

Промежуточные соединения и механизмы гетерогенных каталитических реакций

Простейшие реакции углеводов, спиртов, кислот

О.В.Крылов, В.А.Матышак

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095)938–2156

Рассмотрена структура промежуточных поверхностных соединений в гетерогенно-каталитических реакциях превращений углеводов, спиртов и кислот, установленная на основе спектральных (в основном ИК-спектроскопических) измерений. Проведено разграничение степени доказанности роли тех или иных структур в катализе: по спектральным данным, полученным до или после катализа; по спектральным данным *in situ*, но без кинетических измерений; по спектральным данным *in situ*, полученным путем сопоставления кинетики гетерогенно-каталитической реакции с кинетикой изменения концентрации поверхностных соединений. Приведены схемы механизмов гетерогенных каталитических реакций, предложенные на основе информации о поверхностных комплексах. Библиография — 89 ссылок.

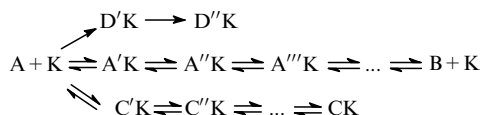
Оглавление

I. Введение	585
II. Некоторые вопросы методики исследования процессов на поверхности твердых тел	586
III. Изомеризация олефинов	590
IV. Олигомеризация олефинов и некоторые другие реакции	591
V. Метатезис олефинов	593
VI. Разложение спиртов	594
VII. Разложение кислот	597
VIII. Превращение метанола в углеводороды	598
IX. Заключение	599

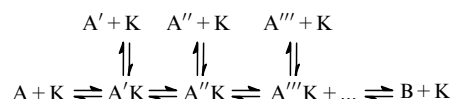
I. Введение

Для понимания механизма гетерогенного катализа необходимо знать последовательность элементарных стадий, через которые протекает каталитическая реакция. Для этого, в свою очередь, нужна информация о строении и реакционной способности промежуточных соединений.

В общем случае на поверхности катализатора может существовать большой набор комплексов. Например, в реакции $A \rightleftharpoons B$, проходящей на катализаторе K по схеме

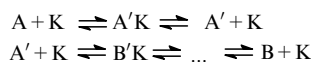


поверхностными комплексами являются A^iK , C^iK и D^iK . Часть комплексов из этого набора (A^iK) может быть промежуточными соединениями в рассматриваемой реакции. Другая часть (C^iK , D^iK) может не иметь прямого отношения к изучаемой реакции. Такие комплексы обычно называют тупиковыми, хотя не исключена возможность того, что они являются промежуточными соединениями в какой-либо другой реакции. При протекании катализа по «механизму граблей» (по терминологии Жермена¹)



промежуточными соединениями также являются комплексы $A'K$, $A''K$, $A'''K$, ..., но не стабильные вещества A' , A'' , A''' . Комплексы $A'K$, $A''K$, $A'''K$ выступают в качестве промежуточных как в реакции $A \rightarrow B$, так и в параллельных реакциях $A \rightarrow A'$, $A \rightarrow A''$, $A \rightarrow A'''$.

Можно представить также протекание реакции по последовательной схеме,



когда стабильный продукт A' в свою очередь вступает во взаимодействие с катализатором K (или с другим катализатором K'). В этом случае рассматриваются две реакции — $A \rightarrow A'$ и $A' \rightarrow B'$, каждая из которых протекает через свои

О.В.Крылов. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории комплексных гетерогенных катализаторов ИХФ РАН.

В.А.Матышак. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории.
Область научных интересов авторов: химическая физика поверхности, гетерогенный катализ, молекулярная спектроскопия

Дата поступления 4 апреля 1994 г.

промежуточные соединения — А'К и В'К соответственно.

Аналогичным образом можно рассмотреть и более сложные реакции, например, $A + B \rightleftharpoons C + D$, где промежуточные комплексы еще многообразнее. Если на поверхности катализатора образуются комплексы типа АК и ВК, мы имеем дело с так называемыми стадийными или раздельными механизмами. Если же оба компонента А и В образуют комплекс АВК, такой механизм называется слитным, концертным или ассоциативным.

Итак, наблюдаемые поверхностные комплексы по отношению к изучаемой реакции можно разделить на промежуточные и тупиковые. В элементарных стадиях реакции одно промежуточное соединение превращается в другое через переходное состояние или активированный комплекс.

В литературе по катализу можно найти большое число предположительных схем протекания реакций. Несмотря на правдоподобность многих из них, подавляющее большинство этих схем не основано на информации, полученной *in situ*, т.е. непосредственно в условиях каталитической реакции. Поэтому их нельзя считать доказанными. Кроме того, большинство авторов ограничивалось лишь констатацией образования того или иного соединения (которое потом именовали промежуточным) в условиях катализа, не исследуя скорости его образования и расходования.

Между тем именно измерением скоростей образования и расходования различных соединений в реакционной среде и сопоставлением их со скоростями собственно каталитической реакции можно доказать, является ли то или иное соединение, обнаруживаемое в условиях катализа, промежуточным. В гетерогенном катализе большинство стадий суммарного процесса протекает на поверхности. Концентрация реакционноспособных частиц на поверхности, рассчитанная на единицу объема, значительно меньше, чем в гомогенных реакциях. Поэтому для обнаружения промежуточных продуктов на поверхности необходимо привлечение чувствительных спектральных методов.

Очень важное значение имеет также высокое временное разрешение спектральных методов. В стационарных условиях каталитической реакции прямое сопоставление концентрации каких-либо комплексов со скоростью суммарной реакции не может дать прямого ответа, являются ли комплексы промежуточными или «тупиковыми». Это можно сделать, проводя реакцию в нестационарных условиях с использованием методов импульсного введения реагентов, резкого изменения концентрации реагентов («метод отклика»), температурного скачка, облучения и т.д. Как известно,² число оборотов каталитической реакции (т.е. число актов реакции, протекающих на одном активном центре катализатора в одну секунду) составляет, как правило, 10^{-2} – 10^2 с⁻¹ (см.†). Соответственно характеристические времена каталитической реакции лежат в интервале от 10^{-2} до 10^2 с. Очевидно, и временное разрешение применяемых спектральных методов *in situ* должно быть не ниже. Однако в большинстве случаев спектральные измерения проводят, прерывая каталитическую реакцию, причем время перерыва значительно превышает характеристическое время каталитической реакции.

В настоящем обзоре приводятся данные (в основном из статей, опубликованных после 1980 г.) о промежуточных соединениях в катализе, которые были получены спектральными методами, главным образом, методом ИК-спектроскопии. В отдельных работах применялись УФ-спектроскопия и спектроскопия в видимой области, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия рассеяния электронов низкой энергии, ЯМР, ЭПР. К сожалению, в пода-

вляющем большинстве работ указанных выше критерий соответствия кинетических характеристик изменения концентрации возможного промежуточного соединения с кинетикой самой каталитической реакции не рассматривался. Поэтому сделанные в них выводы о строении промежуточных соединений и о последовательности их превращений следует считать предположительными, а не доказанными.

Кроме спектральных, существуют и другие методы изучения механизма каталитической реакции: температурно-программированная десорбция (ТПД) и температурно-программированная реакция (ТПР), изотопные методы (обмен изотопов в условиях катализа, кинетический изотопный эффект), кинетические переходные методы (transient response), так называемый «временной анализ продуктов» (TAP-reactor) и другие. Не останавливаясь специально на описании этих методов и результатов, полученных с их помощью, мы в ряде случаев будем использовать и эти данные.

В настоящем обзоре приводятся данные о промежуточных соединениях в простейших гетерогенно-каталитических реакциях полимеризации, олигомеризации, метатезиса углеводородов, разложения спиртов и кислот. В этих реакциях единственное исходное вещество превращается в один или несколько продуктов реакции. В последующих обзорах будут рассмотрены более сложные окислительно-восстановительные реакции.

Мы не останавливаемся на спектральных доказательствах существования того или иного промежуточного соединения и поэтому не приводим, как правило, численные значения частот колебаний.

II. Некоторые вопросы методики исследования процессов на поверхности твердых тел

ИК-спектроскопия в интервале частот 400 – 5000 см⁻¹ чаще всего используется для исследования природы комплексов, возникающих на поверхности катализаторов. Связано это не только с тем, что молекулярная ИК-спектроскопия дает информацию непосредственно о строении поверхностных соединений, но и с тем, что, в отличие от большинства других физических методов, она допускает широкое изменение температуры и давления в кювете спектрометра.

Информативность ИК-спектроскопии, возможно, даже возрастает при исследовании комплексов, находящихся на поверхности твердых тел (по сравнению с молекулами в газовой фазе). Дело в том, что довольно большое число колебаний неактивно в области ИК-спектра и проявляется лишь в спектре комбинационного рассеяния. При взаимодействии молекул с поверхностью их симметрия понижается, в связи с чем практически все колебания становятся активными в ИК-спектре. На поверхности твердых тел методом ИК-спектроскопии можно успешно наблюдать адсорбированные молекулы азота, водорода, кислорода и т.д.

В настоящее время для исследования процессов на поверхности в большей или меньшей степени используют спектроскопию пропускания, отражательную спектроскопию, эмиссионную спектроскопию и спектроскопию диффузного отражения.

Одним из наиболее распространенных типов катализаторов являются массивные металлы. Поверхностные процессы на таких объектах невозможно исследовать традиционными спектральными методами по пропусканию. Перспективным в этом случае является метод эмиссионной спектроскопии.

Получение спектров пропускания поверхностных соединений часто затрудняется сильным собственным поглощением катализатора. Преодолеть такого рода трудности удается, применяя методику диффузного отражения в ИК-области спектра.

Коротко рассмотрим основные черты каждого из перечисленных методов.

† Эти цифры относятся к реакциям, протекающим в проточных или статических установках при давлениях, не слишком далеких от атмосферного. При сверхнизких давлениях получаются меньшие значения числа оборотов, а при высоких — большие.

1. Инфракрасная спектроскопия пропускания

Основы этого метода подробно изложены во многих монографиях (см., например, ³⁻⁵). Спектрофотометры регистрируют пропускание T

$$T = \frac{I}{I_0} = \exp(-kl), \quad (1)$$

где I и I_0 — интенсивности прошедшего и падающего света, k — коэффициент погашения, l — толщина поглощающего слоя. В соответствии с законом Бугера — Ламберта — Бера оптическая плотность равна

$$D = \ln \frac{1}{T} = \ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl, \quad (2)$$

где ε — коэффициент экстинкции, c — концентрация поглощающего слоя.

Соотношение (2) составляет основу для количественного анализа с помощью спектроскопии.

Чувствительность метода определяется как характеристиками приемника излучения, так и коэффициентом экстинкции среды. Можно оценить количество поглощающих молекул, необходимое для получения достаточно интенсивных полос поглощения на традиционно используемых приборах. Например, для надежного определения необходимо иметь $\sim 10^{17}$ молекул СО в пробе или 10^{12} молекул/см² при удельной поверхности образца $100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Поскольку другие колебания (С—Н, С—С и др.) характеризуются меньшими (на два–три порядка) коэффициентами экстинкции, то и чувствительность по ним будет существенно ниже.

Появление фурье-техники несколько улучшило положение в этой области. Расчеты ⁵ показывают, что применение интерферометра вместо диспергирующего элемента должно дать выигрыш в чувствительности примерно в 100 раз. На практике, однако, применение интерферометра с фурье-преобразователем дает, как правило, выигрыш в чувствительности всего лишь в 10 раз. Достичь расчетного увеличения чувствительности не позволяют собственные шумы приемника.

Существенным препятствием для применения спектроскопии на пропускание в условиях каталитической реакции является собственное излучение образца. Вследствие этого вместо истинного спектра поглощения фиксируется некий результирующий, получающийся от наложения спектров поглощения и эмиссии. Исключить эмиссию можно, модулируя излучение перед образцом.

Следует отметить, что фурье-спектрометры позволяют проводить измерения при высоких температурах. Искажения спектров возможны лишь за счет того, что излучение нагретого образца может изменить температуру глобара. Очень важным достоинством фурье-спектроскопии является возможность работы с малыми энергиями излучения. Это означает, что поверхностные соединения могут быть изучены даже на катализаторах с большим собственным поглощением.

Поскольку спектральные измерения проводятся в стационарных и нестационарных условиях, возникает вопрос о характеристических временах процессов, которые можно изучать таким методом. Для изучения спектральным методом доступны процессы с характеристическими временами $> 1 \text{ с}^{-1}$, что составляет лишь верхнюю границу интервала характеристических времен каталитической реакции.

