

Синергические явления в катализе

В. А. Голодов

ВАЛЕНТИН АЛЕКСАНДРОВИЧ ГОЛОДОВ — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского Национальной академии наук Республики Казахстан, Алматы. Область научных интересов: гомогенный и гибридный металлокомплексный катализ, кинетика каталитических реакций, активация малых молекул.

480100 Алматы, ул. Кунаева, 142, тел. (3272)91-67-24, факс (3272)91-57-22,
E-mail adm@orgcat.academ.alma-ata.su

На основании обобщения и анализа обширного экспериментального материала автор настоящей статьи предпринял попытку систематизировать синергические эффекты каталитических систем по ряду различных признаков: по характеру взаимодействия между компонентами синергической пары и молекулами субстратов, по природе возникновения синергизма, по функциональным характеристикам частиц, участвующих в синергизме, и др.

В данной работе приведена классификация синергических эффектов по пяти категориям, которые охватывают практически все известные (и возможные) случаи неаддитивности в катализе. Предлагаемая классификация может помочь в ориентации при целенаправленном создании новых каталитических систем и при разработке подходов к управлению каталитическими реакциями.

Явления синергизма* или синергические эффекты (СЭ) очень широко распространены в химии, особенно в катализе. Здесь под ними понимают неаддитивное увеличение активности, селективности, стабильности и других положительных (в отличие от ингибирования) характеристик каталитической системы при изменении количественного соотношения или концентрации ее компонентов, в простейшем случае двух. При этом следует отличать синергизм в катализе вообще, т.е. в каталитической системе в целом, от его частного, наиболее широко известного проявления — синергизма собственно катализаторов.

Величины синергических эффектов можно выражать, например, через коэффициенты синергизма (синергетности), под которыми понимают отношение выходов продуктов в синергической системе к аддитивной сумме выходов продуктов [1], либо, что более корректно, отношение соответствующих скоростей реакций [2]. Коэффициенты синергизма варьируют в широких пределах — от нескольких процентов до многих порядков.

В качестве партнеров синергических пар могут выступать как отдельные атомы, так и любые их соеди-

нения, в том числе самые сложные структуры, как например, в ферментативном катализе.

Классификация синергических эффектов в катализе

В литературе по катализу термин «синергизм» используется для обозначения самых разнообразных эффектов — ускорения реакций или улучшения других характеристик каталитических систем. Нами предлагается классификация синергических эффектов по следующим пяти категориям [4, 5]:

1. По природе возникновения синергических эффектов

1.1. Синергизм, обусловленный химическими причинами, в том числе структурного и кинетического (динамического) характера.

1.2. Синергизм, обусловленный действием физических, электрохимических или других факторов.

1.3. Синергизм комбинированного воздействия химических и физических (или других) факторов.

2. По функциональным характеристикам частиц, участвующих в синергических эффектах.

2.1. Синергизм в системе «катализатор 1—катализатор 2» (K_1 - K_2 , рис. 1, кривая *a*).

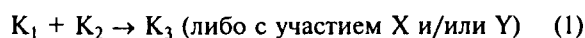
2.2. Синергизм в системе «катализатор—некатализатор» (K - X , рис. 1, кривая *b*).

2.3. Синергизм в системе «некатализатор 1—некатализатор 2» (X - Y , рис. 1, кривая *c*).

Форма синергической кривой зависит от многих факторов, максимум может приходиться на различные соотношения компонентов синергической пары, а в некоторых случаях на кривой наблюдается несколько максимумов, а также сочетание синергизма и ингибирования (рис. 2).

3. По характеру взаимодействия между компонентами синергической пары и молекулами субстратов или нестехиометрических компонентов.

3.1. Компоненты синергической пары K_1 , K_2 , X , Y образуют единую структурную частицу — активный центр K_3 , на котором осуществляется активация молекул субстрата и протекают стадии каталитической реакции



* Следует различать понятия «синергизм» и «синергетика». Напомним, что синергетика — это наука об общих закономерностях процессов образования, устойчивости и разрушения упорядоченных, временных и пространственных структур в сложных неравновесных открытых системах различной природы (физических, биологических, химических, космологических, экологических и др.) [3].

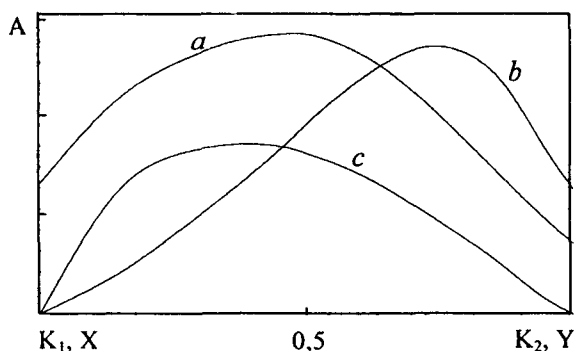


Рис. 1. Влияние состава двухкомпонентной каталитической системы на ее характеристики А (активность, селективность, стабильность и др.).

K_1, K_2 — катализаторы; X, Y — неактивные в индивидуальном состоянии компоненты катализатора или каталитической системы: элемент и его соединения, носитель, растворитель, лиганд, промотор или сокатализатор, а также внешние физические воздействия.

a, b, c — synergistic curves

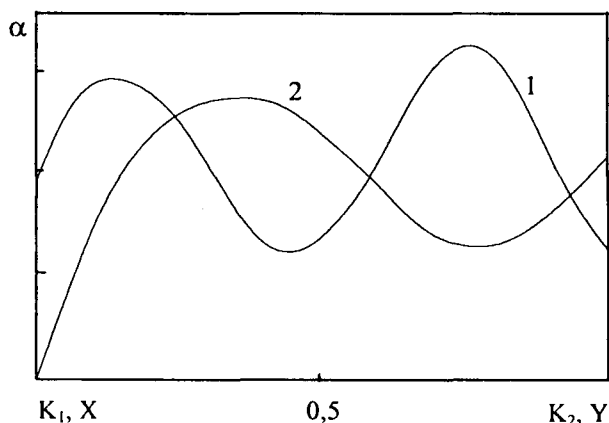
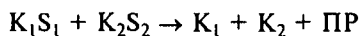
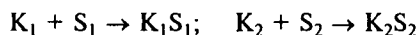
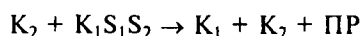
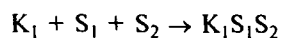


Рис. 2. Сложные synergistic кривые: 1 — с двумя максимумами, 2 — с максимумом и минимумом

3.2. Катализаторы K_1 и K_2 индивидуально активируют молекулы субстратов S_1 и S_2 , последующее взаимодействие возникающих интермедиатов K_1S_1 и K_2S_2 (или активированных субстратов S_1^* и S_2^*) приводит к продуктам реакции (ПР):



3.3. Один из катализаторов (K_1) активирует молекулы субстратов S_1 и S_2 , образовавшийся интермедиат $K_1S_1S_2$ разрушается вторым катализатором или компонентом synergistic пары с получением продуктов реакции



Обязательное условие для всех этих типов synergизма: константы скоростей реакций с новыми катализаторами (K_3) и константы скоростей новых стадий

должны быть больше суммы констант скоростей реакций с индивидуальными катализаторами с учетом их соответствующих долевых коэффициентов (α, β), т.е., например, для 3.1 должно выполняться условие $k_3 > \alpha k_1 + \beta k_2$.

4. По иерархии возникновения synergistic эффектов.

4.1. Первичные.

4.2. Вторичные.

Первичные СЭ выражаются в синтезе новых катализаторов (K_3) из молекул (атомов, простых и комплексов ионов, т.е. из K_1, K_2, X и Y), обладающих первичными неаддитивными свойствами: изменяется (или создается новая) структура (расстояния и углы между атомами, другие молекулярные характеристики), размеры кристаллов и пор, молекулярный объем, плотность и т.д. Часто synergistically изменяются термодинамические свойства.

Ко вторичным СЭ относится изменение каталитических свойств, определяемых первичной неаддитивностью. Это — каталитическая активность, селективность и стабильность каталитических систем.

5. По характеру причин возникновения synergistic эффектов:

5.1. Собственные (внутренние).

5.2. Наведенные (внешние).

Собственные СЭ определяются (генерируются) партнерами K_1, K_2, X и Y , в то время как наведенные СЭ возникают при комбинированном воздействии внешних химических партнеров и/или физических факторов (X и Y — тепловое, световое, радиационное, электромагнитное, ультразвуковое, химическое и т.п. воздействия). Наведенные СЭ логично отнести к классу 2.3.

Рассмотрим более подробно synergistic эффекты в катализе в соответствии с предложенной классификацией (по категориям 1 и 2).

Природа возникновения synergistic эффектов

Химические факторы. Структурная составляющая химической природы synergизма определяется характером взаимодействия между компонентами каталитической (synergistic) системы, обусловленного образованием новых более активных центров либо активных интермедиатов, включающих K, X и/или Y . В данной работе мы ограничимся обсуждением простейших synergistic систем, а именно таких, в которых участвуют только два компонента, обеспечивающих появление synergизма (известны трех- и более компонентные synergistic системы).

СЭ возникают не только вследствие образования новых активных центров (интермедиатов), но и за счет разделения функций активации молекул субстратов во времени и пространстве — действие кинетических (динамических) причин. Synergизм, обусловленный этими причинами, проявляется, как правило, в сложных последовательных реакциях как результат функциональной организации всей каталитической системы. Так, в работе [6] показано, что в сопряженном процессе окисления-эпоксилирования олефинов, например циклогексена, четкий synergistic эффект дает каталитическая пара «иминодиацетатный ком-

плекс хрома(III)/SiO₂—MoO₃/SiO₂». При этом Cr^{III} выступает как окислитель, а Mo^{IV} выполняет эпоксидирующую функцию, синергический же эффект возникает в результате образования с оптимальной скоростью промежуточного продукта — циклогексанола, который ускоряет стадию инициирования цепей на катализаторе Cr^{III}(L_m)/SiO₂. Характерно, что в данном процессе синергизм наблюдается и в случае механической смеси катализаторов.

