

процесса зависит от природы присутствующих в растворе анионов. По-видимому, в водном растворе перхлората Со (III) восстановление Со (III) происходит внутрисферно в аквакомплексе, а в растворе сульфата Со (III) — в комплексах, содержащих в качестве лигандов сульфат-ионы.

1. *Bawn C. E. H., White A. G.* Reaction of the cobaltic ion. Part 1. The reactions of the cobaltic ion with water.— *J. Chem. Soc.*, 1951, N 2, p. 331—338.
2. *Реакции соединений марганца (II), кобальта (II) и свинца (II) с пероксидом водорода в слабощелочной среде* / В. А. Луненок-Бурмакина, Г. Г. Лезина, В. Б. Емельянов и др.— *Укр. хим. журн.*, 1981, 47, № 10, с. 1097—1099.
3. *Шевчук Л. Г., Высоцкая Н. А.* Сравнение скоростей реакций окисления органических веществ гидроксильными радикалами разного происхождения.— *Докл. АН СССР*, 1970, 191, № 1, с. 1099—1101.
4. *Грищенко Л. И., Емельянов В. Б., Луненок-Бурмакина В. А.* Изучение окисления гексацианоферрата (II) калия пероксодисульфатом методом конкурирующих реакций.— *Укр. хим. журн.*, 1982, 48, № 8, с. 816—818.
5. *Ross A. B., Neta P.* Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution.— *U. S. Dep. Commer. Nat. Bur. Stand. Nat. Stand. Ref. Data Ser.*, 1979, N 65, 1—V, p. 1—55.
6. *Sholes G., Willson R. L.*  $\gamma$ -Radiolysis of aqueous thymine solutions. Determination of relative reaction rates of OH radicals.— *Trans. Faraday Soc.*, 1967, 63, N 12, p. 2983—2993.

Киевский  
медицинский институт

Поступила 19.05.83

УДК 535.15+538.113+541.128.1

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭТИЛЕНА С ПОВЕРХНОСТЬЮ СУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА МЕТОДАМИ ЭПР И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

В. А. Зажигалов, И. В. Бачерикова, Г. А. Комашко

Сульфид молибдена является одним из наиболее эффективных катализаторов синтеза серосодержащих веществ и сероочистки. Поэтому интересно изучить взаимодействие углеводородов с поверхностью этого контакта, как одну из вероятных стадий каталитической реакции. В данной работе такое исследование проведено на примере этилена с использованием методов ЭПР и ИК-спектроскопии.

Сульфид молибдена готовили путем осаждения его сероводородом из раствора молибденовокислого аммония по методике [1]. ИК-спектроскопическое исследование проведено на спектрофотометре UR-20 с применением кварцевой вакуумной обогреваемой кюветы, в качестве окон которой использовали пластины кремния диаметром 4 мм, оптически прозрачные в исследуемом диапазоне длин волн. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре «Varian E-9» в X-диапазоне волн в кварцевых вакуумных ампулах-реакторах при температуре 88—573 К. В интервале температур 293—573 К обработку контакта реакционной смесью проводили *in situ* в резонаторе спектрометра. При необходимости использования более высоких температур ампулу-реактор прогревали в специальной печи.

За изменением синтезированного сульфида молибдена при его прогреве в токе инертного газа и вакуумировании наблюдали с помощью ИК-спектроскопии и ЭПР. В инфракрасном спектре образца, высушенного при 373 К (рис. 1, а), наблюдаются полосы поглощения при  $1620\text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания ОН-групп воды),  $955\text{ см}^{-1}$  (колебания  $\text{Mo—S—Mo}$  в  $\text{MoS}_3$  [2]),  $485$  и  $465\text{ см}^{-1}$  (обусловленные присутствием в катализаторе элементарной серы). С ростом температуры прогрева до 673 К из спектра (рис. 1, б) исчезают полосы поглощения воды и остается только полоса поглощения при  $470\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к нестехио-

метрической сере (рис. 1, *з*). Дальнейшее повышение температуры прогрева образца приводит к полному исчезновению полос поглощения в ИК-спектре (рис. 1, *в*).

