

МУЛЬТИПЛЕТНАЯ ТЕОРИЯ КАТАЛИЗА

Структурные факторы в катализе

А. А. Баландин

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Основные положения мультиплетной теории	1265
2. Мультиплетная теория и другие теории катализа	1268
3. Следствия из мультиплетной теории	1272
4. Пространственные факторы. Структурное соответствие	1275
а. Дублетные реакции	1275
б. Секстетные реакции	1285
5. Свободные радикалы на поверхности	1290
6. Стерические препятствия и асимметрический катализ	1291
7. Об активной поверхности	1294
8. Классификация реакций	1298

Катализ является основой современной тяжелой химической промышленности и биохимии; разработка его теории имеет большое значение. В настоящее время существуют три главных, дополняющих друг друга, теории катализа: промежуточных поверхностных соединений, мультиплетная и электронная. На их основе можно начать построение единой теории катализа, которая решит проблему подбора катализаторов¹. Решение этой проблемы даст широкую возможность управлять химическими реакциями².

1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ МУЛЬТИПЛЕТНОЙ ТЕОРИИ

Революция в физике, произошедшая в начале XX века, привела к созданию современной теории строения вещества; на этой теории основана мультиплетная теория органического катализа^{3,4}. Постепенно вместе с ростом теории строения вещества, развивалась и мультиплетная теория⁵⁻⁸. Ниже описывается состояние последней на сегодняшний день. Мультиплетная теория обобщает опытный материал на основе конфигурации молекул и решеток твердых тел, а также длин и энергий химических связей, и до настоящего времени является единственной, в которой конкретные каталитические реакции систематически рассматриваются на атомном уровне с этой точки зрения.

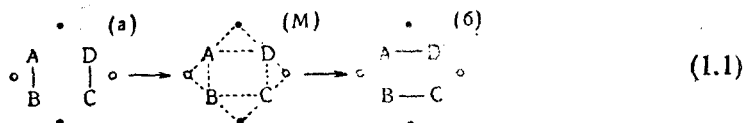
Теория строения вещества основана на электронной теории и квантовой механике, поэтому последние являются также основанием и мультиплетной теории; длины и энергии связей представляют собой устойчивый комплекс электронных свойств, важный для катализа⁹.

Мультиплетная теория исходит из того, что катализ — явление химическое. Валентно-химические силы характеризуются потенциальными кривыми, передающими взаимную потенциальную энергию двух атомов как функцию расстояния между последними. На этих кривых дно потенциальной ямы отвечает длине связи d и энергии связи (с учетом нулевой энергии). Потенциальная яма — узкая и стенки ее высоки. Это значит, что атомы химически взаимодействуют практически только при соприкосновении, т. е. при своем сближении на расстояние d . Длина и энергия связей

измеряются рентгеноструктурными, электронографическими, спектроскопическими, термохимическими и другими современными физическими методами. Наблюдается далеко идущая аддитивность длин, а также энергий связей, что важно для их практического применения.

Ввиду малого радиуса действия валентно-химических сил в каталитических реакциях участвуют не молекулы целиком, а отдельные их атомы, которые, согласно сказанному, должны соприкасаться между собой (при этом не обязательно одновременно). Этот принцип контакта позволяет в каждой элементарной реакции легко установить, какие атомы молекулы соприкасаются между собой. Группу таких атомов мы называем индексной группой; она является аналогом функциональной группы в органической химии. По принципу контакта реагирующие атомы в определенный момент времени должны соприкасаться и с катализатором⁵.

Согласно мультиплетной теории, наиболее просты и наиболее часто встречаются дублетные реакции^{10, 11}:



Здесь А, В, С, D — реагирующие атомы (при них могут быть и заместители, которые в (1.1) не написаны). Атомы А, В, С, D налагаются на поверхность катализатора (не обязательно одновременно). Атомы катализатора, центры которых обозначены через точки и кружки, могут быть разной природы. Притяжение к катализатору обусловлено химическими силами, под действием которых А—В и С—D ослабевают. В результате образуется форма М, мультиплетный, активный комплекс, который является неустойчивым и стремится перейти в более прочное состояние; в зависимости от термодинамических условий таким более прочным состоянием может быть либо исходное состояние (а), либо конечное состояние (б). Роль атомов, изображенных точками и обозначенных кружками, одинакова. Поэтому прямая и обратная реакции проходят через один и тот же комплекс М в противоположных направлениях. Точки означают, что в данных условиях термодинамика требует прохождения реакции в сторону разрыва вертикальных связей в (а) и образования горизонтальных в (б). Таким образом, соблюдается микрообратимость; в (1.1) расстояния между точками могут быть другими, чем между центрами кружков.

Схему (1.1) можно упрощенно изобразить различными способами: мы можем опустить кружки и при А, В, С, D оставить только точки; иногда реагирующие атомы мы заключаем в рамку. Самый сжатый способ — это указание только атомов и связей индексной группы, расположенных так, что при реакции разрываются две вертикальные связи и возникают две горизонтальные. Тогда вся схема (1.1) целиком переделается в виде индекса:



Заметим, что связи А—В и С—D могут принадлежать как двум, так и одной молекуле (например, при циклизации); поэтому индекс (1.2) обозначает не только реакции двойного обмена, но и разложения и циклизации, а также присоединения, когда в индексе имеется кратная связь, например, А=В. Если в индексе есть еще связи, кроме написанных выше, то при реакции они сохраняются (так же, как сохраняются и заместители при А, В, С, D).

Более сложной является триплетная реакция с индексом



В результате этой реакции разрываются три связи $A-B$, $C-D$ и $E-F$ и возникают связи $B-C$, $D-E$ и $F-A$.

Отметим еще секстетный тип (см. дальше). Замечательно, что дублетными, триплетными и секстетными реакциями практически с исчерпывающей полнотой охватывается все богатство известных гетерогенно-каталитических реакций органической химии. Реакций, при которых валентность индексных атомов изменяется, в настоящее время мультиплетная теория не рассматривает. Однако по сравнению с общим числом реакций их немного.

Схема (1.2) и другие схемы мультиплетной теории, имеют определенный физический смысл. Для его выяснения следует обратиться к теории строения вещества и, в частности, к теории твердого тела.

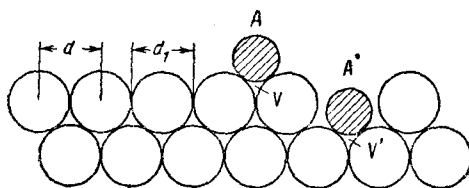


Рис. 1. Разрез через поверхность катализатора

На гранях кристаллической решетки катализатора имеются выступы, соответствующие атомам решетки (рис. 1). Сравнение электронограмм и рентгенограмм показывает, что структуры поверхностных и внутренних слоев твердого тела обычно мало различаются между собой. Кроме того, наиболее плотная упаковка, например трех одинаковых жестких атомов, должна быть треугольной с углами в 60° , безразлично, находятся ли они внутри решетки или на поверхности. Это позволяет (с известным приближением) пользоваться для поверхности средними аддитивными длинами связей, известными для объема.

Кроме выступов атомных размеров, на гранях кристалла, очевидно, существуют выемки V в промежутках между выступами (см. рис. 1). Расстояния между выемками d_1 равны расстояниям между выступами d . Атомы, попадающие в выемки, притягиваются особенно сильно, по той же причине, по которой атомы металла при его кристаллизации стремятся расположиться в наиболее плотной упаковке — здесь находится минимум потенциальной энергии вследствие возможности взаимодействия с несколькими окружающими атомами. Рост кристаллов происходит на местах с особенно благоприятным для этого расположением атомов — в так называемых точках роста и центрах кристаллизации (см. например ¹²).

Если в выемки V или более глубокие V' (рис. 1) попадают атомы другого вещества с близким атомным радиусом, то рост кристалла тоже может происходить, причем (при определенных условиях) кристаллизуется твердый раствор. Перед нами будет случай изоморфизма. В кристаллохимии и в учении о сплавах атомные (и ионные) радиусы находят себе повседневное применение (сравни правила Гольдшмидта). В качестве примера обобщения в учении о сплавах можно указать на то, что в периодической системе металлы с атомным радиусом 2,2—3,0 Å наиболее склонны к образованию твердых растворов замещения (Корнилов ¹³). Структурное соответствие играет также большую роль в области кластратов ¹⁴ и молекулярных сит ¹⁵.

При определенных геометрических соотношениях решетка одного вещества может также регулярно надстраиваться решеткой другого вещества. Это будет случай эпитаксии, при которой на границах раздела

твердых фаз существует кристаллохимическое соответствие (сравн. Данков¹⁶, Зейферт¹⁷).

При ориентированной адсорбции, части молекулы, соприкасающиеся с решеткой адсорбента, тоже могут находиться в кристаллографическом соответствии с последним. Это не что иное, как стереоспецифическая адсорбция.

В случае гетерогенного катализа реагирующие атомы А, В, С, D и т. д. попадают в углубления V между поверхностными атомами катализатора. Мы здесь имеем своего рода монослойный поверхностный сплав. Таким образом, с реагирующими атомами (индексной группой) соприкасается несколько атомов катализатора — мультиплет.

При этом части молекул, наружные по отношению к катализатору, в общем случае не должны иметь какого-либо соответствия с поверхностью катализатора. Наоборот, части молекул, соприкасающиеся с катализатором, входящие в его углубления атомных размеров, должны находиться с катализатором в отношениях поверхностного изоморфизма. Отсюда вытекает принцип структурного соответствия между реагирующими молекулами и катализатором. На основании сказанного выше следует думать, что активными центрами для катализа являются места поверхности, активные для кристаллизации, т. е. центры роста и кристаллические зародыши.

В ферментативном катализе не только индексные атомы, но и внеиндексные заместители должны соприкасаться с катализатором. Структурное соответствие должно быть еще более точным, чем объясняется высокая избирательность ферментов (см. гл. 8). С некоторыми изменениями то же самое относится к антиметаболитам (гл. 8) и, по-видимому, к антителам¹⁸.

Итак мы имеем непрерывный ряд явлений, где структурное соответствие играет важную роль, причем эти явления относятся к разным отделам науки: к кристаллохимии, к учению о сплавах, об эпитаксии, о стереоспецифической адсорбции, о гетерогенном катализе, о ферментах, об антиметаболитах, к иммунологии. В области эпитаксии подобные взгляды недавно высказал Зейферт¹⁹.

2. МУЛЬТИПЛЕТНАЯ ТЕОРИЯ И ДРУГИЕ ТЕОРИИ КАТАЛИЗА

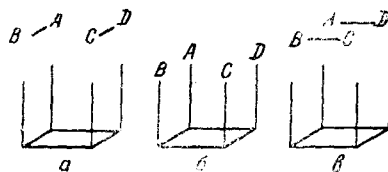
Одним из главных различий между мультиплетной теорией и теорией ансамблей Кобозева²⁰, считающей носителем каталитической активности аморфную фазу, является то, что согласно мультиплетной теории катализаторы могут быть как кристаллическими, так и аморфными; чаще всего они бывают микрокристаллическими.

Для структурного соответствия в мультиплетной теории важно определенное взаимное расположение атомов в каталитически активном центре, в который входит небольшое число атомов, и обычно не обязательно, чтобы в окрестности этого центра миллионы раз повторялось определенное расположение атомов (хотя такое повторение и может влиять на свойства активных центров). Поэтому активными центрами могут быть не только кристаллы, но и определенные небольшие части больших молекул, например, высокополимерных аминокислот в ферментативном катализе, и отдельные рентгеноаморфные осколки кристаллической решетки, содержащие для секстетов шесть, а для дублетов и триплетов и еще меньшее число атомов. Кристаллические решетки мультиплетная теория рассматривает потому, что из их параметров можно найти атомные радиусы и вероятное расположение атомов в мультиплете (сравн. выше).

Кстати, хотя понятие активных центров появилось ранее (Констебл²¹, Тейлор²²), однако вопрос о *структуре* активных центров был впервые поставлен в мультиплетной теории³.

Обратимся теперь к тому, что происходит с реагирующими атомами А, В, С, D. В самом начале имеет место молекулярная адсорбция исходных веществ (а в конце реакции — десорбция молекулярно адсорбированных продуктов реакции).

Мультиплетная теория считает, что в следующей стадии — каталитической адсорбции — связи А—В и С—D (см. (1.2)) ослабляются и деформируются; в предельном случае может наступить их полный разрыв^{5, 10} на хемисорбированные атомы (или радикалы). Завязывание новых связей А—D и В—С начинается в мультиплетном активном комплексе еще до полного разрыва исходных связей.



Совершенно аналогичное положение²³ мы имеем в теории абсолютных скоростей реакций²⁴: реакционный путь от А—В и С—D к А—D и В—С проходит не через горное плато, соответствующее полной диссоциации (А+В+С+D), а через более низкий седловинный перевал.

Наоборот, теория промежуточных поверхностных соединений принимает, что сначала происходит активированная адсорбция, а потом уже каталитическая реакция. Под теорией промежуточных поверхностных соединений (см. например, Ридиел²⁵) мы понимаем модернизированную теорию Сабатье, причем объемные промежуточные соединения последней заменены активированно адсорбированными реагирующими веществами. При этом активированная адсорбция рассматривается как адсорбция, сопровождаемая полным разрывом связи А—В с прикреплением атомов к поверхности. Так, например, при образовании этилена из спирта на окиси алюминия, считается, что молекула спирта химически связывается с поверхностными атомами, образуя промежуточный поверхностный спирт, который затем, разлагаясь, дает продукты реакции. Однако ничего не говорится о механизме разложения этого промежуточного соединения (т. е. по терминологии мультиплетной теории — о механизме разрыва связи С—D и образования связей А—D и В—С).

Вскоре после появления мультиплетной теории появилась теория катализа Поляны²⁶. Выводы, к которым приходит последняя, основываясь на квантово-механических соображениях, очень близки к тому, о чем говорит мультиплетная теория, и по существу могут быть выражены¹⁰ индексом (1.2). Промежуточным состоянием в теории Поляны является такое, в котором связи А—В и С—D разорваны, а атомы А, В, С, D химически связаны с валентностями поверхности (рис. 2). Поляны справедливо указывает²⁷, что состояние рис. 2 не что иное, как активированная адсорбция Тейлора. В этом отношении промежуточное состояние — такое же, как в промежуточном соединении теории промежуточных поверхностных соединений, отличаясь, однако, тем, что здесь активированно адсорбированы также атомы С и D.

Позже Эйринг и Поляны предложили теорию переходного состояния, детально развитую затем Эйрингом (см.²⁴). Из этой теории следует, что в промежуточном состоянии, отвечающем рис. 2, разрыв связей А—В и С—D не должен быть полным, что согласуется со взглядами мультиплетной теории (см. выше). О том, считает ли мультиплетная теория всегда обязательной адсорбцию не только по связи А—В, но и С—D, можно сказать следующее.

Мы рассматривали выше чистый случай дублетных и т. д. реакций. Естественно, что от него могут быть отступления, тоже совершенно закономерные. Соприкасаться с катализатором должны связи, требующие активации. Если, например, в дублетной реакции одна часть индекса не требует активации, то она может реагировать, не соприкасаясь с ката-

Рис. 2. Схема катализа по Поляны

лизатором. Подобная «полудублетная» схема для этерификации в растворе была дана автором²⁸. Отсюда — переход от гетерогенных к гомогенным каталитическим реакциям, и, в пределе, когда обе связи дублетной группы не требуют активации для реакции — к некаталитическим реакциям.

Вообще же говоря, к довольно распространенному мнению, что часто катализ происходит при ударе молекулы второго компонента из газовой фазы об адсорбированную молекулу первого компонента, следует относиться с большой осторожностью. Хотя такие случаи и могут быть, например, при неполном дублете (см. выше), однако более тщательное исследование обыкновенно показывает, что и молекулы второго компонента должны быть адсорбированы. Такого же взгляда придерживается Хиншельвуд²⁹. Правильнее под ударом из газовой фазы понимать адсорбционную стадию, но столь быструю, что она не лимитирует суммарную реакцию.

Сравнивая далее мультиплетную теорию и теорию поверхностных промежуточных соединений, находим также следующее различие. Согласно мультиплетной теории имеется разветвление^{10, 23} от некоторого промежуточного состояния, причем, когда после него гораздо быстрее происходит катализ, то мы имеем дело с предсорбционным катализом, как этот случай предложил называть Рогинский³⁰; когда же гораздо быстрее идет процесс по направлению активированной адсорбции, создается впечатление, что последняя предшествует катализу. Теория промежуточных поверхностных соединений, наоборот, считает, что хемисорбция предшествует катализу (см. выше).

Согласно мультиплетной теории атом А схемы (1.1) на рис. 1 может находиться в ложбине V между двумя атомами катализатора, а под углом (см.¹¹) к плоскости чертежа на поверхности может находиться атом В индекса (1.1), от которого А еще не совсем отделился. Если (в общем случае под другим углом) на поверхности будет находиться атом D, то при благоприятных термодинамических условиях может завязаться новая связь А—D. Таким образом, здесь положение атома А благоприятно для катализа. Однако атом А может из V скатиться в более глубокую выемку V' и занять положение А', где его соседями будет большее число атомов катализатора. Потенциальная энергия А' будет меньше, чем у А. Положение А' будет более устойчиво, выделившейся при такой адсорбции энергии может хватить на то, чтобы полностью разорвать связь А—В, что соответствует активированной адсорбции. Когда в изменившихся условиях (например, при повышении температуры) ложбины V тоже станут способными к активированной адсорбции, то заполнившись крепко удерживаемыми активированно адсорбированными атомами, они уже будут отравлены для катализа. Ложбины V между атомами катализатора, рассматриваемые в мультиплетной теории, соответствуют тому, что в ряде теоретических работ обозначается свободными валентностями²⁶, или звездочками³¹.

Адсорбция, ответственная за катализ, должна быть более сильной, чем ван-дер-ваальсова адсорбция, так как она обусловлена химическими силами. Поэтому для того, чтобы оторвать адсорбированный атом А молекулы (образовавшийся при полном разрыве связи А—В) из ложбины V' между атомами катализатора, требуется затратить большую энергию. Однако это не значит, что адсорбированные атомы должны находиться неподвижно на данном месте поверхности. Все зависит от высоты потенциального барьера между двумя соседними ложбинами. Условием, определяющим относительную свободу движения, является то, что этот барьер должен быть невысок. Тогда возможна миграция атома (или радикала) по Леннард — Джонсовым долинам, т. е. долинам минимума потенциальной энергии, расположенным между выступающими частями атомов и ионов кристаллической грани.

Хотя активированная адсорбция и не обязательно предшествует катализу, однако ее изучение, а также изучение адсорбции ИК-спектров и магнитных свойств хемисорбированных молекул, должно быть важно для катализа. Точно также важно изучение объемных химических соединений, близких к предполагаемым поверхностным соединениям, например, алкоголятов при дегидратации спиртов. С этой точки зрения следует изучать также свойства нитридов, карбидов, гидридов и других аналогичных соединений. Все это нужно потому, что позволяет судить о проявлении химических сил в условиях, близких к катализу. Однако не следует забывать, что эти сведения — косвенные, так как касаются не самих каталитически активных центров, а большей по своим размерам поверхности, и не активированного комплекса, а более прочных соединений с катализатором. В этом отношении более непосредственным методом изучения катализа является кинетический метод, в последнее время обогатившийся методом меченых атомов и стереохимическим методом.

Подытоживая отношения между мультиплетной теорией и теорией промежуточных поверхностных соединений, можно сказать, что обе теории сходны в следующем: обе они считают, что за катализ ответственны химические силы, под действием которых получаются некоторые промежуточные образования. Главное различие состоит в том, что теории сходны в следующем: обе они считают, что за катализ ответственны атомные радиусы, энергий связи и т. п. Другие различия рассмотрены выше. Деформация реагирующих молекул и связей — понятие из деформационной теории катализа Менделеева, Зелинского и Боденштейна, развитое и уточненное на основании современных данных.

