в этом направлении и посвящен настоящий обзор.

Первые работы по изучению методами ЭПР и оптической спектроскопии гетерогенных катализаторов, содержащих ионы переходных элементов, относятся к 50-м гг. Применение этих методов показало, что с их помощью удается получить достаточно надежную информацию о координационном, валентном и фазовом состоянии ионов переходных элементов в объеме катализатора. В то же время исследование поверхностных ионов встречает значительные трудности, обусловленные, в основном, следующими двумя обстоятельствами. Во-первых, доля поверхностных ионов часто гораздо меньше общего числа ионов в катализаторе. В связи с этим практически невозможно их исследование с помощью рассматриваемых спектральных методов из-за фона от ионов в объеме катализатора. Во-вторых, поскольку координационная сфера поверхностных КН ионов сильно искажена в результате удаления одного или нескольких лигандов, их спектры более сложны для интерпретации, чем спектры ионов в более симметричном окружении. Даже при получении четкого спектра вопрос о том, ответствен за его возникновение поверхностный или объемный ион, также не всегда тривиален. Наиболее простым и надежным экспериментальным критерием для отнесения ионов к поверхностным КН ионам, является их доступность при невысоких температурах для адсорбируемых молекул, являющихся типичными лигандами, например, воды, оксида углерода, аммиака и т. д. При адсорбции эти молекулы входят в первую координационную сферу КН ионов, изменяя их координационное окружение, что отражается в изменении параметров оптических и ЭПР-спектров. Однако и в этом случае отнесение иона к поверхностным не всегда очевидно, поскольку такие изменения могут быть вызваны и другими процессами, например, гидролизом приповерхностного слоя катализатора или изменением состояния окисления иона за счет внешнесферного переноса электрона на адсорбированную достаточно далеко от этого иона молекулу. Поэтому, как правило, только комплексное исследование свойств поверхности катализатора позволяет решить вопрос об отнесении того или иного спектра к поверхностным КН ионам.

Взаимодействие адсорбированных молекул и КН ионов с образованием поверхностных комплексов может происходить как без изменения валентного состояния КН иона, так и с его изменением. Комплексы первого типа образуются, как правило, при адсорбции молекул, являющихся типичными лигандами в гомогенных комплексах и не обладающих в условиях адсорбции окислительно-восстановительными свойствами. Комплексы второго типа — с изменением состояния окисления КН иона — особенно характерны для молекул-окислителей (O_2 , N_2O , SO_2

и т. п.). В этом случае довольно часто происходит перенос электрона от иона к адсорбированной молекуле с образованием анион-радикалов, стабилизированных в координационной сфере КН ионов. Структура и свойства этих радикалов интенсивно исследуются методом ЭПР [5—9], поскольку они играют существенную роль во многих каталитических процессах. Рассмотрение работ, посвященных изучению анион-радикалов, требует специального обзора, поэтому здесь они будут рассматриваться только для демонстрации способности КН ионов к образованию таких комплексов с переносом заряда, а основное внимание будет уделено комплексам КН ионов первого типа.

Наиболее удобны для изучения нанесенные катализаторы, т. е. катализаторы, приготовленные нанесением тем или иным способом соединений переходного элемента на подложку, в которых концентрация КН ионов относительно велика. Однако и в этом случае нанесенные ионы могут образовывать либо твердый раствор в решетке носителя, либо микрокристаллы нанесенного вещества, т. е. находиться не на поверхности, а в объеме твердого тела. В последнее десятилетие широкое распространение получили цеолитные катализаторы, в которых путем ионного обмена введены ионы переходных элементов. Изучение таких каталитических систем, также как и нанесенных катализаторов, позволяет получить богатую информацию о свойствах КН ионов. Обзор работ по исследованию методами ЭПР и УФ-спектроскопии КН ионов в цеолитах содержится в [10, 11].

II. МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ ЭПР И УФ-СПЕКТРОСКОПИИ К ИССЛЕДОВАНИЮ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Применение метода УФ-спектроскопии для изучения твердых катализаторов имеет ряд особенностей, по сравнению с его применением для жидкостей. Это связано с тем, что для катализаторов, являющихся чаще всего мелкодисперсными системами, наблюдается значительное рассеивание и отражение света, что затрудняет или во многих случаях практически препятствует наблюдению спектров пропускания. Для уменьшения рассеивания света можно поместить дисперсное твердое тело в среду, например, вазелиновое масло, с тем же самым коэффициентом преломления, а затем измерять спектры поглощения. Однако гораздо удобнее судить о спектре поглощения по той информации, которую несет рассеянный образцом свет. Для этого необходимо измерять спектры диффузного отражения. Методика измерений таких спектров относительно проста и поэтому в последнее время получила широкое применение [12—17].

Спектр отражения образца получают обычно из измерений относительного коэффициента диффузного отражения, $R_{\text{дифф}}$, в зависимости от длины волны света. Величину $R_{\text{дифф}}$ определяют как отношение интенсивностей света, диффузно отраженного образцом и эталоном. В качестве эталонов используют хорошо отражающие белые порошки, например, MgO , SiO_2 , MgSO_4 , Al_2O_3 , NaCl . Кубелка и Мунк и независимо от них Гуревич, Гири и Степанов предложили уравнение для зависимости $R_{\text{дифф}}$ от концентрации поглощающих центров в образце (c) и их коэффициента экстинкции (ϵ):

$$(1 - R_{\text{дифф}})^2 / 2R_{\text{дифф}} = S\epsilon c$$

где S — характеризует свойства среды и не зависит от длины волны света [12—15]. Так как величина S обычно не известна, нельзя определить точное значение ϵc . Однако из измерений $R_{\text{дифф}}$ можно определить положение максимума поглощения (максимальное значение ϵ), т. е. получить ту же информацию об энергии оптических переходов, что и при измерении спектров поглощения.

Применение метода ЭПР для исследования катализаторов не встречает каких-либо особых методических трудностей, поскольку он приго-

ден для изучения веществ в любом агрегатном состоянии. Измерения спектров проводят обычно в кварцевых ампулах, что позволяет подвергать образцы различным обработкам, в том числе и высокотемпературным, проводить адсорбцию и другие операции без доступа воздуха или в контролируемой атмосфере. Интерпретация спектров ЭПР иногда затруднена из-за того, что поликристаллические или аморфные образцы имеют более сложные спектры, чем монокристаллы, и их расшифровка требует специальных приемов [18—20]. Теоретические основы метода ЭПР достаточно полно изложены в различных монографиях, например, в [19—22].

III. ИОНЫ ПЕРВОГО ПЕРЕХОДНОГО ПЕРИОДА

Изложение материала мы будем проводить по мере возрастания атомного номера переходного элемента, входящего в состав катализатора. Такой способ изложения позволяет, на наш взгляд, наиболее целесообразным образом систематизировать литературные данные.

1. Ионы титана

Опубликованные к настоящему времени работы по исследованию методами ЭПР и оптической спектроскопии поверхностных КН ионов титана относятся, в основном, к Ti^{3+} с электронной конфигурацией $(A)(3d)^1$, где (A) — завершенная электронная оболочка. Исследовали диоксид титана в двух модификациях (анатаз и рутил) и нанесенные катализаторы.

В начале 60-х гг. было показано, что адсорбция кислорода при комнатной температуре на частично восстановленных образцах анатаза приводит к появлению в спектре ЭПР сигнала от адсорбированных анион-радикалов кислорода [23, 24]. Обнаружение этого явления вызвало целую серию работ различных авторов [25—30] по изучению координационного и валентного состояния ионов титана на поверхности частично восстановленного TiO_2 и их роли в образовании анион-радикалов. При подробном изучении образцов частично восстановленного анатаза, Казанский и соавт. обнаружили в спектрах ЭПР, измеренных при температуре жидкого азота, широкую линию поглощения, форма которой зависела от степени восстановления образцов [25]. В прогретых в вакууме в интервале $300—500^\circ C$ образцах форма этой линии определяется анизотропией g -фактора ($g_{\perp}=1,97$ и $g_{\parallel}=1,90$). На основании значений g -факторов линии и ее исчезновения при адсорбции кислорода авторы пришли к выводу, что она принадлежит поверхностным тетраэдрически координированным ионам Ti^{3+} .

Широкую линию в спектрах ЭПР частично восстановленного анатаза наблюдали при температуре жидкого азота и в работах [26—28]. Их авторы также приписали ее поверхностным ионам Ti^{3+} . Однако по мнению авторов работ [26, 27] ионы Ti^{3+} , ответственные за ее возникновение, находятся в тетрагональном поле лигандов, т. е. в окружении пяти или четырех ионов кислорода решетки, образующих квадратную пирамиду или квадрат соответственно. Эти координации образуются из первоначального октаэдрического окружения иона титана при удалении одного или двух ионов кислорода решетки в процессе восстановления. В [28] не обсуждается конкретный тип координации поверхностных ионов Ti^{3+} в анатазе, однако, отмечается, что в координационной сфере ионов титана имеются свободные места.

Частично восстановленные образцы другой модификации TiO_2 — рутила также были изучены методом ЭПР [29, 30]. В спектрах образцов, подвергнутых термовакuumной обработке при $500^\circ C$ (измерения при 77, 4,2 и 1,6 К), появлялся сигнал с $g_{\perp}=1,959$ и $g_{\parallel}=1,946$. Анализ значений g -факторов и времени спин-решеточной релаксации при температуре жидкого гелия, а также исчезновение сигнала при адсорбции кислорода позволили сделать вывод, что этот сигнал принадлежит поверхностным КН ионам Ti^{3+} в тетрагональной координации. Такая координация об-

разуется в результате отрыва одного или двух ионов кислорода, расположенных на расстоянии 1,988 Å от иона титана (остальные четыре иона кислорода находятся на расстоянии 1,944 Å). Авторы предположили, что ширина сигнала при 4,2 К определяется временем спин-решеточной релаксации, а не диполь-дипольным взаимодействием, и на основании этого пришли к выводу, что расстояние между ионами Ti^{3+} должно быть не менее 6 Å.

В более поздних работах [31—33] на основании анализа параметров сигнала ЭПР, сделан вывод, что КН ионы Ti^{3+} на поверхности рутила образуются, вероятней всего, при удалении одного иона кислорода из первой координационной сферы исходных октаэдрически координированных ионов титана. В [31—33] исследовали также фторированные образцы рутила и показали, что и на их поверхности имеются КН квадратно-пирамидально координированные ионы Ti^{3+} , в первой координационной сфере которых ионы кислорода частично замещены на ионы фтора. В этих работах сигнал ЭПР был отнесен к поверхностным КН ионам не только исходя из анализа магнитнорезонансных параметров, но также и на основании исследования комплексообразования КН ионов с молекулами воды и аммиака. При адсорбции при комнатной температуре молекулы этих веществ входили в первую координационную сферу КН ионов Ti^{3+} , изменяя их координацию до октаэдрической, что приводило к изменению соответствующих параметров спектра ЭПР. После прогрева в вакууме при 400° С образцов с адсорбированными молекулами форма спектра от ионов Ti^{3+} и его интенсивность возвращались к исходным, причем наблюдали полную обратимость изменений сигнала при повторных циклах адсорбции — десорбции.