Авторы [6] назвали такую неаддитивность синергическим эффектом второго типа в отличие от эффектов, обусловленных возникновением и функционированием смешаннометаллических активных центров (синергический эффект первого типа), что совпадает с нашей классификацией по категории 3 (тип 1).

Другим примером «кинетического» синергизма является неаддитивное возрастание активности смешанных таблетированных катализаторов Pt-чернь + M_mO_n (где M_mO_n = Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃) в реакции окисления бутана [7]. Экспериментально показано (рентгенофазовый анализ), что неаддитивное поведение этих систем не связано с образованием новых активных фаз, с ростом поверхности активных частиц металла или с образованием высокоактивных центров по месту контакта твердых фаз. Авторы полагают, что при неизменной величине энергии активации синергический эффект может быть объяснен в предположении о радикально-цепном механизме протекания процесса окисления на смешанном катализаторе, когда лимитирующей стадией является инициирование активных частиц на поверхности Pt, а развитие цепей осуществляется на оксиде (в определенных условиях возможен переход цепного процесса из гетерогенного в гетерогенно-гомогенный).

Синергизм действия ионов Fe²⁺ и S₂O₈²⁻ — инициаторов окисления сульфита обусловлен повышением стационарной концентрации Fe^{III} и далее интермедиата Fe(OH)HSO₃⁺ в результате реализации более эффективной реакции окисления Fe²⁺ пероксодисульфатом [8].

Возможно сочетание структурного и кинетического типов «химического» синергизма.

Физические факторы. Изменение соотношения концентраций компонентов синергической пары в ряде случаев приводит к изменению удельной поверхности катализаторов, размера частиц, пористости, диффузионных характеристик системы или других физических свойств, что в свою очередь обуславливает появление СЭ. При этом имеются в виду только такие случаи, когда не происходит заметного изменения структуры активного центра или его ближайшего окружения.

Как правило, величины СЭ «физического» происхождения невелики по сравнению с их химическими аналогами.

Характерным примером, подтверждающим наличие физической природы СЭ, может служить процесс полного окисления бутана на катализаторах MnO_x/α,γ-Al₂O₃ [9] (система «катализатор—некатализатор», индивидуальные оксиды Al в данных условиях неактивны). Показано, что скорость реакции симбатно изменению концентрации активного компонента MnO_x на поверхности Al₂O₃. Отдельные участки синергической кривой авторы объясняют таким образом: до содержания MnO_x 2% растет число частиц активного компо-

нента без существенного увеличения их среднего размера, затем начинается процесс увеличения размеров частиц без изменения их числа (2—10% Mn) — участок медленного роста удельной поверхности MnO_x и, соответственно, скорости реакции, при содержании MnO_x > 10% на носителе эффекты возрастания размера частиц и уменьшения их числа компенсируют друг друга, так что общая поверхность MnO_x остается постоянной, а скорость реакции даже несколько падает.

Другой пример «физического» синергизма наблюдали в обменной реакции, осуществляемой в смеси H₂ + D₂O на катализаторе Ni-Cr₂O₃ [10]. Здесь каталитическая активность меняется по сложной кривой, но симбатно изменению удельной поверхности Ni, при этом Ni-центры связаны с ионами Cr^{III}, которые изменяют электронное состояние Ni-центров в сторону увеличения положительного заряда. Авторы полагают, что H₂ адсорбируется и атомизируется на Ni, а D₂O — на Cr-центрах.

Возможно, в подобных случаях определенную роль в появлении синергизма играют не только факторы уменьшения удельной поверхности, но и химические: структурная чувствительность субстратов, изменение числа активных центров на ребрах кристаллов и т.п. Различия в активности таких центров на плоской грани и на ребрах кристаллов может достигать порядка и более.

Физические причины, как правило, обуславливают и наведенные СЭ.

Комбинированное воздействие химических, физических и иных факторов. Этот тип синергизма, как правило, резко отличается от всех остальных случаев неаддитивности в химии вообще и в катализе в частности тем, что второй компонент синергической пары несопоставим с первым по типу воздействия на систему (реакцию) и, естественно, по «размерности» (синергические партнеры с неэквивалентными характеристиками). В то же время он вполне описывается в рамках нашей классификации и может быть отнесен к классу 2.2 («катализатор—некатализатор») либо к 2.3 («некатализатор 1—некатализатор 2»); графическое изображение СЭ в этом случае может быть представлено при использовании оси абсцисс в безразмерном виде, а сама кривая в простейшем случае (т.е. при неизменных концентрациях К, X) строится по трем точкам.

Неожиданное сочетание физических и химических факторов, приводящее к протеканию химической реакции разложения муравьиной кислоты с образованием СО, СО₂ и H₂O, обнаружено японским исследователем [11]. СЭ в этой реакции наблюдается при ультразвуковом облучении (200 кГц, 278 К, 1 атм) водного раствора кислоты в присутствии необычных катализаторов — растворенных газов аргона или воздуха. В этой же работе описан также синергический эффект субстрата HCOOH и растворителя—продукта реакции H₂O. Максимальный выход газообразных продуктов приходится на эквимольную смесь 1:1, а в отсутствие воды разложения не происходит.

Синергизм каталитической и электрохимической систем («катализатор—некатализатор») чаще всего встречается в процессах с регенерацией каталитических редокс-пар, в результате замыкается полный каталитический цикл. Например, как показано в работе [12], оксид рутения RuO₄ в органической среде (CCl₄) катализирует окисление спиртов и альдегидов,

при этом осуществляется регенерация RuO_4 под действием иона Cl^+ в водном растворе, который, переходя при этом в анион Cl^- , в свою очередь, окисляется на Pt/Ti-аноде (схема 1):

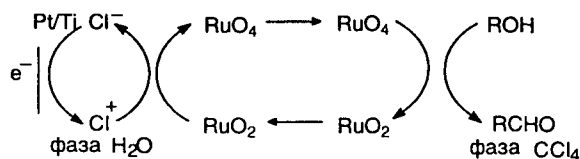


Схема 1

В данном примере синергизма четко прослеживаются функции каждого участника синергической системы — химической компоненты (RuO_4 - RuO_2 - Cl^+ - Cl^-) и электрохимической (e^- на электроде Pt/Ti), при этом играют роль как термодинамические, так и кинетические факторы.

Несколько иной механизм возникновения СЭ реализуется в химических-электрохимических системах, рассмотренных в работе [13], позднее названных «не-фарадеевской активацией каталитических процессов» [14]. Неаддитивность действия в этих системах достигается в результате поддержания на электроде-катализаторе определенного потенциала, который обеспечивает дополнительную активацию молекул субстрата без эквивалентного расхода электрической энергии.

Обратная задача решается при введении катализаторов (электрокатализаторов, например, d -металлов Co и Fe) в электрохимические системы в процессах выделения водорода либо при его немедленном использовании (в момент выделения) для гидрирования непредельных соединений [15]. Автор [15] полагает, что оптимальная электрокаталитическая система обеспечивает согласованное взаимодействие участников всех последовательных реакций данного цикла. При этом отдельные этапы его организуются таким образом, чтобы в донорно-акцепторных и обменных синхронных взаимодействиях реагировало четное число электронов.

Фотокаталитические реакции — характерный случай синергизма, сочетающий химические факторы и фотосоставляющие. Типичным примером тому является процесс фотокаталитического разложения воды на H_2 и O_2 , состоящий из блоков окисления и восстановления (схема 2) [16].

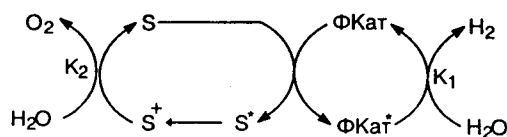


Схема 2

Фотокатализатор (ФКат) индуцирует за счет поглощения кванта света разделение электрических зарядов акцептора и донора. Источником энергии, необходимой для реализации этой эндотермической реакции, является возбужденный квантом света фотосенсибилизатор S^* . Катализаторы K_1 и K_2 ускоряют темновые многоэлектронные реакции восстановления H_2O до H_2 (K_1) и окисления H_2O до O_2 (K_2).

В качестве фотокатализаторов (фотосенсибилизаторов) могут выступать как полупроводники, так и молекулярные системы. Например, для представлен-

ного процесса в качестве фотосенсибилизаторов используют комплексные соединения Ru^{II} - Ru^{III} с дипиридиллом, а катализаторами темновых реакций служат Pd, Pt и др. (для стадии выделения водорода) и $\text{Co}(\text{OH})_3$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, гидроксид и оксид Mn^{IV} , RuO (для выделения кислорода).

Еще два примера синергизма, обусловленного комбинированным действием факторов: УФ- и радиационное излучение — активные компоненты синергических пар с ионами Cu^{2+} , Fe^{3+} и Mn^{2+} в реакциях разложения H_2O_2 и окисления SO_2 [8].

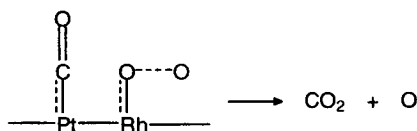
Функции компонентов синергической системы

Исследования синергизма в катализе, по-видимому, начались с обнаружения неаддитивного совместного действия двух катализаторов. Именно в этом случае наиболее отчетливо проявляются синергические эффекты, классифицированные по характеру взаимодействия между частицами* двух катализаторов.

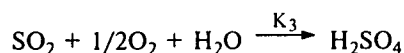
Система «катализатор 1 — катализатор 2»

Наиболее простая ситуация — два катализатора образуют новую, более активную каталитическую систему с более сложным активным центром K_3 (категория 3, тип 1), с которым взаимодействуют молекулы субстратов S_1 и S_2 . Чаще всего исследователи постулируют образование новых активных гетероатомных центров, в которых участники синергических пар связаны друг с другом либо непосредственно, либо через лигандные мостики (S, O, Cl, N и т.п.). Иногда это хорошо сформированные структуры кластерного типа. При этом активация молекул субстрата происходит, как правило, на соседних атомах активного центра с последующим взаимодействием активированных частиц и образованием новых соединений.