В последние годы успешно развивается электронная теория катализа³²⁻³⁵, к достижениям которой относятся: оправдавшиеся предсказания о существовании связи каталитической активности с электропроводностью, с работой выхода, предсказание действия на катализ освещения, влияния валентности прибавленных ионов на их промотирующее действие.

Между мультиплетной и электронной теориями катализа по необходимости должна существовать внутренняя связь, так как обе теории базируются на теории строения вещества. Притяжение молекул решеткой твердого тела при адсорбции и катализе происходит вследствие кулонового и квантово-механического взаимодействия электронов и ядер. Как известно, во все формулы, описывающие эти взаимодействия, входит расстояние. Таким образом, для электронной теории должен быть важен пространственный фактор, являющийся основным в структурной стороне мультиплетной теории. И обратно, электронными взаимодействиями, рассматриваемыми в электронной теории, определяются величины энергии связи, знание которых необходимо для применения мультиплетной теории. Теперь наступило время электрифицировать теорию катализа. Вот что пишет Волькенштейн: «Электронный механизм хемисорбции совсем не исключает эти (геометрические) факторы, но подчеркивает их роль; он сохраняет геометрические схемы мультиплетной теории»³⁶. Шваб³⁷, представитель электронной теории, признает значение стереохимического геометрического фактора и говорит, что «главной теорией геометрического фактора и до сих пор является мультиплетная теория Баландина». Уже есть работы, в которых электронная и мультиплетная теории применяются совместно (см. дальше).

Ближе всех к мультиплетной теории оказывается применение к гетерогенному катализу теории абсолютных скоростей реакции (см.²⁴). Такое применение впервые было проведено Темкиным³⁸ при упрощающем предположении, что суммы состояний частиц на поверхности равны единице. Основанная на квантовой механике и статистике теория абсолютных скоростей реакций доказала²⁴, что при адсорбции при-

тяжение двухатомных молекул (водорода) к двум атомам катализатора (углерода или никеля) энергетически более выгодно, чем к одному атому. Она показала, что на твердых поверхностях собственная энергия активации должна быть мала и для эндотермического процесса энергия активации почти равна теплоте этого процесса. Теория рассматривает реальное расположение атомов и взаимную энергию их валентных электронов. Применений теории абсолютных скоростей реакции к конкретным каталитическим реакциям сделано еще немного; в их числе можно указать на дегидрогенизацию спиртов на меди. Как было показано автором³⁹, для реакций этого типа, применение теории абсолютных скоростей реакции к модели, даваемой мультиплетной теорией, приводит к результатам, согласным с опытом.

Так, расчет дает, что константа скорости дегидрогенизации первичных спиртов k_p для модели рис. 5 оказывается равной

$$k_d = \frac{kT}{h} \frac{\prod_3 \left(2\pi kT \frac{I_{\neq}^{1/2}}{\theta^{1/2}} / h \right) \prod_3 \left(2\pi kT \frac{m_{\neq}^{1/2}}{\kappa_{\neq}^{1/2}} / h \right) f_{i_{\neq}}^{3n-7}}{\prod_3 \left(2\pi kT \frac{I_a^{1/2}}{\theta_a^{1/2}} / h \right) \prod_3 \left(2\pi kT \frac{m_a^{1/2}}{\kappa_a^{1/2}} / h \right) f_{i_a}^{3n-7}} e^{-\Delta H, kT}, \quad (2.1)$$

где I — моменты инерции, m — массы, θ — коэффициент упругости при кручении, κ — коэффициент упругости, индекс a показывает, что величина относится к адсорбированной молекуле, и двойной крестик — к активному состоянию. Здесь суммы состояний уже неравны единице. Скорость дегидрогенизации оказывается постоянной для разных спиртов, что соответствует опыту.

В принципе применение теории абсолютных скоростей реакций должно позволить рассчитывать скорости каталитических реакций из молекулярных моделей мультиплетной теории (см. предисловие в²⁴). Таким образом мультиплетная теория связана переходами с другими теориями катализа.

3. СЛЕДСТВИЯ ИЗ МУЛЬТИПЛЕКТНОЙ ТЕОРИИ

Из изложенных положений мультиплетной теории (гл. 1) вытекает ряд следствий, подтверждающихся на опыте. Некоторые из этих следствий были уже упомянуты выше (гл. 2).

1. Катализ происходит в монослое на поверхности катализатора. Это находится в соответствии с результатами основополагающих работ Ленгмюра (см.⁴⁰).

2. Молекулы субстрата ориентированы своими реагирующими группами к поверхности катализатора. Это подтверждается очень близкими значениями энергии активации разных соединений в реакциях с одинаковыми индексами, например, для дегидрогенизации первичных спиртов на меди (Констебл²¹ и др.), дегидратации нормальных первичных спиртов на боксите и на окиси алюминия⁴¹⁻⁴³, а также нашими работами последнего времени (см. гл. 4).

Вообще говоря, можно было бы предположить, что катализатор присоединяется к молекуле вдали от реагирующих атомов, и его влияние передается вдоль углеродной цепи, вызывая повышенную активность на другом конце молекулы (индукционный эффект). Однако, как известно из органической химии (см., например⁴⁴), вдоль цепи предельного характера индукционный эффект затухает очень быстро. Указанное выше постоянство энергий активации опровергает сделанное предположение и доказывает ориентацию индексной группы к катализатору, требуемую мультиплетной теорией.

3. Индифферентные заместители — внеиндексные части молекулы — при катализе остаются неизменными и мало влияют на протекание реакции. Это будет справедливо в том случае, когда заместители не сильно смещают электроны в индексной группе. Таким образом, индекс выделяет в реагирующих молекулах самое главное; с этой точки зрения гидрогенизации этилена и непредельной жирной кислоты принципиально не отличаются друг от друга. Так как, однако, любые заместители, даже алкильные группы все-таки несколько смещают электроны в атомах индексной группы, то они приносят количественные различия, которые, нарастая в случае введения сильно электронодонорных или электроноакцепторных групп, могут привести к качественному изменению характера реакции. Поэтому можно сказать, что одинаковым индексам должны соответствовать одинаковые катализаторы. Это широко оправдалось на опыте.

4. Разным индексам должны соответствовать разные катализаторы, так как разные атомы в индексной группе имеют разное сродство к атомам катализатора. Поэтому катализ должен быть избирательным. Это подтверждается всем материалом органического катализа. Мультиплетная теория позволяет установить классификацию реакций путем систематического замещения атомов в индексе, например, дублетной реакции (см. гл. 8).

5. В идеальном случае должны соприкасаться с катализатором все атомы индексной группы, хотя и не обязательно одновременно. Подтверждение этого мы видим в реакциях дегидрогенизации углеводородов. Действительно, согласно Сабатье, при обратной реакции, гидрогенизации, никель должен давать промежуточный гидрид никеля; с другой стороны, и олефин должен быть адсорбирован никелем за атомы углерода, как это теперь общепринято (см. например, ⁴⁵⁻⁴⁶ и др.). Очевидно, что и при дегидрогенизации все эти атомы должны соприкасаться с никелем. Как показывает исследование с применением метода меченых атомов (дейтерообмен и гидрирование дейтерием), разные атомы водорода и олефина адсорбируются в определенной последовательности, образуя так называемую полугидрированную форму и атомы водорода, адсорбированные на поверхности (см. гл. 4).

6. Повышенная каталитическая активность может появиться в том случае, если одни из атомов индексной группы притянуты к атомам одной, а другие к атомам другой природы на поверхности. Этим, как указал Шваб ⁴⁸, мультиплетная теория может объяснить действие смешанных катализаторов. Потому естественно, что в катализаторах, состоящих из разных твердых фаз, могут оказаться особенно активными границы (линии) раздела. Это было подтверждено рядом работ нашей лаборатории (см. гл. 17).

7. Мультиплетная теория способна объяснить постепенное увеличение активности катализатора при внесении промотора и, затем, после достижения максимума — падение активности — отравление катализатора. Действительно, если, например, в решетку никеля внести атом серы, то последний в своей ближайшей окрестности деформирует решетку, уменьшая межатомные расстояния Ni—Ni, которые могут оказаться более благоприятными для катализа. Однако если серы слишком много, то она будет экранировать поверхность никеля и активность его будет падать.

8. Каталитическое отравление вызывается экранированием поверхности катализатора — молекула яда не дает возможности соприкасаться реагирующим веществам с катализатором. Так как радиус химических сил мал, то действие катализатора не может проявиться. Замечательные исследования Мекстеда ^{49, 50} могут служить иллюстрацией к этому положению. Как указал Гарнер ⁵¹, результаты Мекстеда объясняются мультиплетной теорией.

9. Мультиплетная теория предвидит существование двухточечной адсорбции молекул, в предельном случае деформации связей при адсорбции, доходящей до их диссоциации. Открытие Тейлором активированной адсорбции, сыгравшее столь большую роль в теории катализа, по существу дела подтвердило это предвидение. Однако столь далеко зашедшая адсорбция не всегда полезна для катализа (см. выше).

10. Поскольку индексные атомы одновременно прикрепляются к катализатору, то, в случае слишком далеко зашедшей деформации связей, образующиеся свободные радикалы могут мигрировать из одной выемки в другую, если активационные барьеры миграции не слишком высоки. Миграция радикалов может повести к возникновению поверхностных цепных реакций. Последние будут особенно вероятны в случае более устойчивых свободных радикалов, например, метиленового радикала $>CH_2$ (см. гл. 5).

11. Другой возможностью движения молекул по поверхности катализатора является движение промежуточного активного комплекса, т. е. деформированной молекулы вместе с атомами каталитического активного центра, целиком или его части. Условия, необходимые для такого передвижения, рассмотрены в ⁵². При распаде комплекса вещество катализатора оказывается перенесенным в другое место поверхности, где может при кристаллизации образовывать новые кристаллы с новыми гранями (хотя и с той же решеткой). Как видно из этого механизма, такой перенос может происходить только при каталитической реакции, но не при нагревании катализатора в атмосфере инертного газа до той температуры, при которой происходит каталитическая реакция. Явление было известно раньше ^{46, 53, 54}. Рогинский, Третьяков и Шехтер ⁵⁵, исследовавшие это явление при помощи электронного микроскопа, называли его «каталитической коррозией». Таким образом, мультиплетная теория объясняет также каталитическую коррозию.

12. Поскольку поверхность катализатора неоднородна, то разные участки его должны обладать разной каталитической и адсорбционной активностью. Это следствие вытекает из мультиплетной теории (ср. гл. I).

Места с максимальной каталитической активностью не должны совпадать с местами максимальной адсорбционной активности (более подробно см. ⁵⁶, вулканообразные кривые).

Поэтому, в частности, тот факт, что в электронном микропроекторе последние остатки газа удается удалить с металла только в очень высо-

ком вакууме, а катализ происходит и при более высоком давлении ³², не противоречит мультиплетной теории. Из этих опытов совсем не вытекает, что вся поверхность покрыта газовой пленкой, а следует только то, что на поверхности есть наиболее трудно освобождаемые от адсорбированного газа участки. Однако такие участки практически не должны играть роли в катализе; катализ проводят другие места поверхности с менее сильной адсорбцией.

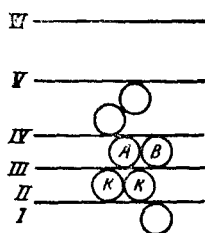


Рис. 3. Послойная структура активного комплекса

13. Согласно всему сказанному выше, в активном мультиплетном комплексе следует различать несколько слоев ^{11, 57} (рис. 3). Если идти от катализатора наружу, то эти слои будут: I — атомы катализатора, окружающие активный центр; II — атомы катализатора, образующие мультиплет; III — атомы индексной группы, внутри которой происходит перераспределение валентных связей из положения, характерного для исходных веществ, в положение, характерное для продуктов реакции; IV — внеиндексные заместители — группы, которые в реакции сохраняются неизменными и в общем случае не соприкасаются с катализатором; V — молекулы, адсорбированные на катализаторе ван-дер-ваальсо-

выми силами; VI — прилегающий слой растворителя (в случае растворов), или вообще слой, в котором происходит диффузия исходных веществ и продуктов реакции — к катализатору и от него. Фазовая граница проходит между слоями II и III. Слои II и III обуславливают протекание каталитической реакции. Слои I и IV оказывают на реакцию симметричное действие — это влияние соседних атомов на реагирующие атомы: в I — влияние природы, числа и расположения атомов, соседних с атомами активного центра катализатора, в IV — влияние природы и структуры внеиндексных боковых цепей.

14. Наиболее важными следствиями из предпосылок мультиплетной теории являются принципы структурного и энергетического соответствия между реагирующими молекулами; эти принципы позволяют получать наиболее конкретные результаты.

4. ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ФАКТОРЫ. СТРУКТУРНОЕ СООТВЕТВИЕ

а. Дублетные реакции.

Дейтерообмен и гидрогенолиз. Простейшие дублетные реакции — реакции с водородом: высокотемпературное *o-p*-превращение [индекс (4.1)], реакция $H_2 + D_2 = 2HD$ [индекс (4.2)], дейтерообмен с аммиаком (4.3), с углеводородами (4.4):



[сравн. схему (1.2)]. Из трех предложенных механизмов реакций (4.1) и (4.2) (Бонгефера-Фаркаса, Ленгмюра-Хиншельвуда и Элея-Ридиела) по последним кинетическим данным наиболее вероятен второй механизм⁵⁸, находящийся в согласии с мультиплетной теорией⁵⁹ (сравн.⁶⁰).

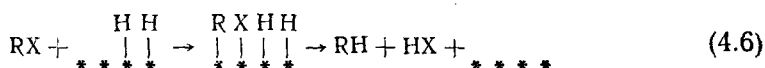
Дейтерообмен аммиака передается индексом, аналогичным (4.2), где вместо Н стоит N. Ввиду пирамидальной формы NH_3 , остальные два атома Н, согласно мультиплетной теории, при этом не должны соприкасаться с поверхностью и для их обмена на дейтерий требуется поворот молекулы.

В дейтерообмене предельных углеводородов индекс (4.4) ближе всего²³ к механизму Фаркасов⁶¹ (с поправкой на деформацию молекул). Внеиндексные заместители могут быть различными. Так, нами был исследован⁶² дейтерообмен циклогексана на Pt и на Cr_2O_3 ; согласно мультиплетной теории здесь кольцо участвует только одним C-атомом. Подробный обзор по дейтерообмену углеводородов см.⁶³

Дальнейшим усложнением индекса (4.1) будет индекс гидрогенолиза, где не один, а уже два атома отличаются от Н. Так, для гидрогенолиза связи C—C индекс есть:



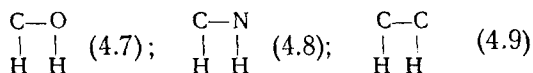
Заметим кстати, что схема Берела³¹ для гидрогенолиза:



есть то же, что схема (4.5);* отвечают ложбинам V и W (ср. рис. 5).

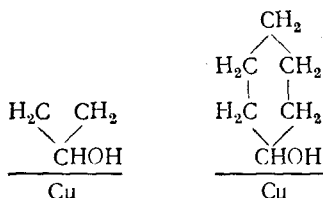
Дегидрогенизация. Реакции дегидрогенизации содержат в индексе тоже два атома Н. Кроме того, индекс содержит еще одну, горизонталь-

ную связь (которая при реакции переходит в двойную); реакция мономолекулярна и потому более удобна для кинетического изучения. Такие реакции изучались в нашей лаборатории⁷. При дегидрогенизации спиртов, аминов и углеводов по дублетному механизму индексы соответственно равны:



Для этих каталитических реакций изучалась роль ориентации молекул и межатомных расстояний.

В исследовании кинетики дегидрогенизации на осажденной и восстановленной Cu показано⁶⁴, что и на этом катализаторе для первичных спиртов в согласии с прежними исследованиями^{21, 65-67} скорость почти не зависит от длины цепи. Однако она различна для первичных и вторичных спиртов. Так же, как было найдено ранее⁶⁸, изопропиловый спирт и циклогексанол, отличающийся от первого лишь «надстройкой», дегидрировались с близкими скоростями; это говорит об их одинаковой ориентации:



Бензольное кольцо сильно влияет на скорость. Все это находится в согласии с теорией⁶⁹.

В работе⁶⁴ было показано, что изменение природы металла — катализатора (с решеткой Al и A3) сильно влияет на скорость дегидрогенизации и на энергию активации ϵ . Наблюдается зависимость между

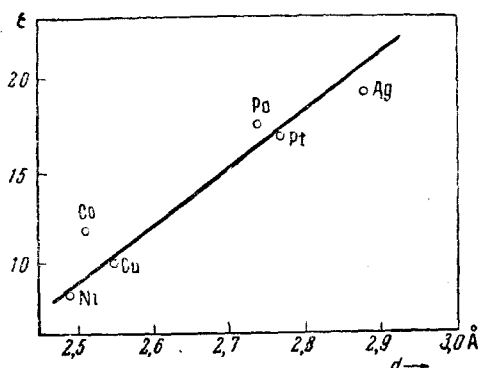


Рис. 4. Межатомные расстояния d и энергии активации ϵ при дегидрогенизации пропанола-2 (по⁶⁹)

ϵ и межатомным расстоянием или атомным радиусом, как и следует ожидать на основании мультиплетной теории. Эта зависимость оказывается линейной (см. рис. 4).

В согласии с мультиплетной теорией опыт показывает, что и на окисных катализаторах спирты ориентируются к дегидрирующему катализатору своей реаги-

рующей группой CHON [см. индекс (4.7)]. Это видно из одинаковости истинных энергий активации дегидрогенизации ϵ , а также относительного адсорбционного коэффициента z первичных спиртов и одинаковости ϵ и z вторичных спиртов. Наиболее

подробно данный вопрос был исследован в работах⁷⁰⁻⁷⁷. Так, для первичных спиртов нормального ряда ϵ составляет: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 15,9; $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 15,6; $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 16,3; $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ 15,4; $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ 15,6; $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ 15,3; $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ 15,6; $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$ 15,3, а для вторичных *i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 12,8; бутанола-2 11,3; 2-метил-(2,4)-пентанола-3 11,5; октанола-2 13,2 ккал/моль.

Для дегидрогенизации спиртов автором была предложена^{6, 10} дублетная стереохимическая модель, пригодная также для других дублетных реакций дегидрогенизации — дегидрогенизации аминов и углеводов.

а также обратных им реакций на Pt, Pd, Ni и т. п. Как пример, на рис. 5 приведена модель дегидрогенизации первичного *n*-бутилового спирта на Cu в масштабе; и реагирующая молекула и решетка катализатора отвечают тому, что известно о них из теории строения вещества. В согласии с мультиплетной теорией, с катализатором соприкасаются атомы индекса CHON [сравн. (4.6)]; внеиндексный заместитель C_3H_7 направлен перпендикулярно к поверхности. При катализе индексные атомы попадают в ложбины между атомами меди, расположенными в плоскости (111) решетки Al. На рис. 5 показан момент, когда один атом H уже оторвался от C и перешел в соседнюю ложбину. Остаток образует так называемую полугидрированную форму. Второй H совершает валентные колебания вдоль связи C—H параллельно поверхности, которые, если их амплитуда превышает некоторый предел, приведут к отрыву этого атома и последующему соединению с первым атомом H. Отрыв второго H соответствует энергетическому барьеру всей реакции дегидрогенизации; на рис. 5 он условно изображен пунктиром; к нему относится уравнение (2.1). В общем случае один из атомов катализатора может отличаться от других. Тогда ложбины будут тоже различаться и их можно обозначить через V и W (см. рис. 5). Схематически отдельные стадии реакции передаются уравнениями

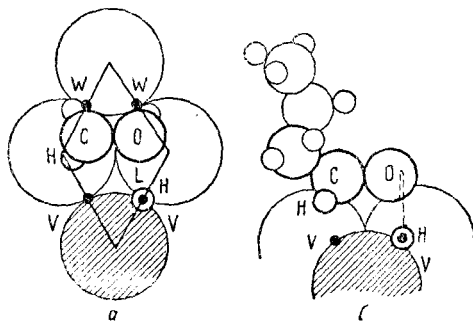
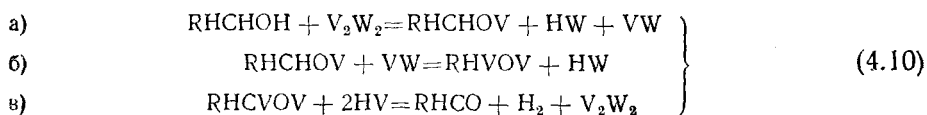
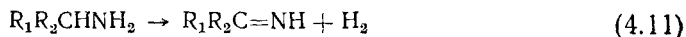


Рис. 5. Модель активного комплекса при дублетной дегидрогенизации. Дегидрогенизация *n*-бутанола на никеле. а — вид сверху, б — вид сбоку



В уравнениях (4.10) предполагается полный разрыв связей, что, однако, является предельным случаем. Попадание индексных атомов в более глубокую ямку L (рис. 5) соответствует активированной адсорбции. Модель рис. 5 удовлетворяет принципу сохранения валентного угла (см. стр. 1279), позволяет применить расчет по теории абсолютных скоростей реакции и хорошо передает различные особенности теории гидрогенизации, основанной на мультиплетной теории⁷⁸⁻⁸³.