Такая же постоянная времени и у фурье-спектроскопии (время одного сканирования составляет $\sim 1 \text{ с}$). При исследовании образцов, обладающих большим собственным поглощением, для получения качественного спектра поверхностных соединений необходимо осуществить большое число сканирований (отношение сигнал/шум увеличивается пропорционально квадратному корню из числа сканирований). В этом случае время измерения одного спектра может достигать 1 ч. Ясно, что подобные системы могут быть

исследованы только в стационарных условиях. В последнее время появились сообщения о фурье-спектрометре, способном осуществлять 25 сканирований в секунду.⁶ С помощью таких приборов можно будет изучать реакции с характеристическим временем существенно меньшим, чем 1 с.

Следует отметить, что применение спектроскопии пропускания позволило к настоящему времени накопить огромную информацию о структуре и свойствах поверхностных соединений. Остается, однако, открытым вопрос об их роли в каталитической реакции.

2. Инфракрасная спектроскопия диффузного отражения

В опытах с применением ИК-спектроскопии на пропускание необходимо использовать достаточно тонкие (с точки зрения пропускания) таблетки исследуемого вещества. Очень часто успех определяется именно возможностью изготовления такой таблетки (таблетирование необходимо для подавления рассеяния). Кроме того, в спектральном диапазоне выше 2000 см^{-1} пропускание является достаточно низким из-за довольно большого собственного поглощения катализаторов. Наконец, из-за большой длины оптического пути в кювете происходит наложение полос поглощения молекул в газовой фазе и поверхностных соединений.

Перечисленных недостатков лишена спектроскопия диффузного отражения.^{7,8} Суть ее состоит в том, что приемник фиксирует свет, рассеянный порошкообразным образцом.

Для количественного описания спектров диффузного отражения используют формулу Кубелки — Мунка,⁷ которая связывает долю света, отраженного бесконечно толстой средой, с коэффициентами поглощения и рассеяния.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}, \quad (3)$$

где K — коэффициент поглощения образца; S — коэффициент рассеяния образца; R_∞ — доля света, отраженного бесконечно толстой средой.

После адсорбции молекул на бесконечно толстом образце формула Кубелки — Мунка приобретает вид

$$\frac{K + \varepsilon c}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}, \quad (4)$$

где ε — коэффициент экстинкции адсорбированного вещества; c — концентрация адсорбированного вещества; R — доля света, отраженного бесконечно толстым образцом с адсорбированным слоем. Величины R и R_∞ определяются из спектра.

Интенсивность линии находят по формуле

$$I = \frac{R_\infty - R}{R_\infty} \quad (5)$$

Взяв разность выражений (4) и (3), с учетом (5) получим соотношение, связывающее интенсивность полосы адсорбированного вещества и его концентрацию (функция Кубелки — Мунка)

$$F(R) = I \left(\frac{1}{R - R_\infty} \right) = \frac{2\varepsilon c}{S} \quad (6)$$

На основании этой формулы можно оценить длину оптического пути света в веществе катализатора.

Показано,⁸ что длина оптического пути при использовании этой методики составляет 2–3 мм, что значительно больше, чем в методике пропускания. Большой путь света в образце и является, по-видимому, одной из причин высокой чувствительности спектроскопии диффузного отражения. Теоретические оценки свидетельствуют о том, что при иссле-

довании хорошо рассеивающих образцов спектроскопия диффузного отражения оказывается чувствительнее (более чем на порядок) традиционной спектроскопии пропускания.

В реальных условиях соотношение чувствительностей будет менее благоприятным, что связано с различием рассеивающей способности порошков (спектры рассеяния) и таблеток (спектры пропускания). Кроме того, приставки, используемые для измерения спектров диффузного отражения, неидеальны и не способны собрать весь свет, рассеянный образцом. Но несмотря на это, даже тогда, когда до детектора доходит всего несколько процентов рассеянного света при анализе хорошо рассеивающих веществ ($R_\infty \sim 1$) спектроскопия диффузного отражения имеет преимущество по чувствительности перед спектроскопией пропускания.

Количественные измерения требуют, как это следует из функции Кубелки–Мунка (3), нахождения коэффициента рассеяния. Однако показано,⁸ что в случае малоинтенсивных полос концентрацию поглощающего вещества и интенсивность соответствующей полосы в спектре связывает соотношение, аналогичное закону Бугера – Ламберта – Бера.

$$- \varepsilon c l_{\text{ef}} = \ln \left(\frac{R}{R_\infty} \right), \quad (7)$$

где l_{ef} — длина оптического пути света в образце. Уравнение (8) справедливо при

$$\frac{R_\infty - R}{R_\infty} \ll \frac{2(1 - R_\infty)}{(R_\infty)^{1/2}}$$

При анализе интенсивных полос для определения концентрационных характеристик необходимо знать коэффициент рассеяния. Способы независимого определения величины S рассмотрены в работе⁸.

Характеристические времена процессов, которые можно изучать с помощью спектроскопии диффузного отражения, такие же, как и при использовании спектроскопии пропускания.

3. Эмиссионная спектроскопия

Большая часть ранних исследований процессов излучения энергии посвящена эмиссии черного тела. Распределение излучаемой при нагреве черного тела энергии по частотам зависит от температуры и не зависит от материала самого тела, т.е. из спектра эмиссии черного тела нельзя получить информацию о веществе. Однако реальные материалы не являются черными телами. Например, спектр эмиссии газа при низком давлении состоит из набора линий, которые несут информацию о природе газа.

Выражение для распределения энергии излучения не черного тела можно получить с помощью законов Кирхгофа – Планка. Эмиссия серого тела (ε_v) при температуре T и частоте ν определяется как отношение интенсивностей излучения серого $I(\nu, T)$ и черного $I_B(\nu, T)$ тел^{9, 10}

$$\varepsilon_v = \frac{I(\nu, T)}{I_B(\nu, T)}. \quad (8)$$

Закон Кирхгофа устанавливает, что $\varepsilon_v = a_v$, где a_v — поглощение вещества.

Простейшим случаем является исследование эмиссии газа, молекулы которого распределены равномерно в некотором объеме. Подсчитаем излучение тонкого слоя молекул, расположенного на расстоянии d от границы излучающего объема. Если $I_0(\nu, T)$ — излучение этого слоя, то излучение, дошедшее до границы $I(\nu, T) = I_0 \exp[-K(\nu, T)d]$. Здесь $K(\nu, T)$ — коэффициент поглощения среды. Доля энергии, прошедшей через слой d , равна отношению I/I_0 , и, следовательно, $a = 1 - I/I_0$.

Используя закон Кирхгофа и исключая I_0 , получим выражение

$$I(\nu, T, d) = I_B(\nu, T) \{1 - \exp[-K(\nu, T)d]\}, \quad (9)$$

которое описывает излучение слоя газа, параллельного границе и находящегося на расстоянии d от нее. Возможна зависимость I от давления, поскольку из-за межмолекулярного взаимодействия может произойти изменение величины $K(\nu, T)$.

Вычисление эмиссии жидких или твердых тел представляет собой более трудную задачу, поскольку необходимо учитывать отражение излучения, испускаемого по направлению к границе вещества.

Каталитические системы частично пропускают ИК-излучение. В соответствии с теорией эмиссии полупрозрачных веществ^{9, 10} сумма эмиссии (ε_v), отражения (r) и пропускания (T) примерно равна единице.

$$\varepsilon_v + r + T \approx 1. \quad (10)$$

Соотношение (10), которое может быть получено путем термодинамических расчетов, является в настоящее время основным для количественных измерений. Метод эмиссионной спектроскопии по сравнению с методами пропускания и диффузного отражения используется гораздо реже. Причина этого заключается в трудности измерения излучений малой интенсивности с помощью дисперсионных спектрометров. Лишь в последнее время, с развитием фурье-техники, возможности эмиссионной спектроскопии существенно возросли.

Если отражающая способность образца мала, то, согласно (10), достаточно точным будет выражение

$$\varepsilon_v(\nu) = 1 - T(\nu).$$

Поглощение образца $a(\nu)$ связано с концентрацией поглощающего вещества по закону Ламберта – Бера.

$$a(\nu) = -\lg T(\nu) = Kcl. \quad (11)$$

В этом случае эмиссию образца можно связать с концентрацией поглощающего вещества следующим образом:

$$c = \frac{\lg(1 - \varepsilon_v(\nu))}{Kl}. \quad (12)$$

Такое соотношение хорошо выполняется для газов и полупрозрачных тел.¹⁰

Существуют аналогичные выражения для расчета эмиссии в случае, если излучающее вещество находится на поверхности металла.¹¹ Некоторые характеристики различных ИК-спектральных методик приведены в табл. 1. Для сравнительной оценки чувствительности методов дисперсионной и фурье-спектроскопии напомним, что надежное определение СО требует наличия в пробе соответственно 10^{17} и 10^{16} молекул этого вещества.

Таблица 1. Сравнительные характеристики ИК-методов изучения каталитических процессов

Характеристика	Спектральный интервал, см ⁻¹	Временное разрешение, с ⁻¹	Уравнение для количественной обработки
Пропускание	400–5000	> 1	$D = \varepsilon c l$
Диффузное отражение	1800–5000	> 1	$F = \frac{2\varepsilon}{S} c$
Эмиссия	400–2500	> 1	$F = \frac{2\varepsilon}{S} c$ (для сильно отражающих объектов) $D = \varepsilon c l$ (для слабо отражающих объектов)

4. Рамановская спектроскопия

В спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), или рамановской спектроскопии, исследуют излучение, рассеянное образцом. Пусть образец облучается светом с частотой ν_0 . Тогда большая его часть претерпевает релеевское рассеяние, при котором частота рассеянного света также равна ν_0 . Однако частота небольшой части рассеянного света изменяется и приобретает новое значение ν , так что величина $h(\nu_0 - \nu)$ оказывается в точности равной энергии колебательного или вращательного перехода. Сдвиги частот $\Delta\nu$ дают колебательно-вращательные спектры образца. Однако правила отбора в спектроскопии КР отличаются от правил, действующих в ИК-спектроскопии. Основное требование состоит в изменении поляризуемости молекулы при колебании. Колебания, активные в ИК-спектре, могут быть активными или неактивными в спектре КР, и наоборот. ИК-спектры и спектры КР взаимно дополняют друг друга, так что их совместное использование позволяет получить практически полную информацию об изучаемом объекте.

К настоящему времени описаны спектры КР многих адсорбированных на оксидных системах молекул. Применение данного метода при повышенных температурах встречает ряд технических трудностей, связанных с эмиссией света от нагретых стенок. Видимо, поэтому спектроскопию комбинационного рассеяния до сих пор использовали в катализе для изучения состояния самого катализатора, а не адсорбированной фазы.¹² Так, например, было изучено восстановление нанесенных молибденооксидных катализаторов по изменению интенсивности полосы колебаний $\text{Mo}=\text{O}$. Исключением являются исследования^{13,14}, в которых утверждалось, что при высокотемпературной окислительной конденсации метана на оксидных катализаторах образуются адсорбированные группы CH_3 и CH_2 . Это наблюдение, по-видимому, является артефактом, оно связано с сильным нагревом и разложением органических молекул в световом пучке.

Значительное увеличение чувствительности спектроскопии КР было достигнуто с применением лазерных источников. Отсюда название метода — лазер-раман-спектроскопия. Его чувствительность составляет 10^{18} молекул в образце, что, как правило, значительно выше числа молекул в монослое. Дальнейшее увеличение чувствительности было обеспечено открытием эффекта SERS (surface enhanced Raman spectroscopy), или ГКР (гигантское комбинационное рассеяние).¹⁵ При адсорбции на Ag, Au, Cu и некоторых других металлах чувствительность (сечение рассеяния) возрастает в 10^4 – 10^6 раз.

5. Рентгенофотоэлектронная спектроскопия, оже-спектроскопия, спектроскопия энергетических потерь электронов низкой энергии

Рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФС) и оже-спектроскопия в принципе позволяют изучить состав адсорбированных соединений и, при хорошем спектральном разрешении, их структуру. Спектроскопия энергетических потерь электронов низких энергий (из-за отсутствия общепринятой русской терминологии мы будем в дальнейшем использовать английскую аббревиатуру EELS — electron energy loss spectroscopy) дает сведения о колебательных уровнях адсорбированной молекулы, т.е. в принципе ту же информацию, что и ИК-спектроскопия. Ее преимуществами являются высокая чувствительность (0.01 – 0.1 монослоя даже на гладких поверхностях) и возможность использования в низкочастотном интервале колебаний (10 – 800 см^{-1}). В то же время метод EELS характеризуется гораздо худшим разрешением (в лучшем случае 25 см^{-1} , обычно 50 см^{-1}), чем ИК-спектроскопия (1 – 2 см^{-1}).