Методом ЭПР установлено, что после прогрева при 373 К сульфид молибдена дает сложный спектр (рис. 2, *а*). В нем можно выделить четыре сигнала, которые, по нашему мнению, относятся к следующим парамагнитным частицам. Сигнал I с тремя значениями  $g$ -фактора ( $g_1 = 2,037$ ,  $g_2 = 2,015$ ,  $g_3 = 1,994$ ) связан с наличием радикалов  $S_n^-$  [3].

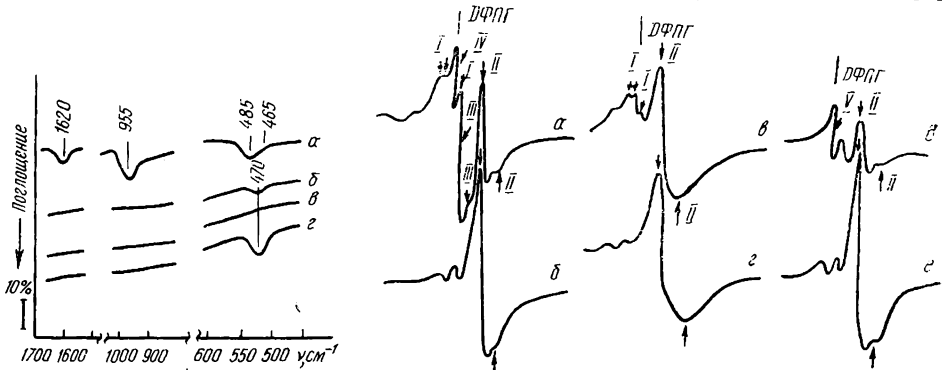


Рис. 1. Инфракрасные спектры сульфида молибдена, высушенного при разной температуре, К: *а* — 373; *б* — 673; *в* — 873; *з* — ИК-спектр элементарной серы.

Рис. 2. ЭПР-спектры сульфида молибдена: *а*, *б* — образцы, прогретый при 373 и 623 К соответственно; *в*, *г* — образец с адсорбированным при 293 К сероводородом, регистрация спектра при 423 и 573 К соответственно; *д*, *е* — образец с адсорбированным соответственно при 293 и 493 К этиленом.

Сигнал II с  $g_{\perp} = 1,941$  и  $g_{\parallel} = 1,886$  принадлежит иону  $Mo^{5+}$  в аксиально искаженном октаэдрическом окружении сульфидных лигандов. Анизотропный сигнал III с  $g_{\perp} = 1,981$  и  $g_{\parallel} = 1,961$  также относится к иону  $Mo^{5+}$  в поле аксиальной симметрии, но в смешанном окружении окси- и сульфидлигандов [4]. Природа сигнала IV с  $g = 2,002$  в настоящее время не выяснена, по-видимому, он связан с наличием дефектов решетки.

После прогрева образца *in situ* при 623 К и вакуумирования спектр ЭПР резко изменяется (рис. 2, *б*). Исчезают сигналы I, III, IV и остается только сигнал II с характерной для  $Mo^{5+}$  узкой интенсивной линией, обусловленной взаимодействием свободного электрона с ядрами четных изотопов  $Mo^{92,94,96,98,100}$  ( $I=0$ ), на которую накладываются шесть менее интенсивных линий, отвечающих сверхтонкому расщеплению электрона на ядра нечетных изотопов  $Mo^{95,97}$  ( $I=5/2$ ). Параметры этого сигнала:  $g_{\perp} = 1,941$  и  $g_{\parallel} = 1,891$ . Прогрев образца при 873 К приводит к исчезновению спектра ЭПР и достаточно сильному поглощению мощности СВЧ излучения катализатором.

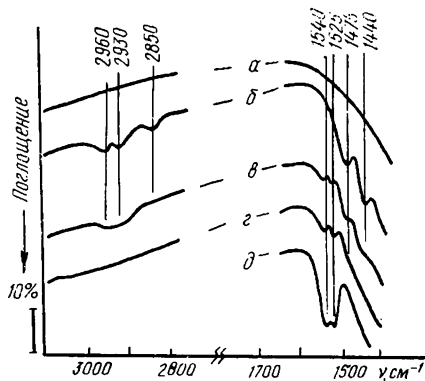
Исследования по адсорбции сероводорода и этилена проведены на сульфиде молибдена, предварительно прогретом при 873 К. Обработка образца сероводородом при 293 К и дальнейшее повышение температуры до 873 К не приводит к изменению ИК-спектра, вид которого представлен на рис. 1, *в*, хотя из данных [5] следует, что  $H_2S$  адсорбируется на катализаторе.

