

УДК 541.128

ГЕТЕРОГЕННЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

А. Я. Юффа, Г. В. Лисичкин

Обзор посвящен методам синтеза и катализитическим свойствам гетерогенных металлокомплексных катализаторов — контактов, сочетающих селективность и активность гомогенных металлокомплексов и технологические преимущества традиционных гетерогенных катализаторов. Рассмотрены адсорбционное и химическое взаимодействия между комплексами переходных металлов и твердыми носителями (органическими и минеральными). Проведено сравнение активности и селективности гетерогенных металлокомплексных катализаторов и их гомогенных аналогов. Рассмотрены работы, опубликованные до 1976 года.

Библиография — 203 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1414
II. Адсорбционное связывание комплексов переходных металлов	1415
III. Связывание комплексов переходных металлов ионообменными смолами	1417
IV. π-Координация комплексов переходных металлов полимерными фосфиновыми макролигандами	1418
V. Связывание комплексов переходных металлов другими полимерными макролигандами	1429
VI. Гетерогенизация комплексов переходных металлов на минеральных носителях	1432
VII. Включение металлокомплексов в полимерные гели	1438

I. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается интенсивный рост исследований в области гомогенного металлокомплексного катализа. Катализ комплексами переходных металлов (КПМ) завоевывает все новые и новые позиции как в теоретическом, так и прикладных аспектах: окисление углеводородов, стереоспецифическая полимеризация, гомогенное гидрирование, гидроформилирование, фиксация молекулярного азота — вот далеко не полный перечень тех областей, где применяются металлокомплексные контакты. Однако обладая определенными преимуществами перед традиционными гетерогенными катализаторами — высокой общей активностью, селективностью, — гомогенные контакты имеют весьма существенный недостаток: их применение требует введения в процесс стадии разделения продуктов реакции и катализатора. Сложность выделения из реакционной смеси катализатора, трудности, связанные с его вторичным использованием, обусловливают относительно малый удельный вес гомогенно-катализитических процессов в промышленности. Исключение составляет только процесс полимеризации, в котором катализатор остается включенным в высокомолекулярное соединение, что, впрочем, отрицательно сказывается на качестве последнего.

Не подлежит сомнению, что в обозримом будущем гетерогенный катализ в промышленных процессах останется доминирующим. Следовательно, катализитические системы, представляющие собой гетерогенные катализаторы на основе комплексов переходных металлов, будут интен-

сивно разрабатываться. Катализаторы такого рода получили название «гибридных»; считается, что они способны обеспечить высокую селективность и активность гомогенных металлокомплексов и технологичность традиционных гетерогенных катализаторов. Развитию работ в этой области препятствует недостаточность теоретических представлений о природе действия гибридных катализаторов. Так, например, остаются открытыми вопросы о влиянии лигандов на каталитическую активность иона металла, о зависимости каталитической активности от структуры носителя и от числа атомов переходного металла в активном центре, о возможности протекания реакции на металлокомплексах в отсутствие растворителя и др. Синтезу и свойствам гетерогенных катализаторов, полученных в результате гетерогенизации комплексов переходных металлов на минеральных и полимерных носителях, посвящены обзоры¹⁻¹⁶.

Коммерек и Мартино¹³ предлагают классифицировать гетерогенизированные катализитические системы на основании трех признаков: 1) типа исходного соединения, содержащего атом переходного металла; 2) способа активации гетерогенизированного объекта; 3) природы носителя-матрицы. Хотя такая классификация, несомненно, полезна, она не содержит информации о характере связи КПМ с носителем, что очень важно как с точки зрения стабильности получающихся гибридных контактов, так и с точки зрения интерпретации результатов. По характеру связи КПМ с носителем гетерогенизированные металлокомплексные контакты можно разделить на следующие типы: 1) адсорбционное закрепление КПМ на носителе; 2) связывание КПМ ионообменными смолами; 3) π-координация КПМ на носителе, играющем роль макролиганда; 4) σ-связывание КПМ функциональными группами носителя; 5) включение КПМ в полимерные гели.

Нетрудно заметить, что методы гетерогенизации КПМ имеют много общего с методами иммобилизации ферментов¹⁷. Главная трудность, возникающая при гетерогенизации КПМ, заключается в том, что катализическая активность комплекса обусловлена либо наличием слабо связанного лиганда в координационной сфере, либо наличием свободного координационного места. Взаимодействие КПМ с носителем происходит чаще всего именно по этому «слабому звену», что с неизбежностью ведет к потере каталитической активности.

В дальнейшем мы рассмотрим различные способы гетерогенизации КПМ, отмечая попутно характер их каталитического действия и, по возможности, сравнивая гибридные контакты с их гомогенными аналогами.

II. АДСОРБЦИОННОЕ СВЯЗЫВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Первые работы по гетерогенизации КПМ посвящены их физической адсорбции на минеральных носителях¹⁸⁻²³. Общий принцип приготовления таких катализитических систем можно рассмотреть на примере работы¹⁸. Известный гомогенный катализатор изомеризации²⁴⁻²⁶ RhCl₃·3H₂O был растворен в этиленгликоле, а полученный раствор был прилит к суспензии силикагеля в CH₃OH; после удаления метанола катализатор проявил высокую активность в реакции изомеризации пентена-1. Пользуясь той же методикой, Рони^{24, 27} приготовил катализатор (PPh₃)₂Rh(CO)Cl/SiO₂, ведущий реакцию гидроформилирования пропилена. Похожая катализитическая система приготовлена Бондом²⁸ нанесением на силикагель комплекса RhH(CO)(PPh₃)₃.

При выяснении влияния условий проведения катализитического процесса на свойства контакта оказалось, что четыре гетерогенизированных на минеральном носителе комплекса (RhCl_3 в реакции изомеризации $(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$, $(\text{AsPh}_3)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$ и $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_2$ в реакции гидроформилирования) более активны при осуществлении жидкофазного процесса, в то время как катализатор Уилкинсона $(\text{PR}_3)_3\text{PhCl}$ более активен в условиях газофазного процесса²⁹.

Нанесение КПМ на минеральные носители осуществлено также путем управляемой адсорбции из газовой фазы. Вассерберг и сотр.³⁰ подготовили никель-глиноземный катализатор адсорбцией тетракарбонила никеля на окиси алюминия при пониженном давлении. После восстановления водородом (при 400° в течение 12 час) была исследована активность образца в реакции восстановления углекислого газа до метана. Она оказалась выше, чем у образцов с тем же количеством металла, полученных осаждением или пропиткой силикагеля солями никеля. Такой результат объясняется, по-видимому, существенно более высокой дисперсностью металлического никеля, полученного из карбонила.

В работе³¹, исходя из гексакарбонила молибдена, получили катализатор диспропорционирования пропилена:



Авторы выяснили, что реакция наиболее полно протекает в интервале 290 — 340°C . Им также удалось показать, что активным центром является комплекс $\text{Mo}(\text{CO})_x(\text{C}_3\text{H}_6)_{6-x}$ ($x=3, 4$).

Катализаторы, полученные нанесением $\text{Mo}(\text{CO})_6$ на окисные носители, исследованы также в^{32—34}. В дальнейшем были выполнены работы, уточняющие природу активных центров нанесенных катализаторов на основе гексакарбонила молибдена^{35, 36}, и влияние ядов на их активность³⁷.

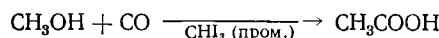
Следует отметить, что при адсорбции карбонильных соединений переходных металлов на окисных носителях не во всех случаях имеет место физическая адсорбция. Проведенное Паркинсоном³⁸ исследование взаимодействия карбонила никеля с силикагелем и окисью алюминия показало, что если на первом носителе наблюдается обычная физическая адсорбция, то во втором случае частоты колебаний группы CO в ИК-спектре соответствуют колебаниям адсорбированной на никеле окси углерода.

В последнее время выполнен ряд работ по гетерогенизации кластерных карбонильных комплексов на минеральных носителях^{39—42}. Наиболее интересным представляется исследование⁴² по сравнению катализической активности гетерогенизированных на силикагеле комплексов Cp_2Ni , $\text{Cp}_2\text{Ni}_2(\text{CO})_2$ и $\text{Cp}_3\text{Ni}_3(\text{CO})_2$ ($\text{Cp}=\text{l}-\text{C}_5\text{H}_5$). Никелевые контакты, полученные разложением адсорбированных комплексов в вакууме при 80 — 120°C , показали существенные различия в катализитических свойствах. Так, катализатор, полученный при разложении адсорбированного на силикагеле никелевца, активен в реакции тримеризации ацетилена в бензол в отличие от кластерных систем. В то же время реакции H_2 — D_2 -обмена, гидрирования этилена и бензола существенно легче происходят на полиядерных контактах, а протекающая на кластерных катализаторах реакция гидроформилирования совершенно не идет на образцах, полученных при разложении адсорбированного никелевца.

Использование кластерных соединений в катализе открывает новые пути для получения высокоселективных контактов, а также катализаторов, способных осуществлять структурно-затрудненные процессы^{41, 42}. С точки зрения теории катализа, детальное исследование таких систем

позволит установить структуру активных центров традиционных катализаторов в различных процессах.

Путем пропитки минеральных носителей растворами КПМ получены катализаторы на основе кобальта, меди, серебра, платины^{43–45}. При исследовании реакции низкотемпературной конверсии окиси углерода над катализаторами CuO/SiO₂ и CuO/Al₂O₃ установлено⁴³, что образцы, полученные из медно-аммиачного комплекса, обладают большей активностью, чем катализаторы, полученные пропиткой алюмогеля и силикагеля нитратом меди. Аналогичный результат получен в⁴⁶ при сравнении катализитической активности системы RhCl₃·3H₂O/C (акт.) и Rh₂O₃/C·(акт.)⁴⁷ в реакции карбонилирования метанола:



Изучая кинетику этой реакции на катализаторе RhCl₃·3H₂O/C (акт.) и сравнивая ее с кинетикой гомогенной катализитической реакции карбонилирования метанола в присутствии свободного родиевого комплекса, авторы⁴⁶ нашли, что механизм процесса в обоих случаях одинаков.

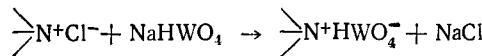
Интересный способ синтеза адсорбционных гибридных катализаторов предложили авторы работы⁴⁸. Взяв в качестве носителя цеолит Cu(II)–Y, полученный ионным обменом из аммиачного раствора, авторы в одном случае обрабатывали его этилендиамином (ЭДА), а в другом — диметилглиоксимом (ДМГ). Изучение ИК-спектров показало, что происходит образование хелатных комплексов меди с органическими реагентами; системы можно представить как Cu—ДМГ/Cu—Y и Cu—ЭДА/Cu—Y. Авторы⁴⁸ изучили катализитические свойства рассматриваемых образцов в реакции разложения перекиси водорода и установили, что одна молекула комплекса на поверхности разлагает ~400 молекул H₂O₂. Было обнаружено, что активность катализатора Cu—ЭДА/Cu—Y в пять раз выше активности цеолита, не обработанного ЭДА; в то же время образец Cu—ДМГ/Cu—Y обладает меньшей активностью, чем исходный цеолит.

В работах^{49, 50} проведено сравнительное исследование реакции димеризации пропилена на гомогенной и гетерогенной катализитической системе, включающей ацетилацетонат никеля и алюминийорганическое соединение. Авторам удалось показать, что адсорбция катализатора на пористых минеральных носителях, обладающих большой удельной поверхностью, приводит не только к увеличению стабильности действия катализаторов, но и к повышению их термической устойчивости.

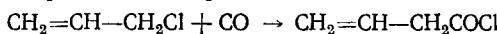
В заключение этого раздела следует отметить, что общим недостатком адсорбционного метода гетерогенизации КПМ является малая прочность связи между физически адсорбированным комплексом и носителем, приводящая к смыванию КПМ с его поверхности в процессе реакции. Кроме того, при физической адсорбции возможно образование полимолекулярных слоев КПМ. Это обстоятельство снижает коэффициент полезного использования активного соединения и может вызвать агломерацию комплекса, также снижающую эффективность катализатора.

III. СВЯЗЫВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИОНООБМЕННЫМИ СМОЛАМИ

Взаимодействием катионита с кислым вольфраматом натрия синтезирован катализатор окисления малеиновой кислоты^{51, 52}



В^{53–60} запатентован ряд катализаторов карбонилирования, гидрирования и гидроформилирования, полученных путем гетерогенизации комплексов переходных металлов VIII группы на ионообменных смолах. Так, в работе⁵⁵ описан способ приготовления катализаторов на основе $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ с низко- и высокомолекулярными противоионами; первый катализировал взаимодействие аллилхлорида с окисью углерода в гомогенной системе, второй — в гетерогенной:



Оказалось, что оба катализатора проявляют в этой реакции сравнимую высокую активность и селективность.

Хэнсон с сотр.^{61, 62} приготовили гибридные катализаторы, используя в качестве ионита сульфированный стирол-дивинилбензольный сополимер, содержащий натрийфосфиновые группы. Авторы изучали процесс восстановления катализаторов водородом и гидразином после взаимодействия ионитов с аммиачными комплексами платины, палладия, никеля и серебра и каталитическую активность полученных контактов в реакции окисления этанола. В работах^{63–66} проведено аналогичное исследование, причем в качестве носителя применен гидроксилированный амберлит А-27. Были получены катализаторы $PdCl_4^{2-}/A-27$, $RhCl_6^{3-}/A-27$, $Pd(PPh_3)_4^{2+}/A-27$, активные в реакциях гидрирования непредельных соединений.

Авторы работ^{67–70} получили эффективный гибридный катализатор гидрогенизации олефинов на основе нового водорастворимого комплекса $NaH_3[(acac)Rh(O_2)_2Rh(OH)H_2O]$, гетерогенизируя последний на ионообменной смоле, содержащей аминные группировки.