Так, согласно [17] в сравнительно простой реакции $\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ на катализаторе Pt-Rh активация CO протекает преимущественно на Pt, а на O_2 — на соседнем атоме Rh:



Примером синергизма рассматриваемого класса в условиях гомогенного катализа является окисление SO_2 до H_2SO_4 в водных растворах хлоридов Cu^{II} и Fe^{III} [18]:



где $K_3 = \text{CuX}_2 + \text{FeX}_3$ (X — галогенид-ионы).

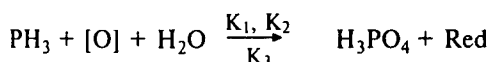
Ускорение этой реакции происходит на стадии восстановления ионов катализатора диоксидом серы в результате того, что двухстадийное одноэлектронное окисление SO_2 индивидуальными комплексами Cu^{II} и Fe^{III} заменяется одностадийной двухэлектронной реакцией и, таким образом, процесс становится синхронным и компланарным. Различными методами (калориметрия, метод молярных отношений и относи-

* Под частицей здесь понимается атом, ион, молекула, радикал, кластер и другие, в том числе полиатомные, образования.

тельного выхода, ЭПР, кинетический метод изомлярной серии) было показано, что состав гетероядерных комплексов $[\text{CuFeCl}_n]^{5-n}$ в водном растворе отвечает соотношению $\text{Cu}:\text{Fe} = 1:1$.

Аналогичный СЭ в данной реакции был обнаружен и при участии каталитической пары $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}$ [19].

К этому классу СЭ можно отнести и случаи, когда реакции катализируются комплексами металлов, лиганды которых в индивидуальном состоянии также способны ускорять данную реакцию. В частности, такое проявление СЭ было обнаружено в работах Я.А. Дорфмана с сотр. [20], где детально было изучено окисление фосфина PH_3 в фосфорную кислоту в присутствии многих окислителей (O_2 , H_2O_2 , Mn^{VII} , Cr^{VI} и др.) и катализаторов типа MX_n , где $\text{M} = \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Au}, \text{Pt}, \text{Pd}$ и другие металлы, $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SO}_4^{2-}$ и др.:

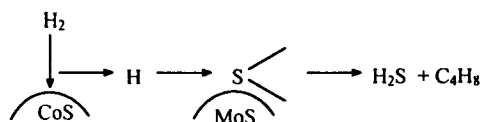


В присутствии индивидуального катализатора Cu^{II} , например CuSO_4 , константа скорости реакции окисления фосфина составляет $k = 1,2 \cdot 10^{-1}$, а с добавками KBr и KI константа возрастает до $3,5 \cdot 10^5$ и даже $5,8 \cdot 10^9$ л/(моль · мин), т.е. на 6 и 10 порядков!

Синергизм в подобных каталитических системах реализуется вследствие быстрых внутрисферных электронных переходов между окислителем и молекулой PH_3 посредством мостиков-переносчиков M^+ и X^- . Аналогичные эффекты наблюдались и при окислении AsH_3 , SO_2 и H_2S .

Хорошо известными катализаторами десульфирования нефти и продуктов ее переработки являются двойные сульфиды Co и Mo , Ni и W . Их синергические свойства широко изучены. Большой вклад в расшифровку механизма действия этих катализаторов внесли работы В. Дельмона, Ю.И. Ермакова и А.Н. Старцева с сотр. [21–23], а для модельной реакции десульфирования тиофена предложена и развивается теория «дистанционного контроля» [24], хотя, как сообщается в [25], сейчас имеется уже около 15 гипотез, объясняющих механизм действия (причины синергизма) этих катализаторов, но основными являются две гипотезы.

Согласно первой из них (В. Дельмон с сотр.) [22, 24], катализатор состоит из двух микрофаз — сульфидов Co (Ni) и Mo (W), находящихся в тесном контакте. При этом активация, например, тиофена при гидрогенолизе происходит преимущественно на фазе MoS_2 (WS), а процессы адсорбции, атомизации и дальнейшего спилловера генерируемых радикалов водорода осуществляется сульфидами Co и Ni . Затем активированный водород переходит на фазу MoS_2 (WS), где и реагирует с тиофеном с образованием H_2S и C_4H_8 (или C_4H_{10}) (схема 3). Авторы полагают, что наличие синергизма даже с участием механической смеси MoS_2 и Co_9S_8 подтверждает их гипотезу.



(запись сульфидов-катализаторов условна)

Схема 3

Автор другой точки зрения, А.Н. Старцев [23] пришел к выводу, что гидрогенолиз тиофена протекает по синхронному (концертному) механизму на активном центре, включающем сульфиды обоих металлов: Co (Ni) и Mo (W). При этом взаимодействие реагирующих молекул $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ и H_2 происходит в координационной сфере биметаллического активного центра. Хемосорбция и активация S -содержащей молекулы осуществляется на атомах Co (Ni), а диссоциативная хемосорбция H_2 на концевых атомах S , ограничивающих структуру биметаллического активного центра. Синхронный механизм подтверждается низкой энергией активации реакции $E_a = 59$ кДж/моль. В пределах биметаллического активного центра происходит быстрая передача электронов и протонов по замкнутой системе валентных связей.

Реакция десульфирования протекает и на индивидуальных сульфидах Mo (W) и Co (Ni), но скорость ее существенно ниже.

Особое место среди синергических систем занимают многотонажные Pt-Re -катализаторы риформинга и других процессов [26, 27]. Добавка даже небольших количеств Re к Pt приводит к появлению и/или улучшению ряда положительных свойств катализатора (повышается стабильность во времени, увеличивается дисперсность частиц металла и соответственно их активность, уменьшается склонность к закоксовыванию и отравлению серой). В данном случае побудителями синергизма являются как физические факторы, в частности, дисперсность Pt , так и химические: образование сплава с необычными свойствами, изменение электронной плотности на атомах Pt и структурных характеристик кластеров Pt (Re разделяет Pt -атомы на небольшие «ансамбли»), внедрение атомов Re на вакантные позиции шпинельной структуры Al_2O_3 , в результате Pt не «растворяется» в носителе.

Уникальную синергическую кривую получили в работе [28]: при переходе от ZrRh_3 к ZrRu_3 активность сложного интерметаллида $\text{ZrRh}_{3-x}\text{Ru}_x$ в реакции гидрогенолиза n -пентана при 673 К проходит через три максимума, а при $x = 1$ и 2 наблюдаются минимумы, первый из которых лежит даже ниже линии аддитивности. Такие экстремумы можно назвать «синергическими всплесками». Авторы отмечают хорошую корреляцию между активностью и содержанием насыщающего катализатор водорода.

Характерным примером данного класса синергизма является каталитическая система CuCl-ZnCl_2 в реакции гидратации ацетилена [29]. Здесь CuCl растворяется в $\text{ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ за счет комплексообразования. Активность этой системы в реакции гидратации ацетилена до ацетальдегида намного выше активности отдельных компонентов. Ацетилен образует с Cu^{I} π -комплекс, и далее реакция протекает во внутренней сфере гетероядерной структуры $[-\text{Cu-Cl-Zn-}]$.

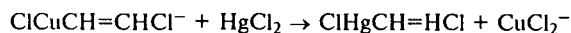
Четкая синергическая зависимость была получена при окислении циклопентена пероксидом водорода с участием смешанного катализатора на основе гетерополиоксидов $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\text{-H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ [30]: выход глутарового альдегида максимален при замене шести атомов Mo на W , т.е. при использовании $\text{H}_3\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}$. В работе [31] сделана попытка дать теоретическое обоснование наблюдаемому синергическому эффекту. Авторы рассчитали изменение энергии кластерной системы $\Delta H_{\text{и}36}$ во всем интервале соотношений Mo-W и получили хорошую корреляцию между $\Delta H_{\text{и}36}$ и синергической кривой — зависимостью выхода окислен-

ного продукта от доли Mo (W) в структуре гетерополикислоты.

Необычный синергизм действия компонентов бинарного металлоксидного каталитического слоя в окислении метана продемонстрирован в работе [32]. Показано, что в пространственно разделенной каталитической композиции «металл/оксид (Na/MgO) и хромель-копельная термopара» оба объекта являются компонентами синергической системы, причем эффект определяется разделением каталитических функций: на оксидном катализаторе идет образование метильных радикалов, а на термopаре — их превращение под действием активированного кислорода в конечные продукты (углеводороды, CO и H₂). В индивидуальном состоянии активность партнеров незначительна.

Различные синергические эффекты проявляются в межфазном катализе. Так, на двухфазном катализаторе, состоящем из 18-крауна-6 и бромиды тетраэтиламония, реакция *n*-нитрофенилацетата с твердым гидроксидом натрия протекает на поверхности раздела фаз и ее ускорение в два раза выше, чем если бы осуществлялось аддитивное действие двух катализаторов [2]. Полагают, что СЭ возникает в результате образования на поверхности раздела активного предреакционного комплекса с участием нуклеофила, субстрата и обоих катализаторов. В состав этого комплекса может входить и вода.

Примеры СЭ системы «катализатор 1—катализатор 2» классов 3.2 и 3.3 не так многочисленны. Так, СЭ типа 3.3 наблюдали в реакции гидрохлорирования ацетилена на смешанном катализаторе CuCl-HgCl₂ [33]. Полагают, что значительное увеличение степени превращения C₂H₂ в винилхлорид в двухкомпонентной системе происходит в результате развития нового маршрута реакции, связанного с превращением промежуточных δ-металлоорганических соединений



с последующим быстрым ацидолизом Hg-органического производного. Следует отметить, что ранее классификация гомогенных металлокомплексных каталитических систем, состоящих из нескольких компонентов, была представлена в работах [34, 35]. В большинстве приведенные в них типы сложных каталитических систем являются в своей основе синергическими.

