

УДК 541.128:541.54

КАТАЛИЗ И КООРДИНАЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

М. И. Силинг и А. И. Гельбштейн

Статья посвящена рассмотрению: активности катализатора и его способности к координации реагентов; влияния координации на реакционную способность лигандов; влияния лигандов на каталитическую активность ионов металла; координационного взаимодействия и характеристики переходного состояния каталитической реакции. Широкая распространенность в катализе взаимодействия координационного типа обуславливает возможность плодотворного применения экспериментального материала и теоретических представлений химии комплексных соединений к проблемам катализа; рассмотрены возможные пути реализации такого подхода. Подчеркнута важная роль смешанных комплексов и дативного взаимодействия в механизме многих каталитических реакций. Библиография — 210 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	479
II. Каталитическая активность вещества и его комплексообразующая функция	480
1. Активность катализатора и его способность к координации реагентов	481
2. Влияние координации на реакционную способность лигандов	485
III. Влияние лигандов на каталитическую активность иона металла	492
IV. Координационное взаимодействие и характеристика переходного состояния каталитической реакции	494

I. ВВЕДЕНИЕ

Механизм катализа определяется прежде всего природой промежуточного химического взаимодействия реагента (Р) с катализатором (К). Вероятно, наиболее часто реализуются следующие два случая: взаимодействие Р — К носит ковалентный характер, т. е. в нем непосредственно участвуют σ -электроны; взаимодействие Р — К проходит по координационному типу, т. е. с непосредственным участием неподеленных пар электронов (n -электронов) или π -электронов и вакантных орбит. Такое подразделение близко к предложенной Рогинским¹ классификации, по которой каталитические процессы делятся на два больших класса: окислительно-восстановительные и кислотно-основные, т. е. на процессы, протекающие с разрывом электронных пар (гомолитические), и не сопровождающиеся разрывом пар электронов (гетеролитические).

Отнесение взаимодействия Р — К к одному из двух типов — ковалентному или координационному — довольно условно. Нередко, особенно в сложных реакциях, одновременно реализуются взаимодействия обоих типов. В то же время каждый из указанных типов взаимодействия характеризуется некоторыми специфическими чертами, что делает целесообразным их раздельное рассмотрение.

Особенности, присущие взаимодействию координационного типа (ВКТ), благоприятны для осуществления катализа. Действительно, эффективный катализатор должен, видимо, обладать способностью быстро

взаимодействовать с реагентами, существенно влиять при этом на их реакционную способность и, наконец, легко регенерироваться. В ВКТ участвуют наименее фиксированные в молекуле n - или π -электроны. Соответствующий им энергетический уровень расположен выше уровня связующих σ -электронов. Поэтому энергия активации реакций комплексообразования обычно невелика, что способствует их быстрому протеканию. В то же время координация может существенно влиять на реакционную способность лиганда. Таким образом, ВКТ катализатор — реагент отвечает указанным общим условиям осуществления эффективного катализа. Так, например, было показано², что молекулы, связанные с поверхностью катализатора водородной связью или прочной ковалентной связью, не участвуют в реакциях дегидратации спиртов и полимеризации окиси этилена. Оптимальную энергию связи в этом случае имеют молекулы, связанные координационно с поверхностным атомом металла.

Из вышесказанного, разумеется, не следует, что во всех случаях катализа взаимодействие $P-K$ имеет координационный характер. Прежде всего, не всегда молекулы участников реакции имеют n - или π -электроны, а катализаторы (например, металлы) часто не обладают достаточной электроноакцепторной способностью. Кроме того, ВКТ не всегда эффективно ослабляет «нужные» (т. е. подлежащие разрыву в ходе реакции) связи в молекулах реагентов. Хотя, например, молекулы спиртов и аминов способны к ВКТ, последнее, по-видимому, мало влияет на прочность связи $C-N$. Дегидрирование этих соединений обычно проводят на металлических катализаторах. В этом случае взаимодействие $P-K$, ответственное за катализ, вероятно, имеет ковалентный, а не координационный характер. Таким образом, ВКТ может быть основным в тех случаях катализа, когда электронная структура молекул реагентов и катализатора такова, что имеется возможность ВКТ, причем оно существенно ослабляет разрывающиеся в ходе реакции связи или облегчает образование новых связей. К такому типу химических превращений относятся многие гетеролитические реакции.

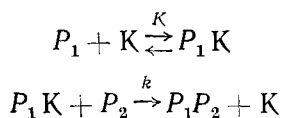
В случае гомолитических реакций ВКТ также нередко входит существенным элементом в механизм катализа, в особенности тогда, когда в качестве активного центра катализатора выступает отдельный атом или ион. В то же время очевидно, что важное для многих случаев гетерогенного катализа специфическое действие поверхности, связанное с наличием свободных электронов в твердом катализаторе, не укладывается в рамки ВКТ.

Широкое распространение в каталитических процессах ВКТ (см. ³⁻¹²) обуславливает целесообразность применения экспериментального материала и теоретических представлений химии комплексных соединений к вопросам катализа. Бурное развитие координационной химии в два последние десятилетия благоприятствует более глубокому проникновению в науку о катализе теорий и представлений, относящихся к комплексам. В настоящей статье рассмотрены некоторые возможные пути реализации такого подхода.

II. КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ВЕЩЕСТВА И ЕГО КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ ФУНКЦИЯ

Связь между комплексообразующими и каталитическими свойствами вещества определяется двумя основными факторами — способностью вещества к ВКТ с реагентами и влиянием такого взаимодействия на реакционную способность участников каталитического процесса. Это положение

ние можно проиллюстрировать на примере каталитической реакции, протекающей по простой схеме:



где K — константа равновесия первой стадии, а k — константа скорости второй лимитирующей стадии. Если $K \ll 1$, то наблюдаемая константа скорости:

$$k_{\text{набл}} = Kk$$

В этом уравнении K характеризует сродство катализатора к P_1 , а k зависит от реакционной способности этого реагента в промежуточном комплексе. В общем случае:

$$k_{\text{набл}} = f(K_1, \dots, K_n, k)$$

где K_1, \dots, K_n — константы, характеризующие равновесия, предшествующие лимитирующей стадии. Выражения для $k_{\text{набл}}$ иллюстрируют известное положение, согласно которому каталитическая активность вещества в общем случае не может определяться только термодинамическими характеристиками. Необходимо учитывать также свойства реагентов в промежуточных комплексах. Рассмотрим в отдельности каждый из этих факторов.

1. Активность катализатора и его способность к координации реагентов

Каталитические процессы, состоящие из одной элементарной стадии, представляются маловероятными. Многостадийность процесса предполагает наличие некоторого сродства катализатора по крайней мере к одному из реагентов. Отсюда, учитывая широкое распространение ВКТ в катализе, можно заключить, что часто должна обнаруживаться определенная связь между каталитической активностью вещества и его способностью к координации реагентов. Корреляции такого рода неоднократно отмечались в литературе; один из примеров представлен на рис. 1.

Очевидно, что сведения о способности реагентов образовывать комплексы с теми или иными веществами должны быть полезны при подборе катализаторов. Для получения этих данных можно использовать прежде всего обширный экспериментальный материал химии комплексных соединений¹³⁻¹⁹. Такой подход к проблеме подбора катализаторов ограничивается следующими обстоятельствами: 1) современная координационная химия не располагает данными о комплексообразовании реагентов со всеми потенциально возможными катализаторами, 2) сродство катализатора к реагенту может быть настолько мало, что экспериментальное изучение такой системы оказывается очень сложным, 3) сродство может проявляться лишь в условиях, в которых изучение комплексообразования затруднено.

Первое ограничение можно в какой-то мере обойти, используя литературные данные о комплексообразовании потенциального катализатора не с реагентом, а с веществом, подобным ему по химической структуре. Точнее говоря, молекулы реагента и подобного вещества должны координироваться за счет одинаковой функциональной группы. Значение второго и третьего ограничений должно уменьшаться по мере совершенство-

вания экспериментальной техники. Наконец, все указанные ограничения можно в принципе обойти, привлекая для оценки способности вещества к координации теоретические представления. Современные теории химической связи в комплексах — теории валентных связей, кристаллического поля и поля лигандов — позволяют сделать полезные предсказания, в основном качественного характера, относительно возможности координации и прочности координационной связи. Этот вопрос рассмотрен в ряде

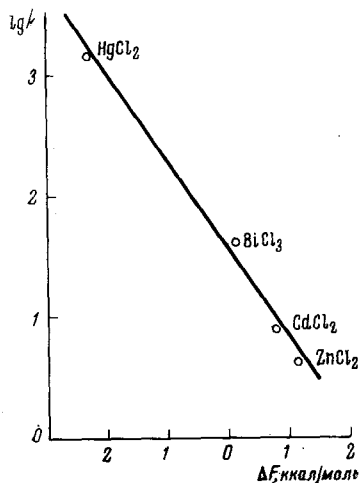


Рис. 1. Зависимость каталитической активности солей при гидрохлорировании ацетилена от устойчивости комплексов катализатор — ацетилен^{46, 47, 167}, k — константа скорости реакции, ΔF — изменение свободной энергии при образовании комплекса $\text{MnCl}_n \cdot \text{C}_2\text{H}_2$

монографий и обзоров^{18–26, 205}. Можно использовать также некоторые полуэмпирические зависимости, связывающие устойчивость комплекса с такими характеристиками центрального иона и лигандов, как величина заряда, потенциалы ионизации, электроотрицательность, сродство к электрону, поляризуемость и т. п.^{16, 18, 27–31}.