Очевидным недостатком всех разновидностей электронной спектроскопии является невозможность их применения

при высоком давлении, обычном в каталитических процессах. Максимальное возможное давление составляет 10^{-3} Па ($10^{-5}\text{ мм рт. ст.}$). Однако и при давлении ниже 10^{-3} Па исследование механизма каталитической реакции необходимо проводить на поверхностях, очищенных в сверхвысоком вакууме. При этом следует иметь в виду, что каталитическая реакция в обычных условиях, т.е. при более высоких давлениях, может протекать по другому механизму. Проблема разрыва по давлению («pressure gap») широко обсуждается в литературе по катализу. Есть случаи, когда кинетические данные, полученные при низком давлении, можно отнести к высоким давлениям, но есть и обратные случаи.

6. Спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой областях

Спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой областях (УФ-Вид) отличается достаточно высокой чувствительностью. В частности, интенсивность поглощения для разрешенных одноэлектронных $d-d$ -переходов характеризуется молярным коэффициентом экстинкции порядка $\sim 10^4$. При таком коэффициенте экстинкции в пробе объемом 1 см^3 может быть обнаружено $\sim 10^{16}$ молекул исследуемого вещества. Для $d-d$ -переходов в комплексах с высокой симметрией коэффициент экстинкции существенно ниже и, соответственно, чувствительность гораздо хуже.

Преимущество УФ-Вид-спектроскопии перед инфракрасной заключается в простоте устройства кювет-реакторов: не нужно применять «окна» из специальных материалов, можно использовать кварцевые кюветы. Этот метод широко используют для определения электронного состояния и координации ионов переходных металлов, входящих в состав катализаторов. Для изучения промежуточных продуктов каталитических реакций и поверхностных соединений его применяют довольно редко. Исследуют, главным образом, органические соединения с кратными связями $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$, $\text{C}=\text{O}$ и др., в особенности с сопряженными связями, и ароматические соединения. Электронные переходы в соединениях с простыми связями $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}-\text{O}$ относятся к дальней УФ-области и поэтому трудны для наблюдения в условиях каталитической реакции. Чаще всего исследования проводят при комнатной температуре, так как при повышенной температуре возникают технические трудности, связанные с эмиссией света от нагретых стенок.

7. Электронный парамагнитный резонанс

Электронный парамагнитный резонанс характеризуется высокой чувствительностью; для измерения достаточно наличия в образце 10^{11} спинов.

Метод ЭПР широко используется для изучения ионов переходных элементов и других радикальных центров в катализаторах. Применение его для исследования адсорбированных соединений *in situ* ограничено, во-первых, тем, что время жизни свободных радикалов на поверхности в условиях катализа (высокие температуры и давления), как правило, невелико, и в силу этого чувствительность метода оказывается недостаточной. Во-вторых, сигнал ЭПР от поверхностных парамагнитных комплексов в условиях катализа часто бывает уширен (вплоть до полного исчезновения) при физической адсорбции на поверхности молекул O_2 , H_2O и т.д. за счет диполь-дипольного взаимодействия.

Метод ЭПР часто используют для обнаружения на поверхности радикальных состояний кислорода, NO и некоторых других молекул. Для этого кювету-реактор обычно подвергают быстрому замораживанию до низких температур. Соответственно время обнаружения исследуемых молекул возрастает до $\sim 10\text{ с}$.

8. Ядерный магнитный резонанс

Метод ЯМР в катализе в последнее время находит все более широкое применение.¹⁶ Для исследования твердого тела, в частности катализатора, используют метод ЯМР с магическим углом вращения.

Применительно к катализу *in situ* метод ЯМР был успешно использован для изучения таких реакций, как каталитическая полимеризация в условиях изолированного статического реактора. Однако технические трудности, связанные с необходимостью непрерывного введения реагентов во вращающуюся ампулу-реактор, препятствуют пока широкому использованию ЯМР.

* * *

Из всех перечисленных спектроскопических методов самым распространенным остается ИК-спектроскопия как наиболее разработанный метод. Поэтому именно ИК-спектроскопию рекомендуется использовать для определения промежуточных соединений и изучения динамики каталитической реакции.¹⁷

Большую часть опубликованных работ составляют в настоящее время исследования, связанные с измерением спектров адсорбированных молекул при комнатной температуре (начало таким исследованиям положил Теренин с сотр.¹⁸) и спектров поверхностных соединений после «замораживания» реакции. Очевидно, что заключения о роли поверхностных комплексов в реакции, сделанные на основе таких измерений, являются в большой степени предположительными. Пионером применения ИК-спектроскопии для изучения динамики гетерогенного катализа был Тамару,^{19,20} который обратил внимание на необходимость одновременного измерения скоростей каталитической реакции и превращения поверхностных соединений. Им и его сотрудниками были изучены промежуточные соединения, образующиеся в условиях разложения HCOOH на Al_2O_3 , SiO_2 и ZnO , а также в условиях окисления метанола на ZnO .

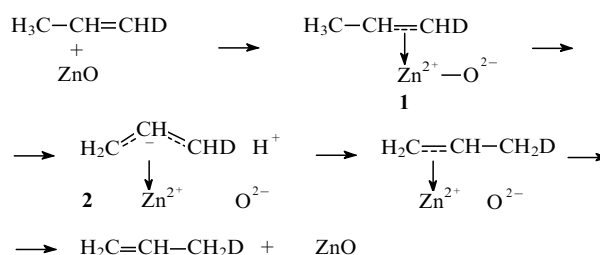
В настоящем обзоре проведено разграничение степени доказанности участия тех или иных поверхностных соединений в качестве промежуточных комплексов в катализе. В большинстве работ заключение об участии поверхностных соединений в катализе сделано на основании спектральных измерений, выполненных до и после реакции. Степень достоверности таких заключений будет обозначаться буквой Н (низшая). Значительно реже для установления роли поверхностного соединения в реакции прибегают к измерению ИК-спектров *in situ*. Степень достоверности выводов, сделанных на основе таких измерений, будет обозначаться буквой С (средняя). И совсем редки публикации, в которых роль поверхностного комплекса в реакции оценивают путем сравнения скорости его превращения со скоростью образования продукта реакции. Совершенно очевидно, что совпадение этих величин служит достаточным основанием для утверждения, что наблюдаемое поверхностное соединение является промежуточным в реакции. Достоверность таких заключений мы будем обозначать буквой В (высшая).

III. Изомеризация олефинов

Наиболее простым типом каталитической реакции является превращение $A \rightarrow B$, где А и В — вещества близкой химической природы. К этому типу реакций относится изомеризация олефинов.

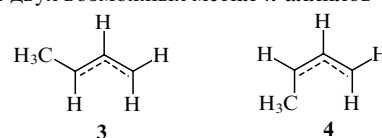
При изомеризации дейтерозамещенных пропиленов на оксиде цинка образуется равновесная смесь молекул $\text{CH}_2\text{D}-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CHD}$, $\text{CH}_3-\text{CD}=\text{CH}_2$.²¹ В ИК-спектре наблюдается полоса, отвечающая колебанию ОН-группы, и пять полос, соответствующих образованию симметричного π -аллила. Это указывает на протекание

изомеризации через диссоциативное расщепление связи $\text{C}-\text{H}$. Промежуточное соединение — π -аллил, — вероятно, представляет собой анион C_3H_5^- :



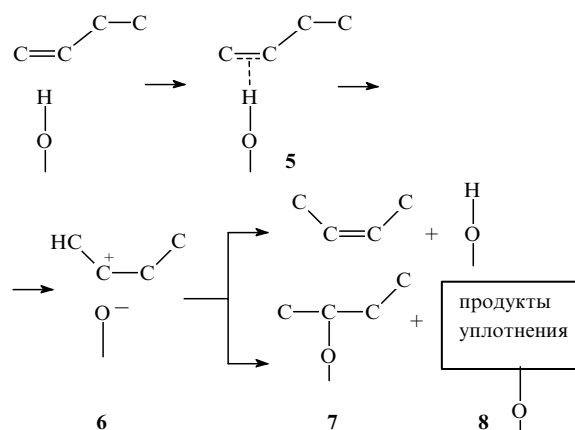
Первой стадией превращения, очевидно, является образование π -комплекса **1**. В ИК-спектрах действительно наблюдали полосы, отвечающие формированию π -комплексов при адсорбции олефинов на ряде оксидов.²² Химически можно себе представить также образование π -комплексов олефина с кислотными ОН-группами и последующее формирование иона карбония C_3H_7^+ . Однако образование таких ионов ни в одной из работ зарегистрировано не было.

При изомеризации бутена-1 в бутен-2 на ZnO в ИК-спектрах наблюдались полосы, отвечающие π -комплексам бутена-1, *цис*- и *транс*-бутенов и π -аллильным комплексам.²³ Из двух возможных метил- π -аллилов



аллил **3** может быть предшественником *транс*-бутена, а аллил **4** — предшественником *цис*-бутена. Однако на поверхности был обнаружен только комплекс **4**. Из π -комплексов наиболее интенсивные полосы поглощения в спектрах дает *цис*-бутен, хотя в равновесной газовой смеси образуется больше *транс*-бутена. Следовательно, форма **3** может существовать лишь как короткоживущий прекурсор в превращении $\text{4} \rightleftharpoons \text{3} \rightleftharpoons \text{транс-бутен}$. В условиях катализа интенсивность сигнала $\pi\text{-C}_4\text{H}_8\text{-I}$ медленно уменьшается, а сигналов $\pi\text{-cis-}$ и $\pi\text{-trans-C}_4\text{H}_7$ медленно растет. В то же время комплекс **4** вначале образуется со скоростью, близкой к общей скорости изомеризации, которая затем остается постоянной. Отсюда можно сделать вывод, что π -аллил является истинным промежуточным веществом.

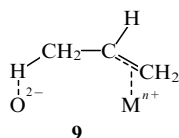
Образование π -комплекса с кислотными ОН-группами было обнаружено при изучении изомеризации бутена-1 в *цис*-бутен на цеолитах НУ и других кислотных силикатах при $0-200^\circ\text{C}$.²⁴ Попытки обнаружить карбониевые ионы C_4H_9^+ и здесь не увенчались успехом, хотя и наблюдалась корреляция скорости реакции с числом кислотных ОН-групп. Предполагается, что реакция протекает по следующей схеме:



Превращение комплекса **5** в **6**, по мнению авторов²⁴, является лимитирующей стадией. При кинетическом исследовании было обнаружено, что непрерывный рост интенсивности полос поглощения насыщенных комплексов **7** и **8** сопровождается падением скорости изомеризации. Очевидно, комплексы **7** и **8** являются «тупиковыми» соединениями, дезактивирующими катализатор.

При изомеризации гексена-1 в гексен-2 и последующей *цис-транс*-изомеризации на цеолите HZSM-5 при 200°C в ИК-спектрах наблюдалась полоса 1510 см⁻¹, характеризующая взаимодействие связи C=C с OH-группой. Одновременно изменялся и спектр OH-групп. На этом основании авторы²⁵ сделали вывод о протекании реакции через промежуточное образование иона карбония (превращение типа **5** → **6**).†

Предполагается образование стабильных ионов карбония типа (CH₃)₂C⁺CH₂CH₃ при адсорбции изоолефинов на цеолитах.²² В этой же работе рассматривается возможность протекания изомеризации двойной связи через кольчатые комплексы типа



по согласованному (ассоциативному, «концертному») механизму.

В табл. 2 содержится сводка данных о промежуточных соединениях, образующихся при адсорбции олефинов на гетерогенных катализаторах, и указана степень доказанности роли того или иного комплекса в реакции изомеризации в согласии с приведенными выше критериями.

Во всех рассматриваемых работах предполагается диссоциативный механизм изомеризации, включающий расщепление связи C—H с образованием π-аллил-анионов либо карбониевых ионов. Заметим, однако, что прямых спектрокINETических подтверждений такого механизма практически не существует (кроме самого факта обнаружения π-аллильного комплекса). Наблюдавшиеся изменения ИК-спектров адсорбированных молекул в большинстве случаев были связаны с тупиковыми соединениями, не участвующими в основной реакции.

Приведенные выше данные относятся к изомеризации олефинов по двойной связи. Что касается их скелетной изомеризации, то работ, в которых промежуточные продукты идентифицировались бы с помощью ИК-спектроскопии, практически нет. Схемы скелетной изомеризации, приводимые в отдельных работах (см., например,²⁶), основаны на косвенных данных.