В [34] впервые исследованы условия образования и свойства КН ионов Ti^{3+} на поверхности нанесенных титансиликатных катализаторов. Показано, что восстановление и последующая термовакuumная обработка при 500° С приводят к образованию КН ионов Ti^{3+} . При большом содержании титана в образцах (≥ 2 масс. %) ионы находятся в основном в квадратно-пирамидальной координации, при малом — (~0,2 масс. %) в тетраэдрической. Как те, так и другие ионы служат центрами адсорбции молекул — типичных лигандов, например воды.

В [35] поверхностные ионы Ti^{3+} на силикагеле получали взаимодействием $Ti(CH_2C_6H_5)_4$ с гидроксильными группами. Методом ЭПР показано, что при этом образуются комплексы $(-O-)_2TiR$ и $(-O-)TiR_2$, в которых ионы титана, по-видимому, можно рассматривать как координационно ненасыщенные. При адсорбции H_2 и C_2H_4 образуются комплексы со связью $Ti-H$.

В [36] метод оптической спектроскопии в диффузно рассеянном свете был применен для изучения координационного состояния поверхностных ионов четырехвалентного титана, нанесенных на поверхность силикагеля взаимодействием $TiCl_4$ с ОН-группами. Анализ положения полосы поглощения позволил авторам приписать ее ионам Ti^{4+} в октаэдрической координации. Эти ионы образуются в результате взаимодействия исходных КН тетраэдрически координированных ионов Ti^{4+} с молекулами воды.

2. Ионы ванадия

К настоящему времени наиболее детально изучены КН ионы V^{4+} (электронная конфигурация $(A)(3d)^1$). Во многих работах методом ЭПР исследовали V_2O_5 . Однако при этом не удавалось наблюдать эффектов, связанных с образованием поверхностных КН ионов. Лишь в последнее время в работе [37] было показано, что на поверхности V_2O_5 , термоваккумированного при 200° С, образуются тетраэдрически координированные ионы V^{4+} , для которых спектр ЭПР не наблюдается при комнатной температуре. Наряду с ними в V_2O_5 содержится также и квадратно-пирамидально координированные ионы V^{4+} , хотя неясно, находятся они в объеме или на поверхности катализатора. Сделан вывод, что тетраэдрически координированные ионы являются центрами адсорб-

ции молекул муравьиной кислоты. При адсорбции тетраэдрическая координация ионов V^{4+} изменяется до квадратно-пирамидальной, и их спектр наблюдается при комнатной температуре.

Более подробно исследованы КН ионы на поверхности различных нанесенных катализаторов. В [38] показано, что поверхность ванадий-силикатных катализаторов, восстановленных в вакууме при 500°C , содержит тетраэдрически координированные ионы V^{4+} . К такому выводу авторы пришли при сравнении измеренных при 20 К спектров ЭПР восстановленных катализаторов и VCl_4 , в котором ион V^{4+} тетраэдрически координирован с ионами хлора. Спектр ЭПР тетраэдрически координированных ионов V^{4+} , измеренный при комнатной температуре, сильно уширен и практически не наблюдается. На основании изменения спектра после адсорбции воды при комнатной температуре, показано [38], что эти ионы являются центрами адсорбции молекул воды. После адсорбции спектр ЭПР тетраэдрически координированных ионов V^{4+} исчезает и вместо него появляется спектр ионов ванадила. Этот спектр можно наблюдать как при низкой, так и при комнатной температурах. После адсорбции молекул воды ионы V^{4+} находятся в координации квадратной пирамиды или искаженного октаэдра, одна из связей которого укорочена, в результате чего и образуется ванадильная связь.

Детальные исследования методом ЭПР [39—42] свойств тетраэдрически координированных КН ионов V^{4+} на поверхности катализаторов V/SiO_2 показали, что они адсорбируют не только H_2O , но и NH_3 , CH_3OH , C_2H_5OH , SO_2 , N_2O и CO . Были обнаружены даже комплексы с молекулами N_2 [39], олефинов, например пропилена [43], и ароматических соединений, например *o*-ксилола, толуола и бензола [44, 45]. Параметры спектров ЭПР комплексов с углеводородами близки к параметрам комплексов ванадила.

Показано [9, 46, 47], что при адсорбции O_2 на восстановленных V/SiO_2 катализаторах в интервале температур 77—300 К возникает два новых сигнала ЭПР с $g_1=2,023$; $g_2=2,011$; $g_3=2,004$ и $g_1=2,026$ ($g_{\parallel} < g_{\perp}$), которые принадлежат адсорбированным анион-радикалам O_2^- и O^- . Анион-радикалы O_2^- образуются в результате переноса электрона с КН иона V^{4+} на адсорбированную молекулу кислорода. Образование анион-радикалов O^- происходит при диссоциации O_2^- . В спектрах ЭПР наблюдается сверхтонкая структура от одного ядра ванадия, что указывает на стабилизацию анион-радикалов в первой координационной сфере КН ионов ванадия. В [48] проведен расчет модели образующегося при этом адсорбционного комплекса, а в [49—52] методом ЭПР подробно исследована реакционная способность комплексов с переносом заряда от КН иона к кислороду.

Тетраэдрически координированные ионы V^{4+} образуются на поверхности катализаторов V/SiO_2 не только при термическом, но и при фотовосстановлении при 77 К в атмосфере H_2 [53, 54]. В спектрах диффузного отражения этим ионам соответствуют две полосы поглощения при 13100 и 19500 см^{-1} , что свидетельствует о значительном искажении их тетраэдрической координации. Интересно, что при фотовосстановлении в атмосфере CO образуются КН ионы не V^{4+} , а V^{3+} . Эти ионы не удается наблюдать методом ЭПР при температурах 77 К и выше, однако они надежно идентифицированы по оптическим спектрам (полосы поглощения при 11800, 17000 и 23000 см^{-1}). Молекулы H_2O , NH_3 , CO и C_2H_4 могут входить в первую координационную сферу ионов V^{3+} с образованием поверхностных комплексов.

Координационное состояние ионов в V/Al_2O_3 и V/SiO_2 катализаторах различно. В спектре ЭПР алюмованадиевых образцов наблюдается характерный сигнал ионов ванадила [38]. Адсорбция молекул воды не изменяет его вида. Сделан вывод, что ионы находятся в приповерхностном слое $\gamma-Al_2O_3$ в координации квадратной пирамиды. К аналогичному выводу пришли также авторы работ [39, 55—57]. Следует однако отметить, что поскольку параметры спектров ЭПР ионов V^{4+} в «ванадильной» координации определяются в основном наличием укороченной свя-

зи металл — кислород, из полученных данных трудно сделать вывод, являются ли такие квадратно пирамидальные ионы, даже если они расположены на поверхности, центрами адсорбции полярных молекул. При адсорбции воды и некоторых других веществ наблюдалось некоторое увеличение интенсивности сигнала от ионов ванадила. Это можно объяснить тем, что до адсорбции на поверхности присутствовали КН ионы V^{4+} в координации, отличной от ванадильной. Представляют интерес результаты работы [57], в которой для нанесенных алюмованадиевых и ванадиймагниевого катализаторов в спектрах ЭПР найдены линии, соответствующие ионам ванадила и тетраэдрически координированным ионам V^{4+} .

Исследовано также координационное состояние ионов четырехвалентного ванадия, нанесенных на поверхность кабосила, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, гиббсита и бозмита (модификация Al_2O_3) путем реакции поверхностных групп ОН с VCl_4 [58]. При адсорбции на прокаленном при 700°C кабосиле VCl_4 реагирует только с одной группой ОН с образованием тетраэдрически координированных ионов V^{4+} . На регидратированном кабосиле образуются как тетраэдрически координированные, так и имеющие ванадильную координацию ионы V^{4+} . На поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ионы всегда имеют ванадильную координацию, а на бозмите авторы обнаружили сложный спектр с тремя g -факторами, по-видимому, указывающий на образование сильно искаженной октаэдрической координации.

Обнаружены и изучены КН ионы V^{4+} на поверхности ванадийциркониевых катализаторов [59]. Отличительная особенность этих систем состоит в том, что как КН ионы, так и поверхностные комплексы с адсорбированными молекулами воды, метанола и аммиака, имеют спектры ЭПР, характерные для ванадильной координации. Образование комплексов проявляется в изменении магнитно-резонансных параметров, в первую очередь, A_{\perp} . Таким образом, КН ионы V^{4+} ванадийциркониевых катализаторов имеют, по-видимому, квадратно-пирамидальную координацию.

Данные о существовании поверхностных КН ионов V^{3+} на нанесенных на силикагель ванадийфосфорных катализаторах приведены в [60]. Эти ионы образуют поверхностные комплексы с молекулами воды. Последующая адсорбция кислорода при комнатной температуре приводит к их окислению до V^{4+} , что проявляется в резком увеличении интенсивности сигнала ЭПР.

Ионы V^{3+} , электронная конфигурация $(A)(3d)^0$, непарамагнитны и не наблюдаются методом ЭПР. Поэтому для обнаружения КН ионов и исследования их свойств были использованы методы оптической отражательной спектроскопии и люминесценции [61—63]. Показано, что КН ионы V^{3+} на поверхности ванадийсиликатных катализаторов имеют искаженную тетраэдрическую координацию (одна из связей ванадий — кислород сильно укорочена и представляет собой ванадильную связь) и способны к адсорбции различных молекул (H_2O , NH_3 , спирты и т. д.). Тетраэдрически координированные КН ионы V^{3+} были обнаружены методом отражательной спектроскопии и на поверхности ванадийсиликатных катализаторов, приготовленных методом молекулярного наслаивания [64—66]. В [67] высказывается предположение, что наличие КН тетраэдрически координированных ионов ванадия на поверхности силикагеля определяет селективность процесса окисления пропилена в акролеин.

3. Ионы хрома

Широкое применение хромсодержащих катализаторов в различных промышленных процессах (полимеризация этилена, дегидроциклизация, дегидрирование и др.) обусловило появление значительного количества работ по их изучению методами ЭПР и оптической спектроскопии. Хотя координационное состояние ионов хрома на поверхности катализаторов обсуждается во многих работах, непосредственному изучению образования и свойств КН ионов уделено значительно меньше внимания. Их рас-

смотрение мы будем проводить в порядке уменьшения степени окисления ионов хрома.

Ионы Cr^{6+} не имеют неспаренных электронов и, следовательно, не дают сигнала в спектрах ЭПР. Однако им соответствует интенсивная линия поглощения в ближней ультрафиолетовой области спектра, обусловленная переходом с переносом заряда с лигандов на катион. При нанесении ионов Cr^{6+} на силикагель и алюмосиликат происходит образование бихромат-ионов [68], а при нанесении на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — хромат-ионов [68, 69]. В [70—72] показано, что наряду с бихромат-ионами на поверхности силикагеля присутствуют и хромат-ионы.

При прогреве нанесенных хромовых катализаторов на воздухе или в вакууме происходит образование ионов Cr^{5+} , что впервые было обнаружено методом ЭПР в [73—76]. Количество ионов Cr^{5+} в катализаторах, подвергнутых высокотемпературной обработке в вакууме или кислороде, обычно составляет несколько процентов от всего нанесенного хрома [73, 75—79]. Остальные ионы хрома находятся в основном в шестивалентном состоянии. Имеется также несколько процентов ионов в трехвалентном состоянии.