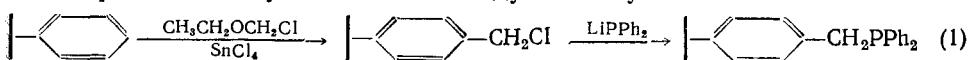
Гибридные катализаторы, полученные путем гетерогенизации металлокомплексных ионов на ионообменниках, имеют важное преимущество перед физически-адсорбированными КПМ, заключающееся в большей прочности связывания. Недостаток таких гетерогенных гибридных катализаторов состоит в невозможности применения для их приготовления незаряженных комплексов, в частности, имеющих широкое распространение нульвалентных комплексов.

IV. π -КООРДИНАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПОЛИМЕРНЫМИ ФОСФИНОВЫМИ МАКРОЛИГАНДАМИ

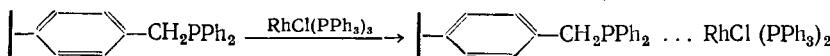
Манассен⁵ высказал предположение о том, что в каталитической активности свободного КПМ и КПМ, связанного с полимерной цепью, должны иметься отличия, обусловленные ориентацией полимерного лиганда, стерическими препятствиями и изменением константы устойчивости комплекса. По мнению авторов работы⁷¹, связь КПМ со стереорегулярным нерастворимым полимером ограничивает движение активного центра на поверхности; если расстояние между активными центрами достаточно велико, может быть достигнуто такое разбавление, при котором они не будут взаимодействовать друг с другом. Скорость реакции в этом случае должна быть выше, чем при обычном гомогенном катализе, так как, по мнению авторов⁷¹, в растворе молекулы катализатора теряют часть энергии за счет взаимных соударений. Приняв эту точку зрения, следует предположить, что закрепление на носителе будет способствовать повышению активности гомогенных контактов. Однако, как будет показано ниже, такая закономерность наблюдается далеко не всегда.

Наиболее часто используемым полимерным носителем для координационной гетерогенизации является сополимер стирола и дивинилбензо-

ла, содержащий дифенилфосфиновую группировку. Синтез этого носителя-макролиганда осуществляется следующим путем⁷²⁻⁷⁶:



Наличие фосфиновых группировок в полимере позволяет осуществить координацию КПМ по атому фосфора. Так, авторы работ^{73, 77-81} гетерогенизировали на фосфинированном стирол-дивинилбензолном сополимере известный гомогенный катализатор Уилкинсона⁸², осуществив замену одного из трифенилфосфиновых лигандов каждой молекулы комплекса на полимер-дифенилфосфиновую группу носителя:



Их метод заключается в установлении равновесия между гетерогенизованными КПМ и КПМ в инертном растворителе, из которого осуществляется нанесение; такое равновесие при комнатной температуре устанавливается за 2–4 недели⁷³.

Исследование каталитической активности приготовленного катализатора в реакции гидрирования олефинов показало существенную зависимость скорости реакции от размера молекул субстрата. В то время как относительные скорости гидрирования циклогексена, гексена-1, Δ²-холестена, октадецена, циклооктена, циклододецена на гомогенном катализаторе Уилкинсона (*w*) сравнимы, в случае использования гибридного катализатора они (*w'*) сильно отличаются:

Олефин	Циклогексен	Гексен-1	Δ ² -Холестен	Октадецен	Циклооктен	Циклододецен
<i>w'</i>	1,00	2,55	0,03	0,50	0,40	0,23
<i>w</i>	1,00	1,40	0,71	0,71	1,00	0,67

Таким образом, из работы⁷³ следует, что гетерогенизация гомогенного катализатора может существенно увеличить его селективность при сохранении общей высокой активности.

Аналогичные катализитические системы на основе сополимера стирола и дивинилбензола и различных фосфиновых и хлоридных комплексов родия изучены в работах^{83, 84}. Их авторы исследовали возможность применения гибридных катализаторов помимо реакции гидрирования в реакциях гидроформилирования и гидросилирования. Варьирование низкомолекулярных лигандов у атома родия позволило авторам подобрать катализаторы селективного гидрирования гептена-1, практически полностью исключив параллельно протекающую реакцию миграции двойной связи. Высокоактивным в реакции гидрирования оказался катализатор состава $\text{[Benzene]}-\text{CH}_2\text{PPh}_2 \dots \text{RhCl}_x$. Аналогичный катализатор

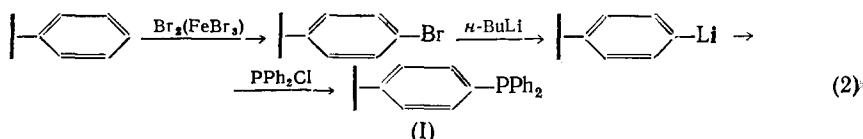
был получен несколько ранее⁵⁵.

На основе ацетилацетоната дикарбонилродия и карбонила кобальта^{85, 86} приготовлены описанным выше способом активные катализаторы гидроформилирования^{85, 86}. Исследование их каталитической активности в реакции гидроформилирования олефинов⁸⁵ показало, что они обеспечивают 99%-ную селективность превращения в альдегид при суммарной степени превращения 7%.

Брунер и Байлар^{87, 88}, пользуясь методикой⁵³, приготовили носитель на основе хлорметилированного амберлита ХАД-4, содержащий бензил-дифенилфосфиновые поверхностные группы. В дальнейшем осуществлялась координация хлоридных комплексов палладия и платины по фосфору. Полученные катализаторы изучены в реакции гидрирования по-

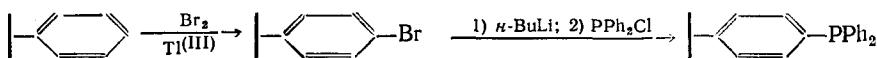
линенасыщенных углеводородов. Установлено, что, например, палладий-полимерный катализатор является весьма активным в процессе селективного гидрирования последних до моноолефинов. Кроме того, в работе⁸⁷ найдено, что гидрирование сопряженных диеновых углеводородов протекает существенно быстрее, чем несопряженных. Платинополимерный катализатор проявляет активность в более жестких условиях, и его использование требует обязательного присутствия хлорида олова при соотношении Pt : Sn = 1 : 10.

Еще один способ синтеза полимерной матрицы предложили Колмэн с сотр.⁸⁸:



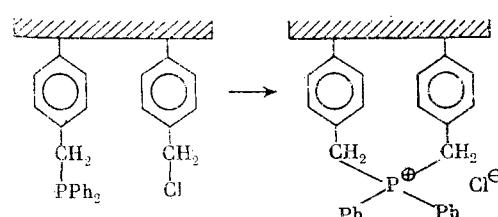
Преимуществом этого способа является возможность прививки дифенилфосфиновой группы непосредственно к бензольному кольцу стирол-дивинилбензольного полимера. При взаимодействии (I) с производными Rh₄(CO)₁₂ и Rh₆(CO)₁₆ получаются полиядерные гетерогенные металлокомплексные катализаторы. Колмэн с сотр.⁸⁹ показали, что гибридные контакты общей формулы MCIL₃ (где M = Rh, Ir; L = I) более активны, чем их гомогенные аналоги.

Модификация рассмотренного выше метода осуществлена в работе⁹⁰, в которой бромирование фенильных ядер полимера проводилось в присутствии ионов трехвалентного таллия:

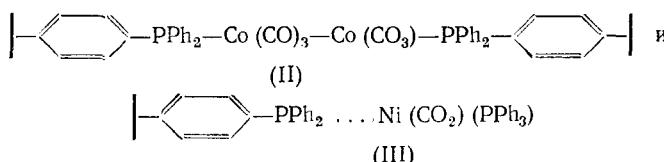


Авторы⁹⁰ провели затем координацию катализатора Уилкинсона и подготовили гибридный катализатор гидрирования. Степень связывания комплекса на полимере в работе⁹⁰ составила 0,53 моль/г, что несколько ниже, чем в работе Колмэна⁸⁹. Состав активного центра может быть отражен формулой |——PPh₃...RhCl(PPh₃)₂. Сравнивая активность гибридного контакта и катализатора Уилкинсона, авторы^{90, 91} установили следующие закономерности в гидрировании олефинов: 1) олефины с терминалной двойной связью гидрируются быстрее, чем олефины, содержащие двойную связь внутри углеродной цепи; 2) *цис*-олефины гидрируются быстрее, чем *транс*-; 3) олефины гидрируются быстрее, чем ацетилены. Была также установлена зависимость скорости гидрирования двух двойных связей в сопряженных циклических диенах от размера кольца (1,3-циклооктадиен > 1,3-циклогексадиен), причем для гибридного катализатора эта зависимость выражена существенно сильнее, чем для гомогенного. Авторы⁹⁰ наблюдали также заметное различие и в соотношении *цис*-: *транс*-изомеров *n*-ментанов, полученных гидрированием 1,(7)-*n*-ментена. Так, для *тристрифенилфосфинродийхлорида* это соотношение равно 2,0 : 1, тогда как для гибридного контакта — 3,1 : 1, т. е. и в данном случае при использовании гибридного катализатора наблюдается сдвиг в сторону увеличения селективности.

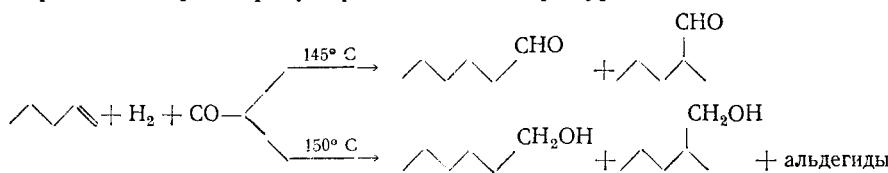
Гибридный катализатор на основе фосфинового комплекса родия, фиксированного на полистирольном макролиганде, синтезирован в⁹². Обнаружена малая активность этого катализатора в реакции гидроформилирования, что авторы объясняют образованием на поверхности полимера четвертичного атома фосфора, неспособного координировать переходный металл:



Сравнение активности гибридных и гомогенных катализаторов проведено также в работах^{7, 93}, где синтезированы и исследованы кобальтовые и никелевые комплексы, привитые к сополимеру стирола и дивинилбензола:

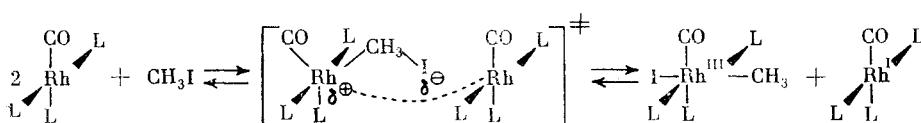


Первый из них оказался активным в реакции изомеризации и гидроформилирования, второй — в реакции циклоолигомеризации. Следует отметить, что при высоких давлениях селективность реакции гидроформилирования хорошо регулировалась температурой:



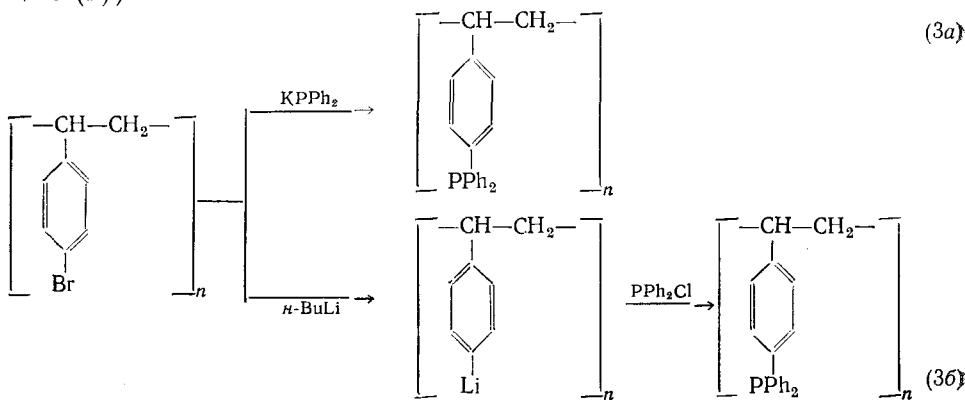
Изучено⁹⁴ гидроформилирование пентена-1 в присутствии КПМ со-става RhCl(CO)(PPh₃)₂ и RhH(CO)(PPh₃)₃, гетерогенизированных на-стирол-дивинилбензольной матрице, содержащей поверхностные фосфи-новые группы. Оказалось, что катализическая активность и селектив-ность гибридных контактов совпадают с наблюдаемыми для их гомоген-ных аналогов.

В общем случае можно предполагать, что механизм действия гомогенного и соответствующего гибридного катализатора одинаков, так как одинакова природа активных центров этих контактов. Однако на примере реакции карбонилирования метанола на полимер-связанном комплексе $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ показано⁹⁵, что механизмы гомогенно- и гетерогенно-катализитической реакции могут отличаться. Это различие проявилось в изменении первого порядка реакции по родию на второй (для гибридного катализатора); в то же время для обоих типов реакций наблюдался нулевой порядок реакции по метанолу и окиси углерода и первый порядок — по иодистому метилу (играющему роль промотора). В соответствии с полученными результатами, авторы⁹⁵ предложили участие двух родиевых центров в стадии, лимитирующей скорость реакции, в отличие от механизма гомогенно-катализитической реакции.



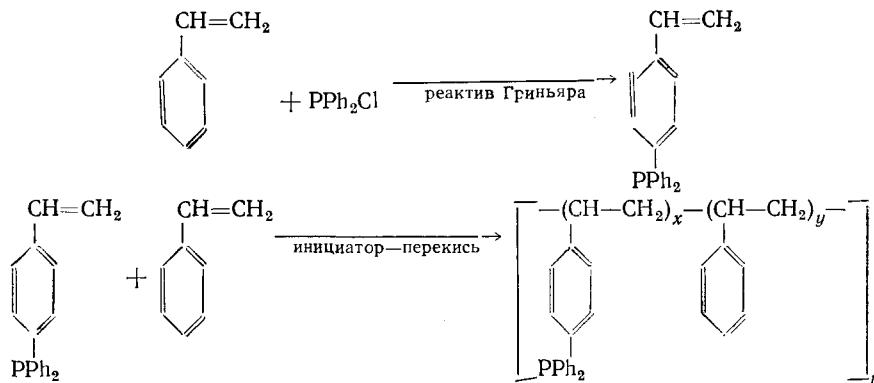
(Здесь L — полимерные и низкомолекулярные лиганды, которые в активной форме комплекса не определены.) Согласно этому механизму, углерод группы CH_3I подвергается нуклеофильной атаке Rh(I) из комплекса, действующего как основание Льюиса; второй центр Rh(I) действует как кислота Льюиса, стабилизируя переходное состояние. По этой схеме (правда, не до конца) понятна возможность стереохимической реализации такого переходного состояния.