Поступление в ампулу с катализатором сероводорода при 293 не приводит к появлению сигнала ЭПР. Однако повышение температуры образца до 423 К сопровождается возникновением сложного спектра (рис. 2, *в*), в котором можно выделить сигнал II, характерный для  $Mo^{5+}$  (*Oh*) с сульфидными лигандами ( $g_{\perp} = 1,954$ ,  $g_{\parallel} = 1,900$ ) и сигнал I ( $g_1 = 2,034$ ,  $g_2 = 2,015$ ,  $g_3 = 1,966$ ). При дальнейшем увеличении температуры до 573 К (рис. 2, *г*) в спектре остается только сигнал II ( $g_{\perp} = 1,945$ ,  $g_{\parallel} = 1,883$ ). Снижение температуры образца до 295 и 88 К приводит только к улучшению разрешения линий СТС, вид спектра при этом совпадает с приведенным на рис. 2, *б*.

На рис. 3 приведены ИК-спектры этилена, хемосорбированного на сульфиде молибдена при различных температурах. При 295 К в спектре наблюдаются полосы поглощения при 2960, 2930 и 2850 см<sup>-1</sup>, обусловленные валентными, и 1475, 1440 см<sup>-1</sup> — деформационными колебаниями С—Н связи в СН<sub>3</sub>- и —СН<sub>2</sub>-группах. С повышением температуры интенсивность этих полос уменьшается, а при 473 К они практически исчезают из спектра. Одновременно с этим при повышении температуры в ИК-спектре появляются полосы поглощения при 1540 и 1525 см<sup>-1</sup>, наблюдаемые также в спектре сероуглерода, хемосорбированного на сульфиде молибдена (рис. 3, д).

Напуск в ампулу с катализатором этилена при 293 К приводит к

Рис. 3. Инфракрасные спектры этилена, адсорбированного на сульфиде молибдена: а — сульфид молибдена; б, в, г — этилен при 298, 423 и 573 К соответственно; д — адсорбированный на сульфиде молибдена сероуглерод.



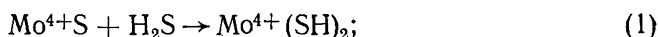
появлению спектра ЭПР, представленного на рис. 2, д. В нем виден уже знакомый нам сигнал II ( $g_{\perp}=1,941$ ,  $g_{\parallel}=1,891$ ) и сигнал V с  $g$ -фактором в области свободного электрона. Откачка образца не приводит к изменению формы спектра. Повышение температуры *in situ* до 323, 373 и 423 К, при откачке газовой фазы, снижает интенсивность сигнала V и не влияет на сигнал II. При 493 К сигнал V исчезает полностью, а спектр ЭПР имеет вид, представленный на рис. 2, е. Интенсивность этого сигнала ( $g_{\perp}=1,944$ ,  $g_{\parallel}=1,888$ ) практически не изменяется до 573 К. Прогрев образца при 873 К приводит к исчезновению сигнала ЭПР.

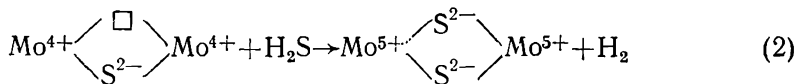
Полученные в настоящей работе результаты показывают, что в высушенном при 373 К сульфиде молибдена присутствуют ионы молибдена, связанные с серой, а также со смешанными оксо-, сульфидлигандами. Кроме того, в образце присутствует нестехиометрическая сера (сигнал I — ЭПР спектр, полосы 485 и 465 см<sup>-1</sup> — ИК-спектр). Следовательно, указанный образец является сульфидом молибдена — MoS<sub>3</sub> с частично восстановленными ионами молибдена. Наличие Mo<sup>5+</sup> с оксолигандами обусловлено хемосорбцией на этих ионах воды.