Спектр ЭПР ионов Cr^{5+} в алюмохромовых катализаторах представляет собой почти изотропную линию шириной около 40—50 Э с $g=1,96$. При измерении спектра в восьмимиллиметровом диапазоне линия становится анизотропной [76]. В [77] на основании уширения линии после адсорбции кислорода, сделан вывод, что она относится к поверхностным ионам. В [38] показано, что в алюмохромовых образцах, подвергнутых термовакуумной обработке при 500°C , ионы Cr^{5+} стабилизируются в виде хромильных ионов $(\text{Cr}=\text{O})^{3+}$ в координации укороченной квадратной пирамиды.

Спектры отражения алюмохромовых катализаторов, активированных при 300°C , состоят из трех полос с максимумами поглощения при 14 000, 18 200 и 22 700 см^{-1} [80, 81]. Эти спектры близки к спектрам различных комплексов соединений, содержащих хромильный ион $(\text{Cr}=\text{O})^{3+}$. Исходя из этого факта, а также из сравнения экспериментальных значений величин g -факторов сигнала ЭПР ($g_{\perp}=1,97$ и $g_{\parallel}=1,95$), измеренных в восьмимиллиметровом диапазоне, с теоретически рассчитанными авторами также пришли к выводу, что ионы Cr^{5+} на поверхности алюмохромовых катализаторов, активированных при 300°C , стабилизируются в координации квадратной пирамиды. Оптические и ЭПР-спектры катализаторов, активированных при 300 и 500°C , различаются. Это позволило сделать вывод о том, что ионы Cr^{5+} могут существовать на поверхности нанесенных алюмохромовых катализаторов в двух координациях: тетраэдрической и квадратно-пирамидальной. Количество центров каждого типа зависит от температуры обработки образцов.

Исследования методом ЭПР ионов пятивалентного хрома в составе катализаторов на других носителях показали, что форма линии поглощения этих ионов зависит от природы носителя, что свидетельствует о различной координации ионов Cr^{5+} на поверхности различных носителей. В работе [82] на основании теоретического расчета, авторы пришли к выводу, что в нанесенном хромосиликатном катализаторе ионы стабилизируются на поверхности силикагеля в кислородных тетраэдрах. При этом тетраэдры деформируются, что приводит к анизотропии g -фактора сигналов ЭПР. Измеряя спектры ЭПР в интервале температур от комнатной до 20 К, удалось подтвердить этот вывод, а также показать, что лишь менее 1% ионов Cr^{5+} имеют квадратно-пирамидальную координацию [38]. Измерения интегральной интенсивности спектров показали, что как при комнатной, так и при температуре жидкого азота видна только часть ионов. Это объясняется тем, что поверхность катализаторов содержит различным образом искаженные тетраэдрически координированные ионы Cr^{5+} . Искажения тетраэдров приводят к различию во временах спин-решеточной релаксации ионов Cr^{5+} , что, в свою очередь, приводит к различной зависимости ширины их сигналов от температуры измерения спектров ЭПР. В результате этого часть

ионов Cr^{5+} при измерении при комнатной температуре и даже при температуре жидкого азота имеют настолько широкие линии поглощения, что они не наблюдаются методом ЭПР. Таким образом, измерения концентрации ионов хрома в хромосиликатных катализаторах по интенсивности спектров ЭПР необходимо проводить, по крайней мере, при температуре жидкого водорода.

Измерения оптических спектров нанесенных хромосиликатных катализаторов также подтвердили, что ионы Cr^{5+} стабилизируются на их поверхности в кислородных тетраэдрах. Впервые эти исследования были проведены в [80, 81]. Авторы обнаружили совпадение оптических спектров катализаторов и соединения $\text{Sr}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, в котором ионы Cr^{5+} имеют тетраэдрическую координацию. Позднее эти выводы были подтверждены в [71, 72].

Исследования хромоксидных катализаторов, в качестве носителей в которых используются алюмосиликаты, показали, что на их поверхности образуются как тетраэдрически, так и квадратно-пирамидально координированные ионы Cr^{5+} , т. е. ионы, характерные для хромосиликатных и алюмохромовых катализаторов [83, 84].

Рассмотрим теперь результаты изучения с помощью методов ЭПР и оптической спектроскопии взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностными ионами Cr^{5+} . Детальные исследования методом ЭПР характера взаимодействия молекул воды и аммиака с КН тетраэдрически координированными ионами Cr^{5+} на поверхности SiO_2 были проведены в [38]. Анализ спектров ЭПР при 20 К показал, что адсорбция H_2O и NH_3 при комнатной температуре приводит к образованию ионов Cr^{5+} в координации квадратной пирамиды. Для образцов, активированных при 500°C , отношение интенсивностей сигналов от $(\text{CrO}_4)^{3-}$ (тетраэдр) и $(\text{Cr}=\text{O})^{3+}$ (квадратная пирамида) было равно 100; после адсорбции H_2O и NH_3 в течение 1 ч при комнатной температуре интенсивности сигнала от $(\text{CrO}_4)^{3-}$ были пренебрежимо малы, а от $(\text{Cr}=\text{O})^{3+}$ составили 4 и 140 соответственно. Таким образом, адсорбция молекул H_2O при комнатной температуре приводит к исчезновению большей части ионов Cr^{5+} . Причина этого явления заключается в диспропорционировании ионов Cr^{5+} при адсорбции воды на ионы Cr^{6+} и Cr^{4+} .

Адсорбция воды приводит также к четырехкратному возрастанию (по сравнению с первоначальным) концентрации ионов Cr^{5+} , находящихся в координации квадратной пирамиды. Концентрация ионов Cr^{5+} после адсорбции NH_3 превышает исходную. Это, по-видимому, связано с частичным восстановлением ионов Cr^{5+} аммиаком. Таким образом, тетраэдрически координированные ионы Cr^{5+} на поверхности SiO_2 служат центрами адсорбции полярных молекул, т. е. являются КН ионами. Адсорбированные молекулы входят в первую координационную сферу КН ионов и образуют поверхностные комплексы.

Изменения координационного состояния ионов Cr^{5+} на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, происходящие при адсорбции различных молекул, наблюдать значительно сложнее. Однако и в этом случае удалось установить [38], что адсорбция молекул H_2O приводит к уменьшению анизотропии линии поглощения от ионов в координации квадратной пирамиды. Измерение интенсивности этих спектров в интервале температур от комнатной до 20 К показало, что в обоих случаях выполняется закон Кюри. Поэтому сделан вывод, что как до, так и после адсорбции H_2O ионы Cr^{5+} образуют хромильную связь с одним из ионов кислорода решетки катализатора.

Образование комплексов адсорбированных молекул воды, аммиака, спиртов и альдегидов с КН ионами Cr^{5+} наблюдали также в [85—87]. Спектры ЭПР комплексов характерны для ионов Cr^{5+} с укороченной хромильной связью. Таким образом, во всех случаях ионы хрома в них имеют искаженную октаэдрическую или квадратно-пирамидальную координацию.

Восстановление нанесенных хромоксидных катализаторов в H_2 или CO приводит к исчезновению линий поглощения в оптических спектрах

и сигналов ЭПР, характерных для ионов Cr^{6+} и Cr^{5+} . Спектр ЭПР восстановленных нанесенных алюмохромовых катализаторов представляет собой суперпозицию очень широкой несимметричной линии в области 1500—1800 Э (δ -фаза) и симметричной — с $g \approx 2$ (β -фаза) [76]. δ -Фаза представляет собой магнитно-изолированные ионы Cr^{3+} , находящиеся в аксиальном электрическом поле (по-видимому, в поле искаженного октаэдра). Широкая симметричная линия принадлежит ионам Cr^{3+} , образующим магнитно-концентрированную систему. По-видимому, ионы Cr^{3+} β -фазы образуют кластеры, в которых наблюдается довольно сильный обмен и диполь-дипольное взаимодействие между ионами. Структура β -фазы, однако, отличается от структуры Cr_2O_3 и ближе к хромогелю, который парамагнитен при комнатной температуре.

При напуске кислорода при комнатной температуре на восстановленные образцы наблюдается уменьшение интенсивности линии ЭПР от δ -фазы и появление характерного для ионов Cr^{5+} сигнала ЭПР [76, 88, 89]. Интенсивность сигнала от δ -фазы при этом не меняется. Это показывает, что часть ионов Cr^{3+} β -фазы находится на поверхности катализатора.

Более детально свойства поверхностных КН ионов восстановленных алюмохромовых катализаторов изучены в [90—92]. Из анализа оптических спектров восстановленных образцов, содержащих адсорбированную воду, следует, что все ионы Cr^{3+} имеют октаэдрическую координацию. Десорбция воды при 500°С приводит к изменениям как оптических, так и ЭПР-спектров. Ширина линии от β -фазы в спектрах ЭПР увеличивается от 750 до 1070 Э. После адсорбции воды при комнатной температуре линия вновь сужалась до первоначального уровня. Адсорбция метанола при комнатной температуре также приводит к аналогичному эффекту. В отличие от этого, адсорбция аммиака не вызывает сужения линии поглощения от β -фазы. Эффект уширения линии при десорбции воды был объяснен уменьшением косвенного обменного взаимодействия через ионы O^{2-} вследствие образования КН ионов Cr^{3+} , в координационной сфере которых отсутствуют один или несколько ионов кислорода. При адсорбции полярные молекулы входят в координационную сферу этих ионов и, если адсорбированная молекула содержит атомы кислорода, происходит увеличение обменного взаимодействия и сужение линии ЭПР.

Измерения оптических спектров алюмохромовых катализаторов хорошо согласуются с данными ЭПР [91, 92]. После десорбции воды наряду с максимумами от октаэдрически координированных ионов Cr^{3+} появлялись максимумы при 10500, 28800 и 31200 см^{-1} , соответствующие квадратно-пирамидально координированным ионам Cr^{3+} . Адсорбция молекул аммиака и метанола приводит к сдвигу максимумов поглощения от КН квадратно-пирамидально координированных ионов Cr^{3+} в коротковолновую область. Эти эффекты обусловлены образованием поверхностных комплексов с искаженной октаэдрической координацией. Интересно отметить, что КН квадратно-пирамидально координированные ионы Cr^{3+} на поверхности алюмохромовых катализаторов образуют при комнатной температуре комплексы с этиленом и бензолом [92].

В [88] было обнаружено, что после восстановления водородом и последующей термовакuumной обработки нанесенных алюмохромовых катализаторов, содержащих 2 масс.% хрома, в спектрах ЭПР практически полностью исчезает линия от β -фазы, а после адсорбции воды при комнатной температуре она вновь появляется. Авторы считают, что исчезновение линии связано с восстановлением ионов Cr^{3+} в Cr^{2+} , а ее появление после адсорбции воды — с окислением ионов Cr^{2+} до Cr^{3+} . Хотя образование ионов Cr^{2+} в восстановленных алюмохромовых катализаторах и не вызывает сомнений [93—95], однако, возрастание интенсивности линии ЭПР от β -фазы ионов Cr^{3+} , наблюдаемое также и при адсорбции метанола [90—92], обусловлено, по нашему мнению, ее сужением и увеличением амплитуды за счет образования поверхностных комплексов, как это только что обсуждалось выше, а не окислением

ионов Cr^{2+} молекулами воды, которое при комнатной температуре практически не происходит.