Система «катализатор—некатализатор»

Известны многочисленные примеры повышения каталитической активности при добавлении к катализатору «инертного» компонента, т.е. соединения совершенно неактивного в индивидуальном состоянии в данной реакции. Напомним, что в катализе такие соединения называют промоторами, активаторами, модификаторами, сокатализаторами или катализаторами «второго уровня» [35].

В монографии [36] обсуждены некоторые аспекты промотирования гетерогенных катализаторов добавками, влияющими на микроструктуру поверхности катализаторов и/или изменяющими их электронное состояние. При этом в первом случае синергический эффект, как правило, возникает вследствие действия физических факторов, а во втором — превалирует химическая составляющая. Подробно вопросы промотирования в гетерогенном катализе рассмотрены в монографии [37]. О.В. Крылов считает, что модифицирование «инертными» добавками приводит к обра-

зованию новых (активных) фаз и кластеров, к их стабилизации [38].

Примечательно, что в случае промотирования (малые добавки) или отравления основного катализатора газами или типичными ядами в рамках предлагаемой нами классификации система «катализатор—добавка» трактуется именно как синергическая пара, наблюдаемые зависимости характеристик такой каталитической системы (активность и др.) от ее состава — обычные синергические кривые, экстремумы которых смещены в сторону одного из компонентов — «катализатора». В отдельных случаях без синергической добавки активность даже таких типичных катализаторов, как Pt и Ni, в реакциях гидрирования олефинов близка к нулю.

Рассмотрим более подробно эти и иные явления повышения активности, селективности и других характеристик каталитической системы с позиций синергизма.

Прежде всего, остановимся на синергических парах, включающих однотипные по своим химическим характеристикам соединения, например, бромиды или ацетаты Co^{III} и Mn^{II}, составляющие активную каталитическую систему для процесса окисления углеводородов и их производных молекулярным кислородом. Марганец(II) практически не активен при окислении толуола и этилбензола при 353 К в уксусной кислоте. Первичные радикалы RO·, RO₂· и R· возникают в растворе под действием бромидных соединений Co^{II,III}, дальнейшие превращения в сложной системе ускоряются за счет образования гидропероксида ROOH при взаимодействии Mn²⁺ с RO₂·, а избыток Mn²⁺ дезактивирует ключевые комплексы RO₂-Co³⁺ и RO₂-Mn³⁺ (ниспадающая ветвь синергической кривой) [39]. О гибели радикала RO₂· при взаимодействии с Mnⁿ⁺ сообщается и в работе [40], в которой авторы обнаружили неожиданное критическое явление — резкое снижение скорости окисления этилбензола вплоть до нуля при увеличении концентрации катализатора (комплексы Mnⁿ⁺ с азотсодержащим углем).

Несколько по иному трактуется возникновение синергического эффекта в этой системе в работе [41]. Авторы считают, что он обусловлен тем, что распад гидропероксида катализирует Co²⁺, а образующийся при этом ион Co³⁺ окисляет Mn²⁺ до Mn³⁺.

Известно также о синергических эффектах в системе «исходные ионы металлов (предшественники)—активный лиганд (Br⁻)» [42]. Полагают, что ион Br⁻ принимает непосредственное участие в редокс-превращениях, восстанавливая Co^{III} до Co^{II}, а радикал Br· окисляет RH до R· и H⁺ [39].

Обнаружено много случаев неаддитивного увеличения скорости реакции, выходов продуктов или селективности в гетерогенном катализе окисления углеводородов и других органических соединений с участием промоторов. Например, хорошей синергической парой является V₂O₅ и TiO₂: при окислении *o*-ксилола и окислительном аммонолизе β-пиколина активность V₂O₅ при разбавлении диоксидом титана возрастает и не уменьшается до тех пор, пока содержание V₂O₅ не составит 5%. Этот эффект достигается за счет стабилизации твердого раствора и поддержания оптимального соотношения оксидов VO₂/V₂O₃ на поверхности (новой фазы) [43]. Появление второго максимума на синергической кривой при содержании TiO₂ 70—90% объясняют образованием активных центров нового

типа с подвижным кислородом, в состав которых входят V^{3+} и Ti^{3+} . При этом повышение кислотности катализатора за счет TiO_2 влечет за собой рост адсорбционной способности по отношению к пиридиновому основанию.

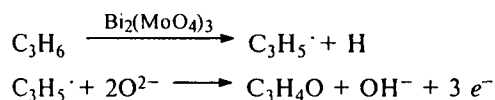
При окислении циклогексанола в соответствующий кетон на этой же каталитической системе V_2O_5 выступает не только как компонент катализатора, но и в качестве твердого окислителя (373 К, растворитель—толуол) [44].

Четкое отнесение функций отдельных фаз каталитической системы на основе молибдатов Fe и V с добавками $CoMoO_4$ при окислении пропилена в акролеин и акриловую кислоту приведено в [45]:

а) на фазе $\beta\text{-FeMoO}_4$ активируется адсорбированный кислород по реакции



б) новая фаза $Fe_2(MoO_4)_3$ переносит ионы O^{2-} , которые диффундируют к границе с фазой $Bi_2(MoO_4)_3$, где происходит адсорбция и активация пропилена и последующая реакция образовавшегося аллильного радикала с кислородом:



в) добавка $CoMoO_4$ стабилизирует неравновесную фазу $\beta\text{-FeMoO}_4$; на границе раздела фаз происходит обмен атомами кислорода и электронами.

К этому же классу можно отнести и многочисленные гетерогенные металл-металлические системы, в том числе и на носителях, когда один из металлов в индивидуальном состоянии не проявляет каталитическую активность. Много примеров такого рода можно найти в работах Д.В. Сокольского, Д. Бонда с сотр. [46, 47], в которых обнаружены эффекты неаддитивности, главным образом, для реакций гидрирования непредельных органических соединений и связей $C=O$. Автор [46] объясняет появление синергизма при восстановлении водородом ацетона на Pt-Ru следующим образом. Платина активирует, главным образом, водород и весьма слабо — карбонильную связь, поэтому в индивидуальном состоянии Pt/ Al_2O_3 — малоактивный катализатор этой реакции. Рутений способен активировать связь $C=O$, но совершенно не активирует в этих условиях молекулу H_2 , и восстановление ацетона на Ru/ Al_2O_3 (и на других носителях) не осуществляется. Сплав же этих металлов при соотношении их, близком к 1:1, содержащий активные центры, включающие атомы обоих металлов, является эффективным катализатором реакции. Для такой системы обнаруживаются два четких максимума на синергических кривых [47,48], которым соответствует потенциометрическая кривая, характеризующая изменение соотношения $[H_2]/[\text{непредельное соединение}]$ на поверхности биметаллического катализатора в пользу водорода в области максимумов.

Использование методов электронной микроскопии высокого разрешения, РФЭС и других позволило в какой-то мере расшифровать характер взаимодействия между металлческими компонентами. Так, в классической биметаллической системе Pd-Cu при опти-

мальном соотношении металлов (точка синергизма) выявлено сильное взаимодействие между металлами, при этом фиксируется увеличение содержания их восстановленных форм и образование частиц кластерного типа [49].

Известны многочисленные примеры модифицирования скелетных и других катализаторов, главным образом никеля, такими металлами как Ti, Cr, V, Mo, Nb, Zn, W и др. [50].

Характерно, что в реакции гидрирования толуола на закрепленных аминных комплексах Ru^{III} и Pd^{II} индивидуальная рутениевая система $RuCl_3 + (C_9H_{19})_3N$ на $\gamma\text{-}Al_2O_3$ (в отличие от металлической) является активной, а аналогичная палладиевая система совершенно не катализирует этот процесс [51]. В случае биядерного комплекса четкий максимум активности наблюдается при соотношении Ru : Pd = 4 : 1, при этом скорость реакции возрастает от 3,6 до 10 раз (в зависимости от других условий). Авторы полагают, что здесь формируется активный гетероатомный комплекс 4Ru-Pd, который стабилизируется высокомолекулярным амином (класс синергизма 3.1).

Ко второму классу этой категории синергических систем можно отнести закрепленные на SiO_2 с помощью фосфино-аминных лигандов Pd-Cr-кластеры, активные в реакции гидроконденсации формальдегида [52]. На бифункциональном центре таких систем водород активируется на Pd, а альдегид — на Cr, последующее их взаимодействие приводит к образованию гликоля. Характерно, что смесь индивидуальных компонентов (Pd и Cr на SiO_2) не проявляет синергических свойств, т.е. между ними необходим контакт на атомном уровне.

Близкие характеристики имеет и Pd-Co-система на SiO_2 в реакции гидроформилирования (реагент $CO + H_2$) пропилена. Надо сказать, что первый компонент катализатора в индивидуальном виде в этой реакции проявляет очень малую активность. При использовании бинарной системы водород и пропилен активируются на Pd, а CO — на Co, внедрение «дополнительной» молекулы CO способствует быстрому элиминированию альдегида из сферы активного центра.

Вообще, реакции оксида углерода с олефинами, водородом и водой дают много примеров синергизма системы «катализатор—промотор». Особенно детально изучены кобальт-рутениевые и кобальт-родиевые системы, показывающие прекрасные синергические свойства [53, 54]. Предлагаемые механизмы реакции основаны, главным образом, на представлениях о формировании смешанных активных центров и последовательной или параллельной активации молекул H_2 , CO и олефинов на Ru(Rh) и Co с последующим образованием алкильных, карбоксильных производных и гидрированием их в альдегиды или спирты.

Высокую каталитическую активность би- и полиядерных комплексов, в частности системы $CuCl-CuCl_2$ (изомеризация дихлорбутена, 373 К, максимум активности при $Cu^I : Cu^{II} = 1 : 1$) связывают с эффективным переносом электрона в структуре с сильной делокализацией электронной плотности. Донорные *p*- и *s*-добавки и молекулы субстрата также способствуют повышению активности катализатора [55].