Автор и Васюнина⁸⁴⁻⁸⁶ исследовали кинетику найденной ими дегидрогенизации алифатических аминов в кетимины:



Реакция протекает над Pt, Ni на Al_2O_3 и над ThO_2 ; ε также держится достаточно постоянной на одном и том же катализаторе. Так, для 2-аминопентана, 2-метил-4-аминопентана, 2,4-диметил-3-аминопентана и 1-диэтиламино-4-аминопентана ε соответственно равны: над Pd 9,72; 9,92; 9,14; 11,4; над Ni 9,37; 9,55; 8,68; 10,73 ккал/моль. Это говорит об одинаковой ориентации индексной группы CHNH к катализатору.

Автором и Брусовым⁸⁷ впервые была найдена способность окислов (Cr_2O_3 и MoO_2) проводить дегидрогенизацию циклогексана с большими выходами, выше 70% (раньше Лезиер и Воген⁸⁸ нашли, что на Cr_2O_3 эта реакция протекает на 3%). При этом сначала образуется⁸⁷ циклогексен, который затем дегидрируется далее, образуя в качестве ко-

нечного продукта реакции бензол. Циклогексен, сначала обнаруженный по обесцвечиванию брома и перманганата⁸⁷, затем был доказан переводом его в 1-хлормеркур-2-метоксициклогексан⁸⁹. Большое исследование дублетной дегидрогенизации циклогексана над Cr_2O_3 выполнили Херингтон и Ридиел⁹⁰. То, что циклогексен является промежуточным, а не побочным продуктом, доказано сначала тем, что с повышением температуры его содержание повышается, а затем падает^{91, 92}. Повышение

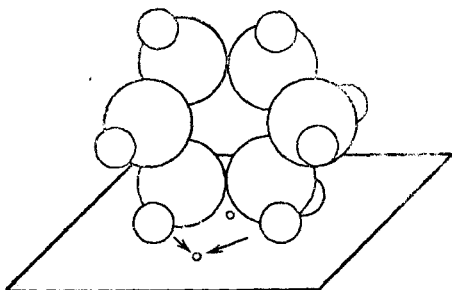


Рис. 6. Реберная ориентация циклогексана при дегидрогенизации

температуры при этом в известной степени аналогично уменьшению времени реакции. Окончательно промежуточный характер циклогексана при дегидрогенизации циклогексана был доказан недавно опытами с мечеными атомами (C^{14}) в работе⁹³. В этой работе доказано, что по крайней мере часть бензола, образующегося при дегидрогенизации циклогексана над окисью хрома, является продуктом дегидрогенизации промежуточного циклогексана (другая часть бензола образуется на кристаллической Cr_2O_3 по механизму, рассмотренному на стр. 1290). Таким образом, в этих случаях циклогексан дегидрируется по дублетному механизму, согласно индексу (4.8). Модель дегидрогенизации циклогексана по дублетному механизму изображена на рис. 6.

Замещенные циклогексаны, как выяснено кинетическими исследованиями⁹⁴⁻⁹⁶, дегидрируются аналогично циклогексану с очень близкими энергиями активации. Это говорит о реберной ориентации кольца индексной группой к катализатору. Так, над Cr_2O_3 для циклогексана, метилциклогексана и 1,3-диметилциклогексана ϵ соответственно равны 25,9; 23,7; 22,2, а для тетралина и 2-метил-5,6,7,8-тетрагидронафталина 29,7 и 30,4 ккал/моль.

Не только шестичленные, но и пятичленные циклы способны дегидрироваться по дублетному реберному механизму. Автором и Федоровым⁹⁷ было показано, что на окиси хрома циклопентан дегидрируется в тех же условиях, что и циклогексан. После этого естественно было перейти к изучению дегидрогенизации углеводородов с открытыми цепями как парафинового, так и олефинового ряда, а также алкилбензолов над хромовыми катализаторами, что составило предмет исследования нашей лаборатории. Продукты этих реакций важны как мономеры для синтеза каучука из нефтяных газов. Некоторые из подобных реакций за несколько лет до этого изучались в США (обзор см.⁹⁸). Однако в отличие от этих работ нам удалось добиться более высоких выходов, изучить кинетику и впервые осуществить каталитическое получение ряда мономеров (обзор первых работ см.⁹⁹). Модель дегидрогенизации, например бутана, аналогична модели дублетной дегидрогенизации циклогексана (рис. 6, но без двух верхних C). Индекс реакции во всех случаях один и тот же, а именно (4.9). Сюда относится получение: бутилена из бутана и близкие реакции¹⁰⁰⁻¹⁰²; бутадиена из бутилена¹⁰³⁻¹¹⁴; изопрена из изопентенов^{115, 116}; получение изопентенов из изопентана¹¹⁷; пиперилена¹¹⁸; винилциклогексана¹¹⁹ и др.

Нами изучалось¹²⁰⁻¹³⁷ также получение стирола и его аналогов: *о*-, *т*- и *р*-дивинилбензолов, тривинилбензола *i*-пропенилбензола, *р*-диизопропенилбензола, *р*-метилстирола, моно- и дибутенилбензолов, несимм. дифенилэтилена, стильбена и др. В последнее время эти реакции нами были распространены на получение мономеров, содержащих кислород, серу и, что особенно интересно, кремний: *о*-винилфенол, *о*-изопро-

пенилфенол, *o*-изобутенилбензол, 2-винилтиофен, 2-изопропенилтиофен, 1-винилфенил-2-метилдихлорсилилэтан и др.^{138–141}. Интересно, что появление неопредельной связи или ароматического цикла вне индекса вносит резкие изменения в характер дегидрогенизации и в природу необходимых катализаторов. Здесь играет роль наличие энергии сопряжения. Необходимо отметить, что во всех этих превращениях кольцо не участвует в реакции и, следовательно, не налагается на дублет.

Реакцией, обратной гидрогенолизу, является дегидрогенизация с замыканием связи С—С (или другой аналогичной) между двумя молекулами с индексом реакции:



Примером здесь может служить образование дифенила из бензола



Если оба атома С в вышеприведенном индексе входят в одну и ту же молекулу, то мы имеем дегидроциклизацию, например, образование флюорена из дифенилметана над Pt¹⁴².

Особым случаем является дегидроциклизация парафинов — сложная реакция, аналогичная предыдущей, с образованием ароматических углеводородов путем дегидрогенизации промежуточно образующихся шестичленных циклов^{143–146}. В последнее время дегидроциклизация была распространена на замыкание пятичленных циклов в парафинах с образованием циклопентадиеновых углеводородов^{147, 148}. О механизме этих реакций см. гл. 4.6.

Ароматизация разветвленных парафинов, проходящая через временное образование пятичленных циклов, была рассмотрена с точки зрения дублетного механизма¹⁴⁹.

Гидрогенизация. Реакцией, обратной дегидрогенизации, является гидрогенизация неопредельных связей. Для гидрогенизации олефиновой связи индекс есть



Мультиплетная модель реакции — та же, что и на рис. 5, но только стадии должны проходить в обратном порядке.

При гидрогенизации олефинов была найдена очень интересная закономерность — принцип сохранения валентного угла. Этот принцип состоит в том, что при двухточечной хемисорбции связи С=С на двух атомах катализатора К, когда одна связь раскрывается (см. рис. 7, а), валентный угол θ должен быть близок к тетраэдрическому, $\theta = 109^\circ$. Так как расстояния С—С и С—К известны из атомных радиусов, то на этом основании можно вычислить оптимальное межатомное расстояние катализатора К—К. Вычисленному так расстоянию отвечают металлы от Pt до Fe. В их число входят металлы, кристаллизующиеся не только в системах А1 и А3, но в А2 и в других. И, действительно, эти металлы оказываются каталитически активными для гидрирования связи С=С.

Туйгг и Ридиел, выдвинувшие¹⁵⁰ принцип сохранения валентного угла, считали, что он относится к конечному состоянию — парафиновому углеводороду. Автор и Эйдус¹⁵¹ показали, что этот принцип должен относиться к промежуточному активному комплексу и, что он полностью вытекает из мультиплетной теории, являясь важным подтверждением принципа структурного соответствия последней. Следует обратить внимание еще на одно обстоятельство.

При дегидрогенизации и гидрогенизации углеводородов, на модели активного комплекса рис. 5 атом О следует заменить на С. Легко ви-

деть, что если на так измененном рис. 5 центры правого и левого атомов катализатора соединить с центрами соприкасающихся с ним атомов углерода, и, кроме того, провести прямые С—С и К—К, то получится та же трапеция, что и на рис. 7, а. Ее верхние углы тоже будут равны 109° , хотя плоскость трапеции и будет наклонена к плоскости рис. 5. Таким образом, модель рис. 5 удовлетворяет также и принципу сохранения валентного угла.

Биик с сотрудниками¹⁵², исследуя кинетику гидрогенизации этилена на пленках различных металлов, сконденсированных на поверхности

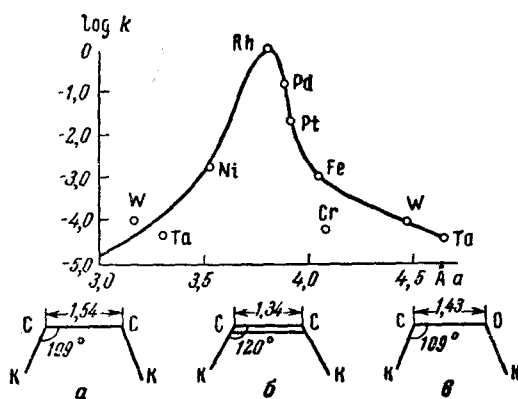


Рис. 7. Константа скорости реакции k и параметр решетки металлов a катализаторов при гидрогенизации этилена (по¹⁵³). Межатомные расстояния при гидрогенизации связей: а — олефиновой, б — ацетиленовой и в — карбонильной

кварцевой трубки, нашел существование зависимости между параметром решетки (который пропорционален межатомному расстоянию) и логарифмом константы скорости гидрогенизации (см. рис. 7). На рис. 7 имеется максимум, который приходится на Rh. Как пишет Биик¹⁵³, этот результат подтверждает мультиплетную теорию. Недавно Сокольский¹⁵⁴ обнаружил подобный же максимум, приходящийся на Rh для металлов — промоторов при гидрировании коричной кислоты в жидкой фазе на Ni с добавками.

Биик¹⁵³ считал на основании электронограмм, что в его опытах наиболее каталитически активными для гидриро-

вания этилена являются грани (110). Однако позже, пользуясь более совершенной методикой, Захтлер, Доргело и ван дер Кнаап¹⁵⁵ показали, что в металлических зеркалах Биика грани (110) прилегают к кварцу, а к газу обращены грани (111) [и отчасти (100)]; это находится в согласии с мультиплетной моделью рис. 5.

Принцип постоянства валентного угла применял затем ряд авторов, преимущественно английских и американских (см. обзор¹⁵⁶, а также^{157, 158}). Херингтон¹⁵⁸ провел геометрические расчеты для ацетилена такие же, как для этилена. Для ацетилена длина связи между атомами С меньше, чем у этилена, а валентный угол больше (рис. 7, б). Рассчитанный максимум активности пришелся уже не на Rh, а на Ni. Согласно Херингтону¹⁵⁸, это отвечает опыту.

Из расстояния Rh—Rh, оптимального для гидрогенизации связи С=С, мы рассчитали¹⁵⁹ оптимальное расстояние ($d_{\text{опт}}$) для гидрогенизации карбонильной связи С=О, у которой длина меньше, чем у С=С (рис. 7, в):

$$\begin{array}{rcl}
 \text{C—C } 1,54 & \text{Rh—Rh } 2,69 & \\
 \text{C—O } 1,43 & \Delta = 0,11 & \\
 \hline
 \Delta = 0,11 \text{ Å} & d_{\text{опт}} = 2,58 \text{ Å} & (4.15)
 \end{array}$$

Из металлов, нерастворимых в кислотах, к этому $d_{\text{опт}}$ ближе всего подходит Ru, $d=2,65$ Å (сравн. табл. 2). Итак, рассчитанный максимум активности для гидрогенизации связи С=О здесь приходится на Ru. Результат подтверждается на опыте и дает теоретическое обоснование процесса гидролитического гидрирования целлюлозы^{159, 160}. Процесс состоит в консекитивном гидролизе и гидрогенизации целлюлозы до сорбита и

пентозанов до ксилита с рутениевым катализатором в кислой среде (выходы до 95%). В дальнейшем нами было показано, что лигнин тоже может быть прогидрирован над рутением, но уже в щелочной среде, причем получается до 35% фенолов¹⁶¹. Таким образом, открывается новый путь для химической переработки древесины^{162, 163}, которой богата наша страна (сравн.¹⁶⁴). Из сорбита¹⁶⁵ и ксилита¹⁶⁶ можно получить глицерин гидрогенолизом над никелем.

Заметим, что в работе¹⁶⁷ было экспериментально показано, что Rh особенно пригоден для гидрогенизации олефинов и ароматического кольца, а Ru — карбонильной связи. В работе¹⁶⁷ описывается способность Ru служить катализатором гидрирования связи C=O, в частности, образующейся при гидролизе дисахаридов; высшие полисахариды в них не рассматриваются. Таким образом, работа¹⁶⁷, напечатанная немного позже нашей первой публикации о Ru¹⁵⁹, подтверждает наши выводы.

Дегидратация. Рассмотрим теперь реакции дегидратации спиртов в олефины. Индекс этих реакций есть



По-видимому, существует три типа реакций каталитической дегидратации. Один из них — гетеролитический — через образование карбониевого иона¹⁶⁸, где катализатором является ион водорода. Так, фосфорная кислота представляет собой классический катализатор получения этилена из спирта. Кстати, нашедший большое распространение катализатор фосфорная кислота на активированном угле был впервые применен нами^{169, 170}.

По Хенсфорду¹⁷¹, карбоний-ион на поверхности не свободен, а является «лишь сильно поляризованной частью каталитического комплекса». Это говорит о деформации и о важности пространственного фактора и в подобных случаях, однако вопрос еще не разработан.

Другой механизм — гомолитический, где катализаторами являются окись алюминия и аналогичные окислы. В пользу гомолитического механизма говорят следующие факты.

Как теперь известно, каталитический крекинг углеводородов осуществляется на участках катализатора, обладающих свойствами кислоты Бренстеда или Льюиса; каталитическая активность в отношении крекинга и кислотность идут параллельно. Толчиева и Юн-пин¹⁷² нашли, что в смешанных катализаторах Al_2O_3 — SiO_2 разного состава каталитическая активность для крекинга кумола и для дегидратации спирта не идет параллельно; на чистой Al_2O_3 крекинг идет совсем слабо. Следовательно, дегидратация спирта не обусловлена кислотными свойствами Al_2O_3 ¹⁷². Другой довод состоит в следующем. Нейман, Кузнецов и Шаповалов¹⁷³, исследуя реакции обмена с радиоактивным галоидом



установили, что с усложнением радикалов R в случае гетеролитических реакций (4.17) константа скорости реакции k падает и ϵ растет, тогда как в случае гомолитических реакций (4.18), наоборот, k растет, а ϵ падает. Сравнение⁵² этих результатов с данными Борка и Толстопятовой^{43, 174} показывает (см. табл. 1), что дегидратация на Al_2O_3 относится к реакциям гомолитического, а не гетеролитического типа, потому, что здесь k растет и ϵ падает.

Третий механизм, наблюдающийся в особых условиях в вакууме, по-видимому, имеет радикальный характер (см. гл. 5).

Здесь мы будем рассматривать только второй механизм. К сожалению, механизм дегидратации еще не настолько выяснен, чтобы можно было дать модель, подобную модели рис. 5. По-видимому, как дегидрогенизация проходит через полугидрированную форму, так и дегидратация идет через подобную же неустойчивую форму. Согласно Топчиевой¹⁷⁵, это поверхностный алкогольат, который в зависимости от условий превращается в эфир или этилен. То, что промежуточным продуктом при образовании этилена не является объемный алкогольат алюминия, как думал Сабатье¹⁷⁶, доказали автор и Щекин²³: алкогольат алюминия разлагается в других условиях и дает другие продукты, чем спирт при катализе на Al_2O_3 .

ТАБЛИЦА 1

Сравнение атомных и ионных механизмов реакции

Реагирующее вещество	Атомный обмен, % в час	Ионный обмен	
		k	ε ккал/моль
CH_3I	0,03	1200	15,4
$(CH_3)CH_2I$	0,05	65	19,0
$(CH_3)_2CHI$	1,4	10	20,5
Атомный обмен			
CH_3CH_2OH		28,4*	20,2
$CH_3CH_2CH_2OH$		55,4*	18,3
$(CH_3)_2CHCH_2OH$		52,7*	16,4

* При 350°

из спирта — прямой, при высокой температуре, и через эфир — при более низкой, и найдены количественные соотношения между соответствующими скоростями реакций. Тем самым решен давний спор между различными группами исследователей.

Наиболее полные сведения о влиянии строения спиртов на их дегидратацию (на Al_2O_3) получены Борком и Толстопятовой (см. ⁴³, ¹⁷⁴). Как и при дегидрогенизации, ε постоянна для дегидратации первичных спиртов (ε = 18,0 ккал/моль). Это говорит об одинаковой ориентации

индексной группой >CHCO — к катализатору. В настоящее время подобные данные получены для W_2O_5 ¹⁷⁹ (причем для W_2O_5 уточнены прежние данные Адагурова и Крайнего¹⁸⁰), а также для CeO_2 ¹⁸¹ и ThO_2 ¹⁸².

При дегидратации вторичных спиртов над $MgSO_4$ наблюдается также большое постоянство энергии активации. Были исследованы спирты: циклогексанол, циклопентанол, пентанол-2, пропанол-2, их проценты дегидратации при 370° составляли 17,7; 17,8; 18,0; 18,8 и ε 15,0; 14,4; 15,2 и 14,8 ккал/моль соответственно. Это также говорит об одинаковой ориентации молекул индексной группой >CHCO — к катализатору¹⁸³.