Большой цикл работ по гетерогенизации КПМ на полимерных носителях-макролигандах, содержащих фенилфосфиновые группы, проведен авторами^{96–100}. Показано⁹⁶, что в зависимости от способа синтеза полимерного макролиганда можно менять в широких пределах число закрепленных на полимере фосфиновых групп. Так, полученный путем полимеризации *n*-бромстирола в присутствии гидроперекиси бензоила полимер после обработки фенилфосфидом калия содержит 3,4 *mass.%* фосфора. Полимер, содержащий 6 *mass.%* фосфора, получается при синтезе по схеме (3б), аналогичной предложенной Колмэном⁸⁹ (см. выше реакцию (2))



Несколько меньшее число поверхностных фосфиновых групп получается при синтезе матрицы, согласно реакции (1). В данном случае полимер содержит 4–5 *mass.%* фосфора.

Полимерная полистирольная матрица, содержащая фосфиновые группы, может быть получена^{5, 93} в результате полимеризации *n*-дифенилфосфиностирола^{5, 93}:



Описано^{96–100} получение других полимерных носителей-макролигандов, пригодных для синтеза гибридных катализаторов и содержащих фосфиновые группы; применялись поливинилхлорид, полихлоропрен, по-

ТАБЛИЦА 1
Состав гетерогенизированных КПМ

Исходный полимер	Полимерный лиганд Р, масс.%	КПМ для гетерогенизации	
		КПМ	металл, масс.%
Поли- <i>n</i> -бромстирол	5,9	CoCl ₂	0,7
Полистирол, поперечно не связанный	4,7	CoCl ₂	4,3
Полистирол, поперечно связанный	4,35	CoCl ₂	2,8
Амберлит ХАД-2	2,0	Ni(C ₈ H ₁₂) ₂	0,3
Амберлит ХАД-2	2,0	Rh(acac)(CO) ₂	2,0
Амберлит ХАД-2	2,2	[RhCl(C ₈ H ₁₂)] ₂	2,7
Поливинилхлорид	4,3	CoCl ₂	4,6
Поливинилхлорид	4,75	Rh(acac)(CO) ₂	7,3
Полибутадиен	7,9	CoCl ₂	3,1

ТАБЛИЦА 2
Сравнение скоростей гидрирования 1,5-ЦОД на гибридном и гомогенном катализаторах Ir(CO)Cl(PPh₃)₂ в бензоле (170° С; 10 атм.)

Катализатор	Р:Ir	Общее содержание Р на полимере, масс.%	Время, час	Превращение	
				циклооктен, %	циклооктан, %
Гомогенный	3	—	33	37	3
Гибридный	3	4,02	0,25	57	4
Гомогенный	4	—	48	44	3
Гибридный	4	10,28	0,25	69	5
Гомогенный	6	—	72	68	11
Гибридный	7	4,02	93	5	0
Гибридный	7	1,25	0,20	68	6
Гомогенный	14	—	72	50	1
Гибридный	12	2,53	94	19	2
Гибридный	12	4,02	96	6	0
Гомогенный	22	—	72	15	0
Гибридный	22	4,02	93	18	2

либутиддиен, поливиниловый спирт и другие полимеры. В случае первых двух полимеров введение фосфиновых групп осуществлялось прямой реакцией с K₂PPh₃. Содержание фосфора составляло соответственно 11 и 3 масс.%. Полибутадиен после предварительной обработки бромистым водородом подвергали действию дифенилфосфида калия, получая продукт, содержащий 6—8 масс.% фосфора. Фосфинированный полибутадиен может быть также получен путем взаимодействия исходного полимера с дифенилфосфином под влиянием УФ-света ⁹⁸. При работе с поливиниловым спиртом в качестве фосфинирующего агента использовались дифенилхлорфосфин и фенилдихлорфосфин. В первом случае полимер содержал 1,7, во втором—6—7 масс.% фосфора ⁹⁶. Авторы предполагают, что связь между фосфором и углеродом осуществлялась через кислород. Легкая гидролизуемость этой связи ограничивала практическое использование носителя. Тем не менее эта матрица открывает возможность использования фосфитных групп при гетерогенизации КПМ.

В табл. 1 приведен состав ряда гетерогенных КПМ, полученный в работе ⁹⁶. Следует отметить, что полная информация о каталитической активности имеется только по КПМ, гетерогенизованным на амберлите, поскольку только такие гибридные катализаторы полностью не рас-

творимы в реакционных средах. Оказывается, соотношение между фосфиновыми группировками макролиганда и гетерогенизируемым КПМ может существенным образом влиять на скорость катализитического процесса. Так, в работе ¹⁰¹ проведено сравнение катализитической активности закрепленного комплекса иридия с аналогичным гомогенным контактом в реакции гидрирования циклооктадиена-1,5 (ЦОД). Оказалось, что при равных соотношениях Р : Иг степень превращения 1,5-ЦОД на полимерсвязанном катализаторе больше при Р : Иг < 5 (см. табл. 2). Меньшую скорость гетерогенной реакции по сравнению с гомогенной при больших соотношениях Р : Иг авторы ¹⁰¹ объяснили низкой мобильностью гетерогенизированного комплекса.

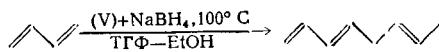
Отмечен также ¹⁰¹ эффект влияния температуры на катализитическую активность гибридного контакта. Отношение активностей при 170 и 80°С изменялось от 0,8 до 5 во всем интервале содержания фосфора в полимере (от 1,91 до 10,28 *mass. %*). Для гомогенного катализатора это отношение всегда больше и находится в пределах 8—10. Предполагая один и тот же механизм катализитического действия во всем интервале температур, этот эффект авторы объяснили высокой подвижностью дифенилфосфиновых группировок, закрепленных на полимере.

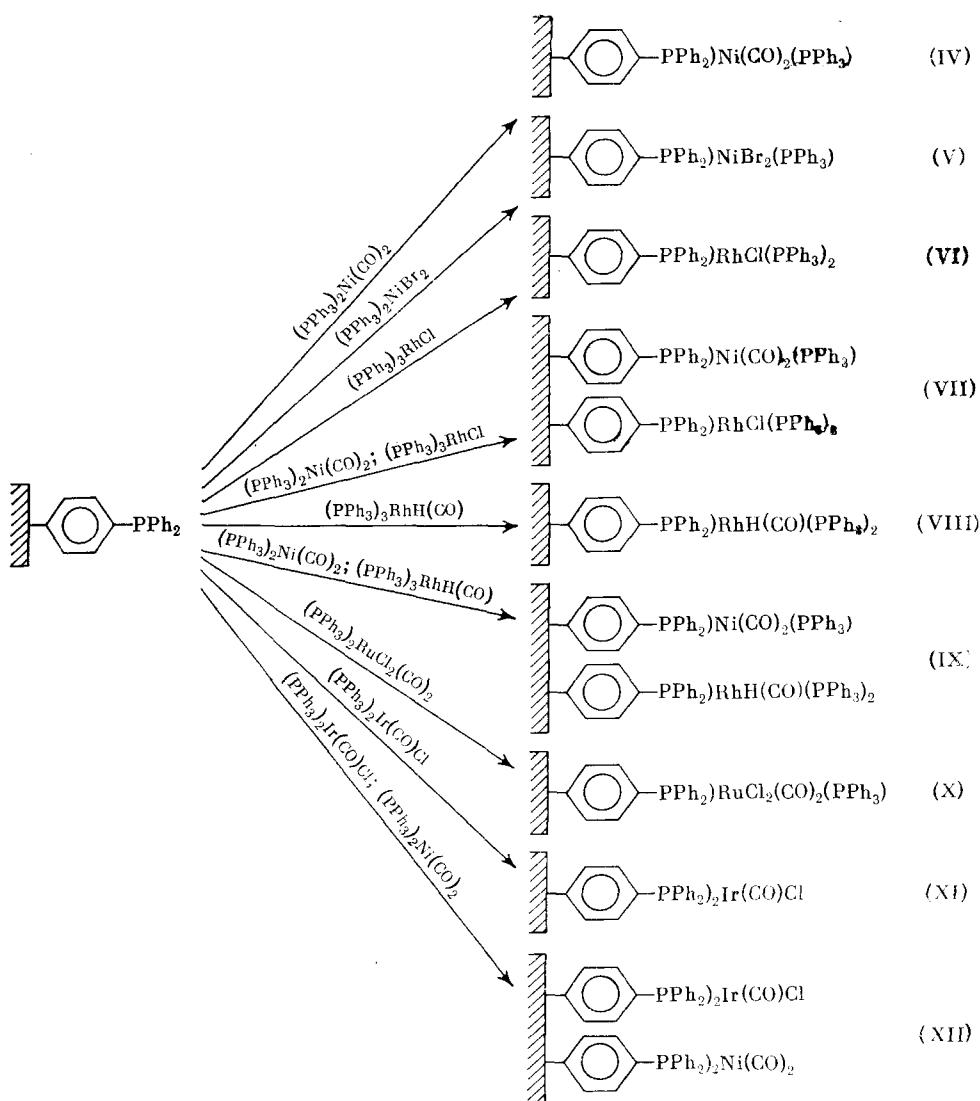
Таким образом, становится очевидным, что при исследовании свойств гибридных катализаторов, содержащих носитель-макролиганд, и сравнении их с гомогенными аналогами необходимо учитывать такие факторы, как концентрация ответственных за координацию КПМ поверхностных групп и их подвижность. Это создает дополнительные трудности при сравнении гибридных и гомогенных контактов и моделировании катализаторов с заданными свойствами.

Большой интерес представляют работы Питмана с сотр. ^{102—105} по приготовлению гибридных катализаторов, осуществляющих последовательный стадийный катализитический процесс. Мысль о возможности создания таких контактов была высказана Мосбахом ¹⁰⁶, который иммобилизовал на полистироле одновременно гексокиназу и глюкоза-6-фосфатазомеразу и осуществил последовательное превращение глюкозы сначала в глюкоза-1-фосфат, а затем в глюкоза-6-фосфат. Таким образом, продукт первой ферментативной реакции стал субстратом для второй. Питман и сотр. попытались применить эту концепцию для гетерогенизированных КПМ. С целью выяснения характера влияния различных гетерогенизированных КПМ друг на друга были приготовлены ¹⁰² контакты путем совместной координации различных металлокомплексов на полистиролдивинилбензолном сополимере, содержащем фосфиновые группы, и путем смешения предварительно приготовленных катализаторов; ниже приведены исследованные гибридные катализаторы.

Модельной реакцией в работах Питмана и сотр. служила олигомеризация 1,3-бутадиена. Полученные данные по активности катализатора (IV) и распределению продуктов реакции хорошо согласовались с полученными ранее ^{107,108} данными по активности гомогенного катализатора $(PPh_3)_2Ni(CO)_2$. Полное соответствие гомогенно-катализитической реакции гетерогенно-катализитической объяснялось авторами ^{102—105} отсутствием стерических затруднений для небольшой молекулы диенового углеводорода.

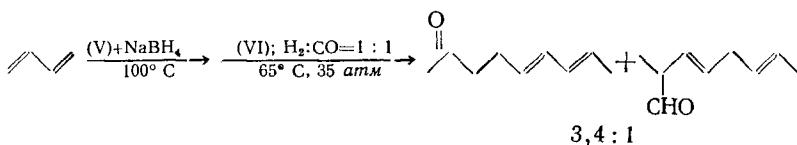
Катализатор (V), восстановленный двумя эквивалентами $NaBH_4$ в полимерсвязанный никель (0) при 90%-ной активности оказался высокоселективным (98%) в реакции линейной димеризации 1,3-бутадиена ¹⁰⁹:





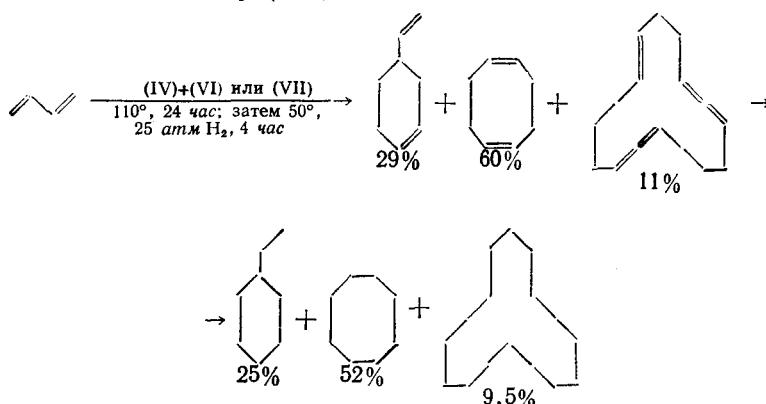
Этот результат не совпадает с данными по исследованию активности гомогенного катализатора $(\text{PPh}_3)_2\text{NiBr}_2$ ¹¹⁰, в присутствии которого образуется целая гамма продуктов.