Естественно, что эффективному катализу полимолекулярных реакций благоприятствует непосредственное взаимодействие катализатора с каждым из реагентов. В таком случае могут быть ослаблены соответствующие связи во всех реагирующих молекулах. Следует также учесть, что фиксация у одного атома (иона) катализатора молекул двух или более реагентов может создать более выгодные стерические условия для их взаимодействия. Рассматривая механизм действия ферментов, Браунштейн, Карпейский и Хомутов³² указывают, что образование промежуточного комплекса, в котором осуществляется ориентированный контакт субстратов, резко повышает скорость процесса за счет замены маловероятных реакций высшего порядка реакциями первого порядка. По мнению Бендера³³, образование комплекса катализатора с обоими субстратами может способствовать протеканию

бимолекулярной реакции за счет увеличения энтропии активации. Бендер³³ и Эйхорн³⁴ указывают также, что в комплексе, образованном положительно заряженным катализатором с нуклеофильными реагентами, электростатическое отталкивание между ними должно уменьшаться.

Приведенные соображения дают основание предполагать, что механизм многих каталитических реакций включает в себя взаимодействие катализатора с каждым из реагентов. В случае ВКТ при этом могут образовываться смешанные комплексы. Рассмотрим некоторые данные, подтверждающие важную роль смешанных комплексов в катализе.

Если для многих случаев катализа бимолекулярных реакций существенной является способность катализатора к координации обоих реагентов, то наиболее широкий круг реакций должен ускоряться соединениями тех металлов, которые могут образовывать комплексы с разнообразными лигандами. Гринберг¹⁹ характеризовал способность элемента к комплексообразованию в зависимости от разнообразия типов лигандов, с которыми он образует комплексы. С этой точки зрения наибольшей способностью к комплексообразованию обладают элементы VIII группы, а также подгрупп Cu, Zn и Cr. Примечательно, что именно эти элементы и их соединения являются катализаторами различного типа реакций.

Имеются экспериментальные доказательства, что механизм многих ферментативных процессов включает образование смешанных комплексов фермента с двумя субстратами^{35, 36}.

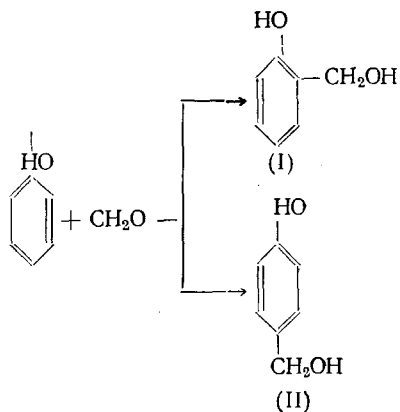
Флид с сотр.^{37-43, 53, 54} и Гельбштейн и сотр.^{12, 44-52} подробно изучили реакции присоединения к ацетилену молекул HX (где $\text{X}=\text{OH}$, Cl , CH_3COO). Катализаторами этих реакций служили соли металлов подгрупп Zn и Cu . Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что данные реакции протекают через стадию образования и превращения смешанного комплекса ($\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{катализатор} \cdot \text{HX}$). В пользу такого механизма говорит, в частности, экспериментально установленный факт образования катализатором в условиях реакции комплексов как с C_2H_2 , так и с HX ^{12, 43, 45, 46, 51-54}.

В свете представлений о важной роли смешанных комплексов в механизме катализа находит объяснение явление торможения некоторых реакций одним из реагентов, а также влияние координационного числа атома или иона металла на его активность. Слишком большая склонность катализатора к координации одного из реагентов затрудняет образование смешанного комплекса, так как все свободные места в координационной сфере занимает лишь один из участников реакции. В таком случае скорость процесса может уменьшаться с ростом концентрации этого реагента. (Подобное явление, называемое субстратным торможением, характерно для многих ферментативных реакций³⁶). Изучение кинетики парофазного синтеза винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты^{48, 51, 55} показало, что при катализе ацетатом ртути реакция тормозится избытком ацетилена, и при использовании в качестве катализаторов ацетатов кадмия или цинка — уксусной кислотой. Было высказано предположение, что причиной торможения является образование комплексов каталитической соли с двумя молекулами одного реагента, после чего образование смешанного комплекса становится невозможным. Эта гипотеза была подтверждена адсорбционными измерениями^{12, 50}, показавшими, что уксуснокислая ртуть способна в условиях реакции образовывать комплекс с двумя молекулами C_2H_2 , а ацетаты цинка и кадмия — с двумя молекулами CH_3COOH . Константы комплексообразования каталитических солей с уксусной кислотой, рассчитанные с учетом данного механизма реакции по кинетическим данным^{48, 55} и определенные с помощью измерений адсорбции^{12, 50}, оказались величинами одного порядка.

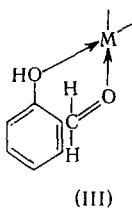
Чем меньше свободных мест в координационной сфере металлического иона, являющегося активным центром катализатора, тем меньше его способность к координации реагентов, в особенности к образованию смешанных комплексов. Этим можно объяснить тот известный факт, что активность иона, как правило, уменьшается с увеличением его координационного числа. Такой эффект наблюдается в разнообразных каталитических реакциях, например, при разложении перекиси водорода, ускоряемом различными моделями каталазы⁵⁶, в реакциях крекинга и дегидратации изопропилового спирта на природных алюмосиликатах⁵⁷, при сольволизе фторфосфатов, катализируемом хелатами некоторых металлов⁵⁸.

В смешанном комплексе молекулы реагентов располагаются относительно друг друга определенным образом. В ряде случаев этот эффект может обуславливать высокую специфичность каталитической реакции. По мнению Томпсона и Баша⁵⁹, координационная сфера иона металла может служить в ходе реакции своеобразной матрицей, удерживая реакционные группы в строго определенном положении и направляя таким образом высокоселективные многоступенчатые реакции. Важность матричной функции катализатора подчеркивалась Рогинским⁶⁰.

В качестве примера, иллюстрирующего влияние образования смешанного комплекса на избирательность процесса, можно привести реакцию фенола с формальдегидом, первичными продуктами которой являются салигенин (I) и *p*-оксибензиловый спирт (II):



Если реакция ускоряется протонной кислотой (рН 1—2), то образуются оба фенолоспирта, примерно в равных количествах^{67, 62}. В то же время при катализе солями некоторых металлов, например ацетатом цинка, образуется почти исключительно салигенин^{63, 64}. Такой эффект легко объяснить, полагая, что процесс протекает через смешанный комплекс (III), пространственная конфигурация которого благоприятствует реакции по орто-положению:



Синтез фенолоспиртов относится к многочисленной группе гетероли- тических реакций, которые ускоряются как протонными, так и апротон- ными (льюисовскими) кислотами. Наблюдаемые различия в катали- тическом действии протонных и апротонных кислот можно объяснить рядом причин, тесно связанных со способностью катализаторов к комплексооб- разованию. Каталитическая активность протона в некоторых реакциях превосходит активность апротонной кислоты^{9, 58}, возможно, однако, и обратное соотношение. Так, сложные эфиры и амиды α -аминокислот гид- ролизуются в присутствии ионов Cu^{2+} намного быстрее, чем при катализе ионами водорода⁶⁵. Каталитическая активность хлоридов Hg^{2+} , Cd , Zn и Bi , нанесенных на активный уголь, в парофазном гидрохлорировании ацетилена существенно больше активности HCl , адсорбированного на поверхности угля⁴⁷. Гидратация ацетилена в жидкой фазе эффективно ускоряется сулемой, но практически не катализируется протонными кис- лотами^{37–40}. Число таких примеров легко увеличить.

Большую активность протонных кислот в некоторых реакциях есте- ственно отнести за счет исключительно малого размера протона, радиус которого (10^{-13} см) на 5 порядков меньше радиусов ионов металлов. Вследствие этого для протона характерно высокое поляризующее дей- ствие в сочетании с очень малыми стерическими ограничениями.

Более сложным представляется вопрос, почему в ряде случаев активнее оказывается апротонный катализатор? Нередко при обсуждении этого вопроса на первый план выдвигается роль большего положительного заряда металлического иона^{34, 66}. На наш взгляд, этот фактор не является основным. Электроноакцепторная и поляризирующая способность катиона определяться параметрами z/r или z/r^2 , учитывающими не только заряд, но и радиус иона. Понятно, что даже в случае многозарядных ионов величина таких параметров будет больше у протона, чем у иона металла. Кроме того, по современным представлениям⁶⁷ наличие высокого положительного заряда на атоме металла, входящем в состав катализатора, является маловероятным.

Ряд авторов^{7, 33, 68, 69} считает, что большая активность льюисовской кислоты по сравнению с протоном связана со способностью металлического иона к одновременной координации нескольких реагентов или двух групп в молекуле одного реагента. Такая точка зрения хорошо согласуется с представлением о важной роли смешанных комплексов в катализе.

Следует указать на еще одну возможную причину повышенной каталитической активности апротонных кислот в некоторых реакциях. Речь идет о том, что большая группа металлических ионов способна проявлять в ВКТ наряду с электроноакцепторной и электронодонорную функцию, абсолютно не свойственную протону. В тех случаях, когда дативное взаимодействие К—Р существенно активизирует реагент, можно ожидать, что катионы металлов, способные к взаимодействию такого рода, будут обладать значительно большей, чем протон, каталитической активностью. Примером могут служить упоминавшиеся выше реакции присоединения к ацетилену.

2. Влияние координации на реакционную способность лигандов*

Как влияет ВКТ катализатор — реагент на способность последнего к химическим превращениям? Данные о реакционной способности координированных лигандов должны быть полезны для ответа на этот вопрос, независимо от того, образуется ли в ходе каталитической реакции промежуточный комплекс, или ВКТ реализуется в переходном состоянии.