В наших работах^{184–186} исследовано влияние β-излучения, испускаемого изотопными примесями S^{35} и Ca^{45} в твердых катализаторах $MgSO_4-Na_2SO_4$ и $MgSO_4-CaCl_2$ при дегидратации циклогексанола. При этом столь активный катализатор дегидратации, как $MgSO_4$, повышал свою каталитическую активность почти вдвое. При обсуждении этой работы¹⁸⁷ на II Международном конгрессе по катализу выяснилось, что такие же результаты были получены в атомном центре США в Ок Ридже¹⁸⁸. Как нами найдено, повышение каталитической активности, вызванное радиоактивностью, падает с падением радиоактивности (рис. 8), причем не только при изменении концентрации внесенных S^{35} и Ca^{45} , но и при радиоактивном распаде имевшейся добавки. Облучение быстрыми электронами больших энергий (1,5 млн. eV) и мощности не

дает эффекта. Автор предложил¹⁸⁹ следующее объяснение наблюдаемым фактам. Быстрые электроны освобождают ударом электроны из атомов катализатора, и их ток усиливается лавинообразно. Если электроны движутся по направлению из твердого тела сквозь поверхность, то эта лавина переходит в газовую фазу, и поверхность получает положительный заряд. Это способствует образованию карбониевых ионов на поверхности, и как следствие, ускоряет каталитическую дегидратацию (по гетеролитическому механизму). Если электроны движутся в противопо-

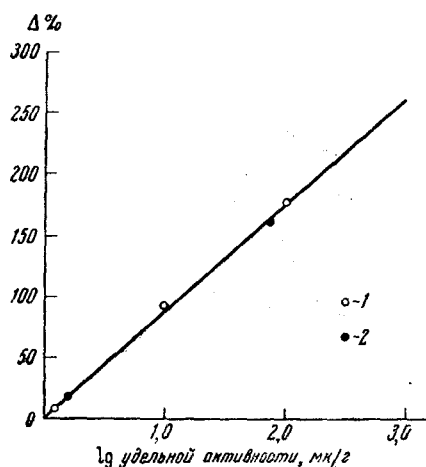


Рис. 8. Увеличение степени дегидратации циклогексанола Δ в % и логарифм удельной радиоактивности катализаторов; 1 — опыты с разным содержанием введенной при приготовлении S^{35} ; 2 — опыты с уменьшившимся вследствие радиоактивного распада содержанием S^{35} (через 314 и 184 суток)¹⁸⁵

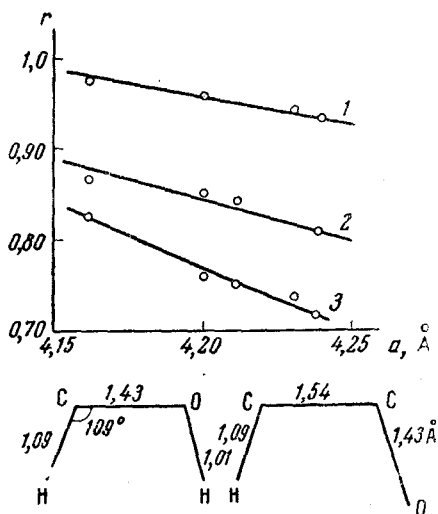


Рис. 9. Вверху: r — отношение процента дегидрогенизации к сумме процентов дегидрогенизации и дегидратации n -бутанола как функция a — параметра решетки MgO . 1 — 400°; 2 — 440°; 3 — 460° (по¹⁹⁰). Внизу: межатомные расстояния при катализе спиртов. Слева — дегидрогенизация, справа — дегидратация

ложном направлении, то почти вся лавина остается внутри твердого тела, и заряд катализатора не меняется. Поэтому и скорость реакции не изменяется.

Рубинштейн провел замечательное кинетическое и рентгеноструктурное исследование катализа спиртов на MgO ¹⁹⁰. Спирты в основном дегидрируются и дегидратируются; MgO (структура типа $NaCl$) имела несколько изменяющийся параметр решетки a в зависимости от ее приготовления. Оказалось, что чем больше a , т. е. расстояние между атомами катализатора, тем сильнее идет дегидратация по сравнению с дегидрогенизацией (рис. 9, вверху). Межатомные расстояния в индексных группах больше для гидратации, чем для дегидрогенизации (рис. 9, внизу). Существует оптимальное межатомное расстояние для этих реакций. Таким образом, мы имеем здесь важное подтверждение принципа структурного соответствия мультиплетной теории.

Аналогичное явление наблюдалось¹⁹¹ для катализа спиртов на пятиокисях ванадия, ниобия и тантала. Параллельно увеличению атомного радиуса в ряду: ванадий (1,36 Å), ниобий (1,47 Å), тантал (1,49 Å) идет усиление дегидратации по сравнению с дегидрогенизацией.

Недавно Рубинштейн, Акимов и Слинкин¹⁹² наблюдали максимум, аналогичный наблюдавшемуся в¹⁹⁰, но для дегидратации изопропилового спирта над Ni на Al_2O_3 .

В заключение раздела о дублетных реакциях рассмотрим в качестве примера работы, в которых представления мультиплетной и электронной теорий катализа применяются совместно.

Доуден, Маккензи и Трепнел¹⁹³ исследовали дейтерообмен водорода на окиси цинка. Согласно их данным, дефект решетки обладает четырьмя F -центрами, способными адсорбировать как водород, так и дейтерий, что является условием каталитической активности. На рис. 10 показана хемосорбция водорода и дейтерия на F -центре окиси цинка, где дефектный ион кислорода заменен двумя электронами. Усиление n -характера вследствие увеличения числа дефектов увеличивает электропроводность и помогает катализу в согласии с опытом.

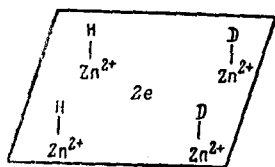


Рис. 10. Каталитический активный F -центр при дейтерообмене водорода на окиси цинка (по¹⁹³)

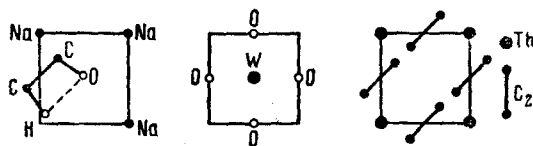


Рис. 11. Решетка W-бронзы и расположение на ней реагирующих атомов при дегидратации спирта. Справа — грань (100) решетки ThC_2

Автор и Соколова¹⁹⁴ исследовали катализ спиртов W-бронзами, обладающими дефектной структурой. В данном исследовании производился также рентгеноструктурный анализ. Несмотря на наличие дефектной структуры, каталитическая активность W-бронз оказалась невысокой, в противоречии с электронной теорией катализа. Однако, в согласии с последней, каталитическая активность падает по мере восстановления бронз и по мере прибавления лития; при этом дефектность тоже падает. Из данных БЭТ и электронограмм следует, что при восстановлении поверхность бронз практически не меняется. С другой стороны, малая активность бронз объясняется мультиплетной теорией тем, что структурное соответствие не особенно хорошо выполняется (разница составляет 16%). На рис. 11 показано наложение молекулы ($\text{C}-\text{C}$ спирта как в ThC_2 ; H спирта — в дефекте Na ; O спирта — вместо восстановленного O бронзы). Совместное применение мультиплетной и электронной теорий катализа позволяет объяснить большинство наблюдаемых здесь фактов.

Натта¹⁹⁵ открыл стереоспецифическую полимеризацию, ведущую к образованию ценных изотактических полимеров α -олефинов в присутствии гетерогенных катализаторов и активаторов, и объяснил ее ориентированной адсорбцией. Но последняя есть необходимое требование мультиплетной теории, по которой с поверхностью соприкасаются реагирующие атомы и заместители должны быть направлены в одну сторону, а именно — от поверхности^{9, 196}. Вместе с тем, согласно Натта, при стереоспецифической полимеризации большую роль играет электронное строение — работа выхода и другие электронные свойства.

Электронные и структурно-геометрические соображения сочетаются также в теории кристаллического поля и в ее недавнем многообещающем применении к катализу¹⁹⁷.

В катализе известны триплетные реакции (достаточно напомнить об 1,4-присоединении водорода к некоторым диенам), однако мы их не будем здесь рассматривать, ввиду их малой исследованности, и перейдем к секстетным реакциям.

б. Секстетные реакции

В мультиплетной теории раньше всего была разработана секстетная модель дегидрогенизации циклогексана



и его производных, открытой Зелинским¹⁹⁸. Реакция происходит вблизи 300° над металлическими катализаторами. Секстетная модель изображена на рис. 12 — внешний вид и в плане. Переходы атомов водорода указаны стрелками. Имеется соответствие элементов симметрии молекулы и катализатора; шестичленное кольцо налагается плоско на грань с расположением атомов в виде равносторонних треугольников, удовлетворяя принципам, аналогичным указанным выше. Продукт реакции — бензол имеет плоскую конфигурацию и потому в какой-то момент времени его образования кольцо должно стать плоским; согласно секстетной модели это уплощение происходит при образовании активного комплекса дегидрогенизации циклогексана. Подобный же вид имеет модель обратной реакции — гидрирования бензола при более низких температурах.

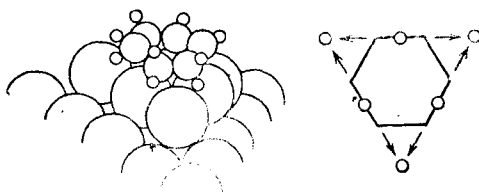


Рис. 12. Секстетная модель дегидрогенизации циклогексана

Модель предвидит, что из элементов периодической системы катализаторами здесь могут быть только металлы (но не металлоиды) и притом только кристаллизующиеся в системах кубической (гранецентрированные кубы, решетка A1) и в гексагональной (решетка A3), так как только на октаэдрических гранях первой и на базопинакоидах второй встречается требуемое расположение атомов в виде равносторонних треугольников. Более того, кратчайшие межатомные расстояния металлов катализаторов, равные атомному диаметру d , должны лежать в определенных пределах. Иначе, как показывает геометрический расчет³, атомы H в циклогексане или будут слишком удалены от притягивающих их атомов катализаторов, или атомы H циклогексана не позволят кольцу наложиться на грань решетки. В табл. 2, составленной¹⁹⁹ по последним данным²⁰⁰, приведен список элементов, кристаллизующихся в системах A1, A2, A3 и A4 с указанием их кратчайших межатомных расстояний (элементы, кристаллизующиеся в более сложных системах, равно как формы, кристаллизующиеся выше 800°, когда катализаторы заведомо спекаются, в табл. 2 не приведены).

Из табл. 2 видно, что элементы, известные как катализаторы дегидрогенизации циклогексана и его производных, действительно относятся только к металлам с решетками типов A1 и A3, и притом с d , лежащими в пределах от 2,7746 Å (Pt) до 2,4916 Å (Ni). Эти элементы в табл. 2 обведены рамками. Можно видеть, что теория полностью подтверждается. Табл. 2 показывает, почему металлы Ni, Co, Cu, Rh, Ir, Pd, Pt, Ru, Os, Re относятся к катализаторам гидро- и дегидрогенизации шестичленных циклических углеводородов, а, например, металлы Ca, Se или Fe не являются таковыми.

Внутри рамки табл. 2 попадает рений, структура решетки которого еще не была известна при составлении первоначальной таблицы³. Предсказанный мультиплетной теорией факт, что рений должен дегидрировать циклогексан, так как он попадает внутрь рамки, был доказан экс-

периментально автором, Карпейской и Толстопятовой, исследовавших помимо того и другие реакции этого элемента²⁰¹⁻²⁰³. Активность технеция, который тоже находится внутри рамки, еще не проверена.

По поводу того, является ли Cu, входящая в рамку табл. 2, катализатором дегидрогенизации циклогексана и гидрирования бензола, велась дискуссия^{204, 205}. Недавнее исследование Ерофеева и Никифоро-

ТАБЛИЦА 2

Типы кристаллических решеток и наименьшие межатомные расстояния (атомные диаметры) d в Å

Гранецентрир. кубич. решетка A1	Объемноцентрир. кубич. решетка A2	Гексагональная решетка A3		Решетка алмаза A4
α -Ca 3,947 Yb 3,880 γ -Ca 3,877 Ac 3,756 β -La 3,745 Ce 3,650 α -Pr 3,649 α -Th 3,595 δ -Pu 3,279 Sc 3,212 Ag 2,8894 Au 2,8841 Al 2,8635	Cs 5,309 Rb 4,95 K 4,544 Ba 4,347 γ -Sr 4,20 Eu 3,989 Na 3,7157 β -Tl 3,362 ϵ -Pu 3,150 Li 3,0390 Ta 2,86 Nb 2,8584 W 2,7409 Mo 2,7251 V 2,6224 Cr 2,4980 γ -Fe 2,4823	β -Sr 4,32; α -La 3,739; Nd 3,628; Gd 3,573; Y 3,551; Tb 3,525; Dy 3,503; Ho 3,486; Er 3,468; Tu 3,447; α -Te 3,4076; Lu 3,435; α -Po 3,345; Sc 3,256; Mg 3,1971; α -Zr 3,1790; α -Hf 3,1275; Cd 2,9788; α -Ti 2,8956;	4,324 3,770 3,658 3,636 3,647 3,601 3,590 3,577 3,559 3,538 2,4566 3,503 3,309 3,2094 3,2313 3,1947 3,2933 2,9505	α -Sn 2,8099 Ge 2,4498 Si 2,3517 C 1,5445
Pt 2,7746 Pd 2,7511 Jr 2,714 Rh 2,6901 Cu 2,5560 Co 2,5061 Ni 2,4916		Re 2,741; Tc 2,703; Os 2,6754; Zn 2,6649; Ru 2,6502; α -Be 2,2260;	2,760 2,735 2,7354 2,9129 2,7058 2,2856	

вой²⁰⁶ с применением ИК-спектрографии показало, что медь действительно является катализатором этой реакции, так же как и для реакции прямой дегидрогенизации циклогексана в бензол. Это подтверждает секстетную модель. Слабая активность меди в данной реакции объясняется другими — не структурными, а энергетическими факторами⁶.

В список катализаторов секстетной дегидрогенизации входит меньшее число металлов, чем в список металлов-катализаторов, активность которых обуславливается принципом сохранения валентного угла. В согласии с теорией, циклогексан не мог быть дегидрирован до бензола над марганцем, который обладает более сложной структурой, A_{12}^{207} ; олефиновая связь над Mn гидрируется.

То, что восстановленный железный катализатор, активный для гидрирования этилена, не способен проводить гидрирование бензола и дегидрирование циклогексана, было показано многими исследователями, например²⁰⁸⁻²¹⁰. Действительно, Fe находится вне рамок табл. 2 (о пленках Fe см. дальше).

Согласно секстетной модели, бензол может гидрироваться также на твердых растворах с возрастающим содержанием одного из металлов.

но лишь до тех пор, пока имеется требуемая структура (и d). Это подтверждено параллельными кинетическими и рентгеноструктурными измерениями на твердых растворах Ni, Co, Fe, Pd и Ag^{208, 209}.

Так, сплав 74,9% Co+21,7% Fe с решеткой A1 еще активен, а сплавы 50% Co+50% Fe и 24,2% Co+75,8% Fe с решеткой A2 уже не активны. Кажущееся исключение составляла медь (см. выше). Не так давно Ринекер и Унгер²¹⁰ провели подобные работы особенно детально и тщательно с рентгеноструктурным анализом и адсорбционным измерением поверхности; результаты подтвердили требования мультиплетной теории. Совсем недавно Ринекер и Порубский²¹¹ нашли, что и для гидрирования пропилена (проходящего согласно модели рис. 5) бинарные сплавы Ni и Fe разного состава активны лишь до тех пор, пока имеют структуру никеля, т. е. A1, что находится в согласии с мультиплетной теорией.

Важное подтверждение секстетной модели получили Рубинштейн, Шуйкин и Миначев²¹²; они нашли, что каталитическая активность для дегидрогенизации бензола закономерно падает с уменьшением интенсивности рентгеновых отражений от граней (111) платины на угле.

Невыяснено пока, почему, согласно Андерсону и Кемболу²¹³, пленки Fe и W, конденсированные из паров, оказываются активными для гидрирования бензола. Вероятно, это объясняется различным механизмом реакции на пленках и на восстановленных катализаторах. Такие различия действительно наблюдались для других реакций (см. ²¹⁴ и примечание редактора перевода к ²¹³). По-видимому, здесь имеет место дублетный механизм, как в известном уже случае дегидрогенизации этана на Pd при высоких температурах^{87, 215}.

Согласно секстетной модели, адсорбированный плоско циклогексан переходит в бензол путем отрыва всех шести атомов водорода таким образом, что шестичленное кольцо не покидает активного центра до тех пор, пока оно не превратится в кольцо бензола. Поэтому в газовой фазе не находится циклогексана и циклогексадиена.

Подобно циклогексану дегидрируются его моно- и полизамещенные. В последнем случае для дегидрогенизации необходимо, чтобы все заместители находились по одну сторону плоскости кольца. Один или несколько атомов С шестичленного кольца могут быть замещены атомами азота. Многокольчатые системы должны вести себя аналогично. Все эти следствия подтверждаются на опыте^{216, 217}. Об относящихся сюда работах Линстеда с сотрудниками см. гл. 6.

Некоторые авторы²¹⁸ думали, что дегидрогенизация циклогексана до бензола происходит таким образом, что сначала циклогексан дегидрируется до циклогексена, а затем в последнем происходит гораздо более быстрое диспропорционирование водорода, по реакции так называемого необратимого катализа Зелинского:



с образованием бензола. Этим, якобы, объясняется отсутствие циклогексена в продуктах катализа. В настоящее время есть данные, опровергающие этот взгляд. Недавно²⁰² было показано, что над Re необратимый катализ происходит медленнее, чем дегидрогенизация циклогексана до бензола. Тем самым механизм дегидрогенизации через необратимый катализ в данном случае опровергается. То, что циклогексен не является промежуточным продуктом при дегидрогенизации циклогексана на рении, показано прямыми радиохимическими опытами с прибавлением меченого C^{14} циклогексеном⁹³.

Ввиду сходства процессов дегидрогенизации на Re и на металлах, сходных с Pt, процесс (4.20) вообще становится неправдоподобным.

Дегидрогенизация шестичленных циклопарафинов (кроме их геминальных форм) до ароматики очень благоприятна термодинамически, так как ароматические соединения особенно устойчивы вследствие наличия энергии сопряжения (для бензола 36 ккал/моль)^{219,220}. Поэтому дегидрогенизация шестичленных циклов, по сравнению с другими углеводородами, может происходить при более низких температурах (вблизи 300°).

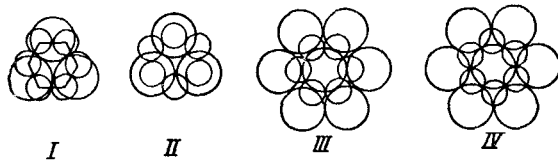


Рис. 13. Четыре варианта плоского расположения шестичленного кольца на грани (111) решетки Al^3

Основываясь на этом Тейлор²²¹ сначала отрицал секстетный механизм, но затем признал его, и в своей статье²²² в книге «Химическая архитектура, приводит схему этого механизма наряду с результатами работ Эйринга, Бика, Ридиела и Полинга. Мультиплетной теории посвящен обзор Трепнела²²³. В нем детально и в общем правильно излагается структурная сторона мультиплетной теории; энергетической стороны последней Трепнел не рассматривает. В то же время неверно его утверждение, что в этой теории адсорбция предполагается ван-дер-ваальсовой. Предлагаемое им видоизменение секстетной модели рассматривалось автором еще в 1929 г. (вариант III рис. 2 в³; см. рис. 13), но было им отвергнуто, так как в нем для атомов водорода циклогексана геометрически уже не остается места, почему циклогексан не может наложиться на атомы катализатора; это видно, если построить пространственную модель.

Интересное доказательство реберной и плоскостной ориентации в разных случаях было получено автором и Исагуляном²²⁴. Как мы видели, циклогексан дегидрируется на Ni по секстетному механизму, а на Cr_2O_3 — по дублетному. То же относится и к декалину. Оказалось, что на Ni циклогексан дегидрируется быстрее, чем декалин, при плоском расположении занимающий на поверхности больше места (рис. 14), что доказывает плоскостную ориентацию колец на Ni. На окиси хрома циклогексан и декалин дегидрируются с одинаковыми скоростями — здесь механизм уже не плоскостной, а реберный. У циклогексана и у декалина ϵ одинаковы на Ni ($\epsilon = 12,5$) и одинаковы на Cr_2O_3 ($\epsilon = 26$ ккал/моль).