Синергическая система Cu-ZnO ($CuO-ZnO$) катализирует реакции синтеза метанола из синтез-газа или водяного газа [56, 57]. В первой системе постулируют создание центров, включающих Cu^+ (Cu^+-O-Zn) — известных активаторов молекулы CO (образуется из

CO₂ как активный интермедиат CO*), стабилизированных за счет ZnO_x. Во второй системе максимум активности приходится на высокодисперсную фазу CuO (частицы от 10 до 30 нм) в интервале концентраций 10–30% CuO. При большей доле CuO кристаллы укрупняются, а в составах, богатых ZnO, оксид меди входит в менее активный твердый раствор. Таким образом, в данном случае основной вклад в синергический эффект вносят, по-видимому, физические факторы.

К этому же классу синергических пар («катализатор—некатализатор») относится и огромное число катализаторов, состоящих из «активного» компонента (металл, оксид, соль, комплексное соединение и др.) и «инертного» носителя (оксиды, сложные природные композиции, металлы и т.д.). Сам факт появления СЭ в этой системе уже свидетельствует об участии носителя в активации субстрата (или переносе, концентрировании исходных молекул или активных частиц).

Роль носителя может быть сведена к следующему [9, 58, 59]:

а) изменение физического состояния активного компонента-«катализатора» — размера частиц, удельной поверхности, кристалличности и т.п.;

б) стабилизация активной формы катализатора — заряда, лигандного окружения;

в) сильное взаимодействие частиц катализатора с поверхностью носителя, изменение электронного состояния основного компонента синергической пары вплоть до образования химических (интерметаллических) соединений;

г) непосредственное участие носителя в активации молекул субстрата по бифункциональному механизму;

д) концентрирование одного из субстратов на поверхности (в порах), в том числе в случае катализатора, представляющего собой механическую смесь компонентов.

По-видимому, существуют и другие причины возникновения СЭ в этих системах, но в большинстве случаев нанесение «активного» компонента на носитель вызывает изменение ряда параметров (или появление новых), определяющих изменение удельной активности, стабильности и избирательности катализаторов.

Системы «активный компонент—носитель» достаточно хорошо изучены и применяются в практике катализа. Приведем лишь один пример. Так, на порядок возрастает выход окисленных продуктов в реакции углеводородов с H₂O₂ на Co^{II} и Fe^{III}-комплексах после прививки их к функционализированным полиэтиленгликолям и сополимерам оксидов этилена и пропилена [60]. Вообще, надо сказать, что полимерные органические и неорганические носители с закрепленными на их функциональных группах простых или комплексных ионов металлов являются типичными синергистами [61, 62]. Зависимость скорости реакции от степени покрытия поверхности полимера ионами (комплексами) металла («степень загрузки металла полимера»), как правило, проходит через максимум, нисходящую ветвь которого связывают с ростом ассоциатов комплексов низко- и нульвалентных переходных металлов, уменьшающих эффективность действия катализатора [61]. Следует также учитывать, что на поверхности некоторых носителей имеются кислотные центры различной силы, за счет которых и обеспечива-

ется бифункциональность катализатора. Системы, включающие олигомерные носители, успешно работают и как межфазные катализаторы [63].

Большая группа синергических эффектов обусловлена промотирующим влиянием на гомогенные и гетерогенные катализаторы ионов металлов, галогенных и других анионов, небольших добавок металлов и неметаллов и их соединений, газов, в том числе и участников реакций (субстратов) или любых нестехиометрических компонентов.

В условиях гетерогенного катализа адсорбция катионов TI⁺, Fe³⁺, Sn⁴⁺ на поверхности порошкообразных катализаторов Pd, Pt/C, Pt/полимер приводит при малых концентрациях ионов к росту активности и селективности в реакциях гидрирования связей C≡C, C=C и C=O в ацетиленовых спиртах, непредельных кислотах и альдегидах [64,65]. Адсорбированные катионы вызывают изменение соотношения различных форм водорода (слабо- и сильносвязанных) либо вообще вытесняют водород с поверхности или из объема катализатора (Pd), поляризуют связь C=O, в их присутствии происходит частичная реконструкция поверхности.

Многоплановая роль нанесенных на Al₂O₃ редкоземельных металлов, особенно церия, в реакциях полного окисления углеводородов, CO и восстановления оксидов азота заключается в стабилизации Ce³⁺ (восстанавливается из Ce⁴⁺ на Pd) в структуре Al₂O₃ с образованием поверхностного перовскита CeAlO₃ [66]. В результате происходит «выталкивание» иона Pd²⁺ из носителя и его концентрирование у поверхности гранулы. Согласно данным микронзондового метода, церий — как элемент с более высокой энергией стабилизации, так же, как и La, Co, V, препятствует внедрению Pd и атомов других благородных металлов в глубь носителя. При этом за счет электронного взаимодействия между металлами на поверхности частицы благородных металлов диспергируются с образованием бядерных кластеров, что обуславливает их термическую стабильность и устойчивость к восстановлению (например PdO до Pd) и к действию ядов. В результате активность биметаллического катализатора возрастает на 1–2 порядка (синергический эффект).

Интересны случаи синергизма в системах «катализатор—субстрат». Так, синергическое действие «катализатор—O₂» осуществляется в реакциях окисления различных соединений кислородом. В работе [67] обнаружен острый максимум на кривой зависимости начальной скорости окисления водорода и этилена на серебряном катализаторе от степени его покрытия (Q) кислородом (Ag-пленка, H₂, 195 К; C₂H₄, 423 К), приходящийся на Q = 0,2. Автор полагает, что часть поверхности покрывается неактивным оксидом Ag₂O (поверхностный раствор оксида серебра в металлическом Ag), а свободные от O₂ участки поверхности серебра сохраняют активность для диссоциативной адсорбции окисляемых молекул H₂ и C₂H₄ (по связи C—H). Свободные атомы Ag имеют одинаковую химическую природу (энергия активации не меняется), испытывают влияние соседних частиц Ag₂O, в результате происходит ослабление нелокализованных связей с металлическим остовом (кристаллом) и частичная локализация волновой функции. После максимума дальнейшая адсорбция кислорода приводит к окислению активных состояний (атомов) серебра и уменьшению их поверхностной концентрации.

Промотирование лигандами и «катализ лигандами» [68] — наиболее широко распространенный вид синергизма не только в гомогенном катализе [36], но и в гибридном (закрепленные на поверхности комплексы металлов [69]) и даже в гетерогенном катализе, где подложка часто рассматривается, как и в гетерогенизированных катализаторах, в качестве твердого (жесткого) лиганда.

Основные формы участия лигандов в «промотировании» гомогенных катализаторов описаны в [36]. Встречаются реакции, в которых лиганды непосредственно «проводят» отдельные стадии сложного процесса. Например, карбонилирование олефинов в присутствии катализатора $\text{HCo}(\text{CO})_4$ с добавкой пиридина (катализатор «второго уровня») [35] осуществляется через промежуточное образование ацетилпиридиниевой соли $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CON}^+\text{C}_6\text{H}_5][\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, и за счет этого медленная одностадийная реакция ускоряется в 400 раз.

Амины и фосфины — активные синергисты. Они образуют довольно прочные комплексные соединения, в результате максимальный эффект ускорения реакции имеет место уже при небольшом соотношении лиганд/центральный ион (атом) (1–20) [70], в то время как менее связанные лиганды проявляют заметное синергическое действие только при высоких концентрациях в растворе, например, в реакции окисления CO с участием хлоридных комплексов Pd^{II} — при мольном соотношении $\text{Cl}/\text{Pd} > 1000$. Еще один пример синергического эффекта, обусловленного промежуточными стадиями комплексообразования, дан в работе [71], где изучали окисление этилена в присутствии ацетата палладия(II) до винилацетата.

Более сложная роль оказалась у иодид-иона, который в присутствии катализатора Cu^{II} окисляется стехиометрическим окислителем Cr^{IV} и как лиганд стабилизирует попеременное редокс-состояние меди $\text{II} \leftrightarrow \text{I}$ (схема 4) [72]:

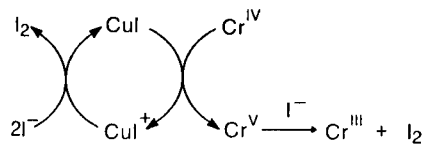


Схема 4

К классу неаддитивного действия сложных систем следует отнести и СЭ, трактуемые в широком плане как синергизм гомогенного и гетерогенного катализа [73]. Такой синергизм проявляется, например, при проведении реакций на поверхности цеолита или пористого стекла, на которые нанесены и частично закреплены комплексы металла-катализатора, а затем нанесен тонкий слой воды. В этом случае субстраты и продукты реакции находятся в органической фазе и не растворяются в водном слое, реакция протекает на границе двух жидких фаз. Продукты реакции не смешиваются с катализаторами и легко удаляются. Это так называемый SAP-катализ (*supported aqueous phase*) [74]. Примеры такого гибридного катализа — гидрирование и гидроформилирование олефинов с длинной цепью на Rh-содержащих водорастворимых комплексах, закрепленных на кизельгуре, [73] и Вакер-окисление аналогичных олефинов на катализаторе Pd-Cu на пористом стекле [74].

Система «некатализатор 1—некатализатор 2»

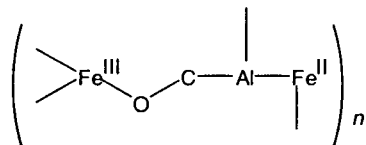
Особый класс синергизма составляют неаддитивные эффекты системы, индивидуальные компоненты которой не проявляют каталитических свойств, но они обнаруживаются при совместном присутствии этих компонентов, т.е. $\text{X} + \text{Y} \rightarrow \text{K}$.

Это наиболее интересный класс СЭ, поскольку выяснение причин появления каталитической активности — ключевая задача катализа вообще.