В нескольких работах с помощью методов ЭПР и оптической спектроскопии были исследованы комплексы ионов Cr^{3+} , нанесенные на поверхность носителя различными методами, и КН ионы, образующиеся при их разрушении. Показано, что термовакuumная обработка при 500°C комплексов $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ и некоторых других приводит к образованию КН ионов Cr^{3+} , для которых характерно бесструктурное поглощение в широкой области оптического спектра [96, 97]. Такие КН ионы являются центрами адсорбции полярных молекул. При адсорбции молекул воды их координация возвращается к исходной октаэдрической. Исследование адсорбции этилена на КН ионах Cr^{3+} , стабилизированных на поверхности силикагеля, показало, что эти ионы служат центрами полимеризации [96, 97].

Привитые или нанесенные на поверхность комплексы Cr^{3+} были исследованы методами оптической спектроскопии и ЭПР в [98—100]. При высокотемпературной дегидратации образцов происходило такое же уширение линии ЭПР, как и для алюмохромовых катализаторов [90—92]. Оно обусловлено образованием КН ионов [100].

Восстановление нанесенных хромсиликатных катализаторов в атмосфере CO или H_2 приводит к образованию, в отличие от алюмохромовых систем в основном, ионов Cr^{2+} [40, 93, 95, 101]. Восстановленный при 500°C в CO хромсиликатный катализатор имеет голубой цвет. Его оптический спектр состоит из одной линии с максимумом поглощения при 13000 см^{-1} . В спектре ЭПР такого образца ни при комнатной температуре, ни при температуре жидкого азота линий поглощения не наблюдается. Адсорбция при комнатной температуре полярных молекул (воды или аммиака) не приводит к появлению в спектрах ЭПР линий поглощения, однако вызывает изменение оптического спектра: после адсорбции воды максимум поглощения сдвигается в сторону коротких длин волн и наблюдается при 15500 см^{-1} , а после адсорбции аммиака — при 16400 см^{-1} . Наличие в оптических спектрах восстановленных хромсиликатных образцов одного максимума поглощения как до, так и после адсорбции полярных молекул, и сдвиг этого максимума в коротковолновую область после адсорбции, свидетельствует о тетраэдрической координации Cr^{2+} в восстановленных хромсиликатных образцах [40, 95]. При адсорбции при комнатной температуре молекулы воды и аммиака входят в первую координационную сферу КН тетраэдрически координированных ионов Cr^{2+} , не меняя их состояния окисления, и дстраивают их координацию до октаэдрической. Было показано также, что концентрация ионов Cr^{2+} зависит от природы восстановителя и количества нанесенных ионов Cr^{6+} .

На поверхности SiO_2 КН ионы Cr^{2+} способны также к образованию комплексов без изменения состояния окисления с молекулами CO [101—103]. При этом адсорбция CO в зависимости от давления и температуры может приводить к комплексам, содержащим как две молекулы, так и одну. Взаимодействие КН ионов с кислородом вызывает их быстрое окисление, что позволяет использовать восстановленные хромсиликатные системы для очистки различных газов от следов кислорода [93]. Хромсиликатные катализаторы полимеризации этилена также содержат КН ионы Cr^{2+} , которые считают активными центрами этой реакции [93, 101, 104]. Однако в [96, 97] этот вывод был подвергнут сомнению и показано, что активные катализаторы содержат КН ионы Cr^{3+} . В последнее время установлено, что эти оба валентные состояния ионов хрома являются активными в полимеризации этилена [105].

На поверхности SiO_2 КН ионы Cr^{2+} можно получить не только термическим восстановлением при высоких температурах, но и фотовосстановлением в CO при 20°C [106]. Эти ионы имеют тетраэдрическую координацию и характеризуются полосой поглощения при 11800 см^{-1} . При фотовосстановлении образуются более однородные по координации КН ионы, чем при термическом восстановлении. Отмечено очень интересное

свойство КН ионов Cr^{2+} , полученных фотовосстановлением, претерпевать некоторую перестройку координационного окружения при температурах выше 150°C , что приводит к изменению их оптического спектра и свойств. При восстановлении Cr/SiO_2 катализаторов в CO при температуре жидкого азота образуются КН ионы Cr^{4+} , а не Cr^{2+} . Им соответствуют полосы поглощения от $d-d$ -переходов при 9400 и 17000 см^{-1} . По-видимому, в работе [106] впервые достаточно надежно доказано существование ионов Cr^{4+} на поверхности катализаторов. Показано также, что КН ионы Cr^{4+} образуют комплексы $\text{Cr}^{6+}\cdot\text{NO}^{2-}$ с молекулами NO , передавая адсорбированной молекуле два электрона, что приводит к возникновению сигнала ЭПР с $g_{\parallel}=2,046$; $g_{\perp}=1,99$; $A_{\parallel}^N=0$ Э, $A_{\perp}^N=10$ Э.

Образование КН ионов Cr^{2+} на поверхности восстановленных алюмохромовых катализаторов было обнаружено методом ЭПР по их взаимодействию с адсорбированными молекулами NO [107]. Адсорбция NO при комнатной температуре приводила к образованию поверхностных комплексов $\text{Cr}^{+}\cdot\text{NO}^{+}$ в низкоспиновом состоянии в результате переноса электрона с адсорбированной молекулы на КН ион Cr^{3+} .

В работах [96, 108] изучено образование КН ионов при термовакuumной обработке нанесенных ионным обменом или привитых на SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и MgO моно- и биядерных комплексов ионов Cr^{2+} . Для SiO_2 термовакuumная обработка таких комплексов приводит к образованию тетраэдрически координированных ионов Cr^{2+} , а в MgO и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ значительная часть ионов окисляется до Cr^{3+} .

В заключение этого раздела следует отметить, что в связи с широким применением хромсодержащих систем в качестве катализаторов образование и свойства КН ионов хрома в самых различных состояниях окисления изучено наиболее детально по сравнению с другими ионами переходных элементов.

4. Ионы марганца

При исследовании методом ЭПР чистых и нанесенных на MgO оксидов марганца [109—112] не удалось разделить спектры объемных и поверхностных ионов, хотя, например в [110], отмечается увеличение ширины линий от ионов Mn^{2+} с ростом удельной поверхности MgO , обусловленное образованием поверхностных ионов. Авторы работы [111] полагали, что им удалось наблюдать поверхностные октаэдрически координированные ионы Mn^{2+} в MgO , однако позднее [112] этот вывод был подвергнут достаточно убедительной критике.

В [113, 114] методом ЭПР исследованы ионы Mn^{2+} , нанесенные на поверхность силикагеля. При концентрации марганца до нескольких процентов наблюдалась широкая линия от магнитноконцентрированной фазы или кластеров ионов Mn^{2+} . При малых концентрациях удалось наблюдать спектр, приписанный индивидуально ионам Mn^{2+} . Обнаружено изменение их симметрии и координации по сравнению с раствором [114]. Однако, в этих работах не было изучено образование КН ионов марганца при высокотемпературной дегидратации, хотя их существование на поверхности SiO_2 можно доказать с помощью взаимодействия марганецсиликатных образцов с кислородом: наличие таких ионов позволяет использовать эти системы в качестве сорбентов следовых количеств кислорода в олефинах [115]. В [111] было показано только, что при высокотемпературной дегидратации нанесенных на силикагель октаэдрических комплексов ионов Mn^{2+} их сигнал ЭПР исчезает, по-видимому, из-за большой ширины линии в сильно искаженных поверхностных комплексах.

5. Ионы железа

Условия образования и свойства КН ионов Fe^{2+} на поверхности SiO_2 были изучены в [116] методом оптической спектроскопии диффузного отражения. Установлено образование КН ионов двух типов: при температурах активации в вакууме до 700°C — четырехкоординированных, а при 1000°C — двухкоординированных. Первые адсорбируют при ком-

натной температуре H_2O , NO и O_2 , а вторые — также и молекулы CO , C_2H_4 и N_2 . Отмечается, что комплексы с CO , O_2 и N_2 непрочны и легко разрушаются при адсорбции воды. Каталитическая активность таких КН ионов Fe^{2+} на SiO_2 в реакциях разложения NO и его восстановления CO изучена в [117].

Образование поверхностных соединений ионов Fe^{3+} в катализаторах $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ при их высокотемпературном прогреве на воздухе исследовано методами ЭПР и спектроскопии диффузного отражения [118]. Обнаружено, что в координационную сферу поверхностных ионов Fe^{3+} входят молекулы воды и гидроксильные группы.

6. Ионы кобальта

При исследовании нанесенных кобальтсиликатных катализаторов с совместным применением методов ЭПР и оптической спектроскопии показано, что термовакуумная обработка при 700°C приводит к образованию поверхностных КН ионов Co^{2+} в тетраэдрической координации, причем образуются тетраэдры, сжатые по тригональной оси [119]. Оптические спектры изменяются после адсорбции при 20°C молекул H_2O и NH_3 , что свидетельствует об образовании комплексов с квадратно-пирамидальной или сильно искаженной октаэдрической координациями.

В [99] сопоставлены оптические спектры образцов, полученных пропиткой силикагеля водными растворами CoCl_2 и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, и ионным обменом. Оказалось, что свойства поверхностных комплексов зависят как от способа их нанесения на поверхность, так и от природы соединения кобальта. Так, если октаэдрическая координация иона Co^{2+} на поверхности катализатора, полученного пропиткой раствором $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, не изменяется после высушивания при комнатной температуре, то в тех же условиях октаэдрическая координация ионов Co^{2+} , полученных из CoCl_2 , переходит в тетраэдрическую. Введение ионов Co^{2+} ионным обменом сразу приводит к тетраэдрически координированным ионам. После прокаливании на воздухе при 500°C образцов, приготовленных путем пропитки, также образуются ионы кобальта в тетраэдрической координации.

Большое внимание уделено исследованию состояния ионов кобальта, нанесенных на Al_2O_3 и MgO [120—122]. Обнаружены изменения оптических спектров тетраэдрически координированных ионов Co^{3+} на поверхности Al_2O_3 , происходящие при адсорбции пропилена [120]. На поверхности MgO часть ионов Co^{2+} имеет квадратно-пирамидальную координацию, которая изменяется при адсорбции NH_3 до искаженной октаэдрической [122].

Методом оптической спектроскопии обнаружены поверхностные КН ионы Co^{2+} и в составе смешанных $\text{Co—Mo—Al}_2\text{O}_3$ катализаторов [123]. Изменения спектров после адсорбции CO , H_2O , тиофена и пиридина свидетельствуют о локализации основной части ионов в кислородных тетраэдрах. Небольшая часть ионов Co^{2+} находится на поверхности в тригональной координации. На основании анализа оптических спектров показано, что для образования таких КН тригонально координированных ионов необходимо присутствие фазы MoO_3 .

7. Ионы никеля

В одной из первых работ, посвященных исследованию методом оптической спектроскопии ионов никеля в составе катализаторов, [124] показано, что спектр дисперсного NiO , полученного в вакууме, сходен со спектром комплекса $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Адсорбция O_2 приводит к тем же изменениям в спектре образцов, что и введение ионов Li^+ . На основании этого предполагается, что действие O_2 связано с переходом части ионов Ni^{2+} в Ni^{3+} . Адсорбция H_2 и CO приводит к частичному восстановлению оксида и образованию ионов Ni^+ . В [124] не удалось установить нахо-

дятся ли образовавшиеся при адсорбции ионы Ni^+ и Ni^{3+} на поверхности или же в приповерхностном слое NiO .