Хотя ароматические свойства бензола и могли бы объяснить, почему именно шестичленные, а не другие циклы способны дегидрировать-

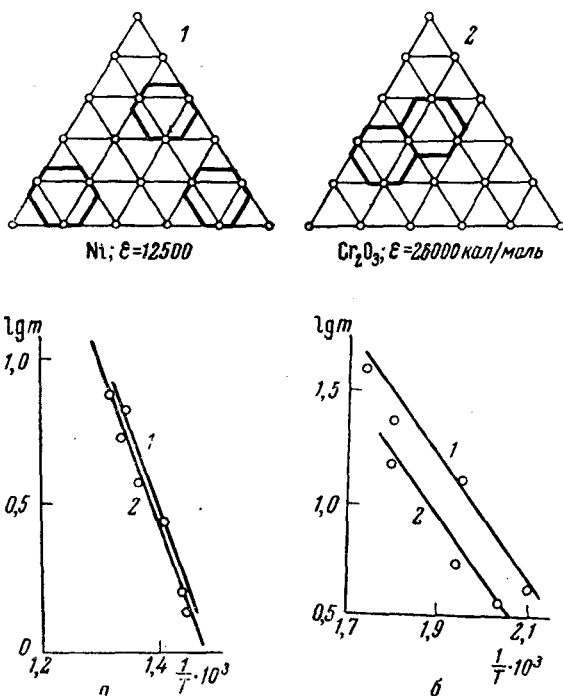
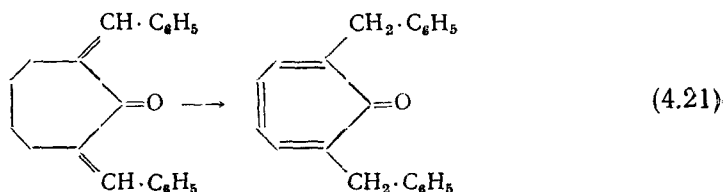


Рис. 14. Расположение молекул на гранях (111) решетки Al. Прямые Аррениуса для дегидрогенизации: а — на Ni, б — на Cr_2O_3 ; 1 — циклогексан, 2 — декалин²²⁴

ся при 300°, однако этим нельзя объяснить, почему именно Pt и другие подобные металлы активны для дегидрогенизации циклогексана, что объясняет секстетная модель.

В этом отношении секстетный механизм может быть подвергнут проверке с другой стороны — со стороны дегидрогенизации семи- и пятичленных циклов с образованием небензеноидных ароматических соединений.

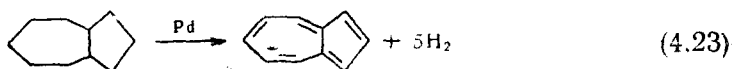
Недавно было найдено²²⁵, что над Pd 2,7-дибензилиденциклогептанон путем изомеризации и дегидрогенизации при 290° превращается на 16% в 2,7-дибензилтропон, в котором семичленный цикл имеет ароматический характер:



Подобным образом ведут себя аналоги с заместителями в фенильных группах. Отщепляется одна молекула H_2 , и, следовательно, дегидрогенизация идет здесь по дублетному механизму. Кстати, предшествующая дегидрогенизации изомеризация — тоже дублетная реакция, известная для Pd; она имеет индекс



Замечательным подтверждением секстетной модели является то, что бицикло-(0,3,5)-декан только с малыми выходами дегидрируется над Pd²²⁶ в ароматический углеводород азулен:



Большая часть вещества разлагается, и азулен образуется, очевидно, путем дегидрогенизации по дублетному механизму. Таким образом, ароматический характер, хотя определенным образом и влияет на катализ, однако, сам по себе не способен привести к гладкой дегидрогенизации, которая происходит в случае циклогексана. Чтобы произошел катализ, необходимо также структурное соответствие. Бицикло-(0,3,5)-декан, в отличие от циклогексана, не имеет общих элементов симметрии с решеткой Al палладия и не может наложиться на нее.

Для того, чтобы в каждом отдельном случае решить, по какому механизму, секстетному или дублетному, проходит дегидрогенизация, очевидно необходимо иметь критерии того и другого. Эти критерии следующие. Во-первых, дублетный механизм действует при более высокой температуре. Во-вторых, при дублетном механизме наблюдается образование циклогексена. Нельзя думать, что при 300° циклогексен еще не может в заметном количестве находиться в равновесии с циклогексаном. В некоторых наших опытах с особо приготовленным Re катализатором циклогексен обнаруживался в количестве до 1,5% при дегидрогенизации циклогексана вблизи 300°. В-третьих, истинная энергия активации при дублетных реакциях (на окислах) выше и достигает 20—40 ккал/моль, чем при секстетных, где она составляет 13—18 ккал/моль. В-четвертых, константа a компенсационного эффекта⁷ для дублетной дегидрогенизации углеводородов больше ($\sim 3,5$), чем для секстетной ($\sim 2,5$).

Было бы неправильно думать, что все циклы при катализе должны налагаться плоско на поверхность. Выше (гл. 4, а) мы уже имели много примеров реберной ориентации циклов и случаев, когда циклы не участвуют, или лишь частично участвуют в реакции. Число таких реакций можно увеличить, указав на дегидрогенизацию никотина и пирролидина на Pt^{227} , где дегидрируется пятичленный цикл по дублетному механизму; см. также образование дифенила из бензола (сравн. выше).

Зато недавно наблюдался случай²²⁸ новой плоскостной ориентации дегидрогенизации циклогексана на образце окиси хрома, отличавшемся от изученных прежде образцов тем, что он, как показали рентгенограммы, был кристаллическим. Энергия активации здесь низкая, 13 ккал/моль, циклогексена не обнаружено, радиохимическим методом показано, что последний не является промежуточным продуктом, так как, прибавленный заранее, не входит в реакцию. Модель реакции представляет собой вариант секстетной модели, рассмотренный автором еще в статье 1929 г.³, без центрального атома металла (вариант IV рис. 13, или, что то же, рис. 2 статьи³), по сравнению с которым для металлов было отдано предпочтение варианту 1 рис. 2 в³, в развернутом виде изображенному на рис. 12 настоящего обзора.

5. СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ НА ПОВЕРХНОСТИ

Кроме рассмотренных выше ориентаций циклогексана, мультиплетная теория рассматривает еще одну ориентацию³ (рис. 15, а). Части молекулы CH_2 затягиваются в наиболее глубокие ямки, расположенные на грани (111) решетки Al соответственно звеньям CH_2 цикла. Согласно предыдущему, это должно вести к активированной адсорбции, которая часто сопровождается разрывом связи. Происходит разрыв связей и здесь, и обра-

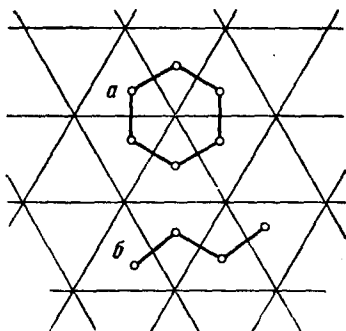


Рис. 15. Расположение молекул а — циклогексана и б — *m*-бутана при их расщеплении на радикалы CH_2 на никеле

зуются свободные радикалы $\text{>}CH_2$, которые могут двигаться по Леннард — Джонсовым долинам. Как известно, радикал CH_2 довольно устойчив, в этом отношении приближаясь к молекулам. Азотсодержащие циклы — пиперидин и пиперазин³ расщепляются еще легче.

Экспериментально радикал CH_2 был обнаружен Зелинским и Шуйкиным²²⁹, которые из циклогексана над Ni в жестких условиях получили метилциклогексан, толуол и др. Эйбус и Зелинский²³⁰ нашли метилциклогексан и толуол при получении синтина из водяного газа в присутствии циклогексана и бензола, подтвердив тем самым гипотезу Орлова, а затем Фишера и Тропша, что синтин образуется через радикалы CH_2 . С водородом CH_2 дает CH_4 , а с водой — CO_2 (или же CO) и H_2 . Согласно мультиплетной теории подобный распад²³¹, например, бутана с образованием радикалов CH_2 передается моделью рис. 15, б, аналогичной модели рис. 15, а.

Радикал CH_2 , очевидно, является промежуточным продуктом и в своеобразном типе совместной дегидрогенизации углеводородов и воды, найденной в лаборатории автора²³². В этой реакции происходит постепенное укорочение углеродной цепи на одно звено (как и при постепенном гидрогенолизе углеводородов^{233–235}). Это укорочение задерживается, если на его пути встретится какая-нибудь особенность строения, например, четвертичный углеродный атом или бензольное кольцо; окончательные продукты реакции — CO_2 и H_2 . Словохотова и автор²³² показали, что такие реакции, происходящие между парами органических ве-

ществ и парами воды над Ni и другими катализаторами, имеют почти столь же общий характер, как, например, полное сгорание органических веществ. Изучено происходящее под действием паров воды укорочение цепи в изооктане, изогептане, изогексане, деметилирование ксилола, толуола, α -пиколина, α -метилтиофена, *p*-крезола, превращение циклопентилбензола в бензол, разложение циклогексана и пиперидина и др.^{236–244}. Реакции такого типа между углеводородами и CO₂ также изучались²⁴⁵.

Представление об образовании свободных поверхностных радикалов привлекалось также для объяснения изомеризации. Как пример можно привести попытку Берела³¹ объяснить некоторые отступления от правила *цис*-присоединения (сравни гл. 6).

При дегидратации спиртов при давлении в несколько мм на MgSO₄, по-видимому, образуются свободные радикалы, что было обнаружено по *o-p*-превращению H₂, впускаемого в систему во время дегидратации²⁴⁶. Как показали еще Шваб и Агаллидис²⁴⁷, твердые свободные радикалы, например, α -дифенил- β -пикрилгидразил²⁴⁸ ведут *o-p*-превращение. По-видимому, при дегидратации в указанных выше условиях происходит дегидратация третьего рода (сравни выше).

Образованием радикалов можно также объяснить происходящий на окиси алюминия обмен радиоактивной меткой (C¹⁴) между диметиловым эфиром (а также метиловым спиртом), с одной стороны, и изопропиловым, бензиловым и октиловым спиртами, диэтиловым эфиром, ацетоном и этиленом, с другой, но не толуолом или ацетонилацетоном, что может служить препаративным методом получения меченых соединений^{249, 250}.

Радикальный механизм вероятен при присоединении кремнийорганических соединений к олефинам^{251, 252} и при алкилировании олефинов парафинами под высоким давлением²⁵³ (начало этих работ см. 254–258).

Поскольку в таких реакциях образуются радикалы, можно ожидать появления цепных реакций. Наличие поверхностных цепей в каталитических реакциях вероятно при синтезах из водяного газа²⁵⁹ и при гидроконденсации CO с олефинами^{260, 261}.

При дегидратации третьего рода также, по-видимому, образуются радикалоподобные формы и, возможно, происходит цепная реакция. Так, Вассербергом, автором и Георгиевской^{262–265} исследовалась дегидратация спиртов на MgSO₄ в монослое, при степенях заполнения не более 20%. В этих работах показано, что скорость более быстро дегидратирующегося спирта при прибавлении другого спирта всегда уменьшается, тогда как скорость дегидратации более устойчивого компонента или увеличивается или уменьшается.

Для поверхностных цепных реакций в катализе, которые еще недавно не были известны, должна быть справедлива теория Воеводского, Волькенштейна и Семенова²⁶⁶, основанная на электронных представлениях. Из всего сказанного выше ясно, что ее необходимо дополнить структурными соображениями. Последние рассматривает мультиплетная теория.

6. СТЕРИЧЕСКИЕ ПРЕПЯТСТВИЯ И АСИММЕТРИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗ

При гидрогенизации соединений с тройной связью на Pt и других металлах в подавляющем количестве образуются *цис*-, а не *транс*-олефины. Это происходит даже несмотря на то, что *транс*-олефины термодинамически более устойчивы. Причина такого поведения замещенных ацетиленов, согласно мультиплетной теории, состоит в том, что при двухточечной адсорбции тройной связи поверхность мешает заместителям и заставляет их обоих удалиться от поверхности.

По той же причине *цис*-формы олефинов легче гидрируются, чем *транс*-формы. Это явление хорошо известно в каталитическом синтезе. *Транс*-формы могут уложиться на плоскость катализатора только двумя своими сторонами, тогда как *цис*-формы — тремя сторонами.

Мультиплетная теория объясняет результаты обширных стереохимических работ Линстеда и сотрудников^{267–268} по гидрогенизации над платиной производных фенантрена. Образуются почти исключительно *цис-син-цис*-формы, — атомы присоединяются по одну сторону плоскости колец (подробнее см.¹⁹⁶). Линстед делает из своих работ такие выводы: 1) водород присоединяется со стороны катализатора (а не из жидкой или газовой фазы), 2) при гидрогенизации на Pt ароматические кольца располагаются плоско и 3) при гидрогенизации значительную роль играют стерические препятствия между катализатором и субстратом. Легко видеть, что эти результаты находятся в полном согласии с мультиплетной теорией.

Уолделенд, Зертмен и Эдкинс (1933) пытались гидрировать на Ni 2,6,2'6'-замещенные дифенилы, у которых заместители препятствуют свободному вращению колец и плоскости последних перпендикулярны друг другу. Гидрирования таких соединений не происходит, по-видимому, вследствие стерических препятствий — молекулы не могут наложиться плоско на поверхность катализатора²⁶⁷.

При гидрировании двузамещенных бензолов, согласно мультиплетной теории, должны получаться *цис*-формы. Исследование для изомерных ксилолов и для восьми изомеров диметилциклогексена показало, что в мягких условиях это действительно и наблюдается²⁶⁹. Однако в более жестких условиях появляются и *транс*-формы. Берел объяснил это явление образованием свободных радикалов (ср. гл. 5).

Эренштейн и Бунге нашли, что производные *цис*-декагидрохинолина и *цис*-декалина легче дегидрируются, чем соответствующие *транс*-формы; согласно этим авторам, найденные ими факты согласуются с мультиплетной теорией²⁷⁰.

О стерических препятствиях при стереоспецифической полимеризации см. гл. 4, а.

При низких температурах и высоких давлениях адсорбированные молекулы ориентированы в виде лентчатообразного частотного (см. например²⁷¹). Новыми являются интересные работы Ридиела и его школы²⁷² по химическим реакциям в таких ориентированных монослоях на жидкой поверхности. В качестве примера можно привести лактонизацию γ -окси-стеариновой кислоты²⁷². При большом боковом давлении (большая концентрация) с раствором кислоты соприкасается только карбоксильная группа, и лактонизация не идет, так как группа OH не соприкасается с катализатором HCl. При малых давлениях и гидроксильная группа соприкасается с раствором, и реакция происходит.

Для определения ориентации молекул при катализе твердыми поверхностями пользуются другими методами — сравнением химического строения реагирующих молекул 1) с энергией активации и 2) с адсорбционными коэффициентами, находимыми из кинетики по понижению скорости реакции вследствие вытеснения при прибавлении посторонних веществ (см. выше⁷).

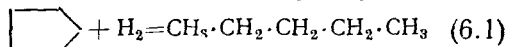
Случаем, когда адсорбционные коэффициенты очень велики, является каталитическое отравление. Обширные исследования Мекстеда^{49, 50} по отравлению катализаторов — металлов VIII группы показали, что при отравлении молекулы меркаптанов и тиоэфиров ориентируются атомом серы к металлу, тогда как алифатические углеводородные цепи направлены наружу. При этом элементарная площадка, приходящаяся на одну молекулу меркаптана, растет с длиной углеродной цепи последнего. Это говорит о том, что молекула вращается, описывая конус, вершиной ко-

тогого является атом серы. Казалось бы странным, что для дитиолов, где имеется два атома серы, площадка меньше, но это объясняется тем, что второй атом S играет роль якоря и вращение прекращается. В этом случае молекула ориентирована параллельно поверхности. Мекстед сочетает структурные представления с электронными, отмечая, что особенно ядовиты вещества, содержащие атомы с неподеленными электронными парами, например, атом серы в сульфидах.

Интересные результаты дало изучение адсорбции в предкаталитической области, при низких температурах. Вассерберг, автор и Максимова²⁷³ определили адсорбционным методом по БЭТ при 25° элементарные площадки восьми спиртов на окиси алюминия разных способов приготовления. Оказалось, что эти площадки увеличиваются с увеличением числа атомов углерода в цепи спирта и с ее усложнением. Таким образом, при низкой температуре, кроме ориентации в виде ленгмюровского частотного группой СНОН к катализатору, происходит ориентация молекул спирта параллельно поверхности за счет действия ван-дер-ваальсовых сил и водородных связей. С повышением температуры доля параллельной ориентации падает, что и естественно, так как усиливаются молекулярные колебания, причем разрываются более слабые связи. Киселев с сотрудниками²⁷⁴ наблюдал подобную плоскостную адсорбцию алканов на графитизированной саже.

Таким образом, из экспериментальных данных вытекает, что внеиндексные заместители в некоторых случаях могут налагаться на поверхность рядом с мультиплетом. Естественно при этом ожидать структурного соответствия. При этом необходимо иметь в виду, что обычно следует брать другие, ван-дер-ваальсовы, атомные радиусы, которые больше, чем валентно-химические, хотя межатомные расстояния в молекулах остаются одними и теми же. Здесь, как и в случае кристаллов с молекулярной решеткой, должны быть пригодны Бриглеб — Стюартовские модели молекул, которые для индексных групп неприменимы, так как при катализе действуют химические силы.

Наложение внеиндексных заместителей на поверхность раньше всего было рассмотрено для реакции размыкания пятичленных циклов в углеводородах при их гидрогенолизе — реакции, найденной Зелинским, Казанским и Платэ^{275, 276}, например,



Для ее объяснения Казанский, Либман и Платэ, см.²⁷⁷, предложили дублетно-секстетную модель (рис. 16). Пять атомов углерода располагаются на шестиугольнике из атомов платины на грани (111), тем самым вызывая напряжение, дополнительное против байеровского. При этом реагируют из них только два атома С — между ними замыкается новая связь. Циклогексан в подобных условиях не должен испытывать напряжение. Это может объяснить, почему цикlopentanовое кольцо разрывается легче, чем циклогексановое, которое в данных условиях не претерпевает реакции, хотя в неадсорбированной молекуле ни у него, ни у пятичленного цикла нет байеровского напряжения.

Подобные соображения могут быть высказаны и для реакции ароматизации парафинов, в простейшем случае —

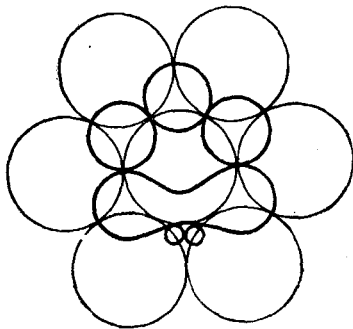
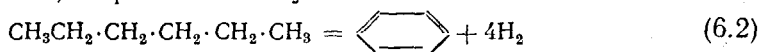


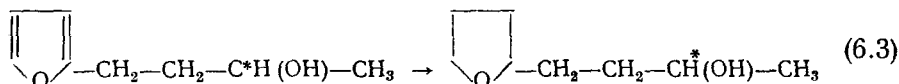
Рис. 16. Дублетно-секстетная модель гидрогенолиза цикlopентана²²⁶

(см. гл. 4). Для объяснения протекания этой реакции на окиси хрома Питкетли и Стейнер²⁷⁸ предложили дублетную схему. Однако возможно, что на Pt этой схеме следует предпочесть дублетно-секстетную модель, подобную изображенной на рис. 16: сначала образуется циклогексановое кольцо, которое затем дегидрируется как обычно. Промежуточное образование циклогексановых производных при ароматизации парафинов было экспериментально доказано Казанским, Либерманом и Батуевым²⁷⁹.