† Недавно методом ЯМР ¹H и ¹³C было доказано перемещение углерода по цепочке атомов C в октане при 20–70°C на цеолите HZSM-5 (A.G.Stepanov, M.V.Luzgin, V.N.Romannikov, K.I.Zama-gaev. *Catal. Lett.*, **24**, 271 (1994)). Авторы считают это доказательством образования иона карбения. Прямое спектральное наблюдение этого иона невозможно, потому что он находится в равновесии с алкилсилильным эфиром.

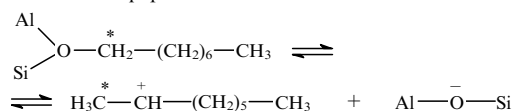


Таблица 2. Промежуточные соединения, образующиеся при изомеризации олефинов

Реакция, катализатор	Промежуточный комплекс	Степень достоверности	Ссылки
Изомеризация дейтеропропиленов на оксидах	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CHD} \\ \\ \text{M}^{2+} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CHD} \\ \\ \text{M}^{2+} \end{array}$	C	21, 22
Изомеризация бутенов на ZnO	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Zn} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{Zn} \end{array}$	B	23
Изомеризация бутенов и высших олефинов на цеолитах и других кислотных силикатах	$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{HC}^+-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$	C	24, 25
		H	22, 25
		H	22, 25
	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CHR} \\ \quad \\ \text{O}^{2-} \quad \text{M}^{n+} \end{array}$	H	22
Изомеризация октана-1 на цеолите HZSM-5	$\text{H}_3\text{CCH}^+(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	C	

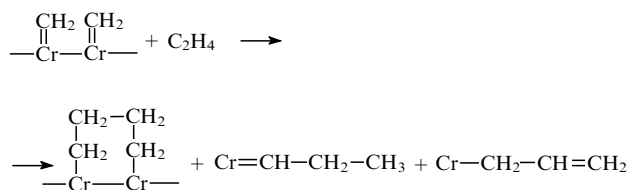
IV. Олигомеризация олефинов и некоторые другие реакции

1. Олигомеризация, алкилирование, ароматизация олефинов

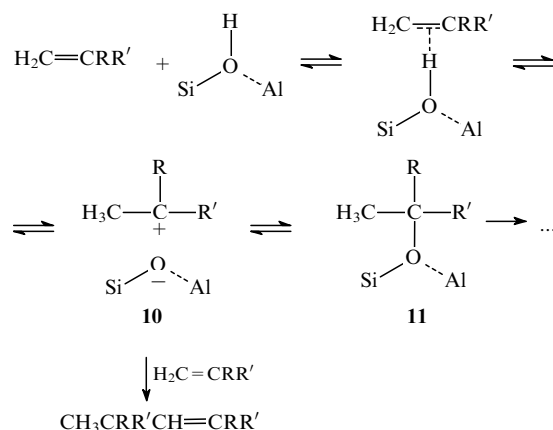
Олигомеризация олефинов $nA \rightarrow B$ формально относится к реакциям более сложного типа, чем изомеризация. Однако тот факт, что продукт реакции — олигомер или полимер — не десорбируется в газовую фазу, облегчает спектрокINETическое исследование, и это делает результаты более однозначными. Для идентификации промежуточных соединений, наряду с ИК-, применяют УФ-Вид и ЯМР-спектроскопию.

При олигомеризации C₂H₄, C₃H₆, C₄H₈ на цеолитах при 0–200°C методами ИК-спектроскопии^{25, 27–29} и ЯМР^{30–32} *in situ* регистрировались в основном стабильные исходные вещества и олигомеры, а также устойчивые долгоживущие алкоксипроизводные.

Начальная стадия взаимодействия — образование π-комплекса с OH-группой — была обнаружена при исследовании спектров ЯМР изобутилена на цеолитах HY и HZSM при низкой температуре (–150°C).³¹ При олигомеризации пропилена до 4-метилпентена и 1-гексена на NiO/SiO₂ образовывался π-комплекс C₃H₆ с Ni²⁺ (см.³³). Характер ИК-спектров, полученных *in situ* при изучении полимеризации C₂H₄ на Cr/SiO₂,²⁷ свидетельствует о наличии диссоциативных форм адсорбции этилена. Это дало основание предположить участие в реакции карбенов, хотя непосредственно эти промежуточные соединения не наблюдались.

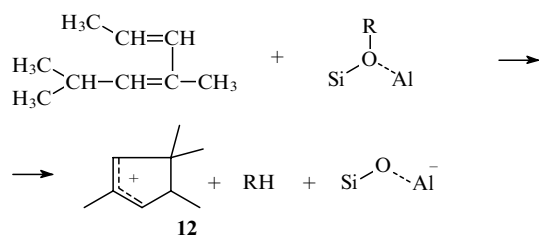


π -Комплекс олефина с ОН-группой может превращаться в ион карбония. Он может образовываться в качестве переходного состояния, однако при изучении превращений олефинов методами ИК-спектроскопии и ЯМР карбокатионы не наблюдались даже при низких температурах.^{31,32} По-видимому, на алюмосиликатах они сразу превращаются в долгоживущие алкоксидные группы $\equiv\text{Si}-\text{OR}$. Изучение кинетики олигомеризации C_2H_4 и C_3H_6 на цеолите ЦВК и силикалите²⁹ по изменению ИК-полосы при 2935 см^{-1} (CH_2 -группы в продуктах реакции) показало, что в начале процесса скорость реакции уменьшается, а затем увеличивается. Это обусловлено тем, что группы CH_3O малоактивны, а группы $\text{O}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$ активны по отношению к олефину. Полоса группы CH_3O (2977 см^{-1}) постепенно исчезает из спектра. Начальные стадии олигомеризации могут быть представлены следующей схемой:^{31–33}



Затем происходит образование алкоксида $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CRR}'-\text{CH}_2-\text{CHRR}'$ и дальнейшее удлинение цепи олигомера. Лимитирующей стадией, возможно, является превращение промежуточного карбокатиона **10** в димер. Далее образуются как линейные, так и разветвленные полиолефины.

При изучении олигомеризации C_3H_6 методом ЯМР были обнаружены³² также стабильные циклические карбокатионы **12**, образующиеся после израсходования всего мономера по схеме

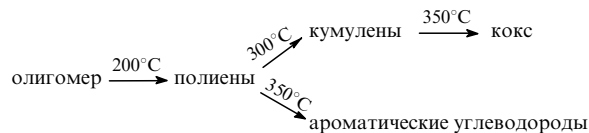


но они не являются промежуточными продуктами олигомеризации.

Обрыв олигомерной цепи, по-видимому, осуществляется путем β -элиминирования. В ИК-спектрах, полученных при полимеризации C_2H_4 на 0.5% Cr/SiO_2 , были обнаружены пики, отвечающие продуктам взаимодействия конечной

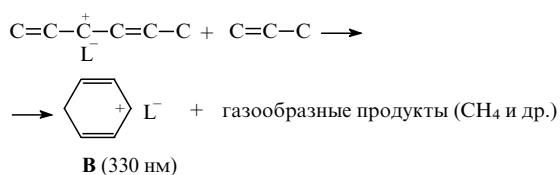
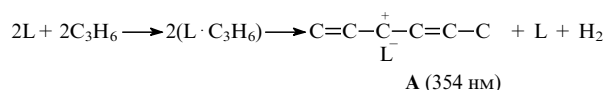
группы $-\text{CH}=\text{CH}_2$ растущего олигомера с ОН-группой катализатора.³⁴

Последующие стадии превращения олигомеров при более высокой температуре ($260-400^\circ\text{C}$) были изучены методом УФ-Вид-спектроскопии.^{29,35–37} При этом наблюдались полиенильные и другие конденсированные структуры. Начиная с $250-300^\circ\text{C}$, происходит ароматизация, а при более высокой температуре (350°C) — образование кокса. Общая схема превращения олигомеров на цеолитах имеет вид²⁹



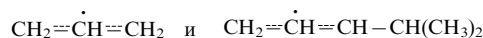
Полиены в условиях катализа стабилизируются на тех же ОН-группах, что и олигомеры. Методами ИК-спектроскопии²⁸ и ЯМР³⁸ было подтверждено, что кокс и ароматические углеводороды получаются по независимым маршрутам.

Методом УФ-Вид-спектроскопии было обнаружено также образование стабильных непереходных катионов. Было показано,³⁵ что ароматизация C_3H_6 происходит на кислотных центрах Льюиса $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $180-300^\circ\text{C}$ по схеме



где L — кислотный центр Льюиса. Скорость образования соединения **B**, характеризующегося частотой колебаний 330 нм , пропорциональна концентрации соединения **A** (частота колебания 354 нм) и давлению C_3H_6 в газовой фазе. После прохождения реакции на поверхности наблюдаются различные конденсированные соединения.^{23,35,36}

Методом ЭПР было показано также, что при нагреве цеолитов НМ, НУ и др. с адсорбированными олефинами образуются свободно-радикальные продукты, например, C_3H_6 дает радикалы³⁹



Спектры ЭПР были сняты не в условиях катализа, а при глубоком охлаждении.

Алкилирование на цеолитах протекает по механизму, аналогичному механизму олигомеризации. При изучении алкилирования изобутана бутенами на цеолите HNaCaX методом ИК-спектроскопии *in situ* были обнаружены π -комплексы C_4H_8 и алкоксидные соединения. По мнению авторов,⁴⁰ изобутан может образовывать также промежуточные карбокатионы $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$, которые участвуют в реакции гидридного переноса H^- к C_4H_9^+ с образованием алкоксигруппы $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-$ или связи $\text{C}-\text{C}$ в олигомерах по ассоциативному механизму. Изобутан способен адсорбироваться на основном (нуклеофильном), а бутены — на кислотном центре цеолита.

Заметим, что рассмотренная выше олигомеризация протекает, вероятно, по ассоциативному механизму (например, при взаимодействии карбоний-иона **10** с алкоксидом **11**). По-видимому, для ее осуществления необходимы два активных центра: один с алкоксидной цепочкой и второй с карбокатионом. Отсутствие прямой связи между концентрацией

Таблица 3. Промежуточные соединения, образующиеся при олигомеризации и некоторых других реакциях олефинов

Реакция, катализатор	Промежуточный комплекс	Степень достовер- ности	Ссылки
Олигомеризация олефинов на цеолитах	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \equiv \text{CHR} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{M} \end{array}$	H	25, 27 – 33
	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \equiv \text{CHR} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	C	31
Олигомеризация пропилена на NiO/SiO ₂	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \equiv \text{CH} - \text{CHR} \\ \\ \text{M} \end{array}$	H	33
Полимеризация этилена на Cr ³⁺ /SiO ₂	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \equiv \text{CH} - \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{O} - \text{Cr} \end{array}$	H	27, 33
Ароматизация пропилена на Al ₂ O ₃	$\begin{array}{c} \text{C} = \text{C} - \text{C}^+ - \text{C} = \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{L}^- \end{array}$ 	B	35
Ароматизация пропилена на цеолитах	$\text{H}_2\text{C} \equiv \dot{\text{C}}\text{H} \equiv \text{CH}_2$ $\text{H}_2\text{C} \equiv \dot{\text{C}}\text{H} \equiv \text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	H	39
Алкилирование изобутана бутенами на цеолитах	$\begin{array}{c} \text{C} \equiv \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{O} \end{array}$	H	40

алкоксидных структур и скоростью олигомеризации указывает на возможное существование равновесий типа $10 \rightleftharpoons 11$. Основная часть поверхности может служить резервуаром для подпитки реакции при изменении ее режима. Возможно, такую же роль выполняют и циклические карбатионы **12**.

Сводка данных о промежуточных соединениях, образующихся при олигомеризации олефинов, ароматизации и алкилировании, приведена в табл. 3.

Полимеризация олефинов, например, на катализаторах Циглера–Натта, протекает, по-видимому, по координационному механизму. Молекула олефина образует π -комплекс с ионом переходного металла, который одновременно удерживает полимерную цепь. При исследовании этого процесса методом ИК-спектроскопии были обнаружены в высокой концентрации группы CH_2 , в той или иной степени взаимодействующие с катализатором.

2. Крекинг углеводородов

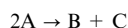
Крекинг углеводородов можно рассматривать как реакцию, в известной степени обратную олигомеризации. Она также протекает на алюмосиликатах. Однако крекинг происходит при значительно более высоких температурах, и поэтому промежуточные продукты могут быть другими. Общепринятым является мнение об образовании карбатионов в качестве промежуточных соединений. Применение спектроскопических методов *in situ* для изучения крекинга затруднено из-за высоких температур процесса. Среди продуктов крекинга олигомеров пропилена на НУ при 220°C методом ЯМР были обнаружены такие же промежуточные соединения, как и при олигомеризации.³⁸ При более высоких температурах вероятнее диссоциативные механизмы.