Прогрев образца при 623 К приводит к удалению воды, что видно по ИК-спектрам (исчезновение полосы 1620 см<sup>-1</sup>) и данным ЭПР (сигнал III). Однако в контакте еще остается нестехиометрическая сера, которая играет существенную роль при определении каталитических и адсорбционных свойств [6]. При этом сульфид молибдена еще не переходит полностью в MoS<sub>2</sub>, о чем свидетельствует наличие сигнала ЭПР от ионов Mo<sup>5+</sup> (рис. 2, б). Только после прогрева образца при 873 К он представляет собой MoS<sub>2</sub>, который не дает сигнала ЭПР и полос поглощения в ИК-спектре [7,8]. Образование MoS<sub>2</sub> в этих условиях подтверждают и данные рентгенофазового анализа.

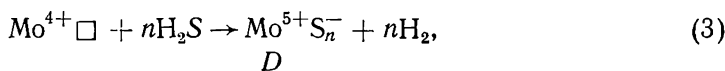
Таким образом, наши исследования по адсорбции H<sub>2</sub>S и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> были проведены на дисульфиде молибдена, свободном от нестехиометрической серы.

Хемосорбция сероводорода на MoS<sub>2</sub> при комнатной температуре не изменяет спектры ЭПР и ИК катализатора. Однако повышение температуры приводит к появлению сигнала ЭПР от ионов Mo<sup>5+</sup> и радикалов S<sub>n</sub><sup>-</sup>. Эти данные позволяют сделать вывод, что из двух предполагаемых в [3] реакций:





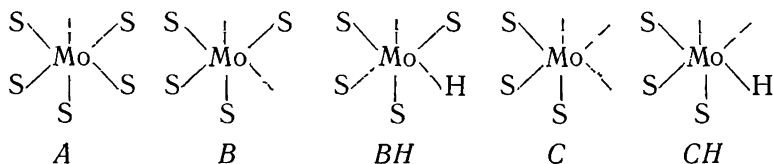
имеет место реакция (2), а также процесс, ведущий к образованию  $\text{S}_n^-$ -радикалов:



где  $\square$  — вакансия на поверхности катализатора.

Образующиеся в ходе реакции (3) центры *D* при повышении температуры образца превращаются в исходные центры  $\text{Mo}^{4+}\square$  с выделением элементарной серы. Об этом свидетельствует исчезновение сигнала I и уменьшение интенсивности сигнала II в спектрах ЭПР (рис. 2, в, г).

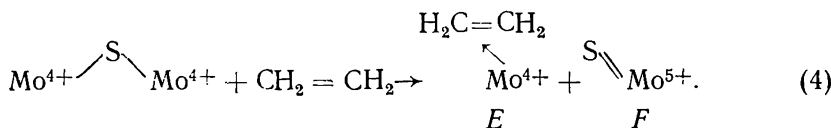
Согласно [9, 10], на поверхности  $\text{MoS}_2$  существуют центры различной степени координационной насыщенности ионов молибдена:



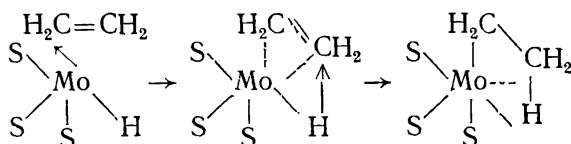
Хемосорбция сероводорода принципиально возможна на любом из этих центров, и полученные нами данные не позволяют сделать выбор.

При исследовании термодесорбции олефинов с поверхности  $\text{MoS}_2$  [5] нами было установлено, что с повышением температуры углеводород десорбируется сначала в виде исходного соединения ( $T_{\text{макс}} = 473 \text{ K}$ ), а затем в виде продуктов превращения —  $\text{CS}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  ( $T_{\text{макс}} = 623 \text{ K}$ ). Было высказано предположение о наличии на поверхности двух типов центров — ассоциативной и деструктивной адсорбции. Полученные в настоящей работе данные позволяют выяснить форму адсорбции олефинов на этих центрах и природу последних. Из рис. 2, д следует, что адсорбция этилена при комнатной температуре сопровождается появлением в спектре ЭПР сигнала от ионов  $\text{Mo}^{5+}$  и узкого синглета в области свободного электрона. Одновременно с этим в ИК-спектре (рис. 3, б) отмечены полосы поглощения  $-\text{CH}_2-$  и  $\text{CH}_3$ -групп. Наличие узкого синглета в спектре ЭПР углеводорода, адсорбированного на окисных молибденовых катализаторах, отмечали авторы [3, 11], которые относили его либо к углеводородному радикалу  $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$ , либо к углероду, отлагающемуся на поверхности в виде кокса. Образование кокса в нашем случае исключается, поскольку, согласно данным термодесорбции [5], адсорбированный на  $\text{MoS}_2$  этилен десорбируется количественно.