При смешении модифицированного боргидридом натрия катализатора (V) с катализатором (VI) получается активный катализатор, селективно олигомеризующий и гидроформилирующий 1,3-бутадиен:



Удачным оказалось сочетание олигомеризующего катализатора (IV) с гидрирующим катализатором (VI), которые на общей матрице пред-

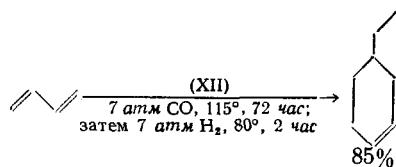
ставлены как катализатор (VII):



Использованием варианта гибридных катализаторов на основе $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{CO}_2)_2$ и $(\text{PPh}_3)_2\text{RuCl}_2(\text{CO})_2$ ((IV) + (X)) удалось получить моноолефены с высокой степенью селективности через стадию олигомеризации. Следует отметить, что гомогенные катализаторы в тех же условиях ведут процессы аналогичным образом.

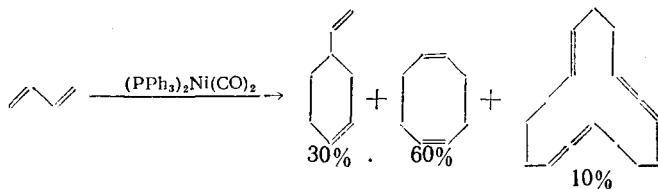
Варьируя различные контакты, Питман с сотр.¹⁰² получили продукты полного и частичного гидрирования, олигомеризации, гидроформилирования бутадиена-1,3, причем полученный на общей матрице гибридный контакт, несущий две разные катализитически активные группы, вел процесс так же, как и катализатор, полученный смешением двух отдельно гетерогенизированных комплексов.

Одним из наиболее важных результатов, описанных в работе¹⁰², следует признать обнаружение процесса, протекающего на катализаторе (XII) с высокими выходами:

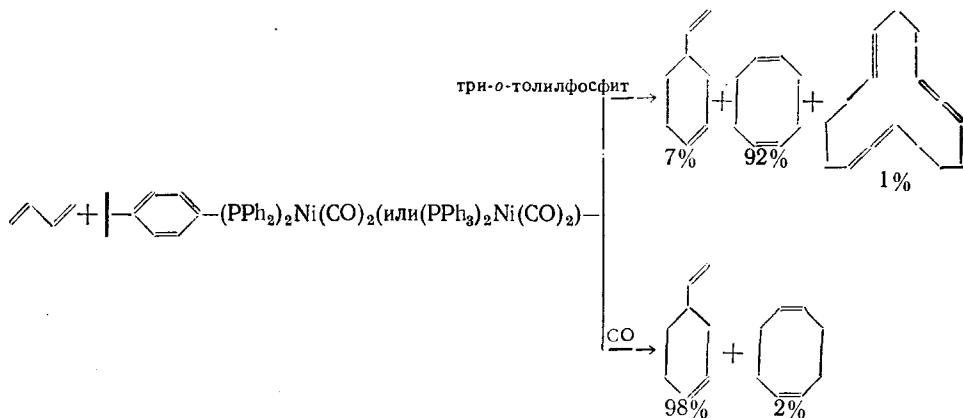


Достижение высокой селективности гибридных катализаторов, осуществляющих последовательный стадийный катализитический процесс, существенным образом увеличивает эффективность таких систем; поэтому понятно то внимание, которое уделили Питман и сотр.^{109, 111, 112} приготовлению селективных катализаторов олигомеризации и гидрирования.

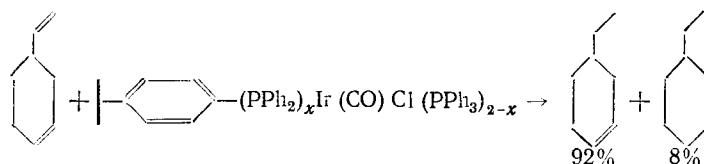
В работе¹¹¹ описаны условия, при которых бутадиен селективно димеризуется либо в 4-винилциклогексен (4-ВЦГ), либо в 1,5-циклооктадиен (1,5-ЦОД). Распределение продуктов олигомеризации бутадиена на гомогенном катализаторе $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ может быть представлено следующим образом^{107, 108}:



Промотирование этого гомогенного контакта или его гетерогенизированного аналога окисью углерода или фосфитом может существенным образом менять селективность катализической системы:

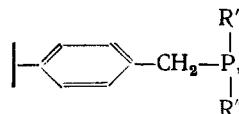


В работе ¹¹¹ предложен и катализатор, способный селективно осуществить стадию гидрирования — комплекс Васки, гетерогенизированный на фосфинированном стирол-дивинилбензольном сополимере:

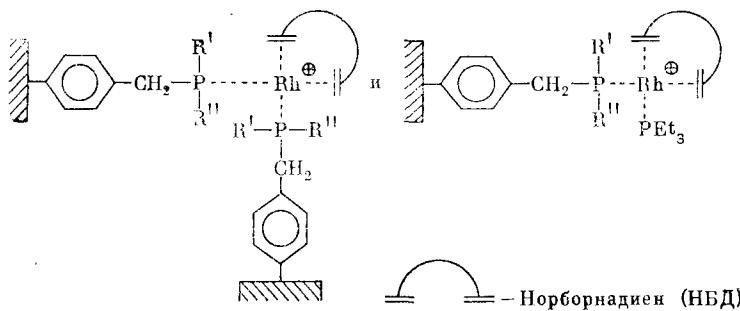


Возможности этого катализатора селективного гидрирования подробно изучены ^{111, 112}.

Авторы работ ^{113, 114} путем варьирования заместителей при атоме фосфора полимерной матрицы пытались получить высокую селективность гибридного полимерфосфинового контакта, несущего комплекс переходного металла, в реакции гидрирования двойной связи и карбонильной группы:



где $\text{R}' = \text{R}'' = \text{Ph}$; $\text{R}' = \text{Me}$, $\text{R}'' = \text{Ph}$; $\text{R}' = \text{ментил}$, $\text{R}'' = \text{Ph}$. На поверхности матрицы фиксировали комплексы родия состава $[\text{Rh}(\text{НБД})\text{асас}]$ и $[\text{Rh}(\text{НБД})(\text{PEt}_3)_2]^+$, в результате чего образовались следующие контакты:

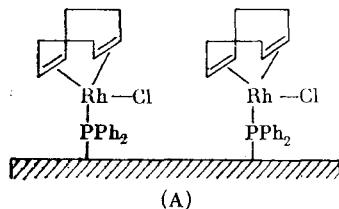


Эти нанесенные катализаторы оказались селективными в избирательном гидрировании карбонильной группы и двойной связи олефина. Отмечено^{113, 114}, что увеличение основности фосфина, координированного на атоме родия, повышает активность катализатора в восстановлении карбонильной группы, в то же время уменьшая активность его в реакции гидрогенизации олефина. Следует отметить, что при исследовании реакции восстановления некоторые результаты могут быть частично искажены за счет присутствия фазы образующегося металла.

Дюмон с сотр.¹¹⁵ исследовали еще одну реакцию превращения кетонов — катализитическое гидросилилирование. В качестве гибридного катализатора использовали комплекс одновалентного родия, гетерогенизованный на сложной полимерной матрице. Эффективность этой катализитической системы оказалась сходной с соответствующей гомогенной; в качестве основного преимущества первой отмечена возможность многократного использования контакта.

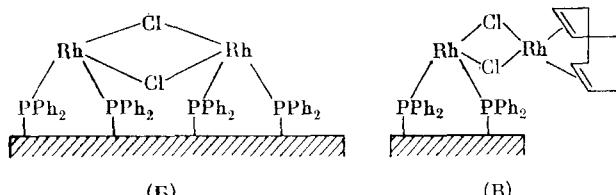
В заключение рассмотрим структуру активных центров получающихся гибридных катализаторов. При гетерогенизации комплексов возможно осуществление двух типов связывания, в первом из которых фосфинированный полимер играет роль монодентантного макролиганда, во втором — хелатно связывает КПМ. Следует отметить, что полной ясности в этом вопросе пока нет.

Так, авторы работ^{89, 116}, гетерогенизируя на фосфинированном полистироле один и тот же комплекс $[\text{RhCl}(\text{ЦОД})]_2$, пришли к разным выводам относительно характера связывания переходного металла с полимерным макролигандом. По мнению авторов⁸⁹, гетерогенизация этого комплекса на сшивом (на 2%) полистироле сводится к разрушению Cl-мостиков и образованию аддукта:



(A)

Груббс с сотр.¹¹⁶ установили, что при гетерогенизации комплекса на полимере с той же степенью сшивки выделяется 2 моля ЦОД на 1 моль КПМ, что может быть представлено поверхностью структурой Б. При больших степенях сшивки полимера (20%) характер гетерогенизации родивого комплекса меняется, так как на 1 моль адсорбированного соединения выделяется 1,4 моля циклооктадиена, что может быть объяснено образованием набора поверхностных структур Б и В:

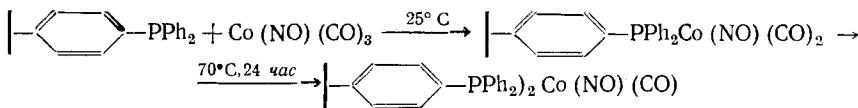


(Б)

(В)

При изучении координации карбонильных КПМ на фосфинированных полистирольных матрицах установлено^{89, 93}, что хотя в большинстве случаев происходит хелатное связывание с носителем, в некоторых случаях имеет место смешанный тип координации (как, например, для ге-

терогенизируемого комплекса $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, активным центрам которого приписана структура |——(PPh₂)_{1,5}Rh₄(CO)_{10,5}⁸⁰), а также монодентатное связывание, которое в более жестких условиях может переходить в хелатное⁸⁹:



Колмэн с сотр.⁸⁹ описали даже возможность тридентантного связывания комплекса RhCl(PPh₃)₂(CH₂=CH₂) полимерным макролигандом, которое приводит к образованию полного полимерного аналога комплекса Уилкинсона.

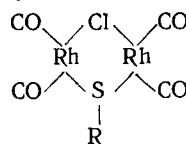
Таким образом, можно сделать вывод, что структура поверхностных центров гетерогенизируемых комплексов будет зависеть от: 1) природы полимера, структуры его поверхностных групп и степени сшивки; 2) состава и строения гетерогенизируемого комплекса переходного металла; 3) условий проведения гетерогенизации.

V. СВЯЗЫВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДРУГИМИ ПОЛИМЕРНЫМИ МАКРОЛИГАНДАМИ

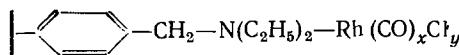
Выше было рассмотрено приготовление гибридных катализаторов на основе полимеров, несущих фосфиновые группировки. Предпринимались попытки осуществить координацию комплекса и по другим группам.

В¹¹⁷ изучено превращение олефинов в альдегиды и спирты на содержащих родиевые комплексы *n*-замещенных полистиролах, заместителями в которых являлись —N(CH₃)₂, —CH₂—N(CH₃)₂, —P(C₄H₉)₂, —CH₂—PPh₂ или —SH. Показано, что гибридные катализаторы и их гомогенные аналоги имеют приблизительно одинаковую селективность в реакции образования альдегидов. Фосфинродиевые комплексы проявили очень высокую селективность в образовании альдегида, в то время как аминродиевые комплексы показали высокую селективность в образовании спирта. Активность же гибридного аминного катализатора оказалась в этой реакции много выше, чем его гомогенного аналога.

Исследовано расщепление димерного комплекса родия [Rh(CO)₂Cl]₂ мономерными и полимерными аминами и фосфинами¹¹⁸. Гетерогенизация комплекса на полимере привела к созданию гибридного катализатора, ведущего реакции гидрирования и гидроформилирования. При изучении влияния на расщепление гетерогенизируемого комплекса мономерных и полимерных тиолов оказалось, что мономерные тиолы не расщепляют молекулу комплекса, давая в результате [Rh(CO)₂RS]₂; полимеры же дают продукт следующего строения:



Авторы⁹² гетерогенизовали карбонильный комплекс родия на полистирольном полимере, содержащем этиламинные группировки:

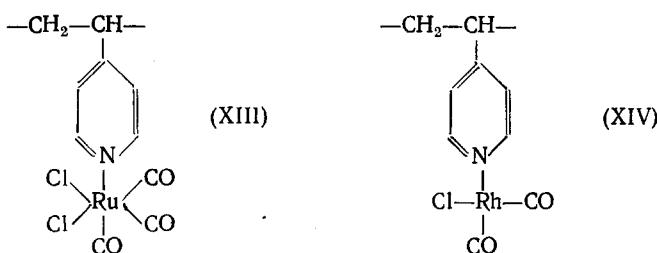


Полученный таким образом катализатор показал очень низкую активность в реакции гидрирования метиллиноволеата. Однако этот контакт

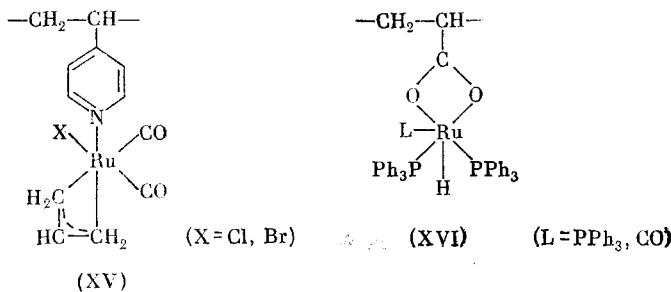
проявил исключительно высокую селективность в избирательном гидрировании одной двойной связи: он существенно быстрее ведет процесс гидрирования концевых двойных связей по сравнению с внутренними.

Новые возможности применения готовых полимеров в качестве матрицы для фиксации комплексов переходных металлов с целью получения гибридных контактов открыли работы Моффата^{119, 120}. Гетерогенизацией карбонилов кобальта на поли-2-винилпиридине удалось получить активную гидроформилирующую систему; при этом установлено, что только $\sim 40\%$ атомов азота полимерного носителя способны участвовать в комплексообразовании с карбонилом кобальта. Реакция гидроформирования гексена-2 в присутствии такой системы при $165-170^\circ\text{C}$ идет на 50% ($p=124\text{ atm}$, $\text{H}_2 : \text{CO} = 1 : 1$).