О том, что адсорбция циклопентанового кольца происходит преимущественно плоско при дейтерообмене на Pd-пленках, следует из опытов Андерсона и Кембола²⁸⁰. Процент обмена как функция числа введенных атомов D сначала падает, затем повышается, достигая максимума на пяти атомах D, а затем доходит почти до нуля на шести атомах, после чего снова начинает возрастать. Разрыв кривой между пятью и шестью атомами, следует думать, соответствует переворачиванию кольца. Эффект ослабляется с повышением температуры; для циклогексана он меньше, чем для циклопентана, а для циклогептана еще меньше.

Чрезвычайно интересны исследования по асимметрическому катализу, начатые Швабом, Ростом и Рудольфом. Терентьев и Клубуновский осуществили каталитический асимметрический синтез. Реакции проводились на металлах, отложенных на правом и левом кварце. Органические оптически активные носители дают еще больший эффект. По этому вопросу см.²⁸¹

Известны случаи, когда оптически активные катализаторы по-разному влияют на реакции *d*- и *l*-форм оптически активных субстратов, хотя асимметрический атом углерода находится во внеиндексном заместителе и потому его связи не изменяются при реакции. Так, в опытах Пономарева и Зеленковой²⁸² при гидрировании 1-(α -фурил)бутанола-3



на никеле, отложенном на *d*-кварце, образующийся 1-(α -фурил)бутанол-3 обладает оптической активностью $\alpha_D - 0,04$, а при гидрировании над Ni на *l*-кварце оптическая активность образующегося 1-(α -фурил)бутанола-3 была другая, $\alpha_D + 0,03$. Так как асимметрический атом C здесь находится во внеиндексной цепи, а энергии связей внутри индекса для *d*- и *l*-форм не могут сколько-нибудь значительно различаться, то отсюда следует, что внеиндексная углеродная цепь налагается на поверхность катализатора¹⁹⁶. Действительно, если бы она не соприкасалась с последним (как, например, в модели рис. 5), то было бы безразлично, в какую сторону асимметрического атома направлены от нее ответвления. Если же имеется наложение цепи, то это уже становится безразличным.

Согласно Клубуновскому и Патрикееву²⁸³, появление оптической активности в продуктах реакции асимметрического катализа обязано асимметрической адсорбции на кварце; итак, катализ не асимметричен, а асимметрична адсорбция.

Об аналогичном наложении внеиндексных заместителей свидетельствует и то, что в Pd-катализаторах, полученных по Скита, наличие оптически активного коллоида — гуммиарабика ведет к асимметрическому катализу при гидрировании фенол- и α -нафтилглиоксильных кислот^{284, 285}.

7. ОБ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ

В настоящем разделе мы не задаемся целью изложить все данные, известные по этому вопросу, а лишь те, которые специально связаны с мультиплетной теорией.

Согласно мультиплетной теории, активные центры — это неразросшиеся центры кристаллизации. На скорость появления последних, а следовательно, на активность катализаторов²⁸⁶, авторы недавно попытались повлиять облучением быстрыми электронами (1,5 млн eV). Оказалось, что в некоторых случаях при этом действительно из раствора солей осаждаются металлы, как катализаторы в 4—5 раз более активные для гидрирования циклогексена, чем обычные (Pt); структуру исходных Pt-комплексов см. рис. 17.

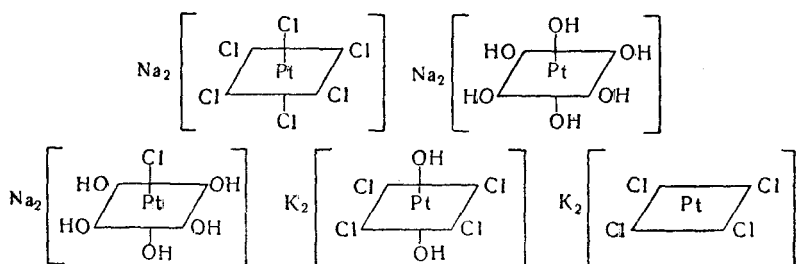


Рис. 17. Структура Pt-комплексов, подвергнутых действию быстрых электронов²⁸⁶

В других случаях, наоборот, осаждение металла при облучении приводит к менее активным катализаторам (Pd). По-видимому, здесь конкурируют два воздействия — ускорение образования зародышей и ускорение кристаллизации, ведущей к уничтожению последних.

Разные грани кристаллов с разной скоростью катализируют реакции. Впервые это обнаружил Гуотми^{287, 288}, который работал с оптическим микроскопом, и еще более ясно Рогинский, Шехтер и Третьяков^{55, 289} при применении электронного микроскопа (сравни также Гомер²⁹⁰). Во время работы гладкие электрополированные поверхности монокристаллов металлов, вырезанные параллельно определенным кристаллографическим плоскостям, становятся правильно шероховатыми. Так, гладкая поверхность Pd, вырезанная параллельно плоскости (110), покрывается пирамидками октаэдрических граней. Это происходит вследствие каталитической коррозии (см. гл. 3). Очевидно, то же осложнение имеет место при работе с шаровыми остриями в электронном микропроекторе. Поэтому нельзя точно сказать, какой именно грани соответствует наибольшая скорость данной реакции. Однако самый факт разной каталитической активности разных граней не подлежит сомнению. Он находится в согласии с мультиплетной теорией.

Феррони, Кокки и Гуарини²⁹¹ установили наличие разницы в каталитической активности для гидролиза диэтилкарбоната в паровой фазе на кубических и на октаэдрических кристаллах KCl.

Не только геометрия разных граней сформировавшихся кристаллов, но и различная геометрия молекул, включенных при формировании катализаторов, но затем удаленных, может влиять на активность. Впервые Поляков²⁹², а затем Полинг²⁹³ наблюдали, что силикагель, осажденный кислотой из раствора растворимого стекла в присутствии различных органических красителей, потом из него удаленных, обладает избирательной способностью адсорбировать те же красители из свежих растворов последних. Таким образом, адсорбент образует матрицу, по своей форме отвечающую форме молекулы красителя. Возражение, что в силикагеле остаются минимальные следы красителя, служащие зародышами для кристаллизации при его последующей адсорбции, опровергнуто недавними опытами²⁹⁴.

Патрикеевым, Козаренко и автором²⁹⁵ подобные исследования были перенесены в область катализа. Силикагель, осажденный в растворе

диметилдикетопиперазина и затем хорошо отмытый, больше катализирует конденсацию эфиров аланина в циклический димер, чем силикагель, аналогично сформированный в растворе аланилглицилглицина, который катализирует конденсацию преимущественно в линейный тример²⁹⁵. Это происходит, по-видимому, вследствие образования молекулярных отпечатков.

Силикагели, адсорбирующие избирательно *d*- и *l*-линалоол, получают формированием даже в присутствии правой и левой форм *Vas. muscoides*²⁹⁶. В нашей лаборатории проводились также работы в области оптически активных клатратов²⁹⁷.

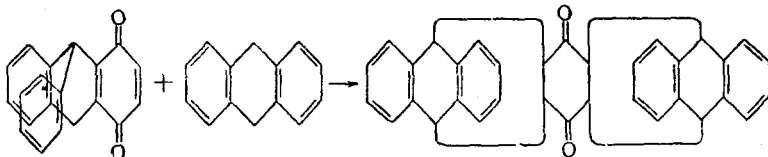
Переходим к исследованиям, имеющим целью экспериментальное определение размеров и характера активных центров на поверхности^{298–302}. Как видно из предыдущего, при гидрировании существуют стерические эффекты. При этом препятствующие группы расположены при соседних атомах углерода в $C=C$ (в случаях *транс*-наложения) или же близки к ним. Возникает вопрос, как будут вести себя при гидрировании жесткие молекулы сложной формы, которые не могут наложиться на плоскость и у которых мешающие группы расположены довольно далеко от реакционного центра — индексной группы? С этой целью автором и Клубуновским^{298–300} была исследована кинетика гидрогенизации над никелем производных триптицена:



(7.1)

Оказалось, что реакция идет и в мягких условиях (при 45° и 1 атм), несмотря на возможные стерические препятствия. Отсюда следует, что каталитически активные центры должны быть расположены не на гладкой поверхности, а на выступах, в согласии с концепцией о пиках Тейлора²² или биографических активных центрах Волькенштейна³³. Новое в наших результатах заключается в том, что такие выступы должны нести на себе небольшие плоские грани, на которых располагаются индексные группы [согласно секстетной модели для гидрирования бензольного кольца (рис. 18, а) или дублетной модели для гидрирования связи $C=O$ (рис. 18, б)]. Рядом с выступами должны находиться достаточно глубокие выемки, в которых способны поместиться внеиндексные заместители. Выступ на рис. 18 представляет собой угол куба, срезанный октаэдрической гранью. Тогда как реакция *a* и *б* должны идти на выступах, реакция *в* — гидрирование связи $C=C$ может происходить и на плоскости, так как остальная часть молекулы может быть направлена наружу от катализатора. В случае *a* рис. 18 минимальная глубина выемки из стереохимических соображений находится равной 3,17 Å. Выступы необходимы и при дегидрогенизации вторичных спиртов⁷ и несимм. дифенилэтана⁷.

Проведенная теми же авторами³⁰¹ гидрогенизация диантрилендигидробензохинона, который был синтезирован по реакции:



позволила найти также и ширину активных центров, которые должны быть уже, чем 4,8 Å. Расчеты поясняет стереохимическая модель рис. 19. Автор, Клубуновский и Антик³⁰² исследовали также гидрирование ди-

гидроантриленнафтогидрохинона, исходя из тех же соображений. О химии триптицена см. ³⁰³.

Представление об активных центрах, как о выступах, делает понятным (если учесть статистическое распределение их по высоте) появление параметра рассеяния h в кинетическом уравнении дегидрогенизации,

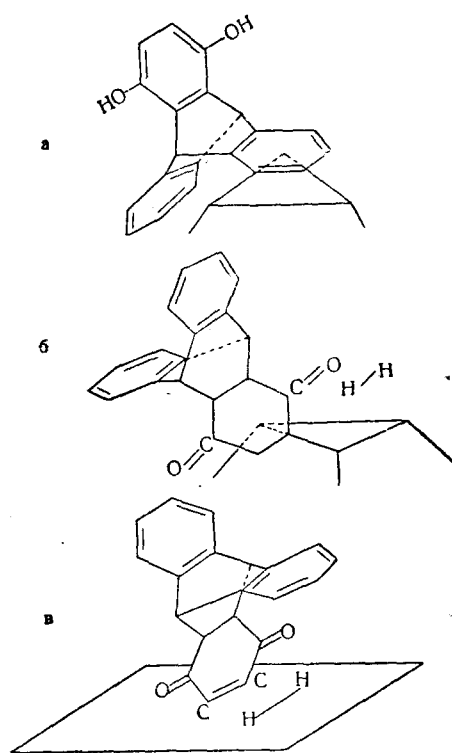


Рис. 18. Ориентация молекул триптиценовых производных на никеле: *a* — гидрогенизация бензольного кольца, *b* — гидрогенизация карбонильной связи, *в* — гидрогенизация олефиновой связи

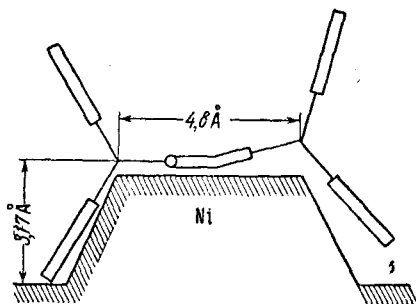


Рис. 19. Ориентация молекулы диантриленбензохинона при гидрогенизации на Ni и предельные размеры активного центра (вид сбоку) ³⁰¹

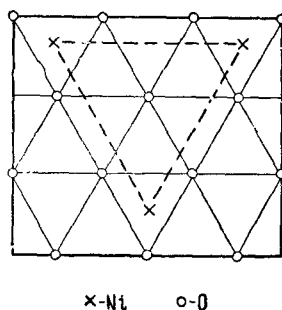


Рис. 20. Соотношение эпитаксии между Ni и Al_2O_3

оправдавшемся согласно работам нашей лаборатории приблизительно для сотни пар веществ на разных катализаторах ⁷.

До сих пор мы рассматривали несмешанные катализаторы. Укажем ⁷ на две причины промотирующего действия добавок, объясняемые мультиплетной теорией. О первой см. гл. 3, п. 7. Вторая состоит в том, что прибавленное вещество входит в состав активных центров (например, заштрихованный атом в модели рис. 5). Эта причина действует и в случае смешанных катализаторов.

Когда имеется не одна, как рассматривалось только что, а две твердые фазы, то прежде всего нужно сказать о действии носителей. Носители, в отличие от второго компонента смешанного катализатора, обычно не изменяют энергию активации ϵ . Так, при дегидрировании декалина над Pt на угле найдено $\epsilon = 18,04$ и над Pt на асбесте также $\epsilon = 18,04$ ккал/моль ³⁰⁴. Между катализатором и носителем часто бывают соотношения эпитаксии. Так, в случае активных катализаторов, для которых возможна структура, показанная на рис. 20, существует почти точно целочисленное отношение между межатомными расстояниями $(\text{Me} - \text{Me})/(\text{O} - \text{O})$ ³⁰⁵. Для Ni на Al_2O_3 оно равно $2,49/1,32 = 1,89$; для Cu на Cr_2O_3 $2,56/1,32 = 1,94$. Для найденного нами ⁷ особенно активного

катализатора Re на угле это отношение равно $2,74/1,45 = 1,89$. Согласно мультиплетной теории одна из функций носителя — законсервировать кристаллические зародыши.

Что касается до смешанных катализаторов, состоящих из двух фаз, то в нашей лаборатории было показано, что каталитическая активность бывает локализована в пространстве на границе раздела двух твердых фаз. Так, автором и Рубинштейном^{306, 307} были измерены энергии активации дегидрогенизации и дегидратации изоамилового спирта над катализаторами Ni на Al_2O_3 разных способов приготовления. Энергии активации обоих процессов оказались связанными между собой — отношение ϵ для дегидрогенизации к ϵ для дегидратации постоянно и приблизительно равно 0,5 (см. табл. 3).

ТАБЛИЦА 3

Номер катализатора	1	2	5	6	7	8	Среднее
$\epsilon_{H_2}/\epsilon_{H_2O}$	(0,32)	0,50	0,61	0,50	0,59	0,57	0,51

Но поскольку дегидрогенизация происходит на Ni, а дегидратация на Al_2O_3 , то Ni и Al_2O_3 тоже должны быть пространственно связанными между собой, т. е. катализ должен происходить на границе раздела Ni и Al_2O_3 . Такой же результат о каталитическом действии границ раздела был получен по другой методике для катализа изопропилового спирта на $Al_2O_3 + ZnO$ ³⁰⁸.

Пространственные факторы играют также большую роль при углеобразовании, что было изучено в лаборатории автора^{309–326}. Спирты и углеводороды, разлагаясь на металлах, образуют угольные дендриты. Найдено, что углеобразование происходит по нескольким механизмам.

8. КЛАССИФИКАЦИЯ РЕАКЦИЙ^{327, 328}

К другого рода структурным вопросам в каталитической химии относится вопрос о классификации реакций органического катализа. Реакции между молекулами (а не с радикалами или ионами) прежде всего следует различать по их мультиплетности — дублетные, триплетные и т. д. (см. выше). При этом связи могут быть ковалентные и семиполярные.

Дальнейший шаг — систематическая вариация атомов и связей внутри индекса. Часть такой классификации⁵ приведена в табл. 4. Так как разным катализаторам K соответствуют разные энергии связи реагирующих молекул с катализатором, то реакциям с разными индексами соответствуют разные катализаторы.

Из табл. 4 видно также, что главные классы реакций органического катализа³²⁹ действительно выражаются при помощи дублетных индексов. Полученная классификация близка к обычной (по Сабатье¹⁷⁶), но отличается большей детализацией. Так, по Сабатье, реакции дегидрогенизации углеводородов и спиртов принадлежат к одному классу, а по мультиплетной классификации — к разным, так как в индексе у спиртов стоит O, вместо которого стоит C у углеводородов; и, действительно, катализаторы в обоих случаях — разные (см. табл. 4).

Дублетные реакции очень распространены в органическом катализе. Большинство каталитических реакций, изученных Зелинским¹⁹⁸, принадлежат к числу дублетных²¹⁶ (и почти все остальные — секстетные). В обзоре работ Фаворского³³⁰ все реакции могут быть представлены как дублетные (едкий калий здесь играет роль катализатора). В многотомнике Шваба статья о каталитической конденсации Адикеса и Дюмонта³³¹ построена по принципу рассмотрения дублетных индексов,

ТАБЛИЦА 4

Соответствие между группами реакций и группами катализаторов

Группа реакций	Индекс	Группа катализаторов
Дегидрогенизация углеводородов	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \text{H}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{MoO}_2, \text{V}_2\text{O}_5$
Дегидрогенизация спиртов	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}-\text{O} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{Cu}, \text{MnO}_2, \text{ZnO}, \text{CdO}$
Дегидратация спиртов	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ThO}_2, \text{W}_2\text{O}_5$
Гидрогенизация олефинов	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cu}$
Каталитический крекинг (один из типов реакции)	$\begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{C}-\text{C} \end{array} \text{H}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$
Миграция двойной связи	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{H} \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} \text{H}_2$	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Pd}$
Гидролиз сложных эфиров	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \text{O} \\ \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \quad \text{H} \end{array}$	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Декарбоксилирование	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{C} \end{array} \text{H}_2$	Ni, Cu
Кетонизация кислот	$\begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \text{HO}-\text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\text{CaCO}_3, \text{BaCO}_3, \text{MnO}, \text{ThO}_2$
Хлорирование	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}-\text{Cl} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	$\text{BiCl}_3, \text{SbCl}_3, \text{C}$
Присоединение HCl к олефинам	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{Cl} \end{array}$	$\text{AlCl}_3, \text{BaCl}_2$
Окисление олефинов	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{O} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}-\text{O} \\ \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{C}-\text{O} \end{array}$	Os, Cu

например, конденсация при взаимодействии связи $\text{C}-\text{H}$ с $\text{C}=\text{O}$, что в мультиплетной теории передается дублетной схемой:



В некоторых дублетных реакциях из одних и тех же исходных веществ могут получиться одни и те же продукты реакции, но разными путями. Такие реакции были названы олистомерными³³² и на основе мультиплетной теории были определены структурные условия их появления. Так, при этерификации теоретически могут быть два случая разрыва связей: $\text{HO}-\text{CO.R} + \text{H}-\text{OR}$ и $\text{H}-\text{OCO.R} + \text{HO}-\text{R}$. Метод меченых атомов показывает, что обычно реализуется первый случай. Основанные на таких опытах³³³ «полудублетные» схемы, на которые распадаются дублетные индексы для реакций в растворах, см. в²⁸.

Исчерпывающим варьированием атомов и связей была получена³²⁷ полная система дублетных реакций для C, H, N, O, S и Cl, гораздо более подробная, чем табл. 4, и насчитывающая около 2000 типов. Такая система получена применением особых математических методов. Из экономии места она здесь не приводится, интересующиеся отсылаются к оригинальной статье³²⁷. Значение полученной классификации для органического катализа аналогично значению полной системы форм, выведенной из групп симметрии в кристаллографии по Федорову (см., например,³³⁴), охватывающей все возможные формы.

Мультиплетная классификация имеет эвристическое значение; еще не известные типы реакций, входящие в нее, подлежат открытию (если

они не противоречат термодинамике). Со времени возникновения классификации многие клетки заполнились, например, было открыто образование винилацетилена из ацетилена³³⁵, открыты реакции Юрьева³³⁶ и т. д. В лаборатории автора в результате сознательных поисков был осуществлен впервые ряд реакций, предсказанных мультиплетной классификацией. Примеры приведены в разных местах настоящей работы.