Большое внимание было уделено в литературе никельсиликатным катализаторам. В одной из первых работ по их изучению было показано [125], что в образцах, приготовленных пропиткой водными растворами NiCl_2 исходная искаженная октаэдрическая координация ионов сохраняется при прогревании на воздухе вплоть до температур 500°C . Отмечалось, что адсорбция аммиака влияет на оптические спектры таких образцов, хотя и довольно слабо. Координация ионов Ni^{2+} после адсорбции остается октаэдрической. При дальнейших исследованиях [126] были найдены условия образования КН ионов Ni^{2+} на поверхности SiO_2 . Показано, что они имеют, скорее всего, искаженную тетраэдрическую координацию и являются центрами адсорбции полярных молекул.

Несколько позднее [127] на основании измерения оптических спектров отражения был сделан вывод, что на поверхности SiO_2 после вакуумирования при 1000°C ионы Ni^{2+} имеют координационное число равное двум и поэтому в их координационную сферу может входить до четырех адсорбированных молекул. Обнаружено образование поверхностных комплексов с молекулами CO , C_2H_4 , NO и NO_2 . Следует отметить, что возможность образования столь низкой координации поверхностных ионов (координационное число 2) требует, на наш взгляд, более строгих доказательств, хотя существование КН ионов Ni^{2+} и их комплексов на поверхности SiO_2 и не вызывает сомнений.

В работах [128—130] с использованием метода ЭПР было исследовано взаимодействие поверхностных ионов Ni^{2+} и молекул антрацена и дифенилпикрилгидразина с образованием комплексов с переносом заряда. Предполагается, что адсорбция антрацена происходит на ионах Ni^{2+} в тетраэдрической координации.

Наряду с традиционным способом приготовления нанесенных катализаторов путем пропитки неорганическими солями никеля, был использован метод их получения взаимодействием бис- π -аллилникеля с SiO_2 [131]. Установлено, что при прогреве образцов в O_2 выше 300°C происходит полное окисление органического лиганда и образование КН ионов Ni^{2+} в состоянии с низкой симметрией. Точное их координационное состояние установить не удалось.

Методами ЭПР и оптической спектроскопии изучено также образование КН ионов никеля на поверхности MgO [132, 133]. Обнаружено, что интенсивность сигнала ЭПР от ионов Ni^{2+} в октаэдрической координации увеличивается после адсорбции при 20°C молекул H_2O , NH_3 и HBr . Это вызвано наличием на поверхности до адсорбции ненаблюдаемых методом ЭПР КН ионов Ni^{2+} в координации квадратной пирамиды или тетраэдра. На основании анализа оптических спектров авторы отдают предпочтение квадратно-пирамидальной координации [133].

При восстановлении Ni/SiO_2 катализаторов под действием УФ-света в H_2 при 77 К методом ЭПР было обнаружено образование КН ионов Ni^+ в искаженной тетраэдрической координации, которые содержат в координационной сфере молекулу H_2 [134]. Их спектр ЭПР характеризуется следующими значениями g -факторов: $g_1=2,015$, $g_2=2,30$ и $g_3=2,64$. После прогрева в вакууме при 520 К изменяется координационное окружение этих ионов, о чем свидетельствует изменение g -факторов. Координационно-ненасыщенные ионы Ni^+ образуют комплексы с адсорбированными молекулами O_2 , H_2O , NH_3 и CO , причем в последнем случае существуют комплексы с одной, двумя и тремя молекулами CO . При низкой температуре в координационную сферу КН ионов Ni^+ могут входить даже молекулы N_2 .

Нанесенные на поверхность силикагеля ионы никеля могут быть восстановлены до металлического состояния. Рассмотрение работ по таким катализаторам выходит за рамки обзора. Тем не менее хотелось бы отметить интересную работу [135], в которой с помощью оптических спектров в УФ-области изучен процесс отравления сероводородом никельсиликатного катализатора в ходе реакции гидрирования бутена и показа-

но, что при этом образуются поверхностные комплексы никеля с сероводородом и углеводородом. Эти комплексы можно извлечь из катализатора экстракцией, причем спектры раствора и поверхностного комплекса аналогичны.

8. Ионы меди

При исследовании методом ЭПР ионов Cu^{2+} , нанесенных на SiO_2 пропиткой водным раствором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, показано, что в ходе вакуумной обработки при 500°C образуются КН ионы Cu^{2+} в различном координационном окружении, в частности, в искаженной тетраэдрической координации [136]. Часть КН ионов Cu^{2+} вообще не удастся наблюдать методом ЭПР при 77 К, по-видимому, из-за короткого времени спин-решеточной релаксации. Адсорбированные при 20°C молекулы H_2O , NH_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и SO_2 входят в координационную сферу КН ионов Cu^{2+} и образуют поверхностные комплексы с искаженной октаэдрической координацией. Обнаружены реакции замещения в координационной сфере поверхностных комплексов одних адсорбированных молекул другими.

В [137, 138] исследовали адсорбционные свойства КН ионов Cu^{2+} на поверхности SiO_2 при введении ионов меди ионным обменом в виде комплексов $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ и $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Показано, что исходные комплексы меди при термовакуумной обработке теряют координационно связанные молекулы лигандов и образуют КН ионы Cu^{2+} . В случае образцов, приготовленных обменом с $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, образуются, как и в [136], тетраэдрически координированные ионы. Для катализаторов, приготовленных обменом с $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, координацию ионов определить не удалось из-за плохой разрешенности спектра ЭПР. Адсорбция молекул NH_3 и $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ приводит к образованию тетрагонально искаженных октаэдрических комплексов КН ионов. В случае адсорбции H_2O наблюдали два различных спектра ЭПР, что свидетельствует о двух типах комплексов с различной симметрией координационной сферы.

Для нанесенных медьсиликатных образцов, прогретых в вакууме при $650\text{--}950^\circ\text{C}$, обнаружено [139] образование обменносвязанных ионных пар, которые обладают свойствами КН ионов, т. е. способны стабилизировать в своей координационной сфере различные молекулы. После адсорбции как полярных, так и неполярных молекул ионные пары разрушались и в спектрах ЭПР наблюдали сигналы от изолированных ионов Cu^{2+} в различных координациях. Так, после адсорбции NH_3 и H_2O образовывались октаэдрические комплексы, а после адсорбции C_2H_4 и CO — комплексы в координации укороченного октаэдра или тетраэдра, сжатого по оси третьего порядка (спектры ЭПР имеют $g_\perp > g_\parallel$). Ионы меди, входящие в состав пар, способны также к образованию ковалентносвязанных комплексов с молекулами O_2 .

Большое внимание в литературе уделено и алюмомедным катализаторам [140—143]. Хотя в настоящее время достаточно надежно установлено, что объемные ионы меди в таких катализаторах имеют как октаэдрическую, так и тетраэдрическую координацию [144], координационное состояние поверхностных ионов Cu^{2+} определено не столь надежно. По мнению авторов [145], высказанному ими на основании анализа спектров ЭПР, ионы Cu^{2+} на поверхности окисленных образцов находятся, в основном, в координации квадратной пирамиды. При восстановлении часть ионов Cu^{2+} превращается в атомы Cu^0 , которые образуют диамагнитные кластеры.

При исследовании методом ЭПР состояния меди в оксидных медно-магнелиевых катализаторах [146] наблюдали четыре типа сигналов, один из которых принадлежал ионам Cu^{2+} в аксиальном поле ($g_\parallel = 2,34$, $g_\perp = 2,058$, $A \approx 150$ Э, $B = 28$ Э) и был приписан поверхностным комплексам меди с молекулами CO_2 . Этот факт указывает на образование КН ионов Cu^{2+} . Их координационное состояние, однако, не удалось определить. По появлению характерных спектров ЭПР после адсорбции молекул обнаружены КН ионы Cu^{2+} и на поверхности CuO [147, 148]. Показано, что при адсорбции при комнатной температуре различных аминов возникают широкие сигналы ($\Delta H \approx 700\text{--}900$ Э), приписанные

поверхностным комплексам меди. В случае адсорбции NH_3 возникал достаточно узкий сигнал с g -факторами, равными 2,211, 2,122 и 2,071. Комплексы $\text{Cu}^{2+}-\text{NH}_3$, ответственные за этот сигнал, устойчивы вплоть до 130°C . Координационное состояние ионов Cu^{2+} до адсорбции не исследовалось.

IV. ИОНЫ ВТОРОГО И ТРЕТЬЕГО ПЕРЕХОДНЫХ ПЕРИОДОВ

1. Ионы молибдена

Исследованию методами ЭПР и оптической спектроскопии КН ионов второго и третьего переходных периодов посвящено значительно меньше работ, чем ионам первого переходного периода. Достаточно подробно изучены только ионы молибдена.

В окисленных молибденсиликатных образцах молибден находится в шестивалентном состоянии и образует по данным отражательной спектроскопии, тетраэдрические и октаэдрические комплексы [149—153]. Аналогичный вывод был сделан и на основании измерения спектров люминесценции [62]. Поверхностная кислотность носителя существенно влияет на положение полосы с переносом заряда ионов Mo^{6+} , что обусловлено образованием полимерных соединений, включающих как тетраэдрические, так и октаэдрические ионы молибдена [149]. Полагают, что эти соединения представляют собой анионы кремниймолибденовой гетерополикислоты [154, 155].

Восстановление молибденсиликатных катализаторов приводит к появлению интенсивного сигнала ЭПР от ионов Mo^{5+} , электронная конфигурация — $A(4d^1)$ [154—158]. Анализ спектра показал, что эти ионы имеют молибденильную координацию ($g_{\perp}=1,940$; $g_{\parallel}=1,882$; $B=44\text{ Э}$, $A=98\text{ Э}$) [154, 156, 157]. Кроме того значительная часть КН ионов на поверхности имеет, по-видимому, искаженно тетраэдрическую координацию [156]. При комнатной температуре эти ионы не наблюдаются в спектрах ЭПР, а при 77 К их сигнал накладывается на сигнал от молибденильных ионов. При адсорбции молекул H_2O , NH_3 , CO и других образуются поверхностные комплексы КН ионов. Спектры ЭПР свидетельствуют об их искаженной (сжатой) октаэдрической структуре. Спектр ЭПР низкокоординированных КН ионов Mo^{5+} в «чистом» виде удалось наблюдать на поверхности Mo/SiO_2 при восстановлении катализаторов не термическим путем, а под действием света в атмосфере H_2 [159]. Параметры их сигнала ЭПР: $g_1=1,811$, $g_2=1,929$, $g_3=1,952$, $A_1=82$, $A_2=A_3=29\text{ Э}$. При фотовосстановлении этих же катализаторов в атмосфере CO образуются КН ионы Mo^{4+} [160, 161]. После адсорбции NO при 77 К возникает сигнал ЭПР ($g_{\parallel}=2,075$, $g_{\perp}=1,996$ и $A_{\perp}^N=15\text{ Э}$), который принадлежит комплексам $\text{Mo}^{6+}\cdot\text{NO}^{2-}$. Эти комплексы образуются за счет перехода двух электронов с КН иона Mo^{4+} на орбитали молекулы NO . Обнаружены необычно сильные восстановительные свойства КН ионов Mo^{4+} , обусловленные их аномальной координацией. Например, при взаимодействии ионов Mo^{4+} с CO_2 при 100°C происходит их окисление до Mo^{6+} и выделение молекул CO в газовую фазу. После восстановления молибденсиликатных катализаторов триметилалюминием в толуольной суспензии наблюдали сигнал ЭПР с $g=1,989$ и семью линиями сверхтонкой структуры с расщеплением 4,9 Э, приписанный поверхностному комплексу Mo^{+} с двумя молекулами толуола [162].