Авторы работы¹²¹ приготовили гибридный катализатор гетерогенизацией комплексов $[\text{RuCl}_2(\text{CO})_3]_2$ и $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ на линейном поли-4-винилпиридине (П4ВП):



Однако полученные металлполимерные комплексные катализаторы оказались малоактивными и работали в очень жестких условиях. Так, первый из двух контактов (XIII), используемый в синтезе эфиров из пропилена, CO и метанола, вел процесс при 30 атм и 190° С. При указанных условиях происходило быстрое оторжение комплекса от полимерной матрицы и образовывался полиядерный комплекс $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ¹²². Пытаясь добиться более высокой активности гибридного рутениевого комплексного катализатора, авторы^{123, 124} осуществили фиксацию комплексов $\text{RuCl}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3$ и $\text{RuBr}(\pi\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3$ ^{123, 124} на П4ВП и комплекса $\text{RuH}_x(\text{PPh}_3)_3\text{L}$ (где L = PPh_3 или CO) на полиакриловой кислоте:

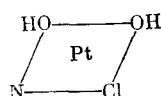


Гибридный катализатор (XV) оказался активным в относительно мягких условиях (100°C) в ряде реакций, использующих в качестве субстрата ненасыщенные углеводороды (например, в реакции изомеризации бутена-1), причем в условиях проведения реакции комплекс остается закрепленным на полимере. Сравнивая активность гибридных контактов (XV) с их гомогенными аналогами в реакции изомеризации бутена-1, авторы¹²¹ установили, что при сохранении той же селективности активность полимер-нанесенных катализаторов в ряде случаев выше,

чем гомогенных КПМ. В реакциях изомеризации и гидрирования пентена-1 на комплексе (XVI) гибридный катализатор существенно менее активен, чем его гомогенный аналог, что было отнесено авторами за счет возникающих стерических затруднений при реакции на полимерном контакте.

Целый ряд активных в жидкой и газовой фазах катализаторов гидросилирования алkenов, алкинов и алкадиенов приготовлен^{84, 125-129} при гетерогенизации некоторых КПМ (например, платинохлористоводородной кислоты и тетракарбонилдихлоридиродия) на стирол-дивинилбензольных сополимерах, несущих поверхностные диметиламинные и нитрильные группы.

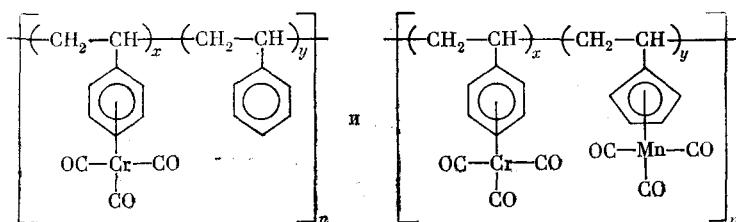
При исследовании катализитических свойств нанесенных на найлон галогенидных комплексов платины, иридия, родия и палладия (атом переходного металла координировался по атому азота пептидной группы найлона) в реакции гидрирования бензола было установлено¹³⁰⁻¹³², что для получения активного катализатора необходимо наличие в координационной сфере комплекса гидроксильной группы. Структура катализически активного комплекса платины, полученного нанесением на найлон H_2PtCl_6 , имеет вид¹³⁰:



При сравнении катализитической активности металлонайлоновых комплексов, отнесенной к 1 г-атому металла, по продуктам гидрирования бензола изученные металлы располагаются в следующем порядке: $\text{Ir} > \text{Pt} > \text{Rh} > \text{Pd}$ ¹³².

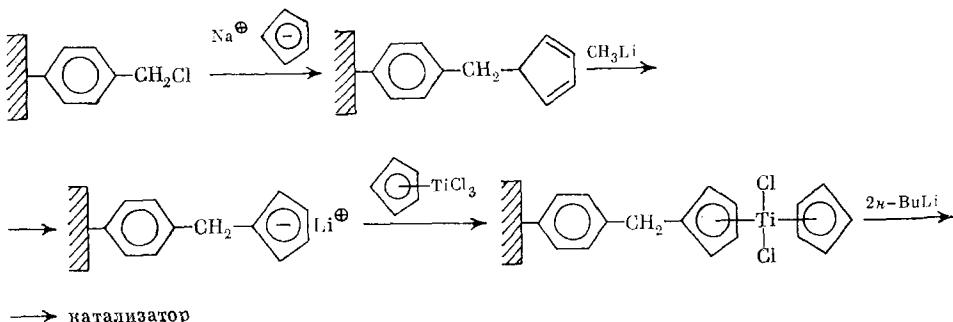
Необходимо отметить, что гетерогенизация металлокомплексов на полимерной подложке не во всех случаях приводит к получению гибридного катализатора. Так, авторы¹³³, осуществив фиксацию PdCl_2 на стирол-дивинилбензольном сополимере, содержащем поверхностные группы $-\text{CH}_2-\text{CN}$, не получили активного по отношению к олефинам контакта.

Связывание комплексов переходных металлов с полимерной матрицей может осуществляться не только через специально введенные в полимер гетероатомные группы, координирующие атом переходного металла. Питман с сотр.^{134, 135}, например, используя фенильные кольца полистирола в качестве π -координирующего агента и синтезируя полимеры заданной структуры, получили комплексы следующего состава:

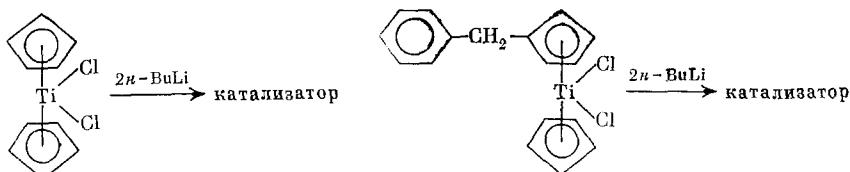


Первая катализическая система оказалась активной в реакции селективного гидрирования метилсорбата в α -метил-3-гексаноат в циклогексане при 160° и 35 atm¹³⁴.

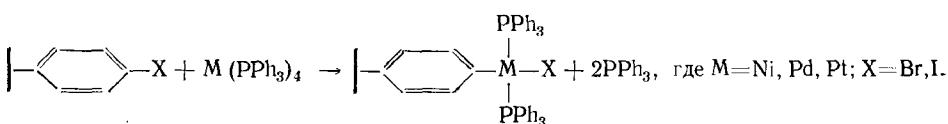
Груббс с сотр.¹¹⁶ приготовили стирол-дивинилбензольный сополимер с гетерогенизованным на нем титаноценом:



который оказался в шесть раз активнее в реакции гидрирования циклогексена, чем соответствующие гомогенные катализитические системы:



Авторы работы¹³⁶ предложили новый метод гетерогенизации комплексов переходных металлов на полимере путем создания σ -связи между атомом переходного металла и атомом углерода полимерной матрицы. Основой осуществленного этими авторами подхода послужили работы^{137–139}, в которых σ -арильные комплексы никеля, палладия и платины были получены окислительным присоединением арилгалогенида к соответствующим тетракис-(трифенилfosфиновым) комплексам переходных металлов. Реакция с галогенированным полистиролом проведена, как описано в¹⁴⁰.



Приготовленные, таким образом, комплексы обрабатывали эфиратом трехфтористого бора в присутствии небольших количеств воды и исследовали как катализаторы реакций димеризации этилена и пропилена^{136, 141}. Первую реакцию исследовали при использовании катализатора в жидкой фазе, вторую — в паровой фазе на гибридном катализаторе, активированном $\text{BF}_3\text{OEt}_2/\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 10 : 1. По характеру катализического действия эти системы полностью идентичны своим низкомолекулярным аналогам, хотя активность их несколько ниже.

VI. ГЕТЕРОГЕНИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА МИНЕРАЛЬНЫХ НОСИТЕЛЯХ

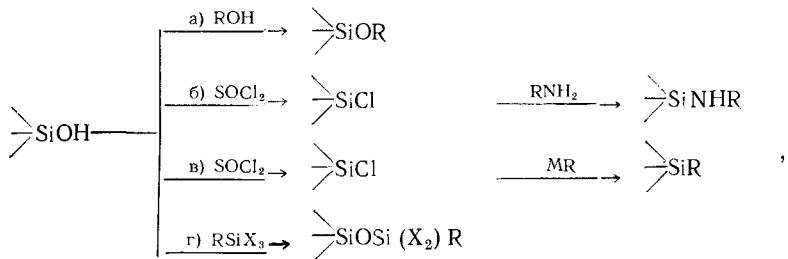
Применение полимерных носителей для гетерогенизации КПМ позволяет использовать разнообразные синтетические методы. Однако все перечисленные выше катализаторы имеют один общий недостаток: полимерная основа описанных систем обуславливает их низкую термостабильность и неустойчивость к действию окислителей. Этого недостатка лишены минеральные носители. Работы по нанесению КПМ на минеральные носители можно разделить на две группы: 1) координационная гетерогенизация с использованием кремнийорганических соединений в качестве фиксаторов КПМ на поверхности; 2) гетерогенизация КПМ

непосредственно на минеральном носителе за счет функциональных групп последнего.

Наиболее распространенным минеральным носителем является предварительно гидроксилированный широкопористый силикагель, хотя имеются указания^{142–144} на использование для гетерогенизации КПМ алюмогеля, кристаллических и аморфных алюмосиликатов.

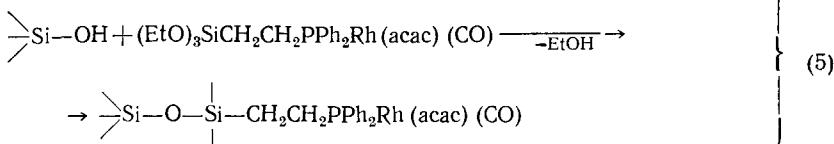
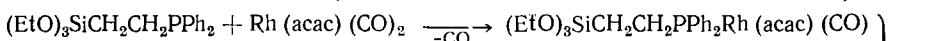
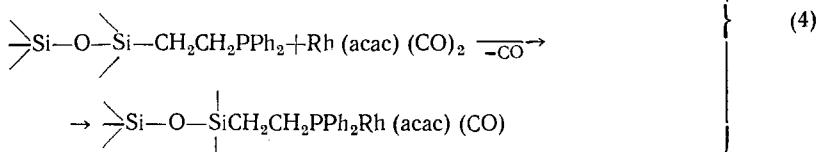
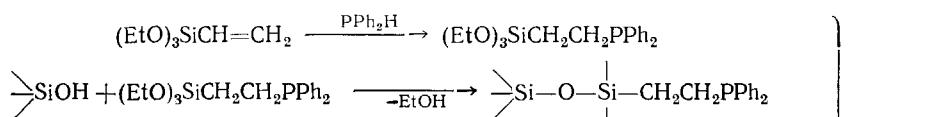
1. Гетерогенизация с использованием кремнийорганических соединений

Прививка к силикагелю функциональных групп может быть осуществлена несколькими способами:



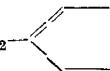
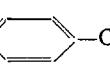
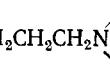
где R — органический углеводородный радикал; X — легко гидролизующаяся группа, такая, как Cl, OR, OCOR; MR — металлоорганическое соединение, такое, как LiR, XMgR. Приготовление макролигандов для гибридных катализаторов по способам а)–в) в литературе не описано. В то же время имеются данные о приготовлении носителя для КПМ по методу г), что связано, по-видимому, с большей термической стабильностью связи Si—C и большей устойчивостью ее к гидролизу, чем связей Si—O—C и Si—N—C. Кроме того, привязка функциональной группы по методу г) осуществляется легко, в одну стадию, в мягких условиях и позволяет использовать большой набор модификаторов.

Первыми работами по получению гибридных катализаторов на основе силанизированных силикагелей следует считать исследования^{145–153}. Синтез таких контактов осуществляется по описанным в работах^{145, 149} схемам:

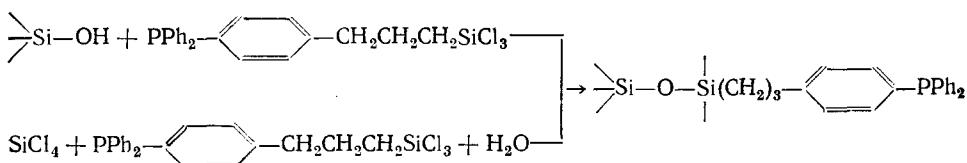


Следует отметить, что в качестве гетерогенизируемого объекта могут быть использованы не только ацетилацетонатный комплекс родия, но и многие другие комплексы родия, палладия и платины¹⁵².

Приготовленные таким путем катализаторы использовались в процессах гидрирования и гидроформилирования^{145, 150}; активность их была несколько ниже, чем соответствующих низкомолекулярных аналогов. Гетерогенизация других комплексов переходных металлов расширяет границы применения таких гетерогенных контактов, позволяет использовать их для изомеризации и ацетоксилирования олефинов, олигомеризации диенов, полимеризации и циклоолигомеризации ацетиленов¹⁴⁹, гидросилирования олефинов¹⁵¹⁻¹⁵³.

В качестве «якорной» группировки, кроме фосфиновой, использовались также группы —CH₂CH₂CN, —CH₂CH₂CH₂NH₂, —CH₂CH₂CH₂NET₂, —CH₂CH₂CH₂SH, —CH₂CH₂CH₂CH₂—N, ——CH₂N(CH₂PPh₂)₂, —CH₂CH₂CH₂N¹⁵⁰⁻¹⁵².

Морето с сотр.⁹⁰ приготовили фосфинодержащую силикагелевую матрицу, на которой затем координировали RhCl(PPh₃)₃ и [RhCl(C₂H₄)₂]₂. Синтез осуществлялся следующим образом:



Исследование катализитической активности фиксированных на силикагельфосфиновой подложке родиевых комплексов в реакции гидрирования 1,(7)-*n*-ментена показало, что отношение получающихся по реакции *цис*- и *транс*-*n*-ментанов равно 9,2 : 1. Это свидетельствует о высокой селективности контакта по сравнению с гомогенным катализатором Уилкинсона и гетерогенизованным на полистироле комплексе родия (см. стр. 1421)⁹⁰.