Координация приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле лиганда, изменению межатомных расстояний и валентных углов, вследствие чего меняются полярности и прочности связей. Естественно, что координация в общем случае не может не влиять на реакционную способность лиганда. Обычно, хотя и не всегда, в результате комплексообразования ослабляются связи, соседние с координационной. Координация за счет взаимодействия несвязанных электронов лиганда и свободных орбит атома металла смещает электронную плотность внутри молекулы лиганда по направлению к центральному атому комплекса. Вследствие этого координированная молекула становится более электрофильной по сравнению со свободным лигандом.

Картина усложняется, если в образование координационной связи вносит заметный вклад дативное взаимодействие, обуславливающее обратный перенос отрицательного заряда от центрального атома к лиганду. Однако не следует думать, что образование дативной π -связи приводит к уменьшению влияния координации на реакционную способность лиганда. При образовании двойной связи металл — лиганд возмущающее влияние координации распространяется на большее число электронов.

* Обзор старых работ, в основном до 1940 г., см.³.

При этом в связывание вовлекаются разрыхляющие орбиты лиганда, что может привести к существенному ослаблению определенных связей внутри координированной молекулы. Оргел²⁴ указывает, что «совместный эффект двух механизмов образования связи гораздо больше, чем сумма эффектов отдельных механизмов, взятых порознь, поскольку в каждом из них предполагается уничтожение неблагоприятного накопления заряда, создаваемого другим».

К наиболее важным источникам информации о реакционной способности лигандов в комплексах следует отнести следующие: 1) сведения о химических реакциях координированных молекул. К сожалению, к настоящему времени получено мало данных такого рода; 2) данные об ИК спектрах комплексов. Уменьшение величины силовой постоянной или понижение частоты валентных колебаний определенной связи в молекуле лиганда в результате координации можно приближенно принять в качестве сравнительной меры ослабления данной связи; 3) для оценки влияния координации на связь Э—Н (где Э=O, N, S, Cl и др.), можно использовать сравнительные данные о константах кислотной ионизации комплексов и свободных лигандов. Вопрос о кислотно-основных свойствах комплексных соединений подробно изучил Гринберг¹⁹; 4) о влиянии ВКТ на реакционную способность лигандов можно косвенно судить по каталитической активности различных веществ в реакциях с участием данных лигандов.

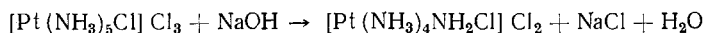
Мы будем рассматривать влияние координации на способность лиганда к химическим превращениям по группам однотипных лигандов. Такой подход представляется целесообразным с точки зрения применения излагаемых данных к проблемам катализа, в частности, к вопросам подбора катализаторов и механизма каталитического действия.

Амины

В аминах, координированных за счет свободной электронной пары азота, ослабляется связь N—H. Это проявляется в усилении кислотных свойств координированных аминов¹⁹. Например, константы ионизации комплексов с производными имидазола на 3—4 порядка выше, чем в случае свободных лигандов^{70–72}. В согласии с этими данными находится наблюдаемое в ИК спектре комплексов значительное понижение частоты валентного колебания N—H по сравнению с некоординированными аминами^{73–77}. Для комплексов различных металлов значение указанной частоты убывает с ростом устойчивости комплексов. Так, изучение ИК спектров комплексов аминокислот с некоторыми двухвалентными металлами⁷⁷ показало, что ν_{N-H} в комплексах закономерно смещается в сторону меньших частот по сравнению с натриевыми солями аминокислот. Этот сдвиг частоты авторы объяснили тем, что при образовании связи M—N азот становится более положительным, и силовая постоянная связи N—H падает, причем тем больше, чем сильнее связь M—N, т. е. чем стабильнее комплекс. По мнению Филимонова и Быстрова⁷⁶, на прочность связи N—H в координированном амине влияет не только понижение электронной плотности на атоме азота, но и происходящее в результате координации изменение гибридизации валентных орбит азота. Отмечалось^{74, 75}, что образование водородной связи между координированным амином и анионом, находящимся во внешней сфере комплекса, также ослабляет связь N—H и приводит к смещению соответствующей полосы в сторону более низких частот.

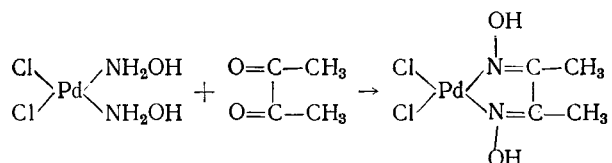
В нескольких работах изучались реакции координированных аминов. Чугаев⁷⁸ показал, что под действием щелочи происходит отщепление

HCl от хлораммиачного комплекса платины:



Гринберг и Гильденгершель ⁷⁹ нашли, что молекулы этиламина, находящиеся во внутренней сфере комплекса Pt^{4+} гидролизуются до этилового спирта и аммиака, причем последний остается координационно связанным с платиной. Известно, что для гидролиза свободных алифатических аминов требуются очень жесткие условия, следовательно, в данном случае координация ослабляет связи атома азота не только с водородом, но и с алкильным радикалом. Кукушкин ^{80–84} подробно изучил хлорирование аммиака, входящего в состав различных комплексов Pt^{4+} . Он нашел, что в зависимости от заряда комплексных ионов и природы лигандов константа скорости реакции координированного аммиака может быть больше или меньше, чем иона аммония.

Сообщалось ⁸⁵ о конденсации координированного гидроксиламина с α -дикетонами с образованием диоксимов:



Активация связи N—H за счет ВКТ должна, видимо, проявляться в катализе льюисовскими кислотами определенных реакций аминов. К реакциям такого рода можно отнести взаимодействие аминов с кетонами, ускоряемое солями Zn и Cd^{4+} , получение моно-, ди- и триметиламинов из аммиака и метанола над окисью алюминия, применяемый в производстве красителей синтез флавантрона конденсацией 2-аминоантрахинона в присутствии SbCl_5 и др.

Кислородсодержащие лиганды

Координация лигандов через атом кислорода приводит обычно к ослаблению связей, соседних с $\text{M}-\text{O}$. Увеличение кислотности гидроксилсодержащих молекул при комплексообразовании хорошо известно ^{19, 86–88}, например, константа кислотной ионизации аквоионов различных металлов на несколько порядков больше соответствующей величины для воды. В соответствии с этим известно, что при координации частота валентных колебаний воды значительно понижается ⁷⁴.

Много работ (см. ^{73–75}) посвящено изучению спектров комплексов лигандов, содержащих карбонильную группу, таких как кетоны, эфиры, салициловый альдегид, трополон и др. Как правило, координация приводит к понижению частоты валентного колебания $\text{C}=\text{O}$, что является, видимо, следствием уменьшения кратности этой связи в результате смещения участвующих в ней π -электронов к атому кислорода ⁷⁴. Неоднократно отмечалась симбатность указанного понижения частоты устойчивости комплекса.

Анализ ИК спектров ацетилацетонатов металлов, выполненный Накамото ⁷⁵, позволяет заключить, что координация ацетилацетона приводит к ослаблению не только $\text{C}-\text{O}$ - но и $\text{C}-\text{C}$ -связи. Указывалось ^{73–75}, что

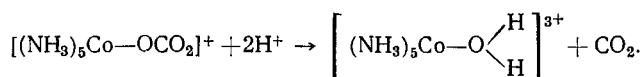
координация карбоксилатного аниона $\left(\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \right)^{-}$ ведет к понижению ча-

стоты валентного колебания для одной из связей С—О и повышению ее для другой. Таким образом, координированная карбоксильная группа приближается к состоянию $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{smallmatrix}$, характерному для сложных эфиров.

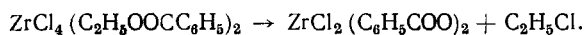
Ослабляющее действие комплексообразования на связи, соседние с координационной, находит свое отражение в реакциях кислородсодержащих лигандов. Мейервейн и Хинц⁸⁹ еще в 1930 г. нашли, что при пропуске диазометана в растворы некоторых солей (ZnCl_2 , FeCl_3 и др.) в бутиловом спирте образуется метилбутиловый эфир. В то же время свободный бутиловый спирт не способен к такой реакции. Мейервейн предположил, что растворение солей в спирте связано с образованием

комплексов типа $\begin{smallmatrix} \text{R} \\ \diagup \\ \text{O} \cdots \text{MX}_n \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$.

Хант, Рутенберг и Таубе⁹⁰, используя O^{18} , показали, что при кислотном гидролизе аммиаккарбонатных комплексов кобальта связь Co—O не нарушается и процесс идет по схеме:



Эфиры фенола в комплексе с AlBr_3 при нагревании в бензоле отщепляют алкилбромид, а затем под действием воды гидролизуются в фенол⁹¹. Комплексы эфиров бензойной кислоты с хлоридами Ni или Fe претерпевают термическое разложение с выделением алкилхлорида^{92, 93}. Например:



Можно привести немало примеров каталитических реакций, в механизме которых значительная роль отводится ВКТ между ионом металла катализатора и атомом кислорода реагента. Ослабляющее влияние такого взаимодействия на связи $\text{O}=\text{C}$, O—C , O—H , а также на связи, соседние с указанными, несомненно является одной из важных причин катализа многих реакций. Для примера назовем реакции декарбоксилирования кетокислот, ускоряемые ионами некоторых металлов^{94, 95}, дегидратации кислот и спиртов^{2, 96} над Al_2O_3 , алкилирование и ацилирование ароматических соединений по Фриделю—Крафту, реакции синтеза орто-новолачных фенолформальдегидных смол^{63, 64, 97}, гидрохлорирование метанола на хлоридах⁹⁸ (Cd , Zn и Bi) и другие.