При крекинге метилциклогексана и 3-метилпентана на Н-мордените при температуре выше 100°C методом ЭПР удалось обнаружить адсорбированные свободные радикалы.⁴¹ Они стабильны до 100°C, а при более высокой температуре переходят в конечные продукты, возможно, через образование промежуточных карбоний-ионов. При комнатной температуре сигнал ЭПР не наблюдается. Авторы предполагают, что сильный центр Льюиса в первой стадии реакции отщепляет электрон от третичной связи C—H с образованием катион-радикала. Последний теряет атом Н и образует свободный радикал. Далее происходит двухстадийное отщепление гидрид-иона.

На металлах крекинг идет по другому механизму. При разложении C_2H_6 на Pt/SiO_2 в ИК-спектрах обнаруживались полосы этилидиновых структур $CH_3C\equiv Pt$ и, возможно, $PtCH_2-CH_2Pt$. При $200-300^\circ C$ эти соединения разлагаются с образованием CH_4 и углеродного остатка.⁴²

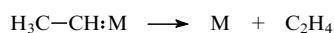
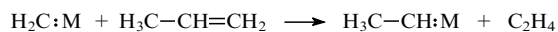
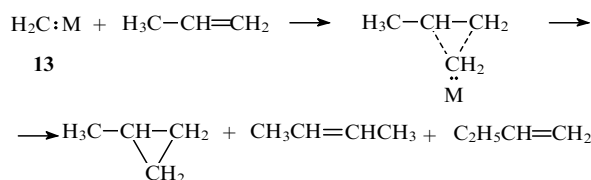
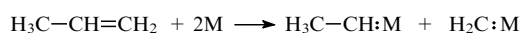
V. Метатезис олефинов

Метатезис олефинов



формально является реакцией более сложного типа, чем рассмотренные выше. Однако в действительности его механизм прост, так как все реагенты — А, В и С — относятся к одному классу олефинов (например, А — пропилен, В — этилен, С — бутилен). Поэтому и промежуточные вещества должны быть одновалентными. В этой реакции обнаружены промежуточные карбеновые комплексы.

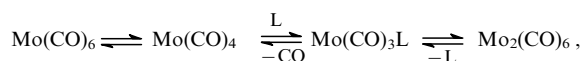
В наших работах^{43,44} были изучены УФ-Вид-спектры диффузного отражения оксидов Mo, W и Re, нанесенных на Al_2O_3 и SiO_2 . Механизм метатезиса пропилена на таких катализаторах при низкой (50–250°C) и высокой (300°C) температурах, судя по содержанию изомеров бутилена, различен. Было высказано предположение, что при низкой температуре метатезис может протекать по квазициклобутановому, а при высокой — по карбеновому механизму.



М — металл

Однако выводы о механизме были сделаны на основании косвенных данных, а именно путем анализа изменения координации комплексов Mo, W и Re, которое находит отражение в характере УФ-Вид-спектров.

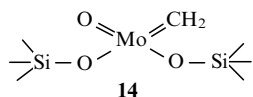
В работах^{45, 46} УФ-Вид-спектроскопия применялась непосредственно в условиях реакции метатезиса пропилена. Одновременно с измерением спектров определяли скорость реакции. Сопоставление этих данных позволило установить, что процесс активации катализатора $\text{Mo}(\text{CO})_6/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ связан с формированием и перестройкой на поверхности субкарбонильных структур. Процесс образования активного центра $\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ можно представить следующей схемой:



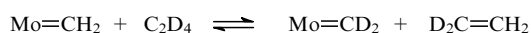
где L — лиганд (возможно, поверхностная OH-группа).

Установлены кинетические параметры процесса образования активного центра в реакции метатезиса в зависимости от состояния гидроксильного покрова поверхности. Падение энергии активации образования активного центра $\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ связано с уменьшением энергетических затрат на преодоление барьера из гидроксильных групп при его возникновении. Характер зависимости активности катализатора от температуры определяется соотношением скоростей выделения CO и перестройки на поверхности субкарбонильных структур.

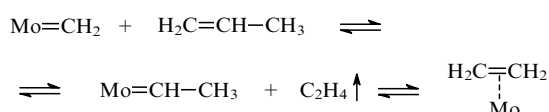
Методами ИК- и УФ-Вид-спектроскопии обнаружено образование при адсорбции циклопропана на $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, в котором Mo^{6+} фотохимически восстановлен до Mo^{4+} , карбенового комплекса



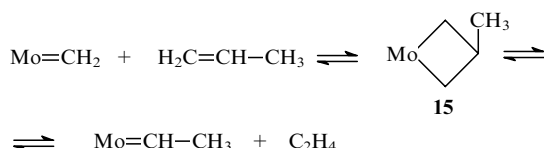
устойчивого в вакууме до 400–450°C.⁴⁷ При комнатной температуре наблюдается изотопный обмен между комплексом **14** и C_2D_4 .



При 0–350°C комплекс **14** взаимодействует с олефинами по схеме



Возможно также образование циклобутанового комплекса **15**, это подтверждается появлением новых полос в спектре.



Те же полосы появляются и при взаимодействии циклопропана по связи $\text{Mo}=\text{O}$. Энергия связи $\text{Mo}=\text{CH}_2$ в комплексе **14** равна 435 кДж·моль^{–1} (см.⁴⁸).

Следует отметить, что катализатор, применявшийся в работе⁴⁷, был подвергнут фотовосстановлению. Однако и

Таблица 4. Промежуточные соединения, образующиеся при метатезисе олефинов

Реакция, катализатор	Промежуточный комплекс	Степень достоверности	Ссылки
Метатезис пропилена на $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$	$\equiv\text{Mo}=\text{CH}_2$	C	43, 44, 47, 48
	$\equiv\text{Mo}=\text{CH}-\text{CH}_3$	C	
	$\equiv\text{Mo} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{CH}_3$	H	48
Метатезис пропилена на $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$	$\equiv\text{Nb}=\text{CH}_2$	H	49

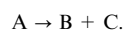
при обычном термическом метатезисе олефинов возможно возникновение карбенов. При метатезисе пропилена на Nb/SiO_2 образовывался промежуточный карбеновый комплекс $\text{Nb}=\text{CH}_2$.⁴⁹ Его структура была изучена методами ИК-спектроскопии и EXAFS. Оказалось, что расстояние $\text{Nb}-\text{C}$ в указанном комплексе составляет 0.195 нм, что соответствует длине кратной связи $\text{Nb}=\text{C}$ (нормальная же связь $\text{Nb}-\text{C}$ имеет длину 0.210 нм). Полосы в ИК-спектре отвечают колебаниям CH_2 -группы.

Сводка данных о промежуточных соединениях, образующихся при метатезисе олефинов, приведена в табл. 4.

Сопоставление кинетики образования и распада карбена с кинетикой суммарной реакции метатезиса в работах^{43, 44, 47–49} отсутствует.

VI. Разложение спиртов

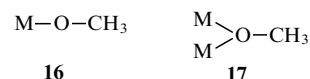
Спирты разлагаются по двум основным направлениям: в сторону дегидратации с образованием олефина и воды или в сторону дегидрирования с образованием водорода и альдегида (или кетона). Оба направления относятся к реакциям типа



При дегидратации первого члена ряда алифатических спиртов — метанола — может образоваться формальдегид CH_2O или диметиловый эфир $(\text{CH}_3)_2\text{O}$. Дегидрирование метанола до CO и H_2 здесь не рассматривается. Ниже, в разделе VIII, будет рассмотрено превращение метанола в углеводороды.

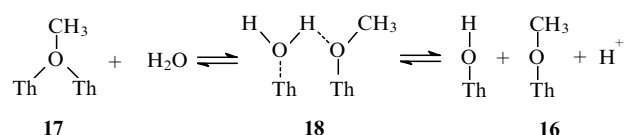
1. Дегидратация спиртов

Во всех работах по разложению метанола на оксидах в ИК-спектрах *in situ* обнаруживаются поверхностные метоксидные группы. Они присутствуют на $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,⁵⁰ CeO_2 и ThO_2 ,⁵¹ Cr_2O_3 ,⁵² ZnO ,⁵³ ThO_2 .⁵⁴ На CeO_2 и ThO_2 различали линейные (**16**) и мостиковые (**17**) метоксидные группы.



При разложении комплекса **16** вновь получается метанол, а при разложении комплекса **17**, точнее двух таких рядом расположенных комплексов — смесь $\text{CH}_3\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{CO}$.⁵²

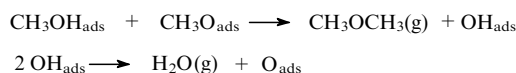
Может происходить и взаимное превращение комплексов **16** и **17**.⁵⁴



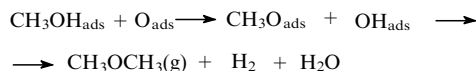
Взаимное превращение метоксидных комплексов **16** и **17**, в сущности, происходит по ассоциативному механизму каталитической дегидратации.

При низкой температуре (150°C) обнаружен также метанол, связанный с оксидом водородной связью, $\text{CH}_3\text{OH} \cdots \text{OM}$. Он может быть предшественником метоксида.⁵⁰ Нагрев до высоких температур (> 200°C) приводит к превращению алкоксидов в формиаты и карбонаты.^{50, 53}

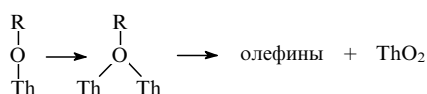
Применение периодической модуляции потока CH_3OH с разрешением 1 с позволило⁵⁵ различить два механизма дегидратации метанола на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — диссоциативный



и ассоциативный



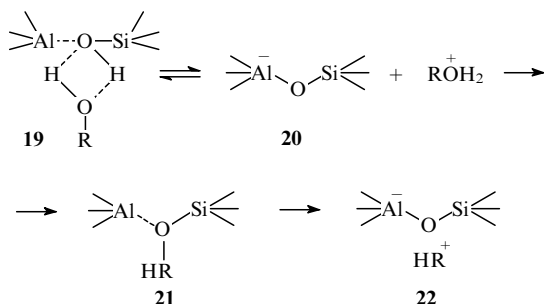
Алкоксидные группировки образуются и при дегидратации высших спиртов: изопропанола на ThO_2 ,⁵⁴ изобутанола на Al_2O_3 ⁵⁶ и различных спиртов на цеолитах HZSM-5.⁵⁷ В работе⁵⁴ предпринята попытка корреляции кинетики дегидратации *трет*-бутанола и изопропанола, измеренной по скорости выделения газообразных продуктов, с кинетикой разложения линейных и мостиковых алкоксидов. Авторы предлагают следующую схему:



Однако учитывая, что приведенные в работе⁵⁴ кривые являются недостаточно четкими, реакция вполне может протекать и по бимолекулярному механизму.

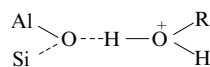
Изменение диффузных ИК-спектров *in situ* и кинетика дегидратации ряда спиртов ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$) на Al_2O_3 были изучены методом отклика при 140–280°C.⁵⁶ Удаление спирта из газовой фазы при 260°C тотчас же приводит к исчезновению полос Н-связанного или координационно-связанного спирта; несколько медленнее исчезают полосы алкоксида, а полосы карбоксилатов не изменяются. Константы скорости дегидратации, найденные на основании анализа ИК-спектров и по выходу газообразных продуктов, совпадают. Отсюда авторы⁵⁶ делают вывод, что алкоксид является промежуточным веществом.

При адсорбции различных спиртов от C_1 до C_4 на цеолите HZSM-5^{57, 58} каждая молекула спирта адсорбируется вблизи атома Al, о чем свидетельствует исчезновение из ИК-спектра полосы кислотной OH-группы. Результаты исследований обмена изопропанола и *трет*-бутанола с D_2O указывают, что молекулы спирта дегидратируются с образованием перед десорбцией карбоний-иона. Однако бутанол-1 не обменивается с D_2O , что объясняется, по мнению авторов⁵⁷, бимолекулярным механизмом, в котором участвуют две молекулы спирта. На первой стадии взаимодействия происходит образование водородной связи (комплекс **19**), после этого появляется оксоний-ион **20**, а затем карбоний-ион **22**.