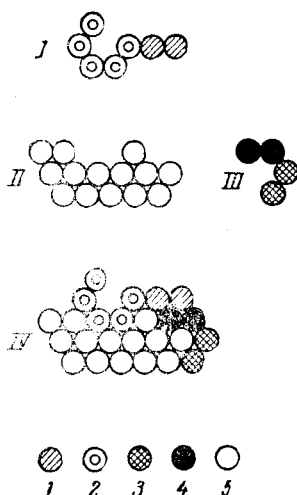
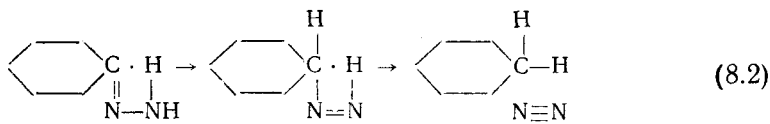


Рис. 21. Образование промежуточного комплекса в ферментативной реакции. I — субстрат, II — белковая часть фермента, III — кофермент, IV — промежуточный комплекс. 1 — Атомы индексной группы, 2 — атомы заместителей, 3 — атомы кофермента, 4 — атомы активной части фермента, 5 — атомы белковой части фермента

циклогексан (и азот) через циклогексилдиимин, обладающий малой продолжительностью жизни (время полураспада 34 сек. при 150° и 1 атм):

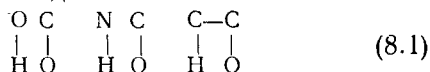


Рассмотрение классификации показывает, что в органическом катализе предстоит открыть еще многие сотни типов реакций³²⁷.

Данная классификация имеет значение не только для кинетики и равновесий гетерогенно-каталитических реакций с дублетным механизмом, но и для равновесий гомогенно-каталитических, а также некаталитических реакций, так как равновесия не зависят от механизма реакции. Интересно, что циклические активированные 4- и 6- комплексы, постулируемые Сыркиным³⁴², — не что иное как дублетные и триплетные индексные группы, и, следовательно, для них тоже должна быть справедлива мультиплетная классификация, которая таким образом применима к кинетике и не гетерогенно-каталитических реакций.

Недавно мультиплетная теория была применена к ферментативным реакциям^{343–345}. Оказывается, что практически все они принадлежат к

Здесь отметим: гидрогенолиз N-бромацетамида²³ и трет.-бутилгипохлорита²³, дегидрогенизацию аминов жирного ряда в кетимины^{84–86}, гидролиз этилового эфира над смешанными катализаторами³³⁷. Al_2O_3 катализирует реакции с индексами (8.1), в которых последовательно замещен один атом:



— гидролиз диэтилового эфира, получение N-моноэтиланилина из спирта и анилина и дегидратацию спиртов до олефинов. Промоторование катализатора по-разному влияет на эти реакции, в согласии с мультиплетной теорией. Так, добавки окислов Fe, Ni и Zn ускоряют первую реакцию и замедляют вторую и третью^{337–339}. Кстати, как было найдено автором и Соколовой, Nb_2O_5 и Ta_2O_5 являются хорошими катализаторами получения моноэтиланилина³⁴⁰, а также этерификации спиртов кислотами³⁴⁰; Nb_2O_5 проводит конденсацию ацетальдегида в кротоновый альдегид³⁴¹.

Каталитические реакции, не укладывающиеся в дублетные схемы, иногда в действительности оказываются последовательностями дублетных процессов. Кинетически изученным примером такого рода является реакция Кижнера. Автор и Васкевич⁶ показали, что циклогексилденгидразин превращается на Pt в

дублетному или триплетному типу (табл. 5). Избирательность обусловлена: 1) природой атомов внутри индекса (табл. 5); 2) влияниями внеиндексных заместителей на энергии связей внутри индекса и 3) наложением внеиндексных заместителей на поверхность рядом с актив-

ТАБЛИЦА 5

Типы ферментов и их индексы		
1. Эстеразы	Окислительные ферменты:	12. Различные оксидазы
(O)= 	7. Содержащие Fe	
холинэстераза	каталаза	липоксидазы
	пероксидаза	13. Десмолазы
фосфатазы	оксидазы липко- малонической к-ты	декарбоксиллазы
	(сложный индекс) пентоксом С	углеводная ангидраза
сульфатазы	8. Содержащие Cu	14. Гидратазы и мутазы
2. Карбогидразы	тирозиназа	
(C)= 	9. Дегидразы	фумараза
мальтаза		коагюлоказа
3. Ферменты углеводного обмена	10. Ферменты, восстано- вляющие цитохром С и желтые ферменты	
	11. Нуклеидаминазы	
фосфориллазы	гуаназа	
4. Нуклеазы		
нуклеазидазы		
5. Амидазы		
уреаза		
6. Протеолитические ферменты		
(O)= 		
пепсин		

ными центрами (см. рис. 21), для чего требуется большая степень структурного соответствия (поверхностный изоморфизм). Антиметаболиты тоже поверхностно изоморфны, но нереакционноспособны. Подробнее см. ³⁴⁴. В учении о ферментах к выводам, близким к выводам из мультиплетной теории, пришли Полинг ³⁴⁶ и биохимик Дрейдинг ³⁴⁷ из школы Каррера.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, Вестн. АН СССР, 6, 19 (1955).
2. Н. Д. Зелинский, А. А. Баландин, В книге Советская химия за 25 лет, Изд. АН СССР, М.—Л., 1944, стр. 184.
3. А. А. Баландин, ЖРХО, 61, 909 (1929).
4. А. А. Баландин, ЖРХО, 62, 703 (1930); Ztschr. phys. Chem., B3, 167 (1929).
5. А. А. Баландин, Усп. химии, 4, 1004 (1935).
6. А. А. Баландин, Уч. зап. МГУ, 175, 97 (1956).
7. А. А. Баландин, ЖФХ, 31, 745 (1957).
8. А. А. Баландин, Actes du II Congr. Intern. de Catal., P. Technip., 1961, I, стр. 1135.
9. А. А. Баландин, Хим. наука и пром., 4, 655 (1959).
10. А. А. Баландин, Сб.: Вопр. хим. кинет., катал. и реакц. спос., Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 461.
11. А. А. Баландин, ДАН, 97, 449 (1954).
12. Г. Бакли, Рост кристаллов. Перев. под ред. О. М. Аншелеса и В. А. Франк-Каменецкого, ИЛ, М., 1954.
13. И. И. Корнилов, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 397.
14. L. Mandelcorn, Chem. Rev., 59, 827 (1959).
15. В. Я. Николина, И. Е. Неймарк, М. А. Пионтковская, Усп. химии 29, 1088 (1960).
16. П. Д. Данков, ЖФХ, 20, 853 (1946).
17. H. Seifert, Сб.: Struct. and Propert. of Solid Surfaces, Univ. of Chicago Press Chicago, 1955, стр. 318.

18. F. Haurowitz, *Ang. Chem.*, **73**, 153 (1961).
19. H. Seifert, *Actes du II Congr. Intern. de Catal.*, P. Technip., 1961, II, стр. 1873.
20. Н. И. Кобозев, *Усп. химии*, **25**, 545 (1956).
21. F. H. Constable, *Proc. Roy. Soc. (L)*, **A108**, 355 (1925).
22. H. S. Taylor, *J. Phys. Chem.*, **30**, 145 (1926).
23. А. А. Баландин, *ЖФХ*, **14**, 1160 (1940).
24. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, *Теория абс. скор. реакций*. Пер. под ред. А. А. Баландина и Н. Д. Соколова, ИЛ, М., 1948.
25. E. K. Rideal, *J. Chem. Ind.*, **62**, 335 (1943).
26. M. Polanyi, *Ztschr. Electroch.*, **35**, 561 (1929).
27. M. Polanyi, *J. Soc. Chem. Ind.*, **54**, 123 (1935).
28. А. А. Баландин, *Усп. химии*, **13**, 365 (1944).
29. С. Н. Хиншельвуд, *Кинет. газ. реакц.* Перев. под ред. Н. Н. Семенова, ГТТИ, М.—Л., 1933.
30. С. З. Рогинский, *Адсорбц. и катал. на неодн. пов.*, Изд. АН СССР, М., 1948.
31. R. L. Burwell, *Chem. Rev.*, **57**, 895 (1957).
32. С. З. Рогинский, *Хим. наука и пром.*, **2**, 138 (1957).
33. Ф. Волькенштейн, *Электронн. теория катализа на полупров.*, ФМ Гиз., М., 1960.
34. Ж. Жермен, *Гетерогенный катализ*, Перев. под ред. Ф. Ф. Волькенштейна, ИЛ, М., 1961.
35. К. Хауффе, *Сб.: Катализ. Электронные явления*, ИЛ, М., 1958, стр. 241.
36. Ф. Ф. Волькенштейн, *Adv. in Catal.*, **12**, 207 (1960).
37. Г. М. Шваб, *Actes du II Congr. Intern. de Catal.*, P., Technip., 1961, I, стр. 22.
38. М. И. Темкин, *ЖФХ*, **11**, 169 (1938).
39. А. А. Баландин, *ДАН*, **63**, 535 (1948).
40. Райдид, Тейлор, *Катализ в теории и практике*. Перев. под ред. А. А. Баландина, ГХИ, Л., 1933.
41. H. Dohse, *Ztschr. phys. Chem.*, **138**, 159 (1930).
42. А. Х. Борк, А. А. Толстомятова, *ЖФХ*, **12**, 236 (1938).
43. А. Х. Борк, *ЖФХ*, **14**, 1288 (1940).
44. Т. И. Темникова, *Курс теор. осн. орг. хим. ГНТИХЛ*, Л., 1959.
45. С. В. Лебедев, *Жизнь и труды, ОНТИ ХТ*, Л., 1938.
46. E. F. Armstrong, T. P. Hildich, *II Congr. Chim. Solvay*, 1925, стр. 6.
47. R. L. Burwell, *C. Techn. nouv. en catal. hétér.*, P. Technip, 1960, стр. 25; переводится на русск. яз.
48. Г. М. Шваб, *Катализ с точки зрения кинетики, ОНТИ ГХТИ*, Л., 1934, стр. 185.
49. E. V. Maxted, H. C. Evans, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1004.
50. Е. Мекстед, *Сб.: Катализ. Вопр. теор. и мет. иссл.* ИЛ, М., 1955, стр. 100.
51. В. Гарниер, *Сб.: Катализ. Тр. I Междунар. конгресса*, ИЛ, М., 1960, стр. 198.
52. А. А. Баландин, *В кн.: Поверх. хим. соед. и их роль в явл. адс.*, МГУ, 1957, стр. 277.
53. H. Leitheiser, A. T. Gwathmey, *J. Amer. Chem. Soc.*, **70**, 1200 (1948).
54. Р. Каннингем, А. Гуотми, *В сб.: Катализ. Тр. I Междунар. конгресса*, ИЛ, М., 1960, стр. 36.
55. С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, А. Б. Шехтер, *ДАН*, **100**, 487 (1955).
56. А. А. Баландин, *ЖОХ*, **16**, 793 (1946).
57. А. А. Баландин, *ДАН*, **97**, 449 (1954).
58. G. M. Schwab, E. Killmann, *Actes du II Congr. Intern. de Catal.*, P. Technip, 1961, I, стр. 1047.
59. А. А. Баландин, *Там же*, стр. 1060.
60. С. Л. Киперман, А. А. Баландин, *ДАН*, **113**, 335 (1957).
61. A. Farkas, L. Farkas, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 22 (1938).
62. А. А. Баландин, З. В. Харина, Р. В. Тейс, *ДАН*, **53**, 719 (1946).
63. C. Kemball, *Adv. in Catal.*, **11**, 223 (1959).
64. А. А. Баландин, П. Тетени, *ДАН*, **113**, 1090 (1957).
65. А. А. Баландин, А. Х. Борк, *Уч. зап. МГУ*, **2**, 217 (1934).
66. А. Х. Борк, А. А. Баландин, *Ztschr. phys. Chem.* **33B**, 73 (1936).
67. А. Х. Борк, А. А. Баландин, *Там же*, **33B**, 435 (1936).
68. А. А. Баландин, М. Н. Марушкин, Б. А. Иконников, *Уч. зап. МГУ*, **2**, 221 (1934).
69. А. А. Баландин, П. Тетени, *Пробл. кин. и катал.*, **10**, 339 (1960).
70. О. К. Богданова, А. А. Баландин, А. П. Щеглова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1957**, 787.
71. О. К. Богданова, А. А. Баландин, А. П. Щеглова, *Там же*, **1957**, 795.
72. А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, *Там же*, **1957**, 909.
73. А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, *ДАН*, **118**, 312 (1958).
74. А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, *ЖФХ*, **33**, 2476 (1959).
75. О. К. Богданова, А. А. Баландин, А. П. Щеглова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 1372.
76. О. К. Богданова, А. П. Щеглова, А. А. Баландин, *Там же*, **1960**, 353.

77. О. К. Богданова, А. П. Щеглова, А. А. Баландин, Там же, 1960, 357.
78. А. А. Баландин, ЖОХ, 15, 608 (1945).
79. А. А. Баландин, ЖОХ, 15, 619 (1945).
80. А. А. Баландин, ЖОХ, 15, 770 (1945).
81. А. А. Баландин, ЖОХ, 15, 781 (1945).
82. А. А. Баландин, ЖОХ, 16, 557 (1946).
83. А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 339.
84. А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, ДАН, 56, 265 (1947).
85. А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, ДАН, 103, 831 (1955).
86. А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, ДАН, 105, 981 (1955).
87. А. А. Баландин, И. И. Брусов, ЖОХ, 7, 18 (1937).
88. W. A. Lazier, J. V. Vaughen, J. Am. Chem. Soc., 54, 3080 (1932).
89. А. Ф. Платэ, Г. А. Тарасова, ЖОХ, 15, 120 (1945).
90. E. F. G. Herington, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., (L), A190, 289, 309 (1947).
91. А. А. Баландин, Ф. Л. Козмин, Уч. зап. МГУ, 71, 210 (1941).
92. А. А. Баландин, З. Н. Парнес, Отчет о деят. МГУ, Изд. МГУ, 1947, стр. 106.
93. Ю. И. Дербенцев, А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц, Кин. и катал., 2, 741 (1961).
94. А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц, ДАН, 63, 139 (1948).
95. А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц, Там же, 63, 261 (1948).
96. А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 1303.
97. А. А. Баландин, В. С. Федоров, ДАН, 30, 21 (1941).
98. К. К. Keagy, В кн.: Emmett, Catalysis, N. Y., Reinhold, т. 3, 1955, стр. 453.
99. А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 21.
100. А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, М. Н. Марушкин, Л. Н. Павлов, ДАН, 32, 106 (1941).
101. А. А. Баландин, М. Н. Марушкин, ДАН, 40, 254 (1943).
102. А. А. Баландин, О. К. Богданова, М. Н. Марушкин, А. П. Щеглова, ЖПХ, 18, 609 (1945).
103. А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, ЖПХ, 14, 435 (1941).
104. А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, Каучук и рез., 4, 4 (1941).
105. А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН, 1942, 319.
106. А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, ЖПХ, 15, 128 (1942).
107. А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 497.
108. А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, Там же, 1955, 723.
109. А. А. Баландин, Тр. Всес. совещ. по компл. хим. перер. нефт. газов, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 625.
110. А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, А. П. Щеглова, Е. И. Попов, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 157.
111. А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, А. П. Щеглова, Е. И. Попов, Там же, 1957, 270.
112. А. А. Баландин, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, М. Б. Нейман, Е. И. Попов, Там же, 1958, 18.
113. А. П. Щеглова, О. К. Богданова, А. А. Баландин, ДАН, 133, 1350 (1960).
114. А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, ДАН, 120, 297 (1958).
115. О. К. Богданова, А. А. Баландин, А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 350.
116. А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, Тр. Всес. совещ. по хим. перер. нефт., у. в. Баку, Изд. АН АзССР, 1961, стр. 233.
117. Б. А. Казанский, М. Г. Марушкин, О. Д. Стерлигов, А. П. Беленькая, ДАН, 117, 614 (1957).
118. О. К. Богданова, А. П. Щеглова, А. А. Баландин, И. И. Вознесенская, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 578.
119. О. К. Богданова, А. А. Баландин, И. П. Беломестных, ДАН, 133, 841 (1960).
120. А. А. Баландин, Н. Д. Зелинский, Г. М. Марукян, О. К. Богданова, ЖПХ, 14, 161 (1941).
121. А. А. Баландин, Г. М. Марукян, Р. Г. Сеймович, ДАН, 41, 71 (1943).
122. А. А. Баландин, Г. М. Марукян, ДАН, 48, 509 (1945).
123. А. А. Баландин, Г. М. Марукян, ЖПХ, 19, 207 (1946).
124. А. А. Баландин, Г. М. Марукян, Там же, 19, 623 (1946).
125. А. А. Баландин, Г. М. Марукян, А. А. Толстомятова, ЖПХ, 19, 1079 (1946).
126. А. А. Баландин, Г. М. Марукян, ЖПХ, 19, 1277 (1946).
127. А. А. Баландин, Р. Р. Лурье, Г. М. Марукян, ДАН, 53, 131 (1946).
128. А. А. Баландин, Г. М. Марукян, ДАН, 55, 127 (1947).

129. А. А. Баландин, Г. М. Марукян, ДАН, **55**, 219 (1947).
130. А. А. Баландин, А. А. Толстомятова, ЖОХ, **17**, 2182 (1947).
131. А. А. Баландин, Г. М. Марукян, Изв. АН СССР, ОХН, **1948**, 451.
132. А. А. Баландин, А. А. Толстомятова, ЖОХ, **18**, 865 (1948).
133. О. К. Богданова, А. А. Баландин, И. П. Барышников, Тр. Всес. сов. по хим. перер. нефт. у. в., Баку, Изд. АН СССР, 1961, стр. 241.
134. О. К. Богданова, А. А. Баландин, И. П. Беломестных, ДАН, **132**, 342 (1960).
135. О. К. Богданова, А. А. Баландин, И. П. Беломестных, ДАН, **138**, 1089 (1961).
136. О. К. Богданова, А. А. Баландин, И. П. Беломестных, ДАН, **138**, 595 (1961).
137. О. К. Богданова, А. П. Щеглова, А. А. Баландин, Нефтехимия, **1962**, № 4.
138. А. А. Баландин, Г. М. Марукян, Р. Г. Сеймович, ДАН, **141**, 616 (1961).
139. Т. К. Лавровская, А. А. Баландин, Г. М. Марукян, Р. Г. Сеймович, Л. В. Грызлова, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, № 11.
140. А. А. Баландин, Г. М. Марукян, Р. Г. Сеймович, Т. К. Лавровская, И. И. Левинский, ЖОХ, **30**, 321 (1960).
141. А. А. Баландин, А. Д. Петров, Г. М. Марукян, Е. А. Чернышев, И. И. Брусов, С. И. Садых-Заде, Р. Г. Сеймович, Н. Г. Толстикова, ЖОХ, **30**, 87 (1960).
142. Н. Д. Зелинский, И. Н. Тиц, М. В. Гавердовская, Бер., **59**, 2530 (1926).
143. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, ЖОХ, **7**, 328 (1937); Бер., **69**, 1862 (1936).
144. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер, ДАН, **1**, 343 (1936).
145. В. И. Каржев, М. Г. Северьянова, А. Н. Сиова, Химия тв. топл., **7**, 282, 559 (1936).
146. А. Ф. Платэ, Каталитическая ароматизация парафиновых у. в. Изд. АН СССР, М.—Л., 1948.
147. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, ЖОХ, **9**, 1431 (1939).
148. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Г. В. Лоза, Т. В. Базица, ДАН, **128**, 1188 (1959).
149. А. А. Баландин, С. Е. Раик, ДАН, **56**, 161 (1947).
150. G. H. Twigg, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., **A146**, 630 (1934).
151. А. А. Баландин, Я. Т. Эйдуз, ДАН, **49**, 680 (1945).
152. O. Veesk, A. E. Smith, A. Wheeler, Proc. Roy. Soc., **177A**, 62 (1940).
153. O. Veesk, Rev. Mod. Phys., **17**, 61 (1945).
154. Д. В. Соколовский, Пробл. хим. и катал., **10**, 178 (1960).
155. W. M. H. Sachter, G. Dorgelo, W. van der Knaap, J. chim. phys. biol., **51**, 491 (1954).
156. А. А. Баландин, Я. Т. Эйдуз, Усп. химии, **45**, 15 (1946).
157. J. Turkevich, R. K. Smith, J. Chem. Phys., **16**, 466 (1948).
158. E. F. G. Herington, Trans. Faraday Soc., **37**, 361 (1941).
159. А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, С. В. Чепиг, Г. С. Барышева, ДАН, **128**, 941 (1959).
160. А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, С. В. Чепиг, Г. С. Барышева, Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 392.
161. Н. А. Васюнина, А. А. Баландин, С. В. Чепиг, Г. С. Барышева, Там же, **1960**, 1312.
162. Н. А. Васюнина, А. А. Баландин, С. В. Чепиг, Г. С. Барышева, Там же, **1960**, 1522.
163. Н. А. Васюнина, А. А. Баландин, С. В. Чепиг, Г. С. Барышева, Авт. свид. 132632 (1960).
164. С. В. Чепиг, А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, А. П. Сергеев, Хим. наука и пром., **2**, 416 (1957).
165. J. T. Clark, Ind. Eng. Chem., **50**, 1125 (1958).
166. Н. А. Васюнина, А. А. Баландин, В. И. Каржев, Б. Я. Рабинович, С. В. Чепиг, Е. С. Григорян, Р. А. Слуцкий, Хим. пром. **1962**, № 2, 6.
167. Г. Гилман, Г. Кои, Сб.: Катализ. Труды I Междун. конгресса, ИЛ, М., 1960, стр. 825; G. Gilman, G. Cohn, Adv. in Catal., **9**, 733 (1957).
168. F. C. Whitmore, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3274 (1932).
169. М. Б. Турова-Поляк, А. А. Баландин, М. С. Меркурова, М. В. Гусева, ЖПХ, **7**, 1454 (1934).
170. А. А. Баландин, М. Б. Турова-Поляк, Г. И. Леви, Л. А. Хейфец, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1499.
171. Р. Хенсфорд, Сб.: Катализ. Катализаторы органических реакций, ИЛ, М., 1955, стр. 27.
172. К. В. Топчиева, К. Юн-пин, ДАН, **101**, 305 (1955).
173. М. Б. Нейман, Б. А. Кузнецов, Ю. М. Шаловалов, ДАН, **92**, 611 (1953).
174. А. Х. Борк, А. А. Толстомятова, ЖФХ, **126**, 254 (1938).
175. К. В. Топчиева, К. Юн-пин, И. В. Смирнова, В сб.: Пов. хим. соедин. и их роль в явл. адс., Изд. МГУ, 1957, стр. 311.