Алкены и алкины

Координации олефинов и ацетиленов посвящено значительное число работ, опубликован ряд статей обзорного характера^{99–104}. Дьюар^{105, 106} высказал предположение о том, что координация непредельных соединений осуществляется за счет взаимодействия π -электронов лиганда и свободной орбиты металлического иона, а также за счет дативного взаимодействия с участием d -электронов металла и разрыхляющих π -орбит лиганда. В последние годы были получены экспериментальные данные (см. ¹⁰⁴), подтверждающие взгляды Дьюара, которые в настоящее время можно считать общепризнанными. Таким образом, при координации ненасыщенных лигандов в общем случае проявляются как акцепторные, так и донорные свойства иона металла. За счет акцепторного и донорного действия центрального иона комплекса электронная заселенность связы-

вающих π -орбит лиганда уменьшается, а разрыхляющих — возрастает. Ввиду этого координация непредельных соединений по кратной углерод-углеродной связи должна приводить к ослаблению данной связи. В согласии с этим в ряде работ указывается на существенное понижение частоты валентных колебаний кратной связи в результате комплексобразования. Такой вывод был сделан при изучении комплексов Ag^+ с алкенами и алкинами^{107, 108}, соединений типа соли Цейзе^{109–111}, ацетиленовых комплексов платины и меди^{112, 113} и других (см. 73–75).

В некоторых случаях координация существенно ослабляет также связи $=\text{C}-\text{H}$ и $\equiv\text{C}-\text{H}$. Кислые свойства ацетилена и винилацетилена возрастают при комплексобразовании с солями Cu^{I} ^{114, 115}. Темкин¹³, анализируя литературные данные по возбужденным состояниям ацетилена, пришел к выводу, что на ослаблении $\text{C}-\text{H}$, так же как и $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи, должно заметно сказываться дативное взаимодействие.

Активация олефинов в результате координации находит свое выражение в реакциях некоторых комплексов платины¹⁰³. Так, при действии брома на олефиновые комплексы образуются бромзамещенные олефины. Этиленовый комплекс быстро и количественно восстанавливается водородом при комнатной температуре с образованием этана. Соль Цейзе разлагается горячей водой по уравнению:



Подобная реакция протекает и с этиленовым комплексом палладия^{116, 129}.

ВКТ играет важную роль в механизме каталитических превращений алкенов и алкинов. Укажем лишь реакции полимеризации олефинов^{117–126}, окисление этилена в ацетальдегид^{127–134}, реакции присоединения к ацетилену^{37–55}. В ряде работ^{12, 40–43, 47–52, 135} отмечалась важная роль дативного взаимодействия в механизме катализа реакций ненасыщенных соединений.

Ароматические соединения

Координационное взаимодействие ароматических углеводородов с катионами металлов может быть осуществлено за счет системы π -электронов углеводорода. Возможная роль образующихся при этом π -комплексов в реакциях электрофильного замещения многократно обсуждалась в литературе (см., например, 136, 137). Много работ (см. 138, 139) посвящено изучению систем $\text{AgH}-\text{HG}-\text{MG}$, где G — галоид.

В работах последних лет^{140–144} было высказано предположение о том, что π -комплексы ароматических углеводородов с металлическими и окисными катализаторами могут играть роль промежуточных образований в каталитических реакциях. Так, Волтер¹⁴³ полагает, что механизм гидрирования алкилбензолов на $\text{Ni}-\text{MgO}$ катализаторе включает в себя образование π -комплексов углеводорода с катализатором, которые затем гидрируются адсорбированными атомами водорода.

Имеющиеся данные не дают возможности составить определенное суждение о влиянии ВКТ на реакционную способность ароматических углеводородов. Можно предположить, что это влияние должно проявляться в небольшом понижении их реакционной способности по отношению к электрофильным агентам. Не вносит ясности в этот вопрос привлечение данных о способности к химическим реакциям комплексов типа ферроцена и дибензолхрома, ввиду отсутствия общих закономерностей в поведении таких соединений^{145–147}. Так, ферроцен обладает большей, по сравнению с бензолом, склонностью к электрофильному замещению, рез-

ко отличаясь в этом отношении от дициклопентадиенильных комплексов других металлов.

Джонс и сотр.^{148–153} изучали влияние координации на реакционную способность ароматических лигандов, содержащих атомы азота или кислорода. Лишь в некоторых случаях было обнаружено значительное влияние комплексообразования на скорость реакций. Так, изучение скорости азосочетания 8-оксихинолин-5-сульфокислоты и ее комплекса с Zn^{2+} ¹⁵¹ показало, что свободный фенолят-ион реагирует в 10^4 раз быстрее, чем координированный у иона цинка, но последний значительно более реакционноспособен, чем недиссоциированный лиганд. Внутриккомплексные соединения 8-оксихинолина с Fe^{3+} , Cr^{3+} и Co^{3+} бромруются в 35 раз быстрее, чем свободный лиганд¹⁵³. С другой стороны, в работе¹⁴⁸ сделан вывод, что активность анилина и пиридина, координационно связанных с Cr^{3+} , по отношению к электрофильным реагентам такая же, как у свободных оснований. Общий вывод Джонса, видимо, сводится к тому, что координация простых ароматических лигандов оказывает сравнительно слабое влияние на их реакционную способность по отношению к электрофильным агентам. В согласии с этим находятся упоминаемые Джонсом результаты работ^{154, 155}. В первой из них было показано, что переход $\pi \rightarrow \pi^*$ в электронном спектре пиридина слабо зависит от координации. Во второй работе было вычислено, что π -электронная плотность на атомах порфинового кольца мало изменяется при образовании порфинового комплекса с Fe^{II} .

Другой вывод, сделанный Джонсом¹⁵², состоит в том, что координация, как правило, не влияет на направление реакций электрофильного замещения ароматических соединений. По нашему мнению, в реакциях, где катализатор способен к одновременному ВКТ с обоими участниками реакции, координация может влиять на изомерный состав продуктов электрофильного замещения. Примером может служить рассмотренная выше (стр. 484) реакция фенола с формальдегидом.

Галогеноводороды

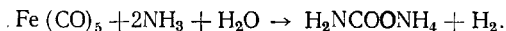
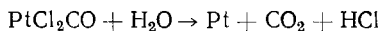
Координация увеличивает полярность связи в молекуле галогеноводорода (НГ). Катионы ряда металлов (в особенности элементов платиновой группы и подгрупп меди и цинка) способны к координации НГ с образованием ацидокомплексов $H_n[MG_m]$, в которых водород в виде протона оказывается во внешней сфере комплекса^{15–17, 19, 156, 157}. Комплексные соединения такого рода образуются не только в растворе, но и в расплаве солей^{158, 159}, а также, видимо, и на поверхности^{12, 46}.

Арланд¹⁶⁰ высказал предположение об образовании дативной π -связи $M-G$ за счет взаимодействия d -электронов металла и свободных d -орбит галогена, что позволило объяснить многие экспериментальные данные об устойчивости галогенидных комплексов^{16, 18}. В согласии с этим находятся данные работы¹⁵⁷, по которым катионы щелочных, щелочно-земельных, трехвалентных редкоземельных и некоторых других металлов, не имеющих подвижных d -электронов, не образуют заметного количества отрицательно заряженных комплексов с анионом хлора. В то же время катионы, склонные к дативному взаимодействию (например, катионы Pt, Pd, Hg, Ag), образуют такие комплексы во всей области концентрации HCl.

Поляризующее и ослабляющее действие ВКТ на молекулы НГ имеет значение для катализа многих реакций с участием галогеноводородов. В качестве примера укажем реакции гидрохлорирования ацетилена^{47, 49, 51} и метанола⁹⁸, ускоряемые хлоридами Hg^{2+} , Cd, Zn и Bi.

Оксид углерода

Значительное изменение реакционной способности окиси углерода в результате координации отмечалось еще в начале 30-х годов Хибером и сотр.^{161, 162}. В частности, было найдено, что координация существенно повышает способность СО к окислению. Примером могут служить следующие реакции:



По современным представлениям, в ВКТ молекула СО выступает не только в качестве донора, но и акцептора электронов^{24, 163, 164}. Дативное взаимодействие, осуществляемое за счет свободной разрыхляющей π -орбиты лиганда, вносит существенный вклад в прочность образующихся карбонильных комплексов. Это подтверждается тем, что оксид углерода не обнаруживая сродства к обычным акцепторам неподеленных пар, типа BF_3 , образует комплексы с многими переходными металлами.

Координация окиси углерода понижает прочность связи С—О. В соответствии с этим частота валентных колебаний С—О заметно уменьшается при переходе от свободной окиси углерода к карбонильным комплексам^{75, 164}. В ослабляющем влиянии ВКТ на связь С—О важную роль играет дативная компонента. Марков и Фасман¹⁶⁵, изучавшие механизм каталитической активации СО в растворах, пришли к выводу, что дативное взаимодействие металл — оксид углерода является одним из необходимых условий активации.

Влияние ВКТ на реакционную способность окиси углерода проявляется в многочисленных каталитических реакциях с участием карбонильных металлов, например, в процессах оксо-синтеза.

Азот

Активация молекулярного азота за счет ВКТ подробно рассмотрена в недавно появившемся обзоре Вольпина и Шура¹⁶⁶.

Кислород

Предположения о возможности ВКТ между ионами или атомами металлов и молекулой O_2 высказывались различными авторами^{9, 11, 68, 163}. По мнению Джонса¹¹, активация молекулярного кислорода посредством координации должна быть широко распространена в неорганических и биологических системах. Джонс полагает, что для катионов, наиболее активных в этом отношении, характерна способность к образованию π -связей и передаче кислороду электрона. Такими свойствами обладают катионы Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^+ и близкие к ним ионы переходных металлов.