К этому же классу логично отнести и другие случаи синергизма, вызванные парой $\text{X} + \text{Y}$, когда X —субстрат 1 + Y —субстрат 2; X —субстрат + Y —растворитель; X —растворитель 1 + Y —растворитель 2; X , Y — любые нестехиометрические компоненты системы, например лиганды, носители.

Рассмотрим более подробно СЭ этого класса. Образование катализатора K из двух компонентов X и Y — наиболее простой и распространенный случай СЭ, реализующийся под воздействием ряда структурных, термодинамических и электронных факторов. Типичный пример такого синергизма представляют катализаторы типа Циглера—Натта [75]. Действительно, исходные компоненты — соли переходных металлов Co^{II} , Ni^{II} , Fe^{III} (стеараты, нафтенгидроксаматы, карбоксилаты и др.) и алкил-, алкилгалогенпроизводные алюминия и алюмоксаны $[\text{Al}(\text{Alk})_3, (\text{Alk})_2\text{AlCl}, \text{Al}_2\text{O}(\text{Alk})_n]$ не катализируют процессы полимеризации диенов, гидрирования ацетиленовых и олефиновых соединений, но в совокупности указанные компоненты образуют очень активные каталитические системы. При этом четко фиксируется оптимальное соотношение компонентов каталитической системы на кривой $W = f[\text{ML}_n/\text{Al}(\text{Alk})_3]$, которое зависит не только от природы этих компонентов, но и от природы и концентрации субстратов, растворителей, нестехиометрических добавок, влияющих как на исходные комплексы, так и на сформированный катализатор [76].

На основе всестороннего исследования каталитической системы такого типа авторы [75] пришли к выводу, что работающий катализатор, например в случае исходного комплекса $\text{FeSt}_3 \cdot \text{Al}(\text{Alk})_3$ (где St — стеараты), представляет собой полиядерное ассоциированное образование, содержащее до нескольких десятков обменносвязанных ионов Fe^{III} , Fe^{II} и Al^{III} в лигандном окружении



Между концентрацией этого аддукта и скоростью гидрирования диенов существует четкая корреляция.

К этому же классу синергизма мы относим и катализаторы окислительно-восстановительных процессов, которые в отсутствие дополнительных редокс-компонентов фактически являются не катализаторами, а лишь стехиометрическими окислителями (восстановителями). В свою очередь эти редокс-компоненты регенерируются другими окислителями (восстановителями) и таким образом становятся участниками каталитической системы, обладающей синергическими свойствами.

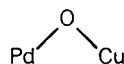
Наиболее широко изучаемой синергической парой являются комплексы $\text{Pd}^{\text{II},0}\text{-Cu}^{\text{II},1}$, известные как катализаторы Вакера для реакции окисления этилена в

ацетальдегид [77] или в винилацетат (катализаторы Моисеева [71]), а также для окисления других олефинов в соответствующие альдегиды, кетоны, кислоты и прочие продукты [78]. Эти каталитические системы могут быть представлены в виде уровней катализа с постоянным наращиванием числа замкнутых каталитических циклов. Примером такого катализа может служить окисление CO в CO₂ [79].

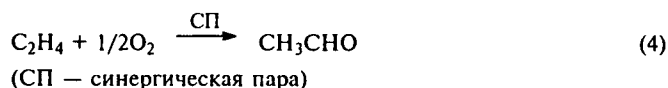
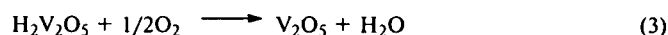
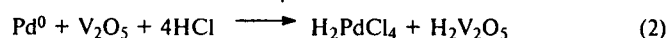
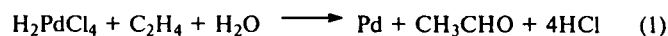
Экспериментально показано, что роль второй и третьей компоненты каталитической системы в реакции CO → CO₂ не сводится лишь к регенерации исходного состояния катализаторов 1 и 2, в данном случае Pd²⁺ и Cu²⁺, их участие в процессе гораздо сложнее. Ионы Cu²⁺ в первую очередь активируют молекулу H₂O или RNH, ROH, затем ускоряют распад карбонильного интермедиата X_nPdCO(H₂O) или X_nPdCO(OH) и лишь после этого (или одновременно) окисляют Pd⁰ до исходного состояния Pd²⁺ [80]. Стехиометрический же окислитель (в данном случае O₂) взаимодействует не только с Cu⁺, переводя его в Cu²⁺, но и с исходным комплексом палладия(II), промотируя его из внешней координационной сферы и ускоряя первую стадию всей реакции — внедрение CO во внутреннюю сферу [81] (синергизм «субстрат—нестехиометрическая добавка»).

Таким образом, синергизм в системе Pd^{II}-Cu^{II} возникает не только в результате замыкания каталитических циклов (уровни катализа 2 и 3), но и вследствие изменения маршрута реакции и появления новых быстрых стадий (кинетические причины синергизма).

Данная каталитическая пара успешно функционирует в редокс-реакциях и в гетерогенном варианте. В этом случае в результате жесткого закрепления Pd и Cu на поверхности носителей (в порах) и образования фиксированных активных центров ускорение реакции достигается за счет синхронизации стадий взаимодействия молекул субстратов, активированных на разных атомах (центрах). Так, реакция ацетоксилирования этилена и пропилена соответственно до винилацетата и алилацетата на Pd и Cu, закрепленных на цеолите, гладко протекает в присутствии обоих химически связанных компонентов — Pd и Cu, тогда как механическая смесь индивидуальных Pd и Cu на цеолите неактивна [82]. Полагают, что атомы этих металлов образуют на поверхности кластеры, включающие в качестве мостиков атомы кислорода



Другая твердофазная редокс-система, выполняющая функцию катализатора в окислении алкенов молекулярным кислородом — пара Pd^{II}-V^V на оксидных носителях [83]. Окисление алкенов авторы [83] представляют как стандартную последовательность стадий:



Характерно, что кроме синергической пары Pd^{II,0}-V^{V,IV} типа «некатализатор 1—некатализатор 2»

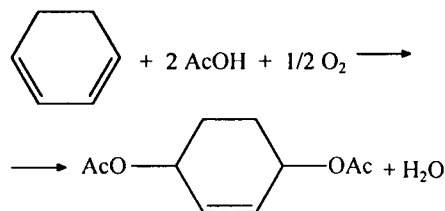
здесь имеет место и синергизм второго класса: «катализатор PdV—носитель», при этом активность системы уменьшается в ряду носителей:

TiO₂(анатаз):ZrO₂:γ-Al₂O₃:SiO₂:V₂O₅ = 10:2:1:0:0 (отн. единицы).

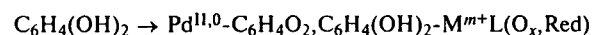
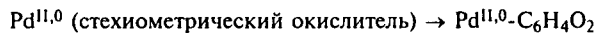
Внимание привлекает тот факт, что участник каталитической пары V₂O₅ на «родном» остоле V₂O₅ перестает работать и совершенно не проявляет активность. Оказалось, что причина такого поведения заключается в том, что V₂O₅ (пленка) на этом же носителе восстанавливается лишь при 475 К, по отношению к остальным носителям температуры восстановления располагаются в ряд 400:380:370:355 К. Из этого следует простой вывод, что на оксидах V и Si не протекает реакция 2, а значит и реакция 4, в то время как восстановление Pd²⁺ (реакция 1) осуществляется уже при комнатной температуре.

Система палладий (II)-гетерополиоксид (например, H₃PMo_{12-x}V_xO₄₀) подобно паре Pd^{II}-Cu^{II} проявляет каталитические свойства как в гомогенной, так и в гетерогенной системах в реакциях окисления CO [84] и олефинов [85]. При этом, если в гетерогенном варианте на носителе компоненты катализатора вынужденно функционируют как единая структурная единица [86], то для реакции в гомогенной системе стадии восстановления V⁵⁺ в V⁴⁺ на Pd^{II,0}-катализаторе и последующего окисления V⁴⁺ кислородом (стехиометрический окислитель) можно разделить, проводя их попеременно [84]. В этом случае четко определяются функции компонентов синергической системы и, таким образом, становится очевидной причина синергического эффекта.

Изящный катализ, основанный на синергизме редокс-систем, генерируемых в нескольких циклах, реализуется и в других многокомпонентных окислительно-восстановительных процессах, в которых осуществляются попеременные редокс-превращения в каждом цикле. Например, окислительное ацетоксилирование 1,3-циклогексадиена



успешно протекает в условиях последовательного наращивания компонентов (циклов) каталитической системы:



где M = Co^{II,0}, Fe^{III,II}, L — фталоцианины, C₆H₄O₂ — бензохинон [87].

Ничтожно малую активность проявляют индивидуальные компоненты синергической системы MoC + цеолит HZSM-5 в реакции дегидроароматизации метана [88]. Скорость реакции возрастает на два порядка уже при физическом смешении этих компонентов. Показано, что CH₄ активируется на Mo-составляющей с образованием частиц CH_x (x = 1,2) и C₂-фрагментов, которые мигрируют к кислотным центрам цеолита, где и происходит окончательная

дегидроароматизация интермедиатов в бензол, толуол и нафталин. Обнаружено, что и «носитель» проявляет типичные синергические свойства: оптимум активности наблюдается при соотношении Si : Al = 40—50, при этом отмечена максимальная конверсия CH₄, высокая селективность (по C₆H₆) и минимальное образование углерода.

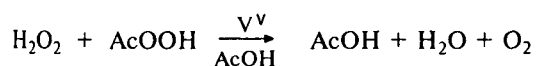
Следует отметить, что компоненты цеолитов SiO₂ и Al₂O₃ проявляют синергические свойства во многих реакциях при участии цеолита как катализатора, так и при использовании его в качестве носителя [89]. Отметим, что некоторые случаи синергизма системы Al₂O₃-SiO₂ попадают в классы K₁-K₂ и K-X. Обнаружена четкая корреляция между кислотностью (бренстедовской, льюисовской) либо силой кислотных центров и активностью. Изменением кислотности объясняют и наличие экстремумов на кривой $W = f[Na^+]$ при введении варьируемых количеств щелочных добавок, например Na₂O (изомеризация 1-бутена) [90].