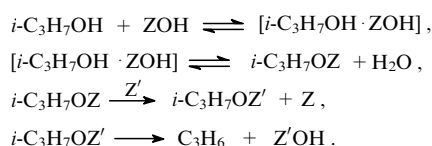
Ковалентная структура **21** преобладает в цеолитах с нуклеофильными центрами, а ионная структура **22** — в цеолитах с более кислотными центрами. В ИК-спектрах ионные структуры **20** и **22** не проявляются (во всяком случае их трудно отличить от ковалентных), однако авторы⁵⁷ считают, что

они могут возникать в результате стабилизации, обусловленной взаимодействием с решеткой цеолита, например, с образованием мостиковых ионов

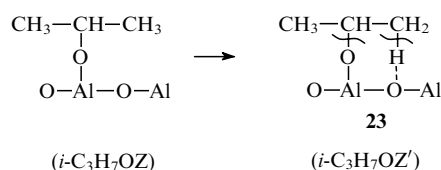


как в гомогенном катализе.⁵⁸ Подобная стабилизация способствует преодолению энергетического барьера в эндотермических стадиях реакции.

Заметим, что образование ассоциативных комплексов при дегидратации изопропанола на Al_2O_3 ранее было доказано кинетическим и калориметрическим методом.⁵⁹ Была представлена четырехстадийная схема



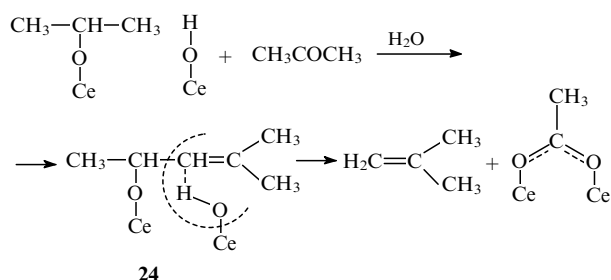
На первой стадии образуется комплекс типа **19**, а третья стадия (возможно, лимитирующая) представляет собой поверхностную диффузию изопропоксидных групп к другому активному центру Z' , включающему поверхностный атом кислорода.



Энергия активации этой стадии составляет 106 кДж · моль⁻¹. Измеренный тепловой эффект первой стадии (26 кДж · моль⁻¹) примерно соответствует энергии двух водородных связей в комплексе типа **19** или времени жизни комплекса $\sim 10^{-10}$ с.

Следовательно, механизмы, предложенные в работах^{57, 60}, согласуются между собой в отношении образования водородно-связанных ассоциативных комплексов и алкоксидных групп, которые в основном и покрывают поверхность в стационарных условиях. Образование же пропилена (заключительная стадия реакции), по мнению авторов⁵⁷, происходит с участием карбоний-иона, а по мнению авторов⁶⁰ — с участием основных центров. Нерешенным остается вопрос, участвуют ли в образовании конечного продукта все алкоксидные группы (центры Z) или только часть их (центры Z'), тогда как остальные служат резервуаром для последних.

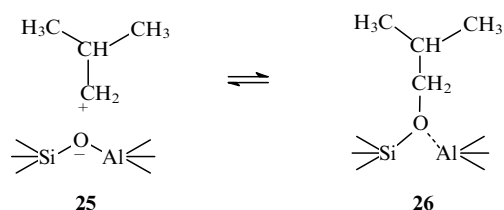
По мнению авторов⁶¹, основанному на анализе ИК-спектров, снятых после нагрева CeO_2 в изопропаноле при 150–400°C, дегидратация также протекает по ассоциативному механизму. Кроме прямой дегидратации происходит



альдольная конденсация с ацетоном, образующимся при дегидрировании спирта.

При низкой температуре, близкой к комнатной, осуществляется собственно альдольная конденсация с образованием из комплекса **24** непередельного кетона $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Аналогичный процесс с участием CH_3CHO на Na/SiO_2 был изучен методом рамановской спектроскопии при комнатной температуре.⁶¹ Были обнаружены енолятные комплексы и комплексы, удерживаемые на поверхности двумя связями $\text{C}-\text{O}-\text{M}$. Найден также физически адсорбированный 2,4-диметил-1,3-диоксан, который при нагреве до 130°C разлагается, давая кротоновый альдегид $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$, ацетальдегид (или адсорбированный енолят $\text{CH}_2=\text{CHOH}$) и воду.

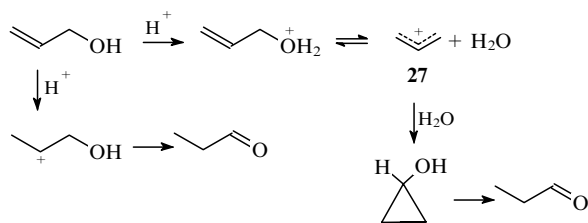
Механизм дегидратации спиртов был изучен также методом ЯМР *in situ*.^{63–69} Дегидратация *трет*-буанола и изобутанола при 100°C , согласно данным ЯМР, протекает с образованием изобутилена, воды и олигомера C_8 . Промежуточным веществом может быть короткоживущий ион карбония **25**.^{64,65} Молекула спирта локализуется в пересечении каналов цеолита. При этом алкоксид **26** ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OSi}$) является промежуточным соединением в реакции дегидратации изобутанола, но не *трет*-бутанола.[†]



При дегидратации трифенилкарбинола на кислых катализаторах был обнаружен устойчивый трифенилкарбониевый ион.⁶⁷

Не удалось обнаружить методом ЯМР образование изобутилкарбониевого иона и при дегидратации *трет*-бутанола на HZSM-5,⁶² хотя ранее те же авторы⁵⁷ на основании ИК-спектроскопических данных постулировали возникновение комплекса **22** в этом процессе. Наблюдался лишь алкоксид типа **21**. Такой же комплекс был обнаружен ими и при адсорбции метилпропана. Ион карбония, образующийся при адсорбции C_3H_8 на цеолите⁶⁸, также, по мнению авторов⁶⁴, относится к числу эфиров $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$. Образование иона карбония на цеолите HY более вероятно, чем на HZSM-5, из-за большей величины диэлектрической постоянной и более высокой нуклеофильности.

Изучение дегидратации аллилового спирта на цеолите HZSM-5 методом ЯМР позволило обнаружить промежуточные оксониевые и карбониевые соединения и установить последовательность превращений⁶⁹



[†] Методом ЯМР удалось показать, что при разложении изобутанола на цеолите HZSM-5 происходит переход метки $^{13}\text{CH}_2$ из изобутанола в изобутилсилильный эфир **26** и дальнейшее перераспределение ^{13}C по атомам C в бутане (R.J.Kokes, A.L.Dent. *Adv. Catal.*, **22**, 1 (1972)). По мнению авторов, это доказывает существование перехода $26 \rightarrow 25$ и участие иона карбония **25** в дегидратации $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$.

Таблица 5. Промежуточные соединения, образующиеся при дегидратации спиртов

Реакция, катализатор	Промежуточный комплекс	Степень достоверности	Ссылки
Дегидратация метанола на оксидах	$\text{M}-\text{O}-\text{CH}_3$	C	50–55
	$\begin{array}{c} \text{M} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{M} \end{array}$	C	50–55
Дегидратация метанола на ThO_2	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{Th} \quad \quad \text{Th} \end{array}$	C	54
	$\text{Th} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{CH}_3$	H	50
Дегидратация изопропанола и изобутанола на ThO_2	$\text{Th}-\text{O}-\text{R}$	B	54
	$\begin{array}{c} \text{Th} \\ \\ \text{O}-\text{R} \\ \\ \text{Th} \end{array}$	B	54
Дегидратация спиртов на Al_2O_3	$\text{Al}-\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{R}$	B	56
	$\text{Al}-\text{O}-\text{R}$	B	56
Дегидратация спиртов C_1-C_4 на цеолитах	$\begin{array}{c} \text{Al} \cdots \text{O} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{O}-\text{R} \\ \quad \quad \\ \text{Si} \quad \quad \text{O} \end{array}$	H	57
Дегидратация изопропанола на Al_2O_3	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Al}-\text{O} \cdots \text{O}-\text{R} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \end{array}$	C	59
То же на CeO_2	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{H})-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{Ce} \quad \quad \text{Ce} \end{array}$	H	60
Дегидратация изобутанола на HZSM-5	$\begin{array}{c} \text{Al} \cdots \text{O}-\text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{Si} \end{array}$	H	64, 65
	$\begin{array}{c} \text{Al} \cdots \text{O}^- + \text{C}_4\text{H}_9 \\ \\ \text{Si} \end{array}$	H	64, 65
Дегидратация аллилового спирта на HZSM-5	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}^+ \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \end{array}$	H	69
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}_2^+$	H	69
Дегидратация трифенилкарбинола на кислотных катализаторах	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+$	H	67

При взаимодействии аллил-катиона **27** с аллиловым спиртом получен диаллиловый эфир ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$)₂O.

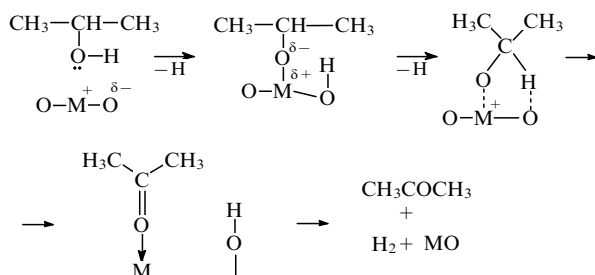
При изучении разложения изопропанола на металлическом Mo(III) методом EELS также наблюдали образование изопропоксида.⁷⁰ Среди продуктов реакции обнаружены также C_3H_6 , C_3H_8 , H_2 и H_2O .

Сводка данных о промежуточных соединениях, образующихся в реакциях дегидратации спиртов, приведена в табл. 5.

Резюмируя приведенные выше данные по дегидратации спиртов, отметим, что во всех работах признается образование линейных и мостиковых алкоксидов, а в некоторых из них и карбокатионов. Спектрокинетические измерения почти не проводились, исключение составляют не очень четкие данные^{54, 56}. Однако по совокупности большого количества результатов можно считать, что указанные комплексы с высокой вероятностью являются промежуточными соединениями.

2. Дегидрирование спиртов

При дегидрировании спиртов на оксидной поверхности в ИК-спектрах также обнаруживаются полосы, отвечающие алкоксидным структурам^{60, 71}, но для протекания реакции в этом направлении необходимо наличие по соседству с кислотным центром сильного основного (нуклеофильного) центра.



Согласно данным⁷¹, конверсия изопропилового спирта происходит только в отсутствие слабо связанного спирта, блокирующего соседние центры (возможно, O^{2-}), т.е. протекание реакции по ассоциативному механизму здесь невозможно.

ИК-полосы при 2910 и 2960 см^{-1} , наблюдающиеся при дегидрировании изопропанола при 150°C на Fe_2O_3 ,⁷² были

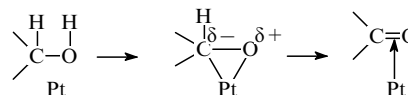
Таблица 6. Промежуточные соединения, образующиеся при дегидрировании спиртов

Реакция, катализатор	Промежуточный комплекс	Степень достоверности	Ссылки
Дегидрирование спиртов на оксидах		H	60, 71
Дегидрирование изопропанола на Fe_2O_3		H	72
Дегидрирование циклогексанола на Pt/SiO ₂		H	74

приписаны еноляту, который, очевидно, является промежуточным звеном между алкоксидным комплексом и конечным продуктом.

При исследовании разложения $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ на MgO методом ЯМР ^{13}C было обнаружено образование алкоксидов $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ и $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^-$, а также ацетатов и карбонатов, являющихся, по-видимому, побочными продуктами.⁷³

При дегидрировании циклогексанола до циклогексанона на Pt/SiO₂ в ИК-спектрах наблюдался сдвиг полос колебаний $\text{C}=\text{O}$, который связывали с протеканием процесса



Широкие полосы при 1400 и 1610 см^{-1} приписывали енольной группе.

Альдегиды и кетоны могут образовываться также при окислении спиртов с участием кислорода решетки оксидов.

Сводка данных по дегидрированию спиртов приведена в табл. 6.

Таким образом, надежных данных о промежуточных соединениях, участвующих в дегидрировании спиртов, намного меньше, чем для реакции дегидратации спиртов. Более вероятным представляется образование енолятов или енолят-анионов.