Координационно ненасыщенные ионы Mo^{5+} , образующиеся на поверхности SiO_2 при восстановлении, служат также центрами адсорбции молекул O_2 и N_2O . При адсорбции в координационной сфере КН ионов образуются анион-радикалы O_2^- и O^- соответственно [9, 156, 163]. Анион-радикалы O_2^- и особенно O^- обладают высокой реакционной способностью и могут принимать участие в различных реакциях [9, 50, 52, 156]. Таким образом, в координационной сфере КН ионов Mo^{5+} происходит активация молекул O_2 и N_2O , что позволяет рассматривать их в качестве активных центров каталитических реакций окисления.

Окисленные алюмомолибденовые катализаторы содержат как ионы Mo^{6+} [164, 165], так и Mo^{5+} [166]. При небольших концентрациях ионы Mo^{6+} имеют тетраэдрическую координацию, а при увеличении содержания молибдена образуются также и октаэдрически координированные ионы [164]. Восстановление алюмомолибденовых катализаторов приводит к образованию значительных количеств ионов Mo^{5+} . Их спектр ЭПР, по мнению большинства авторов [165, 167—170], свидетельствует о квадратно-пирамидальной или сжатой октаэдрической координации ионов Mo^{5+} . Некоторые авторы [171, 172] полагают, однако, что ионы Mo^{5+} имеют искаженную тетраэдрическую координацию. Тем не менее, в большинстве работ не удалось обнаружить четких эффектов, свидетельствующих о возможности стабилизации полярных молекул в координационной сфере ионов Mo^{5+} на поверхности Al_2O_3 и, тем самым, подтвердить образование КН ионов. Следует отметить, что образование КН ионов молибдена на поверхности алюмомолибденовых катализаторов надежно доказано методом ЭПР по стабилизации в их координационной сфере анион-радикалов O_2^- [6, 173].

Поверхностные ионы Mo^{5+} обнаружены методом ЭПР в молибдено-магнелевых системах [173—175] по уширению линии после адсорбции молекулярного кислорода при низких температурах. Вопрос об их координационном состоянии до конца не ясен: в [173, 174] предполагается как искаженная октаэдрическая, так и тетраэдрическая координация, тогда как авторы [175] считают, что ионы находятся только в искаженной октаэдрической координации. Обнаружено [175], что адсорбция молекул CO , C_3H_8 , N_2O , H_2O и NH_3 увеличивает анизотропию сигналов ЭПР за счет изменения g_{\perp} (g_{\parallel} — практически постоянно), что, по мнению авторов, свидетельствует об удлинении связи $\text{Mo}^{5+}=\text{O}$ из-за взаимодействия адсорбированных молекул с кислородом.

При изучении методом ЭПР висмут-молибденовых и цинк-молибденовых катализаторов наряду с объемными, обнаружены также поверхностные ионы Mo^{5+} с координацией квадратной пирамиды [176—178]. Наблюдалось уменьшение интенсивности их сигнала ЭПР при адсорбции воды и увеличение — при адсорбции пропана [177]. Предполагается, что эти изменения обусловлены уменьшением и увеличением, соответственно, времени спин-решеточной релаксации ионов вследствие повышения степени симметрии их окружения в случае H_2O и понижения в случае C_3H_8 .

Методами ЭПР и УФ-спектроскопии изучены также КН ионы Mo^{6+} и Mo^{5+} , образующиеся на поверхности носителей в ходе разложения привитых органических или карбонильных комплексов молибдена [179, 180]. Показано, что на поверхности SiO_2 и Al_2O_3 эти ионы имеют искаженную тетраэдрическую координацию и обсуждена природа активных центров в катализаторах такого типа.

2. Ионы родия

Методом ЭПР показано, что при вакуумировании в интервале температур 200—500°С образцов Rh/SiO_2 , содержащих в исходном состоянии ионы Rh^{3+} , образуются КН ионы Rh^{2+} , $A(4d)^9$, в искаженной тетраэдрической координации ($g_1=2,68$, $g_2=2,22$, $g_3=2,00$) и октаэдрически координированные ионы Rh^{2+} ($g_{\parallel}=2,00$, $g_{\perp}=2,43$) [181]. Доля КН ионов повышается с увеличением температуры вакуумирования и в образцах, прогретых при 500°С, октаэдрически координированные ионы Rh^{2+} практически отсутствуют. При адсорбции молекул H_2O , NH_3 , CH_3OH и C_2H_4 происходит дистраивание координационной сферы КН ионов и образование октаэдрических комплексов ионов Rh^{2+} ($g_{\perp}=2,43$, $g_{\parallel}=2,00$).

Тетраэдрически координированные ионы Rh^{2+} , образующиеся в результате диспропорционирования ионов Rh^{3+} в вакууме при 500—700°С, обнаружены на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [182]. Молекулы CO и O_2 могут входить при адсорбции в их координационную сферу, образуя парамагнитные поверхностные комплексы. В спектрах ЭПР восстановленных в

H_2 образцов Rh/Al_2O_3 наблюдается также сигнал от поверхностных комплексов O_2 ($g_{\parallel}=2,043$; $g_{\perp}=2,004$) и CO ($g_{\parallel}=2,038$; $g_{\perp}=2,003$) с КН атомами Rh^0 [182].

3. Ионы палладия

Применение метода ЭПР к изучению нанесенных Pd/Al_2O_3 [183] и Pd/MgO [184] катализаторов позволило обнаружить на поверхности КН ионы Pd^+ , $A(4d)^9$, и Pd^{3+} , $A(4d)^7$ соответственно. Координационно ненасыщенные ионы Pd^+ образуются при высокотемпературной активации (восстановление, вакуумирование, частичное окисление и снова вакуумирование) Pd/Al_2O_3 . Их концентрация составляет несколько процентов от общего содержания палладия в образцах. Эти ионы являются центрами адсорбции молекул H_2O , NH_3 , CO и O_2 . Спектры ЭПР комплексов с молекулами CO , меченными изотопом ^{13}C , показывают, что эти комплексы содержат различное число молекул. Адсорбция O_2 приводит к образованию анион-радикалов O_2^- , стабилизированных в координационной сфере КН ионов палладия. Координационно ненасыщенные ионы Pd^{3+} на поверхности Pd/MgO образуются в жестких окислительных условиях ($800^\circ C$). При комнатной температуре в вакууме или в атмосфере O_2 они диспропорционируют с одновременно присутствующими в катализаторах ионами Pd^+ с образованием ионов Pd^{2+} ; КН ионы Pd^{3+} легко восстанавливаются в H_2 и CO .

4. Ионы вольфрама

Восстановление нанесенных W/SiO_2 катализаторов не приводит к появлению в спектрах ЭПР, измеренных при 77 и 300 К, каких-либо сигналов [185]. Однако после адсорбции CO или NH_3 на восстановленные образцы возникают интенсивные сигналы ЭПР. Их параметры (CO : $g_{\perp}=1,901$ и $g_{\parallel}=1,784$; NH_3 : $g_{\perp}=1,800$ и $g_{\parallel}=1,674$) свидетельствуют об образовании поверхностных искаженных октаэдрических комплексов ионов W^{3+} . Следовательно на поверхности этих катализаторов до адсорбции присутствуют КН ионы W^{3+} , не наблюдаемые методом ЭПР при 77—300 К вследствие их короткого времени спин-решеточной релаксации. Адсорбция O_2 приводит к стабилизации в координационной сфере КН ионов анион-радикалов O_2^- [179, 185].

5. Ионы платины

В [186] метод ЭПР был использован для идентификации парамагнитных центров в нанесенных Pt/Al_2O_3 и Pt/SiO_2 катализаторах. Показано, что при прокалке при 623 К образцов Pt/Al_2O_3 в O_2 возникает интенсивный сигнал ЭПР с $g_{\perp}=2,222$ и $g_{\parallel}=2,046$, приписанный ионам Pt^{3+} , электронная конфигурация — $A(5d)^7$. Адсорбция O_2 приводит к уменьшению интенсивности этого сигнала и появлению сигналов от радикалов кислорода. Сделан вывод о том, что ионы Pt^{3+} находятся на поверхности катализатора, однако, координационное состояние этих ионов не было установлено. В отличие от Pt/Al_2O_3 на катализаторах Pt/SiO_2 образование парамагнитных ионов платины наблюдать не удалось. При прокаливании Pt/Al_2O_3 и $Pt-Ir/Al_2O_3$ катализаторов, содержащих хлор, было обнаружено образование парамагнитных КН ионов Pt^+ , стабилизирующихся в виде поверхностных комплексов $[PtCl_2]^-$ [187]. Предполагается, что ион Pt^+ в этом комплексе является активным центром реакции дегидроциклизации парафиновых углеводородов.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные выше данные показывают, что методы электронного парамагнитного резонанса и оптической спектроскопии в диффузно рассеянном свете позволяют надежно идентифицировать образование КН ионов переходных элементов на поверхности катализаторов и исследо-

вать их свойства. Удастся достаточно надежно установить искаженную различным образом тетраэдрическую координацию для КН ионов переходных элементов на поверхности силикагеля. В случае использования в качестве носителя в катализаторах оксида алюминия наблюдалось образование КН ионов в квадратно-пирамидальной и тетраэдрической координациях. Таким образом, координационное состояние в значительной мере определяется природой носителя. Немаловажную роль играют также способы нанесения переходных элементов, их концентрация, условия активации [60, 65, 66, 127, 136, 139, 153, 188, 189]. Литературные данные показывают, что координационное состояние поверхностных ионов существенно влияет на селективность и скорость протекания каталитических реакций [153, 158, 188—190]. Стабилизация на поверхности катализаторов ионов переходных элементов в нетипичных для объема состояниях окисления (Cr^{5+} , Cr^{2+} , Mo^{5+} , Rh^{2+} , W^{5+} и т. п.) также связана с их необычной координацией.

Координационно ненасыщенные ионы переходных элементов способны взаимодействовать с различными адсорбированными молекулами с образованием поверхностных комплексов, которые в случае молекул, являющихся типичными лигандами в растворах, имеют, как правило, искаженную октаэдрическую координацию. Возможно образование комплексов с более сложной структурой, например, дляолефиновых углеводородов SO_2 , O_2 , N_2O . Следует отметить, что стабилизация полярных молекул в координационной сфере КН ионов во многих случаях по-видимому, не сводится только к заполнению вакантных мест адсорбированными молекулами. При этом может происходить также перестройка координационного окружения ионов.

Образование комплексов между адсорбированной молекулой и КН ионом может приводить к повышению ее реакционной способности. Так, при адсорбции молекул O_2 во многих случаях образуются стабилизированные в координационной сфере КН ионов анион-радикалы O_2^- . Их реакционная способность значительно выше, чем молекул O_2 . Молекулы, адсорбированные в координационной сфере поверхностных КН ионов переходных элементов, могут при повышении температуры как десорбироваться, так и претерпевать химические изменения в результате взаимодействия с КН ионами, как это, например, показано для молекул H_2O в координационной сфере ионов Cr^{3+} [95] или N_2O в координационной сфере ионов V^{4+} [39, 46]. Возможно также замещение одних адсорбированных в координационной сфере молекул другими, например в случае поверхностных комплексов меди на SiO_2 при адсорбции аммиака и метанола [136].