При содержании алюминия менее 30—40% структура цеолита значительно нарушается, что приводит к дезактивации катализатора [91]. В составе алюмофенилсилоксана [C₆H₅(HO)SiO]₃Al алюминий также играет ключевую роль: способствует разрыву π-связи в C₂H₄ и образованию катион-радикала при алкилировании бензола [92].

Неординарную точку зрения высказал К. Танабе [93], который считает, что оксидные катализаторы M_nO_m функционируют как твердые кислоты и основания, в результате создается синергическая пара. Например, такая ситуация реализуется в реакциях селективной дегидратации (катализаторы ZrO₂, Al₂O₃), гидрирования (ZrO₂, MgO), присоединения аминов к сопряженному диену (CaO). Синергизм действия пары M-O обусловлен бифункциональностью системы, при этом ион Mⁿ⁺ выступает как кислота, а O⁻ — как основание, а вместе они осуществляют функцию кислотно-основного катализа.

Синергическую пару могут образовывать и неактивные в каталитическом процессе ионы металлов и лиганды, вводимые во внутреннюю координационную сферу. Так, сульфат палладия(II) не катализирует окисление CO хинонами в водных растворах, а в присутствии типичных лигандов — галогенид-ионов формируется активный катализатор [94]. Показано, что эти лиганды не только стабилизируют каталитическую систему Pd^{II}-Pd^I-Pd⁰, уменьшая ее редокс-потенциал, но и за счет высокого *транс*-эффекта ускоряют внедрение CO во внутреннюю сферу, повышая, таким образом, концентрацию смешанного карбонильного интермедиата.

Большой интерес представляют синергические эффекты, вызванные изменением концентрации двух субстратов. Приведем характерный пример. А.Е. Гехман обнаружил [95], что добавление H₂O₂ в раствор пероксиуксусной кислоты (AcOOH) на порядок увеличивает начальную скорость разложения кислоты в присутствии ванадиевых катализаторов [V₂O₅, NH₄VO₃, VO(acac)₂], при этом AcOOH, в свою очередь, ускоряет распад H₂O₂ [95]. Фактически здесь кислота окисляет пероксид водорода



При этом в присутствии H₂O₂ в растворах ванадия (V) в уксусной кислоте доминируют комплексы

[VO(O₂)₂]⁻. Лимитирующая стадия совместного разложения H₂O₂ и AcOOH представляет собой окисление лиганда O₂²⁻ анионом AcOO⁻, координированным в комплексе V^V с обоими гидропероксидами.

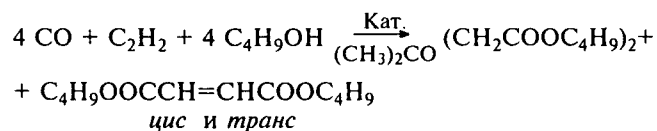
Если вторым участником синергической системы выступает нестехиометрический компонент, например растворитель субстрата, то здесь возможны два варианта:

а) в растворе индивидуального субстрата (или при 100%-ном содержании его в газовой фазе) реакция не идет, равно как она не идет в отсутствие субстрата, т.е. в чистом растворителе; кривая активности системы проходит через максимум при определенном соотношении субстрат : растворитель;

б) без растворителя, т.е. в «чистом» субстрате, реакция протекает с некоторой скоростью, а по мере разбавления скорость реакции возрастает, достигая максимума при определенной концентрации субстрата, затем падает до нуля в его отсутствие.

Первый случай описан в [96], где приведены результаты окисления метанола молекулярным кислородом в бензоле, ацетонитриле и диметилформамиде (ДМФА) с каталитической системой «хлорфенантролиновые комплексы меди(II)» в щелочной среде. Показано, что окисление метанола без добавок указанных растворителей протекает с очень малой скоростью и неселективно (по формальдегиду), в то время как 70—80%-ные добавки повышают активность (и селективность) каталитической системы в 50, 250 и 300 раз соответственно для ДМФА, ацетонитрила и бензола. Отмечается, что растворитель влияет не только на донорные свойства основной частицы субстрата — ионов CH₃O⁻ в интермедиате с O₂ и катализатором, но и изменяет когезионные, электрофильные и нуклеофильные характеристики всех компонентов. Из этого следует, что «синергия растворителя» возникает не только из-за непосредственного взаимодействия его молекул с активными центрами катализатора с образованием новых интермедиатов (центров), но и в результате изменения свойств других участников процесса или системы за счет сильных или слабых взаимодействий. Но наиболее частая причина такого сильного влияния растворителя — все-таки изменение характеристик катализатора в результате внешнесферного и внутрисферного комплексообразования, создания электронных мостиков-медиаторов и т.п. Это наблюдали, например, при действии бензола и молекулярного кислорода на ион PdCl₄²⁻ в реакции его восстановления оксидом углерода в водном растворе [97].

В работах О.Н. Темкина с сотр. обнаружена четкая синергическая зависимость изменения скорости образования эфиров дикарбоновых кислот — дибутилсукцината, -фумарата и -малеата в реакции ацетилен с СО и *n*-бутанолом в присутствии каталитической системы PdBr₂-HBr-*n*-бутанол-ацетон при варьировании концентрации бутанола (субстрат) и ацетона (растворитель) [29, 98]:



В бутаноле, без введения ацетона, реакция протекает с небольшой скоростью, максимум образования разных эфиров приходится на содержание ацетона 30,

50 и 70%, при этом активность системы возрастает более чем на порядок. Модифицирующее влияние ацетона (восходящая ветвь синергической кривой) авторы объясняют стабилизирующим действием его на каталитическую систему, поскольку в отсутствие ацетона малоактивный катализатор в ходе реакции разлагается с выделением восстановленного палладия. По-видимому, такая стабилизация происходит в результате комплексообразования Pd^I с молекулой ацетона, т.е. по сути дела образуется новая активная каталитическая частица. Нисходящая ветвь кривой легко объясняется кинетическими причинами, а именно, уменьшением концентрации компонента реакции — бутанола.

Довольно распространенное явление в катализе (как и в других разделах химии) — синергизм смешанных растворителей. Так, при каталитическом окислении и окислительном карбонилировании метана комплексами родия(III) обнаруживаются четкие синергические смеси D₂O-CF₃COOD. Максимальные выходы дейтерированных кислот и CO₂ приходятся на 0,5–0,7 моль воды, тогда как выходы этих продуктов при количестве воды менее 0,4 моль и более 0,8 моль ничтожно малы [99]. Авторы полагают, что это связано с участием D₂O в образовании окислителя D₂O₂, тогда как ниспадающая ветвь синергической кривой обусловлена уменьшением кислотности раствора, необходимой для поддержания высоковалентного состояния родия.

Анализ многочисленных химических процессов в катализе показывает, что практически все каталитические системы обладают в той или иной степени элементами синергизма: либо состав катализатора непосредственно является причиной синергизма (сочетание активных компонентов, активный компонент-носитель, ион металла-лиганд и т.п.), либо растворитель или другой нестехиометрический компонент и/или субстрат образуют между собой или с катализатором новую систему с неаддитивными свойствами, наконец, даже стенки реакционного сосуда и элементы аппаратуры могут изменить кинетические характеристики химического процесса, выход продуктов и т.д.