176. П. Сабатье, Катал. в орг. хим., ЛГХТИ, 1932.
177. M. E. Winfield, в кн. P. H. Emmett, Catalysis, N. Y. Reinhold, 7, 1960, стр. 93.
178. А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц, Е. И. Попов, Ю. И. Дербенцев, С. Л. Виноградов, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 233.
179. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, В. Стшижевский, ДАН, 134, 625 (1960).
180. И. Е. Ададуров, П. Я. Крайний, ЖФХ, 5, 1125 (1934).
181. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин, ЖФХ, 32, 1831 (1958).
182. А. А. Баландин, А. А. Толстопятова, З. Дудзик, Кин. и катал., 2, 273 (1961).
183. А. А. Баландин, М. Б. Турова-Поляк, А. Е. Агрономов, И. М. Хорлина, Л. С. Конькова, ДАН, 114, 773 (1957).
184. А. А. Баландин, В. И. Спицын, Н. П. Добросельская, И. Е. Михайленко, ДАН, 121, 495 (1958).
185. А. А. Баландин, В. И. Спицын, Н. П. Добросельская, И. В. Верешинский, П. Я. Глазунов, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 565.
186. А. А. Баландин, В. И. Спицын, Н. П. Добросельская, И. Е. Михайленко, ДАН, 137, 628 (1961).
187. А. А. Баландин, В. И. Спицын, Н. П. Добросельская, И. Е. Михайленко, И. В. Верешинский, И. Глазунов, Actes du II Congr. Intern. de Catal. P., Ed. Technip, 1961, II, стр. 1415.
188. H. A. Smith, Там же, II, стр. 1427.
189. А. А. Баландин, Там же, II, стр. 1425.
190. А. М. Рубинштейн, Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 509.
191. А. А. Баландин, Н. П. Егорова (Соколова), ДАН, 56, 255 (1947).
192. А. М. Рубинштейн, М. В. Акимов, А. А. Слинкин, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 229.
193. D. A. Dowden, N. Mackenzie, B. M. W. Trapnell, Proc. Roy. Soc., A237, 245 (1956).
194. А. А. Баландин, Н. П. Соколова, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 211.
195. Д. Натта, Усп. химии, 30, 292 (1961).
196. А. А. Баландин, Пробл. кинет. и катал., 10, 314 (1960).
197. D. A. Dowden, D. Wells, Actes du II Congr. Intern. de Catal. P., Ed. Technip, 1961, II, 1499.
198. Н. Д. Зелинский, Собр. трудов, т. 3, Изд. АН СССР, М., 1953.
199. А. А. Баландин, ДАН, 133, 1073 (1960).
200. L. E. Sutton, Tables of Interatom. Dist. Chem. Soc., London, 1958.
201. А. А. Баландин, Е. И. Карпейская, А. А. Толстопятова, ДАН, 122, 227 (1958).
202. А. А. Баландин, Е. И. Карпейская, А. А. Толстопятова, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1529.
203. А. А. Толстопятова, Е. И. Карпейская, А. А. Толстопятова, ЖФХ, 33, 2471 (1959).
204. R. N. Pease, R. B. Purdum, J. Am. Chem. Soc., 47, 1435 (1925).
205. B. V. Corson, V. N. Ipatieff, J. Phys. Chem., 45, 431 (1941).
206. Б. В. Ерофеев, Н. В. Никифорова, Actes du II Congr. Intern. Catalys. P. Ed. Technip, 1961, II, стр. 1573.
207. А. Е. Агрономов, В. Н. Лузиков, ДАН, 132, 1315 (1960).
208. G. H. Long, J. C. W. Frazer, F. Oott, J. Am. Chem. Soc., 56, 1101 (1934).
209. P. H. Emmett, N. Skau, J. Am. Chem. Soc., 65, 1059 (1943).
210. G. Rienäcker, S. Unger, Ztschr. anorg. Chem., 274, 47 (1953).
211. G. Rienäcker, Katalyse. Chem. Ges. DDR, B., 1959, стр. 249.
212. А. М. Рубинштейн, Н. И. Шуйкин, Х. М. Миничев, ДАН, 67, 287 (1948).
213. Д. Андерсон, Ч. Кембол, В кн.: Катализ. Труды I Междунар. конгресса, ИЛ, М., 1960, стр. 63.
214. М. А. Авдеенко, Г. К. Боресков, К. И. Жаворонков, ДАН, 133, 1354 (1960).
215. А. А. Введенский, Г. С. Винникова, ЖОХ, 4, 120 (1934).
216. А. А. Баландин, Усп. химии, 10, 262 (1941).
217. А. А. Баландин, Chemie, Praha, 5, 673 (1957).
218. М. Я. Каган, Н. А. Щеглова, ЖФХ, 23, 1203 (1949).
219. B. Pullman, A. Pullman, Les théories électroniques de la chimie organique, Paris, 1952.
220. А. А. Введенский, Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. ГТопТИ, Л., 1960.
221. H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc., 60, 627 (1938).
222. H. S. Taylor, в кн. Chem. Architecture, N. Y. Inters. 1948, стр. 8.
223. Б. М. Трепнел, В кн.: Катализ. Вopr. теор. и мет. иссл. ИЛ, М., 1955, стр. 46.
224. А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц, ДАН, 64, 207 (1949).
225. N. I. Leonard, L. A. Miller, J. W. Berry, J. Am. Chem. Soc., 79, 1482 (1952).

226. E. Kováts, P. A. Plattner, H. N. Günthard, *Helv. chim. acta*, **37**, 983 (1954).
227. Н. Д. Зелинский, Ю. К. Юрьев, *ЖОХ*, **1**, 1 (1931).
228. А. А. Баландин, И. Д. Рождественская, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 1955.
229. Н. Д. Зелинский, Н. И. Шуйкин, *ДАН*, **3**, 255 (1934).
230. Я. Т. Эйдуc, Н. Д. Зелинский, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1940**, 289.
231. Е. В. Раковский, О. А. Буринова, М. Е. Раковский, *Хим. тв. топл.* **7**, 347 (1937).
232. Г. А. Словохотова, Кандидатская диссертация, МГУ, 1948.
233. K. Morikawa, W. S. Benedict, H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1795 (1936).
234. C. Kemball, H. S. Taylor, Там же, **70**, 348 (1948).
235. V. Haensel, V. I. Ipatieff, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 853 (1947).
236. Т. А. Словохотова, *Вестн. МГУ*, **1949**, № 8, 67.
237. Т. А. Словохотова, А. П. Иванов, Там же, **1951**, № 2, 125.
238. Т. А. Словохотова, Л. И. Совалова, Б. А. Казанский, А. А. Баландин, Там же, **1954**, № 10, 65.
239. А. А. Баландин, Л. И. Совалова, Т. А. Словохотова, *ДАН*, **110**, 79 (1956).
240. А. А. Баландин, Т. А. Словохотова, И. А. Страшнова, *Вестн. МГУ*, **1957**, № 1, 101.
241. Т. А. Словохотова, А. А. Баландин, В. Д. Назарова, Там же, **1957**, № 5, 193.
242. А. А. Баландин, Л. И. Совалова, Т. А. Словохотова, *ДАН*, **120**, 77 (1958).
243. Т. А. Словохотова, А. А. Баландин, Д. В. Назарова, *Вестн. МГУ*, **1958**, № 1, 193.
244. А. А. Баландин, Л. И. Совалова, Т. А. Словохотова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1959**, 1795.
245. А. А. Баландин, М. Н. Марушкин, М. М. Афанасьев, Там же, **1941**, 79.
246. В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, И. Р. Давыдова, *ДАН*, **136**, 377 (1961).
247. G. M. Schwab, E. Agallidis, *Ztschr. phys. Chem.*, **B41**, 59 (1938).
248. L. G. Harrison, C. A. Dowell, *Proc. Roy. Soc., (L)*, **A220**, 77 (1953).
249. В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, Г. И. Леви, *Кин. и кат.*, **2**, 61 (1961).
250. В. Э. Вассерберг, Г. И. Леви, А. А. Баландин, *Авт. свид.* 144848 от 13.1—1961.
251. В. А. Пономаренко, Г. В. Одабашян, А. Д. Петров, *ДАН*, **131**, 321 (1960).
252. В. А. Пономаренко, В. Г. Черкасов, Н. А. Задорожный, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1960**, 1610.
253. Л. Х. Фрейдлин, Н. М. Назарова, А. И. Палий, Там же, **1961**, 714.
254. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Н. М. Назарова, *ДАН*, **96**, 1011 (1954).
255. В. А. Пономаренко, В. Г. Черкасов, Н. А. Задорожный, *Изв. АН* (1956).
256. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Н. М. Назарова, Ю. П. Егоров, *ДАН*, **105**, 1270 (1955).
257. Н. М. Назарова, А. А. Баландин, Л. Х. Фрейдлин, *ДАН*, **121**, 865 (1958).
258. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Н. М. Назарова, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1960**, 409.
259. J. T. Kuttner, P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5177 (1953).
260. Я. Т. Эйдуc, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 1336.
261. Я. Т. Эйдуc, Н. И. Ершов, *Проб. кин. и кат.*, **10**, 404 (1960).
262. В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, Там же, **10**, 356 (1960).
263. В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, Т. В. Георгиевская, *ДАН*, **134**, 371 (1960).
264. В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, Т. В. Георгиевская, *ДАН*, **140**, 859 (1961).
265. В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, Т. В. Георгиевская, *ДАН*, **140**, 1110 (1961).
266. В. В. Воеводский, Ф. Ф. Волькенштейн, Н. Н. Семенов, В сб.: *Вопр. кин., катал. и реакц. спос.*, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 423.
267. R. P. Lindstead, W. E. Doering, S. B. Davis, P. Levine, R. R. Whetstone, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1985 (1942).
268. S. B. Davis, W. E. Doering, P. Levine, R. P. Lindstead, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 1423.
269. С. Зигель, М. Дункель, В сб.: *Катализ. Труды I Междунар. конгресса, ИЛ*, М., 1960, стр. 25.
270. M. Ehrenstein, W. Bunge, *Ber.*, **67**, 1715 (1934).

271. Н. К. Адам, Физико-химия поверхн., ИТТЛ, М., 1947.
272. Д. Дэвис, Сб. Катализ, Иссл. гетерог. проц., ИЛ, М., 1956, стр. 274.
273. В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, М. П. Максимова, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 369.
274. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Там же, 1959, 786.
275. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, ДАН, 3, 168 (1934).
276. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, см.¹⁹⁸, стр. 309.
277. Б. А. Казанский, Усп. химии, 17, 641 (1948).
278. R. C. Pitkethly, H. Steiner, Trans. Faraday Soc., 35, 979 (1939).
279. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, М. И. Батуев, ДАН, 61, 67 (1948).
280. I. R. Anderson, C. Kemball, Proc. Roy. Soc., A226, 472 (1954).
281. Е. И. Клабуновский, Асимметрический синтез, ГНТИ ХЛ, М., 1960.
282. А. А. Пономарев, В. В. Зеленкова, ЖОХ, 23, 1543 (1953).
283. Е. И. Клабуновский, В. В. Патрикеев, ДАН, 78, 425 (1951).
284. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, Ю. И. Петров, ДАН, 127, 557 (1959).
285. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, Ю. И. Петров, ДАН, 139, 377 (1961).
286. А. А. Баландин, В. И. Спицын, Л. И. Барсова, В. И. Дуженков, ЖФХ, 33, 736 (1959).
287. E. Cox, K. R. Lawless, A. T. Gwathmey, Actes du II Congr. Intern. de Catal., Ed. Technip, 1961, I, стр. 1605.
288. R. Y. Meelheim, R. E. Cunningham, K. R. Lawless, S. Azim, R. H. Kean, A. T. Gwathmey, Там же, II, стр. 2005.
289. И. И. Третьяков, Кандидатская диссертация, ИФХ, М., 1954.
290. Р. Гомер, Сб.: Катализ. Электронн. явл., ИЛ, М., 1958, стр. 104.
291. E. Ferroni, M. Cocchi, G. Guarini, Actes du II Congr. Intern. de Catal., Ed. Technip, II, стр. 1913.
292. М. В. Поляков, З. З. Высоцкий, ЖФХ, 2, 799 (1931).
293. L. Pauling, Chem. and Eng. News, 27, 913 (1949).
294. З. З. Высоцкий, М. В. Поляков, М. Т. Ивнич, ДАН, 139, 1400 (1961).
295. В. В. Патрикеев, Т. Д. Козаренко, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 120.
296. В. В. Патрикеев, А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, Ю. С. Мардашов, Г. И. Максимова, ДАН, 132, 850 (1960).
297. Е. И. Клабуновский, В. В. Патрикеев, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 559.
298. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, ДАН, 110, 571 (1956).
299. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, ДАН, 113, 585 (1957).
300. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, ЖФХ, 33, 2480 (1959).
301. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, ДАН, 129, 102 (1959).
302. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, Л. В. Антик, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 2189.
303. W. Theilacker, U. Berger-Broese, K. H. Berger, Ber., 93, 1658 (1960).
304. Н. Д. Зелинский, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОФМН, 1929, 29; Ztschr phys. Chem., 126, 267 (1927).
305. А. А. Баландин, ДАН, 93, 475 (1953).
306. А. А. Баландин, А. М. Рубинштейн, ЖФХ, 6, 576 (1935).
307. А. А. Баландин, А. М. Рубинштейн, J. Am. Chem. Soc., 57, 1143 (1935).
308. А. А. Баландин, В. Э. Вассерберг, Изв. АН СССР, ОХН, 1945, 456.
309. А. А. Баландин, Н. З. Котелков, ЖПХ, 5, 139 (1942).
310. А. А. Баландин, В. Н. Патрикеев, ДАН, 40, 171 (1943).
311. А. А. Баландин, А. П. Руденко, Г. Стегнер, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 762.
312. Г. Стегнер, А. А. Баландин, А. П. Руденко, Там же, 1959, 1898.
313. А. А. Баландин, А. П. Руденко, Г. Стегнер, ДАН, 129, 565 (1959).
314. Г. Стегнер, А. А. Баландин, А. П. Руденко, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 24.
315. А. П. Руденко, А. А. Баландин, И. И. Гращенко, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 605.
316. А. П. Руденко, А. А. Баландин, С. Я. Качан, Там же, 1960, 981.
317. А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц, А. П. Руденко, Г. Стегнер, ДАН, 131, 861 (1960).
318. Т. В. Роде, А. А. Баландин, ЖОХ, 28, 2909 (1958).
319. А. А. Баландин, В. В. Патрикеев, ЖОХ, 14, 57 (1944).
320. В. В. Патрикеев, Пробл. кин. и кат., 5, 198 (1948).
321. А. А. Толстомятова, А. А. Баландин, И. Р. Коненко, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 130, 133.
322. А. А. Баландин, А. А. Толстомятова, И. Р. Коненко, Там же, 1960, 2096.
323. А. А. Толстомятова, И. Р. Коненко, А. А. Баландин, Там же, 1961, 38.

324. А. А. Баландин, И. Р. Коненко, А. А. Толстопятова, Там же, 1961, 45.
325. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин, И. Р. Коненко, Там же, 1961, 214.
326. А. А. Толстопятова, И. Р. Коненко, А. А. Баландин, Кин. и катал., 2, 135 (1961).
327. А. А. Баландин, ЖФХ, 5, 679 (1934).
328. А. А. Баландин, ЖФХ, 6, 1145 (1935).
329. Б. Н. Долгов, Катализ в орг. химии, ГНТИХЛ, Л., 1959.
330. А. Е. Фаворский, Труды сессии АН по орг. химии, Изд. АН СССР, М.—Л., 1939, стр. 25.
331. F. Adikes, H. M. du Mont, В кн. G. M. Schwab, Hdb. d. Katalyse, Wien. Springer, т. 7, ч. II, 1943, стр. 344.
332. А. А. Баландин, ЖОХ, 10, 1399 (1940).
333. J. Roberts, H. C. Urey, J. Am. Chem. Soc., 61, 2584 (1939).
334. Г. В. Бокий, Кристаллохимия, МГУ, М., 1960, стр. 78.
335. J. A. Nieuwland, W. S. Calcott, F. B. Downing, A. C. Carter, J. Am. Chem. Soc., 53, 419 (1931).
336. Ю. К. Юрьев, Уч. зап. МГУ, 79, 1—180 (1945).
337. А. А. Баландин, Н. И. Шуйкин, М. П. Несвижский, Т. К. Козминская, ЖОХ, 2, 601 (1932).
338. Н. И. Шуйкин, А. А. Баландин, З. И. Плоткин, ЖОХ, 4, 1444 (1934).
339. Н. И. Шуйкин, А. А. Баландин, Ф. Т. Дымов, ЖОХ, 4, 1451 (1934).
340. А. А. Баландин, Н. П. Соколова, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1543.
341. А. А. Баландин, Н. П. Соколова, Там же, 1959, 949.
342. Я. К. Сыркин, Там же, 1959, 600.
343. А. А. Баландин, ДАН, 114, 1008 (1957).
344. А. А. Баландин, Биохимия, 23, 475 (1958).
345. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, ЖФХ, 33, 2492 (1959).
346. L. Pauling, Chem. Eng. News, 24, 1375 (1946).
347. A. S. Dreiding, Chimia, 11, 152 (1957).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР,
МГУ им. М. В. Ломоносова