VII. Разложение кислот

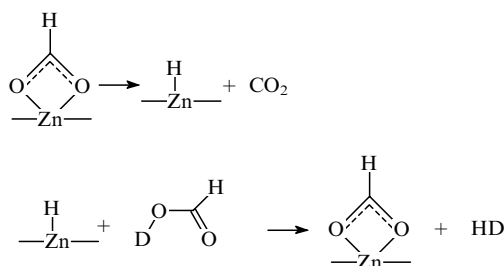
Муравьиная кислота, как и спирты, может разлагаться по двум направлениям: в процессах дегидратации и дегидрирования. Основными веществами, наблюдаемыми на поверхности катализатора, являются формиаты.^{19, 20, 50, 75–77}

В уже упоминавшихся работах Тамару с сотр.^{19, 20, 77} таблетку катализатора нагревали в кювете до температуры реакции, затем вводили DCOOD до достижения стационарной скорости разложения. После этого DCOOD в газовой фазе быстро заменяли на HCOOH и продолжали реакцию, наблюдая одновременно как за поведением хемосорбированных частиц, так и за скоростью суммарной реакции. Опыты по дегидратации муравьиной кислоты при 150–190°C на Al_2O_3 показали, что большая часть адсорбированных ионов DCOO^- исчезает во время реакции, но соответствующее количество молекул появляется в газовой фазе в виде HCOOH, т.е. идет быстрый обмен. Наблюдалась корреляция между скоростью дегидратации HCOOH и количеством протонных центров на поверхности. Был сделан вывод, что группы HCOO^- не являются промежуточными комплексами, а дегидратация муравьиной кислоты протекает при взаимодействии молекул HCOOH с центрами H^+ . Была обнаружена адсорбция молекулярной HCOOH на SiO_2 , формиаты при этом не наблюдались. И в этом случае, по мнению авторов²⁰, молекулы HCOOH из газовой фазы реагируют с OH-группами.

Дегидратация HCOOH на TiO_2 и цеолитах была изучена методом ЯМР ^{13}C (см.⁷³). На TiO_2 был обнаружен монодентатный формиат, связанный с OH-группой, а на цеолите — бидентатный формиат. Лимитирующей стадией, возможно, является удаление H_2O с поверхности при конденсации поверхностных OH-групп.

Изучение дегидрирования HCOOH на ZnO при 145–220°C, наоборот, подтвердило предположение о протекании реакции через промежуточные формиаты.^{19, 20} При удалении HCOOH из газовой фазы выделение H_2 прекращалось, а скорость выделения CO_2 не изменялась. При повторном введении HCOOH в газовую фазу скорость выделения H_2 восстанавливалась. В процессе реакции почти вся поверхность ZnO была покрыта формиатом. На основании этих

данных был предложен следующий механизм дегидрирования НСООН на ZnO.



При дегидрировании НСООН на α -Fe₂O₃ в ИК-спектрах были найдены полосы колебаний бидентатных формиатов, ОН-групп и молекул НСООН, связанных с поверхностью через группы О—Н и С=О.⁵⁰ При проведении реакции в закрытом сосуде наблюдалось уменьшение интенсивности полос формиата.

Сводка данных по разложению муравьиной кислоты содержится в табл. 7.

Таким образом, часто обнаруживаемые в условиях разложения муравьиной кислоты формиаты, вероятнее всего, являются промежуточными соединениями в реакции дегидрирования НСООН, протекающей по ассоциативному механизму. При дегидратации НСООН такими промежуточными формами являются протоны.

VIII. Превращение метанола в углеводороды

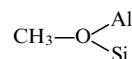
На цеолитных катализаторах метанол подвергается дегидратации до диметилового эфира, который далее превращается в углеводороды. Эти превращения носят название мобили или MTG (Methanol to gasoline)-процесса. Первая стадия — образование эфира (CH₃)₂O на простых оксидах — уже рассматривалась нами в разделе VI.

Таблица 7. Промежуточные соединения, образующиеся при разложении НСООН

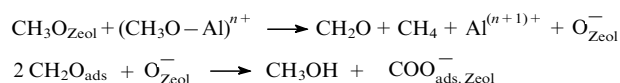
Реакция, катализатор	Промежуточный комплекс	Степень достоверности	Ссылки
Дегидратация на Al ₂ O ₃	НСООН	C	19, 20, 77
TiO ₂		H	75
цеолитах		H	75
Дегидрирование на ZnO		C	19, 20
Fe ₂ O ₃		H	50
		H	50

Механизм превращения метанола в углеводороды на цеолитах HZSM-5, HY и SAPO-34 изучали методами ИК-^{78, 79}, ЭПР-⁸⁰ и ЯМР-спектроскопии.^{81–84}

После взаимодействия метанола с цеолитом HZSM-5 при отсутствии в газовой фазе CH₃OH в ИК-спектре были обнаружены полосы колебаний различных метоксильных групп: цеолитных групп CH₃O_{Zeol}, атом кислорода которых связан с атомами Al и Si,

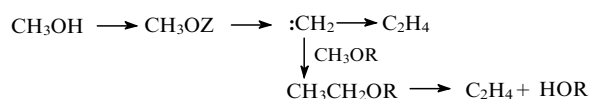


и групп CH₃O—Al, CH₃O—Si, а также слабо координированного CH₃OH.⁷⁸ При нагревании CH₃O_{Zeol} образуются метан и формальдегид. Согласно⁷⁸, такое превращение осуществляется по схеме



При наличии в газовой фазе метанола в продуктах реакции наблюдались углеводороды C₂–C₅, главным образом C₂H₄ и C₃H₆. Их образование приписывали ассоциативному взаимодействию CH₃OH с CH₃OZ, детали которого не обсуждались.

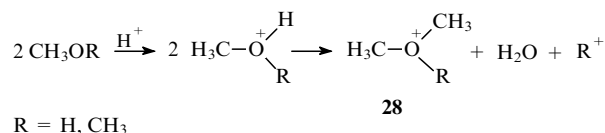
Наиболее проблематичной является стадия образования связи С—С. Согласно предположению⁸⁵, она осуществляется через промежуточное образование карбенов.



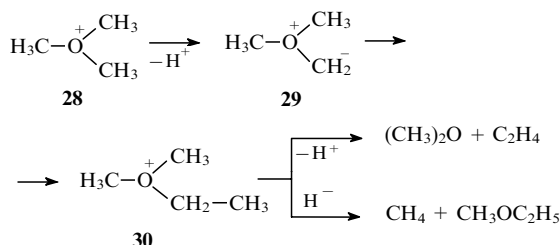
В условиях взаимодействия CH₃OH с C₃H₆ на цеолитах HЦВК и HY при 200–240°C в ИК-и УФ-спектрах наблюдались полосы поглощения различных веществ, приписанные олигомерным алкильным, аллильным и полиенильным катионам.⁷⁹

Исследование превращения CH₃OH в углеводороды на цеолитах методом ЯМР ¹³C и ¹H *in situ* с быстрым замораживанием реактора до температуры жидкого азота позволило проследить за образованием продуктов реакции.^{81–83} Состав продуктов в газовой фазе и внутри полостей цеолита был различным. При использовании HZSM-5 были получены в основном ароматические углеводороды. В продуктах реакции наблюдалось больше толуола, *m*- и *n*-ксилолов, 1,2,4-триметилбензола, а в адсорбированной фазе находились *o*-ксилол и 1,2,4,5-тетраметилбензол. Отсюда следует, что молекулы внутри полостей образуются в равновесном соотношении, а их выход в газовую фазу зависит от размера окон в цеолите.⁸² На SAPO-34, обладающем еще более узкими каналами, в газовую фазу выходят углеводороды C₁–C₃, а во внутрикристаллическом пространстве остаются разветвленные углеводороды C₄–C₈. В отличие от HZSM-5, ароматические продукты здесь не образуются.⁸¹

Гипотеза о промежуточном образовании оксониевых ионов при синтезе углеводородов из метанола была высказана впервые на основании не спектральных измерений, а изотопных и химических данных.^{86, 87} Оксониевый ион **28**,

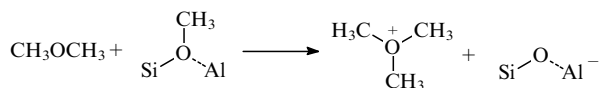


согласно⁸⁶, образуется при взаимодействии метанола или диметилового эфира с поверхностной группой $\text{CH}_3\text{O}^+\text{Rn}$. Этот процесс был изучен с использованием бифункционального катализатора $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ с помощью меченого углерода ^{13}C . По предположению авторов⁸⁷, триметилкоксониевый ион **28** при наличии на поверхности основных центров превращается в метиленметилкоксонийид **29**, и последний в избытке диметилового эфира подвергается внутримолекулярному метилированию с образованием диметилэтилкоксония **30**.

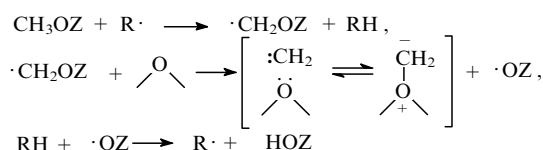


В результате возникает связь С—С.

Кинетика конверсии CH_3OH в углеводороды на цеолитах при 250°C была изучена методом ЯМР *in situ*.⁸⁴ Вначале наблюдался период индукции, затем скорость реакции выходила на стационарный уровень. Период индукции, как полагают авторы⁸⁴, связан с образованием из $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ иона триметилкоксония, впервые найденного в работе⁸⁸. Однако при совместной адсорбции эфира и CH_3OH триметилкоксониевые ионы зарегистрированы не были, и поэтому их кинетическая роль неясна. Авторы⁸⁴ предположили, что триметилкоксоний **28** образуется в результате активированного взаимодействия $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ с алкоксидной группой



Был предложен и другой, радикальный механизм образования связи С—С.⁸⁹ Ранее свободные радикалы были обнаружены методом ЭПР при разложении $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ на HZSM-5.⁸⁰ Было также показано,⁸⁹ что добавка NO ингибирует синтез углеводородов по свободно-радикальному механизму. В прокаленном HZSM-5 найдены парамагнитные центры. Предложен следующий механизм реакции



Радикал $\text{R}\cdot$ может представлять собой алкил, алкоксил, алкоксиалкил и другие радикалы. Реакционноспособная частица карбен участвует в формировании связи С—С, возможно, через оксоний-ион.

Следовательно, образование алкоксидов ROZ в качестве промежуточных веществ при синтезе углеводородов из CH_3OH можно считать более или менее доказанным (степень достоверности С), а образование оксоний-ионов — скорее предположительным (степень достоверности Н). Их реальная кинетическая роль не выяснена. Наиболее вероятен ассоциативный механизм, т.е. участие в лимитирующей стадии двух молекул или фрагментов.

IX. Заключение

Выше были описаны результаты исследования промежуточных соединений в простейших гетерогенно-каталитических реакциях углеводородов, спиртов и кислот, полученные методами спектроскопии за последние 15 лет. Отметим, что в подавляющем большинстве цитированных работ степень достоверности невелика. Уровень исследований даже последнего времени не превышает уровня основополагающих работ Тамару,^{19, 20, 76–78} в которых впервые был отмечен параллелизм между скоростью каталитической реакции и изменением ИК-спектров адсорбированных веществ в условиях реакции.

Наиболее достоверное свидетельство о действительной роли промежуточного вещества дает совпадение скоростей превращения поверхностного комплекса и образования продукта.

Работ, в которых используется такой подход, очень мало. Связано это с большими экспериментальными трудностями, среди которых можно назвать: 1) необходимость конструирования реакторов-кювет для одновременного изучения спектральных и каталитических свойств системы; 2) необходимость разработки методов определения коэффициентов экстинкции; 3) недостаточное временное разрешение как кинетических, так и спектральных измерений; 4) наличие на поверхности большого числа различных поверхностных соединений, часть которых является промежуточными, а другая часть — тупиковыми комплексами.

Большинство перечисленных выше возможных промежуточных комплексов относится к числу химических соединений с насыщенной валентностью: это алкоксиды, формиаты, ацетаты и т.д. Обнаруженные в реакциях с участием олефинов π -олефиновые и π -аллильные комплексы также достаточно устойчивы.

Лишь на цеолитах методом ЭПР при низких температурах обнаружены свободные радикалы, а методом ЯМР — карбониевые ионы, которые должны быть более реакционноспособными, чем насыщенные промежуточные соединения. Переход к более коротким временам измерений, по крайней мере к миллисекундным (нижний интервал характеристических времен катализа), позволяет обнаружить короткоживущие (и следовательно, более реакционноспособные) промежуточные соединения.

Следует также отметить, что низкая достоверность результатов, получаемых при исследовании каталитических реакций углеводородов, связана с малой интенсивностью (низкими коэффициентами экстинкции) колебаний С—Н и С—С. В этих реакциях адсорбированные вещества удается наблюдать лишь при их достаточно высокой концентрации. Этим объясняется скудость данных, относящихся к таким известнейшим каталитическим реакциям как олигомеризация, изомеризация и метатезис углеводородов.