Координационная связь с участием дативной компоненты возможно реализуется в ионах FeO_2^{3+} и CuO_2^+ , важных для активности некоторых ферментов, играющих роль переносчиков кислорода¹⁶⁸. Оргел²⁴ в качестве примеров кислородсодержащих комплексов приводит оксигемоглобин, оксимоглобин и другие биологически важные соединения железа, кобальта и меди. Гриффит¹⁶⁹ считает, что связь O_2 с железом в гемоглобиновом комплексе подобна связи Pt — этилен в соли Цейзе (см.^{74, 104}).

Можно предположить, что молекула кислорода координационно связана в соединении $[\text{IrCl}(\text{CO})\text{O}_2(\text{PPh}_3)_2]$, где $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$. Структура этого продукта, полученного Васка¹⁷⁰ действием молекулярного кислорода на комплекс $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, изучалась в работе¹⁷¹. Было найдено, что

атомы кислорода находятся на одинаковом расстоянии от атома иридия, причем длина связи $O-O$ (1,30 Å) близка к расстоянию между кислородными атомами в ионе O_2^- (1,28 Å).

Водород

Активации молекулярного водорода ионами металлов посвящен ряд работ¹⁷²⁻¹⁷⁶. Взаимодействие молекулы H_2 с ионом или атомом металла может осуществляться за счет оттягивания электронов водорода к свободным орбитам металла и дативного взаимодействия с участием d -электронов металла и разрыхляющей орбиты водорода^{163, 177}. Строго говоря, только последнее может быть названо ВКТ, так как в первом участвуют σ -электроны молекулы H_2 .

Быховский и Темкин¹⁷⁷ полагают, что в механизме гомогенной каталитической активации молекулярного водорода особо важное значение имеет дативное взаимодействие. Полемизируя с Гальперном¹⁷², считавшим, что основная роль в активации H_2 принадлежит электроноакцепторной способности металла, эти авторы указали на то, что сравнение порядка связей в молекуле H_2 , ионах H_3^+ и H_3^- говорит о возможности существенного ослабления связи $H-H$ за счет появления электрона на разрыхляющей орбите молекулы водорода. Подтверждением такой точки зрения могут служить результаты квантово-механического расчета иона H_2^+ , сделанного Гупта¹⁷⁸.

В последние годы были получены так называемые гидридокомплексы, например, $[IrH_2Cl(CO)(PPh_3)_2]$ ¹⁷⁹, $\{PtHCl[P(C_2H_5)_3]_2\}$ ¹⁸⁰. Связь металл — водород в таких соединениях, видимо, той же природы, что и в ковалентных гидридах металлов¹⁷⁹. По мнению Гальперна¹⁷⁴, механизм каталитической активации водорода включает в себя в некоторых случаях образование промежуточных гидридных комплексов, в которых водород можно рассматривать как анионный лиганд.

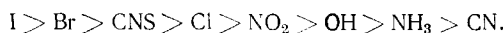
III. ВЛИЯНИЕ ЛИГАНДОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ИОНА МЕТАЛЛА

Природа лигандов часто оказывает существенное влияние на каталитические свойства металлического иона. Гальперн¹⁷³ приводит данные, характеризующие влияние различных комплексообразующих агентов на активность иона Cu^{2+} в гомогенной гидрогенизации (см. таблицу).

ТАБЛИЦА
Влияние комплексообразующих агентов на каталитическую активность иона Cu^{2+}

Агент	Относительная каталитическая активность	Агент	Относительная каталитическая активность
Перхлорат	1	Сульфат	6,5
Бутират	150	Хлорид	2,5
Пропионат	150	Глицин	0,5
Ацетат	120	Этилендиамин	0,1

В работе¹⁸¹ показано, что реакционная способность комплексов платины в реакции окисления CO уменьшается в следующем ряду лигандов:



Замещение в координационной сфере комплекса Ru^{3+} иона хлора на ани-

он лимонной кислоты значительно увеличивает каталитическую активность комплекса в реакции окисления этилена в ацетальдегид¹⁸².

Терентьев и Могиланский^{183–185} нашли, что ароматические амины в пиридиновом растворе в присутствии Cu_2Cl_2 окисляются кислородом воздуха, давая диазосоединения. Катализатором является комплекс медной соли с пиридином. При замене пиридина на α -пиколлин реакция протекает значительно медленнее, а при использовании хинолина, диоксана или спирта окисление не идет.

Особо сильное влияние природы лигандов наблюдается в случае ферментов и их моделей. Каталазная активность ионов свинца в комплексе с некоторыми шиффовыми основаниями почти в 300 раз превышает активность простого иона¹⁸⁶. При переходе от гидратированного иона железа к железу, входящему в состав белково-порфириновых комплексов, активность возрастает на несколько порядков¹⁸⁷. Многочисленные примеры такого рода приведены в работах Лангенбека¹⁸⁸ и Николаева^{189, 190}.

Нередко природа лиганда влияет не только на активность металло-содержащего катализатора, но и на направление ускоряемой им реакции. Эмульсионная полимеризация бутадиена в присутствии K_2PdCl_6 приводит к образованию преимущественно 1,2-структуры полибутадиена, в то время как при катализе PdI_2 образуется в основном полимер 1,4-структуры¹⁹¹. В результате полимеризации ацетилена в зависимости от природы координационной сферы используемых в качестве катализаторов комплексов никеля можно получить бензол или циклооктатетраен¹⁹².

Объяснение причин влияния лигандов на каталитические свойства комплексов следует искать в действии нескольких факторов. Способность катализатора к комплексообразованию с реагентами, как и влияние ВКТ на их реакционную способность, определяется прежде всего акцепторными и донорными свойствами металлического иона. Следовательно, этими же свойствами будет во многом определяться и каталитическая активность комплекса. Характер связи металл — лиганд сильно влияет на акцепторно-донорные свойства центрального атома. Увеличение степени ионности таких связей приводит к росту акцепторной и уменьшению донорной способности иона металла. Образование дативных связей повышает положительный заряд на центральном атоме, увеличивая тем самым его акцепторную способность.

В смешанных комплексах возможность некоторых лигандов участвовать в дативном взаимодействии способствует ослаблению дативных связей металла с другими лигандами. В этом случае имеет место конкуренция лигандов за d -электроны металла. Если дативное взаимодействие существенно для активации реагентов, то естественно ожидать, что эффективный катализатор должен иметь лиганды, не способные к образованию дативных связей.

Изложенные соображения применимы к анализу влияния носителя на активность катализатора в тех случаях, когда можно предположить ВКТ иона (атома) металла с носителем. Такой подход был использован нами^{12, 49, 51, 52} при изучении реакций парофазного присоединения к ацетилену для объяснения большей каталитической активности солей, нанесенных на уголь, по сравнению с их активностью на других носителях. Имеющиеся данные позволили предположить, что уголь, подобно лиганду, вступает в акцепторно-донорное взаимодействие с ионом металла, играя при этом роль донора электронов. В результате усиливаются донорные свойства катиона, а следовательно, и его способность к дативному взаимодействию, имеющему важное значение для активации ацетилена.

К обсуждению вопроса о роли носителя может быть привлечена теория кристаллического поля. Ерофеев и соотр.¹⁹³ полагают, что между атомами или ионами нанесенного металла и кристаллической решеткой носителя существует взаимодействие, которое обеспечивает внедрение ионов металла в поверхностный слой носителя. Используя это допущение, авторы объясняют, почему именно $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оказалась наиболее подходящим носителем для никелевых катализаторов гидрирования и дегидрирования и окисно-хромовых катализаторов дегидроциклизации. Структура γ -окиси алюминия такова, что ионы Cr^{3+} и Ni^{2+} оказываются в октаэдрическом поле, которому соответствует наибольшая по сравнению с полями другой симметрии энергия стабилизации.

Известно, что комплексообразование нередко приводит к стабилизации необычных для данного металла состояний окисления. Так, установлено, что с определенными лигандами могут существовать комплексы Cu^{3+} , Ag^{2+} и Ag^{3+} , Ni^+ , Cr^{5+} , Pt^{3+} , Pt^{5+} , Pt^{6+} , Pt^{8+} и др.¹⁹⁴⁻¹⁹⁶ В таких комплексах акцепторно-донорные свойства атома металла могут значительно отличаться от свойств, присущих ему в обычных валентных состояниях. В ряде случаев удалось получить доказательства каталитической активности металлов в необычных состояниях окисления. Рич и Таубе¹⁹⁷ показали, что некоторые реакции изотопного обмена ускоряются соединениями Pt^{2+} и Au^{2+} . В работе¹⁹⁸ отмечено, что активными центрами окиснохромовых катализаторов полимеризации являются ионы Cr^{5+} .

Если установлена максимальная каталитическая активность определенного валентного состояния металла, то можно оценить факторы, способствующие стабилизации такого состояния. Стабилизации низких состояний окисления способствуют лиганды, склонные к образованию дативных π -связей²⁴. Влияние природы лигандов на устойчивость состояний металлического иона с разным числом d -электронов легко оценить в приближении теории кристаллического поля. Например, состояние Cr^{5+} , в котором ион имеет один d -электрон, стабилизируется полем лигандов. Cr^{6+} не имеет d -электронов, и для такого состояния энергия стабилизации равна нулю. Следовательно, чем больше сила поля лигандов, тем устойчивее состояние Cr^{5+} .