Таким образом, можно утверждать, что в ряде случаев приготовление гибридных катализаторов координацией КПМ на фосфинированном силикагеле позволяет достичь очень высокой селективности процесса.

Большой интерес представляет сравнение катализитической активности комплексов, гетерогенизованных на фосфинированном полимере и на минеральном носителе, позволяющее оценить влияние подложки на каталитические свойства объектов. Одним из немногих примеров такого сравнения могут служить данные Михальской и Вебстера¹⁵⁴, установивших, что скорость гидрирования пентена-1 на RhH(CO)(PPh₃)₃, гетерогенизированном на фосфинированном силикагеле, в шесть раз больше, чем на комплексе, связанным с полистирольной матрицей. Авторы¹⁵⁴ объяснили этот эффект, наблюдавшийся и другими исследователями^{80, 103}, затрудненной диффузией молекул субстрата к активным центрам, находящимся внутри пор полимера. Кроме того, авторы¹⁵⁴ установили, что активности гетерогенизированного на силикагеле комплекса RhH(CO)(PPh₃)₃ и его гомогенного аналога практически не отличаются. Скорости гидрирования пентена-1 относятся, как 1,3 : 1,4. Сходные результаты получены в работе⁸⁰.

Нам представляется возможным объяснить сходство в поведении гетерогенизованных на силикагеле и гомогенных контактов тем, что кремнийуглеводородная «ножка», к которой привязан комплекс, создает условия для дополнительной подвижности активного центра, в ре-

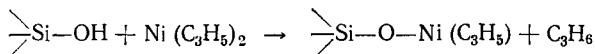
зультате чего свойства гетерогенизированного на минеральной подложке комплекса приближаются к гомогенному и отличаются от полимерсвязанного.

2. Гетерогенизация с образованием σ -связи между переходным металлом и носителем

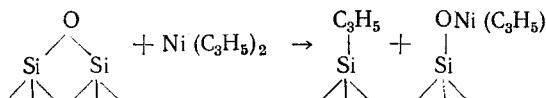
Недостатками приготовления гибридных катализаторов описанными выше способами являются многостадийность синтеза и его большая длительность, а также недостаточная прочность связи между КПМ и матрицей. Эти недостатки можно устранить, если использовать способ прямого взаимодействия КПМ с минеральным носителем, в результате чего образуются прочные σ -связи между центральным атомом металла и носителем.

К числу первых исследований в этой области относятся работы ^{155–158}. Здесь отметим только, что авторы работы ¹⁵⁵, модифицируя *трис- π -аллилхромом* поверхность алюмосиликата, подготовили контакт, который оказался активным в 1,4-*транс*-полимеризации бутадиена и изопрена. В дальнейшем на той же катализитической системе удалось провести реакцию сополимеризации бутадиена и изопрена ^{159, 160}.

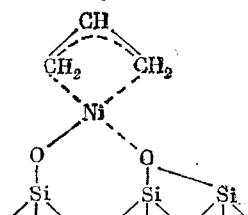
Детальное систематическое исследование строения и катализитической активности контактов, полученных модифицированием минеральных носителей π -аллильными комплексами переходных металлов, проведено в работах ^{158, 161–170, 172–187}. Общий способ приготовления таких катализаторов рассмотрим на примере фиксации *бис- π -аллилникеля* на силикагеле ^{158, 173}:



Показано, что такой тип связывания с элиминированием одной молекулы пропилена является основным, хотя при большой концентрации металлоорганического соединения или на прокаленном при высокой температуре силикагеле может идти связывание и по кислородным группам носителя (см. также ¹⁸⁸).



В поверхностном никельорганическом комплексе осуществляется квадратная координация:



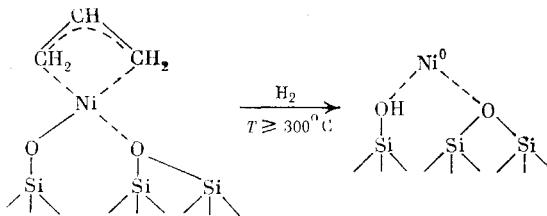
Ермаковым с сотр. ¹⁶¹ установлена интересная особенность π -аллильной связи в поверхностном комплексе. Оказалось, что по ряду свойств она существенно отличается от связи в *бис- π -аллилникеле*, являясь термически более устойчивой, но в то же время более склонной к гидролизу. Так, гетерогенизированный комплекс при 20°C реагирует с водой, давая пропилен.

Как показано в ¹⁵⁸, поверхностные соединения могут быть использованы как катализаторы различных процессов в трех состояниях.

1. В исходном состоянии, т. е. непосредственно после обработки носителя π -аллильным комплексом. Такие поверхностные координационные соединения могут служить активными центрами при полимеризации олефинов и диенов^{162–164, 166, 167}, диспропорционировании олефинов (пропилена)^{168, 169, 184}. Сравнение катализической активности гибридных катализаторов с их гомогенными аналогами показало, что в то время как бис- π -аллилникель¹⁷⁰ и тетракис- π -аллилмolibден¹⁷¹ не вызывают полимеризацию бутадиена, нанесенный на силикагель аллильный комплекс никеля селективно дает 1,4-*цис*-полимер, $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ — 1,4-*транс*-полимер, а $\text{Mo}(\text{C}_3\text{H}_5)_4$ на носителях — полимер смешанной структуры. Кроме того, если известно, что в присутствии π -аллилникельгалогенидов протекает полимеризация бутадиена с преимущественным образованием 1,4-*транс*-полимера¹⁷², то система π -аллилникельгалогенид на силикагеле вызывает 1,4-*цис*-полимеризацию¹⁶².

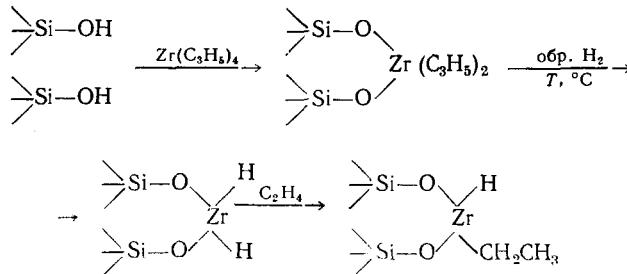
Таким образом, можно утверждать, что гибридные катализаторы способны существенным образом увеличивать активность и менять селективность по сравнению со своими гомогенными аналогами.

2. В восстановленном состоянии, когда низковалентное состояние атома переходного металла стабилизируется поверхностными группами носителя. Восстановление поверхностного аллильного комплекса никеля описывается схемой:



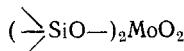
Интересно, что стабилизация атомов никеля кислородными атомами силикагелевой матрицы настолько сильна, что она предохраняет от дальнейшей агломерации в крупные кристаллы. Это следует из данных по исследованию магнитной восприимчивости образцов никелевых катализаторов¹⁵⁸. Получающиеся в восстановленном состоянии контакты оказались активными в реакциях гидрирования^{158, 173}, а нанесенный и восстановленный комплекс молибдена — в реакции синтеза аммиака¹⁷⁴.

Проведено интересное исследование стабилизации высокодисперсной платины на силикагеле (получающейся после нанесения и восстановления π -аллильных комплексов) молибденом, приготовленным аналогичным способом. Предложено образование кластеров Pt—Mo, доказанное методом рентгеновской фото-электронной спектроскопии, предохраняющих атомы платины от дальнейшей миграции и агломерации в кристаллы^{180, 183}. При нанесении тетракис- π -аллилциркония на силикагель при-



готовлен в восстановленном состоянии катализатор полимеризации этилена^{175, 176}, структура и механизм действия которого установлены масс-спектроскопическим методом.

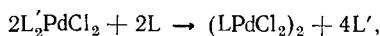
3. В окисленном состоянии приготовлен катализатор окисления водорода¹⁶⁵:



Осуществлена гетерогенизация не только аллильных, но и хлоридных комплексов переходных металлов¹⁶⁶; полученный катализатор $\text{TiCl}_3/\text{SiO}_2$ оказался активным в реакции полимеризации этилена. К работам^{165, 166} близко примыкают исследования^{189, 190} полимеризации этилена на гетерогенизированных циклопентадиенильных, ареновых и аллильных комплексах хрома. Авторы работ^{191, 192}, используя тот же подход, что и в работах^{165, 166}, нанесли на силикагель бензонитрильные комплексы палладия. Ранее, исследуя активность этих соединений в гомогенных системах^{193, 194}, они установили, что в реакции изомеризации двойной связи комплекс $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ является исключительно активным, причем добавление метанола заметно ускоряет эту реакцию. Существенным недостатком введения в систему метилового спирта являлось быстрое разрушение комплекса с выделением металлического палладия.

Авторы¹⁹¹ установили, что гетерогенизованный на силикагеле комплекс в 100 раз активнее в реакции изомеризации пентена-1, чем его гомогенный аналог, причем введение метанола в гетерогенную систему не оказывает влияния на ее активность. На основании полученных результатов было предположено, что при нанесении образуются устойчивые комплексы $\overrightarrow{\text{Si}}-\text{O}-\text{PdClL}'$ или $\overrightarrow{\text{Si}}-\text{O}-\text{PdClL}_2$ (где L' — бензонитрил, L — лабильный олефиновый лиганд), а при введении метанола в гомогенную систему образуются неустойчивые соединения состава $\text{CH}_3\text{O}-\text{PdClL}_2$.

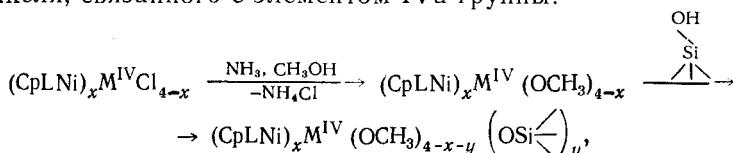
Исследование активности гибридных катализаторов показало наличие ярко выраженного максимума при определенной концентрации металлокомплекса, что было объяснено наличием оптимального для гидрогенизации количества $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$, выше которого происходит реакция



а выделяющийся в результате бензонитрил конкурирует при координации, снижая общую активность контакта.

Следует заметить, что полученные в работе¹⁹¹ результаты требуют дальнейшего подтверждения, так как только точные данные о строении поверхностных групп позволяют однозначно доказать структуру катализатора.

Йной подход при приготовлении гибридных катализитических систем применен в работах^{195—198}. Суть этого подхода состоит в том, что в качестве исходного металлоорганического соединения используются комплексы никеля, связанного с элементом IVa-группы:



где $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{PBu}_3, \text{CO}; \text{M}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}; x = 1, 2; y = 1, 2, 3$.

Прочность связей Ni—M^{IV} и M^{IV}—O обуславливает отсутствие агрегации атомов никеля на поверхности силикагеля вплоть до 250°С. Обработка закрепленных комплексов водородом при повышенной температуре приводит к частичному элиминированию лигандов и появлению каталитической активности.

Поскольку олово и германий могут присоединять не только один, но и два атома никеля, авторам¹⁹⁸ удалось сравнить активность одно- и двухатомных никелевых центров в реакции гидрирования олефинов. Оказалось, что катализаторы, имеющие двухатомные центры, являются не только более активными, но и более стабильными.

Варьирование природы лигандов при атоме никеля позволило направленно менять селективность контактов. Так, показано¹⁹⁷, что обычный пропиточный никелевый катализатор, модифицированный трифенилфосфином, обладает той же селективностью, что и закрепленный на силикагеле трифенилфосфиновый комплекс никеля.

VII. ВКЛЮЧЕНИЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ В ПОЛИМЕРНЫЕ ГЕЛИ

В 1971 г. Кабанов¹⁹⁹ предложил использовать каталитические системы, представляющие собой гранулы полимерных гелей, в объеме которых иммобилизованы соответствующие активные центры. Особенностью таких катализаторов является возможность протекания реакции не только на поверхности гранулы, но и во всем объеме набухшей полимерной частицы. В таких системах эффективность использования активных центров должна быть столь же высокой, как и в гомогенном катализе. Вместе с тем продукты реакции должны легко удаляться из фазы каталитического геля.

В дальнейшем Кабанов с сотр.²⁰⁰ предприняли цикл исследований, посвященных созданию металлокомплексных гелеобразных катализаторов полимеризации. Авторы показали, что катализаторы подобного типа обладают высокой стабильностью, полимеризуя, например, этилен при повышенных температурах вплоть до 200°С, т. е. в условиях, когда обычные катализаторы типа Циглера — Натта очень быстро дезактивируются. За 2000 час работы практически не наблюдалось снижения активности. Выход полимера за это время может быть доведен до 500 кг на 1 г переходного металла. Весьма существенно, что полиэтилен, получаемый на гелеобразных катализаторах, практически не содержит соединений переходного металла, т. е. не нуждается в отмытке. Каждая гранула катализатора по существу представляет собой маленький реактор, из которого образующийся полимер диффундирует в окружающий раствор, а соединения металлов, входящие в состав активного центра, остаются прочно связанными внутри.

Применение такого рода каталитических систем требует, однако, особыго внимания к процессам диффузии продукта реакции из гелеобразной частицы. Понятно, что при получении полимерных молекул с большой массой скорость реакции начнет лимитироваться скоростью диффузии.

Приведенные в настоящем обзоре литературные данные свидетельствуют о большой перспективности применения гетерогенизированных КПМ в катализе. Несмотря на то что до детального понимания действия нанесенных металлокомплексов еще далеко, уже теперь можно сделать некоторые важные заключения.

Гетерогенизация КПМ на минеральных и полимерных носителях позволяет в значительной мере сохранить активность и селективность соответствующих гомогенных катализаторов.

В ряде случаев при гетерогенизации удается существенно повысить активность гомогенного катализатора за счет большей стабильности координационно-ненасыщенного состояния атома переходного металла на поверхности и отсутствия агломерации активных частиц.