При адсорбции молекул оксида углерода часто образуются поверхностные парамагнитные комплексы карбонильного типа. Для них характерна непрочная связь между молекулой CO и ионом, разрушающаяся уже при вакуумировании при комнатной температуре. С другой стороны, изменения оптических и ЭПР-спектров, происходящие при таком комплексообразовании, свидетельствуют о том, что хотя такая слабая адсорбция CO соответствует по энергии связи физической адсорбции, она тем не менее приводит к существенным изменениям электронного состояния центра адсорбции — КН иона переходного элемента. Следовательно, она происходит с участием электронов адсорбционного центра и является химической адсорбцией.

Аномальная, по сравнению с объемом, координация поверхностных КН ионов переходных элементов приводит и к отличию от окислительно-восстановительных свойств. Так взаимодействие КН ионов Cr^{2+} в тетраэдрической координации на поверхности SiO_2 с кислородом уже при комнатной температуре приводит к их окислению до пяти- и шестивалентного состояний, тогда как октаэдрически координированные ионы Cr^{2+} окисляются в тех же условиях до трехвалентного состояния [95].

ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г. К. В сб.: Основы предвидения каталитического действия. Тр. IV междунар. конгресса по катализу. М.: Наука, 1970, т. 2, с. 437.
2. Дaudен Д. А. Там же, т. 1, с. 39.
3. Киселев В. Ф. В сб.: Комплексообразование в катализе. Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1968, т. 13, с. 249.
4. Крылов О. В. Там же, т. 13, с. 141.
5. Lunsford J. H. Catal. Rev., 1973, v. 8, p. 135.
6. Спиридонов К. Н., Крылов О. В. В сб.: Поверхностные соединения в гетерогенном катализе. Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1975, т. 16, с. 7.
7. Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 43.
8. Che M., Tench A. J. Adv. Catal., 1982, v. 31, p. 77.
9. Shvets V. A., Kazansky V. B. J. Catal., 1972, v. 25, p. 123.
10. Михайкин И. Д., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Успехи химии, 1972, т. 41, с. 909.
11. Атанасова В. Д., Швеи В. А., Казанский В. Б. Там же, 1981, т. 50, с. 385.
12. Лефтин Х. Ф., Хобсон М. К. Там же, 1966, т. 35, с. 938.
13. Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. Успехи физ. наук, 1965, т. 85, с. 365.
14. Klier K. Catal. Rev., 1966, v. 1, p. 207.
15. Terenin A. N. Adv. Catal., 1964, v. 15, p. 227.
16. Wendland H., Wesley W. Modern Aspects of Reflectance Spectroscopy. New York: Plenum Press, 1968.
17. Delgass W. H., Haller G. L., Kellerman R., Lunsford J. H. Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis. N. Y.: Acad. Press, 1979.
18. Жидомиров Г. М., Лебедев Я. С., Добряков С. Н., Штейншнейдер Н. Я., Чирков А. К., Губанов В. А. Интерпретация сложных спектров ЭПР. М.: Наука, 1975.
19. Керрингтон А., Мак-Лечлан Э. Магнитный резонанс и его применение в химии. М.: Мир, 1970.
20. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1972.
21. Эткинс П., Саймонс М. Спектры ЭПР и строение неорганических радикалов. М.: Мир, 1970.
22. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975.
23. Казанский В. Б., Никитина О. В., Парийский Г. Б., Киселев В. Ф. Докл. АН СССР, 1963, т. 151, с. 369.
24. Kazansky V. B., Parijsky G. B. Proc. III Int. Congr. on Catalysis, Amsterdam, 1964, v. 1, p. 367.
25. Мащенко А. И., Парийский Г. Б., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 853.
26. Che M., Naccache C., Imelic B., Prettre M. Compt. rend., 1967, v. 24, p. 1901.
27. Che M., Naccache C., Imelic B. J. Chim. Phys., 1968, v. 65, p. 1301.
28. Cornaz P. F., van Hoof J. H. C., Pluijm F. J., Schuit G. C. A. Disc. Faraday Soc., 1966, v. 41, p. 290.
29. Iyengar R. D., Codell M., Karra J. S., Turkevich J. J. Amer. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 5055.
30. Iyengar R. D., Codell M., Karra J. S., Turkevich J. Disc. Faraday Soc., 1966, v. 41, p. 323.
31. Бурбулявичус Л. И., Зарифьянц Ю. А., Корягин С. Н., Киселев В. Ф. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, с. 1526.
32. Бурбулявичус Л. И., Зарифьянц Ю. А., Корягин С. Н., Киселев В. Ф. Там же, 1974, т. 15, с. 1230.
33. Зарифьянц Ю. А. Автореф. дис. на соискание уч. ст. доктора физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1974.
34. Швеи В. А., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 935.
35. Maksimov N. G., Nesterov G. A., Zakharov V. A., Stchastnev P. V., Anufrienko V. F., Yermakov Yu. I. J. Mol. Catal., 1978, v. 4, p. 167.
36. Пак В. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Теор. экспер. химия, 1973, т. 9, с. 567.
37. Kermarec M., Imelic B. Compt. rend., 1970, v. C270, p. 1148.
38. Reijen L. L., Cosse P. Disc. Faraday Soc., 1966, v. 41, p. 277.
39. Воротынцев В. М., Швеи В. А., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 678.
40. Швеи В. А., Пржевальская Л. К., Казанский В. Б. В сб.: Связанная вода в дисперсных системах, вып. 2. М.: Изд-во МГУ, 1972, с. 141.
41. Мащенко А. И., Конь М. Я., Швеи В. А., Казанский В. Б. Теор. экспер. химия, 1972, т. 8, с. 801.
42. Грицков А. М., Швеи В. А., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 1257.
43. Грицков А. М., Швеи В. А., Казанский В. Б. Там же, 1975, т. 16, с. 1345.
44. Воротынцев В. М., Пятницкий Ю. И., Голодец Г. И. Теор. экспер. химия, 1973, т. 9, с. 770.
45. Воротынцев В. М., Пятницкий Ю. И., Голодец Г. И. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 1604.
46. Швеи В. А., Воротынцев В. М., Казанский В. Б. Там же, 1969, т. 10, с. 356.
47. Shvets V. A., Vorotintzev V. M., Kazansky V. B. J. Catal., 1969, v. 15, p. 214.

48. Воротынцев В. М., Шве́ц В. А., Жидомиров Г. М., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 1020.
49. Ко́нь М. Я., Шве́ц В. А., Казанский В. Б. Там же, 1974, т. 15, с. 469.
50. Липаткина Н. И., Шве́ц В. А., Казанский В. Б. Там же, 1978, т. 19, с. 979.
51. Shelimov B. N., Che M. J. Catal., 1978, v. 51, p. 143.
52. Гасымов А. М., Шве́ц В. А., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1981, т. 22, с. 1534.
53. Ко́ннов А. А., Пе́ршин А. Н., Ше́лимов Б. Н., Казанский В. Б. Там же, 1983, т. 24, с. 155.
54. Ко́ннов А. А., Пе́ршин А. Н., Ше́лимов Б. Н., Казанский В. Б. Там же, 1983, т. 24, с. 161.
55. Tarama K., Yoshida S., Ishida S., Kakioka H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 2840.
56. Yoshida S., Iguchi T., Ishida S., Tarama K. Ibid., 1975, v. 45, p. 376.
57. Спиридонов К. Н., Па́рийский Г. Б., Крылов О. В. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 1448.
58. Chien J. C. W. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 4675.
59. Фе́нин В. А., Шве́ц В. А., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 1255.
60. Fricke R., Jerschke H. G., Lischke G., Ohlman G. Z. anorg. allg. Chem., 1973, B. 448, S. 23.
61. Грицков А. М., Шве́ц В. А., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, с. 1062.
62. Грицков А. М., Шве́ц В. А., Казанский В. Б. Докл. АН СССР, 1975, т. 221, с. 868.
63. Grissoo A. M., Sheets V. A., Kazansky V. B. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 35, p. 511.
64. Па́к В. Н., Бо́лдырева А. М., Ма́лыгин А. А., Ко́льцов С. И., Але́сковский В. Б. Журн. физ. химии, 1975, т. 49, с. 517.
65. Hanke W., Bienerl R., Jerschke H. G. Z. anorg. allg. Chem., 1975, B. 414, S. 109.
66. Hanke W., Heise K., Jerschke H. G., Lischke G., Ohlman G., Paritz B. Ibid., 1978, B. 438, S. 176.
67. Praliud H., Mathieu M. J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1976, v. 73, p. 689.
68. Кара́чиев Л. Г., Ермаков Ю. И., Коловертнов Г. Д. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 188.
69. Poole C. P., Itzel J. F. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 3445.
70. Ермаков Ю. И. Окиснохромовые катализаторы глубокой полимеризации олефинов, Новосибирск: Наука, 1969.
71. Zecchina A., Garrone E., Ghiotti G., Morterra C., Borrelia E. J. Phys. Chem., 1975, v. 79, p. 966.
72. Groeneveld C., Wittgen P. P., Kersbergen A. M., Mestrom P. L. M., Nuijten C. E., Schuit G. C. A. J. Catal., 1979, v. 59, p. 153.
73. Cosse P., van Reijen L. L. Actes du II Int. Cong. Catalyse, Paris, 1960, p. 1679.
74. Печерская Ю. И., Казанский В. Б. Ibid., 1960, p. 2121.
75. Печерская Ю. И., Казанский В. Б. Журн. физ. химии, 1960, т. 34, с. 2617.
76. O'Reilly D. E., McIver D. S. J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 276.
77. Казанский В. Б., Печерская Ю. И. Кинетика и катализ, 1961, т. 2, с. 454.
78. Howard D. G. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 573.
79. Deren J., Haber J., Kosek S. Bull. Acad. Polon. Sci., 1965, v. 13, p. 21.
80. Печерская Ю. И., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, с. 401.
81. Печерская Ю. И., Казанский В. Б. В сб.: Комплексообразование в катализе. Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1968, т. 13, с. 236.
82. Александров И. В., Казанский В. Б., Михайкин И. Д. Кинетика и катализ, 1965, т. 6, с. 439.
83. Казанский В. Б., Печерская Ю. И. Там же, 1963, т. 4, с. 244.
84. Казанский В. Б. Там же, 1967, т. 8, с. 1125.
85. Печерская Ю. И., Казанский В. Б. Докл. АН СССР, 1965, т. 162, с. 1101.
86. А́льт Л. Я., Ануфриенко В. Ф., Тюликова Т. Я., Ермаков Ю. И. Кинетика и катализ, 1968, т. 9, с. 1253.
87. Тарама К., Йошида С., Доу Я. В сб.: Основы предвидения каталитического действия. Тр. IV междунар. конгресса по катализу. М.: Наука, 1970, т. 1, с. 176.
88. van Reijen L. L., Sachtler W. M. H., Cosse P., Brouwer D. M. Proc. III Int. Congr. on Catalysis, Amsterdam, 1964, p. 289.
89. Gremillion A. F., Knox W. R. J. Catal., 1962, v. 1, p. 216.
90. Шве́ц В. А., Казанский В. Б. Докл. АН СССР, 1966, т. 167, с. 1331.
91. Шве́ц В. А., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1966, т. 7, с. 712.
92. Шве́ц В. А., Казанский В. Б. В сб.: Комплексообразование в катализе. Проблемы кинетики и катализа. М.: Наука, 1968, т. 13, с. 117.
93. Krauss H. L., Stach H. Z. anorg. allg. Chem., 1969, B. 366, S. 34.
94. Слове́цкая К. И., Гу́гис К. М., Дми́триев Р. В., Ру́бинштейн А. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 196.
95. Пре́жевальская Л. К., Шве́ц В. А., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, с. 1310.
96. Пре́жевальская Л. К., Шве́ц В. А., Казанский В. Б. Там же, 1974, т. 15, с. 430.
97. Przhevalskaya L. K., Shvets V. A., Kazansky V. B. J. Catal., 1975, v. 39, p. 363.
98. O'Reilly D. E., Salamon J. E., Squires R. G. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 4147.
99. Anderson J. H. J. Catal., 1973, v. 28, p. 76.
100. Hubalt J. Z. Chem., 1977, B. 17, S. 7.
101. Krauss H. L. Proc. V. Int. Congr. Catal., Palm Beech, 1973, v. 1, p. 207.