По всей вероятности, в некоторых случаях лиганды непосредственно участвуют в каталитическом процессе. Таубе¹⁹⁹⁻²⁰¹ считает, что в окислительно-восстановительных реакциях возможен перенос электрона через лигандный мостик, Странкс¹⁹⁵ же полагает, что такой механизм наиболее вероятен для системы $\text{Cr}^{2+}-\text{Cr}^{3+}$. Матвеев с соотр.¹³³ допускают, что при каталитическом окислении этилена в ацетальдегид стадия окисления комплекса Pd^0 ионом Cu^{2+} протекает через мостиковый комплекс, и электрон переходит от иона к иону при передаче лиганда. Авторы указывают, что окисление протекает быстро, если передаваемый лиганд имеет неподеленную пару электронов.

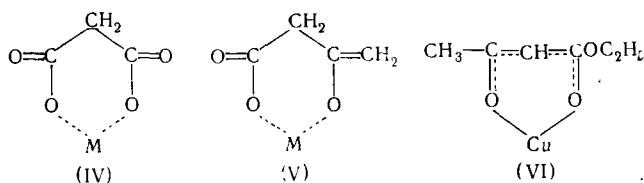
Координированные лиганды могут образовывать водородные связи с другими молекулами⁷⁴. Возможно, что этот эффект имеет значение для определенной ориентации реагирующих молекул, особенно в ферментном катализе³².

IV. КООРДИНАЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В некоторых работах были предприняты попытки использовать комплексные соединения в качестве моделей переходного состояния. Хэммонд²⁰² сформулировал следующий постулат: если переходное состояние и промежуточный комплекс образуются последовательно в ходе реакции

и имеют близкие энергии, то их молекулярные структуры должны быть близки друг к другу. Так как комплексообразование — процесс экзотермический, то, согласно постулату, структуры переходного состояния и промежуточного комплекса могут быть близкими лишь для реакций с малой энергией активации.

Параллелизм между скоростью реакции и устойчивостью комплексов нередко рассматривают как свидетельство подобия структур комплекса и переходного состояния. Прюе и Хоуп^{95, 203} предположили, что каталитическая активность катионов металлов в реакциях декарбоксилирования ацетондикарбоновой кислоты и гидролиза эфиров дикарбоновых и аминокислот зависит от хелатной природы активированного комплекса в этих реакциях. Такой вывод основывался на существовании хорошей корреляции между активностью катионов различных металлов и константами устойчивости комплексов этих металлов с малоновой кислотой. Структура таких комплексов и предполагаемая конфигурация переходного состояния реакции декарбоксилирования ацетондикарбоновой кислоты представлена формулами (IV) и (V):



По мнению Белла²⁰⁴, при бромировании ацетоуксусного эфира в присутствии ионов меди переходное состояние стабилизируется катионом металла в форме, близкой к хелатному комплексу (VI).

Теория кристаллического поля открыла возможность нового подхода к характеристике переходного состояния. Появились работы^{7, 18, 23, 24, 205, 206}, посвященные оценке энергии активации реакций замещения лигандов в комплексах. Переходное состояние при этом рассматривалось как комплекс, число лигандов которого на единицу меньше механизма S_N1 или больше (S_N2), чем у исходного комплекса. Предположив определенную стерическую конфигурацию активированного комплекса, можно рассчитать изменение энергии стабилизации кристаллическим полем при переходе от исходного комплекса к активированному. Это изменение будет вкладом в энергию активации.

Подобный подход может быть применен и в случае каталитической реакции. Дауден и Уэллс²⁰⁷ применили теорию кристаллического поля для анализа каталитической активности некоторых металлов, окислов и сульфидов. Ненасыщенные валентности на поверхности катализатора рассматривались как свободные места в координационной сфере комплекса, центральным ионом которого является один из поверхностных катионов. При формировании переходного состояния лимитирующей стадии, включающей в себя адсорбцию, происходит изменение координации в поверхностном комплексе. Например, квадратная пирамида переходит в октаэдр, а тетраэдр — в квадратную пирамиду. При этом для различных катализаторов энергия стабилизации кристаллическим полем переходного состояния будет неодинаковой в зависимости от числа d -электронов у металла. Таким путем удалось объяснить, почему при обмене H_2 — D_2 и в некоторых окислительно-восстановительных реакциях минимум активности приходится на катализаторы, содержащие катионы с электронными конфигурациями d^0 , d^5 и d^{10} , для которых энергия стабилизации равна нулю. В то же время системы d^3 и d^7 , которым соответ-

ствуется наибольшее увеличение энергии стабилизации при переходе к активированному комплексу, показали максимальную каталитическую активность.

Крылов²⁰⁸ указал, что если формирование переходного состояния связано не с увеличением, а с уменьшением координационного числа, то

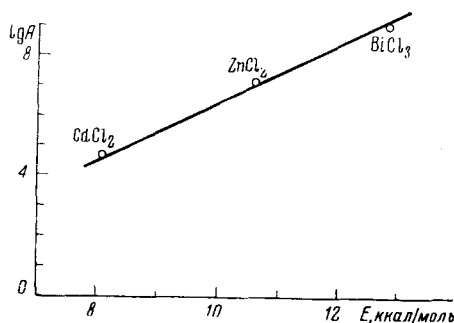
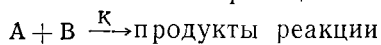


Рис. 2. Компенсационный эффект при каталитическом гидрохлорировании ацетилена

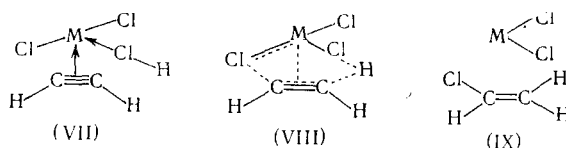
должна наблюдаться обратная зависимость. В этом случае образование переходного состояния будет, как правило, связано с уменьшением энергии стабилизации кристаллическим полем, поэтому наибольшей каталитической активностью должны обладать системы d^0 , d^5 и d^{10} . Катализаторы такого рода оказались наиболее активными при полимеризации окиси этилена на окислах и гидроокисях металлов, бромировании бензола, дегидратации муравьиной кислоты и др.

Глесстон, Лейдлер и Эйринг²⁰⁹ указали, что переходное состояние многих реакций должно быть близ-

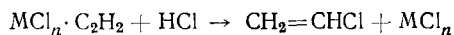
ко к конечному. Учитывая это, а также принимая во внимание показанную выше важную роль смешанных комплексов в катализе, можно заключить, что, по-видимому, конфигурация переходного состояния многих бимолекулярных каталитических реакций типа:



будет промежуточной между конечным состоянием и смешанным комплексом АКВ. Например, для гидрохлорирования ацетилена на солях MCl_2 ⁴⁷ можно записать следующие формулы, отвечающие смешанному комплексу (VII), предполагаемой конфигурации активированного комплекса (VIII) и конечному состоянию (IX):



Структуры (VII) и (VIII) могут служить иллюстрацией к высказанному нами^{12, 51} предположению о том, что взаимодействие катализатор — реагент в переходном состоянии может быть сходно с взаимодействием металл — лиганд в соответствующем комплексе. Такое предположение позволяет привлечь к характеристике переходного состояния данные о влиянии ВКТ на лиганды. Можно также попытаться установить связь между теми параметрами металлического иона, которые существенны для координации, и характеристиками переходного состояния реакции, катализируемой данным ионом. Для реакции:



ранее⁴⁷ были определены значения предэкспоненциального множителя (A) и энергии активации (E). Оказалось, что в ряду каталитических солей $\text{HgCl}_2 - \text{CdCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{BiCl}_3$, в котором акцепторные свойства катионов возрастают, а донорные падают^{12, 49, 51}, значения как A так и E увеличиваются. Для хлоридов Cd , Zn и Bi соблюдается примерная ли-