Гетерогенизация КПМ открывает широкие возможности для разработки катализаторов с заранее заданной структурой активных центров путем варьирования природы металла, способа связывания с носителем, характера лиганда и т. п.

Совершенствование методов гетерогенизации КПМ, по-видимому, позволит создать гетерогенные катализаторы, имеющие сложные, но полностью идентичные активные центры, т. е. решить проблему создания катализаторов, близких по селективности действия к ферментам.

За время нахождения рукописи в редакции появилось значительное количество новых работ, посвященных гетерогенизации КПМ как на органических, так и на минеральных носителях. Достаточно полный перечень публикаций по гетерогенизации КПМ на середину 1977 г. приведен в библиографическом указателе, изданном Институтом Катализа СО АН СССР²⁰¹. О большом интересе исследователей к проблеме синтеза и исследования гибридных катализаторов свидетельствуют материалы конференций, проведенных в Новосибирске (июнь 1977 г.)²⁰² и Лионе (ноябрь 1977 г.)²⁰³. По-видимому, можно сделать вывод о том, что гетерогенный металлокомплексный катализ является одним из основных направлений развития современной каталитической химии.

Анализ работ, опубликованных в последнее время, показывает, что наметились следующие главные тенденции: 1) синтез гибридных катализаторов, не имеющих гомогенных аналогов; 2) разработка методов приготовления би- и полифункциональных катализаторов; 3) использование металлоорганических соединений для получения высокодисперсных нанесенных металлических контактов; 4) гетерогенизация кластерных металлокомплексных соединений.

Следует иметь в виду, что возможности катализа закрепленными на поверхности комплексами переходных металлов использованы далеко не полностью. Большие возможности для асимметрического катализитического синтеза открывает применение гибридных катализаторов, содержащих закрепленный хиральный центр.

В настоящее время практически отсутствуют работы по применению металлокомплексного катализа в процессах, которые могут быть осуществлены только при повышенных температурах. Вместе с тем использование устойчивых гетерогенизованных комплексов на минеральных носителях может позволить решить эту задачу.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Heinemann, Chem. Technol., 1, 286 (1971).
2. J. Manassen, Chim. e Ind. (Milan), 51, 1058 (1969).
3. J. L. Garnett, Catal. Rev., 5, 229 (1971).
4. C. U. Pittmann, G. O. Evans, Chem. Technol., 1, 416 (1971).
5. J. Manassen, Platinum Metals Rev., 15, 142 (1971).
6. N. Kohler, F. Dawans, Rev. Inst. France Petrole, 27, 105 (1972).
7. C. U. Pittman, G. O. Evans, Chem. Technol., 3, 560 (1973).
8. J. C. Bailar, Catal. Rev. Sci. Eng., 10, 17 (1974).
9. Z. Michalska, D. E. Webster, Platinum Metals Rev., 18, 65 (1974).
10. E. M. Cernia, M. Graziani, J. Appl. Polym. Sci., 18, 2725 (1974).
11. Z. Michalska, D. E. Webster, Wiad. Chem., 29, 747 (1975).
12. J. Manassen, D. D. Whitehurst, J. C. Bailar, S. Carr, M. Graziani, K. Mosbach, R. C. Pitkethly, E. K. Pye, J. J. Rooney, Catalysis, Progress in Research, Ed. F. Basolo, R. L. Burwell, Plenum Press, London — N. Y., 1973, p. 177; C. A., 82, 77513 (1975).
13. D. Commercenc, G. Martino, Rev. Inst. Fr. Petrole, 30, 89 (1975).

14. J. P. Candler, H. Tomas, Homogeneous Catalysis, v. 2, Washington, D. C., 1974, p. 212.
15. P. A. Gosselain, Proc. Internat. Symp. on the Relations between Heterogeneous and Homogeneous Catalytical Phenomena, Brussel, Oct. 23—25, 1974, ed. B. Delmon, G. Jannes, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam — Oxford — N. Y., 1975, p. 107.
16. M. Kraus, Chem. Listy, 66, 1281 (1972).
17. A. И. Кестнер, Успехи химии, 43, 1480 (1974).
18. G. Acres, G. Bond, B. Cooper, J. Dawson, J. Catal., 6, 139 (1966).
19. G. Bond, Platinum Metals Rev., 11, 147 (1967).
20. Англ. пат. 1185454 (1970); С. А., 72, 132059 (1970).
21. P. R. Rony, J. Catal., 14, 142 (1969).
22. P. R. Rony, Chem. Eng. Sci., 23, 1021 (1968).
23. K. K. Robinson, F. E. Paulik, A. Hershman, J. E. Roth, J. Catal., 15, 245 (1969).
24. J. F. Harrod, A. J. Chalk, J. Am. Chem. Soc., 86, 1776 (1964).
25. R. E. Rinehart, J. S. Lasky, Там же, 86, 516 (1964).
26. R. Cramer, Там же, 87, 4717 (1965).
27. P. R. Rony, J. F. Roth, Пат. США 3855307 (1974); РЖХим, 1975, 23Л211.
28. G. C. Bond, Англ. пат. 1332894 (1973); С. А., 80, 36704 (1974).
29. P. R. Rony, J. F. Roth, J. Molec. Catal., I, 13 (1975).
30. А. А. Дергаев, А. А. Симакова, В. Э. Вассерберг, Хим. пром-сть, 1972, № 10, 756.
31. E. Davie, D. Whan, U. C. Kembal, J. Catal., 24, 272 (1972).
32. R. F. Hower, D. E. Davidson, D. A. Whan, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 68, 2266 (1972).
33. R. F. Howe, J. E. Leith, Там же, 69, 1967 (1973).
34. J. Smith, R. F. Howe, D. A. Whan, J. Catal., 34, 191 (1974).
35. R. L. Burwell, A. Brenner, см.¹⁵, p. 157.
36. A. Brenner, R. L. Burwells, J. Am. Chem. Soc., 97, 2565 (1975).
37. R. F. Howe, C. Kembal, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 70, 1153 (1974).
38. N. D. Parkyns, Proc. III Int. Congr. Catal., Amsterdam, 1965, v. 3, p. 194.
39. G. C. Smith, T. P. Chojnacki, S. R. Dasgupta, Inorg. Chem., 14, 1419 (1975).
40. J. Robertson, G. Webb, Proc. Royal Soc., Ser. A. (London), 341, 383 (1974).
41. M. Ichikawa, Chem. Commun., 1976, 11.
42. M. Ichikawa, Там же, 1976, 26.
43. Т. В. Тарасова, В. В. Костров, И. П. Кириллов, Изв. ВУЗов, хим. и хим. технол., 15, 1576 (1972).
44. H. Jacobson, G. Smith, J. Am. Chem. Soc., 76, 4496 (1954).
45. T. Derling, B. Lynch, R. Moss, J. Catal., 20, 190 (1971).
46. K. Robinson, A. Hershman, J. Craddock, J. Roth, Там же, 27, 389 (1972).
47. R. Schultz, G. Montgomery, Там же, 13, 105 (1969).
48. J. Mochido, A. Kato, T. Seijama, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2230 (1972).
49. B. С. Ткач, Ф. К. Шмидт, Т. Н. Сергеева, Кинетика и катализ, 17, 242 (1976).
50. B. С. Ткач, Ф. К. Шмидт, Т. Н. Сергеева, и др., Нефтехимия, 15, 703 (1975).
51. G. G. Allan, J. Phys. Chem., 73, 2093 (1969).
52. G. G. Allan, A. N. Neogi, J. Catal., 19, 256 (1970).
53. W. O. Haag, D. D. Whitehurst, Пат. ФРГ 1800380 (1969); С. А., 71, 33823 (1969).
54. W. O. Haag, D. D. Whitehurst, Пат. США 3578609 (1971); Offic. Gaz., 886, 390 (1971).
55. W. O. Haag, D. D. Whitehurst, Пат. ФРГ 1800379 (1969); С. А., 72, 31192 (1970).
56. Англ. пат. 1236615 (1971); Abridg. Pat. Spec., Div., B1-B2, 317 (1970).
57. W. O. Haag, D. D. Whitehurst, Пат. Франции 1568527 (1969); С. А., 72, 83419 (1970).
58. W. O. Haag, D. D. Whitehurst, Пат. Франции 1583594 (1968); Bull. Ofic. Propri. Ind., № 46, 13962 (1969).
59. W. O. Haag, D. D. Whitehurst, Пат. ФРГ 1800371 (1969); С. А., 71, 114951 (1969).
60. W. O. Haag, D. D. Whitehurst, Пат. Бельгии 721686 (1968); Rec. Brev. Dervent., 1968, № 10, 3661.
61. D. L. Hanson, J. R. Katzer, B. C. Gates, и др., J. Catal., 32, 204 (1974).
62. D. L. Hanson, Thesis, University of Delaware, 1973; цит. по⁶¹.
63. L. R. Lazcano, J.-E. Germain, Bull. soc. chim. France, 1971, 1869.
64. L. R. Lazcano, P. Pedrosa, J. Sabadie, Там же, 1974, 1129.
65. J. Sabadie, J.-E. Germain, Там же, 1974, 1133.
66. L. R. Lazcano, Res. Inst. Mex. Petrol., 6, 64 (1974); С. А., 82, 22217 (1975).
67. А. С. Беренблум, IV Всес. конф. по катализитическим реакциям в жидкой фазе, Алмат-Ата, 1974.
68. Е. Ф. Литвин, А. С. Беренблум, Л. М. Козлова, Л. И. Лахман, Л. Х. Фрейдлин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2019.
69. А. С. Беренблум, Л. И. Лахман, И. И. Мусеев, Е. Д. Радченко, И. В. Калечиц, М. Л. Хидекель, Там же, 1975, 1283.

70. A. C. Беренблом, Л. И. Лахман, И. И. Мусеев, Е. Д. Радченко, И. В. Калечиц, М. Л. Хидекель, Там же, 1975, 1287.
71. A. Paichornik, M. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 92, 7587 (1970).
72. P. Legsdins, G. Rempel, G. Wilkinson, Chem. Commun., 1968, 825.
73. R. Grubbs, L. Kroll, J. Am. Chem. Soc., 93, 3062 (1971).
74. K. G. Allum, R. D. Hancock, S. McKenzie, R. S. Pitkethly, Proc. V. Internat. Congress on Catalysis, Palm Beach, Florida, August 1972, N. Y., 1973, v. 1, p. 30—477.
75. M. Capka, P. Svoboda, M. Cerny, J. Hetflejs, Tetrahedron Letters, 1971, 4787.
76. Англ. пат. 1277737 (1969); Abridg. Pat. Spec., Dik., B1—B2, 377 (1971).
77. R. H. Grubbs, L. C. Kroll, Platinum Metals Rev., 16, 33 (1972).
78. R. H. Grubbs, L. C. Kroll, Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 12, 423 (1971); РЖХим., 1972, 6C296.
79. R. H. Grubbs, L. C. Kroll, E. M. Sweet, Polym. Prepr. Amer. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 13, 828 (1972); C. A., 81, 6555 (1974).
80. R. H. Grubbs, L. C. Kroll, E. M. Sweet, J. Macromol. Sci. Chem., A7, 1047 (1973).
81. R. H. Grubbs, L. C. Kroll, E. M. Sweet, Там же, A7, 828 (1973).
82. J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, Chem. Commun., 1965, 131.
83. M. Capka, P. Svoboda, V. Chvalovsky, V. Bazant, J. Hetflejs, H. Jahr, H. Pracejus, Z. Chem., 12, 163 (1972).
84. M. Capka, P. Svoboda, M. Cerny, M. Kraus, J. Hetflejs, Chem. Ind., 16, 650 (1972).
85. K. G. Allum, R. D. Hancock, M. G. Lawrenson, Пат. ФРГ 2022710 (1971); C. A., 75, 5199 (1971).
86. K. G. Allum, R. D. Hancock, R. C. Pitkethly, Пат. ФРГ. 2051458 (1971); C. A., 75, 37596 (1971).
87. H. S. Bruner, J. C. Bailar, Inorg. Chem., 12, 1465 (1973).
88. H. S. Bruner, J. C. Bailar, J. Am. Oil Chem. Soc., 49, 533 (1972).
89. P. J. Collman, L. S. Hegedus, M. P. Cooke, J. R. Norton, G. Dolcetti, D. N. Marquardt, J. Am. Chem. Soc., 94, 1789 (1972).
90. J. Moreto, J. Albaiges, F. Camps, см.¹⁵, p. 339.
91. J. Moreto, J. Albaiges, F. Camps, An gufm. Real. Soc. esp. fis. y guim., 70, 638 (1974).
92. T. O. Mitchell, D. D. Whitehurst, III North American Conf. of the Catalysis Society, San Francisko, February, 1974; цит. по⁸.
93. G. O. Evans, C. U. Pittman, R. McMillan, R. T. Beach, R. Jones, J. Organometal. Chem., 67, 295 (1974).
94. C. U. Pittman, R. M. Hanes, Ann. N. Y. Acad. Sci., 239, 76 (1974).
95. M. S. Jarrell, B. C. Gates, J. Catal., 40, 255 (1975).
96. K. G. Allum, R. D. Hancock, J. V. Howell, R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, J. Organometal. Chem., 87, 189 (1975).
97. K. G. Allum, R. D. Hancock, P. J. Robinson, Пат. ФРГ 1948987 (1970); C. A., 72, 133762 (1970).
98. K. G. Allum, R. D. Hancock, Пат. ФРГ 2022489 (1971); C. A., 74, 127069 (1971).
99. K. G. Allum, R. D. Hancock, Пат. ФРГ 2003293 (1970); C. A., 74, 54627 (1971).
100. K. G. Allum, R. D. Hancock, Пат. ФРГ 2003294 (1970); C. A., 74, 54804 (1971).
101. C. U. Pittman, S. E. Jacobson, H. Hiramoto, J. Am. Chem. Soc., 97, 4774 (1975).
102. C. U. Pittman, L. R. Smith, S. E. Jacobson, см.¹⁵, p. 393.
103. C. U. Pittman, L. R. Smith, R. M. Hanes, J. Am. Chem. Soc., 97 (1975).
104. C. U. Pittman, L. R. Smith, Там же, 97, 1749 (1975).
105. C. U. Pittman, L. R. Smith, Y. Ishii, M. Tsutsui, Organotransitionmetal Chemistry, Plenum Press, N. Y., 1975, p. 143.
106. K. Mosbach, Sci. Amer., 26, 225 (1971).
107. G. Wilke, Angew. Chem. Intern. Ed., 2, 105 (1963).
108. H. Muller, D. Wittenberg, H. Scibl, E. Schart, Там же, 4, 327 (1965).
109. C. U. Pittman, L. R. Smith, J. Am. Chem. Soc., 97, 341 (1975).
110. J. Kiji, K. Yamamoto, S. Mitani, S. Yoshikawa, J. Furukawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1971 (1973).
111. S. E. Jacobson, C. U. Pittman, Chem. Commun., 1975, 187.
112. S. E. Jacobson, W. Clements, H. Hiramoto, C. U. Pittman, J. Mol. Catal., 1, 73 (1975).
113. M. Graziani, G. Strukul, M. Bonivento, F. Pinna, E. Cernai, N. Palladino, см.¹⁵, p. 331.
114. G. Strukul, M. Bonivento, M. Graziani, E. Cernai, N. Palladino, Inorg. Chim. Acta, 12, 15 (1975).
115. W. Dumont, J.-C. Poulin, Dang Tuan'Phat, и др., J. Am. Chem. Soc., 95, 8295 (1973).
116. R. H. Grubbs, C. Gibbons, L. C. Kroll, W. D. Bonds, C. H. Brubaker, Там же, 95, 2373 (1973).
117. W. O. Haag, D. D. Whitehurst, см.⁷⁴, p. 29—465.
118. L. D. Rollman, Inorg. Chim. Acta, 6, 137 (1972).
119. A. Moffat, J. Catal., 18, 193 (1979).