Расшифровка механизма возникновения синергических эффектов в катализе — это по сути дела раскрытие принципов действия сложных катализаторов и механизма влияния стехиометрических и нестехиометрических компонентов на каталитический процесс. Можно надеяться, что предлагаемая в данной работе классификация синергических явлений будет способствовать лучшему пониманию принципов функционирования сложных каталитических систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савелова В.А., Вахитова Л.Н. Изв. АН. Сер. хим., 1995, № 11, с. 2108–2115.
2. Шостаковский С.М., Мочалов В.Н. и др. Докл. АН СССР, 1988, т. 302, № 5, с. 1122–1125.
3. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980, 404 с.
4. Golodov V.A. J. Inst. Catalysis Hokk. Univ., 1981, v. 29, № 1, p. 49–60.
5. Golodov V.A. Repts Acad. Sci. RK, 1999, № 2, p. 57–58.
6. Беренцвейг В.В., Баринова Т.В. Кинетика и катализ, 1987, т. 28, № 4, с. 850–855.
7. Сальников В.С., Цырульников П.Г. Там же, 1988, т. 29, № 5, с. 1117–1122.
8. Ермаков А.И., Козлов Ю.Н., Пурмаль А.П. Там же, 1999, т. 40, № 5, с. 663–675.
9. Цырульников П.Г., Сальников В.А. и др. Там же, 1991, т. 32, № 2, с. 439–446.
10. Gill J.C., Bhattacherya K. e. a. In: Recent advances in catalysis and catalytic reaction engineering. Ed. P.K. Rao, Hyderabad, 1986, p. 705–715.
11. Harada H. Nippon Kagaku Kaishi, 1997, № 3, p. 180–183.
12. Rajendran S.R., Trivedi D.Ch. Synthesis, 1995, № 2, p. 153–154.
13. Сокольский Д.В., Дорфман Я.А., Закумбаева Г.Д. Ж. физ. химии, 1970, т. 44, № 5, с. 1201–1205.
14. Kolyannis A., Vayenas C.G. J.Catal., 1997, v. 171, № 1, p. 148–159.
15. Кириллос И.В. Электрокаталитическое гидрирование органических соединений. Алма-Ата: Наука КазССР, 1990, 128 с.
16. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Новосибирск: Наука, СО АН, 1991, с. 7–17, с. 18–63.
17. Oh S.H., Carpenter J.E. J.Catal., 1986, v. 98, № 1, p. 178–190.
18. Голодов В.А., Кашникова Л.В. Успехи химии, 1988, т. 57, № 11, с. 1796–1814.
19. Ibusuki T., Taskeuchi K. Atmos. Environ., 1987, v. 21, № 7, p. 1555–1561.
20. Дорфман Я.А., Юхт И.М. и др. Успехи химии, 1991, т. 60, № 6, с. 1190–2228.
21. Ермаков Ю.И. Там же, 1986, т. 55, № 3, с. 499–516.
22. Korrooa M., Grande P., Delmon B. Appl. Catal., 1989, v. 50, № 3, L5–L10.
23. Старцев А.Н. Кинетика и катализ, 1995, т. 36, № 4, с. 515–522.
24. Canesson P., Delmon B. E. e. a. Proc. 6th Int. Congr. Catalysis, London, 1976, p. B32.
25. Навалихина М.Д., Крылов О.В. Успехи химии, 1998, т. 67, № 7, с. 656–687.
26. Ряшенцева М.А., Миначев Х.М. Рений и его соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука, 1983, 248 с.
27. Ряшенцева М.А. Успехи химии, 1998, т. 67, № 2, с. 175–196.
28. Bahia A., Caga I.I. e. a. Appl. Catal., 1986, v. 25, № 1-2, p. 199–206.
29. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен. Химия, механизмы реакций, технология. М.: Химия, 1991, 416 с.
30. Misono M. Proc. 10th Int. Congr. Catalysis, Budapest, 1992, Part A, p. 69–101.
31. Burdett J.K., Nguyen C.K. J. Amer. Chem. Soc., 1990, v. 112, № 13, p. 5366–5367.
32. Тюлений Ю.П., Синев М.Ю. и др. Российско-японский семинар по катализу. Тез. докл., Черногоровка, 1998, с. 35–36.
33. Темкин О.Н., Флид Р.М., Шестаков Г.К. В сб.: Гомогенный катализ. Фрунзе: Илим, 1970, с. 90–112.
34. Темкин О.Н., Калия О.Л. и др. Докл. АН СССР, 1970, т. 190, № 2, с. 398–401.
35. Имянитов Н.С. Коорд. химия, 1984, т. 10, № 11, с. 1443–1454.
36. Бончев П. Комплексообразование и каталитическая активность. М.: Мир, 1975, 272 с.
37. Рогинский С.З. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1979, 416 с.
38. Крылов О.В. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 1, с. 250–254.
39. Захаров И.В. Там же, 1998, т. 39, № 4, с. 523–532.
40. Тавадян Л.А., Тоникян А.К. Там же, 1989, т. 30, № 1, с. 128–133.
41. Kamiya Y., Kotone M. Bull. Chem. Soc. Jap., 1973, v. 46, № 9, p. 2780–2784.
42. Kamiya Y., Hama T., Kijima. Ibid., 1995, v. 68, № 1, p. 204–210.
43. Суворов Б.В., Кагарлицкий А.Д. и др. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 1, с. 197–203.
44. Nakamura H., Matsuhachi H. Bull. Chem. Soc. Jap., 1995, v. 68, № 3, p. 997–1000.

45. Крылов О.В., Шуб Б.Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990, 288 с.
46. Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука КазССР, 1979, 364 с.
47. Bond G., Webster D.E. Platinum Metals Rev., 1969, v. 13, № 2, p. 57—60.
48. Сокольский Д.В. Оптимальные катализаторы гидрирования в растворах. Алма-Ата: Наука КазССР, 1970, 111 с.
49. Закарина Н.А., Юсупова М.К. и др. Ж. физ. химии, 1994, т. 68, № 4, с. 614—616.
50. Фасман А.Б., Сокольский Д.В. Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов. Алма-Ата: Наука КазССР, 1968, 176 с.
51. Фролов В.М., Новикова А.В. и др. Кинетика и катализ, 1996, т. 37, № 2, с. 223—226.
52. Licholobov V.A. In: Perspective in catalysis. Eds. J. M. Thomas, K. I. Zamaraev, L.: Blackwell Sci. Publ., 1992, p. 67—90.
53. Ishii H., Sato M. e. a. J. Mol. Catal., 1989, v. 54, № 2, p. L13—L17.
54. Fukuoka A., Matsuzaka H. e. a. Chem. Lett., 1987, p. 941—944.
55. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В.В. и др. Хим. физика, 1998, т. 17, № 8, с. 63—74.
56. Konai Y., Watanabe T. e. a. Catal. Lett., 1996, v. 38, № 1-2, p. 157—163.
57. Kaitchev M.G., Andreev A.A. Proc. 7th Int. Symp. Heterogeneous Catal., Burgas, 1991, Part 2, p. 959—964.
58. Слинкин А.А. Итоги науки и техники. Сер. кинетика и катализ. М.: ВИНТИ, 1982, т. 10, с. 5—114.
59. Чернавский П.А., Лунин В.В. Российско-японский семинар по катализу. Тез. докл., Черногловка, 1998, с. 18.
60. Karachanov E.A. 8th Int. Symp. SHNC, Abstrs, Balatonfured, 1995, p. 015.
61. Помогайло А.Д. Катализ иммобилизованными комплексами. М.: Наука, 1991, 448 с.
62. Vekturov E.A., Kudaibergenov S.E. Catalysis by polymers. Heidelberg, Oxford: Huttig a Wept Verl., 1996, 180 p.
63. Караханов Э.А., Кардашева Ю.С., Рунова Е.А. Российско-японский семинар по катализу. Тез. докл., Черногловка, 1998, с. 37—38.
64. Закумбаева Г.Д., Сокольский Д.В. Адсорбция и катализ на металлах VIII группы в растворах. Алма-Ата: Наука КазССР, 1973, 279 с.
65. Gallerot P., Richard D. Catal. Revs Sci. and Eng., 1998, № 1—2, p. 81—126.
66. Попова Н.М., Лыдокова Г.М. В сб. Катализ. Алматы: Комплекс, 1998, с. 135—161.
67. Хасин А.В. В сб. Взаимодействие катализатора и реакционной системы. Новосибирск: Институт катализа, 1988, с. 124—141.
68. Сокольский Д.В., Дорфман Я.А. Катализ лигандами. Алма-Ата: Наука КазССР, 1971, 336 с.
69. Лисичкин Г.В., Юффа А.Я. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. М.: Химия, 1981, 160 с.
70. Шелудяков Ю.Л., Голодов В.А., Соколова Н.М. Изв. АН КазССР, сер. хим., 1987, № 6, с. 30—33.
71. Моисеев И.И. π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М.: Наука, 1970, 242 с.
72. Kimura M., Ikawa R. e. a. Bull. Chem. Soc. Jap., 1998, v. 71, № 4, p. 893—897.
73. Herrmann W.A., Kohlpaintner Ch. Angew. Chem., 1993, Bd. 105, № 11, S. 1588—1609.
74. Arhancet J.P., Davis M.E., Hanson B.E. Catal. Lett., 1991, v. 11, p. 129—136.
75. Бродский А.Р., Носкова Н.Ф. Коорд. химия, 1995, т. 21, № 2, с. 83—94.
76. Савельев С.Р., Носкова Н.Ф. Успехи химии, 1994, т. 63, № 11, с. 995.
77. Smidt J., Hafner W. e. a. Angew. Chem., 1959, Bd. 71, S. 176—184.
78. Henry P.M. Palladium catalysed oxidation of hydrocarbons. Dordrecht: Reidel Publ. Co., 1980, 435 p.
79. Golodov V.A. Proc. IV Int. Symp. Homog. Catalysis. N-Y: Gordon a Breach, 1986, p. 1131—1139.
80. Sheludjakov Yu.L., Golodov V.A. Bull. Chem. Soc. Jap., 1984, v. 57, № 2, p. 251—253.
81. Golodov V.A., Kuksenko E.L. C₁ Molec. Chem., 1984, v. 2, № 1, p. 109—113.
82. Миначев Х.М., Нефедов О.М. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, № 7, с. 1490—1495.
83. Stobbe-Kreemers A.W., Scholten J.J. e. a. Proc. 10th Int. Congr. Catalysis. Budapest: Elsevier, 1993, Part C, p. 1971—1974.
84. Golodov V.A., Jumakaeva B.S. J. Molec. Catal., 1986, v. 35, № 3, p. 309—315.
85. Кожеевников И.В., Матвеев К.И. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 1875—1896.
86. Zakarina N.A., Artykhina G.A., Volkova L.D. Russ.-Korean Seminar on Catalysis. Abstrs, Novosibirsk, 1995, Part. 1, p. 82—83.
87. Backwell E., Bruce R. e. a. J. Amer. Chem. Soc., 1990, v. 112, № 13, p. 5160—5166.
88. Ichikawa M. Российско-японский семинар по катализу. Тез. докл., Черногловка: ИХФ, 1998, с. 8—10.
89. Исаков Я.И. Нефтехимия, 1998, т. 38, № 6, с. 404—438.
90. Hirano H.H., Hiranuma M., Muraida K-I. Nippon Kagaku Kaishi, 1998, № 11, p. 737—744.
91. Степанова Е.А., Комаров В.С., Акулич Н.А. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, № 3, с. 708—714.
92. Немухин А.В., Колесников И.М., Винокуров В.А. Ж. физ. химии, 1996, т. 70, № 2, с. 285—288.
93. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. М.: Мир, 1993, 172 с.
94. Голодов В.А., Фасман А.Б., Сокольский Д.В. Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 1964, т.9, № 3, с. 351—352.
95. Гехман А.Е. Автореф. дисс. ... докт. хим. наук, ИОНХ РАН, Москва, 1995, 48 с.
96. Скибида И.П., Сахаров А.М. Росс. хим. ж.(Ж. Росс. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева), 1995, т. 39, № 1, с. 14—31.
97. Golodov V.A., Kuksenko E.L. J. Organomet. Chem., 1984, v. 262, № 1, p. 137—141.
98. Емельянова Г.Р., Брук Л.Г. и др. Деп. ВИНТИ, Москва, № 10118ХП-84, 20 с.
99. Безрученко А.П., Бойко Г.Н. и др. Докл. РАН, 1998, т. 363, № 3, с. 346—349.