Литература

- Ж.Э.Жермен. В кн. *Каталитические превращения углеводородов*. Мир, Москва, 1972. С. 308
- М.Будар. *Успехи химии*, **43**, 317 (1974)
- Л.Литтл. *Инфракрасные спектры адсорбированных молекул*. Мир, Москва, 1969
- К.Накамото. *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений*. Мир, Москва, 1966
- А.Смит. *Прикладная ИК-спектроскопия*. Мир, Москва, 1982. С. 37
- A. Zecchina, G. Spoto, S. Bordiga. In *Europa Cat-I*, (Abstr., V.1). Montpellier, 1993. P.71
- W. Wm. Wendlandt, H. G. Hecht. *Reflectance spectroscopy*. Interscience Publishers, New York; London; Sydney, 1966
- В.Ю.Боровков. Дис. д-ра хим. наук, ИОХ РАН, Москва, 1989

9. P.R.Griffiths. *Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy*. Wiley, London, 1975. P. 308
10. J.B.Bates. In *Fourier Transform Infrared Emission Spectroscopy V.1*. Academic Press, New York; London, 1978. P. 99
11. E.Steger, D.Rasmus. *Appl. Spectrosc.*, **28**, 376 (1974)
12. R.P.Cooney, G.Curthoys, Nguen The Tam. *Adv. Catal.*, **24**, 293 (1975)
13. А.В.Бобров, А.А.Кадушин, Я.М.Кимельфельд, С.Э.Плате. *Кинетика и катализ*, **29**, 1006 (1988)
14. А.А.Кадущин, О.В.Крылов, С.Е.Плате, Ю.П.Туленин, В.А.Селезнев, А.В.Бобров, Я.М.Кимельфельд. In *Proc. Intern. Congr. «New Developments in Selective Oxidation»*. Elsevier, Amsterdam, 1989. P. 447
15. M.Fleischman, P.J.Hendra, A.J.McQuillan. *Chem. Phys. Lett.*, **26**, 163 (1974)
16. В.М.Мастихин, О.Б.Лапина, И.Л.Мудраковский. *Ядерный магнитный резонанс в гетерогенном катализе*. Наука, Москва, 1992
17. W.H.Delgass, G.L.Haller, R.Kellerman, J.H.Lunsford. *Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*. Academic Press, New York, 1979
18. Н.Г.Ярославский, А.Н.Теренин. *Докл. АН СССР*. **66**, 885 (1949)
19. К.Тамару. *Adv. Catal.*, **15**, 65 (1964)
20. Ю.Ното, К.Фукуда, Т.Онис, К.Тамару. В кн. *Тр. IV Международного конгресса по катализу. Т. 1*. Наука, Москва, 1970. С. 389
21. R.J.Kokes, A.L.Dent, C.C.Chang, L.T.Dixon. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4429 (1972)
22. А.А.Давыдов. *ИК-спектроскопия в химии поверхности оксидов*. Наука, Новосибирск, 1984
23. C.C.Chang, W.C.Conner, R.J.Kokes. *J. Phys. Chem.*, **77**, 1957 (1973)
24. Е.А.Паукштис, А.В.Малышева, Н.С.Коцаренко, Л.Б.Каракчиев. *Кинетика и катализ*, **21**, 455 (1980)
25. A.Bezoukhanova, H.Lechert, G.Tarabanska, A.Meyer. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **40**, 209 (1989)
26. Cuong Pham-Hun, M.J.Ledoux, J.Guille. *J. Catal.*, **143**, 249 (1993)
27. P.Zielinski, I.G.Dalla Lana. *J. Catal.*, **137**, 368 (1992)
28. A.K.Ghosh, R.A.Kydd. *J. Catal.*, **100**, 185 (1986)
29. А.С.Медин, В.Ю.Боровков, В.Б.Казанский. В кн. *Тр. IV Всесоюзной конференции по механизму каталитических реакций. Т. 1*. Наука, Москва, 1986. С. 275
30. K.P.Datema, A.R.Nowale, J.Van Branm, J.Houekqeest, A.F.Wielers. *Catal. Lett.*, **11**, 267 (1991)
31. N.D.Lazo, B.R.Richardson, P.D.Schettler, J.L.White, E.J.Munson, J.F.Haw. *J. Phys. Chem.*, **95**, 9420 (1991)
32. J.F.Haw, B.R.Richardson, I.S.Oshiro, N.D.Lazo, J.A.Speed. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2052 (1989)
33. D.Deininger, G.Wendt. *React Kinet. Catal. Lett.*, **17**, 277 (1981)
34. P.Jozwink, I.G.Dalla Lana, W.Przystajko, R.Fredorow. In *Proc. 9th Int. Congr. on Catalysis. V. 3*. Chem. Inst. Canada, Ottawa, 1988. P.1340
35. Р.Б.Ахвердиев, А.П.Мамедов, Ф.В.Алиев, Г.Н.Асмолов, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **21**, 999 (1980)
36. M.Laniecki, H.S.Karge, In *Proc. 6th Int. Symp. on Heterogeneous Catalysis, Pt.2*. BAN, Sofia, 1987. P. 129
37. I.Kiriczi, S.Kh.Akopyan, A.V.Mikhailov, H.Forster. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **42**, 145 (1990)
38. J.L.White, N.D.Lazo, B.R.Richardson, J.F.Haw. *J. Catal.*, **126**, 260 (1990)
39. А.В.Кучеров, А.А.Слинкин. *Кинетика и катализ*, **24**, 947; 955 (1983)
40. Г.М.Тельбиз, В.М.Гуныко, П.Н.Галич, Л.М.Роев. В кн. *Тр. 4 Всесоюзной конференции по механизму каталитических реакций. Т. 1*. Наука, Москва, 1986. С. 270
41. F.R.Chen, J.J.Fripiat. *J. Phys. Chem.*, **97**, 5796 (1993)
42. C.Della Cruz, N.Sheppard. *J. Catal.*, **127**, 445 (1991)
43. R.K.Aliev, I.L.Tsitovskaya, A.A.Kadushin, K.N.Spiridonov, O.V.Krylov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **8**, 347 (1978)
44. А.А.Кадушин, Р.К.Алиев, О.В.Крылов, А.А.Андреев, Р.М.Едрева-Карджиева, Д.М.Шопов. *Кинетика и катализ*, **23**, 276 (1982)
45. А.А.Кадушин, В.А.Матышак, Н.А.Кутырева, А.В.Скляров, А.Г.Власенко. *Кинетика и катализ*, **23**, 1167 (1982)
46. В.А.Матышак, А.А.Кадушин, Н.А.Кутырева, Р.М.Едрева-Карджиева. *Кинетика и катализ*, **24**, 1255 (1983)
47. K.A.Vikulov, I.V.Elev, B.N.Shelimov, V.B.Kazansky. *J. Mol. Catal.*, **55**, 126 (1989)
48. V.B.Kazansky, B.N.Shelimov, K.A.Vikulov. In *New Frontiers in Catalysis (Proc. 10th Int. Congr. on Catalysis V.A.)*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 515
49. K.Asakura, M.Nishimura, Y.Iwasawa. *J. Mol. Catal.*, **55**, 159 (1989)
50. G.Busca, V.Lorenzelli. *J. Catal.*, **66**, 155 (1980)
51. J.Lamotte, V.Moravek, M.Bensitel, J.C.Lavalley. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **36**, 113 (1988)
52. K.Yamashita, S.Naito, K.Tamaru. *J. Catal.*, **94**, 353 (1985)
53. D.L.Roberts, G.L.Griffin. *J. Catal.*, **95**, 617 (1985)
54. V.Moravek, J.Lamotte, J.C.Lavalley. In *Proc. 6th Int. Symp. on Heterogeneous Catalysis, Pt.1*, BAN, Sofia, 1987. P. 377
55. R.S.Schiffino, R.P.Merrill. *J. Phys. Chem.*, **97**, 6425 (1993)
56. T.Hattori, K.Shirai, M.Niwa, H.Murakami. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **15**, 193 (1980)
57. M.T.Aronson, R.J.Gorte, W.E.Farneth. *J. Catal.*, **105**, 455 (1987)
58. W.R.Moser, C.C.Chiang, R.W.Thompson. *J. Catal.*, **115**, 532 (1989)
59. Н.Б.Либрович, В.Д.Майоров, В.А.Савельев. *Докл. АН СССР*, **225**, 1388 (1975)
60. В.В.Садовников, А.М.Гефтер. *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1220 (1976)
61. M.I.Zaki, N.Sheppard. *J. Catal.*, **80**, 114 (1983)
62. A.W.Klaassen, C.G.Hill. *J. Catal.*, **69**, 299 (1981)
63. M.T.Aronson, R.J.Gorte, W.E.Farneth, D.White. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 840 (1989)
64. A.G.Stepanov, V.N.Maryasov, V.N.Romannikov, K.I.Zamaraev. In *New Frontiers in Catalysis (Proc. 10th Int. Congr. on Catalysis V.A.)*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P.621
65. A.G.Stepanov, K.I.Zamaraev. *Catal. Lett.*, **19**, 153 (1993)
66. C.Williams, M.A.Makarova, L.V.Malysheva, E.A.Paukshtis, E.P.Talsi. *J. Catal.*, **127**, 377 (1991)
67. W.K.Hall. In *New Frontiers in Catalysis (Proc. 10th Int. Congr. on Catalysis V.A.)*. Elsevier, Amsterdam, 1993. P. 631
68. M.Zardkoohi, J.F.Haw, J.H.Lunsford. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5287 (1987)
69. A.I.Biaglow, R.J.Gorte, D.White. *J.Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1164 (1993)
70. P.Uvdal, B.C.Wiegand, J.G.Serafin, C.M.Friend. *J. Chem. Phys.*, **97**, 8727 (1992)
71. A.A.Efremov, A.A.Davydov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **18**, 363 (1981)
72. G.Busca. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **20**, 373 (1982)
73. S.H.C.Liang, I.D.Gay. *J. Catal.*, **101**, 293 (1986)
74. T.Szilagyi, A.Sarcani, J.Mink, P.Tetenyi. *J. Catal.*, **66**, 91 (1980)
75. T.W.Root, T.M.Duncan. *J. Catal.*, **101**, 527 (1986)
76. К.Тамару. In *Plenary Lectures 7th Intern. Congr. on Catalysis*. Tokyo, 1980. P. 41
77. B.Y.Soma, T.Onishi, K.Tamaru. *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 2215 (1969)
78. J.Novakova, L.Kubelkova, Z.Dolejšek. *J. Catal.*, **108**, 208 (1987)
79. А.А.Демидов, А.А.Давыдов, Л.Н.Курина. В кн. *Тр. IV Всесоюз. конференции по механизму каталитических реакций. Т. 1*. Наука, Москва, 1986. С. 295
80. J.K.A.Clarke, R.Darcy, B.F.Hegarty, E.O'Donoghue, V.Amir-Ebrahimi, J.J.Rooney. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 425 (1986)
81. M.W.Anderson, B.Sulikowski, P.J.Barrie, J.Klinowski. *J. Phys. Chem.*, **94**, 2730 (1990)
82. M.W.Anderson, J.Klinowski. *Nature*, **339**, 200 (1989)
83. J.Klinowski. *Chem. Rev.*, **91**, 1459 (1991)
84. E.J.Manson, A.A.Kheir, N.D.Lazo, J.F.Haw. *J. Phys. Chem.*, **96**, 7640 (1992)
85. C.D.Chang, A.J.Silvestri. *J. Catal.*, **47**, 249 (1977)
86. T.Mole, J.Whiteside. *J. Catal.*, **75**, 284 (1982)
87. G.A.Olah, H.Doggweiler, J.D.Felberg, S.Frohlich, H.J.Grdina, R.Karpeles, T.Keumi, S.Inaba, W.M.Ip, K.Lammertsma, G.Salem, D.C.Tabor. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2143 (1984)
88. R.Hunter, G.J.Huechings. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 886 (1985)
89. C.D.Chang, S.D.Hellring, J.A.Pearson. *J. Catal.*, **115**, 282 (1989)

INTERMEDIATES AND MECHANISMS OF THE HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTIONS.**THE REACTIONS OF HYDROCARBONS, ALCOHOLS, ACIDS****O.V.Krylov, V.A.Matyshak***N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences**4, Ul. Kosygina, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156*

Structure of the surface intermediates in the heterogeneous catalytic transformations of hydrocarbons, alcohols and acids, obtained basing on the spectral (mainly IR-spectral) investigations is studied. The catalytic roles of definite structures are arranged in accordance with the degree of trustworthiness: the lower degree — on the base of the spectra before and after catalysis, the middle degree — on the base of spectral data *in situ*, but without kinetic measurements, and the higher degree — on the base of spectral data *in situ* together with the comparison of the reaction kinetics and the kinetics of the surface compounds concentration changes. Schemes of the heterogeneous catalytic reactions mechanisms are given, proposed on the base of the information about surface complexes.

Bibliography — 89 references.

Received 4th April 1994