120. A. Moffat, Там же, 19, 322 (1971).
121. G. Braca, G. Sbrana, C. Carlini, F. Ciardelli, см. ¹⁵, р. 307.
122. G. Braca, C. Carlini, F. Ciardelli, и др., Chim. e Ind. (Milan), 55, 373 (1973).
123. G. Sbrana, G. Braca, F. Piacenti, P. Pino, J. Organometal. Chem., 13, 240 (1968).
124. G. Braca, G. Sbrana, Chim. e Ind. (Milan), 56, 110 (1974).
125. V. Bazant, M. Čapka, J. Hetflejs, M. Kraus, R. Svoboda, Чехосл. пат. 157917 (1971); Список чехословацких авторских свидетельств и патентов, 1976, стр. 166.
126. M. Kraus, J. Hetflejs, M. Čapka, V. Bazant, Czechoslov. Pat. Appl. (2103—72), 157948 (1972); Там же, стр. 166.
127. M. Mejstrikova, R. Rericha, M. Kraus, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 39, 135 (1974).
128. J. Dietzman, D. Tomanova, J. Hetflejs, Там же, 39, 123 (1974).
129. M. Kraus, Там же, 39, 1318 (1974).
130. Е. Н. Расадкина, А. Т. Телешов, И. Д. Рождественская, И. В. Калечиц, Кинетика и катализ, 14, 1214 (1973).
131. Е. Н. Расадкина, И. Д. Рождественская, И. В. Калечиц, IV Всесоюзн. конф. по катализитическим реакциям в жидкой фазе, Алма-Ата, т. III, 1974, стр. 658.
132. Е. Н. Расадкина, Т. В. Кузнецова, А. Т. Телешов, И. Д. Рождественская, И. В. Калечиц, Кинетика и катализ, 15, 969 (1974).
133. M. Kraus, D. Tomanova, J. Polym. Sci., 12, 1781 (1974).
134. C. U. Pittman, P. L. Grubb, O. E. Ayers, S. P. McManus, M. D. Rausch, G. A. Messer, J. Polym. Sci. Polym. Chem., Ed., 10, 379 (1972).
135. C. U. Pittman, B. T. Kim, W. M. Douglas, J. Org. Chem., 40, 590 (1975).
136. T. Mizoroki, N. Kawata, S. Hinata, K. Maruya, A. Ozaki, см. ¹⁵, стр. 319.
137. M. Hidai, T. Kashiwagi, T. Ikeuchi, Y. Uchida, J. Organometal. Chem., 30, 279 (1971).
138. P. Fitton, E. A. Rick, Там же, 28, 287 (1971).
139. N. Kawata, T. Mizoroki, A. Ozaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 1802 (1974).
140. N. Kawata, T. Mizoroki, A. Ozaki, M. Ohkawara, Chem. Letters, 1973, 1165.
141. N. Kawata, T. Mizoroki, A. Ozaki, J. Mol. Catal., 1, 275 (1975).
142. D. G. H. Ballard, Adv. Catal., 23, 263 (1973).
143. E. F. Magoon, L. Cannell, J. H. Raley, W. Creek, Пат. США 3483269 (1967); Offic. Gaz., 869, 601 (1969).
144. Пат. Франции 2099952 (1971); Bull. Offic. Propri. Ind., 1972, № 16, 10741.
145. K. G. Allum, R. D. Hancock, J. V. Howell, S. McKenzie, R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, J. Organometal. Chem., 87, 203 (1975).
146. K. G. Allum, S. McKenzie, R. C. Pitkethly, Пат. ФРГ 2062353 (1971); С. А., 75, 129339 (1971).
147. K. G. Allum, S. McKenzie, R. C. Pitkethly, Пат. США 3726809 (1971); Offic. Gaz., 909, 686 (1973).
148. K. G. Allum, R. D. Hancock, S. McKenzie, R. C. Pitkethly, Пат. ФРГ 2062352 (1971); С. А., 75, 122751 (1971).
149. K. G. Allum, P. J. Robinson, Пат. ФРГ 2004490 (1971); С. А., 75, 48395 (1971).
150. R. D. Hancock, J. V. Howell, R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, см. ¹⁵, р. 361.
151. M. Čapka, J. Hetflejs, V. Bazant, Proc. XV Intern. Conf. on Coordination Chem., Moscow, 1973, v. 2, p. 592.
152. M. Čapka, J. Hetflejs, Coll. Czechoslov. Chem. Commun., 39, 154 (1974).
153. С. Михальская, IV Междунар. симпозиум по химии кремнийорганических соединений, М., 1975, стр. 113 (доклад 74).
154. Z. Michalska, D. E. Webster, Неопубл. данные; цит. по ¹¹.
155. В. Л. Шмонина, Н. Н. Стефановская, Высокомол. соед., Б12, 566 (1970).
156. R. N. Johnson, F. J. Karol, Пат. ФРГ 193256 (1970); С. А., 73, 77820 (1970).
157. D. G. H. Ballard, E. P. Jones, J. P. Alexander, P. A. Robinson, R. J. Wyatt, Пат. ФРГ 2040353 (1971); С. А., 74, 126364 (1971).
158. Ю. И. Ермаков, Материалы II Советско-французского семинара по катализу, Киев, 1974, стр. 5.
159. В. Л. Шмонина, Н. Н. Стефановская, Е. И. Тинякова, Б. А. Долгополов, ДАН СССР, 209, 369 (1973).
160. E. I. Tinjakova, V. L. Shmonina, N. N. Stefanovskaya, Prepr. Int. Symp. Macromolecular, Helsinki, 1972, v. 2, sec. 1, p. 855.
161. Ю. И. Ермаков, Б. Н. Кузнецов, Л. Г. Каракчиев, С. С. Дербенева, Кинетика и катализ, 14, 709 (1973).
162. Ю. И. Ермаков, А. М. Лазуткин, Е. А. Демин, В. А. Захаров, Ю. П. Грабовский, Там же, 13, 1422 (1972).
163. V. A. Zakharov, E. A. Demin, Yu. I. Yermakov, Reaction Kinetics and Catalysis Letters (Budapest), 1, 261 (1974).
164. Yu. I. Yermakov, Yu. P. Grabovski, A. M. Lasutkin, Там же, 1, 345 (1974).
165. Ю. И. Ермаков, В. А. Захаров, Ю. П. Грабовский, Г. Д. Букатов, Н. Б. Чумаевский, Высокомолек. соед., Б17, 668 (1975).

166. В. А. Захаров, В. К. Дудченко, А. И. Миньков, О. А. Ефимов, Л. Г. Хомякова, Б. П. Бабенко, Ю. И. Ермаков, Кинетика и катализ, 17, 738 (1976).
167. Ю. И. Ермаков, В. Н. Кузнецов, Ю. Р. Грабовски, А. Н. Старцев, А. М. Лазуткин, В. А. Захаров, А. Я. Лазуткина, см. ¹⁵, р. 155.
168. Ю. И. Ермаков, Б. Н. Кузнецов, А. Н. Старцев, Кинетика и катализ, 15, 539 (1974).
169. В. Н. Кузнецов, А. Н. Старцев, Ю. И. Ермаков, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 2, 29 (1975).
170. Ю. И. Ермаков, А. М. Лазуткин, Э. А. Демин, В. А. Захаров, Е. Г. Кушнарева, Ю. П. Грабовский, Авт. свид. СССР № 334738 (1969); Бюл. изобр., 1972, № 28, 191.
171. W. Oberkirch, Diss. Techn. Hochschule, Aachen, BRD, 1963.
172. А. М. Лазуткин, Канд. дис., МИХТ, М., 1967.
173. Ю. И. Ермаков, Б. Н. Кузнецов, Кинетика и катализ, 13, 1355 (1972).
174. Ю. И. Ермаков, Б. Н. Кузнецов, В. Л. Кузнецов, Там же, 14, 1085 (1973).
175. В. А. Захаров, Ю. И. Ермаков, Г. Д. Букалов, В. К. Дудченко, А. И. Минков, О. А. Ефимов, Proc. 23rd IUPAC Intern. Symp. Macromolecules (Madrid), 1974, v. 1, p. 311.
176. В. А. Захаров, В. К. Дудченко, А. М. Колчин, Ю. И. Ермаков, Кинетика и катализ, 16, 808 (1975).
177. О. Н. Кимхай, Б. Н. Кузнецов, Ю. И. Ермаков, Г. К. Боресков, ДАН СССР, 214, 146 (1974).
178. В. А. Захаров, В. Н. Дружков, Е. Г. Кушнарева, Ю. И. Ермаков, Кинетика и катализ, 15, 446 (1974).
179. Ю. И. Ермаков, Б. Н. Кузнецов, ДАН СССР, 207, 644 (1972).
180. Ю. И. Ермаков, Б. Н. Кузнецов, Ю. А. Рынднин, В. К. Дуплякин, Кинетика и катализ, 15, 1093 (1974).
181. В. Д. Лихолобов, Б. Н. Кузнецов, В. А. Семиколенов, В. Л. Кузнецов, Л. Г. Каракчев, В. Г. Шинкаренко, Ю. И. Ермаков, Материалы II Советско-французского семинара по катализу, Киев, 1974, стр. 17.
182. Ю. И. Ермаков, Б. Н. Кузнецов, Л. Г. Каракчев, С. С. Дербенева, Сообщения по кинетике и катализу, 1, 307, (1974).
183. Ю. И. Ермаков, М. С. Иоффе и др., Кинетика и катализ, 16, 807 (1975).
184. В. Н. Кузнецов, Ю. И. Ермаков, А. Н. Старцев, Reaction Kinetics and Catalysis Letters (Budapest), 2, 29 (1975).
185. Б. Н. Кузнецов, Ю. И. Ермаков, и др., Кинетика и катализ, 16, 1356 (1975).
186. Ю. И. Ермаков, Ю. П. Грабовский, и др., Там же, 16, 911 (1975).
187. Э. А. Демин, В. А. Захаров, Ю. И. Ермаков, С. С. Дербенева, Изв. ВУЗов, 18, 1283 (1975).
188. W. Skupinsky, S. Malinowski, J. Organometal. Chem., 99, 465 (1975).
189. F. J. Karol, G. L. Karapinka, Wu Chi, H. W. Dow, R. N. Johnson, V. L. Carrik, J. Polym. Sci., A-1, 60, 2621 (1972).
190. F. J. Karol, R. N. Johnson, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 13, 1607 (1975).
191. Ю. М. Жоров, А. В. Шелков, Г. М. Панченков, Кинетика и катализ, 15, 1091 (1974).
192. Ю. М. Жоров, Г. М. Панченков, Н. И. Жохова, А. В. Шелков, Нефтехимия, 15, 486 (1975).
193. Ю. М. Жоров, Г. В. Демидович, Г. М. Панченков, Там же, 13, 395 (1973).
194. Г. М. Панченков, Г. В. Демидович, И. Н. Карцивадзе, Ю. М. Жоров, Там же, 13, 650 (1973).
195. Г. В. Лисичкин, Ф. С. Денисов, А. Я. Юффа, Всесоюз. научн. конф. «Каталитические превращения углеводородов на окисных катализаторах», Баку, 1973, стр. 11.
196. Г. В. Лисичкин, Ф. С. Денисов, А. Я. Юффа, сб. Каталитическая конверсия углеводородов, вып. 2, «Наукова думка», Киев, 1975, стр. 170.
197. А. Я. Юффа, Г. В. Лисичкин, Ф. С. Денисов, Е. А. Викторова, Вестн. МГУ, сер. хим., 1975, № 1, 78.
198. Г. В. Лисичкин, А. Я. Юффа, А. В. Гурьев, Ф. С. Денисов, Там же, 1976, № 4, 487.
199. В. А. Кабанов, ЖВХО им. Менделеева, 16, 446 (1971).
200. В. А. Кабанов, XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений, 1975, № 3, стр. 173.
201. Библиография по катализаторам, содержащим комплексы металлов на носителях, Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1977.
202. Катализаторы, содержащие закрепленные комплексы, Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1977.
203. J. Molecular Catalysis, v. 3, № 1—3, Nov — Dec., 1977.