Учитывая совокупность рассмотренных выше данных, можно предположить следующий механизм взаимодействия этилена с поверхностью:

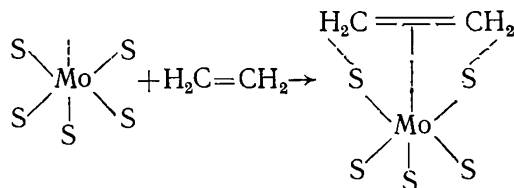


Стабилизация этилена может происходить возле центров *BH* или *CH* с образованием поверхностного комплекса типа этила:



При повышении температуры образца происходит десорбция этила в виде исходной молекулы  $C_2H_4$  [5] и восстановление исходного адсорбционного центра  $VH$  или  $CH$ , в связи с чем интенсивность полос поглощения  $-CH_2-$  и  $CH_3-$  групп уменьшается. Количество ионов  $Mo^{5+}$  при этом не изменяется, что свидетельствует о сохранении центров  $F$ .

Одновременно с хемосорбцией этилена на центрах типа  $VH$  и  $CH$  возможна его адсорбция на центрах типа  $A$  с большей степенью координационной насыщенности с образованием поверхностных соединений типа  $\pi$ -комплексов:



Об образовании  $\pi$ -комплексов можно судить по косвенным данным [12], показывающим, что энтропия активированного комплекса реакции образования  $CS_2$ , рассчитанная из кинетических данных  $-S^* = 142$  Дж/моль·К, близка к энтропии соединений типа  $C_2H_4S$ ,  $C_2H_4S_2$  (155 Дж/моль·К). Координационная насыщенность ионов молибдена, у которых стабилизируется  $\pi$ -комплекс, позволяет последнему образовывать связи с ионами серы. В результате этого при повышении температуры (423 К — рис. 3, в) происходит разрушение молекулы олефина с образованием  $CS_2$  и  $H_2S$ , которые начинают десорбироваться с поверхности при 443 К [5].

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что для получения данных об адсорбционных и каталитических свойствах  $MoS_2$  синтезированный сульфид молибдена следует предварительно прогреть при 873 К. Адсорбция сероводорода на  $MoS_2$  сопровождается повышением положительного заряда иона металла. Хемосорбция этилена на поверхности  $MoS_2$  протекает на двух типах адсорбционных центров с образованием соответствующих поверхностных структур: типа этила, десорбирующегося в виде исходного олефина, а также в виде  $\pi$ -комплекса, дающего при повышенных температурах продукты реакции.

1. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу.— М.: Химия, 1965.— 391 с.
2. Rao C. N. K., Pisharody K. P. K. Transition metal sulfides.— Progress Solid State Chemistry, 1976, 10, P. 4, p. 207—270.
3. ESR studies on hydrodesulfurisation catalysts: supported and unsupported sulfided molybdenum and tungsten catalysts / A. J. A. Konings, A. M. van Dooren, D. C. Koningsberger et al.— J. Catalysis, 1978, 54, N 1, p. 1—12.
4. ESR study on the stability of dithiomolybdate and tungstate in the presence of  $H_2S$  / A. J. A. Konings, A. Valster, V. H. J. de Beer, R. Prins.— J. Catalysis, 1982, 76, N 2, p. 473—476.
5. Thermodesorption of  $C_2$ — $C_3$  olefins from the surface of molybdenum sulfide / G. A. Komashko, V. A. Zazhigalov, S. V. Gerei, M. Ya. Rubanik.— React. Kinet. Catal. Lett., 1976, 5, N 2, p. 183—189.
6. К вопросу о влиянии нестехиометрической серы на активность сульфидных катализаторов / К. А. Павлова, Б. Д. Пантелеева, Е. Н. Дерягина, И. В. Калсчиц.— Кинетика и катализ, 1965, 6, вып. 3, с. 493—498.
7. Cheng C. H., Chan S. S. Infrared and Raman studies of amorphous  $MoS_3$  and poorly crystalline  $MoS_2$ .— J. Catalysis, 1981, 72, N 1, p. 139—148.
8. Weisser O., Landa S. Sulfide catalysts, their properties and applications.— Oxford; New York: Pergamon Press, 1973, p. 37—61.
9. Siegel S. Alkene hydrogenation and related reactions. A comparison of heterogeneous with homogeneous catalysts.— J. Catalysis, 1973, 30, N 1, p. 139—145.
10. Okuhara T., Tanaka K., Miyahara M. Hydrogenation of ethylene on a  $MoS_2$  catalyst.— Ibid., 1977, 48, N 2, p. 229—236.
11. Yang T. J., Lunsford J. H. The role  $O^-$  ions in the oxidative dehydrogenation of ethane over molybdenum oxide supported on silica gel.— Ibid., 1980, 63, N 2, p. 505—509.