102. Пржевальская Л. К. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1975.
103. *Rebenstorff B., Larson L., Larson R.* Acta Chem. Scand., 1978, v. A32, p. 461.
104. *Henrici-Olive G., Olive S.* Angew. Chem., 1973, B. 85, S. 827.
105. *Rebenstorff B., Larson R. J.* Catal., 1983, v. 84, p. 240.
106. Першин А. Н., Шелимов Б. Н., Казанский В. Б. Докл. АН СССР, 1982, т. 267, с. 412.
107. *Shelef M. J.* Catalysis, 1969, v. 15, p. 289.
108. Пржевальская Л. К., Швец В. А., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1005.
109. *Nicolau C., Thom H. G.* Actes du II Int. Congr. Catalyse, Paris, 1960, p. 1923.
110. *Cordischi D., Nelsin R. L., Tench A. J.* Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 2740.
111. *Yamamura T., Hasegawa A., Yamatava Y., Miura M.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, p. 3377.
112. *Tench A. J.* Ibid., 1972, v. 45, p. 2236.
113. Николаева И. В., Тихомирова Н. Н. Журн. структ. химии, 1966, т. 7, с. 351.
114. *Hronsky V., Rakos M., Belak J., Junar J., Kasar J.* Czech. J. Phys., 1978, v. B28, p. 1277.
115. *Moeseler R., Horvath B., Lindenau D., Horvath E. G., Krauss H. L.* Z. Naturforsch., 1976, B. 31b, S. 892.
116. *Rebenstorff B.* Acta Chem. Scand., 1977, v. A31, p. 547.
117. *Rebenstorff B., Larson L.* Ibid., 1977, v. A31, p. 877.
118. Воробьев В. Н., Хасанов Ф. Н., Свенцицкий Е. С. Кинетика и катализ. Деп. ВИНТИ № 1239-77, 1977.
119. Бротиковский О. И., Швец В. А., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 1342.
120. Крылов О. В., Марголис Л. Я. Там же, 1970, т. 11, с. 432.
121. Асмолов Г. Н., Крылов О. В. Там же, 1971, т. 12, с. 463.
122. Асмолов Г. Н., Матышак В. А., Кадушин А. А., Крылов О. В. Там же, 1977, т. 18, с. 1506.
123. *Ratnasamy P., Knozinger H. J.* Catal., 1978, v. 54, p. 155.
124. Клаер К. Кинетика и катализ, 1962, т. 3, с. 65.
125. *Anderson J. H. J.* Catal., 1972, v. 26, p. 277.
126. Каверинский В. А., Боровков В. Ю., Швец В. А., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 819.
127. *Rebenstorff B.* Acta Chem. Scand., 1978, v. A32, p. 195.
128. Слинкин А. А., Локтев М. И., Рубинштейн А. М. Докл. АН СССР, 1970, т. 191, с. 625.
129. Слинкин А. А., Локтев М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 959.
130. Слинкин А. А., Локтев М. И., Рубинштейн А. М. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 817.
131. Ермаков Ю. И., Кузнецов Б. Н., Каракчиев Л. Г., Дербенева С. С. Там же, 1973, т. 14, с. 709.
132. *Shorov D., Andreev A., Pumpalov P. J.* Catal., 1970, v. 19, p. 398.
133. Андреев А. А., Прахов Л. Т., Шопов Д. М. Докл. Болг. АН, 1973, т. 26, с. 923.
134. Елев И. В., Першин А. Н., Шелимов Б. Н., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 936.
135. *Leftin H. P., Stern E. W. J.* Catal., 1966, v. 6, p. 337.
136. Богданов В. А., Швец В. А., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, с. 176.
137. *Tominaga H., Ono Y., Keii T. J.* Catal., 1975, v. 40, p. 197.
138. *Tominaga H., Kaneko M., Ono Y.* Ibid., 1977, v. 50, p. 400.
139. Сурин С. А., Шелимов Б. Н., Михейкин И. Д., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, с. 1569.
140. *Matsunaga Y.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, v. 34, p. 1291.
141. *Lumbeck H., Voitlander J. J.* Catal., 1969, v. 13, p. 117.
142. *Lumbeck H., Voitlander J.* Z. phys. Chem., 1972, B. 79, S. 225.
143. *Lumbeck H., Voitlander J.* Ibid., 1972, B. 79, S. 245.
144. *Freeman J. J., Friedman R. M. J.* Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1978, v. 74, p. 758.
145. *Berger P. A., Ross J. F. J.* Chem. Phys., 1967, v. 71, p. 4307.
146. Максимов Н. Г., Чигрина В. А., Борсков Г. К., Ануфриенко В. Ф. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 446.
147. *Ueda H.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, p. 319.
148. *Ueda H., Todo N.* Ibid., 1970, v. 43, p. 2723.
149. *Aliev R. K., Tsylovskya I. L., Kadushin A. A., Spiridonov K. N., Krylov O. V.* React. Kinet. Catal. Letters, 1978, v. 8, p. 347.
150. *Castellan A., Bart J. C., Vaghi A., Giordano N. J.* Catal., 1976, v. 42, p. 162.
151. *Mitchell P. C., Priffiro F. J.* Chem. Soc., 1970, v. A, p. 3183.
152. *Praliaud H. J.* Less-Common Metals, v. 54, p. 387.
153. *Praliaud H., Forissier M.* React. Kinet. Catal. Letters., 1978, v. 8, p. 451.
154. *Che M., Fournier M., Launay J. P. J.* Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 1954.
155. *Maksimov N. G., Anufrienko V. F., Yurieva T. M., Shokhireva T. Kh., Chumachenko N. N.* React. Kinet. Catal. Letters, 1980, v. 14, p. 93.
156. Воротынцев В. М., Швец В. А., Казанский В. Б. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 1249.
157. *Che M., McAteer J. C., Tench A. J. J.* Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1978, v. 74, p. 2378.

158. *Che M., Figueras F., Forissier M., McAteer J., Perrun M., Portflaix J. L., Praliaud H.* Proc. VI Int. Congr. on Catal., London, 1976, v. 1, p. 261.
159. *Першин А. Н., Шелимов Б. Н., Казанский В. Б.* Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1298.
160. *Першин А. Н., Шелимов Б. Н., Казанский В. Б.* Там же, 1980, т. 21, с. 494.
161. *Першин А. Н., Шелимов Б. Н., Казанский В. Б.* Там же, 1980, т. 21, с. 753.
162. *Шмидт Ф. К., Гречкина Е. А., Сараев В. В., Липович В. Г.* Нефтехимия, 1974, т. 14, с. 41.
163. *Kolosov A. K., Shvets V. A., Kazansky V. B.* Chem. Phys. Letters., 1975, v. 34, p. 360.
164. *Асмолов Г. Н., Крылов О. В.* Кинетика и катализ, 1970, т. 11, с. 1028.
165. *Ismayel-Milanovic A., Basset J. M., Praliaud H., Dufaux M., Mourgues L. J.* Catal., 1973, v. 31, p. 408.
166. *Воробьев В. Н., Талинов Г. Ш.* Журн. физ. химии, 1978, т. 52, с. 361.
167. *Боресков Г. К., Дзисько В. А., Емельянова В. М., Печерская Ю. И., Казанский В. Б.* Докл. АН СССР, 1963, т. 150, с. 829.
168. *Seshadri K. S., Petrakis L. J.* Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 4102.
169. *Seshadri K. S., Petrakis L. J.* Catal., 1973, v. 30, p. 195.
170. *Асмолов Г. Н., Крылов О. В.* Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 188.
171. *Abdo S., Lo Jacono M., Clarkson R. B., Hall W. K. J.* Catal., 1975, v. 36, p. 330.
172. *Abdo S., Clarkson R. B., Hall W. K. J.* Chem. Phys., 1976, v. 80, p. 2431.
173. *Спиридонов К. Н., Парийский Г. Б., Крылов О. В.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1971, с. 2161.
174. *Спиридонов К. Н., Парийский Г. Б., Крылов О. В.* Там же, 1970, с. 2646.
175. *Максимов Н. Г., Исмаилов Э. Г., Ануфриенко В. Ф., Давыдов А. А.* Теор. exper. химия, 1975, т. 11, с. 260.
176. *Burlamacchi L., Martini G., Ferroni E. J.* Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1972, v. 68, p. 1586.
177. *Giamello E., Theobald F., Naccache C., Vedrine J. J.* chim. phys. et phys.-chim. biol., 1978, v. 75, p. 305.
178. *Bhuvana C. V., Viswanathan B., Sastri M. V. J.* Colloid and Interface Sci., 1979, v. 69, p. 344.
179. *Howe R. F. J.* Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1975, v. 71, p. 1689.
180. *Iwasawa Y., Ogasawara S.* Ibid., 1979, v. 75, p. 1465.
181. *Шубин В. Е., Швец В. А., Казанский В. Б.* Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 1270.
182. *Yao H. C., Shelef M.* Proc. VII Int. Congr. on Catal., Tokyo, 1980, Preprint A21.
183. *Шубин В. Е., Швец В. А., Савельева Г. А., Попова Н. М., Казанский В. Б.* Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 1153.
184. *Cass A. C., Швец В. А., Савельева Г. А., Попова Н. М., Казанский В. Б.* Там же, 1983, т. 24, с. 1167.
185. *Шубин В. Е., Фальков И. Г., Яблонский О. П., Швец В. А.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 243.
186. *Katzer J. R., Schuit G. C. A., van Hoof J. H. C. J.* Catal., 1979, v. 59, p. 278.
187. *Sivasankar S., Rawaswamy A. V., Ratnasamy P.* Ibid., 1977, v. 46, p. 420.
188. *Боресков Г. К., Юрьева Т. М.* В сб.: Теоретические проблемы катализа. Новосибирск: Наука, 1977, с. 101.
189. *Боресков Г. К., Юрьева Т. М., Кузнецова Л. И., Чигрина В. А.* В сб.: Роль координации в катализе. Киев: Наук. думка, 1976, с. 58.
190. *Боресков Г. К., Юрьева Т. М., Кузнецова Л. И., Чигрина В. А.* В сб.: Фундаментальные исследования. Химические науки. Новосибирск: Наука, 1977, с. 10.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР,
Москва