нейная зависимость $\lg A$ от E (рис. 2). Сходные результаты были получены для каталитического синтеза винилацетата из ацетилена и уксусной кислоты⁴⁸, а также при гидрохлорировании метанола⁹⁸. Таким образом, для некоторых реакций обнаруживается определенная зависимость между параметрами уравнения Аррениуса и акцепторно-донорными свойствами катализатора. Возможно, что такая зависимость является иногда причиной компенсационного эффекта, так как в ряду подобных катализаторов усиление акцепторных свойств обычно сопровождается уменьшением их донорной способности. Уменьшение энергии активации с ростом донорной способности катализатора можно объяснить тем, что дативное взаимодействие оказывает особо эффективное разрыхляющее влияние на молекулу реагента^{12, 41-43, 49, 51, 177, 210}.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, ДАН, **67**, 97 (1949).
2. О. В. Крылов, Докт. диссерт., ИХФ АН СССР, М., 1964.
3. G. Hesse, *Handbuch der Katalyse*, Red. G. Schwab, T. 7, ч. 1, стр. 68, Springer-Verlag, Wien, 1943.
4. G. Hesse, *Angew. Chem.*, **62**, 237 (1950).
5. В. Людер, С. Цуффанти, *Электронная теория кислот и оснований*, ИЛ, М., 1950.
6. В. В. Тронов, Изв. ТПИ, Томск, **83**, 64 (1956).
7. F. Basolo, R. G. Pearson, *Mechanism of Inorganic Reactions*, N. Y., J. Wiley, 1958.
8. H. Zeiss, *Adv. Chem. Coordinat. Compounds*, N. Y., Macmillan Co., 1961, сmp. 88.
9. M. Jones, W. Connor, *Ind. Eng. Chem.*, **55**, № 9, 14 (1963).
10. *Adv. in Chemistry*, Ser. 37, Amer. Chem. Soc., Washington, 1963.
11. M. Jones, *J. Chem. Educ.*, **41**, 493 (1964).
12. М. И. Силинг, Кандид. диссерт., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1964.
13. F. Hein, *Chemische Koordinationslehre*, Leipzig, 1950.
14. A. Martell, M. Calvin, *Chemistry of the Chelate Compounds*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. Y., 1952.
15. J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L. Sillen, *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Part I, Organic Ligands; Part II, Inorganic Ligands, Chem. Soc., London, 1957, 1958.
16. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, *Константы нестойкости комплексных соединений*, Изд. АН СССР, М., 1959.
17. *Химия координационных соединений*, ред. Дж. Бейлар, ИЛ, М., 1960.
18. *Современная химия координационных соединений*, ред. Дж. Льюис и У. Уилкинс, ИЛ, М., 1963.
19. А. А. Гринберг, *Введение в химию комплексных соединений*, «Химия», М.—Л., 1966.
20. Л. Саттон, *Усп. химии*, **28**, 265 (1959).
21. J. Griffith, *The theory of transition metal ions*. Cambridge Univ. Press, 1961.
22. L. Pauling, *J. Chem. Educ.*, **39**, 461 (1962).
23. И. А. Берсукер, А. В. Аблов, *Химическая связь в комплексных соединениях*, «Штиинца», Кишинев, 1962.
24. Л. Оргел, *Введение в химию переходных металлов*, «Мир», М., 1964.
25. К. Бальхаузен, *Введение в теорию поля лигандов*, «Мир», М., 1964.
26. Г. Грей, *Усп. химии*, **34**, 755 (1965).
27. C. L. van Panthallon van Eck, *Rec. trav. chim.*, **72**, 50 (1953).
28. J. Chen, *Ztschr. phys. Chem.*, **220**, 231 (1962).
29. R. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
30. J. Silva, *J. Inorg. a. Nucl. Chem.*, **28**, 125 (1966).
31. A. Lodzinska, *Roczn. Chem.*, **39**, 811, 1357 (1965); *РЖХим.*, **1966**, 17В159, 160.
32. А. Е. Браунштейн, М. Я. Карпейский, Р. М. Хомутов, В сб. *Ферменты*, «Наука», М., 1964, стр. 237.
33. M. Bender, см.¹⁹, стр. 19.
34. G. Eichorn, Там же, стр. 37.
35. K. Laidler, *The chemical kinetics of enzyme action*, Oxford Univ. Press, 1958.
36. В. А. Яковлев, см.³², стр. 50.
37. Р. М. Флид, И. И. Моисеев, Е. М. Калмыкова, *ЖФХ*, **31**, 904 (1957).
38. Р. М. Флид, Докт. диссерт., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, М., 1959.
39. Р. М. Флид, *ЖФХ*, **32**, 2339 (1958).

40. И. И. Моисеев, Кандид. диссерт., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, М., 1958.
41. Р. М. Флид, Кинетика и катализ, **2**, 66 (1961).
42. Р. М. Флид, О. Н. Темкин, ЖФХ, **35**, 452 (1961).
43. О. Н. Темкин, Кандид. диссерт., МИТХТ им. М. В. Ломоносова, М., 1962.
44. Е. Н. Цыбина, А. И. Гельбштейн, М. И. Темкин, ЖФХ, **32**, 995 (1958).
45. А. И. Гельбштейн, М. И. Силинг, Г. А. Сергеева, Г. Г. Щеглова, Кинетика и катализ, **4**, 149 (1963).
46. А. И. Гельбштейн, М. И. Силинг, Там же, **4**, 303 (1963).
47. А. И. Гельбштейн, Г. Г. Щеглова, А. А. Хоменко, Там же, **4**, 625 (1963).
48. И. Б. Васильева, А. И. Гельбштейн, И. Н. Толстикова, Дао Ван Тьонг, Там же, **5**, 144 (1964).
49. А. И. Гельбштейн, М. И. Силинг, Г. Г. Щеглова, И. Б. Васильева, Там же, **5**, 460 (1964).
50. М. И. Силинг, А. И. Гельбштейн, Там же, **6**, 717 (1965).
51. А. И. Гельбштейн, Докт. диссерт., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1964.
52. М. И. Силинг, А. И. Гельбштейн, ЖФХ, **39**, 2042 (1965).
53. О. Н. Темкин, Р. М. Флид, З. Д. Герман, Т. А. Онищенко, Кинетика и катализ, **2**, 205 (1961).
54. О. Н. Темкин, Р. М. Флид, И. А. Малахов, Там же, **3**, 915 (1962).
55. И. Б. Васильева, Кандид. диссерт., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1964.
56. Л. А. Николаев, Усп. химии, **33**, 580 (1964).
57. И. М. Колесников, Г. М. Панченков, В. А. Тулупов, ЖФХ, **39**, 1869 (1965).
58. A. Martell, см.¹⁰, стр. 161.
59. M. Thompson, D. Busch, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3651 (1964).
60. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, **11**, 15 (1966).
61. L. Jeddaparalli, A. Kuriakose, J. Sci. Ind. Res., **18B**, 467 (1959).
62. Иноуэ, Минами, Андо, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **61**, 1340 (1958).
63. D. Fraser, R. Hall, A. Raum, J. Appl. Chem., **7**, 676 (1957).
64. A. Kuriakose, L. Jeddaparalli, J. Sci. Ind. Res., **20B**, 418 (1961).
65. M. Bender, B. Turnquest, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1889 (1957).
66. F. Westheimer, Trans. N. Y. Acad. Sci., **18**, 15 (1955).
67. Я. К. Сыркин, Усп. химии, **31**, 397 (1962).
68. L. Orgel, Biochem. Soc. Sympos., № 15, 8 (1958).
69. А. Мартелл, Р. Густавсон, С. Чибирик, Катализ, Тр. I Межд. конгресса, ИЛ, М., 1960, стр. 364.
70. T. Harkins, H. Freiser, J. Am. Chem. Soc., **78**, 1143 (1956).
71. G. Hanania, D. Irvine, J. Chem. Soc., **1962**, 2745, 2750.
72. P. George, I. Hanania, D. Irvine, I. Abu-Issa, Там же, **1964**, Suppl. 1, 5689, 5694.
73. Ф. Коттон, см.¹⁸, стр. 280.
74. Ю. С. Варшавский, Е. В. Комаров, Д. Н. Суглобов, В сб. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений, «Химия», М.-Л., 1964, стр. 117.
75. К. Накамото, Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, «Мир», М., 1966.
76. В. Н. Филимонов, Д. С. Быстров, Оптика и спектроскопия, **12**, 66 (1962).
77. V. Shagha, N. Mathur, A. Biswas, Indian J. Chem., **2**, 257 (1964).
78. Л. А. Чугаев, Изв. Ин-та платины, **4**, 37 (1926).
79. А. А. Гринберг, Х. И. Гильденгершель, ДАН, **101**, 491 (1955).
80. Ю. Н. Кукушкин, Ж. неорг. химии, **2**, 2371 (1957).
81. Ю. Н. Кукушкин, Там же, **4**, 2460 (1959).
82. Ю. Н. Кукушкин, Там же, **6**, 1762 (1961).
83. Ю. Н. Кукушкин, Там же, **7**, 769 (1962).
84. Ю. Н. Кукушкин, Там же, **10**, 1550, 1555 (1965).
85. D. Busch, см.¹⁰, стр. 1.
86. H. Meerwein, Lieb. Ann., **455**, 227 (1927).
87. F. Reiff, Ztschr. anorg. allg. Chem., **208**, 321 (1932).
88. М. И. Гельфман, Д. Б. Смоленская, ДАН, **174**, 1118 (1967).
89. H. Meerwein, G. Hinz, Lieb. Ann., **484**, 1 (1930).
90. I. Hunt, A. Rutenberg, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., **74**, 268 (1952).
91. P. Pfeiffer, E. Haack, Lieb. Ann., **460**, 156 (1928).
92. F. Chapman, W. Hummers, S. Tyree, S. Volles, J. Am. Chem. Soc., **74**, 5277 (1952).
93. М. Т. Данчян, ЖОХ, **9**, 1907 (1939).
94. R. Steinberger, F. Westheimer, J. Am. Chem. Soc., **73**, 429 (1951).
95. J. Prue, J. Chem. Soc., **1952**, 2331.
96. О. В. Крылов, ЖФХ, **39**, 2656 (1965).
97. H. Peer, Rec. trav. chim., **79**, 825 (1960).