УДК 541.49:547.31

## КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ НОНЕНА-1 В ПРИСУТСТВИИ КООРДИНАЦИОННЫХ ЦИАНИДОВ МОЛИБДЕНА (0, II, IV)

Н. Б. Врещена, М. В. Никипанчук, Б. И. Черняк

Ранее [1, 2] проведено изучение общих кинетических закономерностей процесса жидкофазного окисления нонена-1 в присутствии координационных цианидов молибдена (0, II, IV), которое показало, что механизм окисления очень сложный и включает целый ряд химических и физико-химических взаимодействий между катализатором, гидропероксидом и олефином. При этом установлено, что гидропероксид участвует в стадии иницирования цепи и, взаимодействуя с катализатором, является источником радикалов в реакционной системе.

Для описания кинетики процесса окисления нонена-1, катализируемого цианидными комплексами молибдена (0, II, IV), необходимо изучить характер и закономерности стадии иницирования цепей и зависимость ее от количества катализатора, концентрации гидропероксида и олефина в реакционной системе.

Первоначально для изучения скорости зарождения цепей в реакционной системе был выбран метод ингибиторов [3]. В качестве ингибитора применялся  $\alpha$ -нафтол. Однако этот метод для нас оказался непригодным. Действительно, скорость иницирования, рассчитанная по концентрации инициатора [4] (азодиизобутиронитрил — [АИБН] =  $5,12 \cdot 10^{-3}$  моль/л) при  $70^\circ$ , составляет  $2,15 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с, а определенная по методу ингибиторов при концентрации  $\alpha$ -нафтола  $2,18 \cdot 10^{-6}$  моль/л в присутствии  $K_4[Mo(CN)_8]$  (содержание 10 г/л) составляет  $1,31 \cdot 10^{-7}$  моль/л·с, то есть отличается от истинного более, чем на 40 %. В присутствии  $K_4[MoO_2(CN)_4]$ ,  $K_4[Mo(CN)_4]$  и  $K_4[MoO \cdot (CN)_4]$  измерить  $W_i$  не удалось, так как в этом случае вообще отсутствует период индукции.

Для изучения скорости образования свободных радикалов в реакционной системе использовали хемилюминесцентный метод относительных измерений интенсивности свечений [5]. В качестве стандарта использовали раствор АИБН в олефине с концентрацией  $5,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Первоначально в олефин, загруженный в стеклянный реактор и содержащий навеску катализатора ( $t 70^\circ$ ), вводили олефиновый раствор АИБН определенной концентрации и записывали  $I_0$ , отвечающий заданной  $W_{i0}$ . Затем в этот же раствор впрыскивали термостатируемый раствор гидропероксида третичного бутила (ГПТБ) в олефине и фиксировали интенсивность хемилюминесцентного свечения  $I$ . Искомую скорость иницирования определяли из соотношения [5]

$$W_{ix} = W_{i0} \left( \frac{I}{I_0} - 1 \right). \quad (1)$$

На рисунке (кривые 5—8) представлена зависимость скорости иницирования от количества катализатора, которая для всех комплексных цианидов молибдена (0, II, IV) имеет идентичный характер.