98. Е. Б. Светланов, Р. М. Флид, Д. А. Гареева, ЖФХ, **40**, 2302 (1966).
99. А. Д. Гельман, Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами, Изд-во АН СССР, М., 1945.
100. R. Keller, Chem. Revs., **28**, 229 (1941).
101. J. Chatt, Там же, **48**, 7 (1951).
102. R. Guy, B. Shaw, Adv. Inorg. Chem. a. Radiochem., **4**, 78 (1962).
103. Б. Дуглас, см.¹⁷, стр. 411.
104. М. Беннет, Усп. химии, **35**, 303 (1966).
105. M. Dewar, J. Chem. Soc., **1946**, 406.
106. M. Dewar, Bull. Soc. Chim. France, **18**, C79 (1951).
107. H. Tauber, M. Murray, F. Cleveland, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3500 (1941).
108. H. Quinn и др., Proc. 8 Internat. Conference on Coordination Chemistry, Ed. V. Gutmann, Vienna, 1964, cmp. 221.
109. J. Chatt, L. Duncanson, J. Chem. Soc., **1953**, 2939.
110. H. Jonassen, J. Field, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1275 (1957).
111. D. Powell, N. Sheppard, J. Chem. Soc., **1960**, 2519.
112. J. Chatt, D. Rowe, A. Williams, Proc. Chem. Soc. (London), **1957**, 208.
113. G. Coates, C. Parkin, J. Inorg. Nucl. Chem., **22**, 59 (1961).
114. А. Л. Клебанский, И. М. Долгопольский, З. Ф. Доблер, ДАН, **114**, 323 (1957).
115. А. Л. Клебанский, И. М. Долгопольский, З. Ф. Доблер, ЖОХ, **33**, 761 (1963).
116. M. Kharashi и др., J. Am. Chem. Soc., **60**, 882 (1938).
117. М. И. Мосевичкий, Усп. химии, **28**, 465 (1959).
118. Е. Б. Людви́г, А. Р. Гантмахер, С. С. Медведев, Высокомол. соед., **1**, 1333 (1959).
119. И. П. Гольдштейн, Е. Н. Гурьянова, К. А. Кочешков, ДАН, **144**, 569 (1962).
120. Н. Гейлорд, Г. Марк, Линейные и стереорегулярные полимеры, ИЛ, М, 1962.
121. P. Cossel, J. Catalysis, **3**, 80 (1964).
122. Л. С. Бреслер, Усп. химии, **34**, 895 (1965).
123. С. Е. Бреслер, Б. А. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Наука», М.—Л., 1965.
124. Б. А. Долгопосок, Б. Д. Бабицкий и др., ДАН, **164**, 1300, 1965.
125. Б. Д. Бабицкий, Б. А. Долгопосок и др., ДАН, **161**, 583 (1965).
126. К. Г. Миесеров, И. Л. Кершенбаум, Б. А. Долгопосок, А. И. Антонова, ДАН, **166**, 1111 (1966).
127. J. Smidt и др., Angew. Chem., **71**, 176 (1959).
128. И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик, Я. К. Сыркин, ДАН, **130**, 820 (1960).
129. И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик, Я. К. Сыркин, ДАН, **133**, 377 (1960).
130. М. Н. Варгафтик, И. И. Моисеев, Я. К. Сыркин, ДАН, **147**, 399 (1962).
131. И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик, Я. К. Сыркин, ДАН, **153**, 140 (1963).
132. М. Н. Варгафтик, И. И. Моисеев, Я. К. Сыркин, Изв. АН СССР, ОХН, **1963**, 1147.
133. К. И. Матвеев, А. М. Осипов и др., Кинетика и катализ, **3**, 661 (1962).
134. К. И. Матвеев и др., Там же, **5**, 649 (1964).
135. В. К. Быховский, К. С. Минскер, Высокомол. соед., **2**, 529, 535 (1960).
136. К. Нельсон, Г. Браун, В кн. Химия углеводородов нефти, ред. Б. Брунс и др., Госоптехиздат, 1959.
137. Л. Эндрюс, Г. Кифер, Молекулярные комплексы в органической химии, «Мир», М., 1967.
138. А. И. Шатенштейн, Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях, Изд-во АН СССР, М., 1960.
139. H. Perkampus, E. Baumgarten, Angew. Chem., **76**, 965 (1964).
140. J. Rooney, F. Gault, C. Kemball, Proc. Chem. Soc., **1960**, 407.
141. J. Rooney, G. Webb, J. Catalysis, **3**, 488 (1964).
142. F. Gault, J. Rooney, C. Kemball, Там же, **1**, 255 (1962).
143. J. Völter, Там же, **3**, 297 (1964).
144. J. Rooney, Там же, **2**, 53 (1963).
145. E. Fisher, D. Sens, Chem. Ber., **89**, 1809 (1956).
146. А. Н. Несмеянов, Э. Б. Перевалова, Усп. химии, **27**, 3 (1958).
147. Дж. Уилкинсон, Ф. Коттон, Там же, **31**, 838 (1962).
148. J. Taft, M. Jones, J. Amer. Chem. Soc., **82**, 4196 (1960).
149. R. Jetton, M. Jones, Inorg. Chem., **1**, 309 (1962).
150. K. Maguier, M. Jones, J. Amer. Chem. Soc., **84**, 2316 (1962).
151. K. Maguier, M. Jones, Там же, **85**, 154 (1963).
152. M. Jones, см.¹⁰, стр. 116.
153. J. Hix, M. Jones, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 781 (1964).

154. H. Schlafer, E. König, Ztschr. phys. Chem., **30**, 143 (1961).
155. C. Spanjard, G. Berthier, J. Chim. Phys., **58**, 169 (1961).
156. А. М. Голуб, Наук. зап. Київськ. ун-ту, **14**, № 4, 61 (1955).
157. K. Kraus, F. Nelson, Structure Electrolyt. Solutions, N.-Y., L., 1959, стр. 340; РЖХим., **1960**, 4352.
158. И. Н. Беляев, К. Е. Миронов, ЖОХ, **22**, 1484, 1490 (1952).
159. G. Janz, D. James, J. Chem. Phys., **38**, 902 (1963).
160. S. Åhrland, Acta chem. scand., **10**, 723 (1956).
161. W. Hieber, F. Leutert, Ztschr. anorg. allg. Chem., **190**, 198 (1930).
162. W. Hieber, G. Bader, Там же, **204**, 145 (1932).
163. Я. К. Сыркин, Ж. структ. химии, **1**, 189 (1960).
164. Р. Ньюхольм, Усп. химии, **32**, 354 (1963).
165. В. Д. Марков, А. Б. Фасман, ЖФХ, **40**, 1564 (1966).
166. М. Е. Вольпин, В. Б. Шур, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **12**, 31 (1967).
167. G. Voreskov, Proc. III Intern. Congress on Catalyse, Amsterdam, 1965, стр. 163.
168. Л. Ингрэм, Механизмы биохимических реакций, «Мир», М., 1964, стр. 100, 106.
169. J. Griffith, Proc. Roy. Soc., **A235**, 23 (1956).
170. L. Vaska, Science, **140**, 809 (1963).
171. J. Ibers, S. LaPlaca, см.¹⁰⁸, стр. 95.
172. Дж. Гальперн, см.⁶⁹, стр. 346.
173. Дж. Гальперн, в сб. Катализ, ИЛ, М., 1963, стр. 335.
174. J. Halpern, Proc. Sympos. Coordin. Chem., Tihany, Hungary, 1964; Budapest, 1965, стр. 45.
175. В. Тулугов, Там же, стр. 57.
176. В. А. Тулугов, ЖФХ, **39**, 2341 (1965).
177. В. К. Быховский, О. Н. Темкин, Кинетика и катализ, **1**, 374 (1960).
178. B. Gupta, Physica, **25**, 190 (1959).
179. L. Vaska, J. DiLuzio, J. Am. Chem. Soc., **84**, 679 (1962).
180. J. Chatt, Proc. Chem. Soc., **1962**, 318.
181. Н. К. Еременко, К. И. Матвеев, Кинетика и катализ, **8**, 538 (1967).
182. А. М. Осипов, К. И. Матвеев, Н. К. Шульц, Ж. неорг. химии, **12**, 1886 (1967).
183. А. П. Терентьев, Я. Д. Могиланский, ДАН, **103**, 91 (1955).
184. А. П. Терентьев, Я. Д. Могиланский, ЖОХ, **28**, 1959 (1958).
185. А. П. Терентьев, Я. Д. Могиланский, ЖОХ, **31**, 326 (1961).
186. А. С. Кудрявцев, И. А. Савич, Л. А. Николаев, ЖОХ, **36**, 1832 (1962).
187. Л. А. Блюменфельд, А. П. Пурмаль, см.³², стр. 215.
188. В. Лангенбек, Органические катализаторы, ИЛ, М., 1961.
189. Л. А. Николаев, Усп. химии, **33**, 580 (1964).
190. Л. А. Николаев, Биокатализаторы и их модели, «Высшая школа», М., 1964.
191. A. Canale, W. Hewett, J. Polymer Sci., **B2**, 1041 (1964).
192. К. Мак-Кинлей, в сб. Химия ацетилен, ИЛ, М., 1954, стр. 336.
193. Б. В. Ерофеев, Е. Ф. Иванькевич, Н. В. Никифорова, Проблемы кинетики и катализа, **11**, «Наука», М., 1966, стр. 86.
194. Д. Куальяно, Р. Ребертус, см.¹⁷, стр. 336.
195. Д. Странкс, см.¹⁸, стр. 80.
196. Дж. Мак-Миллан, Усп. химии, **33**, 333 (1964).
197. R. Rick, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2608 (1954).
198. Р. М. Букапасва, Ю. И. Печерская, В. Б. Казанский, В. А. Дзиско, Кинетика и катализ, **3**, 358 (1962).
199. H. Taube, H. Myers, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2103 (1954).
200. H. Taube, Там же, **77**, 4481 (1955).
201. H. Taube, Adv. Inorg. Chem. a. Radiochem., **I**, 1 (1959).
202. G. Hammond, J. Am. Chem. Soc., **77**, 334 (1955).
203. J. Норре, J. Ргве, Там же, **1957**, 1775.
204. R. Bell, The Proton in Chemistry, Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1959, стр. 128.
205. R. Pearson, Chem. Eng. News, **37**, № 26, 72 (1959).
206. К. Б. Яцимирский, Ж. неорг. химии, **1**, 2451 (1956).
207. D. Dowden, D. Wells, Actes 2 Congr. Internat. Catalyse, Paris, 1960; т. 2, Paris, 1961, стр. 1499.
208. О. В. Крылов, см.¹⁹³, стр. 76.
209. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИЛ, М., 1948.
210. К. Б. Яцимирский, Кинетика и катализ, **6**, 931 (1965).